

基于 *L*-苹果酸铜锌配位聚合物的合成和结构表征

杨 剑¹ 陶家宇¹ 幸国香¹ 孟 婷¹ 袁雪梅¹ 杜丽婷² 徐 莉² 徐海军^{*,1}

(¹ 南京林业大学化学工程学院, 江苏生物质绿色燃料与化学品重点实验室, 南京 210037)

(² 南京林业大学理学院, 南京 210037)

摘要: 以 *L*-苹果酸为配体, 并分别以 2,2'-联吡啶和非咯啉为辅助配体, 合成了 3 个过渡金属配位聚合物 $[\{\text{Zn}(\text{mal})(2,2'\text{-bipy})\}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**)、 $[\{\text{Zn}(\text{mal})(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})\}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**) 和 $[\{\text{Cu}(\text{mal})(\text{Phen})\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (**3**) ($\text{H}_2\text{mal}=\text{L}$ -苹果酸, 2,2'-bipy=2,2'-联吡啶, Phen=非咯啉), 采用 X 射线衍射技术分别测定了 3 个配合物的单晶结构, 并进行了元素分析、粉末 XRD 衍射、红外光谱等研究。结果表明配合物 **1** 和 **2** 均属于正交晶系, 空间群均为 $P2_12_12_1$, 通过 *L*-苹果酸根桥联金属中心形成一维链结构, 2 条平行链之间以面对面的方式重叠及通过吡啶环或非咯啉环之间的 π - π 弱相互作用形成梯状双链结构; 而配合物 **3** 属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1$, 并通过 *L*-苹果酸根桥联 Cu(II) 金属中心及非咯啉 π - π 弱相互作用形成双链二维层状结构。

关键词: 配合物; 苹果酸; 联吡啶; 非咯啉

中图分类号: O614.121; O614.24*1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)07-1312-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.157

Syntheses, Characterization and Crystal Structures of Metal Coordination Polymers Based on *L*-Malic Acid

YANG Jian¹ TAO Jia-Yu¹ XIN Guo-Xiang¹ MENG Ting¹

YUAN Xue-Mei¹ DU Li-Ting² LI Xu² XU Hai-Jun^{*,1}

(¹ College of Chemical Engineering, Jiangsu Key Lab of Biomass-based Green Fuels and Chemicals, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

(² College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Three metal-organic coordination polymers, namely $[\{\text{Zn}(\text{mal})(2,2'\text{-bipy})\}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**), $[\{\text{Zn}(\text{mal})(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})\}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**) and $[\{\text{Cu}(\text{mal})(\text{Phen})\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (**3**) ($\text{H}_2\text{mal}=\text{L}$ -malic acid, 2,2'-bipy=2,2'-bipyridine, Phen=phenanthroline), have been synthesized by the reaction of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or CuCl_2 with *L*-malic acid and cooperative ligand (2,2'-bipy, Phen) in solution, respectively. They were characterized by powder and single X-ray diffraction analysis, FTIR spectroscopy and elemental analysis. Single crystal X-ray analysis reveals that complexes **1**, and **2** crystallize in orthorhombic system with space group $P2_12_12_1$. In complexes **1** and **2**, the two adjacent metal atoms are bridged by one malate group, constructing a one-dimensional zigzag chain, and two parallel 1D chains are constituted to form a novel ladder double chain structure through π - π weak interaction between the pyridine or phenanthroline rings. However, complex **3** crystallizes in monoclinic system with space group $P2_1$ and copper centers are also bridged by malate group, which is linked into one dimensional chain and self-assembled to form two dimensional lamellar supramolecular architectures through weak π - π interaction between the phenanthroline rings. CCDC: 1821171, **1**; 1821173, **2**; 1821176, **3**.

Keywords: coordination polymer; *L*-malic acid; bipyridine; phenanthroline

收稿日期: 2018-02-02。收修改稿日期: 2018-05-03。

江苏省自然科学基金(No.BK20151513)、霍英东教育基金(No.141030)、江苏省生物质绿色燃料与化学品重点实验室基金项目(No.JSBGFC12002)和江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD)资助。

