

• 研究简报 •

具有二重穿插结构的配位聚合物[Cu(bpy)(OH)]_n的合成与结构表征

陈三平 范广 高胜利*

(西北大学化学系 陕西省物理无机化学重点实验室 西安 710069)

摘要 利用水热反应, 合成了一个具有二重穿插结构的一价铜配位聚合物[Cu(bpy)(OH)]_n (**1**) (bpy=4,4'-联吡啶), 并利用元素分析, X 射线单晶衍射, 红外光谱以及热重分析等手段对标题化合物进行了表征. 晶体学数据: 四方晶系, *I41/acd* 空间群, *a*=1.41802(6) nm, *b*=1.41802(6) nm, *c*=3.8568(3) nm, β =90.00°, *V*=7.7552(7) nm³, *Z*=32, *S*=1.074, 最终残差因子 [*I*>2σ(*I*)] *R*₁=0.0345, *wR*₂=0.0767, 对于全部数据 *R*₁=0.0566, *wR*₂=0.0867.

关键词 水热反应; 二重穿插; 配位聚合物; 晶体结构

Synthesis and Structural Characterization of a Two-Fold Penetration Coordination Polymer [Cu(bpy)(OH)]_n

CHEN, San-Ping FAN, Guang GAO, Sheng-Li*

(Department of Chemistry, Shaanxi Key Laboratory of Physico-inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract A two-fold penetration coordination polymer [Cu(bpy)(OH)]_n (**1**) (bpy=4,4'-bipyridyl) has been synthesized through hydrothermal reaction and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction method. Crystal data: tetragonal, space group *I41/acd*, *a*=1.41802(6) nm, *b*=1.41802(6) nm, *c*=3.8568(3) nm, β =90.00°, *V*=7.7552(7) nm³, *Z*=32, *S*=1.074, final *R* indices [*I*>2σ(*I*)] *R*₁=0.0345, *wR*₂=0.0767, for all reflections *R*₁=0.0566, *wR*₂=0.0867. In addition, the results of elemental analysis, IR and thermogravimetric analysis were presented.

Keywords hydrothermal reaction; two-fold penetration; coordination polymer; crystal structure

近年来, 利用晶体工程的基本思想来设计和制备在催化、分离、电学、磁学和非线性光学等方面具有潜在应用前景的配位聚合物成为一个极具诱惑力的研究领域^[1~4]. 通常, 化学家利用配位键和各种超分子作用力如氢键、芳环堆积作用来构筑新颖拓扑结构的配位聚合物, 并探索它们在化学与材料科学中的潜在应用^[5~8]. 4,4'-联吡啶(简称为 bpy)是一个理想的连接基团, 因为(1)两端的氮原子具有很强的配位能力; (2)具有刚性的结构, 有利于预测目标产物的结构; (3)具有合适的长度, 能够生成含有孔洞或穿插结构的配位聚合物, 所以常常用来合成具有不同结构和性质的配位聚合物^[9~12]. 而且, 在一定的水热条件下, bpy 对二价铜离子还有一定

的还原作用, 有望作为一种新的方法来制备在发光、催化以及微孔材料等领域具有潜在应用价值的功能配合物^[13,14]. Yaghi, Li 以及 Batten 等^[15~17]分别制备了通过 bpy 桥联的卤化亚铜的配位聚合物[Cu(bpy)X]_n (X=Cl, Br, I). 本文在水热条件下, 合成了一个通过羟基和 bpy 共同桥连的具有二重穿插结构的一价铜配位聚合物, 并对配合物的热稳定性进行了初步的研究.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用试剂均为市售分析纯, 其中 bpy 购于 Alfa

* E-mail: gaoshli@nwu.edu.cn

Received December 7, 2006; revised January 5, 2007; accepted March 25, 2007.

国家自然科学基金(No. 20471047)资助项目.

Aesar 公司, 使用前未进行任何纯化处理. 元素分析(C, H, N)使用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定, 热重分析使用 NETZSCH STA 449C 型热分析仪, 红外光谱测定使用 EQUINOX55 型光度计.

1.2 配合物 $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{OH})]_n$ (**1**) (bpy=4,4'-联吡啶)的合成

将 0.5 mmol $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (0.055 g), 0.5 mmol bpy (0.078 g)和 15 mL 水密封于 25 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 170 °C 反应 3 d, 然后以 5 °C/h 速率降至 100 °C, 保温 8 h, 自然冷却, 得到黑红色块状单晶. 产率 11%. 配合物 **1** 的元素分析结果(%), 括号内为计算值): C 50.69 (50.73); H 3.77 (3.83); N 11.87 (11.83).

