

4,4'-联吡啶类超分子化合物的 合成、晶体结构及表征

路璐^{a,b}, 张宏伟^b, 刘婷婷^b, 袁菊^b, 何林芯^a

(四川理工学院 a. 功能材料研究所; b. 化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:采用水热合成法,利用 4,4'-联吡啶为桥联配体得到两种新型超分子化合物[(DPA)·0.5(4,4'-bipy)](1)和[Cd(H₂O)₂·(4,4'-bipy)₂]2DSTA(2)(DPA=2,2'-联苯二甲酸、DSTA=2,2'-二硫代水杨酸),并通过 X-射线单晶衍射分析、X-射线粉末衍射分析、元素分析和红外光谱对产物进行了表征。研究表明,化合物 1 通过 O-H⁺N 和 C-H⁺O 氢键构筑成 2D 的网络结构,化合物 2 中心镉离子为六配位构成 1 个八面体的配位结构,同时,化合物 2 中包含一个 16.112×17.535Å(4,4)的 2D 拓扑结构。

关键词:4,4'-联吡啶;晶体结构;水热合成;氢键

中图分类号:0614.121;0625.621

文献标志码:A

引言

近年来,金属-有机超分子化合物得到了迅猛发展,不仅是因为它的复杂空间结构,还在于其多方面功能性的潜在应用价值^[1-8]。超分子化合物是指通过氢键和 $\pi-\pi$ 堆积等分子间弱作用力构筑的化合物,而桥连配体是影响超分子化合物结构的重要因素之一,设计和合成理想超分子化合物的关键在于对桥连配体的合理选择。由于桥连配体能够展现出多样的配位模式,迄今人们已经合成出了多种多样含不同桥连配体的超分子化合物^[9-13]。

4,4'-联吡啶是一种性能优良的线状刚性有机桥联配体。其空间位阻小,两端的氮原子具有良好的配位特性可同时与不同的金属原子配位成桥。而特殊的刚性平面共轭结构,可通过较强的堆积和氢键作用自组装合成了一系列的超分子体系配合物^[14-16]。同时,4,4'-联吡啶具有良好的分子内电子传递和能量传递性质,两个吡啶环能绕其间的 C-C 单键任意旋转,从而更增添了其桥联配合物空间结构的多样性^[17-19]。

在制备超分子化合物时,改变有机配体与过渡离子

的摩尔比,可以引起过渡金属离子配位数的变化及配合物空间结构的改变。选择用水热合成法,以 4,4'-联吡啶为第一有机配体,引入 2,2'-联苯二甲酸(DPA)或 2,2'-二硫代水杨酸(DSTA)为第二配体,与醋酸镉自组装合成新型的超分子化合物[(DPA)·0.5(4,4'-bipy)](1)和[Cd(H₂O)₂·(4,4'-bipy)₂]·2DSTA(2)。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

DX-2600 粉末 X-射线衍射仪(中国丹东方圆公司),Vario EL/micro cube 元素分析仪(德国 elementar 公司),Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司),BRUKER SMART APEX CCD 面探单晶衍射仪(德国 BRUKER 公司)。

Cd(Ac)₂·2H₂O、4,4'-联吡啶、2,2'-联苯二甲酸、2,2'-二硫代水杨酸(中国阿法埃莎化学公司)、甲醇、三乙胺及其它试剂(中国科龙化工试剂厂)均为分析纯。

1.2 化合物[(DPA)·0.5(4,4'-bipy)](1)的合成

2,2'-联苯二甲酸(0.242 g, 1 mmol)和 4,4'-联

收稿日期:2013-01-23

基金项目:四川理工学院基金项目(2011KY02);四川理工学院大学生创新基金项目(CX20121304、CX20121309)

