

配位聚合物[Cu(NIPH)(bpy)]的合成、结构及性质

叶俊伟 张萍 叶开其 叶玲 王悦* 杨光第*

(吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室, 长春 130012. * 联系人, E-mail: yuewang@jlu.edu.cn)

摘要 在水热条件下(120 °C), 醋酸铜, 2, 2'-联吡啶(bpy)与 5-硝基间苯二甲酸(H₂NIPH)反应 72 h, 得到配位聚合物[Cu(NIPH)(bpy)](1). 单晶 X 射线衍射分析表明, 配位聚合物 1 具有类螺旋形链结构, 链间通过弱共价键、氢键和 π - π 相互作用形成三维网络结构. 晶体属于单斜晶系, $P2(1)/c$ 空间群, $a = 0.95510(19)$ nm, $b = 1.2592(3)$ nm, $c = 1.3737(3)$ nm, $\beta = 95.13(3)^\circ$, $V = 1.6455(6)$ nm³, $Z = 4$, $M_r = 428.84$, $D_c = 1.731$ Mg/m³, $Z = 4$, $R = 0.0297$, $wR_2 = 0.0979$. 热重分析表明, 配位聚合物 1 具有良好的热稳定性. 另外该配位聚合物显示了较强的反铁磁行为.

关键词 超分子 配位聚合物 螺旋形链 铜 晶体结构

近年来, 金属-有机配位聚合物作为一种新型的分子功能材料, 凭借其丰富的拓扑结构及其在磁性、催化、超导和光电材料等诸多方面潜在的应用价值受到了人们的极大关注^[1-4]. 尤其是利用共价键、氢键、 π - π 相互作用和其他弱相互作用自组装超分子聚合物是当今的热点研究领域^[5-8]. 在报道的众多金属-有机骨架中, 有机多羧酸配体已经被广泛应用构筑一维、二维和三维配位聚合物, 如对苯二甲酸, 均苯三甲酸和均苯四甲酸等^[9-11]. 同时具有氨基、羟基和硝基等多种功能性取代基团的多羧酸配体和金属离子为结构骨架所形成的无机-有机杂化材料也陆续被报道^[12,13]. 如 5-硝基间苯二甲酸(H₂NIPH)就是一种性能良好的配体, 它的两个羧酸基团可以通过配位键与金属中心配合, 硝基基团可以作为氢键受体形成强氢键, 从而组装丰富的超分子网络结构. 目前利用 5-硝基间苯二甲酸构筑的配位聚合物主要有: $\{[Zn(nip)(py)(H_2O)](H_2O)\}_n$, $\{[Zn(nip)(4,4'-bpy)_{0.5}(H_2O)_2](H_2O)\}_n$, $[Cd_6(\mu_3-OH)_4(\mu_2-OH)_2(OH)_2(nip)_4(4,4'-bpy)_3] \cdot 3H_2O$, $[Cd(bpe)_{1.5}(NO_2-BDC)] \cdot 0.25H_2O$, $[Cd(bpp)(NO_2-BDC)(H_2O)] \cdot 0.25H_2O$, $[Zn_3(\mu_3-OH)_2(nip)_2][Zn_2(nip)_2(4,4'-bpy)_3] \cdot (OH)_2$, $\{[Co(dpe)(NO_2-BDC)]\} \cdot 0.5(dpe)_n \cdot nH_2O$ 等^[14-17]. 本文报道在水热条件下, 通过醋酸铜, 2, 2'-联吡啶(bpy)与 H₂NIPH 反应合成新颖的铜配位聚合物[Cu(NIPH)(bpy)](1). 该配位聚合物具有一维单螺旋形聚合链, 聚合链通过弱共价键, 氢键和 π - π 相互作用形成三维网络结构.

1 实验

1.1 试剂与仪器

5-硝基间苯二甲酸(H₂NIPH), 2, 2'-联吡啶(bpy)

从 Acros 公司购买. 其他化学试剂从天津天泰化学试剂有限公司购买.

Perkin-Elmer 2400 元素分析仪; Perkin-Elmer Optima 3300 DV ICP 分析仪; Siemens D5005X 射线衍射仪; Nicolet Impact-410 型红外光谱仪(KBr 压片, 400~4000 cm⁻¹); Rigaku RAXIS-RAPID X 射线衍射仪; Perkin-Elmer TGA 7 热重分析仪; Quantum Design MPMS-7 SQUID 磁力计.

