

二维层状铜配位聚合物 $[\text{Cu}_2(3\text{-PyOH})_2(\text{EDTA})]_n$ 的合成与结构研究

邓兆鹏 高山* 霍丽华 赵辉

(黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料室, 哈尔滨 150080)

关键词: 铜配位聚合物; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)03-0555-03

Synthesis and Structure of 2D Copper Coordination Polymer $[\text{Cu}_2(3\text{-PyOH})_2(\text{EDTA})]_n$

DENG Zhao-Peng GAO Shan* HUO Li-Hua ZHAO Hui

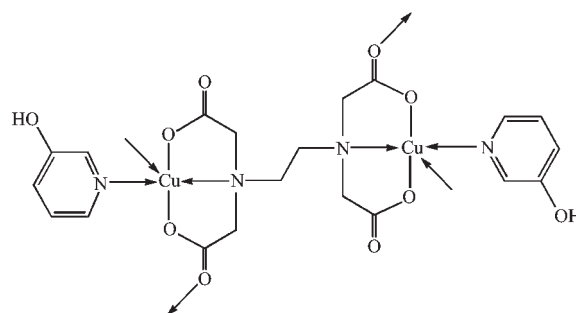
(Laboratory of Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: A 2D copper coordination polymer of $[\text{Cu}_2(3\text{-PyOH})_2(\text{EDTA})]_n$ (EDTA^{4-} =ethylenediaminetetraacetate quadrivalent anion $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$, 3-PyOH=3-hydroxypyridine) was synthesized and characterized by the element analysis, IR and single crystal X-ray diffraction. The title complex crystallizes in monoclinic system with space group $P2_1/c$, $a=1.327\ 5(3)$ nm, $b=0.930\ 39(19)$ nm, $c=0.948\ 44(19)$ nm, $\beta=108.21(3)^\circ$, and $V=1.112\ 8(4)$ nm³, $Z=2$, $R=0.025\ 2$, $wR=0.066\ 1$. Each copper(II) atom is five-coordinated by three O atoms and one N atom from two different EDTA^{4-} groups and one N atom from 3-PyOH ligand, forming a distorted square-pyramidal coordination geometry. Two adjacent copper(II) atoms are bridged by the bis-tetradentate EDTA^{4-} groups, constructing a two-dimensional layer structure along bc plane. The adjacent $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ distances are $0.502\ 5(3)$ and $0.611\ 3(3)$ nm. CCDC: 618806.

Key words: copper coordination polymer; synthesis; crystal structure

氨基多羧酸类配合物多年来一直是化学家们感兴趣的研究课题之一^[1-4],这不仅因为其具有多样的拓扑结构,而且其在许多领域里如材料、药物、分子电化学、生物化学及生物制药等领域中表现出潜在的应用价值。乙二胺四乙酸(H_4EDTA)属于对称的柔性多齿氨基多羧酸,具有可塑性强和空间构型多变等特点,由于其氮原子和羧基氧原子均含有孤对电子,具有良好的配位性能,且其配位点较多,可以作为一种较好的有机羧酸桥配体与金属离子构筑配位聚合物^[5,6]。此外,由于乙二胺四乙酸配体中含有4个羧基,因此可以通过调节体系的pH值来改变配体的存在形式,如 $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ ^[7]、 HEDTA^{3-} ^[8]、

EDTA^{4-} ^[9]。迄今为止,以其为配体与铜原子建构的配位聚合物已有报道^[10,11],但在这些化合物中乙二胺四乙酸配体以双四齿形式与铜原子配位的却很



Scheme 1

收稿日期:2006-11-13。收修改稿日期:2006-12-31。

黑龙江省自然科学基金(No.B200501)和黑龙江省高校骨干教师资助项目(No.1054G036)。

*通讯联系人。E-mail: shangao67@yahoo.com

第一作者: 邓兆鹏, 男, 22岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能无机聚合物材料的分子设计。

少^[12]。本文通过醋酸铜、3-羟基吡啶和乙二胺四乙酸钠反应,合成出了一个新的由乙二胺四乙酸双四齿桥联的层状配位聚合物 $[\text{Cu}_2(3\text{-PyOH})_2(\text{EDTA})]_n$ (EDTA^{4-} =乙二胺四乙酸四阴离子)(Scheme 1),并对其进行了元素分析、红外及 X-射线单晶结构表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析是采用意大利 CARLO ERBA 1106 型元素分析仪测定。红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型傅立叶红外光谱仪上记录。晶体结构采用日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪测定。热重曲线是在美国 PERKIN ELMER 公司的 TG/DTA 6300 热分析仪上进行,实验条件为 N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。所用试剂的纯度均为分析纯。

