

两个金属铜配位聚合物 $\text{Cu}_3(2,2'\text{-bipy})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{II})(4,4'\text{-bipy})_{1.5}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)$ 混合溶剂热合成及结构与性能研究

高路¹, 李光华¹, 毕明辉¹, 胡亚微^{1,2}, 刘晓敏¹, 施展¹, 冯守华¹

(1. 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012;
2. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘要 在中温混合溶剂热条件下合成了两个金属铜配位聚合物 $\text{Cu}_3(2,2'\text{-bipy})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{II})(4,4'\text{-bipy})_{1.5}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)$ (bipy = 联吡啶, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ = 1,3-间苯二甲酸), 并对其进行了单晶结构解析及相关性能表征. 配合物 $\text{Cu}_3(2,2'\text{-bipy})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2$ (**1**) 晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a = 1.03314(4)$ nm, $b = 1.08350(3)$ nm, $c = 1.15826(4)$ nm, $\alpha = 83.104(2)^\circ$, $\beta = 84.609(2)^\circ$, $\gamma = 66.125(2)^\circ$, $Z = 1$. 配合物 $\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{II})(4,4'\text{-bipy})_{1.5}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)$ (**2**) 晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a = 1.06979(3)$ nm, $b = 1.09209(3)$ nm, $c = 1.47887(3)$ nm, $\alpha = 91.795(2)^\circ$, $\beta = 93.2460(10)^\circ$, $\gamma = 118.6170(10)^\circ$, $Z = 2$. 通过使用不同的有机碱配体(2,2'-联吡啶和4,4'-联吡啶), 并调节不同有机碱配体的用量, 得到了结构不同的两个目标晶体产物相. 产物均可稳定到 300 °C.

关键词 铜配位聚合物; 混合溶剂热反应; 晶体结构

中图分类号 O614.121

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)09-1691-05

金属有机配位聚合物由于其丰富的网络拓扑结构以及在光、电、磁及催化等方面的潜在应用价值而成为无机化学研究领域中的热点课题, 并得到了迅猛发展^[1~5]. 由于有机碱配体 2,2'-联吡啶及 4,4'-联吡啶分子具有较强的配位能力及适宜的分子形状及尺寸, 其在合成配位聚合物研究领域发挥了重要作用, 目前利用上述两种有机碱配体已合成了大量具有不同结构特点的金属有机配位聚合物^[6~14]. 同时, 1,3-间苯二甲酸 (Benzene-1,3-dicarboxylic acid, H_2BDC) 是比较常用的有机羧酸类配体, 以金属离子与 1,3-间苯二甲酸为骨架结构所形成的配位聚合物已有较多报道^[15~18]. 但是由有机碱配体 2,2'-联吡啶、4,4'-联吡啶分子与 1,3-间苯二甲酸共同构筑的配位聚合物的研究报道还较少. 本文采用混合溶剂热方法在 2,2'-联吡啶与 1,3-间苯二甲酸及 4,4'-联吡啶与 1,3-间苯二甲酸混合配体体系中通过调变有机碱用量合成了两个金属铜配位聚合物 $\text{Cu}_3(2,2'\text{-bipy})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2$ (**1**) 和 $\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{II})(4,4'\text{-bipy})_{1.5}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)$ (**2**), 并对其进行了单晶结构解析及相关性能研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯.

Perkin-Elmer 2400 元素分析仪; Perkin-Elmer Optima 3300DV ICP 分析仪; Nicolet Impact-401 型红

收稿日期: 2009-01-22.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20631010, 20671040, 20601010)资助.

