

• 研究简报 •

## 新型一维梯状双链配位聚合物 $\{[\text{Cu}(\text{malate})(2,2'\text{-bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ 的合成、 晶体结构与表征

李东升<sup>a,b</sup> 王尧宇<sup>\*,a</sup> 刘萍<sup>a</sup> 周丽君<sup>a</sup> 秦文龙<sup>a</sup> 史启祯<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 西北大学化学系 陕西省物理无机化学重点实验室 西安 710069)

(<sup>b</sup> 延安大学化学化工学院 陕西省化学反应工程重点实验室 延安 716000)

**摘要** 合成了铜(II)与羟基丁二酸和 2,2'-联吡啶形成的配位聚合物 $\{[\text{Cu}(\text{malate})(2,2'\text{-bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (其中 malate=羟基丁二酸根, 2,2'-bipy=2,2'-联吡啶), 通过 X 射线衍射测定了单晶结构, 并进行了元素分析、红外光谱、紫外光谱、热分析等研究. 配合物属单斜晶系, 空间群  $P2(1)/c$ ; 晶胞参数:  $a=0.70132(10)$  nm,  $b=1.9730(3)$  nm,  $c=1.18998(16)$  nm,  $\beta=94.551(3)^\circ$ ;  $Z=2$ ; 最终偏离因子  $R=0.0483$ . 配合物中每个铜(II)原子与来自 2,2'-联吡啶的两个氮原子和两个羟基丁二酸根的三个氧原子配位, 形成畸变的三角双锥结构单元. 每个羟基丁二酸根以 *R* 构型方式桥联两个三角双锥结构单元, 沿 *a* 轴方向无限延伸形成一维链. 两条平行链以面对面的方式重叠, 彼此吡啶环之间存在强的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用, 加之  $\text{C}_{\text{吡啶环}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{羧基}}$  弱相互作用形成新颖的梯状双链结构, 比邻的梯状双链又通过分子间  $\text{O}_{\text{羧基}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{羟基}}$  氢键沿 *a* 轴方向共同构筑了具有隧道的三维结构.

**关键词** 羟基丁二酸铜(II); 配位聚合物; 晶体结构

## Syntheses, Characterization and Crystal Structure of a Novel Polymeric Complex $\{[\text{Cu}(\text{malate})(2,2'\text{-bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (malate = malate dianion) with Ladder-Shaped Double Chains Structure

LI, Dong-Sheng<sup>a,b</sup> WANG, Yao-Yu<sup>\*,a</sup> LIU, Ping<sup>a</sup> ZHOU, Li-Jun<sup>a</sup>

QIN, Wen-Long<sup>a</sup> SHI, Qi-Zhen<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering,  
Yanan University, Yanan 716000)

**Abstract** Copper(II) malate polymeric complex with 2,2'-bipy,  $\{[\text{Cu}(\text{malate})(2,2'\text{-bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ , has been synthesized and characterized by means of elemental analysis, thermal analysis, IR and UV-vis spectroscopy. The single crystal X-ray diffraction study shows that the complex is monoclinic, with space group  $P2(1)/c$ ,  $a=0.70132(10)$  nm,  $b=1.9730(3)$  nm,  $c=1.18998(16)$  nm,  $\beta=94.551(3)^\circ$ ,  $Z=2$  and  $R=0.0483$ . Each Cu(II) atom is coordinated by two nitrogen atoms from 2,2'-bipy and three oxygen atoms from two different malate dianions with a distorted trigonal bipyramidal geometry. The malate dianion adopts an *R* conformation bridging two copper centers, giving rise to a 1-D polymeric chain along the crystallographic axis *a*, and two parallel 1-D chains are constituted to form a novel ladder-shaped double chain structure through  $\pi$ - $\pi$  interactions between the pyridine rings and  $\text{C}_{\text{pyridine}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{hydroxyl}}$  weak interactions. On the other hand, the neighboring double chains are extended into a 3-D structure with channels via intramolecular  $\text{O}_{\text{hydroxyl}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{carboxyl}}$  hydrogen bonds in the direction of axis *a*.

\* E-mail: wyaoyu@nwu.edu.cn

Received June 15, 2004; revised September 29, 2004; accepted November 23, 2004.