1.2 配位聚合物 1 的合成

将 0.1 g(0.5 mmol) Cu(CH₃COO)₂·H₂O, 0.105 g(0.5 mmol) H₂NIPH, 0.078 g(0.5 mmol) bpy 和 10 mL H₂O 混合, 搅拌 30 min, 然后将反应混合物置于内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 放入 120 °C 烘箱内, 在自生压力条件下反应 72 h 后逐渐冷却到室温, 经过滤、去离子水洗涤后于室温下晾干, 得到蓝色块状晶体, 产率 62%(以元素铜计). C₁₈H₁₁N₃O₆Cu 的元素分析结果(计算值): C 50.55% (50.41%), H 2.48% (2.59%), N 9.91% (9.80%). 红外光谱(KBr 压片, cm⁻¹): 1642(vs), 1529(s), 1443(s), 1340(vs), 1302(vs), 1174(m), 1075(m), 1019(m), 925(w), 777(vs), 723(vs), 654(w), 553(w).

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.63 mm × 0.29 mm × 0.21 mm 的晶体, 用 Rigaku RAXIS-RAPID 单晶 X 射线衍射仪, 以石墨为单色器, 采用 MoK α ($\lambda = 0.071073$ nm) 靶, 测试温度为 (293 ± 2) K, 以 ω 扫描方式收集衍射数据, 全部强度数据进行了 L_p 因子和经验吸收校正, 单晶结构用直接法获得(SHELXS-97 Sheldrick, 1990), 用全矩阵最小二乘法精修结构(SHELXL-97 Sheldrick,

1997), 铜原子首先被确定, 其他非氢原子在不同的傅里叶图上找到, 氢原子通过理论加氢确定. 晶体学数据见表 1, 选择的键长和键角见表 2.

表 1 配位聚合物 1 的晶体学参数

参数	性质	参数	性质
分子式	$C_{18}H_{11}CuN_3O_6$	Z	4
分子量	428.84	密度/ $Mg \cdot m^{-3}$	1.731
晶系	单斜	$F(000)$	868
空间群	$P2_1/c$	$R(int)$	0.0383
a/nm	0.95510(19)	GoF	1.066
b/nm	1.2592(3)	最后 R_1	0.0297
c/nm	1.3737(3)	最后 wR_2	0.0979
$\beta(^{\circ})$	95.13(3)	所有数据 R_1	0.0453
V/nm^3	1.6455(6)	所有数据 wR_2	0.1162

表 2 配位聚合物 1 中选择的键长和键角^{a)}

键长/nm		键长/nm	
Cu-O(1)	0.1917(18)	Cu-N(2)	0.2004(18)
Cu-O(3) ^{#1}	0.1953(16)	Cu-N(3)	0.2018(2)
Cu-O(3) ^{#2}	0.2610(19)		
键角/(°)		键角/(°)	
O(1)-Cu-O(3) ^{#1}	98.55(7)	O(1)-Cu-N(2)	91.28(7)
N(2)-Cu-N(3)	80.23(7)	O(3) ^{#1} -Cu-N(2)	170.17(7)
O(1)-Cu-O(3) ^{#2}	92.40(7)	O(1)-Cu-N(3)	169.10(8)
O(3)-Cu-O(3) ^{#2}	89.68(6)	O(3) ^{#1} -Cu-N(3)	90.01(7)
N(2)-Cu-O(3) ^{#2}	89.90(6)	N(3)-Cu-O(3) ^{#2}	94.39(7)

a) 产生等效原子的对称操作 #1: $x, -y+1/2, z-1/2$; #2: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$

