

3-(2,4-二羧基苯基)-2,6-二羧基吡啶原位脱羧构筑 两个配位聚合物的结构及磁性

由立新 王淑菊 熊 刚 丁 苒 孙亚光*

(沈阳化工大学应用化学学院, 沈阳 110142)

摘要: 通过水热法合成了 2 个配位聚合物: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpcp})_2]_n$ (**1**) 和 $[\text{Mn}_2(\text{Hdpcp})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**) [H_3dpcp =5-(2,4-二羧基苯基)-2-羧基吡啶], H_3dpcp 由 3-(2,4-二羧基苯基)-2,6-二羧基吡啶(H_4dpdp)原位脱羧生成。X-射线单晶衍射测得 2 个化合物都属于单斜晶系, 化合物 **1** 结晶在 $P2_1/c$ 空间群, $a=0.639(13)$ nm, $b=1.835(4)$ nm, $c=1.115(2)$ nm, $\beta=102.29(3)^\circ$, $Z=2$; 化合物 **2** 结晶在 $C2/c$ 空间群, $a=3.126(6)$ nm, $b=1.004(2)$ nm, $c=1.080(2)$ nm, $\beta=93.73(3)^\circ$, $Z=4$ 。化合物 **1** 以配体 H_2dpcp^- 桥连 $\text{Cu}(\text{II})$ 形成一维链状结构。化合物 **2** 通过 Hdpcp^{2-} 桥连 $\text{Mn}(\text{II})$ 形成二维层状结构, 并进一步通过氢键作用形成三维超分子结构。负的 Weiss 常数 θ 表明化合物 **2** 存在反铁磁耦合作用。

关键词: 配位聚合物; 原位脱羧; 3-(2,4-二羧基苯基)-2,6-二羧基吡啶; 磁性

中图分类号: O614.121; O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)02-0323-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.049

Two Coordination Polymers Generated via *in situ* Decarboxylation of 3-(2,4-Dicarboxylphenyl)-2,6-dicarboxypyridine: Structure and Magnetism

YOU Li-Xin WANG Shu-Ju XIONG Gang DING Fu SUN Ya-Guang*

(Laboratory of Coordination Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Two coordination polymers, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpcp})_2]_n$ (**1**) and $[\text{Mn}_2(\text{Hdpcp})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**) [H_3dpcp =5-(2,4-dicarboxylphenyl)-2-carboxypyridine] have been synthesized under hydrothermal conditions, and the H_3dpcp ligand was formed *in situ* via decarboxylation of the initial 3-(2,4-dicarboxylphenyl)-2,6-dicarboxypyridine (H_4dpdp). Crystal structural analyses indicate that two complexes crystallize in the same monoclinic system, and space group $P2_1/c$ for complex **1** with $a=0.639(13)$ nm, $b=1.835(4)$ nm, $c=1.115(2)$ nm, $\beta=102.29(3)^\circ$, $Z=2$, and space group $C2/c$ for complex **2** with $a=3.126(6)$ nm, $b=1.004(2)$ nm, $c=1.080(2)$ nm, $\beta=93.73(3)^\circ$, $Z=4$. For **1**, $\text{Cu}(\text{II})$ were bridged by H_2dpcp^- ligands to form a 1D chain structure. For **2**, $\text{Mn}(\text{II})$ were linked by Hdpcp^{2-} ligands to form 2D layers and further extend to a 3D structure through the hydrogen bonding interaction. The negative value of θ shows the existence of antiferromagnetic coupling in **2**. CCDC: 1021238, **1**; 1021239, **2**.

