

文章编号: 1006-544X(2008)03-0381-04

配位聚合物 $\text{Cu}(\text{phth})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的合成、 晶体结构与热重、荧光性质

武文^{1,2}, 谢吉民¹, 谢东坡², 宣亚文²

(1. 江苏大学 化学化工学院, 江苏 镇江 212013; 2. 周口师范学院 化学系, 河南 周口 466001)

摘要: 采用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 phth (邻苯二甲酸)混合反应得到了配位聚合物 $\text{Cu}(\text{phth})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 。通过元素分析、红外光谱、荧光光谱等对配合物进行了表征。用 X 射线单晶衍射仪测定了配合物的晶体结构。配合物为单斜晶系, $P2(1)/c$ 空间群。晶胞参数 $a = 0.838\ 95(17)\ \text{nm}$, $b = 1.444\ 1(3)\ \text{nm}$, $c = 0.709\ 92(14)\ \text{nm}$, $\beta = 112.14(3)^\circ$, $V = 796.7(3)\ \text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.792\ \text{g/cm}^3$, $F(000) = 438.0$, $S = 1.100$, $R_1 = 0.037\ 6$, $wR_2 = 0.099\ 8$ 。铜原子为 4 配位, 呈畸变正方形构型, 通过邻苯二甲酸根的 $\pi - \pi$ 堆积作用形成了一维之字型链, 相邻的链之间靠氢键和 $\pi - \pi$ 堆积作用形成三维超分子结构。

关键词: 配合物; 邻苯二甲酸; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标志码: A

配位超分子聚合物由于拓扑结构的丰富变化与其在磁性材料、非线性光学材料、分子识别、生物模拟等领域的潜在应用前景, 引起了广泛关注^[1-4]。铜是重要的生命元素, 在生物体内以超分子形式参与多种代谢过程, 对生命体系有着特殊的生物活性和催化作用^[5]。模拟合成以铜为中心离子的超分子化合物并对其结构进行研究, 将为人们认识生命体系中与这些金属离子相关的生命现象提供重要的信息^[6,7]。笔者以硝酸铜和邻苯二甲酸进行混合反应, 得到了具有二维结构的超分子配合物 $\text{Cu}(\text{phth})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, 分析了其元素组成, 并用红外光谱对其进行了表征, X 射线衍射结果表明: 铜原子为 4 配位畸变正方形构型, 通过邻苯二甲酸的 $\pi - \pi$ 堆积作用形成了独特的一维之字型链构型。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸铜、邻苯二甲酸均为分析纯试剂。用 Finnigan EA 1112 型元素分析仪测定化合物中 C、

H、N 元素的含量; 用 Nicolet 470 红外光谱仪 (KBr 压片) 测定配体混合物的红外光谱; 用 Bruker Smart CCD X 射线单晶衍射仪测定合成晶体的分子结构。

1.2 配合物的合成

将 0.11 mmol 邻苯二甲酸的水溶液 40 mL 加入 0.1 mmol 硝酸铜水溶液搅拌, 溶液 pH 值下降。用 0.2 mol/L 的 KOH 溶液调节混合溶液 pH 值为 7.5, 继续搅拌 2 h 至溶液 pH 值降为 7.1 并相对稳定为止, 将此混合溶液旋转蒸发, 收集约 25 mL 浓缩液, 于室温下静置存放, 30 d 后有蓝色晶体析出。

1.3 配合物的晶体测定

取 0.20 mm × 0.18 mm × 0.16 mm 的蓝色晶体, 于 Bruker Smart CCD 型 X 射线单晶衍射仪上, 用石墨单色化的 MoK_α ($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$) 辐射为光源, 在 $2.62^\circ \sim 25.50^\circ$ 范围内, 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在室温 (291 K) 下共收集到衍射点 2 640 个, 其中独立衍射点 1 422 个, 晶体结构用直接法解出, 对全部

收稿日期: 2007-09-02

基金项目: 国家 863 高技术研究发展计划资助项目 (2003AA06011000-4-02); 江苏省新世纪学科带头人基金资助项目 (2001033); 镇江市社会发展项目 (SH2005063)

作者简介: 武文 (1969-), 男, 博士研究生, 研究方向: 功能配合物, E-mail: chinawuwen@126.com。

通讯作者: 谢吉民, 教授, 博士生导师, E-mail: xiejm@ujs.edu.cn。

的非氢原子的坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正, 晶体学数据为: 单斜晶系, $P2(1)/c$ 空间群, 晶胞参数 $a=0.83895(17)$ nm, $b=1.4441(3)$ nm, $c=0.70992(14)$ nm, $\beta=112.14(3)^\circ$, $V=796.7(3)$ Å³, $Z=2$, $D_c=1.792$ g/cm³, $F(000)=438.0$, $S=1.100$, $R_1=0.0376$, $wR_2=0.0998$ 。

