

# 二维配位聚合物[ $\text{Cu}(\text{ox})(4,4'\text{-bpy})$ ] $_n$ 的水热合成与结构表征

任红<sup>1</sup>, 徐家宁<sup>2</sup>, 于连香<sup>2</sup>, 叶俊伟<sup>3</sup>, 毕明辉<sup>1</sup>, 张萍<sup>2</sup>, 宋天佑<sup>1</sup>

(1. 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 2. 化学学院,  
3. 超分子化学与材料教育部重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 采用水热方法合成出一种新型配位聚合物[ $\text{Cu}(\text{ox})(4,4'\text{-bpy})$ ] $_n$  ( $\text{ox}$  = 草酸根离子,  $4,4'\text{-bpy}$  =  $4,4'$ -联吡啶), 并通过 X 射线单晶结构分析、元素分析以及红外光谱测定对该化合物进行了表征. 结果表明, 标题化合物属于单斜晶系,  $Cm$  空间群, 晶胞参数  $a = 1.1921(7)$  nm,  $b = 1.153(7)$  nm,  $c = 0.5155(4)$  nm,  $\beta = 113.38(3)^\circ$ ,  $V = 0.6291(7)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . 该化合物是一个由  $\{\text{Cu}(\text{ox})\}_n$  链通过桥联配体  $4,4'\text{-bpy}$  垂直相连并具有矩形格子结构的二维层状配位聚合物, 层与层之间交错排列, 通过  $\text{C}_{4,4'\text{-bpy}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{ox}}$  层间氢键作用, 进一步扩展成三维超分子网络结构.

**关键词** 水热合成;  $\text{Cu}(\text{II})$  配位聚合物; 混合配体; 层状结构; 超分子网络

**中图分类号** O614.121

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2007)06-1014-04

配位聚合物由于结构的多样性和在催化、化学吸附、磁性和电子导体等方面的功能特性, 近年来已受到研究人员的广泛关注<sup>[1]</sup>. 在配位聚合物的合成研究中, 配体是影响结构特征的决定性因素之一. 配体的给体基团性质、配体的齿数、配体点间的间距、配体点间的连接基团以及配体异构等诸多因素都可能对配位聚合物的最终结构产生影响<sup>[2]</sup>. 目前, 以有机羧酸和有机胺为配体的配位聚合物报道日益增多<sup>[3~5]</sup>. 在以草酸和  $4,4'$ -联吡啶为有机配体的合成体系中, 单独以草酸或  $4,4'$ -联吡啶为配体的研究较多<sup>[6,7]</sup>, 但由草酸和  $4,4'$ -联吡啶共同构筑的配位聚合物的研究报道还比较少<sup>[8~11]</sup>.

本文采用水热方法, 在 2-咪喃甲酸和  $4,4'$ -联吡啶混合配体体系中, 合成了一个具有矩形格子结构的二维层状配位聚合物[ $\text{Cu}(\text{ox})(4,4'\text{-bpy})$ ] $_n$  ( $\text{ox}$  = 草酸根离子,  $4,4'\text{-bpy}$  =  $4,4'$ -联吡啶). 在化合物中,  $\text{Cu}$  原子与 4 个氧原子和 2 个氮原子  $\{\text{CuO}_4\text{N}_2\}$  以六配位近似标准八面体的形式存在. 其中处于平面位置上的 4 个氧原子由  $\text{ox}$  提供, 处于轴向位置上的 2 个氮原子则来自  $4,4'\text{-bpy}$ . 化合物层与层之间通过  $\text{ox}$  和  $4,4'\text{-bpy}$  分子间氢键作用进一步连接成三维超分子结构.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝酸铜[ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , A. R. 级], 2-咪喃甲酸(C. P. 级),  $4,4'$ -联吡啶( $4,4'\text{-bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , C. P. 级), 水为蒸馏水.

Perkin-Elmer 2400LS 型元素分析仪; Nicolet Impact-410 型红外光谱仪, KBr 压片, 波数范围为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ; Rigaku R-AXIS RAPID IP X 射线单晶衍射仪.