联系人简介: 施展, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事无机材料化学研究. E-mail: zshi@mail.jlu.edu.cn

冯守华, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 从事无机合成化学研究. E-mail: shfeng@mail.jlu.edu.cn

外光谱仪(KBr 压片), 测量范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; Siemens Smart CCD 1K X 射线单晶衍射仪; Quantum Design MPMS-7 SQUID 超导量子干涉仪; NETZSCH STA 449C 热重分析仪, 空气气氛, 升温速度为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.2 实验过程

将 H_2BDC (0.083 g, 0.5 mmol), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.200 g, 1 mmol), 2,2'-bipy (0.156 g, 1 mmol), H_2O (3 mL, 166.7 mmol) 和异丙醇 (2 mL, 26.1 mmol) 在室温下充分混合搅拌, 将形成的悬浊液转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 放入 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中晶化 5 d, 室温冷却后得到的化合物 **1** 为蓝色晶体, 经去离子水洗涤, 室温干燥. 产物的元素分析实测值(% , 理论值): C 53.70(53.75), H 2.96(2.93), Cu 16.51(16.54), N 4.87(4.82). 主要的红外吸收峰($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3436(s), 3076(w), 2759(w), 2359(m), 1983(m), 1674(s), 1625(s), 1559(s), 1518(s), 1470(m), 1445(s), 1388(s), 1266(s), 1152(m), 1054(m), 907(w), 825(w), 785(s), 727(s), 556(m), 458(s).

将 H_2BDC (0.083 g, 0.5 mmol), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.200 g, 1 mmol), 4,4'-bpy $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.096 g, 0.5 mmol), H_2O (3 mL, 166.7 mmol) 和异丙醇 (2 mL, 26.1 mmol) 在室温下充分混合搅拌形成悬浊液, 将此悬浊液转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 放入 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中晶化 5 d, 室温冷却后得到化合物 **2** 的绿色晶体, 经去离子水洗涤, 室温干燥. 产物元素分析实测值(% , 理论值): C 53.81(53.84), H 2.99(3.04), Cu 16.58(16.54), N 6.14(6.09). 主要的红外吸收峰($\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3436(s), 2921(w), 1625(s), 1575(w), 1486(w), 1404(s), 1218(w), 1109(w), 818(m), 688(m), 629(w).

1.3 晶体结构测定

配合物 **1** 和 **2** 的单晶 X 射线衍射数据采用 Siemens SMART CCD 1K 衍射仪测定. 采用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$), 以 ω 扫描方式收集数据. 在 $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下进行测定. 使用 SAINT-5.0^[19] 程序进行数据还原, SHELXTL-97^[20] 程序进行结构解析. 利用直接法确定金属原子位置, 然后用差值函数法和最小二乘法求出全部非氢原子坐标, 理论加氢, 最后用最小二乘法对结构进行修正.

配合物 **1** 属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a = 1.03314(4) \text{ nm}$, $b = 1.08350(3) \text{ nm}$, $c = 1.15826(4) \text{ nm}$, $\alpha = 83.104(2)^\circ$, $\beta = 84.609(2)^\circ$, $\gamma = 66.125(2)^\circ$, $Z = 1$, 最后的一致性因子 $[I > 2\sigma(I)] R_1 = 0.0283$, $wR_2 = 0.0738$.

配合物 **2** 属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a = 1.06979(3) \text{ nm}$, $b = 1.09209(3) \text{ nm}$, $c = 1.47887(3) \text{ nm}$, $\alpha = 91.795(2)^\circ$, $\beta = 93.2460(10)^\circ$, $\gamma = 118.6170(10)^\circ$, $Z = 2$, 最后的一致性因子 $[I > 2\sigma(I)] R_1 = 0.0384$, $wR_2 = 0.1024$.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构解析

单晶结构分析表明, 配合物 **1** 具有一维链状结构(图 1). 单元结构中有两种配位环境的 Cu 离子, Cu1 采用四配位的平面结构, 来自于 4 个不同 1,3-间苯二甲酸根的羧基氧原子占据了平面的 4 个顶点. 4 个 1,3-间苯二甲酸根位于两个相互垂直的平面中, 形成的 Cu—O 键长分别为 $0.19184 \text{ nm}(\times 2)$ 和 $0.20102 \text{ nm}(\times 2)$. 键价计算表明 Cu1 的价态为 $1.86^{[21,22]}$, 这种铜的构型及键长与文献[23]报道的结果一致. 结合键价计算和电荷平衡确认 Cu1 离子的价态为 +2 价. Cu2 采用五配位的四角锥结构, 来自于 3 个不同 1,3-间苯二甲酸根的羧基氧原子以及同一个 2,2'-bipy 分子中的 2 个 N 原子占据了四角锥的 5 个顶点, 形成的 Cu—O 键长分别为 0.19388 , 0.19561 和 0.2383 nm , Cu—N 键长分别为 0.1998 和 0.2004 nm . Cu2 采用的是 +2 价 Cu 离子典型的配位方式.