国家自然科学基金(No. 20471048)、高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划和陕西省自然科学基金(Nos. 2001H01, 2002B21)资助项目.

**Keywords** copper(II) malate; polymeric complex; crystal structure

配位聚合物因其新奇的拓扑结构及在光、电、磁、催化、超导、生化、医药等方面的潜在应用前景, 一直是最活跃、最具生命力的研究领域之一<sup>[1~4]</sup>. 最新研究表明, 诸如多羧酸、席夫碱、多氮化合物等在配位聚合物的合成中起重要作用<sup>[5,6]</sup>. 羧酸阴离子展现的单齿、螯合及桥联等多种灵活的键合方式尤其引人瞩目, 并已合成出一系列结构独特的一维、二维和三维配位聚合物, 已有报道大多集中在苯多羧酸和二元羧酸配合物, 有关羟基多羧酸配合物的研究则报道甚少<sup>[6~9]</sup>.

羟基多元羧酸如羟基丁二酸、2,3-二羟基丁二酸和2-羟基-1,2,3-丙三酸等广泛存在于水果和生命体系中, 并在生命活动中扮演重要角色<sup>[10~12]</sup>. 这些羧酸具有羧基配位和羟基配位等特点, 易与生命元素 Mn, Fe, Cu 等形成配位聚合物, 是理想的有机构筑体. 模拟合成其与生命体中的重要生命元素及第二配体形成的多元配合物并研究其结构和性能, 对认识与羟基多元羧酸有关的生命现象具有重要的理论价值和实际意义. 鉴于此, 我们在已有研究有机酸铜与系列第二配体相互作用的基础上<sup>[13~16]</sup>, 采用羟基丁二酸铜和 2,2'-联吡啶反应合成了一种新型具有梯状双链结构的一维配位聚合物 $\{[\text{Cu}(\text{malate})(2,2'\text{-bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ , 发现梯状双链结构是藉两条平行链的吡啶环之间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用和吡啶环 C 原子与另一单元羟基丁二酸根上的 $\beta$ -羧基 O 原子的弱相互作用堆砌而成, 此外, 比邻的双链借助分子间氢键相互作用共同构筑了具有隧道的三维超分子体系, 隧道中的水分子虽未参与配位, 却与羟基丁二酸根上的羧基、羟基 O 原子或其它水分子相互作用形成氢键网, 并在三维结构的构建中起重要作用. 羟基多元羧酸铜与第二配体形成的这类新颖一维梯状双链结构的配位聚合物还是首次报道.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

*dl*-羟基丁二酸、碱式碳酸铜、2,2'-联吡啶及其它试剂均为分析纯. PE-2400 型元素分析仪, BRUKER EQUINOX-55 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片), PE-40P 型紫外可见分光光度计, NETZSCH STA-449C 型热分析仪(升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 静态空气), BRUKER SMART APEX-1000 型 CCD 四圆单晶衍射仪.

### 1.2 配合物的合成

#### 1.2.1 $\text{Cu}(\text{dl-malate})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成

室温下将  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  和 *dl*-羟基丁二酸按 1:2 的

摩尔比在乙醇和水(1:1, V:V)的混合溶液中加热回流 48 h, 再经过滤、醇洗、醚洗、干燥得蓝色粉末, 产率 83%. Anal. calcd for  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{CuO}_{12}$ : C 26.27, H 3.85, Cu 17.38; found C 26.30, H 3.86, Cu 17.93.

#### 1.2.2 $\{[\text{Cu}(\text{malate})(2,2'\text{-bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成

将 30 mL 含有 1 mmol (约 0.37 g)  $\text{Cu}(\text{dl-malate})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的甲醇溶液, 与 10 mL 含有 2 mmol (约 0.32 g) 2,2'-联吡啶的甲醇溶液合并后加热搅拌回流 2 h, 过滤得蓝色透明溶液, 并在装有  $\text{CaCl}_2$  的干燥器中室温下静置缓慢挥发溶剂, 获得可测试用的蓝色单晶, 产率 49%. Anal. calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cu N}_2\text{O}_8$ : C 41.43, H 4.44, N 6.90, Cu 15.66; found C 41.40, H 4.42, N 6.88, Cu 15.59.