作者简介:路璐(1980-),女,山西长治人,讲师,主要从事功能材料方面的研究,(E-mail)lulu2004770@163.com

吡啶(0.19 g, 1 mmol)溶于5 mL的无水甲醇溶液中,将10 mL $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.266 g, 1 mmol)的水溶液滴加到上述溶液中,用三乙胺调节溶液的pH值为6.5,将混合物密封在聚四氟乙烯为内衬的反应釜中,在160 °C下加热晶化3 d,再控温1 °C/10 min冷却至室温。将溶液过滤,滤液放置14 d析出无色块状晶体,产率86%。元素分析(%)理论值:C71.18, H4.37, N4.37;测定值(%):C70.87, H4.51, N4.45。

1.3 化合物 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (4,4' - \text{bipy})_2] \cdot 2\text{DSTA}$ (2)的合成

2,2'-二硫代水杨酸(0.314 g, 1 mmol)和4,4'-联吡啶(0.19 g, 1 mmol)溶于5 mL的无水甲醇溶液中,将10 mL $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.266 g, 1 mmol)的水溶液滴加到上述溶液中,用三乙胺调节溶液的pH值为6,将反应混合物密封在聚四氟乙烯为内衬的不锈钢反应釜中,在160 °C下加热晶化3 d,再控温1 d冷却至室温。将溶液过滤放置3周析出无色块状晶体,产率47%。元素分析(%)理论值:C53.82, H3.55, N5.23;测定值(%):C53.91, H3.63, N5.34。

2 结果和讨论

2.1 晶体结构分析

2.1.1 化合物1和化合物2晶体结构的测定

取大小为0.28 × 0.16 × 0.10 mm和0.18 × 0.09 × 0.05 mm的晶体置于APEX CCD面探衍射仪上,在 $2.61^\circ \leq \theta \leq 25.20^\circ$ 和 $1.74^\circ \leq \theta \leq 28.24^\circ$ 范围内收集到2447个和5820个衍射数据点,经最小二乘法修正确定晶胞参数用于求解结构。对所有的非氢原子坐标及其各向异性温度因子进行了全矩阵最小二乘法精修。结构解析和精修采用SHELXTL97软件包进行。化合物1和2的主要晶体数据见表1,其CIF数据已经保存在英国剑桥晶体结构数据中心(CCDC No. 910421和910422)。

2.1.2 化合物1的晶体结构

化合物1的分子结构如图1所示,晶体数据见表1,键长和键角见表2。单晶X-射线分析表明化合物1为三斜晶系,空间群为 $P-1$ 。在化合物1中,金属镉离子没有与2,2'-联苯二甲酸DPA和4,4'-联吡啶配体配位,而配体分子之间通过氢键 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 形成了2D的网络结构(图2)。由于在合成化合物1时,溶液的pH值接近7,镉离子以大量的氢氧化物沉淀析出,使镉离子未与2,2'-联苯二甲酸和4,4'-联吡啶配位。

2.1.3 化合物2的晶体结构

化合物2的分子结构如图3所示,晶体数据见表1,键长和键角见表2。单晶X-射线分析表明化合物2晶

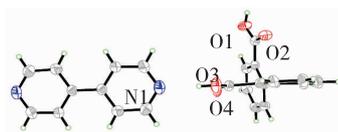


图1 化合物1的分子结构图

表1 化合物1和2的晶体参数数据

	1	2
Mr	320.31	1071.51
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P-1$	$P1$
Cryst color	Colorless	Colorless
a (Å)	6.4986(7)	8.209(5)
b (Å)	8.0018(8)	11.851(7)
c (Å)	16.2031(16)	11.962(7)
α (°)	99.472(10)	94.842(7)
β (°)	101.072(10)	102.372(7)
γ (°)	98.508(10)	95.584(7)
$V/\text{Å}^3$	801.46(16)	1124.7(12)
μ (mm^{-1})	0.094	0.737
Z	2	1
Dc (Mg/m^3)	1.327	1.582
F(000)	334	860
Reflections collected	2893	6371
Unique	2447	5820
R(int)	0.014	0.011
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0385	0.0249
wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0743	0.0595
R1 (all data)	0.0447	0.0300
wR2 (all data)	0.0788	0.0630