Key words: coordination polymers; *in situ* decarboxylation; 3-(2,4-dicarboxylphenyl)-2,6-dicarboxypyridine; magnetism

0 引 言

配位聚合物因其结构多样及兼备无机材料和有机材料的优点,在分子磁体、荧光材料、非均相催

化、气体吸附等领域显示出诱人的应用前景^[1]。在构筑配位聚合物的过程中,配体的选择对其结构具有重要影响,其中氮杂芳香多酸因为多变的配位方式和良好的配位能力,已成为合成金属配位聚合物研

收稿日期:2014-10-13。收修改稿日期:2014-11-09。

国家自然科学基金(No.21071100)和辽宁特聘教授资助项目(No.2013204)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yaguangsun@aliyun.com

究的热点之一^[2-3]。

2,6-吡啶二羧酸及其衍生物作为配体构筑的系列配位聚合物先后被报道,其中一些化合物具有铁磁作用和荧光性质^[4-10]。3-(2,4-二羧基苯基)-2,6-二羧基吡啶(H_4dpdp)是 2,6-吡啶二羧酸的衍生物,其含有的苯环和吡啶环具有刚性骨架结构,而且两个芳环之间的 C-C 键可以旋转,又表现出一定的柔性,具备多种配位模式和构筑新颖结构的基础。另外,芳环上的羧基能够参与形成氢键,易于构筑高维配位聚合物。近来,通过原位脱羧反应合成配位聚合物逐渐发展起来,并涌现出许多新型结构的化合物^[11-13],而这是通过配体和金属离子直接反应难以实现的。

本文以 H_4dpdp 为配体,在水热条件下通过原位脱羧形成 5-(2,4-二羧基苯基)-2-羧基吡啶(H_3dpcp)与 Cu(II)自组装得到一维链状化合物 $[Cu(H_2dpcp)_2]_n$ (**1**),与 Mn(II)自组装得到二维层状化合物 $[Mn_2(Hdpcp)_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O]_n$ (**2**)。磁性测定表明化合物 **2** 存在反铁磁耦合作用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯试剂,未经进一步纯化处理。元素分析使用 Perkin-Elmer 470 型元素分析仪;红外光谱使用 Nicolet IR-6700 型红外光谱仪,波长 4 000~400 cm^{-1} ,KBr 压片;粉末 X 射线衍射采用 BRUKER D8 ADVANCE(Cu $K\alpha$ 辐射)测定;金属配合物的变温磁化率采用 Quantum Design MPMS-7 SQUID 型磁量计进行,所有数据均经 Pascal's 常数进行反磁校正;单晶测定是采用 Bruker SMART

1000 CCD 面探衍射仪。

1.2 化合物 1~2 的合成

$[Cu(H_2dpcp)_2]_n$ (**1**)的合成及元素分析:取 H_4dpdp 0.066 2 g (0.2 mmol), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 0.036 3 g (0.15 mmol), 9 mL 蒸馏水和 1 mL NaOH ($0.1 mol \cdot L^{-1}$),搅拌 10 min 后置于密封 25 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 160 $^{\circ}C$ 下反应 72 h,然后在 24 h 内程序冷却至室温,得到蓝色透明长条状晶体。晶体不溶于水和一般的有机溶剂。基于 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 的计算产率为:50.5%。元素分析($C_{28}H_{16}CuN_2O_{12}$)实验值(%):C 52.39;H 2.26;N 4.33。理论值(%):C 52.88;H 2.53;N 4.40。

$[Mn_2(Hdpcp)_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O]_n$ (**2**)的合成及元素分析:除了将 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 换为 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 0.029 7 g (0.15 mmol),其余步骤与 **1** 类似,得到黄色透明长条状晶体。晶体不溶于水和一般的有机溶剂。基于 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 的计算产率为:62.3%。元素分析($C_{28}H_{26}Mn_2N_2O_{16}$)实验值(%):C 44.29;H 3.38;N 3.73。理论值(%):C 44.46;H 3.46;N 3.70。