### 1.3 晶体结构测定

选取大小为  $0.501\text{ mm}\times 0.310\text{ mm}\times 0.129\text{ mm}$  的单晶, 置于带有石墨单色器的 BRUKER SMART APEX-1000 型 CCD X 射线衍射仪上, 用  $\text{Mo K}\alpha$  ( $\lambda=0.071073\text{ nm}$ ) 射线, 于 293(2) K 下在  $2.00^\circ\leq\theta\leq 28.26^\circ$  范围内以 $\omega$ 扫描方式收集数据. 晶体结构用直接法解出, 数据还原和结构解析工作分别使用 SAINT-5.0 和 SHELXTL-97 程序完成<sup>[17,18]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的晶体结构

配合物的晶体学数据、主要键长与键角分别列于表 1 和表 2.

由配合物的分子结构(图 1)可以看出, 其不对称结构单元由一个  $\text{Cu}(\text{II})$  离子、羟基丁二酸根、2,2'-联吡啶分子和三个水分子构成.  $\text{Cu}(\text{II})$  的配位数为 5, 具有畸变的三角双锥构型, 来自羟基丁二酸根中的 $\alpha$ -羟基 O 原子 [O(3A)]、另一个羟基丁二酸根的 $\beta$ -羧基 O 原子 [O(5B)] 和 bipy 的一个 N 原子 [N(1A)] 构成基本平面, 羟基丁二酸根中 $\alpha$ -羧基 O 原子 [O(1A)] 和 bipy 的剩余 N 原子 [N(1A)] 位于轴向位置, Cu 原子沿 O(1A) 方向偏离赤道平面 0.00375 nm. 对应基本平面内环绕 Cu 原子的 O—Cu—N/O 键角总和是  $359.77^\circ$ , O(1A)—Cu(A)—N(2A) 键角为  $168.40(12)^\circ$ , Cu—O<sub>malate</sub>/N<sub>bipy</sub> 键长在 0.1943(2)~0.2209(3) nm 范围, 这与具有畸变四角锥构型的一维 Z 字链状配位聚合物  $[\text{Cu}(\text{mal})(2,2'\text{-bipy})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  和  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{pybenzim})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  (mal=顺丁烯二酸根, pybenzim=2-(2-吡啶)苯并咪唑)的情况类似<sup>[9]</sup>. 不同之处在于同是充任三齿配体的羟基丁二酸根和顺丁烯二酸根的配位形式不同, 前者的羧基 O 原子均以单齿形式

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complexes

Empirical formula	$C_{14}H_{18}CuN_2O_8$
Formula weigh	405.86
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2(1)/c$
Unit cell dimensions	$a=0.70132(10)$ nm $b=1.9730(3)$ nm, $\beta=94.551(3)^\circ$ $c=1.18998(16)$ nm
Volume, $Z$	$1.6414(4)$ nm <sup>3</sup> , 2
Density (calculated)	$1.642$ g·cm <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	$1.377$ mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	836
$\theta$ range for data collection	$2.00^\circ$ to $28.26^\circ$
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9$ , $-25 \leq k \leq 3$ $-13 \leq l \leq 15$
Reflections collected	9894
Independent reflections	3757 [ $R(\text{int})=0.0829$ ]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	3757/6/298
Goodness-of-fit on $F^2$	0.758
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1=0.0483$ , $wR_2=0.0817$
$R_1, wR_2$ (all data)	$R_1=0.0938$ , $wR_2=0.0916$

表 2 配合物的部分键长( $\times 10^{-1}$  nm)与键角( $^\circ$ )<sup>a</sup>Table 2 Selected bond lengths ( $\times 10^{-1}$  nm) and angles ( $^\circ$ )

Cu—O(1)	1.943(2)
Cu—O(5)#1	1.992(2)
Cu—O(3)	2.209(3)
Cu—N(1)	1.984(3)
Cu—N(2)	2.001(3)
O(1)—Cu—N(1)	168.40(12)
N(1)—Cu—O(5)#1	94.26(11)
N(1)—Cu—N(2)	80.82(12)
O(1)—Cu—O(3)	78.33(10)
O(5)#1—Cu—O(3)	92.31(10)
O(1)—Cu—O(5)#1	94.83(11)
O(1)—Cu—N(2)	94.73(11)
O(5)#1—Cu—N(2)	150.15(11)
N(1)—Cu—O(3)	94.12(11)
N(2)—Cu—O(3)	117.31(11)

<sup>a</sup> Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1:  $x-1, y, z$ .