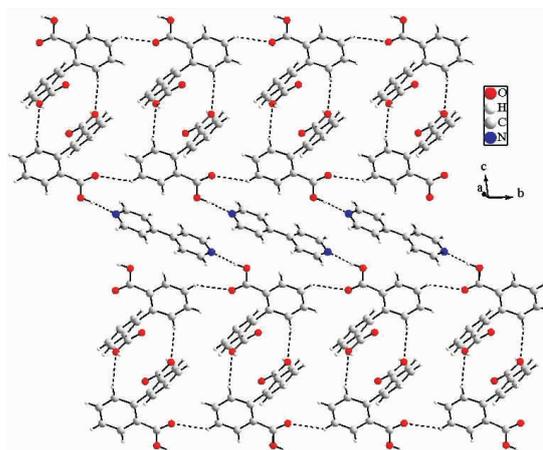


图2 化合物1的2D网络结构图

体单元中包含一个阳离子 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (4,4' - \text{bipy})_2]^{2+}$ 和两个阴离子 DSTA^- 。每个2,2'-二硫代水杨酸(DSTA)阴离子是DSTA分子中的羧基都失去一个氢离子所形成,DSTA阴离子没有与金属镉配位,这样阴离子可以与配位阳离子保持电荷守恒。配位阳离子 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (4,4' - \text{bipy})_2]^{2+}$ 是由一个镉离子与4个4,4'-联吡啶的四个氮原子及2个配位水分子的氧原子配位形成1个近似的八面体空间结构(图3)。Cd(II)与N1、

N2、N3 和 N4 原子构成一个平面,处在整个八面体结构的平面中心,Cd - N 的键长分别在 2.336 (8) ~ 2.432 (7) Å 之间。两个配位水分子位于八面体的两个轴向位置,它们与 Cd 原子的距离分别为 2.277(7) 和 2.285(7) Å。

化合物 2 中阳离子 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (4,4' - \text{bipy})_2]^{2+}$ 在 *bc* 平面上,中心镉原子分别与四个 4,4'-联吡啶分子氮原子配位。同时,1 个 4,4'-联吡啶分子中两端的氮原子分别与两个中心镉原子连接配位,从而形成了一个长方形的 2D 格子网络结构(图 4),2D 空腔大小为 $16.112 \times 17.535 \text{ \AA}^2$ (基于镉原子的对角线距离)。