*通信联系人。E-mail: xuhaijun@njfu.edu.cn; 会员登记号: S06N8692M1305。

配位聚合物是金属离子与有机配体通过配位键或者其他弱相互作用力而形成的具有周期性结构的晶体材料^[1-2]。这类晶体材料具有结构多样性和优良的物理化学性能,在气体吸附、催化、光电磁新材料和生命科学等领域具有广泛的应用前景;在配合物中引入超分子构筑多孔道金属有机骨架材料,在分子识别、离子交换等方面具有潜在的应用价值^[3-5]。在配位聚合物结构中,金属离子的配位模式以及配体的配位能力和几何构型对材料的结构多样性具有很大的影响。近年来,金属离子中研究较多的是过渡金属离子,常见的有 Co(II)、Ni(II)、Mn(II)、Zn(II)、Cd(II)、Ag(I)、Cu(I)、Cu(II)等金属离子;除此之外,稀土金属因配位数高,能形成结构复杂的配合物^[6-10],而碱土金属离子半径小,能提高金属骨架材料密度^[5-9],也越来越受到广泛关注。

有机配体在配合物中可以采用不同的方式与金属离子进行配位,配位聚合物中常见的配体有多羧酸化合物、多氮化合物以及席夫碱等,其中多羧酸化合物与多氮化合物分别属于电负性和中性桥联配体。多羧酸化合物在构筑一系列具有新颖结构的配合物时展现了灵活的键合方式和多样的构象,使得这类有机配体在配合物合成中备受青睐^[11-15]。羟基多羧酸如苹果酸在动植物代谢中起着至关重要的作用,这类配体配位模式多样,配位能力强,且易与 Cu、Zn、Fe 等生命元素形成配合物,在配位化学中属于多功能配体,使其在医药和生命科学方面具有应用价值^[16-18]。目前有关羟基多羧酸构筑金属有机骨架材料的研究已有较多报道^[1-6]。多氮化合物如联吡啶在与金属离子配位后表现出较高的催化和生物活性^[19-20];另外,引入含氮杂环结构单元的配体对调节配位聚合物结构性质具有重要影响^[24-25]。鉴于此,在已有的有机酸金属离子与第二配体相互作用的基础上,本文采用 *L*-苹果酸锌和 *L*-苹果酸铜分别与 2,2'-联吡啶、菲咯啉反应,得到了 3 种配位聚合物 $\{[\text{Zn}(\text{mal})(2,2'\text{-bipy})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**)、 $\{[\text{Zn}(\text{mal})(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**)和 $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Phen})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**)。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CuCl₂·Zn(OAc)₂·2H₂O、*L*-苹果酸、2,2'-联吡啶、菲咯啉、碳酸钠、乙醇均为分析纯。美国 Perkin Elmer 傅里叶变换红外光谱仪、Perkin-Elmer 2400 元素分析仪、德国 Bruker D8 VENTURE 单晶 X 射

线衍射仪。粉末 X 射线衍射(PXRD)测试使用日本理学 Ultima IV 组合型多功能水平 X 射线衍射仪,用 Cu K α 辐射($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),工作电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描速率为 5°·min⁻¹,扫描范围为 5°~50°,温度为室温。

1.2 配合物的合成

$\{[\text{Zn}(\text{mal})(2,2'\text{-bipy})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**)的合成:将 0.5 mmol 苹果酸溶解于 5 mL 水,在苹果酸溶液中慢慢加入 0.5 mmol 碳酸钠,待反应完全后,0.5 mmol Zn(OAc)₂·2H₂O 溶解于 5 mL 水,然后将醋酸锌水溶液慢慢加入到上述的苹果酸溶液中,室温搅拌 4 h。再将 0.5 mmol 2,2'-联吡啶溶解于 15 mL 乙醇,待完全溶解后,将前面溶液慢慢加入 2,2'-联吡啶溶液,混合后,室温搅拌反应 1 h,过滤,滤液放置在烧杯中自然挥发得到无色晶体化合物。元素分析按 C₂₈H₃₄N₄O₁₅Zn₂ 计算值(%):C,42.18;H,4.30;N,7.03。实验值(%):C,42.25;H,4.25;N,6.97。IR(KBr):3 440, 1 590, 1 410, 1 300, 1 100, 1 030, 766 cm⁻¹。

