

以 4,4'-联苯咪唑及间苯二甲酸根为配体构筑的 Ni(II) 配位聚合物的合成、晶体结构及光学性质

张春丽¹ 覃 玲² 徐基贵¹ 郑和根^{*2}

(¹ 宿州学院化学与生命科学学院, 宿州 234000)

(² 南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 以 4,4'-联苯咪唑 (4,4'-bibp) 和间苯二甲酸 (H₂MPA) 为配体, 采用水热法合成了 1 个二维镍(II)配位聚合物 [Ni(H₂O)(MPA)(4,4'-bibp)]_n (**1**)。通过元素分析、红外光谱、热重(TGA)和 X-射线粉末衍射(PXRD)等手段对其进行了表征, 并用 X-射线单晶衍射法测定了配合物的单晶结构。该配合物属于单斜晶系, *Pc* 空间群, 为二维层状结构。我们研究了配体和配合物在室温下的固体紫外光谱性质。

关键词: 镍(II)配位聚合物; 晶体结构; 光学性质

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)11-2347-04

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.378

Synthesis, Crystal Structure and Optical Properties of Ni(II) Coordination Polymer Constructed by 4,4'-Biphenyl Imidazole and Isophthalic Acid Ligands

ZHANG Chun-Li¹ QIN Ling² XU Ji-Gui¹ ZHENG He-Gen^{*2}

(¹ School of Chemistry and Life Science, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, China)

(² State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing National Laboratory of Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A 2D complex [Ni(H₂O)(MPA)(4,4'-bibp)]_n (**1**), based on mixed-ligands, bibp (bibp = 4,4'-bisimidazolyl-biphenyl) and H₂MPA (H₂MPA = *m*-phthalic acid), has been synthesized by hydrothermal method and characterized by elemental analysis, IR spectra, TGA, XRD, and the crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The complex crystallizes in the monoclinic system, space group *Pc* and features a 2D layered structure. The solid UV-Vis properties of ligands and the complex **1** were studied at room temperature. CCDC: 940196.

Key words: Ni(II) coordination polymer; crystal structure; optical properties

配位聚合物是有机配体和金属离子之间通过自组装而形成的具有周期性网络结构的金属有机骨架材料, 兼备了有机高分子和无机化合物两者的特点, 在催化^[1-2]、光学性能^[3-4]、磁学^[5-6]、吸附分离及储氢材料^[7]等方面具有重要的潜在应用前景。近些年来, 研究具有高比表面积、高热稳定性、高化学稳定

性的配位聚合物已成为很多研究者的课题^[8-15]。

咪唑及其衍生物具有很好的生物活性与人类生活密切相关, 而咪唑类的过渡金属配合物在生物学、医学等领域具有重要应用, 同时含有咪唑环的化合物, 具有独特的 π - π 共轭结构, 具有良好的荧光特性, 在光学材料制备上, 已成为重要的化合物,

收稿日期: 2013-05-23。收修改稿日期: 2013-08-05。

安徽高校省级自然科学研究重点项目(No.KJ2013A244; KJ2012A266), 国家自然科学基金(No.91022011), 国家重点基础研究发展计划(No.2010CB923303)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhenghg@nju.edu.cn; 会员登记号: S060015914M。

是现在和将来研究的热门配合物之一。本文利用 4,4'-联苯二溴和刚性的咪唑合成了配体 4,4'-联苯咪唑 (4,4'-bibp), 采用水热法同间苯二甲酸(H_2MPA)配体, 与镍离子合成了二维单核配合物 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{MPA})(4,4'\text{-bibp})]_n$ (**1**), 并对该配合物 **1** 的结构与性质做了详细研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

配体 4,4'-联苯咪唑 (4,4'-bibp) 参照文献合成^[6]。元素分析用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定; 红外光谱用 VECTOR-22 型 FI-IR 光谱仪(KBr 压片)测定; 晶体结构用 Bruker Smart APEX II CCD 型单晶测试仪测定; 固体紫外在 Shimadzu UV-3600 上以硫酸钡为标准测得; 热重分析 (TGA) 采用 Perkin Elmer Pyris II 热分析仪; XRD 数据在 Philips X-pert X-ray 衍射仪上测定收集。

1.2 配合物 **1** 的合成

将 0.028 8 g(0.1 mmol) 4,4'-联苯咪唑, 0.016 6 g(0.1 mmol) 间苯二甲酸和 0.029 1 g(0.1 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 9 mL N,N -二甲基甲酰胺(DMF)水溶液 ($V_{\text{DMF}}:V_{\text{水}}=2:1$) 中, 在室温下将此混合溶液搅拌 1 h 后, 转移到具有 15 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反