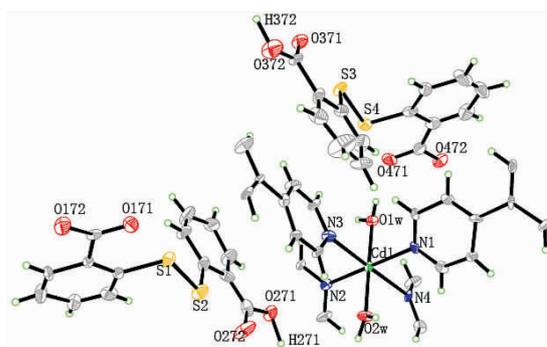


图 3 化合物 2 的分子结构图

表 2 化合物 1 和 2 的部分主要键长和键角

化合物 1 主要(Å)和键角(°)		化合物 2 主要键长(Å)和键角(°)	
O2 - C1	1.2582(19)	Cd1 - O2W	2.277(7)
O1 - C1	1.2678(19)	Cd1 - O1W	2.285(7)
O4 - C14	1.3190(19)	Cd1 - N2	2.336(8)
O3 - C14	1.1952(19)	Cd1 - N3	2.394(8)
N1 - C18	1.316(3)	Cd1 - N1	2.404(6)
N1 - C19	1.317(3)	Cd1 - N4	2.432(7)
C9 - H9 [⋯] O1	3.4664 (20)	S2 - S1	2.057(5)
C11 - H11 [⋯] O3	3.2346 (22)	S4 - S3	2.053(4)
O4 - H4 [⋯] N1	2.6955 (23)	O171 - C17	1.250(13)
O2 - C1 - O1	122.51(15)	O172 - C17	1.231(13)
O2 - C1 - C2	120.41(14)	O272 - C27	1.224(13)
O1 - C1 - C2	117.08(14)	C27 - O271	1.350(11)
O3 - C14 - O4	122.13(15)	O372 - C37	1.317(13)
O3 - C14 - C13	124.69(15)	C37 - O371	1.186(13)
O4 - C14 - C13	113.17(14)	O471 - C47	1.256(14)
C18 - N1 - C19	115.98(18)	C47 - O472	1.301(13)
N1 - C19 - C15	123.7(2)	C66 - H66 [⋯] S1	3.7774
N1 - C18 - C17	124.1(2)	C61 - H61 [⋯] S2	3.5043
N1 - C18 - H18	118.00(0)	C69 - H69 [⋯] S3	3.6165
N1 - C19 - H19	118.00(0)	C63 - H63 [⋯] S4	3.8219
		C14 - H14 [⋯] O372	3.5061
		C271 - H271 [⋯] O172	2.6701
		O372 - H372 [⋯] O472	2.5854
		O2W - Cd1 - O1W	178.7(3)
		O2W - Cd1 - N2	93.4(3)
		O1W - Cd1 - N2	85.9(3)
		O2W - Cd1 - N3	91.3(3)
		O1W - Cd1 - N3	89.8(3)
		N2 - Cd1 - N3	93.8(3)
		O2W - Cd1 - N1	86.2(2)
		O1W - Cd1 - N1	94.5(2)
		N2 - Cd1 - N1	179.0(4)
		N3 - Cd1 - N1	85.3(3)
		O2W - Cd1 - N4	89.5(3)
		O1W - Cd1 - N4	89.4(3)
		N2 - Cd1 - N4	87.5(3)
		N3 - Cd1 - N4	178.5(4)
		N1 - Cd1 - N4	93.4(3)
		C67 - N4 - Cd1	118.4(6)
		C60 - N3 - Cd1	127.0(7)
		C57 - N2 - Cd1	123.6(6)
		C50 - N1 - Cd1	121.2(5)

化合物 1 对称代码:(i) $-x, 2-y, -z$; (ii) $2-x, 1-y, 1-z$; (iii) $x, -1+y, z$; (iv) x, y, z ; (v) $x, y, 1+z$

化合物 2 对称代码:(i) $x, y, -1+z$; (ii) $x, 1+y, z$; (iii) $x, -1+y, z$; (iv) $x, y, 1+z$; (v) $1+x, y, z$

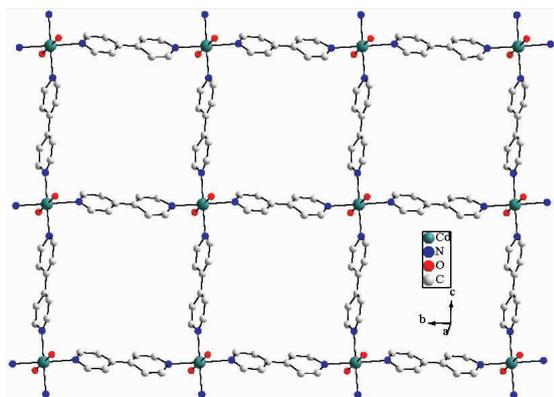


图 4 化合物 2 的长方形格子网络结构图

由于配体 2,2'-二巯代水杨酸(DSTA)没有与金属镉离子配位,为保持整个化合物的电荷守恒,每个 DSTA 分子各失去一个氢质子成为阴离子。而 DSTA 阴离子又通过氢键 $\text{C}271 - \text{H}271 \cdots \text{O}172$ 、 $\text{C}14 - \text{H}14 \cdots \text{O}372$ 和 $\text{O}372$

$-\text{H}372 \cdots \text{O}472$ 在 *bc* 平面构成 1D 的链状结构(图 5),这些氢键的键长分别为 2.670 1、3.506 1 和 2.159 Å。

