

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201907022



# 一维链结构的铜配位聚合物 $\{[\text{Cu}_2(\text{BPIPH})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成与表征

张文倩, 肖子敬

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 采用溶液法合成具有一维链结构的铜配位聚合物  $\{[\text{Cu}_2(\text{BPIPH})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{H}_4\text{BPIPH} = \text{二丙酮酸缩间苯二甲酰肼}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$ ). 研究表明: 该化合物属正交晶系; 空间群为  $Pccn$ ; 晶胞参数为  $a = 1.694\ 21(8)\ \text{nm}$ ,  $b = 2.485\ 80(11)\ \text{nm}$ ,  $c = 1.372\ 05(8)\ \text{nm}$ ,  $V = 5.778\ 3(5)\ \text{nm}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_c = 1.581\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.536\ \text{mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2\ 816$ ,  $R_1 = 0.043\ 0$ ,  $\omega_{R_2} = 0.090\ 6$ ; 该标题配合物是由 2 个中心  $\text{Cu}(\text{II})$  原子, 1 个  $\text{BPIPH}^{4-}$  配体, 1 个配位水分子, 2 个吡啶分子和 3 个游离水分子组成; 双核铜配合物分子之间通过  $\text{BPIPH}^{4-}$  配体中羧酸根的桥联作用, 将化合物连接成一维链状结构.

**关键词:**  $\text{Cu}(\text{II})$  配合物; 二丙酮酸缩间苯二甲酰肼; 晶体结构; 一维链状结构; 溶液法

中图分类号: O 641.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2020)02-0208-07

## Synthesis and Characterization of One-Dimensional Chain Structure Coordination Polymer $\{[\text{Cu}_2(\text{BPIPH})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$

ZHANG Wenqian, XIAO Zijing

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

**Abstract:** A new one-dimensional chain structure supramolecular coordination polymer of  $\{[\text{Cu}_2(\text{BPIPH})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{H}_4\text{BPIPH} = N, N'$ -bis (pyruvic acid) isophthalohydrazone,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$ ) was prepared by solution method and structurally characterized. The results show that it crystallizes in orthorhombic crystal system and the space group is  $Pccn$  with  $a = 1.694\ 21(8)\ \text{nm}$ ,  $b = 2.485\ 80(11)\ \text{nm}$ ,  $c = 1.372\ 05(8)\ \text{nm}$ ,  $V = 5.778\ 3(5)\ \text{nm}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_c = 1.581\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.536\ \text{mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2\ 816$ ,  $R_1 = 0.043\ 0$ ,  $\omega_{R_2} = 0.090\ 6$ . The title Complex consists of two central  $\text{Cu}(\text{II})$  atoms, one  $\text{BPIPH}^{4-}$  ligand, one coordinating water molecule, two pyridine molecules and three free water molecules. Among them, the dinuclear copper complex molecules are bridged by carboxyl oxygen of  $\text{BPIPH}^{4-}$  ligand to generate one-dimensional chain structure.

**Keywords:**  $\text{Cu}(\text{II})$  complex;  $N, N'$ -bis (pyruvic acid) isophthalohydrazone; crystal structure; one-dimensional chain structure; solution method

随着配位化学与物理机械、生命科学、医学、农学和材料科学等学科的有机结合和交叉渗透, 金属配

收稿日期: 2019-07-01

通信作者: 肖子敬(1962-), 男, 研究员, 博士, 主要从事无机材料化学的研究. E-mail: xzj@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21771066); 福建省自然科学基金资助项目(2015H0024)

合物的研究已向更深入、更复杂、更多样的方向发展<sup>[1-4]</sup>. 近年来, 采用自发自组装的方法, 利用配位键和氢键等作用可实现一些结构多样和性能优越的金属-有机配位化合物的高效合成<sup>[5-7]</sup>. 金属-有机配位化合物具有丰富的结构, 在光学、磁学、吸附分离、催化和生物活性等方面表现出卓越的性能<sup>[8-11]</sup>. 多酰胺配体及其金属配合物的结构奇特, 具有许多特殊的物理、化学性质及生化功能<sup>[12-15]</sup>, 在药物、生物活性、模拟生物系统、催化反应等领域具有重要的应用前景<sup>[16-19]</sup>.