应釜中, 在 85 °C 温度下反应 72 h。自然降温至室温后, 开釜后得到绿色块状晶体。产率 51%(以配体 4,4'-bibp 计), 将产物用蒸馏水洗涤后, 在室温下晾干。元素分析按 $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{NiO}_5$, 计算值(%): C, 59.18; H, 3.79; N, 10.62; 实测值(%): C, 59.21; H, 3.76; N, 10.64。主要的红外吸收峰: IR (KBr, cm^{-1}): 1 580(m), 1 485(vs), 1 320(vs), 1 281(m), 1079(s), 780(vs)。

1.3 晶体结构的测定

选取尺寸大小为 0.16 mm×0.14 mm×0.12 mm 的单晶, 置于 Bruker Smart APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪上, 用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 辐射为光源, 在 293(2) K 下, 以 φ - ω 的扫描方式扫描, 在 $2.01^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$ 范围内共收集 6 565 个衍射点, 其中独立衍射点 3 007 个 ($R_{\text{int}}=0.037\ 0$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射点为 2 627 个。晶结构由直接法解出, 并对所有非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。碳上的氢原子根据理论加氢获得。最终偏离因子 $R_1=0.073\ 2$, $wR_2=0.197\ 0$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.158\ 0P)^2]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=1\ 692\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-512\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有的计算均使用 SHELXL-97 程序包完成。配合物的晶体学数据列于表 1, 主要的键长和键角列于表 2。

CCDC: 940196。

表 1 配合物 **1** 的晶体结构数据

Table 1 Crystal data and structure refinements of the title complex **1**

Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{NiO}_5$	Z	2
Formula weight	527.17	μ / mm^{-1}	0.843
Size / mm	0.16×0.14 ×0.12	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.440
θ range for data collection / (°)	2.01 to 25.00	$F(000)$	544
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	6 565
Space group	Pc	Independent reflections (R_{int})	3 007 (0.037 0)
a / nm	1.011 38(11)	Goodness of fit on F^2	1.027
b / nm	1.015 05(10)	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.069 6, 0.186 4
c / nm	1.196 91(13)	R_1, wR_2 (all data)	0.075 1, 0.192 2
$\beta / (^\circ)$	98.300(4)	$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	1 692, -512
V / nm^3	1.215 9(2)		

表 2 配合物 **1** 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the title complex **1**

Ni(1)-O(3)#1	0.202 9(3)	Ni(1)-O(5)	0.207 3(4)	Ni(1)-O(2)	0.211 2(3)
Ni(1)-N(4)	0.206 5(4)	Ni(1)-N(1)#2	0.207 7(4)	Ni(1)-O(1)	0.213 3(3)
O(3)#1-Ni(1)-N(4)	89.39(17)	O(5)-Ni(1)-N(1)#2	93.68(17)	O(3)#1-Ni(1)-O(1)	99.31(14)
O(3)#1-Ni(1)-O(5)	96.60(15)	O(3)#1-Ni(1)-O(2)	161.18(15)	N(4)-Ni(1)-O(1)	91.56(17)

续表 1

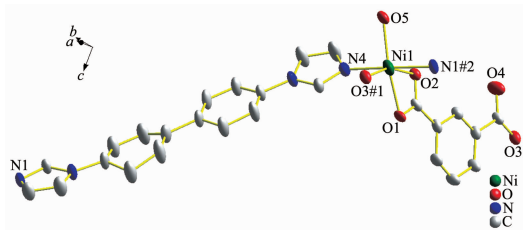
N(4)-Ni(1)-O(5)	87.20(17)	N(4)-Ni(1)-O(2)	92.90(17)	O(5)-Ni(1)-O(1)	164.03(14)
O(3)#1-Ni(1)-N(1)#2	92.12(16)	O(5)-Ni(1)-O(2)	102.17(15)	N(1)#2-Ni(1)-O(1)	87.14(17)
N(4)-Ni(1)-N(1)#2	178.15(19)	N(1)#2-Ni(1)-O(2)	85.33(16)	O(2)-Ni(1)-O(1)	61.98(13)

Symmetry codes: #1: 1+x, y, z; #2: -1+x, -1+y, -1+z; #3: -1+x, y, z.