1.2 配合物的合成

将 10 mmol 的醋酸铜和 10 mmol 的 3-羟基吡啶溶于甲醇中,然后将含有 5 mmol 乙二胺四乙酸钠的水溶液加入到上述溶液体系。室温搅拌 30 min,过滤。滤液放置约数周后,溶液中长出了蓝色的柱状晶体。化学式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Cu}_2$,元素分析结果[实验值(计算值)%]:C 39.69(39.67),H 3.61(3.66),N 9.28(9.25)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.37\text{ mm}\times 0.25\text{ mm}\times 0.15\text{ mm}$ 的标题配合物单晶样品,采用 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪于室温下收集衍射数据,使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\text{ nm}$)。以 ω 扫描方式在 $3.15^\circ\leq\theta\leq 27.48^\circ$ 范围内共收集 10566 个衍射数据,其中独立衍射数据 2540 个 ($R_{\text{int}}=0.021\ 5$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 2246 个,数据经 L_p 因子和经验吸收校正。采用直接法,并经数轮差值 Fourier 合成,找到全部非氢原子。羟基上的氢原子由差值 Fourier 合成法得到,其它氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有结构计算工作均用 SHELX 97^[13]程序完成。

配合物晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数 $a=1.327\ 5(3)\text{ nm}$, $b=0.930\ 39(19)\text{ nm}$, $c=0.948\ 44(19)\text{ nm}$, $\beta=108.21(3)^\circ$ 。 $V=1.112\ 8(4)\text{ nm}^3$, $Z=2$, $M_r=605.50$, $D_c=1.807\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=1.978\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=616$, $R=0.025\ 2$, $wR=0.066\ 1$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.038\ 9P)^2+0.394\ 1$

$P]$, $P=(F_o+2F_c)/3$, $\text{GOF}=1.068$, $(\Delta/\sigma)=0.001$,最后的残峰为 $\Delta\rho_{\text{max}}=456\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{\text{min}}=-185\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:618806。

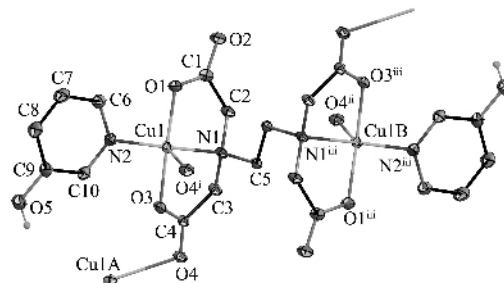
2 结果与讨论

2.1 FTIR光谱

采用 KBr 压片法测定了标题配合物的红外光谱 ($400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$)。游离的乙二胺四乙酸在 $1\ 697\ \text{cm}^{-1}$ 处的羧基 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰,在形成配合物后消失。配合物中 $1\ 604$ 和 $1\ 411\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可分别归属为羧基反对称和对称伸缩振动,这表明乙二胺四乙酸配体中的羧基参与了配位成键。 $1\ 575$ 和 $1\ 477\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰可归属为 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 和 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 的振动,而 $1\ 406$ 和 $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $\nu(\text{C}-\text{N})$ 和 $\nu(\text{C}-\text{N})$ 的振动。配合物在 $3\ 433\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的强且宽的振动峰可指认为 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 的振动,这表明该配合物中的 3-羟基吡啶分子以中性形式存在且形成了氢键。

2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角列于表 1,其分子结构如图 1。配合物的分子结构由 2 个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子、2 个 3-羟基吡啶分子和 1 个 EDTA^{4-} 阴离子组成。 Cu1 原子分别与 2 个不同 EDTA^{4-} 配体中的 1 个氮原子、3 个氧原子以及 3-羟基吡啶配体中的 1 个氮原子配位,形成扭曲的四角锥配位构型,其中 EDTA^{4-} 配体中的 O1 、 O3 、 N1 原子和 3-羟基吡啶分子中的 N2 原子组成锥底平面,其平均偏差为 $0.009(3)\text{ nm}$, $\text{Cu}(\text{II})$ 原子偏离底平面 $0.02(5)\text{ nm}$ 。4 个 $\text{Cu}-\text{N}$ 、 $\text{Cu}-\text{O}$ 键的键长基本一致,均处在 $0.193\ 87(13)\sim 0.203\ 80(15)\text{ nm}$ 范围内。而占据轴向位置的 $\text{Cu}-\text{O4}^i$ (Symmetry code: $^i x, -y+3/2, z+1/2$) 键则相对较长,为 $0.236\ 83(14)\text{ nm}$ 。



Symmetry code: $^i x, -y+3/2, z+1/2$; $^{ii} -x+1, y-1/2, -z+1/2$; $^{iii} -x+1, -y+1, -z+1$; A: $x, -y+3/2, z-1/2$; B: $-x+1, -y+1, -z+1$