2 结果和讨论

2.1 晶体结构

X射线晶体学研究发现, 在配位聚合物 1 中, Cu 原子由一个bpy配体的 2 个氮原子和 2 个NIPH配体的 2 个羧基氧原子配位, Cu-N2, Cu-N3, Cu-O1, Cu-O3A 的键长分别为 0.2004(18), 0.2018(2), 0.19173(18)和 0.19538(16) nm(见图 1). 此外, Cu原子和另外一个 NIPH配体的羧基氧原子有弱的配位键相互作用, Cu-O3AA的键长是 0.2610(19) nm, 类似的相互作用在其他的化合物中也有发现, 如, $[Cu_2(ipO)-(4,4'-bpy)](Cu-O$ 的键长是 0.2594 nm); $Cu(pyta)_2 \cdot (H_2O) \cdot 0.5H_2O$ (Cu-O的键长是 0.2723 nm); $[Cu_2-(2,2-bpy)_3(3,5-PDC)]_2(ClO_4)_4 \cdot 2(H_2O)$ (Cu-O的键长是 0.2522 和 0.2724 nm)^[18-20].

在配位聚合物 1 中, 配体NIPH采取 μ_2 -桥联模式与两个Cu原子配位, 从而形成了类螺旋形的聚合链(见图 2), 3 个Cu原子和两个NIPH为一个链周期, 通过NIPH桥联的相邻两个Cu原子间距离是 0.9205 nm.

需要关注的是, 在芳香螯合配体作为辅助配体的条件下, 选择适当的柔性或者V形双齿有机配体, 可以构筑功能性单螺旋形的聚合链^[21]. 在配位聚合物 1 的聚合链内, bpy配体的两个N原子占据铜的两个配位点, 每个bpy起到终端配体作用, 其中Cu—N键长(0.2004(18)和 0.2018(2) nm)与报道的bpy-Cu化合物是一致的^[22,23]. 这些bpy作为装饰物交替排在链的两侧.

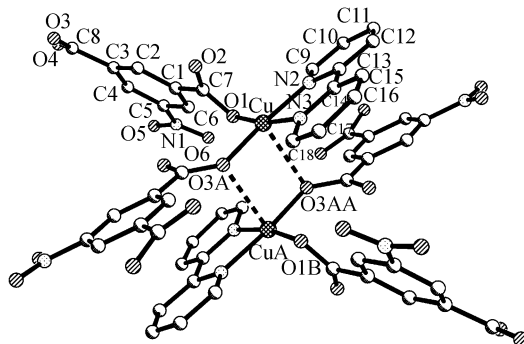


图 1 配位聚合物 1 的分子结构图
比较长的 Cu—O 键用虚线表示

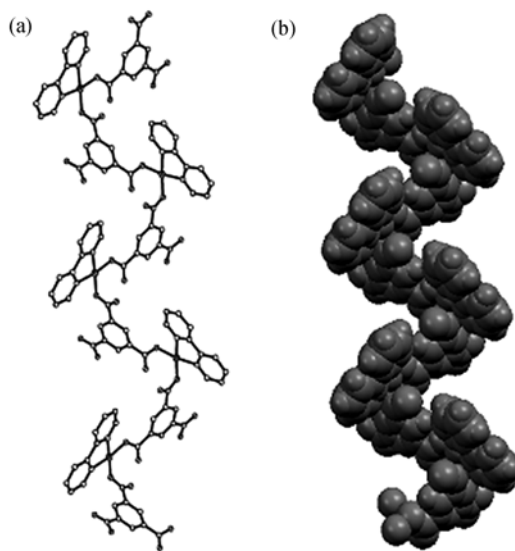


图 2 不同表示方法的一维螺旋形聚合链结构

如图 3 所示, 相邻的链通过弱的 Cu—O 相互作用形成了一个二维层状结构, 在层内存在两个氢键相互作用[C(17)···O(6) 距离是 0.3441(4) nm, C(17)—H(17)···O(6)的角度是 140(3) $^{\circ}$; C(10)···O(4) 距离是 0.3182(4) nm, C(10)—H(10)···O(4)的角度是 122(2) $^{\circ}$]. 硝基作为氢键的受体形成 C—H···O 氢键[C(15)···O(2)

距离是 0.3209 nm, C(15)—H(15)⋯O(2) 的角度是 129°; C(16)⋯O(5)距离是 0.3271 nm, C(16)—H(16)⋯O(5)的角度是 149°; C(11)⋯O(5)距离是 0.3322nm, C(11)—H(11)⋯O(5)的角度是 146°; C(12)⋯O(6)的距离是 0.3299 nm, C(12)—H(12)⋯O(6) 的角度是 142°]. 二维层状结构通过这样的氢键作用形成三维的网络结构(见图 4). 此外, 在相邻的 bpy 和 NIPH 芳香环间存在较强的 π - π 相互作用, 芳香环面面之间的距离在 0.3654 nm 左右.