1.3 晶体结构测定

化合物 **1** 和 **2** 的晶体结构测定在 293 K 下采用 Bruker SMART 1000 型 X-射线衍射仪进行,石墨单色器单色化 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ nm$)作入射光,以 φ - ω 扫描方式收集衍射点。晶体结构使用 SHELXS-97 程序由直接法解出^[14];用 SHELXL-97 程序对非氢原子坐标及其各向异性热参数基于 F^2 进行全矩阵最小二乘法精修^[15];氢原子为理论加氢。化合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据在表 1 列出。部分键长和键角列于表 2。

CCDC:1021238, **1**;1021239, **2**。

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据表

Table 1 Crystal data and structure refinement of **1** and **2**

	1	2
Formula	$C_{28}H_{16}CuN_2O_{12}$	$C_{28}H_{26}Mn_2N_2O_{16}$
Formula weight	635.95	756.39
Temperature / K	293(2)	293(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$C2/c$
a / nm	0.639(13)	3.126(6)
b / nm	1.835(4)	1.004(2)
c / nm	1.115(2)	1.080(2)
β / ($^{\circ}$)	102.29(3)	93.73(3)
Volume / nm^3	1.277 4(4)	3.381 2(12)

续表 1

<i>Z</i>	2	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.648	1.486
<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.930	0.821
<i>F</i> (000)	642	1 544
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.031	1.075
Data collected / unique	13 061 / 2 931	13 732 / 2 949
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.053 7, <i>wR</i> ₂ =0.107 6	<i>R</i> ₁ =0.047 5, <i>wR</i> ₂ =0.126 4
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.080 2, <i>wR</i> ₂ =0.119 4	<i>R</i> ₁ =0.055 9, <i>wR</i> ₂ =0.131 7
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	490 and -418	378 and -346

表 2 化合物 1 和 2 结构中部分键长键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for 1 and 2

1					
Cu(1)-O(1)A	0.196 1(2)	Cu(1)-O(1)	0.196 1(2)	Cu(1)-N(1)	0.196 5(3)
Cu(1)-N(1)A	0.196 5(3)	Cu(1)-O(5)B	0.259 6(3)	Cu(1)-O(5)C	0.259 6(3)
O(1)A-Cu(1)-O(1)	180.00(8)	O(1)A-Cu(1)-N(1)	96.43(9)	O(1)-Cu(1)-N(1)	83.57(9)
O(1)A-Cu(1)-N(1)A	83.57(9)	O(1)-Cu(1)-N(1)A	96.43(9)	N(1)-Cu(1)-N(1)A	180.00(9)
2					
O(7)-Mn(1)	0.223 1(2)	N(1)-Mn(1)D	0.231 3(2)	Mn(1)-O(6)C	0.222 0(19)
Mn(1)-O(1)	0.208 9(19)	Mn(1)-O(2)B	0.213 0(2)	Mn(1)-O(5)A	0.220 5(18)
O(1)-Mn(1)-O(2)B	101.11(8)	O(1)-Mn(1)-O(5)A	91.44(8)	O(2)B-Mn(1)-O(5)A	94.94(8)
O(1)-Mn(1)-O(6)C	99.60(8)	O(2)B-Mn(1)-O(6)C	81.59(7)	O(5)A-Mn(1)-O(6)C	168.86(7)
O(1)-Mn(1)-O(7)	87.63(8)	O(2)B-Mn(1)-O(7)	167.43(8)	O(5)A-Mn(1)-O(7)	93.85(8)
O(6)C-Mn(1)-O(7)	88.09(7)	O(1)-Mn(1)-N(1)A	162.11(8)	O(2)B-Mn(1)-N(1)A	87.71(8)
O(5)A-Mn(1)-N(1)A	72.14(7)	O(6)C-Mn(1)-N(1)A	97.06(8)	O(7)-Mn(1)-N(1)A	86.45(8)

Symmetry code: **1**: A: -*x*, -*y*, -*z*+1; B: *x*, *y*, *z*-1; C: -*x*, -*y*, -*z*+2; **2**: A: -*x*+1/2, *y*-1/2, -*z*+1/2; B: -*x*+1/2, -*y*+1/2, -*z*+1; C: -*x*+1/2, -*y*+1/2, -*z*; D: -*x*+1/2, *y*+1/2, -*z*+1/2.