图 1 配合物的分子结构(椭圆几率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex, with 30% probability displacement ellipsoids

表1 配合物的主要键长和键角

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

Cu(1)-O(1)	0.193 87(13)	Cu(1)-N(2)	0.200 15(16)	Cu(1)-O(4) ⁱ	0.236 83(14)
Cu(1)-O(3)	0.194 07(13)	Cu(1)-N(1)	0.203 80(15)		
O(1)-Cu(1)-O(3)	159.50(6)	O(3)-Cu(1)-N(1)	83.99(6)	N(2)-Cu(1)-O(4) ⁱ	84.32(6)
O(1)-Cu(1)-N(2)	93.89(7)	N(2)-Cu(1)-N(1)	173.76(6)	N(1)-Cu(1)-O(4) ⁱ	101.91(5)
O(3)-Cu(1)-N(2)	96.09(6)	O(1)-Cu(1)-O(4) ⁱ	111.85(6)		
O(1)-Cu(1)-N(1)	84.18(6)	O(3)-Cu(1)-O(4) ⁱ	86.98(5)		

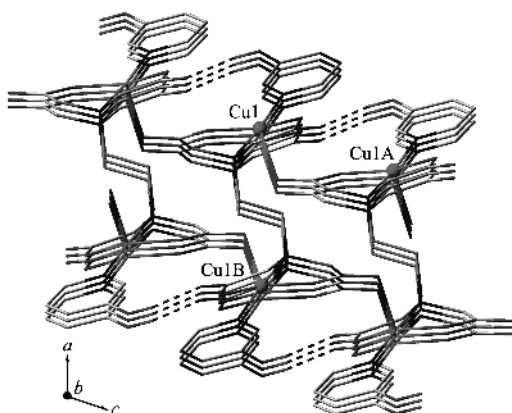
Symmetry codes: ⁱ $x, -y+3/2, z+1/2$.

从图1可以看出,配体EDTA⁴⁻通过4个氧原子O1、O3、O1ⁱⁱⁱ、O3ⁱⁱⁱ(Symmetry code:ⁱⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z+1$)和2个氮原子N1、N1ⁱⁱⁱ桥联相邻的2个Cu原子,形成了“Z”字形双核结构,且2个端基3-羟基吡啶分子相互平行。该双核结构在配体EDTA⁴⁻的另一个羧基氧O4原子的桥联作用下,形成了如图2所示的二维层状结构。其中Cu1-Cu1A和Cu1-Cu1B(Symmetry code:A: $x, -y+3/2, z-1/2$;B: $-x+1, -y+1, -z+1$)之间的距离分别为0.502 5(3)和0.611 3(3) nm。此外,在图2的二维层状结构中还有着由未配位的羧基O2与羟基O5上的氢原子形成的分子间氢键,其氢键键长和键角分别为0.265 4(2) nm和165(3)°。氢

键的存在使得该二维层状结构更加稳定。

参考文献:

- [1] Douglas B A, Radanovic D J. *Coord. Chem. Rev.*, **1993**,**128**: 139~165
- [2] Poral-Koshits M A. *Sov. Sci. Rev. B. Chem.*, **1987**,**10**:91~97
- [3] Mizuta T, Wang J, Miyoshi K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, **66**:3662~3670
- [4] Mizuta T, Wang J, Miyoshi K. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**,**230**: 119~125
- [5] Summers S P, Abboud K A, Farrah S R, et al. *Inorg. Chem.*, **1994**,**33**:88~92
- [6] Smith G S, Hoard J L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**,**81**:556~561
- [7] ZHANG Han-Hui(张汉辉), YE Zhao(叶钊), YANG Rong-Sheng(杨融生), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **1996**,**15**(2):109~112
- [8] Okamoto K, Hidaka J, Iida I, et al. *Acta Cryst.*, **1990**,**C46**: 2327~2329
- [9] Mizuta T, Wang J, Miyoshi K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**,**66**: 2547~2551
- [10] Polyakova I N, Poznyak A L, Sergienko V S. *Kristallografiya*, **2000**,**45**:41~44
- [11] TANG Ding-Xing(唐定兴), ZHAO Yun(赵芸). *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2005**,**24**(3):307~310
- [12] Polynova T N, Dvortsova N V, Filippova T V, et al. *Koord. Khim.*, **1986**,**12**:1484~1489
- [13] Sheldrick G M. *SHELXS97 and SHELXL97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.



H atoms attached to C atoms were omitted

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

图2 配合物的二维层状结构

Fig.2 2D layer structure of the complex