

• 研究论文 •

由己二酸根桥联的新颖双 U 形四核铜配合物:



解庆范^a 陈延民^{*a} 黄妙龄^a 林碧洲^b

^a 泉州师范学院化学与生命科学学院 泉州 362000

^b 华侨大学材料物理化学研究所 泉州 362021

摘要 邻菲罗啉、己二酸和硝酸铜在水溶液中反应得到一种新颖的四核铜配合物 $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{adip})_{4/4}(\text{Hadip})_{4/2}](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (其中 H_2adip = 己二酸), 并经元素分析, IR, UV, TG 和 X 射线单晶衍射分析表征. 该配合物晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a=1.0146(2)$ nm, $b=1.0261(2)$ nm, $c=1.8285(4)$ nm, $\alpha=91.66(3)^\circ$, $\beta=92.19(3)^\circ$, $\gamma=112.76(3)^\circ$, $V=1.7520(6)$ nm³, $Z=1$, $D_c=1.639$ g/cm³, $\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{Cu}_4\text{N}_{12}\text{O}_{28}$, $M_r=1729.47$, $F(000)=886$, $\mu=1.294$ mm⁻¹, R_1 和 wR_2 分别为 0.0447 和 0.1141. 己二酸根通过 4 个羧基 O 将两个 U 形双核亚单元连接成具有一个对称中心的双 U 形四核结构, 其中每个 U 型亚单元包含晶体学上不对称的 2 个 Cu(II) 原子. 每个 Cu(II) 离子均处于畸变的四方锥配位环境, 除与己二酸氢根(Hadip)、己二酸根(adip)和邻菲罗啉(Phen)的 N, O 配位形成锥底平面外, 其中的 1 个 Cu(II) 与水配位, 而另一个 Cu(II) 则与硝酸根配位. 配合物晶体结构中存在着广泛的氢键和 $\pi \cdots \pi$ 作用.

关键词 四核配合物; 铜配合物; 晶体结构; 己二酸; 柔性配体

A Novel Adipato-Bridged Dual U-Shaped Tetranuclear Cu(II) Complex: $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{adip})_{4/4}(\text{Hadip})_{4/2}](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

XIE, Qing-Fan^a CHEN, Yan-Min^{*a} HUANG, Miao-Ling^a LIN, Bi-Zhou^b

^a College of Chemistry and Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000

^b Institute of Materials Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou 362021

Abstract A novel tetranuclear copper(II) complex $[\text{Cu}_4(\text{Phen})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{adip})_{4/4}(\text{Hadip})_{4/2}](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (H_2adip = adipic acid) was isolated from the reaction of 1,10-phenanthroline (phen), adipic acid and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in water solution, and characterized by elemental analysis, IR, UV, TG and single-crystal X-ray diffraction analysis. The complex crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$ with $a=1.0146(2)$ nm, $b=1.0261(2)$ nm, $c=1.8285(4)$ nm, $\alpha=91.66(3)^\circ$, $\beta=92.19(3)^\circ$, $\gamma=112.76(3)^\circ$, $V=1.7520(6)$ nm³, $Z=1$, $D_c=1.639$ g/cm³, $\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{Cu}_4\text{N}_{12}\text{O}_{28}$, $M_r=1729.47$, $F(000)=886$ and $\mu=1.294$ mm⁻¹. The final R_1 and wR_2 are 0.0447 and 0.1141 for 5672 observed reflections with $I > 2\sigma(I)$, respectively. It was revealed that the adipic acid groups adopt two types (*syn-syn*) of binding modes, an adipate bridge and two coordinated protonated adipate (Hadip). The adipate bridge provides its four carboxylate O atoms to link two U-shaped subunits into a centrosymmetric dual U-shaped tetranuclear Cu(II) structure. Each U-shaped frame consists of two crystallographically distinct Cu(II) sites, in which each Cu(II) exhibits a distorted square pyramidal geometry with the basal plane completed by two N atoms from one phen, one O atom from the adipate bridge and the other from the Hadip ligand. While the apical O atom in one Cu(II) coordination sphere is from a coordinated water, that in the other Cu(II) sphere is from a nitrate anion. There are extensive hy-

* E-mail: cym360@sohu.com

Received March 31, 2008; revised April 30, 2008; accepted June 11, 2008.