关于多酰胺配体及其金属配合物的研究已有较多报道<sup>[20-23]</sup>, 而采用间苯二甲酰肼的多酰胺金属配合物的研究则较为少见. 本文以尚未报道的二丙酮酸缩间苯二甲酰肼为构筑块, Cu(II) 为构筑节点, 自组装合成标题配合物, 并通过红外吸收光谱(IR)、紫外吸收光谱(UV)、循环伏安法(CV)和 X-射线单晶结构分析对其进行表征.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

1) 主要试剂: 甲醇、乙醇、冰醋酸、间苯二甲酸二甲酯、水合肼、丙酮酸钠、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  等均为分析纯试剂.

2) 主要仪器: Agilent Technologies Xcalibur & Gemini X 型 X 射线单晶衍射仪(美国安捷伦公司); CHI 650E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); UV 2600 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); EURO EA3000 型元素分析仪(意大利 EURO Vector 公司); NICOLET iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞公司, KBr 压片).

### 1.2 配体和配合物的合成

1.2.1 间苯二甲酰肼的合成 将 1.942 g(0.01 mol)的间苯二甲酸二甲酯装入 100 mL 烧瓶中, 加入 45 mL 质量分数为 80% 的水合肼, 搅拌并加热至 118 °C, 在此温度下回流 24 h; 停止加热, 冷至室温, 抽滤, 用甲醇洗涤沉淀, 干燥后得白色固体物 1.328 g, 产率为 68.4%.

1.2.2 配体二丙酮酸缩间苯二甲酰肼的合成 将 0.972 g(5 mmol)的间苯二甲酰肼置于 100 mL 烧瓶中, 加入 30 mL 乙醇, 加热回流后, 加入 20 mL 含 1.210 g(11 mmol)丙酮酸钠的乙酸溶液, 继续加热 10 min 后, 溶液变澄清; 80 °C 下搅拌回流 4 h; 停止加热, 并冷至室温, 有淡黄色沉淀析出, 抽滤, 用乙醇洗涤 3 次, 干燥后得淡黄色固体物 1.513 g, 产率为 90.4%.

1.2.3 配合物  $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  的合成 将 0.033 4 g(0.1 mmol)二丙酮酸缩间苯二甲酰肼溶于 5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺中, 同时, 用 10 mL 的甲醇溶解 0.050 0 g(0.2 mmol)的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 边搅拌边将后者慢慢滴入前者, 进一步搅拌 4 h 后, 滴入 3 滴吡啶, 继续搅拌 2 h; 停止搅拌, 过滤溶液, 滤液呈深绿色, 自然挥发, 10 d 后析出深绿色正方形晶体, 产率为 30.7%(按铜元素计算). 元素分析结果(括号内为理论值)如下: C 的质量分数为 41.84%(41.92%); H 的质量分数为 4.05%(4.10%); N 的质量分数为 12.31%(12.22%).

### 1.3 配合物的单晶结构测定

挑选出适合于单晶结构测定的标题配合物晶体, 其尺寸大小为 0.20 mm × 0.20 mm × 0.15 mm, 在单晶衍射仪上进行衍射实验. 采用 Mo  $K_\alpha$  射线(经过石墨单色器过滤的 X-射线,  $\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$ )和  $\omega$  扫描方式收集衍射点. 该晶体测试程序采用 CrysAlis PRO 软件包, 在  $3.39^\circ \leq \theta \leq 26.50^\circ$  的条件下, 收集到 5 969 个独立衍射点. 其中, 观测到  $I \geq 2\sigma(I)$  的衍射点有 3 920 个. 分别采用 CrysAlis(multi-scan)和 SHELXTL-2014 程序进行吸收校正和单晶结构的解析, 并用直接法解出; 标题配合物的晶胞晶系和空间群通过 Platon 的子程序 ADDSYM SHELX 进行辅助验证, 通过 Diamond 3 软件进行图形处理. 所有非氢原子的坐标和各向异性的温度因子皆通过全矩阵最小二乘法进行修正, 除标题配合物外界 2 个水分子的 2 个氢原子的坐标未能确定外, 其他氢原子的位置由差值傅里叶合成或理论加氢程序找出, 最后的残余峰已不具任何化学意义. 标题配合物的最终偏差因子  $R = 0.043\ 0$ , 权重偏离因子  $wR_2 = 0.090\ 6$ ,

权重因子  $\omega = [\sigma^2(F_o^2) + (0.037\ 8P)^2 + 1.81P]^{-1}$ ,  $P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$ ,  $S = 1.031$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$ ; 差值傅里

叶图上的最大残余峰为  $332(-388)\ \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ .

标题配合物  $\{[\text{Cu}_2(\text{BPIP})\text{H}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  的晶体学数据, 如表 1 所示.

表 1 标题配合物的晶体学数据

Tab.1 Crystallographic data for title complex

参数	数据	参数	数据	参数	数据
晶系	正交	$l_{\min}, l_{\max}$	-15, 17	空间群	$Pccn$
特征数	5 969	观察数	3 920	$R_{\text{int}}$	0.045 3
$a/\text{nm}$	1.694 21(8)	$b/\text{nm}$	2.485 80(11)	$c/\text{nm}$	1.372 05(8)
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.043 0	$V/\text{nm}^3$	5.778 3(5)	$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.090 6
$Z$	8	$(\Delta\rho)_{\max, \min}/\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$	332(-388)	$\rho_{\text{calc}}/\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.581
$(\Delta/\sigma)_{\max}, (\Delta/\sigma)_{\min}$	0.001, 0	$h_{\min}, h_{\max}$	-21, 20	$F(000)$	2 816
$k_{\min}, k_{\max}$	-28, 31	$\theta_{\max}, \theta_{\min}$	3.39, 26.50		

## 2 晶体结构描述与讨论

标题配合物  $\{[\text{Cu}_2(\text{BPIP})\text{H}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  配位结构单元示意图及主要键长( $l$ )、键角( $\phi$ )分别如图 1, 表 2 所示. 表 2 中: 对称操作平移码  $A$  为  $-x, 0.5+y, 0.5-z$ .

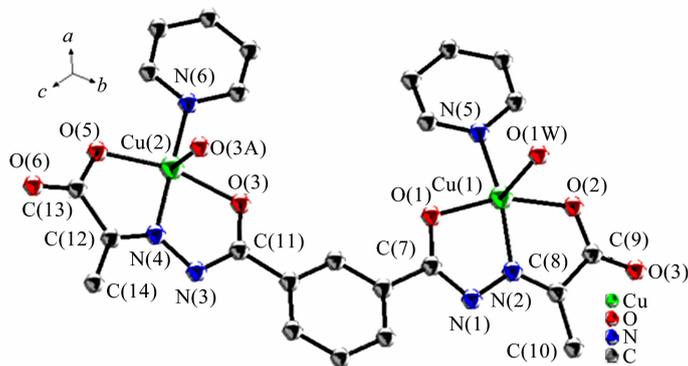


图 1 标题配合物配位结构单元示意图

Fig. 1 Schematic diagram of coordination structure unit in title complex

表 2 标题配合物的主要键长与键角

Tab. 2 Main bond lengths and bond angles for title complex

键	$l/\text{nm}$	键角	$\phi/(\circ)$
Cu(1)-N(2)	0.192 4(3)	N(2)-Cu(1)-N(5)	160.05(12)
Cu(1)-N(5)	0.198 6(3)	N(2)-Cu(1)-O(1)	79.16(10)
Cu(1)-O(1)	0.201 2(2)	N(5)-Cu(1)-O(1)	99.62(10)
Cu(1)-O(2)	0.201 7(2)	N(2)-Cu(1)-O(2)	81.19(10)
Cu(1)-O(1W)	0.225 2(3)	N(5)-Cu(1)-O(2)	97.71(10)
Cu(2)-N(4)	0.191 8(3)	O(1)-Cu(1)-O(2)	160.08(9)
Cu(2)-O(4)	0.195 6(2)	N(2)-Cu(1)-O(1W)	103.62(11)
Cu(2)-N(6)	0.197 6(3)	N(5)-Cu(1)-O(1W)	96.30(11)
Cu(2)-O(5)	0.198 4(2)	O(1)-Cu(1)-O(1W)	97.62(11)
Cu(2)-O(3A)	0.249 8(2)	O(2)-Cu(1)-O(1W)	90.13(11)
O(2)-C(9)	0.129 4(4)	N(4)-Cu(2)-O(4)	80.40(10)
O(1)-C(7)	0.130 0(3)	N(4)-Cu(2)-N(6)	173.95(12)
N(1)-C(7)	0.132 6(4)	O(4)-Cu(2)-N(6)	97.62(11)
O(3)-C(9)	0.123 5(4)	N(4)-Cu(2)-O(5)	82.20(10)
O(4)-C(11)	0.129 7(3)	O(4)-Cu(2)-O(5)	162.50(9)
N(3)-C(11)	0.133 8(4)	N(6)-Cu(2)-O(5)	99.88(11)
O(5)-C(13)	0.129 2(4)		
O(6)-C(13)	0.123 5(4)		