2 结果和讨论

2.1 红外光谱和元素分析

配合物的红外光谱中出现了 COO⁻ 两个特征吸收峰: $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 1595 cm⁻¹ 和 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 1383 cm⁻¹。 ν_{as} 和 ν_s 峰值的差值通常用来判断羧基基团的配位类型^[8]: 当羧酸根以双齿形式配位时, 差值小于 200 cm⁻¹; 当羧酸根以单齿形式配位时, 差值大于 200 cm⁻¹, 该配合物二者差值为 212 cm⁻¹, 说明邻苯二甲酸中的羧酸根是以单齿形式参与了配位, X 射线衍射结果证实了这一结论。 C₁₆H₁₄CuO₁₀ 元素分析计算值: C 44.67, H 3.26%; 实测值: C 43.31, H 3.16%。

2.2 晶体结构

配合物的晶体结构见图 1, 主要键长和键角列于表 1。在配合物中, 每个铜离子同 2 个邻苯二甲酸中羧基氧以及 2 个配位水分子中的氧原子配位, 形成正方形构型。

邻苯二甲酸是一个选择性较好的配体, 4 个羧基氧能够很灵活地以多种方式与金属离子配位, 在合成超分子配合物方面有广泛的应用^[9-14]。其可能的配位模式一般有羧基上羰基氧和羟基氧与 1 个金属离子螯合配位^[9]、2 个羧基上羰基氧和羟基氧分别与 4 个金属离子同时配位^[10]、2 个羧基上羟基氧分别与 2 个金属离子配位^[11]等。本配合物中, 邻苯二甲酸根作为单齿配体, 采取与化合物 [Co(phth)₂(bipy)]^[11] 不同的模式, 即通过 1 个羧

基上的羟基氧分别与金属离子配位, 并沿着 c 轴方向延伸而形成少见的一维之字型链状结构(图 2)。

表 1 配合物的主要键长和键角*

Table 1 Selected bond distances and angles of complex

键	键长	键角/nm	角度/(°)
Cu(1)—O(1)#1	0.19362(19)	O(1)#1—Cu(1)—O(1)	180.00(11)
Cu(1)—O(5)#1	0.1944(2)	O(1)#1—Cu(1)—O(5)#1	89.09(10)
Cu(1)—O(5)	0.1944(2)	O(1)—Cu(1)—O(5)#1	90.92(10)
Cu(1)—O(1)	0.19362(19)	O(1)#1—Cu(1)—O(5)	90.91(10)
Cu(1)—O(5)	0.1944(2)	O(1)—Cu(1)—O(5)	89.09(10)
O(1)—C(7)	0.1255(3)	O(5)#1—Cu(1)—O(5)	180.00(15)
O(2)—C(7)	0.1272(3)	C(7)—O(1)—Cu(1)	109.81(17)
O(4)—C(8)	0.1223(3)	O(3)—C(8)—C(6)	120.27(2)

* Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 - $x, -y, -z$

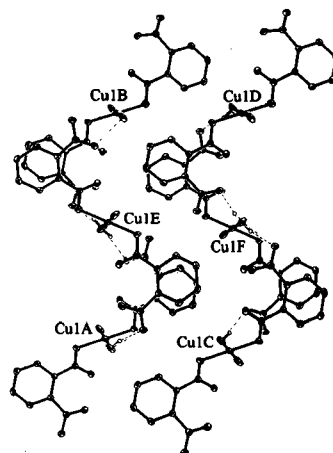


图 2 配合物链状结构

Fig. 2 Zigzag chain structure of complex

配合物中邻苯二甲酸 2 个羧基氧以及羧基氧与水分子氧之间有 2 种类型的氢键(表 2), 相邻的邻苯二甲酸的苯环之间 $\pi-\pi$ 堆积作用属于面对面的类型, 其距离为 3.647 Å。丰富的氢键及 $\pi-\pi$ 堆积作用使化合物由一维链状扩展为三维网状结构(图 3)。