福建省自然科学基金(No. Z0513017)资助项目.

drogen bonds and $\pi \cdots \pi$ interactions in the crystal structure.

Keywords tetranuclear complex; copper(II) complex; crystal structure; adipic acid; flexible ligand

铜是人体内含量仅次于铁和锌的微量元素,它存在于生物体内金属蛋白和金属酶的活性部位,铜配合物多变的配位结构和活化小分子的催化活性,使其在生物体内具有特殊的生物活性和催化作用.已发现许多与核酸有关的金属酶和金属蛋白的活性部位含有两个或两个以上的过渡金属配位结构单元^[1-3],因此多核金属配合物作为核酸模拟酶的研究引起了广泛的关注.多元羧酸因其多种灵活的键合方式和电子传递作用而广泛用于构筑在光、电、磁、催化、离子交换和生物活性等方面具有潜在应用前景的配位聚合物和多核配合物^[4-10],但与刚性配体相比,柔性配体研究得还比较少^[11-17],这类配体的骨架易于发生构象改变,在配位过程中有较大的变形性,并能够根据配位环境的变化采取多种构型.文献报导了己二酸构筑的一维^[14-16]、二维^[16]和三维^[17]结构的铜配位聚合物以及多核配合物^[18].我们以己二酸(H₂adip)为桥联配体、邻菲罗啉(Phen)为第二配体,合成了一种新奇的双U形四核多元混配型铜配合物,其中己二酸分子新颖的配位形式在已有的报道中较为罕见.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯. C, H, N 元素分析使用德国 Elmentar Vario EL 元素分析仪;金属含量用 EDTA 滴定法测定;摩尔电导用 DDS-307A 型电导仪测定;热分析使用德国塞驰 STA 409 PC 型综合热分析仪(升温速率为

10 °C/min, 测试范围 20~900 °C; N₂ 气氛下测定);红外光谱使用美国 Nicolet 公司 Avater-360 型 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片, 摄谱范围 400~4000 cm⁻¹);紫外-可见光谱用日本岛津 UV-260 型紫外-可见分光光度计(以二甲亚砜 DMSO 为溶剂).

1.2 标题配合物的合成

将己二酸和邻菲罗啉预先溶解于蒸馏水,调节溶液 pH 值至 4~5,然后在搅拌下慢慢滴加 Cu(NO₃)₂ 水溶液,三者物质的量比为 3:2:2,加热至 70 °C 反应 90 min,过滤,滤液冷却静置,室温下自然挥发,一周后得到深蓝色菱形块状晶体,过滤,用无水乙醇洗涤,室温下真空干燥.

配合物难溶于水、甲醇、无水乙醇和乙腈,溶于 DMF 和 DMSO. 元素分析结果(%): Cu 14.81, C 45.78, H 3.90, N 9.67; 计算值(%)分别为: Cu 14.70, C 45.84, H 3.85, N 9.72.

1.3 配合物晶体结构的测定

选取大小为 0.40 mm×0.40 mm×0.30 mm 的单晶, 294(2) K 下于 Rigaku R-AXIS RAPID IP 型单晶衍射仪上,采用石墨单色化的 Mo K α ($\lambda=0.071069$ nm)辐射为光源,以 ω -2 θ 扫描方式,在 2.15°< θ <27.48°范围共收集 14562 个衍射点,其中 7461 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.0469$), 5672 个 [$I>2\sigma(I)$]可观察点用于结构分析.晶体结构采用 SHELXL-97 程序直接法解出^[19],对全部的非氢原子的坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the title complex

