

配位聚合物 $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成、表征与性质

薛俊聪, 肖子敬

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用超声振荡反应与溶液挥发相结合的方法,合成了一类具有 3D 结构的新型超分子配位聚合物 $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($4,4'\text{-bpy}=4,4'\text{-联吡啶}$). 获得其单晶结构,并用 X-射线单晶衍射分析、元素分析、X-射线粉末衍射分析和循环伏安法对其进行表征. 研究表明:该配合物属于单斜晶系;空间群为 Cc ;晶胞参数为 $a=1.023\ 00(7)\ \text{nm}$, $b=1.988\ 8(1)\ \text{nm}$, $c=0.749\ 90(5)\ \text{nm}$, $\beta=100.403(7)^\circ$, $V=1.500\ 6(2)\ \text{nm}^3$, $Z=4$. 在标题化合物中,每个铜(II)离子由 2 个 $4,4'\text{-联吡啶}$ 的 2 个氮原子,1 个氢氧根的 1 个氧原子和 2 个水分子的 2 个氧原子配位,形成畸变的 CuN_2O_3 四角锥构型. 因每个 $4,4'\text{-联吡啶}$ 桥联 2 个铜(II)离子,故形成了一维链状结构,而相邻的一维链状结构,又通过分子间氢键和 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用,联结成 3D 超分子配位聚合物.

关键词: $\text{Cu}(\text{II})$; $4,4'\text{-联吡啶}$; 配位聚合物; 超分子; 晶体结构

中图分类号: O 641.4

文献标志码: A

20 世纪 70 年代末,法国化学家 Lehn 提出超分子化学的概念. 通过合理的设计,利用配位键和超分子作用力(分子间氢键和 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用等),组装出具有新颖的一维、二维、三维拓扑结构的配位聚合物材料^[1-2]. 该类材料在气体吸附、催化、磁性、光致发光、离子交换等领域具有潜在的应用价值^[3-7],铜是很重要的元素,因其具有较强的配位能力,丰富的物理、化学性质,故在配位化学领域一直受到关注^[8]. $4,4'\text{-bpy}$ 是一种十分重要的桥联配体,具有两个端基配位氮原子,且两个吡啶环能够旋转,所以经常被用于构筑金属有机配位聚合物的研究^[9]. 由 $4,4'\text{-bpy}$ ($4,4'\text{-联吡啶}$) 及其衍生物与金属铜离子配位构筑铜配位聚合物的研究多见报道^[10],而通过高氯酸根的氧原子与配位水分子之间形成氢键来构筑多维的配位聚合物却鲜见报道. 本文通过超声振荡反应与溶剂挥发法相结合,合成具有三维超分子孔道结构的配位聚合物 $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, 并对其进行了表征.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1) 试剂: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $4,4'\text{-bpy}$, 乙醇、水杨酸和氢氧化钠均为分析纯试剂(使用前未经进一步提纯). 2) 仪器: Agilent Technologies Xcalibur & Gemini 型单晶衍射仪; EURO EA3000 型元素分析仪; AXS D8-Advanced 型 X-射线粉末衍射仪; JS25/UP3200H 型超声波振荡器; PARSTAT 2273 电化学工作站.

1.2 配合物的合成

将 $0.036\ 8\ \text{g}$ ($0.1\ \text{mmol}$) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.016\ 0\ \text{g}$ ($0.1\ \text{mmol}$) $4,4'\text{-bpy}$ 和 $0.013\ 2\ \text{g}$ ($0.1\ \text{mmol}$) 水杨酸溶于 $5\ \text{mL}$ 乙醇和 $10\ \text{mL}$ 水的混合溶剂中. 在混合溶剂中滴加 $0.5\ \text{mL}$ 的 NaOH 溶液

收稿日期: 2015-01-24

通信作者: 肖子敬(1962-),男,教授,博士,主要从事无机材料化学的研究. E-mail: zijiao@163.com.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2013J01161)

($0.05 \text{ mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$), 室温下超声振荡 30 min 后, 自然冷却至室温, 过滤, 得浅蓝色清液. 常温下静置约一周后, 得蓝色柱状晶体, 按 Cu 计算, 产率为 37.6%. 元素分析结果(括号内为理论值)如下: C 的质量分数为 22.15%(22.21%); H 的质量分数 2.83%(2.88%); N 的质量分数为 4.79%(4.71%).