Cu(1)金属中心分别与1个BPIPH<sup>4-</sup>配体上3个配位原子(脞基氮原子(N(2))、酰氧原子(O(1))、羧基氧原子(O(2))、1个水分子的氧原子(O(1W))和1个吡啶分子上的氮原子(N(5))配位,呈现出CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的四角锥构型,组成四角锥底面的是O(1),O(2),N(2)和N(5)这4个原子,其最小二乘平面的平均偏差(r. m. s)为0.010 99 nm,说明这4个原子基本共平面. Cu(1)原子离赤道平面0.022 9(1) nm,偏向O(1W)一边.

角度偏离参数 $\tau=0.000 5$ , $\tau$ 值很小,说明Cu(1)原子形成较为规正的四角锥CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>配位构型. Cu(1)-O(1)(酰氧)键键长为0.201 2(2) nm,比配合物 $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{HL}^2)]^{[24]}$ 中相应键键长0.192 0(3) nm长;Cu(1)-O(2)(羧基氧)键键长为0.201 7(2) nm,比配合物 $[\text{Cu}(\text{difl})_2(\text{py})_2]^{[25]}$ 中的相应键键长0.196 3(1) nm长;Cu(1)-O(1W)(水分子氧)键键长为0.225 2(3) nm,比配合物 $[\text{Cu}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[26]}$ 中的相应键键长0.257 0(2) nm短;Cu(1)-N(5)(吡啶氮)键键长为0.198 6(3) nm,比配合物 $[\text{Cu}(\text{difl})_2(\text{py})_2]^{[25]}$ 中相应键键长0.199 1(2) nm稍短;Cu(1)-N(2)(脞基氮)键键长为0.192 4(3) nm,比配合物 $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{HL}^2)]^{[24]}$ 中相应键键长0.191 4(2) nm长. 在标题配合物中,Cu(1)原子与BPIPH<sup>4-</sup>配体配位,形成两个五元螯合环(M1(Cu(1),O(1),C(7),N(1),N(2)),M2(Cu(1),O(2),C(9),C(8),N(2))),其最小二乘平面的平均偏差分别为0.000 38,0.001 85 nm,说明两个五元螯合环均具有很好的共面性,两个五元螯合环的二面角为3.2°(0.1).

Cu(2)金属中心与Cu(1)金属中心的配位环境的区别在于1个配位水分子被另一分子BPIPH<sup>4-</sup>配体的羧基氧原子(O(3A))取代,同样呈现出CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的四角锥构型,其中,O(4),N(4),O(5),N(6)4个原子组成的四角锥底面的最小二乘平面的平均偏差为0.005 53 nm,说明这4个原子基本共平面. 由表2可知:Cu(2)-O(4)(酰氧),Cu(2)-O(5)(羧基氧),Cu(2)-N(4)(脞基氮)和Cu(2)-N(6)(吡啶氮)的键长分别为0.195 6(2),0.198 4(2),0.191 8(3),0.197 6(3) nm;比Cu(1)金属中心的相应键的键长(Cu(1)-O(1)(酰氧)(0.201 2(2) nm),Cu(1)-O(2)(羧基氧)(0.201 7(2) nm),Cu(1)-N(2)(脞基氮)(0.192 2(3) nm)和Cu(1)-N(5)(吡啶氮)(0.198 6(3) nm)短. 键长变短的原因可能在于另一分子BPIPH<sup>4-</sup>配体的羧基氧(O(3A))与Cu(2)离子键合作用较弱,Cu(2)-O(3A)(羧基氧)的键长0.249 8(2) nm,比Cu(1)-O(1W)(水分子氧)相应键键长0.225 2(3) nm长,使其他配位原子更易靠近Cu(2)原子,从而导致键长变短. Cu(2)原子与BPIPH<sup>4-</sup>配体中的原子配位,形成两个五元螯合环(M3(Cu(2),O(4),C(11),N(3),N(4)),M4(Cu(2),O(5),C(13),C(12),N(4))),其最小二乘平面的平均偏差分别为0.001 02,0.003 85 nm,比Cu(1)原子共面性更差. 两个五元螯合环的二面角为5.0°(0.1),比Cu(1)原子构建的两个五元螯合环相应的二面角大.