Empirical formula	C ₆₆ H ₆₆ Cu ₄ N ₁₂ O ₂₈	$D_c/(\text{cm}^{-3})$	1.639
Formula weight	1729.47	$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.294
T/K	294(2)	$F(000)$	886
λ/nm	0.071069	Crystal size/mm	0.40×0.40×0.30
Crystal system	Triclinic	Range of $\theta/(\text{°})$	2.15 to 27.48
Space group	$P\bar{1}$	Limiting indices	$-13 \leq h \leq 12, 0 \leq k \leq 13, -23 \leq l \leq 23$
a/nm	1.0146(2)	Reflections collected	14562
b/nm	1.0261(2)	Independent reflections	7461 [$R_{\text{int}}=0.0469$]
c/nm	1.8285(4)	Observed data	5672
$\alpha/(\text{°})$	91.66(3)	Parameters	552
$\beta/(\text{°})$	92.19(3)	Goodness-of-fit on F^2	0.984
$\gamma/(\text{°})$	112.76(3)	$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0447, 0.1141
V/nm^3	1.7520(6)	R_1, wR_2 (all data)	0.0675, 0.1286
Z	1	$(\Delta\rho)_{\text{max, min}}/(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	453, -657

修正. 有关晶体学数据见表 1.

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成与组成

介质的 pH 值直接影响着有机酸的质子化程度, 从而影响着多元脂肪酸的配位能力和配位方式. 弱酸性介质中有机酸质子化程度较高, 配位能力较弱, 质子化的羧基一般不会参加配位; pH > 6 时, 有机二元酸根配位能力较强, 通常以 -2 价的酸根 L^{2-} 形式配位. 我们在 pH = 4~5 的介质中, 研究了己二酸(H_2adip)与第二种有机配位体与金属的配合物, 首次合成了一种己二酸根和己二酸氢根混配的四核铜配合物 $[\text{Cu}_4(\text{Phen})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{adip})_{4/4}(\text{Hadip})_{4/2}](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 元素分析结果与晶体结构分析结果完全一致; 在二甲亚砜介质中配合物的摩尔电导为 $108 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.2 配合物的电子光谱

以 DMF 为溶剂测定了配合物的紫外-可见光谱, 在 274 和 295 nm 处出现了两个强吸收带, 它们分别属于 phen 配体内的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁和 $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$ 的 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁, 与 phen 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰(263 nm)相比, 红移 11 nm; 698 nm 处极弱的吸收带归属中心离子 Cu^{2+} 的 d-d 电子跃迁.

2.3 配合物的红外光谱

配合物的 IR(表 2)中出现了一个 ν_{COOH} (1701 cm^{-1}), 尽管强度与己二酸(1693 cm^{-1})相比减弱, 仍可说明配合物中存在 COOH 基团, 正与晶体结构分析表明配合物中

存在 -1 价的 Hadip(即 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-$)的结果一致. 羧酸根 COO^- 的反对称伸缩振动 ν_{as} 与对称伸缩振动 ν_{s} 分别位于 1577 和 1400 cm^{-1} , $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} = 177 \text{ cm}^{-1}$, 小于 200 cm^{-1} , 表明羧酸根以双齿与金属配位^[20]. 1620 , 1518 , 1421 , 849 和 721 cm^{-1} 归属 phen, 与游离的 phen 相比(1644 , 1616 , 1503 , 853 和 733 cm^{-1})发生了不同程度的位移, 表明邻菲罗啉参加配位; 新吸收峰 663 cm^{-1} ($\nu_{\text{Cu-N}}$)则可作为进一步证明的旁证.

在 1384 cm^{-1} 处的强吸收峰归属于游离的硝酸根 NO_3^- 产生的, 同时 IR 中出现了一组归属 NO_3^- 单齿配位^[21]的吸收峰 ν_1 (1450 cm^{-1})和 ν_4 (1317 cm^{-1}), 从而表明配合物中同时存在配位和未配位的两种类型硝酸根, 而这种情况在已报导的含硝酸根的配合物中比较少见. 3423 cm^{-1} 左右的宽吸收峰说明配合物中存在水分子.