配位, 后者则有单齿和桥联两种形式; 前者的最长键长是位于三角双锥单元中平伏位置的 Cu—O<sub>羧基</sub>键[0.2209(3) nm], 相反后者是位于四角锥单元中轴向位置的 Cu—O<sub>羧基</sub>键(0.2262 和 0.2224 nm). 显然差别是由于羟基丁二

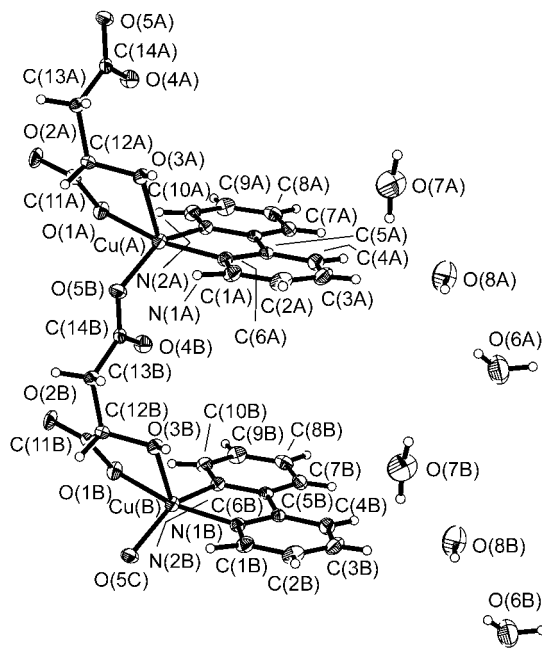


图 1 配合物的分子结构

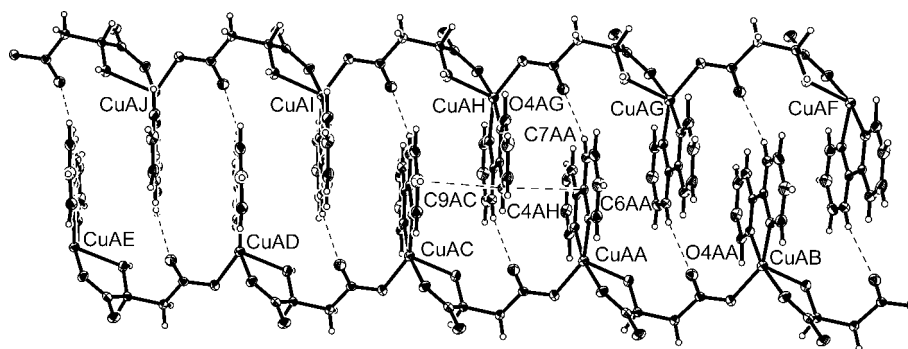
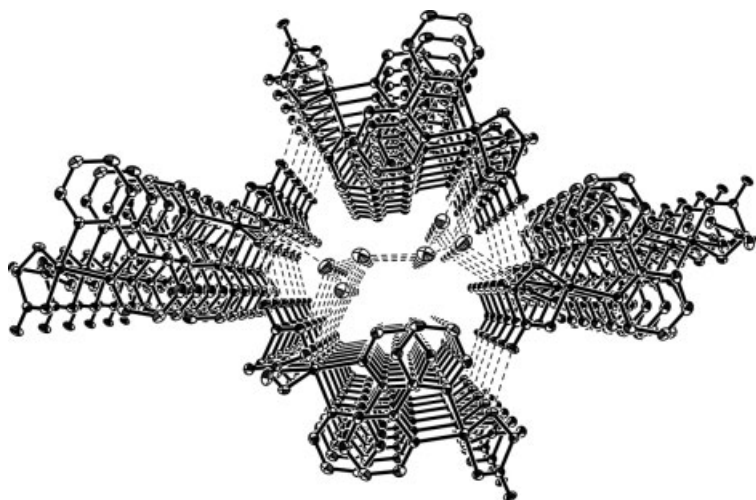
Figure 1 Molecular structure of the complex

酸根中 $\alpha$ -羟基 O 参与配位所致. 配合物中 Cu—O<sub>羧基</sub>键键的羟基, 这在其它羟基羧酸的二元配合物中也有报道<sup>[19,20]</sup>.