在标题配合物中,每一个负四价的二丙酮酸缩间苯二甲酰脞阴离子都同时桥联两个Cu(II)离子,形成沿*b*轴方向的一维链结构. 标题配合物的一维链结构图,如图2所示. 为清晰起见,图2中删去未配位的水分子和所有的氢原子.

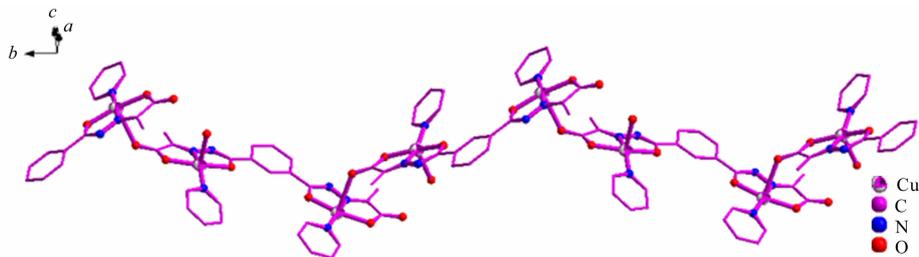


图2 标题配合物的一维链结构图

Fig. 2 One-dimensional chain structure of title complex

标题配合物晶体存在分子内氢键O(4W)-H(4WA)⋯O(3W)及分子间氢键O(1W)-H(1WB)⋯O(4Wb),O(1W)-H(1WA)⋯O(6c),O(2W)-H(2WA)⋯O(3b),O(3W)-H(3WA)⋯O(1b)和O(3W)-H(3WB)⋯O(2Wd)等. 标题配合物的主要氢键,如表3所示. 表3中:对称码*b*为 $-x, -y+1, -z$ ;对称码*c*为 $-x, y-1/2, -z+1/2$ ;对称码*d*为 $-x, y-1/2, -z-1/2$ .

由于这些分子间氢键的存在,使标题配合物分子也形成沿*b*轴方向的一维氢键链结构,如图3所

示.为清晰起见,图3中删去不形成氢键的氢原子.

综上所述,标题配合物 $[\text{Cu}_2(\text{BPIPH})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 具有一维链结构.

表3 标题配合物的主要氢键

Tab.3 Main hydrogen bond for title complex

D—H...A	$d(\text{D—H})/\text{nm}$	$d(\text{H...A})/\text{nm}$	$d(\text{D...A})/\text{nm}$	$\angle\text{DHA}/(^{\circ})$
O(1W)—H(1WB)...O(4Wb)	0.089 6	0.193 6	0.280 5(4)	163.12
O(1W)—H(1WA)...O(6c)	0.096 1	0.199 6	0.282 1(4)	142.67
O(2W)—H(2WA)...O(3b)	0.094 0	0.221 8	0.286 0(4)	124.73
O(3W)—H(3WA)...O(1b)	0.089 7	0.200 3	0.289 7(4)	174.45
O(3W)—H(3WB)...O(2Wd)	0.098 2	0.177 1	0.271 5(4)	160.05
O(4W)—H(4WA)...O(3W)	0.093 2	0.189 2	0.280 6(5)	166.29