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的晶体结构

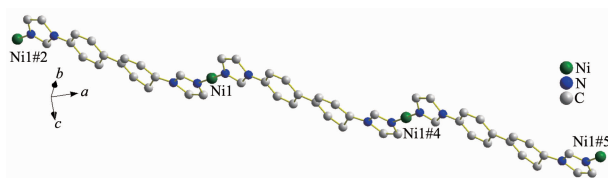
单晶 X-射线分析测定结果表明,配合物 **1** 属于单斜晶系, Pc 空间群, 为 2D 层状结构, 每一个最小的不对称单元中包含 1 个镍离子, 1 个 4,4'-bibp 配体、1 个 MPA^{2-} 及 1 个 H_2O 配体(图 1), 中心离子镍离子为六配位构型, 镍离子分别与来自于 2 个 4,4'-bibp 配体的 2 个 N 原子, 2 个 MPA^{2-} 的 3 个 O 原子, 以及 1 个水分子的 1 个 O 配位, 其中配体 4,4'-bibp 的 2 个 N 原子分别与 2 个镍离子配位, 其 Ni1-N 键长分别 0.206 5(4) 和 0.207 7(4) nm。 H_2MPA 的 2 个羧基都是去质子化的, 1 个采用螯合双齿配位模式, 1 个采用单齿配位, 其 Ni1-O 键长分别为 0.202 9(3)、0.207 3(4)、0.211 2(3)、0.213 3(3) nm。配体 4,4'-bibp 为二连接, Ni(II) 离子通过配体 4,4'-bibp 的链接形成如图 2 所示“之”字形一维链状结构, 这种“之”字形链状结构又通过 MPA^{2-} 连接形成了相互平行的二维层状结构(如图 3 所示), 2D+2D



Thermal ellipsoids were drawn at the 30% level, and the hydrogen atoms were omitted for clarity; Symmetry code: #1: 1+y, z; #2: -1+x, -1+y, x, -1+z

图 1 标题配合物的配位环境图

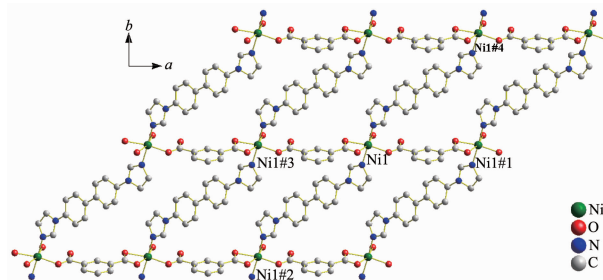
Fig.1 Coordination environment of the title complex



Symmetry code: #2: 1+x, 1+y, 1+z; #4: -1+x, -1+y, -1+z; #5: 2+x, 2+y, 2+z

图 2 标题配合物中 $[\text{Ni}(4,4'\text{-bibp})]_n$ 的 zigzag 一维链Fig.2 One-dimensional zigzag chain of $[\text{Ni}(4,4'\text{-bibp})]_n$ in the title complex

又倾斜穿插成三维结构(如图 4 所示)。



Symmetry code: #1: 1+y, z; #2: -1+x, -1+y, x, -1+z; #3: -1+x, y, z; #4: -1+x, -1+y, -1+z

图 3 一维链通过 MPA^{2-} 连接形成的二维层状结构
Fig.3 1D chain extends to 2D layered structure by MPA^{2-} ligand

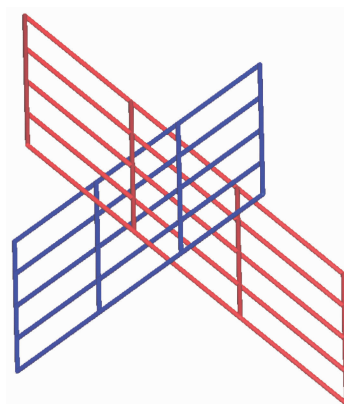


图 3 标题配合物的 2D+2D 穿插成 3D 图

Fig.4 Polycatenated 2D+2D→3D framework of the title complex

2.2 TGA 和 XRD 分析

在 N_2 保护下, 以 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率测定了配合物的热重性质。TGA 分析图 5 表明, 在 $220\sim 251\text{ }^\circ\text{C}$ 失重率为 3.32%, 与每分子单元失去 1 个配位水的理论值 3.31% 相对应; 在 $426\text{ }^\circ\text{C}$ 之后配合物骨架逐渐坍塌。此外, 为了验证所用配合物的纯度, 对配合物进行了粉末 XRD 表征。结果如图 6 所示, 粉末 XRD 图谱与单晶结构模拟图谱吻合, 表明了所得的配合物粉末为纯相。