2.4 配合物的热分析

配合物在 $30 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 受热分四阶段失重. 第一阶段 $75 \sim 178 \text{ }^\circ\text{C}$ 脱除 2 个结晶水和 2 个配位水, 失重 4.3%(理论失重 4.1%), 相应 DSC 曲线上出现两个小的吸热峰(98 和 $130 \text{ }^\circ\text{C}$); 第二阶段($178 \sim 249 \text{ }^\circ\text{C}$)失重 17.8%, 伴随强烈的放热效应($239 \text{ }^\circ\text{C}$), 此阶段为配合物骨架崩塌, 同时脱除硝酸根(脱除硝酸根理论失重 14.3%); 第三阶段($249 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$)与第二阶段严重重叠, 其失重与有机物分解和挥发有关; $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 后失重缓慢, 至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 时残余量为 19.7%, 因此可以推测残余物可能主要是 CuO (理论值为 18.4%).

2.5 晶体结构分析

标题配合物的部分键长和键角列于表 3 中.

表 2 配位体和配合物的红外光谱数据(KBr)
Table 2 The IR data of ligands and title complex

化合物	IR/ cm^{-1}
己二酸	3200~2500 (vs), 2962, 1693 (vs), 1278, 1192
己二酸二钠盐	3419 (vs), 2951, 2933, 2921, 2858, 1568 (vs), 1452 (vs), 1204
邻菲罗啉	3382 (vs), 3059, 1644, 1616, 1586, 1560, 1503, 1427, 853, 733
配合物	3423 (s), 3060, 2937, 1701 (m), 1620 (m), 1577 (vs), 1518 (m), 1450 (m), 1421 (s), 1400 (s), 1384 (vs), 1317 (s), 1250~1000 (w), 849, 721, 663, 431

表 3 配合物的主要键长(nm)和键角($^\circ$)
Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) of the complex

Cu(1)—O(1)	0.1942(2)	Cu(1)—O(3)	0.1967(2)	Cu(1)—N(2)	0.2002(2)
Cu(1)—N(1)	0.2017(2)	Cu(1)—O(7)	0.2203(3)	Cu(2)—O(4)	0.1940(2)
Cu(2)—O(2)	0.1962(2)	Cu(2)—N(3)	0.1993(2)	Cu(2)—N(4)	0.2020(3)
Cu(2)—O(8)	0.2248(3)	Cu(1)···Cu(2)	0.3082(2)		
O(1)—Cu(1)—O(3)	90.70(10)	O(1)—Cu(1)—N(2)	166.51(10)		
O(3)—Cu(1)—N(2)	94.73(11)	O(1)—Cu(1)—N(1)	90.84(10)		
O(3)—Cu(1)—N(1)	170.83(10)	N(2)—Cu(1)—N(1)	81.90(10)		

续表

O(1)—Cu(1)—O(7)	96.42(10)	O(3)—Cu(1)—O(7)	93.79(10)
N(2)—Cu(1)—O(7)	95.53(10)	N(1)—Cu(1)—O(7)	95.02(10)
O(4)—Cu(2)—O(2)	91.50(10)	O(4)—Cu(2)—N(3)	169.77(10)
O(2)—Cu(2)—N(3)	91.80(10)	O(4)—Cu(2)—N(4)	93.25(11)
O(2)—Cu(2)—N(4)	169.46(10)	N(3)—Cu(2)—N(4)	81.97(10)
O(4)—Cu(2)—O(8)	92.79(10)	O(2)—Cu(2)—O(8)	83.88(11)
N(3)—Cu(2)—O(8)	97.19(10)	N(4)—Cu(2)—O(8)	105.26(11)