1.3 单晶结构测定

选择尺寸大小为 $0.36 \text{ mm} \times 0.19 \text{ mm} \times 0.13 \text{ mm}$ 的标题化合物蓝色透明单晶, 在 Agilent Technologies Xcalibur & Gemini 型单晶衍射仪上进行实验. 用 Mo K_{α} ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$) 射线和 ω 扫描方式, 采用 CrysAlisPro 软件作为单胞测定程序, 在 $3.28^{\circ} \leq \theta \leq 26.00^{\circ}$ 的范围内, 收集到化合物的 2 987 个独立衍射点 [$R(\text{int}) = 0.0247$], 其中有 2 798 个 $I \geq 2\sigma(I)$ 可观测点用于结构修正. 数据还原与吸收校正用 CrysAlisPro 软件; 晶体结构分析用 SHELXS-97 和 Olex2 软件; 晶体结构由直接法和差 Fourier 合成法解出; 单胞所属晶系和空间群由 Platon 子程序 Addsym SHELX 辅助验证, 其图形操作软件为 Diamond 软件. 对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正, 所有氢原子位置由理论计算或差值 Fourier 分析得到, 标题化合物最终的精修结果收敛于 $R = 0.0327$, $R_w = 0.0749$. 其中: 权重 $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0424P)^2 + 0.14P]^{-1}$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $S = 1.052$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0$. 差值 Fourier 图上的最大残余峰为 $394(-424) \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$. 标题化合物的晶体学数据, 如表 1 所示.

表 1 标题化合物的晶体学数据

Tab. 1 Crystal data and structural refinements for the title compound

参数	数据	参数	数据
晶系	monoclinic	特征数	2 987
空间群	Cc	观察数	2 583
a/nm	1.023 00(7)	R_{int}	0.024 4
b/nm	1.988 80(1)	R_1	0.032 7
c/nm	0.749 90(5)	GOF	1.052
$\alpha/(\text{°})$	90	Z	4
$\beta/(\text{°})$	100.403(7)	$(\Delta/\rho)_{\text{max}}, (\Delta/\rho)_{\text{min}}/\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$	394, -424
$\gamma/(\text{°})$	90	$D_c/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.683
h	$-12 \leq h \leq 12$	$\theta_{\text{max}}, \theta_{\text{min}}$	26.49, 3.28
k	$-24 \leq k \leq 24$	V/nm^{-3}	1.500 6(2)
l	$-9 \leq l \leq 9$	$F(000)$	836

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

标题化合物 $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的主要键长和键角, 如表 2 所示. 表 2 中: 对称码为 $x-1/2, y-1/2, z$. 标题化合物的重复单元由一个配合物阳离子 $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 和一个高氯酸根以及两个水分子组成, 其分子结构图, 如图 1 所示.

在配合物阳离子 $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 中, Cu(1) 的原子是由 2 个 4,4'-bpy 的 2 个氮原子(N(1)和 N(2a)), 1 个氢氧根的 1 个氧原子(O(1)), 及 2 个水分子的 2 个氧原子(O(1W)和 O(2W))配位而成, 形成了 CuN_2O_3 畸变四角锥配位构型, 其角度偏离参数 $\tau = 0.21$, 如图 2 所示. 图 2 中: N(1), N(2a), O(1), O(2W) 组成锥底的平面, 其最小二乘平面的平均偏差为 0.01005 nm ; Cu(1) 和 O(1W) 分别偏离锥底平面 $0.0098(2), 0.2307(5) \text{ nm}$; 在锥顶方向, Cu-O(1W) 的键长值为 $0.2211(3) \text{ nm}$. 由表 2 可知: Cu-N(1) 和 Cu-N(2a) 的键长分别为 $0.2034(3), 0.2067(3) \text{ nm}$, 处于文献[11]中相应键长($0.1999(5) \sim 0.2072(4) \text{ nm}$) 的范围内. 在每组平行的一维链结构中, 相邻的两条一维链通过高氯酸根的 3 个氧原子(O(2), O(3), O(4))与