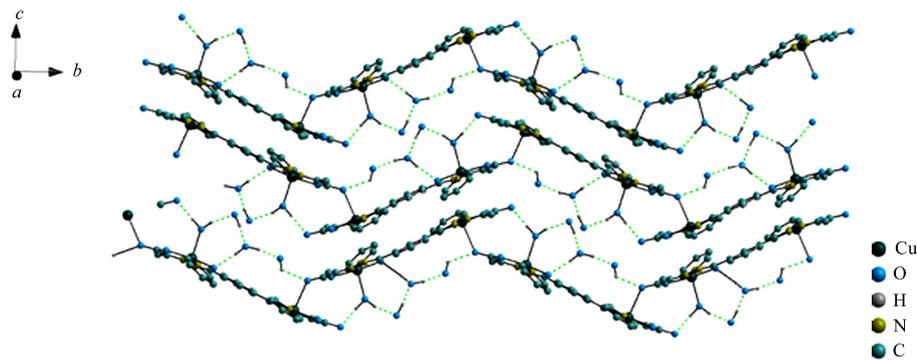


图3 标题配合物的一维氢键链结构

Fig.3 One-dimensional hydrogen bond chain structure of title complex

### 3 标题配合物的化学分析

#### 3.1 红外光谱分析

标题配合物的红外光谱谱图,如图4所示.图4中: $\sigma$ 为波数.由图4可知:由于标题配合物中含有水分子,所以在 $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了 $3424, 3130\text{ cm}^{-1}$ 两个强吸收峰,这可归属于水分子的O—H键伸缩振动吸收.

标题配合物在 $1633\text{ cm}^{-1}$ 附近有较强的吸收峰,同时结合N(1)—C(7)键的键长 $0.1326(4)\text{ nm}$ ,O(1)—C(7)键的键长 $0.1300(3)\text{ nm}$ ,N(3)—C(11)键的键长 $0.1338(4)\text{ nm}$ 和O(4)—C(11)键的键长 $0.1297(3)\text{ nm}$ ,可证明该酰脲Schiff碱采取烯醇式配位,存在C=N键. $1498\text{ cm}^{-1}$ 处较强的吸收峰可归属为苯环或吡啶环的C=C骨架振动吸收. $1401\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰也可归属为C—O键的伸缩振动吸收峰. $1213\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可归属为C—N伸缩振动吸收.

此外,由于配合物存在间二取代的苯环,所以在谱图中出现 $860, 767, 699\text{ cm}^{-1}$ 处苯环的C—H振动吸收峰.

#### 3.2 紫外吸收光谱分析

标题配合物的紫外吸收光谱,如图5所示.图5中: $\lambda$ 为波长.由图5可知:配合物在 $266, 329\text{ nm}$ 处出现两个强吸收峰. $266\text{ nm}$ 处的吸收峰可归因于配合物含有苯环,C=O和C=N等发色基团,从而存在 $\pi\rightarrow\pi^*$ 或 $n\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁,这可由单晶结构得到佐证; $329\text{ nm}$ 处出现的吸收峰,可能是由于酰脲Schiff碱与金属铜形成配合物,发生配体到金属的电荷跃迁(LMCT)荷移所致.

#### 3.3 电化学分析

在四丁基六氟磷酸铵溶液中进行标题配合物的电化学分析,在 $100\text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度下得到的

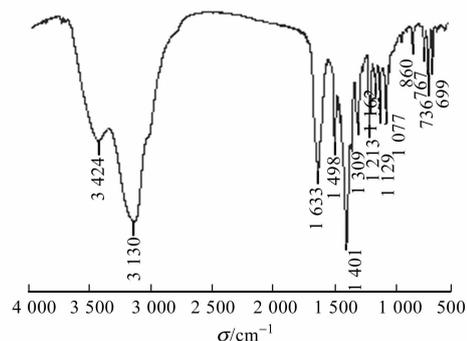


图4 标题配合物的红外谱图

Fig.4 Infrared spectra of title complex

标题配合物的循环伏安图,如图 6 所示.图 6 中: $E$  为扫描电压; $I$  为电流.