在配合物 **1** 的结构中, 存在 HBDC^- 和 BDC^{2-} 两种类型的配体. 在 HBDC^- 中, 一个羧基是质子化的, 未与金属配位(和其它同类的 HBDC^- 形成氢键); 另一个羧基上的 2 个氧分别同 Cu1 和 Cu2 配位, 使得两个 Cu2 和一个 Cu1 形成一个 Cu 三核单元. BDC^{2-} 的 2 个羧基也采用两种不同的配位形式, 一个是单齿配体, 同一个 Cu2(II) 配位; 另一个是双齿配体, 桥联 Cu1(II) 和 Cu2(II). 这样, 通过 BDC^{2-} 的 2 个羧基连接三核 Cu 单元, 形成无限延伸的 Zigzag 链状结构(图 2). 由图 3 可以看出, 配合物 **1** 的

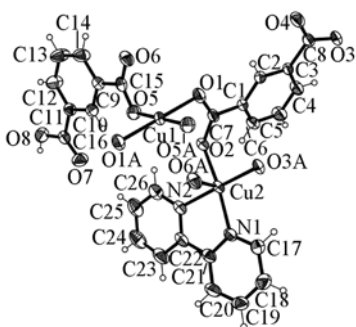


Fig. 1 Asymmetric unit of compound 1
50% thermal ellipsoids.

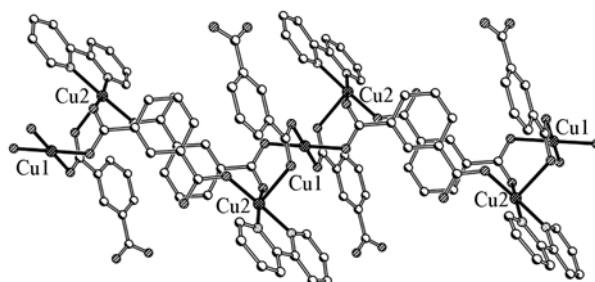


Fig. 2 View of the structure of the 1D Zigzag chain in compound 1
Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

链与链之间通过氢键连接成二维结构, 氢键键长为 0.2535 nm.

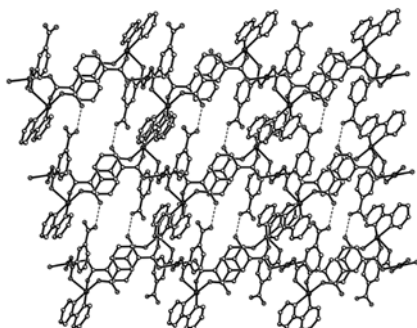


Fig. 3 View of the 2D supramolecular layer in compound 1

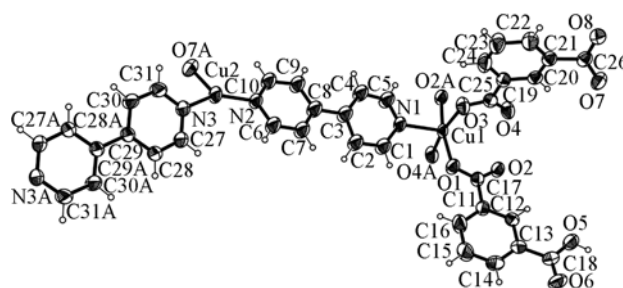


Fig. 4 Asymmetric unit of compound 2
50% thermal ellipsoids.