### 1.2 实验过程

依次称取 0.022 g 2-咪喃甲酸、0.200 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和 0.032 g  $4,4'\text{-bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加入到 6 mL 蒸馏水中, 搅拌 60 min. 反应原料的化学计量比为:  $n(2\text{-咪喃甲酸}) : n[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] : n(4,4'\text{-bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$

收稿日期: 2006-10-28.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50573030)资助.

联系人简介: 张萍(1964 年出生), 女, 博士, 副教授, 从事无机化学研究. E-mail: zhangping@jlu.edu.cn

宋天佑(1948 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事无机化学研究. E-mail: inorg@jlu.edu.cn

$2\text{H}_2\text{O}:n(\text{H}_2\text{O})=1.2:5.1:1:2052$ . 将反应混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中(填充度约为30%),于120℃烘箱内静止放置70h后取出,逐渐冷却至室温.产物经过滤和去离子水洗涤,于室温下干燥,得到浅蓝色块状晶体.

### 1.3 晶体结构测定

在 Rigaku R-AXIS RAPID IP X 射线单晶衍射仪上,于 293 K 下使用经石墨单色化的  $\text{Mo } K\alpha$  射线 ( $\lambda=0.071073 \text{ nm}$ ),以  $\omega$  扫描方式收集单晶的衍射数据.在  $3.65^\circ \leq \theta \leq 29.54^\circ$  范围内共收集到 2984 个衍射点,其中 1437 个独立衍射数据用于晶体结构解析.晶体结构的解析和精修利用 SHELXTL-97 程序完成.全部非氢原子利用直接法确定,非氢原子坐标和各向异性温度因子均采用全矩阵最小二乘法修正.最后的一致性因子为  $R_1=0.0370$ ,  $wR_2=0.1081$ .

标题化合物属于单斜晶系,  $C_m$  空间群,晶体学参数  $a=1.1921(7) \text{ nm}$ ,  $b=1.153(7) \text{ nm}$ ,  $c=0.5155(4) \text{ nm}$ ,  $\beta=113.38(3)^\circ$ ,  $V=0.6291(7) \text{ nm}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\text{GOF}=1.008$  (CSD-number 277586).

## 2 结果与讨论

### 2.1 化合物的组成分析

标题化合物的元素分析(%)如下: C 45.79, H 2.86, N 9.37, 与计算值(%, C 46.83, H 2.62, N 9.10)基本一致.

### 2.2 化合物的红外光谱

红外光谱分析结果表明,标题化合物在  $3068$ ,  $2922$  和  $2854 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属为 C—H 键的振动,在  $1612 \text{ cm}^{-1}$  处强吸收峰归属为草酸根离子中 C=O 双键的弯曲振动,而在  $1307 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰则对应于苯环上 C—N 键的伸缩振动.此外,标题化合物的红外光谱在  $492 \text{ cm}^{-1}$  处存在吸收峰,表明结构中存在 Cu—O 键.值得注意的是,在  $749 \sim 930 \text{ cm}^{-1}$  间并没有出现咪唑环的振动吸收带<sup>[12]</sup>,表明在标题化合物中不存在咪唑环,这与单晶解析结果相吻合.

### 2.3 晶体结构描述

标题化合物的结构高度对称,中心原子 Cu 为六配位(见图1).其中,每个 Cu 原子分别与 2 个 ox 中的 4 个 O 原子以及 2 个 4,4'-bpy 中的 2 个 N 原子配位. Cu—O 键长在  $0.1943(10) \sim 0.2182(9) \text{ nm}$  之间, Cu—N 键长为  $0.2032(2) \text{ nm}$ ,键长数据与文献[13,14]报道的 Cu—O 和 Cu—N 键长相吻合. Cu 原子与配位的 O 原子和 N 原子的键角在  $82.3(3)^\circ \sim 179.1(5)^\circ$  之间,说明 Cu 原子与 N 和 O 原子配位形成了扭曲的八面体结构<sup>[3]</sup>.