2.3 热稳定性分析

配合物的热失重曲线如图 4 所示: 在 120 ~

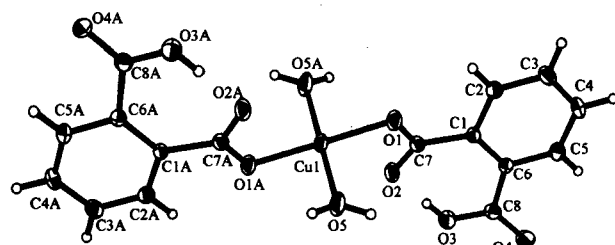


图 1 配合物的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of complex

表 2 配合物氢键键长、键角

Table 2 Hydrogen bond distances and angles for complex

D—H...A	$d(\text{D—H})$ /Å	$d(\text{H...A})$ /Å	$d(\text{D...A})$ /Å	$\angle(\text{DHA})$ /(°)
O(5)—H(5F)...O(4)#2	0.86(2)	1.82(2)	2.667(3)	166(5)
O(5)—H(5E)...O(3)#3	0.871(19)	1.94(2)	2.794(3)	166(4)
O(3)—H(3E)...O(2)	0.84(5)	1.57(5)	2.404(3)	172(5)

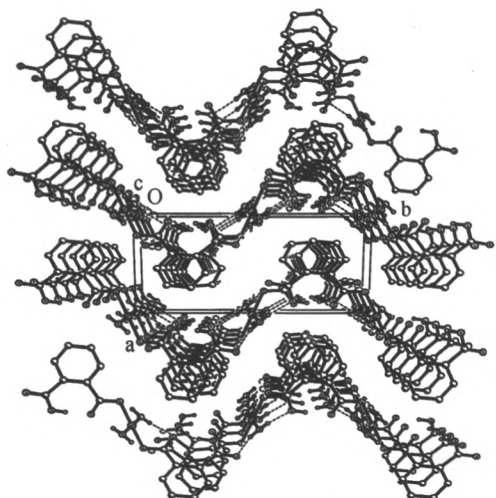


图3 配合物堆积图

Fig. 3 Packing diagram of complex

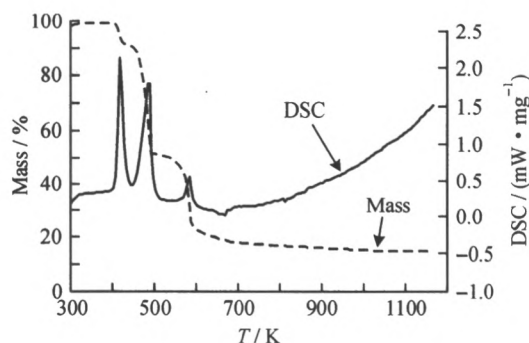


图4 配合物 TG-DTG 曲线

Fig. 4 TG-DTG curves of complex

140 °C 内, 配合物出现了第 1 个失重峰, 总的失重率约为 8.04%, 对应于失去配合物中的 2 个配位水分子 (理论值 8.37%)。在 140 ~ 460 °C, 配合物经过连续的两步较大失重, 最后稳定在约 18.05%, 残余物为 CuO (理论值 18.61%)。

2.4 粉末 XRD 物相分析

图 5 示出了样品的粉末 XRD 谱图 (曲线 a) 与由单晶结构数据模拟的 XRD 谱图 (曲线 b)。在 2 个谱图中, 衍射峰的位置一致, 这表明产物是纯相。衍射峰的强度差异可能是由晶体的空间取向造成的。

2.5 荧光光谱

图 6 是配体及其铜配合物的 DMF 溶液的荧光光谱图。在波长为 220 nm 的紫外光激发下, 配体在 240 nm 处出现最大发射峰, 而其配合物最大发射峰位于 250 nm, 较配体红移了 10 nm。有机金属配合物的荧光一般来自受金属离子微扰的配体

发光或受配体微扰的金属离子发光。从荧光光谱图上可以看到, 配体和配合物的最大发射峰相差不大, 只是荧光强度大大增加了, 因此配合物的荧光产生机理应该为金属铜离子微扰的配体发光。配合物的荧光较配体增强的原因主要是因为形成配合物后, 配体刚性增大, 从而大大减少了无辐射跃迁几率, 使辐射跃迁几率得以显著提高, 因此导致荧光强度大大增加。至于配合物的荧光发射峰相对其配体红移了约 10 nm, 是因为配体与金属铜配位后生成的配合物共轭体系变大, 从而促使其 π 电子的离域程度增加, 导致配合物的发射波长红移。

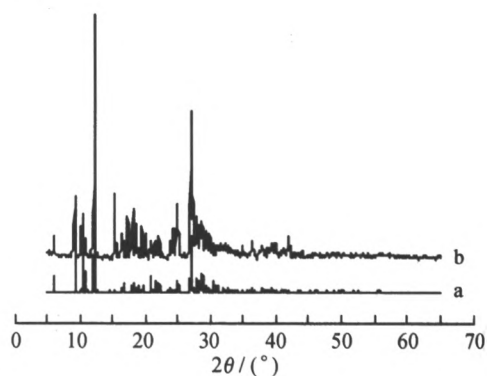


图5 配合物的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of complex

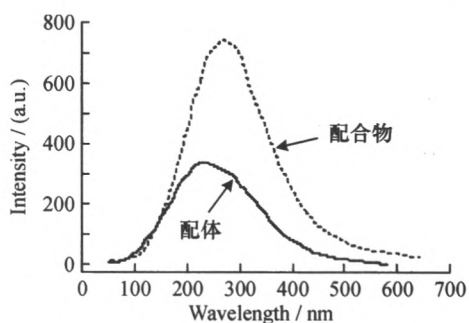


图6 配体及其铜配合物的荧光光谱

Fig. 6 Emission spectra of phthalate and complex at room temperature

参考文献:

- [1] Zaworotko M J. Nanoporous structures by design [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39: 3052-3507.
- [2] Hargman P J, Hargman D, Zubieta J. Organic-Inorganic hybrid materials: from simple coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38 (18): 2638-2684.
- [3] Batten S R, Robson R. Syntheses crystal structures and opti-

- cal properties of a series of transition metal complexes constructed from 4-carboxymethylbenzoic acid and 4,4'-bipyridine [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37: 1461-1469.
- [4] Evans O R, Lin W. Crystal engineering of NLO materials based on metal-organic coordination networks [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35: 511-512.
- [5] 王夔. 生物无机化学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1998: 256-259.
- [6] Blondin G, Girerd J. Encyclopedia of inorganic chemistry [J]. *J. Chem. Rev.*, 1990, 90: 1359-1362.
- [7] Tahir M M, Karlim K D. Synthesis and characterization of new coordination polymers generated from bent bis (cyanophenyl) oxadiazole ligands and Ag (I) salts [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114: 7659-7664.
- [8] Deacon G B, Philips R J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and type of carboxylate coordination [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 1980, 33: 227-250.
- [9] Baca S G, Simonov Y A, Gdaniec M, et al. Synthesis and structural characterisation of unprecedented dinuclear zinc (II) complex with H-bonded bridging phthalate ions [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, 6: 685-689.
- [10] Brechin E K, Graham A, Parkin A, et al. Structural studies of heptanuclear cobalt complexes and larger oligomers based on heptanuclear fragments [J]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000: 3242-3252.
- [11] Lightfoot P, Snedden A. Metal organic co-ordination frameworks based on mixed N- and O-donor ligands: crystal structures of [Co (phth)₂ (bipy)] and [Co₂ (mal)₂ (bipy) (H₂O)₂] (phth = phthalate, mal = malonate, bipy = 4,4'-bipyridine) [J]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999: 3549-3551.
- [12] Yao J C, Huang W, Li B, et al. A novel one-dimensional single helix derived from 2, 2'-bipyridine based Zn (II) species directed self-assembly with 1, 2-benzenedicarboxylate [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, 5: 711-714.
- [13] Ma C, Wang W, Zhu H, et al. Phenanthroline manganese inclusion complexes of dicarboxylic acid containing extensive hydrogen-bonding interactions [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2001, 4: 730-739.
- [14] Chen C, Zhu H, Huang D, et al. Syntheses, structures and magnetic properties of mono- and di-manganese inclusion compounds [J]. *Inorg. Chim. Acta.*, 2001, 320: 159-163.

Synthesis Structure and Property of Coordination Polymer of Cu(phth)₂(H₂O)₂

WU Wen^{1,2}, XIE Ji-min¹, XIE Dong-po², XUAN Ya-wen²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212003, China;

2. Department of Chemistry, Zhou Kou Normal University, Zhoukou 466001, China)

Abstract: Coordination polymer Cu(phth)₂(H₂O)₂ (phth = phthalate), with formula C₁₆H₁₄CuO₁₀ is synthesized, and its crystal structure is determined by single-crystal X-ray diffraction. The complex belongs to monoclinic system, space group *P2(1)/c* with *a* = 0.838 95(17) nm, *b* = 1.444 1(3) nm, *c* = 0.709 92(14) nm, β = 112.14(3)°, *V* = 796.7(3) Å³, *Z* = 2, *D_c* = 1.792 g/cm³, *F*(000) = 438.0, *S* = 1.100, the final *R*₁ = 0.037 6, *wR*₂ = 0.099 8 for 1 349 observed reflections (*I* > 2σ(*I*)). Single-crystal X-ray analysis reveals that the Cu(II) ion is four-coordinated. The cuprum complex forms a one-dimensional zigzag chains via π-π stacking interaction of phthalate. The adjacent zigzag chains may also be formed under the direction of supramolecular recognition and attraction through both π-π stacking and hydrogen bonding interactions into molecular zippers, which further develop into a three-dimensional supramolecular network by these noncovalent interactions.

Key words: coordination polymer; phthalate; crystal structure