2 结果与讨论

2.1 配位聚合物的表征

红外光谱分析表明, 化合物 **1** 在 3 438 cm⁻¹ 的吸收峰为羧基 O-H 伸缩振动吸收峰, 1 692 cm⁻¹ 和 1 597 cm⁻¹ 为羧基中 C=O 伸缩振动吸收峰, 1 502 cm⁻¹ 和 1 482 cm⁻¹ 为芳环碳骨架伸缩振动吸收峰。化合物 **2** 在 3 415 cm⁻¹ 处的强宽峰为水的 O-H 伸缩振动吸收峰, 1 698 cm⁻¹ 和 1 623 cm⁻¹ 为羧基中的 C=O 伸缩振动吸收峰。另外, 室温下化合物 **1** 和 **2** 的粉末 X 射线衍射图谱与单晶结构模拟图谱基本吻合, 表明 2 个化合物样品均为纯相。

2.2 配位聚合物晶体结构

单晶 X-射线衍射分析表明, 配体 H₄dppd 以

H₂dpcp⁻和 Hdpcp²⁻形式分别与 Cu(II)和 Mn(II)配位形成化合物 [Cu(H₂dpcp)₂]_n (**1**) 和 [Mn₂(Hdpcp)₂(H₂O)₂·2H₂O]_n (**2**)。这可能是由于在高温气相条件下, 与 Cu(II)或 Mn(II)共存时, 含氮芳香多酸配体 H₄dppd 原位脱羧生成 H₃dpcp, 并分别与 Cu(II)、Mn(II)反应得到化合物 **1** 和 **2**(见图 1)^[13]。

2.2.1 [Cu(H₂dpcp)₂]_n (**1**)晶体结构描述

如图 2 所示, 在化合物 [Cu(H₂dpcp)₂]_n 中, 配体 H₄dppd 在水热条件下发生原位脱羧生成 H₃dpcp, 与金属 Cu(II)结晶在 *P*2₁/*c* 空间群中, H₂dpcp⁻的配位方式见图 1。4 个赤道平面配位点分别被 H₂dpcp⁻配体中 O1、O1A、N1 和 N1A 占据, O5B 和 O5C 位于轴向位置。由于姜-泰勒效应(Jahn-Teller effect)造成轴向配位键 Cu1-O5B 和 Cu1-O5C 键长稍长, 为