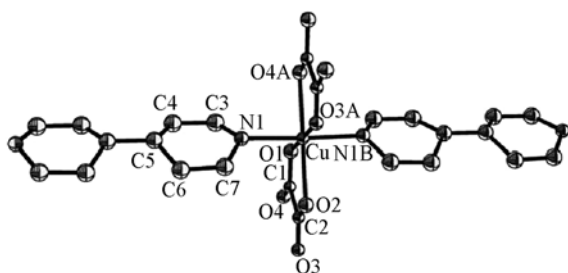


Fig. 1 Coordination around the Cu in the title compound (ellipsoids at 50% probability)

The H atoms are omitted for clarity.

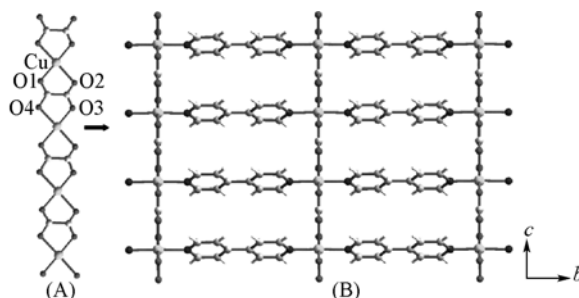
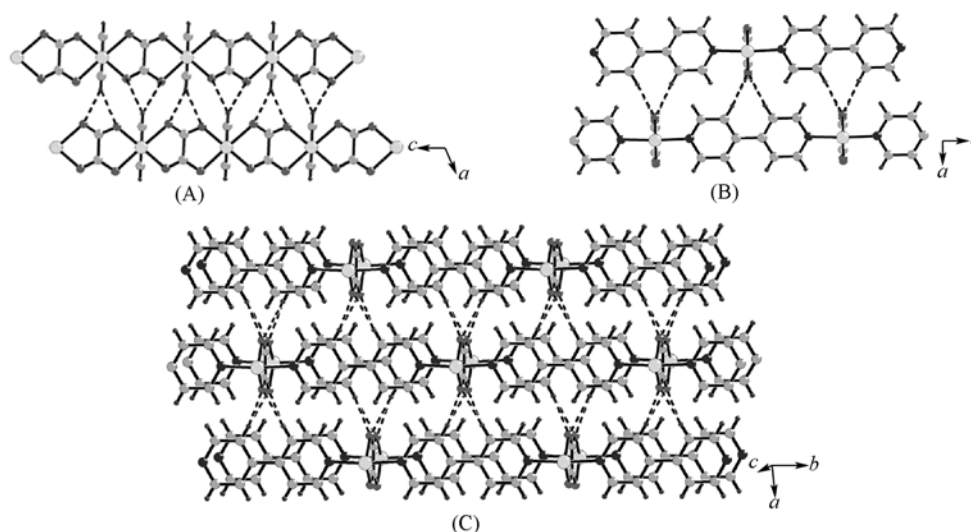


Fig. 2  $\{\text{Cu}(\text{ox})\}_n$  chain of the title compound along  $[001]$  direction (A) and a 2D layered network formed from the  $\{\text{Cu}(\text{ox})\}_n$  chains linked by 4,4'-bpy (B)

在标题化合物中, ox 和 4,4'-bpy 均起到桥连配体的作用.中心原子 Cu 与 ox 通过双齿螯合的方式连接,沿 $[001]$ 方向形成了一个无限延伸的线性 $\{\text{Cu}(\text{ox})\}_n$ 链.这些金属链通过 4,4'-bpy 垂直连接,在  $bc$  面上形成了一个二维层状结构.在层内,每 4 个 Cu 原子作为顶点,2 个 ox 和 2 个 4,4'-bpy 配体作为棱边构成一个矩形格子,格子边长分别为  $0.516 \text{ nm}$ (通过 ox 相连)和  $1.115 \text{ nm}$ (通过 4,4'-bpy 相连),相邻的矩形格子共边连接(图2)形成层状结构.相邻层间以交错方式沿 $[100]$ 方向排列(图3).