配合物的分子结构由双 U 形的四核 Cu(II)单元、2 个硝酸根反荷离子和 2 个晶格水组成. 双 U 形四核单元 $[\text{Cu}_4(\text{Phen})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{adip})_4(\text{Hadip})_2]^{2+}$ 具有中心对称性, 其结构如图 1 所示. 它是通过 1 个 -2 价的己二酸根(adip)桥联两个 U 形双核亚单元构成, 同时每个 U 形双核亚单元中还包含 1 个未端质子化的 -1 价的己二酸氢根(Hadip). 也就是说, 每个 U 形双核亚单元包含 0.5 个 -2 价的己二酸根, 1 个己二酸氢根, 2 个邻菲咯啉(phen), 1 个配位 H_2O 分子, 1 个配位硝酸根和 2 个晶体学上不对称的 Cu(II)原子. 其中两个 Cu(II)原子都是五配位, 具有畸变的四方锥构型, 但配位环境并不相同. 相同之处是两个 Cu(II)原子配位单元中, 每个四方锥底平面均由己二酸根的羧基 COO^- 的 1 个 O 和另一个己二酸氢根的羧基 COO^- 的 1 个 O 原子及 1 个 phen 的 2 个 N 原子占据[Cu(1): O(1), O(3), N(1), N(2); Cu(2): O(2), O(4), N(3), N(4)]. 两个底面内对应的 Cu—O 和 Cu—N 键长相似, 分别为 0.1940(2) ~ 0.1967(2) nm 和 0.1993(2) ~ 0.2020(3) nm, 围绕 Cu(II)原子的相关键角总

和分别是 $358.17(10)^\circ$ [Cu(1)]与 $359.52(11)^\circ$ [Cu(2)]. 这些与付峰等^[5]报导的 $[\text{Cu}_4(\text{dhbd})_2(\text{dpphen})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_4\text{dhbd}=2,3$ -二羟基丁二酸, $\text{dpphen}=4,7$ -二苯基-1,10-邻菲咯啉)比较相近(但与之相比, 标题配合物则是另一种类型的双 U 形结构). 标题化合物两个 CuO_3N_2 四方锥的不同点是, Cu(1)配位单元中, 配位水分子的 O(7)原子占据锥顶位置[Cu(1)—O(7): 0.2203(3) nm], 而 Cu(2)单元中则是配位硝酸根的 O(8)原子占据锥顶位置[Cu(2)—O(8): 0.2248(3) nm], Cu—O 键长比配位聚合物 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH}_2)_2\text{L}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ 和 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH}_2)_2\text{L}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ ($\text{bpy}=2,2'$ -联吡啶; $\text{H}_2\text{L}=\text{丁二酸}$)^[22]中的键长(0.2519 ~ 0.2528 nm)短. O—Cu—Cu—O 轴上的原子不在一条直线上, 弯曲程度较大, 键角 O(7)—Cu(1)—Cu(2)和 Cu(1)—Cu(2)—O(8)分别为 $168.81(6)^\circ$ 和 $152.44(9)^\circ$. Cu(1)···Cu(2)之间的距离为 0.3082(1) nm, 与 $[\text{Cu}_4\text{L}_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{H}_2\text{L}=\text{丁二酸}$)^[22]中 Cu···Cu 距离相近. 在 U 形双核亚单元中, 两个 phen 间近于平