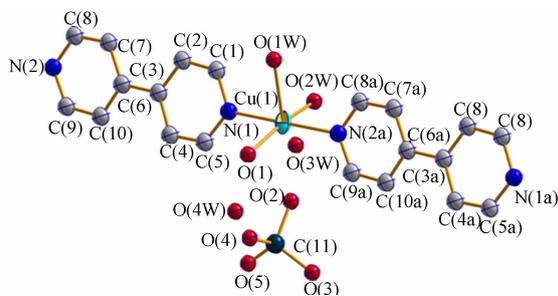


图 1 标题化合物的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of the title compound

在每组平行的一维链结构中, 相邻的两条一维链通过高氯酸根的 3 个氧原子(O(2), O(3), O(4))与

$\text{Cu}(\text{II})$ 离子的 2 个配位水分子形成的 3 条分子间氢键 ($\text{O}(1\text{W})-\text{H}1\text{WA}\cdots\text{O}(4\text{b})$, $\text{O}(2\text{W})-\text{H}2\text{WB}\cdots\text{O}(3\text{b})$ 和 $\text{O}(1\text{W})-\text{H}1\text{WB}\cdots\text{O}(2\text{c})$), 标题化合物形成的氢键, 如图 3 所示. 标题配合物的主要氢键, 如表 3 所示. 表 3 中: 对称码为 $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; $x, -y+1, z-1/2$.

表 2 标题化合物的主要键长和键角

Tab. 2 Main bond lengths and bond angles for the title compound

键	l/nm	键	$\varphi/(\text{^\circ})$	键	$\varphi/(\text{^\circ})$
$\text{Cu}(1)-\text{O}(2\text{W})$	0.196 7(3)	$\text{O}(2\text{W})-\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$	167.3(1)	$\text{O}(2\text{W})-\text{Cu}(1)-\text{N}(1)$	85.3(1)
$\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$	0.198 2(3)	$\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{N}(1)$	89.6(1)	$\text{O}(2\text{W})-\text{Cu}(1)-\text{N}(2\text{a})$	94.5(1)
$\text{Cu}(1)-\text{N}(1)$	0.203 4(3)	$\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{N}(2\text{a})$	90.6(1)	$\text{N}(1)-\text{Cu}(1)-\text{N}(2\text{a})$	179.7(2)
$\text{Cu}(1)-\text{N}(2\text{a})$	0.206 7(3)	$\text{O}(2\text{W})-\text{Cu}(1)-\text{O}(1\text{W})$	97.7(1)	$\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{O}(1\text{W})$	93.9(1)
$\text{Cu}(1)-\text{O}(1\text{W})$	0.221 1(3)	$\text{N}(1)-\text{Cu}(1)-\text{O}(1\text{W})$	89.3(1)	$\text{N}(2\text{a})-\text{Cu}(1)-\text{O}(1\text{W})$	90.5(1)