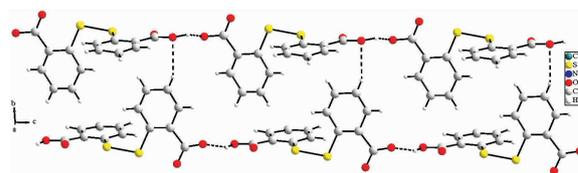


图 5 化合物 2 的一维链状结构图

另外,配位阳离子与配体阴离子之间也存在的氢键作用力。与有机配体阴离子间的氢键相比,这些氢键都比较弱。这些氢键是 $\text{C}66 - \text{H}66 \cdots \text{S}1$ 、 $\text{C}61 - \text{H}61 \cdots \text{S}2$ 、 $\text{C}69 - \text{H}69 \cdots \text{S}3$ 和 $\text{C}63 - \text{H}63 \cdots \text{S}4$,氢键的键长分别是 3.777 4、3.5043、3.616 5 和 3.821 9 Å^[20]。通过这些氢键的弱相互作用力,配位阳离子和配体阴离子构筑成一个二维的网络结构(图 6)。

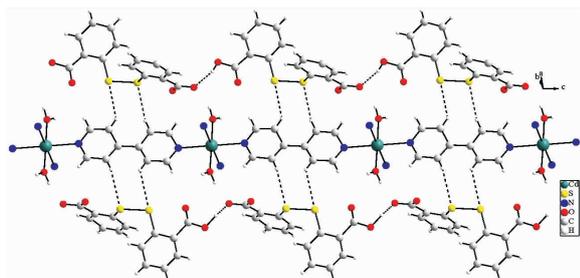


图6 化合物2的二维结构图

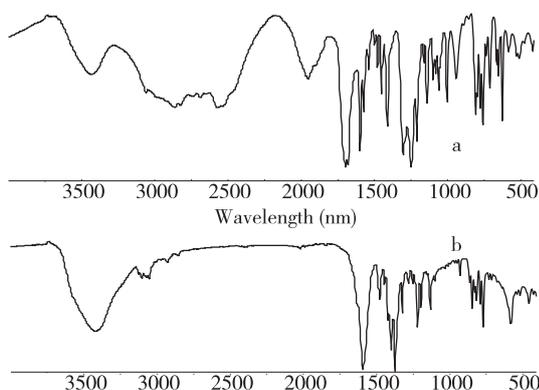


图7 化合物1和化合物2的IR光谱图

2.2 晶体结构分析

2.2.1 红外(FT-IR)谱图分析

化合物1和化合物2的FT-IR谱如图7所示。化合物1的IR光谱(图7a)中,在 3440 cm^{-1} 附近的宽峰对应的是配体2,2'-联苯二甲酸中羟基 ν_{OH} 峰, $2500\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 的强宽峰为羧基COOH的伸缩振动和变形振动倍频组合吸收峰, 1700 cm^{-1} 和 1310 cm^{-1} 的吸收峰属于羧基的非对称和对称伸缩振动, 1600 cm^{-1} 为苯环的骨架伸缩振动。

化合物2的IR光谱(图7b)中,在 3410 cm^{-1} 附近的宽峰对应的是有机配体2,2'-二硫代水杨酸中羟基O-H的吸收峰, 1400 cm^{-1} 的峰为羧基中的羟基弯曲振动吸收峰, 1650 cm^{-1} 和 1370 cm^{-1} 的吸收峰属于羧基的非对称和对称伸缩振动, 1590 cm^{-1} 为苯环的骨架伸缩振动, 775 cm^{-1} 为C-S键的伸缩振动, 580 cm^{-1} 为S-S键弱吸收峰。