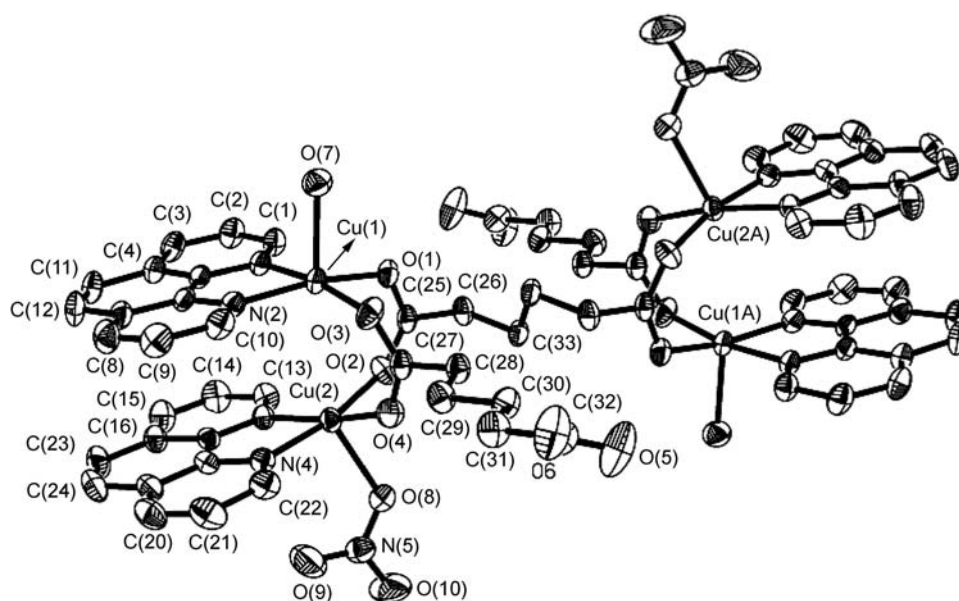


图 1 双 U 形四核单元 $[\text{Cu}_4(\text{Phen})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{adip})(\text{Hadip})_2]^{2+}$ 的分子结构图

Figure 1 ORTEP drawing of the dual U-shaped tetranuclear unit $[\text{Cu}_4(\text{Phen})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{adip})(\text{Hadip})_2]^{2+}$

表 4 配合物中的氢键

Table 4 Hydrogen bonds in complex

D—H...A	Symmetry operation	$d(\text{D—H})/\text{nm}$	$d(\text{H...A})/\text{nm}$	$d(\text{D...A})/\text{nm}$	$\angle\text{DHA}/(^{\circ})$
O(6)—H(36)...O(18) _水	$x, y+1, z$	0.082	0.186	0.2671(11)	170.9
O(6)—H(36)...O(15) _硝	$x, y+1, z$	0.082	0.197	0.2719(14)	151.0
O(7)—H(37A)...O(5)	$x+1, y, z$	0.082	0.195	0.2735(4)	160.8
O(7)—H(37B)...O(10)	$x+1, y+1, z$	0.086	0.213	0.2872(5)	144.7

行, 夹角为 $3.41(4)^{\circ}$, 分子内存在着较强的 $\pi \cdots \pi$ 相互作用, 两个 phen 平面距离为 $0.3685(2)$ nm.

与多数含 NO_3^- 配合物不同的是, 标题配合物中同时存在配位的和游离的两类 NO_3^- . 两类 NO_3^- 的 O—N—O 键角没有显著差别 ($117.5^{\circ} \sim 121.5^{\circ}$), 但是配位的 NO_3^- 中, N—O 键明显增长, 3 个 N—O 键长短不一差别较大 [N(5)—O: $0.1250(4)$, $0.1228(4)$, $0.1195(4)$ nm], 而游离 NO_3^- 中的 N—O 键长度相对均一 [N(6)—O: $0.1184(15)$, $0.1202(11)$, $0.1246(9)$ nm; N(7)—O: $0.1230(14)$, $0.1241(8)$, $0.1243(9)$ nm].