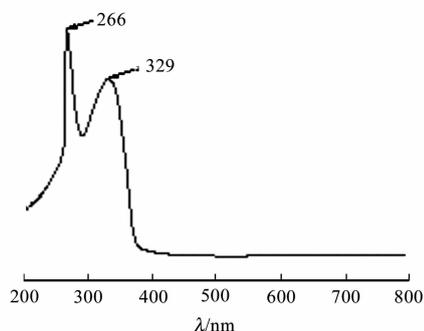


图 5 标题配合物的紫外光谱图

Fig. 5 Ultraviolet spectra of title complex

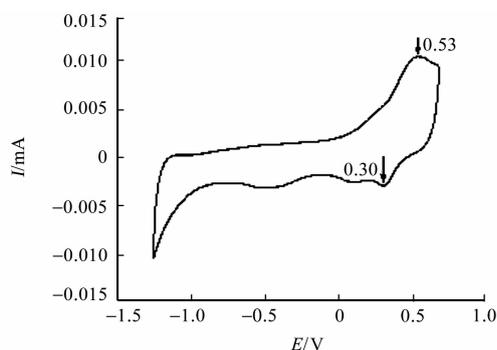


图 6 标题配合物的循环伏安图

Fig. 6 Cyclic voltammogram of title complex

由图 6 可知:在 0.53,0.30 V 出现一对氧化还原峰,可归属为  $\text{Cu}(\text{II})$  单电子的氧化还原过程,说明标题配合物具有一定的电化学活性.

## 4 结束语

采用溶液法成功地合成具有一维链结构的铜的二丙酮酸缩间苯二甲酰脲配合物.该配合物是由 2 个中心  $\text{Cu}(\text{II})$  原子,1 个  $\text{BIPH}^{4-}$  配体,1 个配位水分子,2 个吡啶分子和 3 个游离水分子构筑而成的.双核铜配合物分子之间通过羧酸根的桥联作用形成一维链状结构.这对于进一步制备含间苯二甲酸及其衍生物的特异功能材料,进而研究其电化学、光学性质等新材料方面,具有一定的科学意义.

## 参考文献:

- [1] GUO Xiangyang, ZENG Le, WANG Zhe, *et al.* Photocatalytic copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition click reaction with  $\text{Cu}(\text{II})$  coordination polymer[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(83): 52907-52913. DOI:10.1039/C7RA10207K.
- [2] LU Zhenyu, LU Xiaotian, ZHONG Yanhui, *et al.* Carbon dot-decorated porous organic cage as fluorescent sensor for rapid discrimination of nitrophenol isomers and chiral alcohols[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1050(7): 146-153. DOI:10.1016/j.aca.2018.11.006.
- [3] LU Chenjie, ZHANG Mingming, TANG Danting, *et al.* Fluorescent metallacage-core supramolecular polymer gel formed by orthogonal metal coordination and host-guest interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(24): 7674-7680. DOI:10.1021/jacs.8b03781.
- [4] KÄSEBORN M, HOLSTEIN J J, CLEVER G H, *et al.* A new rotaxane-like cage-in-ring structural motif for a metallocsupramolecular  $\text{Pd}_6\text{L}_{12}$  aggregate[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(37): 12171-12175. DOI:10.1002/anie.201806814.
- [5] KOSTYUCHENKO V A, LIM E X Y, ZHANG Shuijun, *et al.* Structure of the thermally stable Zika virus[J]. *Nature*, 2016, 533: 425-428. DOI:10.1038/nature17994.
- [6] JIAO Jingjing, LI Zijian, QIAO Zhiwei, *et al.* Design and self-assembly of hexahedral coordination cages for cascade reactions[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4423-4430. DOI:10.1038/s41467-018-06872-0.
- [7] VRIEZEMA D M, ARAGONÈS M C, ELEMANS J A A W, *et al.* Self-assembled nanoreactors[J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(4): 1445-1490. DOI:10.1021/cr0300688.
- [8] WANG Z J, CLARY K N, BERGMAN R G, *et al.* A supramolecular approach to combining enzymatic and transition metal catalysis[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(2): 100-103. DOI:10.1038/nchem.1531.
- [9] INOKUMA Y, KAWANO M, FUJITA M. Crystalline molecular flasks[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(5): 349-358. DOI:10.1038/nchem.1031.
- [10] HE Qiting, LI Xiangping, LIU Yu, *et al.* Copper(II) cuboctahedral coordination cages: Host-guest dependent redox activity[J]. *Angewandte Chemie (International ed in English)*, 2009, 48(33): 6156-6159. DOI:10.1002/anie.200902276.
- [11] STANG P J. From solvolysis to self-assembly[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74(1): 2-20. DOI:10.

1021/jo801682d.