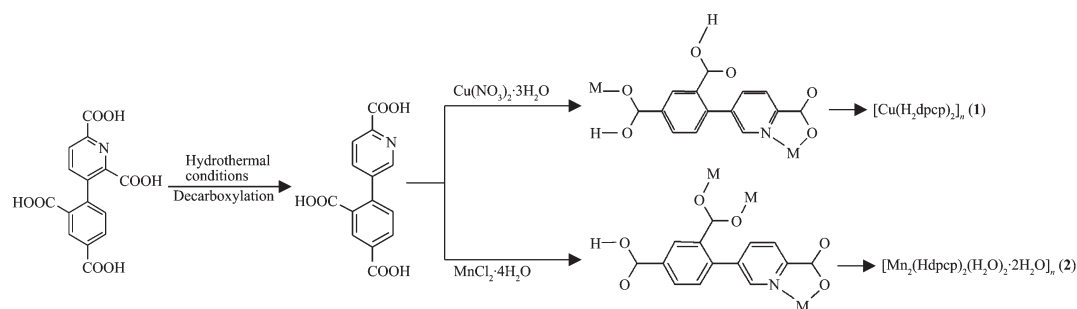


图 1 化合物 1 和 2 合成路线

Fig.1 Synthetic route of 1 and 2

0.259 6 (3) nm^[16-17], Cu1-N1 键长为 0.196 5 (3) nm, Cu1-O1 键长为 0.196 1(2) nm, O5B-Cu1-N1A 键角为 89.84°, O5B-Cu1-O1 键角为 76.93°, 形成六配位轻微变形的八面体配位构型(键长和键角见表 2)。如图 3 所示, 化合物 1 中, 由于 H₂dpcp 中连接苯环和吡啶环的 C-C 键旋转, 2 个芳环平面间的二面角是 80.51°。配体桥连 2 个 Cu(II) 离子形成相距 1.115 nm 的双核铜环, 而且 2 个配体分子中的吡啶环间和苯环间的二面角都是 0°, 分别平行。以金属离子 Cu(II) 为节点, 进一步沿 *a* 轴方向形成串珠形一维链状结构。

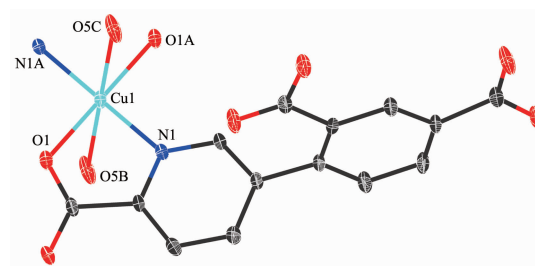
Symmetry code: A: $-x, -y, -z+1$; B: $x, y, z-1$; C: $-x, -y, -z+2$

图 2 化合物 1 中金属 Cu(II) 配位环境图

Fig.2 Coordination environment of Cu(II) in complex 1 with ellipsoids of 30% level

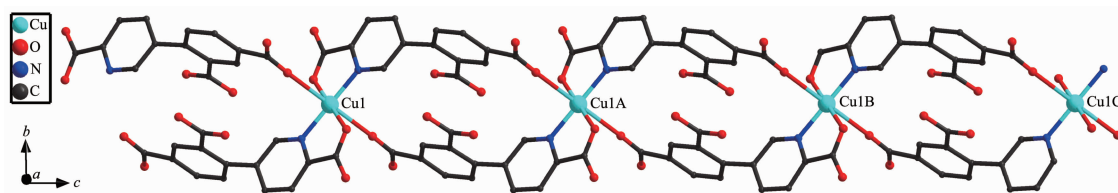
Symmetry code: A: $x, y, 1+z$; B: $x, y, 2+z$; C: $x, y, 3+z$

图 3 化合物 1 的一维链状结构

Fig.3 1D chain structure of the complex 1

2.2.2 [Mn₂(Hdpcp)₂(H₂O)₂·2H₂O]_n (2) 晶体结构描述

在化合物 [Mn₂(Hdpcp)₂(H₂O)₂·2H₂O]_n 生成过程中, 配体 H₄dpcp 在水热条件下也原位脱羧生成 H₃dpcp, 与金属 Mn(II) 结晶在 C2/c 空间群中。如图 4 所示, 1 个 Mn(II) 离子与 4 个 Hdpcp²⁻ 配体和 1 分子水配位。4 个赤道平面的配位点分别被 Hdpcp²⁻ 配体中 O5A, O2C 和 O6B 以及配位水分子 O7 占据, N1A 和 O1 占据轴向位置。Mn1-O7 键长为 0.223 1(2) nm, Mn1-O5 键长为 0.220 49(18) nm, Mn1-O2 键长为 0.213 0(2) nm, Mn1-O6 键长为 0.222 03(19) nm, N1A-Mn1-O1 键角为 162.11°, 形成了畸变的六配位八面体配位构型(键长和键角见表 2)。其中 Hdpcp²⁻ 配体分子吡啶环上羧基的 O5 和 O6 以双齿反-反