如图 4 所示, 配合物 2 中同样存在有两种配位环境的 Cu 离子. Cu1 采取五配位的四角锥结构, 来自于 4 个不同 1,3-间苯二甲酸根的羧基氧原子以及 4,4'-bipy 中的 1 个 N 原子占据了四角锥的 5 个顶点, 形成的 Cu—O 键长分别为 0.1959, 0.1961, 0.1969 和 0.1978 nm, Cu—N 键长为 0.2154 nm. Cu2 采用三配位构型, 分别来自于与 Cu1 相配位的 4,4'-bipy 中的另一个 N 原子、新的 4,4'-bipy 中的 1 个 N 原子以及 1,3-间苯二甲酸根羧基的 1 个氧原子, 并占据了三角形的 3 个顶点, 形成的 Cu—O 键长为 0.2163 nm, Cu—N 键长分别为 0.1926 和 0.1927 nm. Cu1 采用的是 +2 价 Cu 离子典型的五配位方式, 而 Cu2 采用的是 +1 价 Cu 离子的三配位方式. 同时考虑到电荷平衡, 可以认为 Cu1 为 +2 价, 而 Cu2 为 +1 价, 这种一价铜的构型以及键长与文献[23]报道的结果一致.

如图 5(A) 所示, 4 个来自于不同的 1,3-间苯二甲酸根的羧基与 2 个 Cu1 离子配位, 形成一种类似于桨轮的结构. 在这个桨轮结构中, 有 2 个相对 HBDC⁻ 的另一羧基并没有发生配位, 而是质子化的; 另外 2 个相对 BDC²⁻ 的另一羧基则与来自不同结构单元中的 Cu2(I) 发生配位, 并由此构成了二维网状结构. 这个二维网状结构可以看作是由六边形和四边形交替构成的. 由于 Cu2(I) 采用了三配位的构型, N2—Cu2—N3 键角为 148°, N2—Cu2—O7 键角为 106°, N3—Cu2—O7 键角为 103°. 同时,

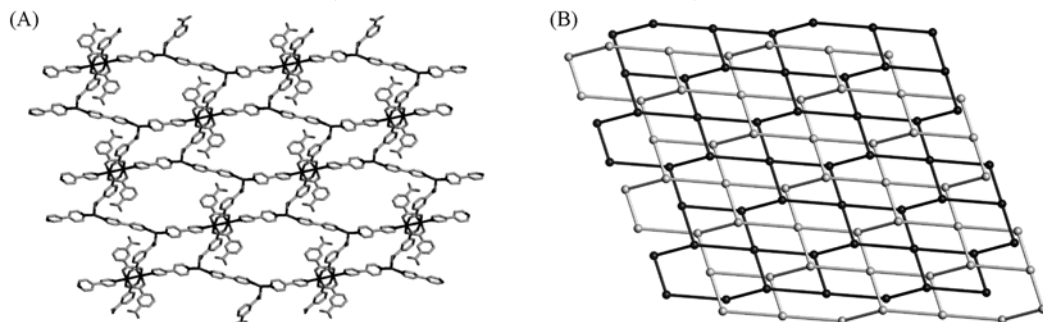


Fig. 5 View of the 2D layer in compound 2(A) and the two fold interpenetration of a double-layer(B)

1,3-间苯二甲酸根中的2个羧基也形成 120° 的键角. 因而, 化合物**2**形成了贯穿网络结构[图5(B)]. 化合物**2**中相邻的两组贯穿网络结构通过氢键作用连接起来, 这种氢键作用来自于未参与配位的1,3-BDC分子中的羧基.