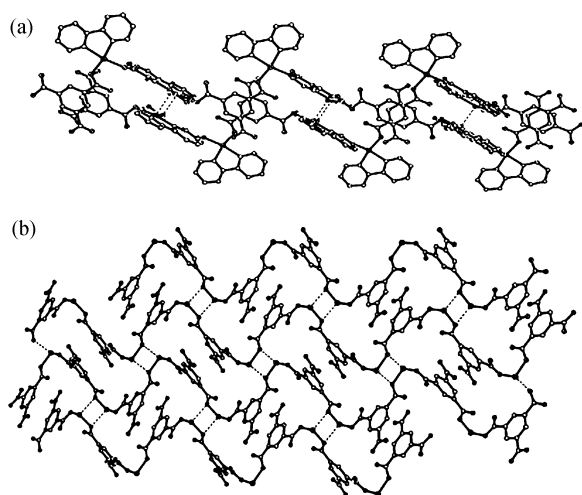


图3 通过弱的 Cu—O 相互作用形成的二维层状结构
(a) 沿着 b 轴方向, (b) 沿着 a 轴方向

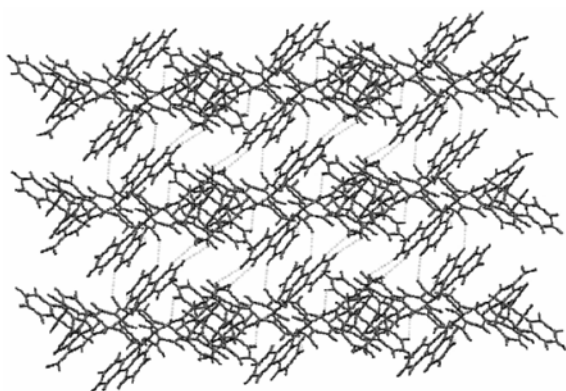


图4 配合物 1 中氢键作用形成的三维结构

2.2 热重和磁学性质

配位聚合物 1 在常温下几乎不溶解于常见的溶剂, 如水、甲醇、乙醇、丙酮、氯仿和硝基苯等. 它的热重分析表明化合物在 284 以前没有失去重量, 在 284 到 316 之间失去 48.63% 的重量, 基本符合失

去 NIPH 配体(理论计算值为 48.76%), 接下来失去 bpy 配体, 最后残留的物质为原重量的 18.96% 是铜的氧化物(CuO), 这样的重量与理论计算值 18.60% 有较好的符合, 见图 5.

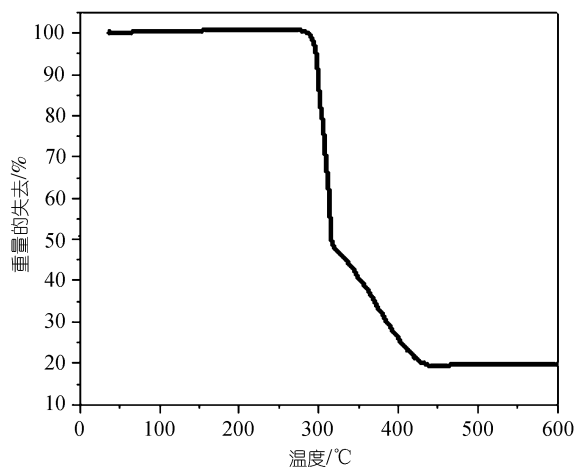


图5 配合物 1 的热重分析曲线

配位聚合物 1 的磁化系数在 5000 Oe 下, 在 4~300 K 温度区间内测量. 图 6 是化合物的 χ_m 和 $\chi_m T$ 对 T 的曲线. 从图中可以看出, 在 300 K, $\chi_m T$ 的值为 $1.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这个值略低于四面体 Cu() ($S = 1/2$, $g = 2.00$) 的自旋值 ($1.50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). $\chi_m T$ 随温度不断降低而降低, 当温度降到 11 K 时, $\chi_m T$ 的值为 $0.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这个值基本符合单核铜的自旋值 ($0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2.00$). 这是一个典型的反铁磁行为. 对照配合物的晶体结构, 这种在高温区 $\chi_m T$ 迅速降低的磁行为可以认为是通过 μ_2 -羧基氧原子联接双核 Cu (Cu—Cu 距离为 0.3269 nm) 的反铁磁相互作用; 在低温区 $\chi_m T$ 迅速降低的磁行为可以归属