1.3 晶体结构的测定

挑选合适的单晶样品, 置于 Bruker Smart 1000 CCD 型 X 射线单晶衍射仪上, 在 293(2) K 用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071073$ nm)以 ω - φ 扫描方式, 在 $2.11^\circ \leq \theta \leq 25.10^\circ$ 范围内收集衍射数据. 对所得数据进行 Lp 因子及经验吸收校正, 晶体结构由直接法解出, 所有非氢原子通过差值 Fourier 合成找出并利用基于 F^2 的全矩阵最小二乘法进行精修, 氢原子由理论加氢方式产生. 所有计算均由 SHELXTL-97^[18-20]程序包完成. 晶体学数据: 四方晶系, $I41/acd$ 空间群, $a=1.41802(6)$ nm, $b=1.41802(6)$ nm, $c=3.8568(3)$ nm, $\beta=90.00^\circ$, $V=7.7552(7)$ nm³, $F(000)=3840$, $Z=32$, $S=1.074$, $D_c=1.621$ g·cm³, $\mu=2.210$ mm⁻¹, 最终残差因子 [$I > 2\sigma(I)$] $R_1=0.0345$, $wR_2=0.0767$, 对于全部数据 $R_1=0.0566$, $wR_2=0.0867$. 部分键长键角列于表 1.

2 结构与讨论

2.1 晶体结构描述

Yaghi 和 Chen 等^[13,14]分别用实验证明了 bpy 在水热条件下对 Cu^{2+} 有一定的还原性. 本研究过程利用水热反应得到的是黑红色的配合物 **1** 的单晶, 表明二价铜在反应过程中可能被还原成一价铜. 单晶 X 射线衍射分析

结果证实了这一点.

单晶 X 射线衍射分析结果表明配合物 **1** 属于四方晶系, $I41/acd$ 空间群, 以两个 (6, 3) 网通过二重穿插形成三维结构. 从图 1 可以看出, 分子中只有一个晶体学独立的铜原子, 分别与来自两个不同的 4,4'-联吡啶上的 N 原子和两个羟基氧原子配位, 形成一个畸变的四面体几何构型. 在其结构中, 两个铜原子先以两个羟基桥连形成一个 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]$ 单元, 再通过两个 bpy 分子桥连形成一个 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{bpy})_2]$ 环状结构, 最后每个 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{bpy})_2]$ 环又以 bpy 桥连形成一个二维 (6, 3) 网, 其中每一个六边形格子的尺寸约为 1.8 nm \times 1.8 nm, 见图 2. 值得一提的是, 在此结构中 bpy 配体的吡啶环都不是完全共面的, 每个连接 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]$ 单元的 bpy 分子中的两个吡啶环沿着 C—C 键的扭曲角为 22.1°, 而每个连接 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{bpy})_2]$ 环的 bpy 分子中的两个吡啶环沿着 C—C 键的扭曲角为 17.5°. 在 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]$ 单元中, 铜原子之间还存在着 0.2747(9) nm 的弱作用. 这一距离非常接近于 $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}]_n$ 中的 Cu—Cu 键长^[15], 略短于 $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{X}]_n$ (X=Br, I) 中的 Cu—Cu 键长^[16,17].

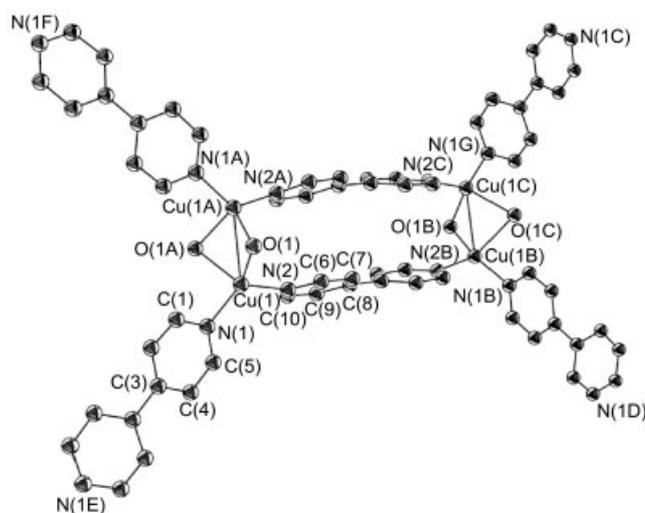


图 1 配合物 **1** 的分子结构图(略去氢原子)