非常有趣的是在晶体中每个羟基丁二酸根以  $R$  构型方式桥联两个畸变的三角双锥结构单元(在一个三角双锥单元中 $\alpha$ -羟基 O 原子处于平伏位置,  $\alpha$ -羧基 O 原子位于轴向位置, 而 $\beta$ -羧基 O 原子则在另一个三角双锥单元中的平伏位置), 使体系沿  $a$  轴方向无限延伸形成一维链. 两条平行链之间由于吡啶环的彼此相互 $\pi$ - $\pi$ 作用[C(4AH)···C(9AC): 0.3388 nm; C(4AH)···C(6AA): 0.3413 nm]及与对方羟基丁二酸根未配位的 $\beta$ -羧基 O 原子的弱相互作用力[O(4AG)···C(7AA): 0.3357 nm], 以面对面的方式相互嵌入堆切构成了新颖的梯状双链结构(图 2), 吡啶环与三角双锥结构单元的赤道平面近似垂直(夹角为  $91.8^\circ$ ), 同链吡啶环及交替吡啶环相互平行. 比邻的梯状双链靠一条双链中未配位的羧基 O 原子与另一条双链中未脱氢的羟基 O 原子间的氢键[O<sub>羧基</sub>···O<sub>羟基</sub>: 0.2676 nm]相互作用, 沿  $a$  轴方向共同构筑了具有隧道的三维超分子体系(图 3). 隧道中的水分子虽未参与配位, 却与羟基丁二酸根上的羧基、羟基 O 原子或其它水分子相互作用形成氢键网, 加强了背向、侧向梯状双链之间的联系, 在三维结构的构建中起重要作用.

## 2.2 配合物的红外和紫外光谱

标题配合物的 IR 谱在  $3500 \sim 2920$  cm<sup>-1</sup> 范围内呈现

图2 沿  $a$  轴方向的一维梯状双链结构Figure 2 Ladder-shaped double chains structure of the complex along axis  $a$ 图3 配合物沿  $a$  轴方向的三维结构Figure 3 3D structure of the complex viewed along the axis  $a$ 

归属于  $\nu(\text{OH}^-)$  伸缩振动的吸收带, 是由于未脱氢的羟基参与配位和羟基多羧酸配合物中存在的氢键网所致<sup>[21]</sup>. 在  $608.62$  和  $1393.59\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收分别归属于羧基的不对称伸缩  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  及对称伸缩  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  振动,  $\Delta[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)] \approx 215\text{ cm}^{-1}$ , 另外, 配合物在  $1750 \sim 1700\text{ cm}^{-1}$  区域没有吸收, 这表明羟基丁二酸根中的两个羧基都以单齿形式参与配位<sup>[22]</sup>.

固态配合物的紫外光谱在  $220 \sim 800\text{ nm}$  范围出现三处明显吸收带,  $282\text{ nm}$  处吸收带归属于配体内部的电子吸收跃迁,  $369\text{ nm}$  处为配体  $\rightarrow \text{Cu}(\text{II})$   $d$  轨道的电荷转移 (LMCT),  $765\text{ nm}$  处则是畸变的三角双锥构型中  $\text{Cu}$  的电子反射光谱的特征. 根据其配位场中单电子基态能级的相对高低 ( $d_{z^2} > d_{x^2-y^2} > d_{xy} > d_{xz} \approx d_{yz}$ ), 该吸收带为  $d_{xz} \approx d_{yz} \rightarrow d_{z^2}$  的电子跃迁<sup>[23,24]</sup>. 上述光谱分析结果与晶体结构分析结果一致.

### 2.3 配合物的热稳定性

配合物的 TG 曲线分别在  $200 \sim 250$  和  $260 \sim 380\text{ }^\circ\text{C}$

范围有两段失重, 相应地在 DSC 曲线上依次出现峰温为  $213.2\text{ }^\circ\text{C}$  的吸热峰和  $224.2, 318.8\text{ }^\circ\text{C}$  的放热峰, 总失重  $78.9\%$ , 与分解产物为  $\text{CuO}$  的理论计算值 ( $80.4\%$ ) 吻合. 根据实验数据很难推测详细的分解机理, 但它表明配合物是在  $213\text{ }^\circ\text{C}$  左右失去所含水分子, 高于一般晶格水分子的脱去温度, 说明水分子以氢键的形式存在于晶格中.