在多数配合物中己二酸一般采用单齿或双齿螯合的方式与金属配位^[15~18], 更容易形成配位聚合物, 而在标题配合物中己二酸则采用 $\mu\text{-OCO}$ 的两个 O 原子分别与两个 Cu 原子配位, 从而与 phen 共同构筑成 U 形双核亚单元结构, 类似的配位方式仅在丁二酸的配位聚合物 $\{[\text{Cu}_4\text{L}_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})\}_n$ ^[22] 中出现过, 但与之不同, 由于配位 H_2O 和 NO_3^- 占据四方锥顶位置, 阻断了配位聚合物的形成, 从而构成了有限的四核结构. 更为有趣的是, 四核单元中构筑 U 形双核亚单元的是两种形式的己二酸(即己二酸根和己二酸氢根), 其中己二酸根起桥联作用, 而己二酸氢根仅一端配位, 质子化的羧基未参加配位(这是形成有限的四核结构的另一重要原因), 其 C—O 键长存在显著差异 [C(32)—O(5), $0.1196(4)$; C(32)—O(6), $0.1309(4)$ nm], 键角 O(6)—C(32)—C(31)为 $112.4(3)^{\circ}$; 配位后的羧基 OCO^- 的 C—O 键长基本均等 [C(25)—O(1), $0.1257(4)$; C(25)—O(2), $0.1251(4)$; C(27)—O(3), $0.1251(4)$; C(27)—O(4), $0.1256(4)$ nm], 键角 O(3)—C(27)—O(4) 和 O(2)—C(25)—O(1)分别为 $125.3(3)^{\circ}$ 和 $125.8(3)^{\circ}$.

质子化的羧基与游离的硝酸根离子和晶格水之间, 配位水与质子化的羧基和配位的硝酸根之间, 存在广泛的氢键作用. 其中, 相邻的四核单元通过配位水 H_2O 分子 [O(7)] 与配位 NO_3^- 根 [O(10)] 的氢键作用 (O(7)—H(37B)...O(10): 键长 $0.2872(5)$ nm, 键角 144.7°) 形成超分子一维链(图 2); 超分子链之间则通过配位 H_2O 与己二酸氢根的质子化羧基的氢键作用 (O(7)—H(37A)...O(5): 键长 $0.2735(4)$ nm, 键角 160.8°) 沿 (110) 面形成二维超分子网络. 晶格水 [O(18)] 和游离的硝酸根

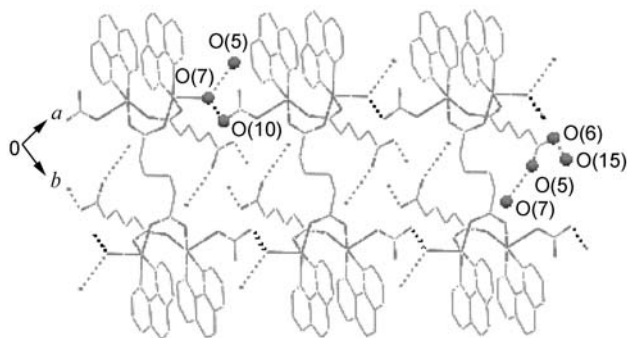


图 2 配合物中的一维超分子链结构

Figure 2 1D supramolecular chain structure of the complex

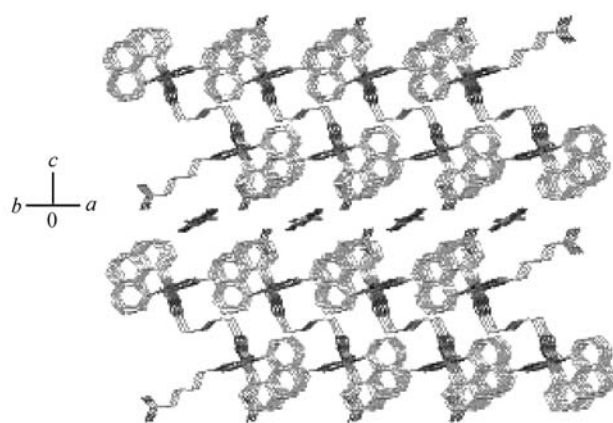


图 3 标题配合物的分子堆积图

Figure 3 Packing diagram of the title complex

离子 [O(15)] 则填充于层间(图 3), 并与质子化羧基的羟基 [O(6)] 形成氢键作用, 氢键键长分别为 $0.2671(11)$ [O(6)—H(36)...O(18)] 和 $0.2719(14)$ nm [O(6)—H(36)...O(15)].