**Fig. 3**  $\{\text{Cu}(\text{ox})\}_n$  chains connected by C—H $\cdots$ O hydrogen bonds in [101] planes(A), the —Cu—bpy—Cu— chains linked together through C—H $\cdots$ O hydrogen bonding in [110] planes (B) and the interlayer hydrogen bonds linking the staggered layers into a 3D supermolecular structure(C)

Hydrogen bonds are represented by broken lines.

标题化合物中存在 C—H $\cdots$ O 氢键. 氢键给予体来自于 4,4'-bpy 的 C—H 基团, 氢键接受体来自于 ox 的所有 O 原子, 相应的 C $\cdots$ O 距离处于 0.3316(7) ~ 0.3537(9) nm 范围内(表 1).  $\{\text{Cu}(\text{ox})\}_n$  链[图 3(A)] 和 —Cu—bpy—Cu— 链[图 3(B)] 通过 C<sub>4,4'-bpy</sub>—H $\cdots$ O<sub>ox</sub> 氢键连接, 形成一个三维超分子网络结构[图 3(C)].

**Table 1** Hydrogen bonds of the title compound

D—H $\cdots$ A*	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$\angle\text{DHA}/(^{\circ})$
C(4)—H(4A) $\cdots$ O(2)#1	0.255	0.3432(9)	157.7
C(4)—H(4A) $\cdots$ O(3)#1	0.267	0.3537(9)	155.6
C(6)—H(6A) $\cdots$ O(4)#2	0.246	0.3316(7)	153.9
C(6)—H(6A) $\cdots$ O(1)#2	0.252	0.3384(8)	154.9

\* Symmetry codes; #1.  $x+1/2, y+1/2, z+1$ ; #2.  $x-1/2, y+1/2, z$ .

在已报道的含 4,4'-bpy 和 ox 混合配体的配位聚合物中, 仅有一例以 Cu 为中心原子的二维层状化合物, 其分子式为  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-ox})_3(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ <sup>[11]</sup>. 在该化合物中, 4,4'-bpy 以桥连配体和终端配体两种配位方式与 Cu 原子配位, 该化合物最终形成了波浪形层状结构. 而在本文报道的标题化合物中, 4,4'-bpy 仅作为桥连配体与 Cu 原子配位, 连接  $\{\text{Cu}(\text{ox})\}_n$  链, 形成了一个具有矩形格子结构的二维层状配位聚合物.

在本文报道的标题化合物中, 草酸配体由反应原料 2-咪喃甲酸在水热条件下原位生成. 有机配体在水热条件下发生原位反应, 生成新配体并与金属离子配位, 形成新颖结构配位聚合物的研究已见报道<sup>[15-17]</sup>. 在实验中, 我们以等量的草酸代替 2-咪喃甲酸, 在相同合成条件下并没有获得标题化合物, 说明 2-咪喃甲酸在合成过程中起着关键作用. 本文在水热条件下, 通过原位反应合成了一个新型配位聚合物, 为原位反应提供了新的例证.

## 参 考 文 献

- [1] Ye B. H., Tong M. L., Chen X. M. . *Coord. Chem. Rev.* [J], 2005, **249**: 545—565
- [2] HONG Mao-Chun(洪茂椿), CHEN Rong(陈荣), LIANG Wen-Ping(梁文平). *Inorganic Chemistry of 21st Century(21 世纪的无机化学)* [M], Beijing: Science Press, 2005: 4—23
- [3] FANG Qian-Rong(方千荣), ZHU Guang-Shan(朱广山), XIN Ming-Hong(辛明红), *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2004, **25**(8): 1425—1427