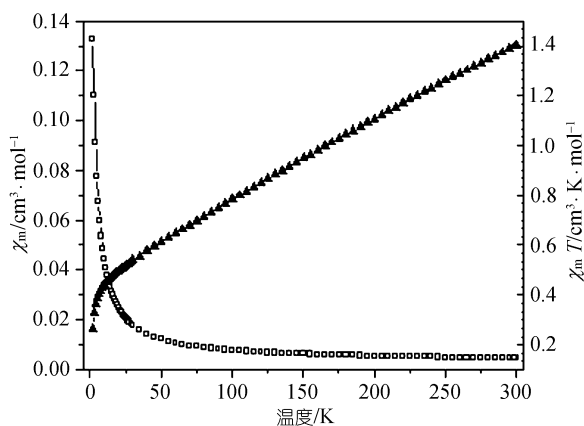


图6 配合物 1 的 χ_m 和 $\chi_m T$ 对温度的变化曲线

为通过 μ_2 -NIPH桥联的Cu-O-C-O-Cu的反铁磁超交换作用(Cu...Cu的距离是 0.8442 和 0.9205 nm), 这样的磁行为与报道的Cu化合物是很相似的^[24].

3 结论

在水热条件下, 通过醋酸铜, 2,2'-联吡啶(bpy)与 5-硝基间苯二甲酸(H_2 NIPH)反应得到一个新颖的配位聚合物[Cu(NIPH)(bpy)]. 配合物具有螺旋形的聚合链结构, 聚合链通过弱共价键, 氢键和 π - π 相互作用形成三维网络结构. 热重分析表明该配位聚合物可以作为高热稳定性和抗溶材料. 化合物的合成和结构也帮助我们掌握多羧酸和芳香二齿配体在构筑超分子网络过程中的作用, 同时也为设计合成固体材料提供较好的策略.