References

- Holm, R. H. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 217.
- Zhang, S.-C.; Shao, Y.; Tu, C.; Dai, C. H.; Guo, Z. J. *Chinese J. Inorg. Chem.* **2004**, *20*, 1159 (in Chinese). (张寿春, 邵颖, 涂超, 戴春晖, 郭子建, 无机化学学报, **2004**, *20*, 1159.)
- Wilcox, D. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2435.
- Shi, X.; Fang, Q.-R.; Wu, G.; Tian, G.; Zhu, G.-S.; Ye, L.;

- Wang, C.-L.; Zhang, Z.-D.; Qiu, S.-L. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 863 (in Chinese).
(石鑫, 方千荣, 吴刚, 田歌, 朱广山, 叶玲, 王春雷, 张震东, 裘式纶, 化学学报, **2003**, *61*, 863.)
- 5 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.)
- 6 Sun, D.-F.; Cao, R.; Liang, Y.-C.; Shi, Q.; Su, W.-P.; Hong, M.-C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2335.
- 7 Blake, A. J.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Li, W. S.; Withersby, M. A.; Schroder, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117.
- 8 Lin, W.; Wang, Z.; Ma, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11249.
- 9 Kahn, O.; Martinez, C. J. *Science* **1998**, *279*, 44.
- 10 Ye, B.-H.; Tong, M.-L.; Chen, X.-M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 545.
- 11 He, J.-R.; Wang, Y.-L.; Bi, W.-H.; Cao, R. *Chinese J. Inorg. Chem.* **2006**, *22*, 1380 (in Chinese).
(何锦润, 王玉玲, 毕文华, 曹荣, 无机化学学报, **2006**, *22*, 1380.)
- 12 Kuang, Y.-F.; Li, C.-H.; Yang, Y.-Q.; Li, W. *Chinese J. Inorg. Chem.* **2007**, *23*, 541 (in Chinese).
(匡云飞, 李昶红, 杨颖群, 李薇, 无机化学学报, **2007**, *23*, 541.)
- 13 Li, J.-R.; Zheng, Y.; Xie, Y.-B.; Chen, W.; Zhang, R.-H.; Bu, X.-H. *Proceedings of Fifth Chinese Coordination Chemistry Conference, Guangzhou*, **2005**, p. 54 (in Chinese).
(李建荣, 郑艳, 谢亚勃, 陈巍, 张若桦, 卜显和, 全国第五届配位化学学术讨论会论文集, 广州, **2005**, p. 54.)
- 14 Setifi, F.; Bouchama, A.; Sala-Pala, J.; Jean-Yves, S.; Triki, S. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3269
- 15 Zheng, Y.-Q.; Liu, W.-H.; Lin, J.-L.; Gu, L.-Y. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 829.
- 16 Bakalbassis, E. G.; Korabik, M.; Michailides, A.; Mrozinski, J.; Raptopoulou, C.; Skoulika, S.; Terzis, A.; Tsaousis, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 850.
- 17 Hu, R.-F.; Kang, Y.; Zhang, J.; Li, Z.-J.; Qin, Y.-Y.; Yao, Y.-G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 3053.
- 18 Jiang, X.-J.; Zhao, X.-J.; Du, M. *Journal of Tianjin Normal University (Nat. Sci. Ed.)* **2006**, *26*, 1 (in Chinese).
(姜秀娟, 赵小军, 杜淼, 天津师范大学学报(自然科学版), **2006**, *26*, 1.)
- 19 Sheldrick, G. M. *SHELX, Version 5.1, A System for Structure Solution and Refinement*, Bruker-Axis, Madison, WI, **1997**.
- 20 Deacon, G. B.; Philips, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227.
- 21 Cutis, N. F.; Cutis, Y. M. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 804.
- 22 Debajyoti, G.; Tapas, K. M.; Golam, M.; Saugata, S.; Lu, T.-H.; Joan, R.; Ennio, Z.; Nirmalendu, R. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 1687.

(A0803315 DING, W. F.)