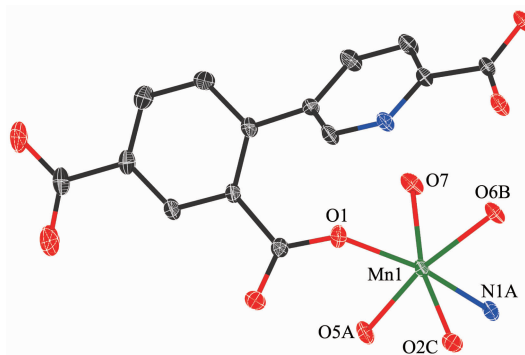
Symmetry code: A: $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; B: $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; C: $-x+1/2, -y+1/2, -z$

图 4 化合物 2 中金属 Mn(II) 配位环境图

Fig.4 Coordination environment of Mn(II) in complex 2 with ellipsoids of 30% level

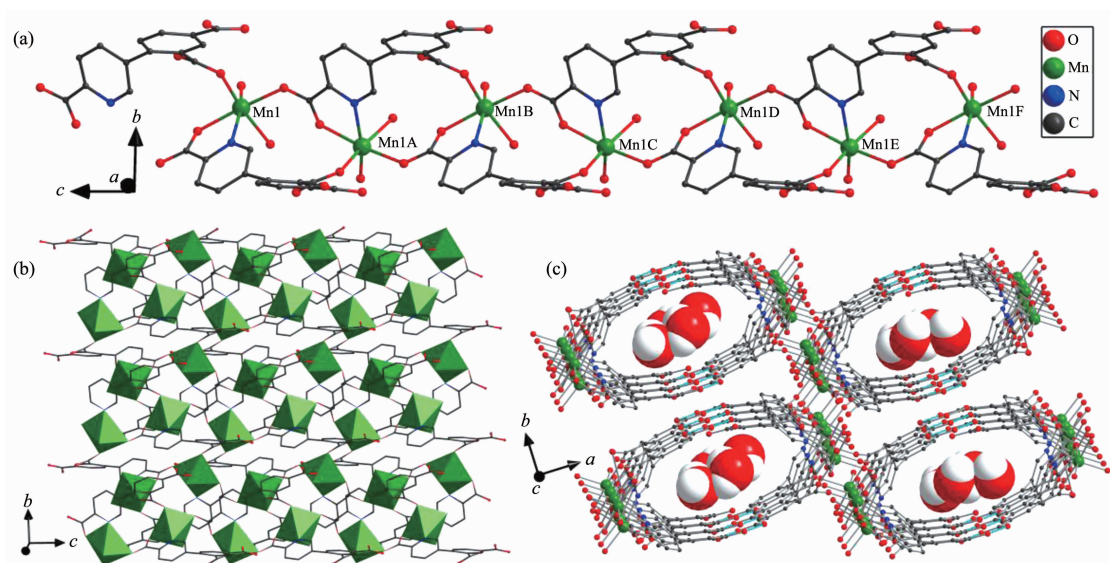
Symmetry code: A: $x, -y+1, z-1/2$; B: $x, y, z-1$; C: $x, -y+1, z-3/2$; D: $x, y, z-2$; E: $x, -y+1, z-5/2$; F: $x, y, z-3$

图5 化合物2的一维(a)、二维(b)和三维(c)结构

Fig.5 Views of 1D (a), 2D (b) and 3D (c) structure of the complex 2

(*anti-anti*)桥连配位方式链接2个Mn(II)离子,形成沿 c 轴方向以金属为中心,配体为桨轮状的一维链状结构(图5a)。配体苯环上羧基的O1和O2以双齿顺-顺(*syn-syn*)桥连配位方式链接相邻两条一维链的Mn(II),形成二维层状结构(图5b)。二维层间通过羧基的氢键作用($O(4)-H(4)\cdots O(3)$)形成三维超分子结构(图5c)。