### References

- 1 Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629.
- 2 Chen, B. L.; Eddaoudi, M.; Hyde, S. T.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2001**, *291*, 1021.
- 3 Evans, O. R.; Lin, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511.
- 4 Halper, S. R.; Malachowski, M. R.; Delaney, H. M.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1242.
- 5 Gutschke, S. O. H.; Price, D. J.; Powell, A. K.; Wood, P. T. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1974.
- 6 Kalonr, S.; Mukherjee, P. S.; Drew, M. G. B.; Ribas, J.; Chaudhuri, N. R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2545.

- 7 Marinho, M. V.; Yoshida, M. I.; Guedes, K. J.; Krambrock, K.; Bortoluzzi, A. J.; Hörner, M.; Machado, F. C.; Teles, W. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1539.
- 8 Li, Y. G.; Hao, N.; Lu, Y.; Wang, E. B.; Kang, Z. H.; Hu, C. W. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3119.
- 9 Wang, Y. Y.; Qin, W. L.; Li, J. X.; Shi, Q. Z.; Peng, X. M. *Progress of Physic-Inorganic Chemistry*, Eds.: Chen, T. L.; Xiao, S. X.; Chen, R.; He, F. C., Science Press, Beijing, **2003**, pp. 157~161 (in Chinese).  
(王尧宇, 秦文龙, 李锦祥, 史启祯, 彭旭明, 物理无机化学进展, 主编: 陈天朗, 肖慎修, 陈荣, 何福城, 科学出版社, 北京, **2003**, pp. 257~161.)
- 10 Kaliva, K.; Giannadaki, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3711.
- 11 Doležal, P.; Vaňáčková, Š.; Tachezy, J.; Hrdy, I. *Gene* **2004**, *329*, 81.
- 12 Max, J. J.; Chapados, C. J. *Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6452.
- 13 Wang, Y. Y.; Shi, Q.; Yang, B. Q.; Shi, Q. Z.; Gao, Y. C.; Zhou, Z. Y. *Sci. China, Ser. B* **1999**, *42*, 363.
- 14 Wang, Y. Y.; Shi, Q.; Shi, Q. Z.; Gao, Y. C.; Xun, H. *Polyhedron* **2000**, *19*, 891.
- 15 Wang, Y. Y.; Shi, Q. Z.; Gao, Y. C. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 675 (in Chinese).
- (王尧宇, 时茜, 史启祯, 高忆慈, 化学学报, **2000**, *58*, 675.)
- 16 Wang, Y. Y.; Wang, X.; Shi, Q. Z. *Transition Met. Chem.* **2002**, *27*, 481.
- 17 Bruker-Axs, *SMART and SAINT-NT*, Programs for Data Collection and Data Reducetion, Madison, WI, **1996**.
- 18 Sheldrick, G. M. *SHELXL*, Version 5. 0, A System for Structure Solution and Refinement, Bruker-Axs, Madison, WI, **1997**.
- 19 Zhou, Z. H.; Ye, J. J.; Deng, Y. Y.; Wang, G.; Gao, J. X.; Wan, H. L. *Polyhedron* **2002**, *21*, 787.
- 20 Tapscott, R. E. *Transition Metal Chemistry*, Vol. 8, Eds.: Melson, G. A.; Figgis, B. N, Marcel Dekker, New York, **1982**, pp. 266~322.
- 21 Bostelaar, L. J.; Graaff, R. A. G.; Hulsbergen, F. B. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2294.
- 22 Mahmoud, M. R.; Hamed, M. M. A.; Ibrahim, S. A.; Ahmed, I. T. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1994**, *24*, 1661.
- 23 O'Sullivan, C.; Murphy, G.; Murphy, B.; Hathaway, B. J. *Chem. Soc., Daltan Trans.* **1999**, 1835.
- 24 Murphy, C. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 240.

(A0406153 LI, L. T.; FAN, Y. Y.)