2.2.2 XRPD 粉末衍射图

图8为化合物1的粉末衍射XRPD图,图8a是化合物1的实测图,图8b为化合物1的模拟X-粉末射线图。通过比较发现两者谱图的峰形和峰位置一致,说明粉末是纯相。

图9为化合物2的粉末衍射XRPD图。图9a为化合物2的单晶结构数据的模拟X-粉末射线衍射峰,图9b是化合物2的X-射线衍射实测图。通过比较发现

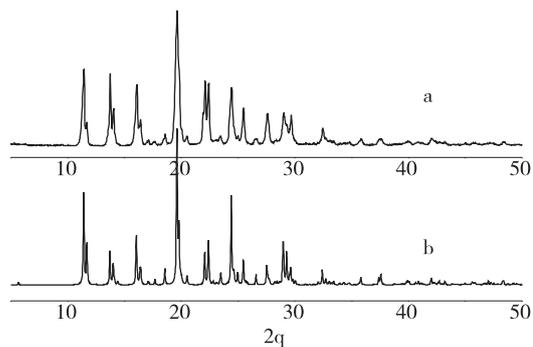


图8 化合物1的XRPD谱图

两者XRPD的谱图峰形和峰位置基本一致,表明所得样品配合物粉末的晶相是纯相。

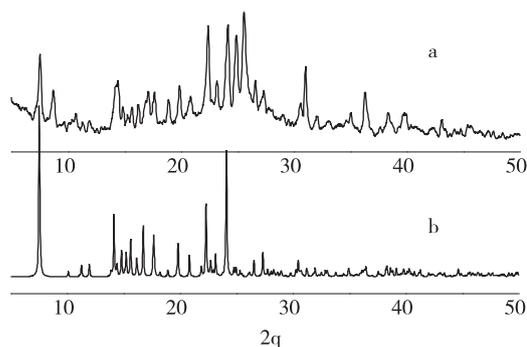


图9 化合物2的XRPD谱图

3 结束语

采用水热合成法,利用4,4'-联吡啶、DPA及DSTA与醋酸镉反应得到两种新型化合物 $[(\text{DPA}) \cdot 0.5(4,4' - \text{bipy})]$ 和 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (4,4' - \text{bipy})_2] \cdot 2\text{DSTA}$,通过X-射线单晶衍射分析、X-Ray衍射分析、元素分析和IR光谱对它们进行了表征。化合物1通过配体4,4'-联吡啶氢键O-H \cdots N等构筑成2D的网络结构,化合物2中镉离子与4,4'-联吡啶形成一个(4,4)的2D拓扑结构。以4,4'-联吡啶为桥联配体自组装合成了超分子化合物1和化合物2,为制备超分子材料提供有效理论依据。

参考文献:

- [1] Wang Jun, Wu Weiping, Lu Lu, et al. Self-assembly of water cluster in Cu(II) complexes and magnetic property[J]. Journal of Molecular Structure, 2013, 1036(27): 174-179.
- [2] Tong M L, Kitagawa S, Chang H C, et al. Temperature-controlled hydrothermal synthesis of a 2D ferromagnetic coordination bilayered polymer and a novel 3D network with inorganic $\text{Co}_3(\text{OH})_2$ ferrimagnetic chains[J]. Chem Commun, 2004(4): 418-419.
- [3] Wang Jun, Lu Lu, Wu Weiping, et al. Synthesis and Crystal