2.2 热稳定性

在空气气氛下对两个标题产物进行了热性能测试, 热稳定性分析结果显示: 配合物**1**的失重分两步进行, 在 $200 \sim 360^\circ\text{C}$ 范围内失重56.5%, 差热曲线上有一对应的吸热峰; 在 $360 \sim 570^\circ\text{C}$ 范围内化合物**1**失重21.6%, 对应的差热曲线有一放热峰. 这两步失重是由于失去产物中的有机物造成的. 最终的氧化铜残渣重量为21.9%, 理论计算值为20.5%. 配合物**2**的失重也分两步进行, 在 $200 \sim 360^\circ\text{C}$ 范围内失重56.2%, 与此相对应的差热曲线有一吸热峰; 在 $360 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内失重19.6%, 对应的差热曲线有一放热峰. 这两步失重同样是由于失去产物中的有机物而造成的. 最终的氧化铜残渣重量为24.2%, 理论计算值为23.0%.

2.3 磁学性能

配合物**1**的变温磁化率曲线如图6(A)所示, 测试温度从4.0 K到299 K. 由图中可以看出, 配合物**1**的摩尔磁化率 χ_g 随温度降低不断增加, 配合物**1**表现为顺磁性质, 在很宽的温度范围内(50~299 K)符合居里-外斯定律 $[\chi_m = C_m / (T - \theta)]$, 由图中直线的斜率可求出居里常数 $C = 3.178 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. 在298 K, 将磁化率数据应用于公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi_m T)^{1/2}$, 得出 $\mu_{\text{eff}} = 1.86 \mu_B$, 与其理论数据 $\mu_{\text{theo}} = g[s(s+1)]^{1/2} = 1.86 \mu_B$ (其中 $g = 2.15$, $s = 1/2$)符合.

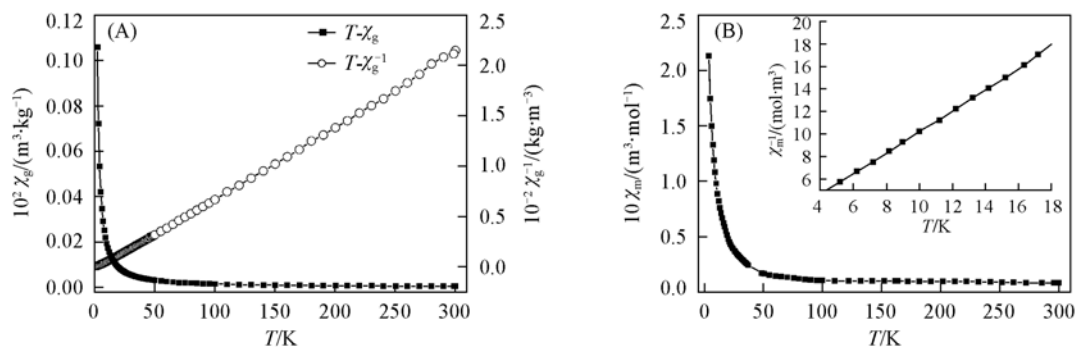


Fig. 6 Plots of the temperature dependence of χ_g and $1/\chi_g$ for compound **1** (A) and the temperature dependence of χ_m and $1/\chi_m$ for compound **2** (B)

配合物**2**的变温磁化率曲线如图6(B)所示, 可见, 测试温度从4.0 K到299 K, 摩尔磁化率 χ_m 随温度降低不断增加, 顺磁性质与配合物**1**类似.

参 考 文 献

- [1] Ferey G. Chem. Mater. [J], 2001, **13**(10): 3084—3098
- [2] Hagtman P. J., Hagrman D., Zubieta J. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1999, **38**(18): 2638—2684
- [3] Cheetham A. K., Ferey G., Loiseau T. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1999, **38**(22): 3268—3294
- [4] Eddaoudi M., Moler D. B., Li H., *et al.* Acc. Chem. Res. [J], 2001, **34**(4): 319—330
- [5] Shi Z., Li G. H., Zhang D., *et al.* Inorg. Chem. [J], 2003, **42**(7): 2357—2361
- [6] Zapf P. J., Haushalter R. C., Zubieta J. Chem. Commun. [J], 1997: 321—322
- [7] Halasyamani P. S., Drewitt M. J., O'Hare D. Chem. Commun. [J], 1997: 867—868
- [8] Shi Z., Feng S., Zhang L., *et al.* Chem. Mater. [J], 2000, **12**(10): 2930—2935
- [9] Chen V. Y., Lo F. T., Kao H. M., *et al.* Chem. Commun. [J], 2000: 1061—1062
- [10] Jiang Y. C., Lai Y. C., Wang S. L., *et al.* Inorg. Chem. [J], 2001, **40**(21): 5320—5321
- [11] Lii K. H., Huang Y. F. Inorg. Chem. [J], 1999, **38**(6): 1348—1350
- [12] Huang C. H., Huang L. H., Lii K. H. Inorg. Chem. [J], 2001, **40**(11): 2625—2627
- [13] REN Hong(任红), XU Jia-Ning(徐家宁), YU Lian-Xiang(于连香). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(6): 1014—1017