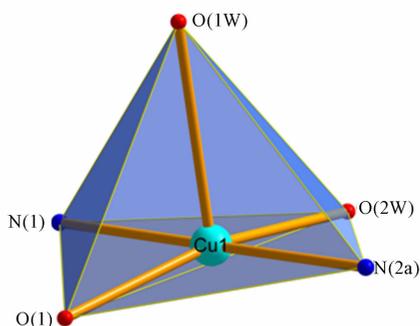


图 2 中心原子的畸变四面体构型

Fig. 2 Distorted square pyramid configuration of central atom

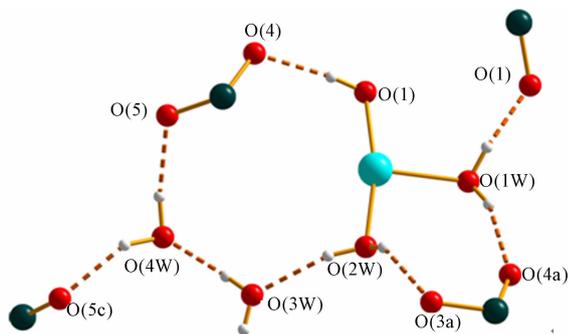


图 3 标题化合物形成的氢键

Fig. 3 Formation of hydrogen bond of the title compound

表 3 标题配合物的主要氢键

Tab. 3 Main hydrogen bond for the title compound

D-H \cdots A	$d(\text{D}-\text{H})/\text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$\angle(\text{DHA})/(\text{^\circ})$
$\text{O}(1)-\text{H}(1)\cdots\text{O}(4)$	0.086	0.184	0.2695(4)	172.6
$\text{O}(1\text{W})-\text{H}(1\text{WA})\cdots\text{O}(4\text{b})$	0.088	0.213	0.297 3(4)	160.0
$\text{O}(1\text{W})-\text{H}(1\text{WB})\cdots\text{O}(2\text{c})$	0.088	0.192	0.274 3(4)	155.4
$\text{O}(2\text{W})-\text{H}(2\text{W})\cdots\text{O}(3\text{W})$	0.088	0.194	0.277 1(5)	156.5
$\text{O}(2\text{W})-\text{H}(2\text{WB})\cdots\text{O}(3\text{b})$	0.088	0.195	0.265 8(5)	137.4
$\text{O}(4\text{W})-\text{H}(4\text{WA})\cdots\text{O}(5\text{d})$	0.102	0.189	0.275 9(5)	141.0
$\text{O}(4\text{W})-\text{H}(4\text{WB})\cdots\text{O}(5)$	0.092	0.195	0.281 9(5)	155.8
$\text{O}(3\text{W})-\text{H}(3\text{WA})\cdots\text{O}(4\text{W})$	0.087	0.192	0.278 1(6)	174.7

在标题化合物中, 每个 4,4'-bpy 桥联相邻的 2 个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子, 在 a 和 b 方向上各自形成了一组平行的一维链状结构, 这两组平行的一维链结构呈十字形交叉排列, 结构如图 4(a) 所示. 二维网状结构, 如图 4(b) 所示. 相邻两条呈十字形交叉的一维链通过高氯酸根的 1 个氧原子 ($\text{O}(5)$)、2 个游离水分子、1 个配位水分子和 1 个配位氢氧根之间构筑的分子内氢键 ($\text{O}(1)-\text{H}(1)\cdots\text{O}(4)$, $\text{O}(2\text{W})-\text{H}(2\text{WA})\cdots\text{O}(3\text{W})$, $\text{O}(3\text{W})-\text{H}3\text{WA}\cdots\text{O}(4\text{W})$, $\text{O}(4\text{W})-\text{H}(4\text{WB})\cdots\text{O}(5)$) 和分子间氢键 ($\text{O}(4\text{W})-\text{H}(4\text{WA})\cdots\text{O}(5\text{d})$), 如图 4(c) 所示. 沿 c 轴方向的一维氢键链, 使标题化合物构筑成三维网络结构, 如图 4(d) 所示.

此外, 沿着 c 轴, 每 2 个一维链方向相同的二维网状结构之间穿插着与其十字形交叉的二维网状结构, 在这两组一维链方向不同的二维网状结构的配体 4,4'-bpy 的吡啶环之间的质心间距分别为 0.379, 0.382 nm, 且二者所在平面的二面角为 5.099° . 标题化合物通过偏移堆积 (offset stacking) 构成的 $\pi-\pi$ 相互作用, 形成了菱形孔道的 3D 超分子结构.

2.2 XRD 粉末衍射分析

标题化合物根据单晶结构模拟的 X-射线粉末衍射谱 (线条 a), X-射线粉末衍射实验谱图 (线条 b),

如图5所示.由图5可知:线条a,b的峰位置基本一致,这表明所测粉末是标题化合物所解结构的晶相样品且纯度较高.