致谢 本工作为国家重点基础研究发展规划(批准号: 2002CB613401)和国家自然科学基金(批准号: 50225313, 50520130316, 50573030)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Rao C N R, Natarajan S, Vaidyanathan R. Metal carboxylates with open architectures. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(12): 1466~1496 [DOI]
- 2 Moulton B, Zaworotko M J. From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. *Chem Rev*, 2001, 101(6): 1629~1658 [DOI]
- 3 Li H, Eddaoudi M, Yaghi O M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 1999, 402(6759): 276~279 [DOI]
- 4 Hargman P J, Hargman D, Zubieta J. Organic-inorganic hybrid Materials: from simple Coordination Polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(18): 2638~2684 [DOI]
- 5 Yaghi O M, Li H, Davis C, et al. Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids. *Acc Chem Res*, 1998, 31(8): 474~484 [DOI]
- 6 Humphrey S M, Mole R A, Wood P T, et al. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of novel Mn(II) and Zn(II) materials with thiolato-carboxylate donor ligand frameworks. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2004, 11: 1670~1678
- 7 徐吉庆, 储德清, 唐敖庆, 等. 有机多羧酸为桥联配体的过渡金属配位聚合物化学—[Fe(μ_4 -bta) $_{0.5}$ (phen)(OH)] $_n$ 的合成与结构表征. *中国科学, B 辑*, 2003, 33(5): 434~440
- 8 叶开其, 吴英, 王悦, 等. 基于 1,2-二(2-吡啶甲酰胺基)苯铜形成的配位聚合物网络晶体. *科学通报*, 2004, 49(20): 2053~2056
- 9 Lo S M F, Chui S S-Y, Williams I D, et al. Solvothermal synthesis of a stable coordination polymer with copper(II)-copper(II) dimer units: [Cu $_4$ {1,4-C $_6$ H $_4$ (COO) $_2$ } $_3$ (4,4-bipy) $_2$] $_n$. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(26): 6293~6294 [DOI]
- 10 Zarracino R G, Quinones J R, Hopfl H T. Self-assembly of dialkyltin(II) moieties and aromatic dicarboxylates to complexes with a polymeric or a discrete trinuclear macrocyclic structure in the solid state and a mixture of fast interchanging cyclooligomeric structures in solution. *Inorg Chem*, 2003, 42(12): 3835~3845 [DOI]
- 11 Murugavel R, Krishnamurthy D, Sathiyendiran M. Anionic metal-organic and cationic organic layer alternation in the coordination polymers [{M(BTEC)(OH) $_2$ }] $_4$ {C $_4$ H $_{12}$ N $_2$ } $_4$ H $_2$ O] $_n$. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2002, 1: 34~39 [DOI]
- 12 Sun D F, Cao R, Sun Y, et al. Syntheses and structures of two novel copper complexes constructed from unusual planar tetra-copper(II) SBUs. *Chem Comm*, 2003, 13: 1528~1529 [DOI]
- 13 Tao J, Yin X, Jiang Y B, et al. A three-dimensional (3,4)-connected network of 6 3 8 topology containing hexagonal channels constructed from cadmium(II) and 5-aminoisophthalate. *Inorg Chem Commun*, 2003, 6(9): 1171~1174 [DOI]
- 14 Tao J, Yin X, Wei Z B, et al. Hydrothermal syntheses, crystal structures and photoluminescent properties of three metal-cluster based coordination polymers containing mixed organic ligands. *Eur J Inorg Chem*, 2004, 1: 125~133 [DOI]
- 15 Luo J H, Hong M C, Wang R, et al. A novel bilayer cobalt(II)-organic framework with nanoscale channels accommodating large organic molecules. *Inorg Chem*, 2003, 42(15): 4486~4488
- 16 Luo J H, Hong M C, Wang R, et al. Synthesis, crystal structure and fluorescence of two novel mixed-ligand cadmium coordination polymers with different structural motifs. *Eur J Inorg Chem*, 2003, 14: 2705~2710 [DOI]
- 17 Abourahma H, Moulton B, Zaworotko M J, et al. Supramolecular isomerism in coordination compounds: nanoscale molecular hexagons and chains. *J A Chem Soc*, 2002, 124(34): 9990~9991 [DOI]
- 18 Tao J, Zhang Y, Chen X M. A mixed-valence copper coordination polymer generated by hydrothermal metal/ligand redox reactions. *Chem Comm*, 2002, 12: 1342~1343 [DOI]
- 19 Du M, Zhao X J, Wang Y. Crystal engineering of a versatile building block toward the design of novel inorganic-organic coordination architectures. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2004, 14: 2065~2072
- 20 Yao J C, Huang W, Gou S H, et al. A novel tetranuclear copper(II) complex with 3,5-pyridinedicarboxylate bridges. *Polyhedron*, 2004, 23(7): 1169~1173 [DOI]
- 21 Chen X M, Liu G F. Double-stranded helices and molecular zipers assembled from single-stranded coordination polymers directed by supramolecular interactions. *Chem Eur J*, 2002, 8(20): 4811~4817 [DOI]
- 22 Mao H Y, Shen X Q, Zhang H Y, et al. Novel hydrogen-bonded and p-p interaction networks generated from the reaction of copper(II) chloride hydrates with heterocyclic diimines (2,2-bipyridine, 1,10-phenanthroline) and bidentate diamine (ethylenediamine). *Polyhedron*, 2004, 23(11): 1961~1967 [DOI]
- 23 Lu J, Shen E H, Wang E B, et al. A novel three-dimensional network constructed from tetramolybdate clusters linked via two types of copper complex fragments: synthesis, characterization, and magnetic behavior of [{Cu(II)(2,2-bpy)}]{Cu(II)(IN) $_2$ }{Mo $_4$ O $_{12}$ (OH) $_2$ }. *Inorg Chem*, 2003, 42(22): 6956~6958 [DOI]
- 24 García-Teran J P, Castillo O, Luque A, et al. An unusual 3D coordination polymer based on bridging interactions of the nucleobase adenine. *Inorg Chem*, 2004, 43(15): 4549~4551 [DOI]

(2005-09-29 收稿, 2006-02-17 接受)