- [ 4 ] LIU Chong-Bo(刘崇波), XIANG Li(向 丽), LI Xin-Xin(李新新), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(12): 2256—2259
- [ 5 ] He Jiang-Hua(何江华), YU Ji-Hong(于吉红), LI Guang-Hua(李光华), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(11): 1994—1997
- [ 6 ] Rao C. N. R., Natarajan S., Vaidhyanathan R.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2004, **43**: 1466—1496
- [ 7 ] Hargman P. J., Hargman D., Zubieta J.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1999, **38**: 2638—2684
- [ 8 ] Lu J. Y., Lawandy M. A., Li J.. Inorg. Chem. [J], 1999, **38**: 2695—2704
- [ 9 ] Zheng L. M., Fang X., Li K. H., *et al.*. J. Chem. Soc., Dalton Trans. [J], 1999, **14**: 2311—2316
- [ 10 ] Hao N., Shen E. H., Li Y. G.. J. Molecular Structure [J], 2004, **691**: 273—277
- [ 11 ] Castillo O., Alonso J., Garcia-Couceiro U., *et al.*. Inorg. Chem. Commun. [J], 2003, **6**: 803—806
- [ 12 ] YANG Zong-Lu(杨宗璐), CHEN Chang-Lin(陈长林), YU Kai-Bei(郁开北). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1996, **17**(9): 1408—1411
- [ 13 ] LI Chuan-Bi(李传碧), XU Ji-Qing(徐吉庆), ZHANG Li-Juan(张丽娟), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2003, **24**(5): 785—787
- [ 14 ] Decurtins S., Schmalle H. W., Schneuwly P., *et al.*. Inorg. Chem. [J], 1995, **34**: 5501—5506
- [ 15 ] Zhang X. M.. Coord. Chem. Rev. [J], 2005, **249**: 1201—1219
- [ 16 ] Li X., Cao R., Sun D. F., *et al.*. Inorg. Chem. Commun. [J], 2003, **6**: 815—818
- [ 17 ] Wu C. D., Lu C. Z., Zhuang H. H., *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2002, **41**: 5636—5637

## Hydrothermal Synthesis and Structure Characterization of a 2D Coordination Polymer $[\text{Cu}(\text{ox})(4,4'\text{-bpy})]_n$

REN Hong<sup>1</sup>, XU Jia-Ning<sup>2</sup>, YU Lian-Xiang<sup>2</sup>, YE Jun-Wei<sup>3</sup>,  
BI Ming-Hui<sup>1</sup>, ZHANG Ping<sup>2\*</sup>, SONG Tian-You<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, 2. College of Chemistry,  
3. Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials of Ministry of Education, Jilin University,  
Changchun 130012, China)

**Abstract** A new polymer  $[\text{Cu}(\text{ox})(4,4'\text{-bpy})]_n$  (**1**) ( $\text{ox} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $4,4'\text{-bpy} = 4,4'\text{-bipyridine}$ ) was hydrothermally synthesized and characterized *via* elemental analyses, IR spectrum and single crystal X-ray diffraction. The polymer crystallizes in a monoclinic system, space group  $Cm$ ,  $a = 1.1921(7)$  nm,  $b = 1.153(7)$  nm,  $c = 0.5155(4)$  nm,  $\beta = 113.38(3)^\circ$ ,  $V = 0.6291(7)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Cu atom in the title compound is in an octahedral geometry with four O atoms from two bis-chelating oxalate ligands in equatorial plane and two N atoms from the  $4,4'\text{-bpy}$  ligands in the axial position. The crystal structure possesses infinite  $\{\text{Cu}(\text{ox})\}_n$  chains connected with each other by the bridging  $4,4'\text{-bpy}$  ligands in a perpendicular manner, leading to a 2D layered network with rectangular grids. The layers stacking in a staggered fashion are further assembled by  $\text{C}_{4,4'\text{-bpy}}\text{H}\cdots\text{O}_{\text{ox}}$  hydrogen bonds and lead to a 3D supramolecular architecture.

**Keywords** Hydrothermal synthesis; Copper(II) coordination polymer; Mixed-ligand; Layered structure; Supramolecular architecture

(Ed.: M, G)