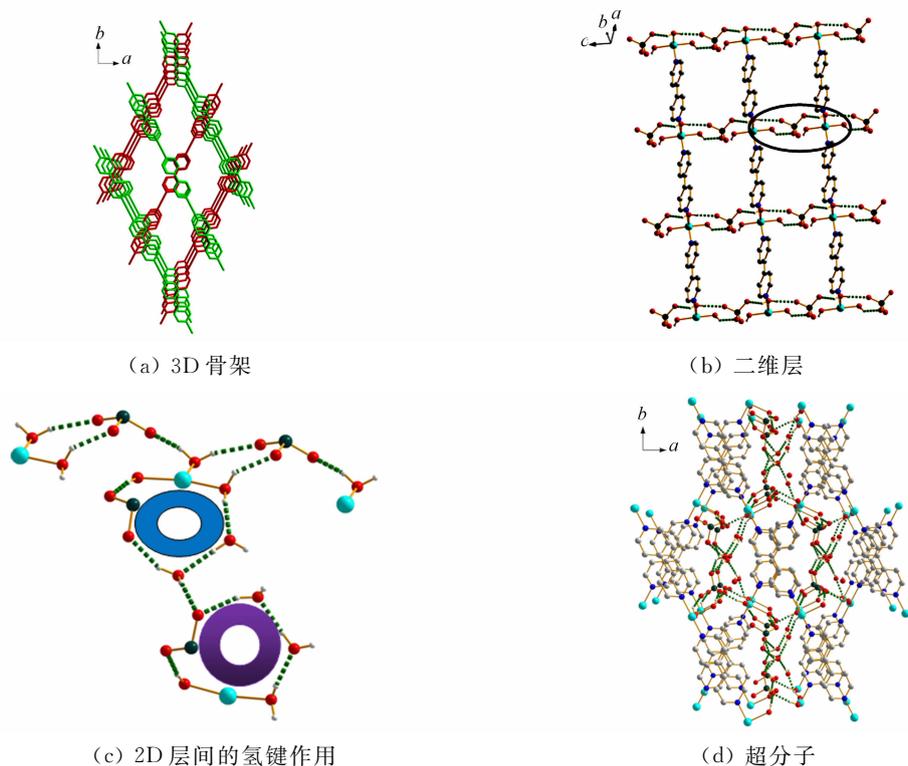


图4 标题化合物的结构

Fig. 4 Supramolecular structure of the title compound

2.3 电化学性质分析

在配合物中加入适量乙炔黑,研磨均匀,滴加微量聚四氟乙烯乳液(ptfe),搅拌均匀,在316不锈钢网上压片,制成电极.在 $\text{pH}=2$ 的磷酸缓冲溶液中及 $-0.6\sim 0.8\text{ V}$ 的范围内,以 $25\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度,得到配合物的循环伏安图,如图6所示.由图6可知:标题化合物的氧化峰为 $0.180, 0.408\text{ V}$,还原峰为 -0.063 V .两个氧化峰归属 $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ 及 $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}$ 的氧化;而还原峰则归属为 $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{II})$ 的还原过程.

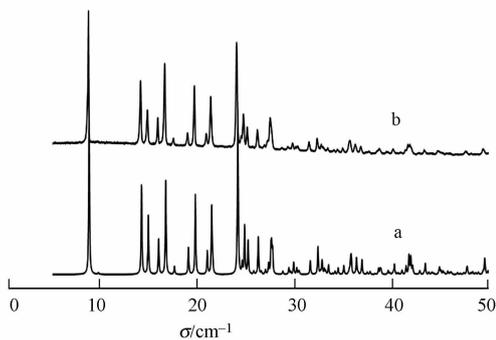


图5 标题化合物的XRD实验数据图与单晶数据模拟图

Fig. 5 Experimental and simulated powder X-ray diffraction patterns for the title compound

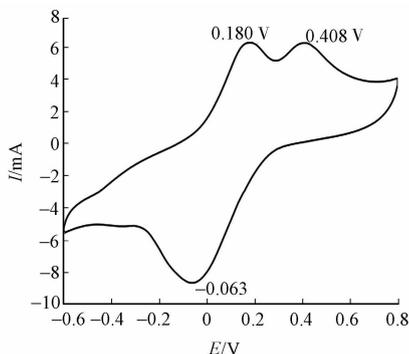


图6 标题化合物的循环伏安图

Fig. 6 Cyclic voltammogram of the title compound

3 结束语

成功地合成了铜的超分子配位聚合物 $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.该配位聚合物由2个4,4'-联吡啶的2个氮原子,1个氢氧根的1个氧原子和2个水分子的2个氧原子与铜(II)