Figure 1 Molecular structure of complex **1** (H atoms are omitted for clarity)

表 1 配合物 **1** 的部分键长(nm)和键角(°)

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

Complex 1			
Cu(1)—N(1)	0.1991(3)	Cu(1)—N(2)	0.1984(3)
Cu(1)—O(1)#1	0.2413(1)	Cu(1)—O(1)#1	0.2462(1)
Cu(1)—Cu(1)#1	0.2747(9)		
N(2)—Cu(1)—N(1)	126.33(11)	N(2)—Cu(1)—O(1)	108.38(9)
N(1)—Cu(1)—O(1)	104.29(9)	N(2)—Cu(1)—O(1)#1	111.42(9)
O(1)—Cu(1)—O(1)#1	104.85(4)		

Symmetry transformations: #1 $-x, -y+1/2, z$.

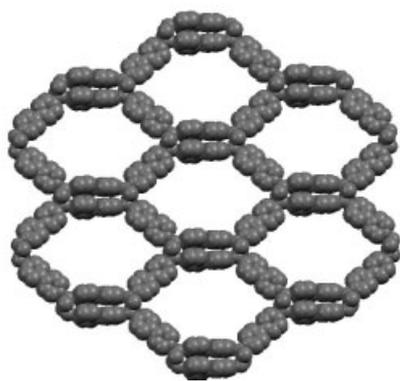


图2 配合物1中的二维(6,3)网

Figure 2 Illustration for two-dimensional (6,3) net in complex 1

在该配合物中, 每一个二维(6,3)网都和与之垂直的(6,3)网互锁, 形成了具有二重穿插结构的三维配位聚合物, 见图3. 而且, 在相互穿插的(6,3)网之间不存在任何的化学键或其他作用力. 从图4还可以看到, 在三维结构中, 每个(6,3)网的六边形格子并没有被穿插的(6,3)网完全填充, 而是沿 b 轴方向形成了一维的孔洞, 直径约为0.4 nm.

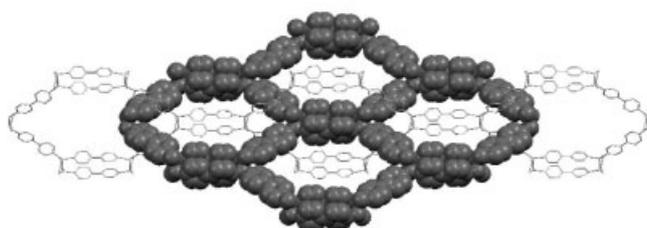


图3 二维(6,3)网的二重穿插结构

Figure 3 Perspective of two-fold penetration of (6,3) net

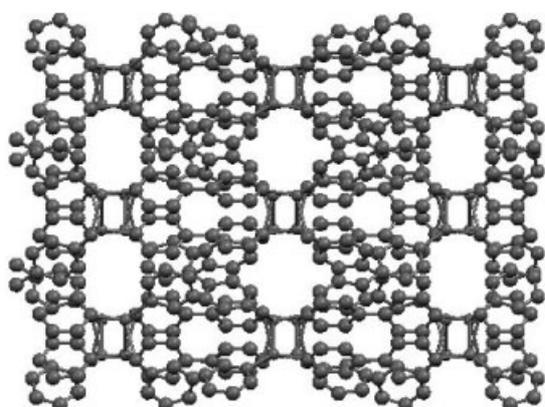


图4 配合物1中的一维孔洞

Figure 4 One-dimensional cavity in complex 1

2.2 红外光谱与热重分析

红外光谱研究表明, 配合物1在1607和1412 cm^{-1}

处分别出现强的bpy的骨架伸缩振动和C—C伸缩振动吸收峰, 在836 cm^{-1} 处出现中等强度的C—H面外伸缩振动吸收峰, 表明4,4'-联吡啶以桥联双齿模式与金属中心原子配位^[21,22]. 另外, 在3328 cm^{-1} 处出现的强吸收峰可归属为羟基的伸缩振动, 这与单晶X射线衍射分析的结果是一致的.