- [14] FANG Qian-Rong(方千荣), ZHU Guang-Shan(朱广山), DING Hong(丁红). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2004, **25**(12): 2218—2220
- [15] Gao L., Zhao B. J., Li G. H., *et al.*. Inorg. Chem. Commun. [J], 2003, **6**(9): 1249—1251
- [16] Eddaoudi M., Kim J., Wachter J. B., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**(18): 4368—4369
- [17] Vodak D. T., Braun M. E., Kim J., *et al.*. Chem. Commun. [J], 2001: 2534—2535
- [18] Hu M. L., Xu D. J., Cheng D. P. J. Coord. Chem. [J], 2002, **55**(1): 11—16
- [19] Madison W. I., SMART, SAINT, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc. [CP], 1996
- [20] SHELXTL, Version 5.1, Siemens Industrial Automation Inc. [CP], 1997
- [21] Brown I. D., Shannon R. D. Acta Crystallogr. [J], 1973, **A29**: 266—282
- [22] Brown I. D., Altermatt D. Acta Crystallogr. [J], 1985, **B41**: 244—247
- [23] Tao J., Zhang Y., Tong M. L., *et al.*. Chem. Commun. [J], 2002, (13): 1342—1343

Mixed Solvothermal Synthesis and Characterization of Two Copper Coordination Polymers: $\text{Cu}_3(2,2'\text{-bipy})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2$ and $\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{II})(4,4'\text{-bipy})_{1.5}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)$

GAO Lu¹, LI Guang-Hua¹, BI Ming-Hui¹, HU Ya-Wei^{1,2}, LIU Xiao-Min¹,
SHI Zhan^{1*}, FENG Shou-Hua^{1*}

(1. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;
2. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Two copper coordination polymers, $\text{Cu}_3(2,2'\text{-bipy})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2$ (**1**) and $\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{II})(4,4'\text{-bipy})_{1.5}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)$ were hydrothermally synthesized in mixed solvothermal and characterized by single crystal X-ray diffraction. $\text{Cu}_3(2,2'\text{-bipy})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2$ (**1**) crystallizes in a triclinic system with space group $P\bar{1}$ and cell parameters, $a = 1.03314(4)$ nm, $b = 1.08350(3)$ nm, $c = 1.15826(4)$ nm, $\alpha = 83.104(2)^\circ$, $\beta = 84.609(2)^\circ$, $\gamma = 66.125(2)^\circ$, and $Z = 1$. $\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{II}) \cdot (4,4'\text{-bipy})_{1.5}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)$ (**2**) crystallizes also in a triclinic system with space group $P\bar{1}$ and cell parameters, $a = 1.06979(3)$ nm, $b = 1.09209(3)$ nm, $c = 1.47887(3)$ nm, $\alpha = 91.795(2)^\circ$, $\beta = 93.2460(10)^\circ$, $\gamma = 118.6170(10)^\circ$, and $Z = 2$. Their syntheses were performed under the similar conditions from different organic alkali ligands 2,2'-bipy and 4,4'-bipy at different concentrations. These changes gave rise to the corresponding change in final crystal structure of products. Both compounds are thermally stable up to 300 °C.

Keywords Copper coordination polymer; Mixed solvothermal reaction; Crystal structure

(Ed.: M, G)