离子配位, 形成畸变的 CuN_2O_3 四角锥构型。通过 4,4'-bpy 桥联铜离子来构筑一维链, 并通过分子间氢键和 π - π 相互作用等分子间作用力, 形成 3D 超分子网络结构, 这对进一步研究该类配位聚合物, 具有一定的科学意义。

参考文献:

- [1] 苏成勇, 潘梅. 配位超分子结构化学基础与进展[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 13-20.
- [2] FURUKAWA H, CORDOVA K E, YAGHI O M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6149): 974.
- [3] LYU Xiaoxia, LI Liangjun, TANG Sifu, et al. High CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 selectivity in a chiral metal-organic framework with contracted pores and multiple functionalities[J]. Chem Comm, 2014, 50(52): 6886-6889.
- [4] BURGUN A, CREES R S, COLE M L, et al. A 3-D diamondoid MOF catalyst based on in situ generated $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ N-heterocyclic carbene (NHC) linkers: Hydroboration of CO_2 [J]. Chem Comm, 2014, 50(79): 11760-11763.
- [5] STEFAŃCZYK O, RAMS M, MAJCHER A M, et al. Chiral $(\text{LH})_2\text{L}_2\text{Cu}_3$ trinuclear paramagnetic nodes in octacyanidometalate-bridged helical chains[J]. Inorg Chem, 2014, 53(7): 3874-3879.
- [6] BUNZLIJ C G, PIGUET C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions[J]. Chem Soc Rev, 2005, 34(12): 1048-1077.
- [7] TAKASHIMA Y, MARTÍNEZ V M, FURUKAWA S, et al. Molecular decoding using luminescence from an entangled porous framework[J]. Nat Commun, 2011, 2: 1-8.
- [8] 胡素贞, 肖子敬. 二维铜配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{MDNS})_2]_n$ 的合成与表征[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2013, 34(4): 404-408.
- [9] WANG Jijiang, YANG Menglin, HU Huaiming, et al. Solvothermal synthesis, crystal structure and photoluminescent property of a novel 3D cadmium(II) coordination polymer containing $\text{Cd}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OAc})_2^{6+}$ cores[J]. Inorg Chem Commun, 2007, 10(3): 269-272.
- [10] 黄德乾, 张宏, 盛良全, 等. 苯并三氮唑-1-氧基乙酸、4,4'-联吡啶构筑的一维链状铜配合物的水热合成及晶体结构[J]. 无机化学学报, 2014, 30(7): 1641-1646.
- [11] 王小兵, 刘宏文, 卢文贯. N-苯胺叉二乙酸根与 4,4'-联吡啶构筑的一维梯状铜(II)配位聚合物的合成、结构与磁性[J]. 无机化学学报, 2013, 29(2): 303-308.

Synthesis, Structures and Properties of Coordination Polymer



XUE Juncong, XIAO Zijiang

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: A new 3D supramolecular coordination polymer of $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, has been synthesized by the ultrasonic way and the solution evaporation method. The structure of the title compound has been characterized by single crystal X-ray diffraction, elemental analysis, powder X-ray diffraction and cyclic voltammetry method. X-ray single-crystal diffraction analysis reveals that the compound crystallizes in the monoclinic system, space group Cc with $a=1.023\ 00(7)$ nm, $b=1.98\ 88(1)$ nm, $c=0.749\ 90(5)$ nm, $\beta=100.403(7)^\circ$, $V=1.50\ 061(2)$ nm³, $Z=4$. Cu(II) atom in the title compound has a distorted CuN_2O_3 square pyramid coordination. The basal plane consists of two N atoms from two 4,4'-bpy, one water O atom and one hydroxyl O atom while one oxygen atom from the other water occupies axial position. Every two Cu(II) atoms are bridged by one 4,4'-bpy ligand to generate one-dimensional chain. There are intermolecular hydrogen bonds of $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ and π - π interactions between adjacent one-dimensional chains, forming a three-dimensional supramolecular architecture.

Keywords: Cu(II); 4,4'-dipyridine; coordination polymer; supermolecule; crystal structure