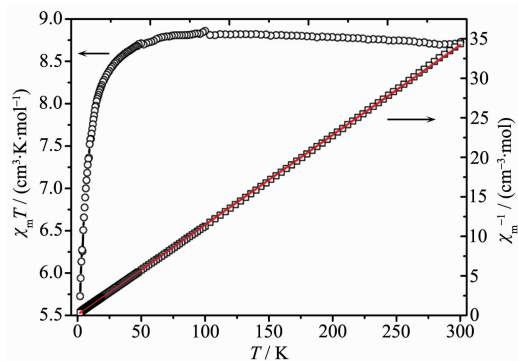
2.3 化合物2的磁性

化合物2的变温磁化率是采用粉晶样品在1 000 Oe场强下,2~300 K温度范围内测定的,其 $\chi_m T$ 对 T 曲线见图6。当 $T=300$ K时,化合物2的 $\chi_m T$ 值为 $8.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$,与没有耦合作用的2个Mn(II)离子($^6S_{5/2}, g=2$)所对应的仅自旋值之和($8.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$)十分相近。温度在约100~300 K之间,配合物2的 $\chi_m T$ 值几乎保持不变,然后随着温度继

续下降, $\chi_m T$ 迅速下降到最低温度2 K时的 $5.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。化合物2的 χ_m^{-1} 对 T 曲线如图6所示,该曲线是一条直线,符合Curie-Weiss定律 $\chi_m^{-1}=(T-\theta)/C$ 。利用 $\chi_m^{-1}=(T-\theta)/C$ 对实验数据进行最小平方拟合得出的直线如图6中的实线所示。最佳拟合参数Weiss常数 $\theta=-0.80$ K, Curie常数 $C=8.78 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。负的Weiss常数 θ 表明化合物2存在反铁磁耦合作用。

参考文献:

- [1] LIU Zhi-Liang(刘志亮). *Functional Coordination Polymers* (功能配位聚合物). Beijing: Science Press, 2013.
- [2] Liu T, Wang S N, Lu J, et al. *CrystEngComm*, 2013,15:5476-5489
- [3] Chang X H, Qin J H, Ma L F, et al. *Cryst. Growth Des.*, 2012,12:4649-4657
- [4] ZENG Xiao-Zhe(曾晓哲), ZHANG Ai-Yun(张爱云), HE Chong(贺冲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), 2013,29:1557-1562
- [5] Zhao X Q, Zhao B, Shi W, et al. *Dalton Trans.*, 2009:2281-2283
- [6] Cui S X, Zhao Y L, Zhang J P, et al. *Cryst. Growth Des.*, 2008,8:3803-3809
- [7] Liu M S, Yu Q Y, Cai Y P, et al. *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8:4083-4091
- [8] Zhao B, Cheng P, Dai Y, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003,42:934-936

图6 化合物2的 $\chi_m T$ 对 T 和 χ_m^{-1} 对 T 曲线Fig.6 Plots of $\chi_m T$ vs T and χ_m^{-1} vs T for 2

- [9] MIAO Fang-Ming(缪方明), WANG Jin-Ling(王瑾玲), JIN Tian-Zhu(金天柱), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **1992**,**8**:180-183
- [10] Goodgame D M L, Muller T E, Williams D J. *Polyhedron.*, **1992**,**11**:1513-1516
- [11] You L X, Li Z G, Ding F, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**,**46**:340-343
- [12] Zhong D C, Lu W G, Jiang L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**:739-746
- [13] Deng B, Qiu Y C, Li Y H, et al. *Chem. Commun.*, **2008**,**19**: 2239-2241
- [14] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [15] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [16] CHEN Xiao-Ming(陈晓明), CAI Ji-Wen(蔡继文). *Theory and Practice of Single Crystal Structure Analyses. 2nd Ed.* (单晶结构分析的原理与实践.2 版). Beijing: Science Press, **2007**.
- [17] D E Billing, B J Hathaway, P Nivholls, *J. Chem. Soc. A*, **1970**:1877