- [12] NORTHROP B H, CHERCKA D, STANG P J. Carbon-rich supramolecular metallacycles and metallacages[J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(50): 11495-11503. DOI: 10. 1016/j. tet. 2008. 08. 062.
- [13] SEIDEL S R, STANG P J. High-symmetry coordination cages via self-assembly[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35(11): 972-983. DOI: 10. 1002/chin. 200305277.
- [14] LEININGER S, OLENYUK B, STANG P J. Self-assembly of discrete cyclic nanostructures mediated by transition metals[J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(3): 853-908. DOI: 10. 1021/cr9601324.
- [15] CLEGG J K, LINDOY L F, MOUBARAKI B, *et al.* Triangles and tetrahedra: Metal directed self-assembly of metallo-supramolecular structures incorporating bis- $\beta$ -diketonato ligands[J]. *Dalton Transactions*, 2004(16): 2417-2423.
- [16] CLEGG J K, LI Feng, JOLLIFFE K A, *et al.* An expanded neutral  $M_4L_6$  cage that encapsulates four tetrahydrofuran molecules[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(21): 6042-6044. DOI: 10. 1039/c1cc11167a.
- [17] MAL P, SCHULTZ D, BEYEH K, *et al.* An unlockable-relockable iron cage by subcomponent self-assembly[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 120(43): 8297-8301. DOI: 10. 1002/anie. 200803066.
- [18] MENG Wenjing, CLEGG J K, THOBURN J D, *et al.* Controlling the transmission of stereochemical information through space in terphenyl-edged  $Fe_4L_6$  cages[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(34): 13652-13660. DOI: 10. 1021/ja205254s.
- [19] HRISTOVA Y R, SMULDERS M M J, CLEGG J K, *et al.* Selective anion binding by a "Chameleon" capsule with a dynamically reconfigurable exterior[J]. *Chemical Science*, 2011, 2(4): 638-641. DOI: 10. 1039/C0SC00495B.
- [20] WANG Kai, CHEN Zilu, ZOU Huahong, *et al.* A single-stranded  $\{GD_{18}\}$  nanowheel with a symmetric polydentate diacylhydrazone ligand[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(53): 8297-8300. DOI: 10. 1039/C6CC02208A.
- [21] WANG Kai, CHEN Zilu, ZOU Huahong, *et al.* Diacylhydrazone-assembled  $\{Ln_{11}\}$  nanoclusters featuring a "double-boats conformation" topology: Synthesis, structures and magnetism[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(7): 2337-2343. DOI: 10. 1039/C7DT03179C.
- [22] GUILHERME F D, SIMONETTI J É, FOLQUITTO L R S, *et al.* Synthesis, chemical characterization and antimicrobial activity of new acylhydrazones derived from carbohydrates[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1184: 349-356. DOI: 10. 1016/j. molstruc. 2019. 02. 045.
- [23] LIANG Hua, LI Zongchen, WU Daqiang, *et al.* Ortho-hydroxyl-oriented tandem-responsive diacylhydrazones with super sensitivity for  $Al^{3+}$  and subsequent potential recognition of  $Cu^{2+}$  [J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2018, 269: 62-69. DOI: 10. 1016/j. snb. 2018. 04. 159.
- [24] MONFARED H H, VAHEDPOUR M, YEGANEH M M, *et al.* Concentration dependent tautomerism in green  $[Cu(HL^1)(L^2)]$  and brown  $[Cu(HL^1)(L^2)]$  with  $H_2L^1 = (E)-N'-(2\text{-hydroxy-3-methoxy benzylidene})\text{-benzoylhydrazone}$  and  $HL^2 = \text{pyridine-4-carboxylic (isonicotinic) acid}$ [J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(6): 1286-1294. DOI: 10. 1039/c0dt00371a.
- [25] FOUNTOULAKI S, PERDIH F, TUREL I, *et al.* Non-steroidal anti-inflammatory drug diflunisal interacting with  $Cu(II)$ : Structure and biological features[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2011, 105(12): 1645-1655. DOI: 10. 1016/j. jinorgbio. 2011. 09. 004.
- [26] 薛敏, 刘世雄. 含双水杨醛 Schiff 碱配体的双核配合物的合成及晶体结构[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(6): 1319-1327.

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 刘源岗)