利用NETZSCH STA 449C型热分析仪, 以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 在25~800 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内和流量为60 mL/min的模拟空气条件下, 对配合物1进行了热稳定性研究. 从TG-DTG曲线可以看出, 配合物1在220~660 $^{\circ}\text{C}$ 有三个较大的失重过程. 首先bpy骨架中的C—C断裂, 分解为Cu(C₅H₅N)(OH), 失重率为31.79%, 与理论失重率33.41%相吻合. 随之配合物进一步热解, 到660 $^{\circ}\text{C}$ 左右热解完全, 推测最终残留物为CuO, 实验值34.20%, 与理论残留率33.61%相吻合.

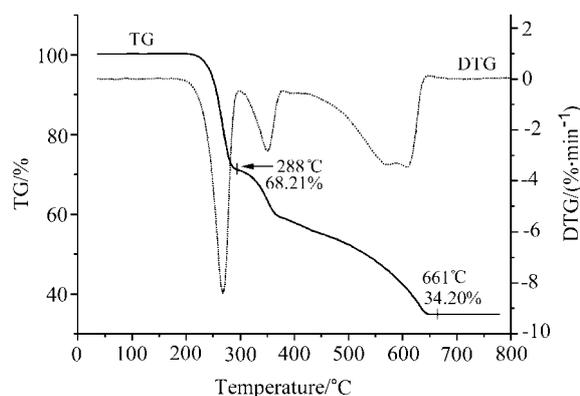


图5 配合物1的TG-DTG曲线

Figure 5 TG-DTG curves for complex 1

References

- Evans, O. R.; Lin, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511.
- Goodgame, D. M. L.; Garchvogel, D. A.; Williams, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 153.
- Papaefstathiou, G. S.; MacGillivray, L. R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 169.
- Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- Fu, F.; Li, D. S.; Feng, Y.; Wang, Q. L.; Wang, J. W.; Hu, H. M.; Wang, Y. Y. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 1606 (in Chinese). (付峰, 李东升, 冯勇, 王巧玲, 王继武, 胡怀明, 王尧宇, 化学学报, **2006**, *64*, 1606.)
- Li, Q. Y.; Zhang, W. H.; Li, H. X.; Tang, X. Y.; Lang, J. P.; Zhang, Y.; Wang, X. Y.; Gao, S. *Chin. J. Chem.* **2006**, *24*, 1716.
- Haiper, S. R.; Cohen, S. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2385.
- Lin, Z. Z.; Jiang, F. L.; Chen, L.; Yuan, D. Q.; Hong, M. C.

- Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 73.
- 9 Biradha, K.; Sarkar, M.; Rajput, L. *Chem. Commun.* **2006**, *40*, 4169.
- 10 Park, H. W.; Sung, S. M.; Min, K. S.; Bang, H.; Suh, M. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *11*, 2857.
- 11 Tong, M. L.; Chen, X. M.; Ng, S. W. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 436.
- 12 Luo, J. H.; Chen, L. H.; Hong, M. C.; Wang, R. H.; Cao, R.; Han, L.; Weng, J. B.; Lin, Z. Z. *Chin. J. Chem.* **2003**, *21*, 525.
- 13 Yaghi, O. M.; Li, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401.
- 14 Zhang, X. M.; Chen, X. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *3*, 413.
- 15 Yaghi, O. M.; Li, G. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *34*, 207.
- 16 Lu, J. Y.; Cabrera, B. R.; Wang, R. J.; Li, J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4608.
- 17 Batten, S. R.; Jeffery, J. C.; Ward, M. D.; Michael, D. W. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *292*, 231.
- 18 Sheldrick, G. M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Determination*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- 19 Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- 20 Sheldrick, G. M. *SHELXTL, Version V*, Siemens Industrial Automation Inc., Madison, Wisconsin, U. S. A., **1997**.
- 21 Meta, J.; Schneider, O.; Hanack, M. *Spectrochim. Acta A* **1982**, *38*, 1265.
- 22 Li, M. X.; Xu, Z.; You, X. Z.; Chen, C. G.; Chen, J. *Acta Chim. Sinica* **1995**, *53*, 847 (in Chinese).
(李明星, 徐正, 游效曾, 陈成刚, 陈钧, 化学学报, **1995**, *53*, 847.)

(A0612075 ZHAO, X. J.; LING, J.)