- Structure of a New Coordination Polymer Constructed From Rigid Tetracarboxylate and N-Donor Ligands[J]. *Synth React Inorg M*,2012,42(9):1217-1221.
- [4] Rosi N L, Eddaoudi M, Kim J, et al. Infinite Secondary Building Units and Forbidden Catenation in Metal-Organic Frameworks[J]. *Angew Chem Int Ed*,2002,41(2):284-287.
- [5] Lam A W H, Wong W T, Gao S, et al. Synthesis, crystal structure, and photophysical and magnetic properties of dimeric and polymeric lanthanide complexes with benzoic acid and its derivatives[J]. *Eur J Inorg Chem*,2003,2003(1):149-163.
- [6] Shi X, Zhu G S, Fang Q R, et al. Novel supramolecular frameworks self-assembled from one-dimensional polymeric coordination chains [J]. *Eur J Inorg Chem*,2004,2004(1):185-191.
- [7] Huang F, Nagvekar D S, Sllobodnick C, et al. A supramolecular triarm star polymer from a homotripic tris (crown ether) host and a complementary monotopic paraquat-terminated polystyrene guest by a supramolecular coupling method[J]. *J Am Chem Soc*,2005,127(2):484-485.
- [8] Shivaiah V, Das S K. Inclusion of a Cu^{2+} Ion by a large-cavity crown ether dibenzo-24-crown-8 through supramolecular interactions [J]. *Inorg Chem*, 2005, 44 (21): 7313-7315.
- [9] Oh M, Carpen G B, Swei D A. Supramolecular metal-organometallic coordination networks based on quinonoid complexes[J]. *Acc Chem Res*,2004,37(1):1-11.
- [10] Versteegen R M, Van Beek D, Sijbesma R P, et al. Dendrimer-based transient supramolecular networks [J]. *J Am Chem Soc*,2005,127(40):13862-13868.
- [11] Wang Jun, Lu Lu, Wu Weiping, et al. Synthesis, characterization and crystal structure of Two Coordination Polymer Material with Rigid Tetracarboxylate and Chelating N-Donor Coligand[J]. *Synth React Inorg M*,2012,42(1):25-29.
- [12] Wang Jun, Lu Lu, Wu Weiping, et al. A Mn(II) coordination polymer bearing rigid tetracarboxylate and chelating N-donor co-ligands[J]. *Journal of Chemical Research*, 2011.35(7):424-427.
- [13] Dai Y M, Ma E, Tang E, et al. Paratactic Assembly of Two Distinct Units into a Unique 3D Architecture[J]. *Cryst Growth Des*,2005,5(4):1313-1315.
- [14] Lu W G, Su C Y, Lu T B, et al. Two Stable 3D Metal-Organic Frameworks Constructed by Nanoscale Cages via Sharing the Single-Layer Walls[J]. *J Am Chem Soc*, 2006,128(1):34-35.
- [15] Leininger S, Olenyuk B, Stang P J. Self-Assembly of Discrete Cyclic Nanostructures Mediated by Transition Metals[J]. *Chem Rev*,2000,100(3):853-908.
- [16] Westcott A, Fisher J, Harding L P, et al. Semiconductor Quantum Dots as Two-Photon Sensitizers [J]. *J Am Chem Soc*,2008,130(10):2950-2951.
- [17] Chen B, Liang C, Yang J, et al. A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes [J]. *Angew Chem Int Ed*,2006,45(9):1390-1393.
- [18] 吴刚, 王小锋, 鲜华, 等. 铜(II)与2-吡啶酸、4,4'-联吡啶配合物的合成、结构和电化学性质[J]. *无机化学学报*,2010,26(7):1315-1318.
- [19] 梁福沛, 陈自卢, 胡瑞祥, 等. 过渡金属-4,4'-联吡啶配合物的合成及其晶体结构[J]. *化学学报*,2001,59(3):405-412.
- [20] 路璐, 王军, 谢斌. 基于氢键和 π -堆积构筑的二维超分子配合物 $[\text{Cd}(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{abtc}) \cdot 0.5(\text{H}_4\text{abtc}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 的结构与荧光光谱[J]. *四川理工学院学报:自然科学版*,2011,24(5):505-508.

Syntheses, Properties and Crystal Structures of the Supramolecula Compound Formed by 4, 4'-bipyridine

LU Lu^{a,b}, ZHANG Hong-wei^b, LIU Ting-ting^b, YUAN Ju^b, HE Lin-xin^a

(a. Institute of Functional Materials; b. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Two new compounds, $[(\text{DPA}) \cdot 0.5(4,4'\text{-bipy})](1)$ and $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 2\text{DSTA}(2)$, have been synthesized with 4, 4'-bipyridine been hydrothermally synthesized [DPA = 4, 4'-Biphenyldicarboxylic acid, DSTA = 2, 2'-Dithiodibenzoic acid] and structural characteristic is obtained by elemental analysis, X-ray diffraction, IR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction. The structure of the compound 1 exhibits two-dimensional networks through O-H \cdots N and C-H \cdots O bonds. In compound 2, the Cd(II) ion is six-coordinated with a regular octahedral coordination geometry. The research shows that this arrangement gives rise to a (4,4) connecting 2D topologic grid sheet with large rings of 16.112 \times 17.535 Å in diagonal distances.

Key words: 4,4'-Bipy; crystal structure; hydrothermal synthesis; Hydrogen bonding