2.3 配合物的光学性质

配合物和配体在室温下的紫外可见图如图 7, 配合物相比配体有一定的红移, 第一个带处于 267

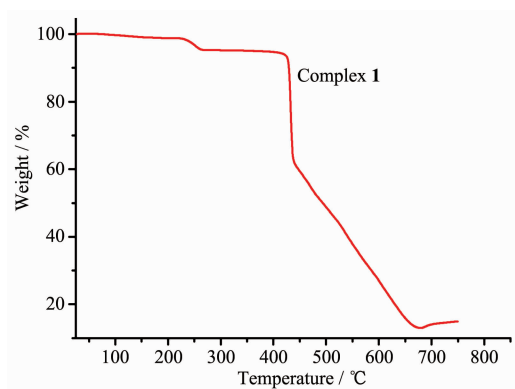


图 5 配合物 1 的 TGA 图

Fig.5 TGA pattern of complex 1

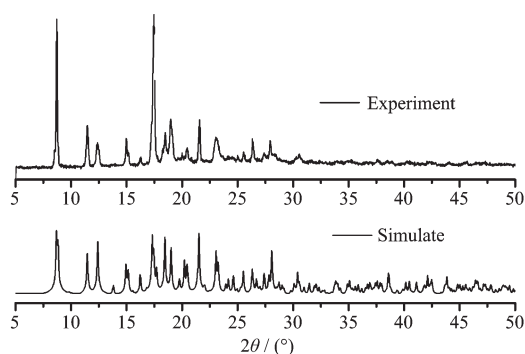


图 6 标题配合物的粉末 X 射线衍射图

Fig.6 Experiment and simulate PXRD spectra of the title complex

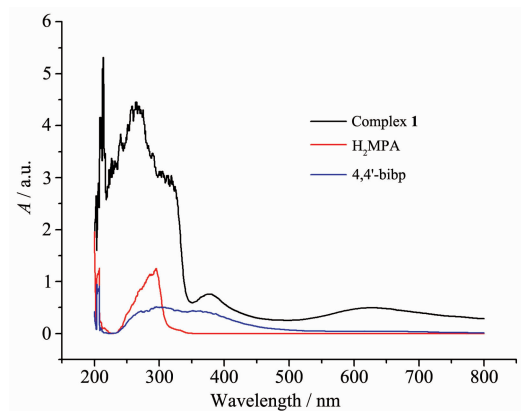


图 7 标题配合物和配体的紫外可见图

Fig.7 Solid UV-Vis of ligands and the complex 1

nm,这主要是配体的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的;第二个带处于 377 nm, 归属于金属到配体的跃迁引起的;第三个带在 643 nm, 归属于金属 Ni 的 $d \rightarrow d$ 电子跃迁 $[^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3A_{2g}]^{[17]}$ 。

3 结 论

在 85 °C 水热条件下, 合成了一个镍的二维配

位聚合物 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{MPA})(4,4'\text{-bibp})]_n$, 通过 X-射线单晶衍射、元素分析、IR 和热重等手段对它进行了表征, 结果表明中心离子 $\text{Ni}(\text{II})$ 离子为六配位构型, 金属离子通过与两个配体之间配位形成了一个二维层状结构, 2D+2D 又倾斜穿插成三维结构。并对配体和配合物在室温下的固体紫外光谱性质进行了研究。

参考文献:

- [1] Kurmoo M. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*:1353-1379
- [2] Chun H J, Wang X H, Gao S, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*: 1301-1302
- [3] Zhang M D, Di C M, Zheng H G. *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, *27*:88-91
- [4] Zhang M D, Qin L, Yang H T, et al. *Cryst. Growth. Des.*, **2013**, *13*:1961-1969
- [5] Yang Q X, Chen X Q, Cui J H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*(8):4072-4082
- [6] Yang Q X, Huang L F, Zhang M D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*(2):440-445
- [7] Qin L, Hu J S, Zhang M D, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*: 10757-10759
- [8] Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*:1330-1352
- [9] YANG Juan(杨娟), DAI Jun(戴俊), LI Fei-Fei(李飞飞). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*(9): 1605-1611
- [10] Nour F, Eubank J F, Bousquet T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*:1833-1835
- [11] Ono K, Yoshizawa M, Akita M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*:2782-2783
- [12] Perry J J, Perman J A, Zaworotko M J. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*:1400-1402
- [13] Ryan P E, Lescop C, Laliberte D, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*:2793-2807
- [14] Dai F N, Dou J M, He H Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*: 4117-4120
- [15] DAI Jun(戴俊), YANG Juan(杨娟), CHEN Xi(陈曦). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, *27*(8):1617-1624
- [16] Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. *Chem. Commun.*, **2007**, *34*:4245-4247
- [17] Tonigold M, Lu Y, Mavrandonakis A, et al. *Chem.-Eur. J.*, **2011**, *17*:8671-8673