$\{[\text{Zn}(\text{mal})(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**)的合成:将 0.5 mmol Zn(OAc)₂·2H₂O 溶解于 5 mL 水,0.5 mmol 菲咯啉溶解于 5 mL 乙醇,然后将醋酸锌溶液慢慢加入菲咯啉溶液,混合搅拌 1 h;再将 0.5 mmol 苹果酸溶解于 5 mL 水,在苹果酸溶液中慢慢加入 0.5 mmol 碳酸钠,待反应完全后,将苹果酸钠溶液加入前述溶液中,室温搅拌反应 2.5 h。过滤,滤液放置在烧杯中自然挥发得到无色晶体化合物。元素分析按 C₃₂H₃₄N₄O₁₅Zn₂ 计算值(%):C,45.46;H,4.05;N,6.63。实验值(%):C,45.41;H,4.11;N,6.58。IR(KBr):3 420, 1 600, 1 520, 1 400, 1 320, 1 100, 729 cm⁻¹。

$\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Phen})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**)的合成:将 0.5 mmol CuCl₂ 溶解于 5 mL 水中,0.5 mmol 菲咯啉溶解于 5 mL 乙醇,然后将氯化铜溶液慢慢加入菲咯啉溶液,混合搅拌 1 h;再将 0.5 mmol 苹果酸溶解于 5 mL 水,在苹果酸溶液中慢慢加入 0.5 mmol 碳酸钠,待反应完全后,将苹果酸钠溶液加入前述溶液中,室温搅拌反应 2.5 h。过滤,滤液放置在烧杯中自然挥发得到蓝色晶体化合物。元素分析按 C₃₂H₃₂Cu₂N₄O₁₄ 计算值(%):C,46.66;H,3.92;N,6.80。实验值(%):C,46.61;H,3.88;N,6.75。IR(KBr):3 414, 1 618, 1 510, 1 399, 1 321, 1 200, 781, 621 cm⁻¹。

1.3 晶体结构的测定

选取大小合适的配合物晶体,置于带有石墨单色器的 Bruker D8 VENTURE X 射线衍射仪上,用

Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 射线,在一定 θ 范围内以 ω 扫描方式收集数据。晶体结构用直接法解出,数据还原和结构解析工作分别使用 SAINT-5.0 和

SHELXL-97^[21]。氢原子全部通过理论加氢完成。有关晶体学数据详见表 1。

CCDC:1821171,1;1821173,2;1821176,3。

表 1 配合物 1~3 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complexes 1~3

Complex	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{15}\text{Zn}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{15}\text{Zn}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{14}$
Formula weight	797.33	845.37	823.70
Temperature / K	293	293	293
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_1$
a / nm	0.688 9(3)	0.794 74(8)	0.702 76(4)
b / nm	1.329 2(5)	0.971 77(10)	1.123 77(6)
c / nm	1.882 6(8)	4.430 9(5)	2.0159 1(10)
$\beta / (^\circ)$			94.812(1)
Volume / nm^3	1.723 9(12)	3.422 0(6)	1.586 43(15)
Z	2	4	2
$D_c / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.536	1.641	1.724
μ / mm^{-1}	1.46	1.48	1.42
θ range / $(^\circ)$	2.2~27.6	2.2~27.6	2.7~28.3
$F(000)$	820	1 736	844
R_1, wR_2	0.056, 0.155	0.036, 0.083	0.035 0, 0.096 9
Goodness-of-fit on F^2	1.06	1.11	1.03

2 结果与讨论

2.1 配合物晶体结构

配合物 1 属于正交空间群 $P2_12_12_1$,最小不对称单元由 1 个 Zn^{2+} 离子、1 个 L -苹果酸根、1 个 2,2'-联吡啶分子和 5 个未配位的水分子构成。其中 Zn^{2+} 与来自 2,2'-联吡啶的 2 个氮原子和 2 个 L -苹果酸根的 4 个氧原子配位形成六配位的扭曲八面体构型(图 1a)。配合物 1 的部分键长与键角见表 2,与具有扭曲三角双锥构型的一维链状配位聚合物 $\{[\text{Zn}(\text{malate})(2,2'\text{-bipy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ 类似^[7]。在晶体中每个苹果酸根以 R 构型方式桥联 2 个扭曲八面体结

构单元。沿 a 轴方向 2 个相邻的 Zn^{2+} 离子单元通过 L -苹果酸根进行桥联,形成无限延伸的一维链结构(图 1b)。2 条平行链以面对面的方式重叠,通过彼此吡啶环之间弱的 π - π 相互作用 (0.371 4 和 0.370 7 nm) 构成了一个梯状双链结构(图 1c),类似于一维梯状配位聚合物 $\{[\text{Cu}(\text{malate})(2,2'\text{-bipy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[7,12]。

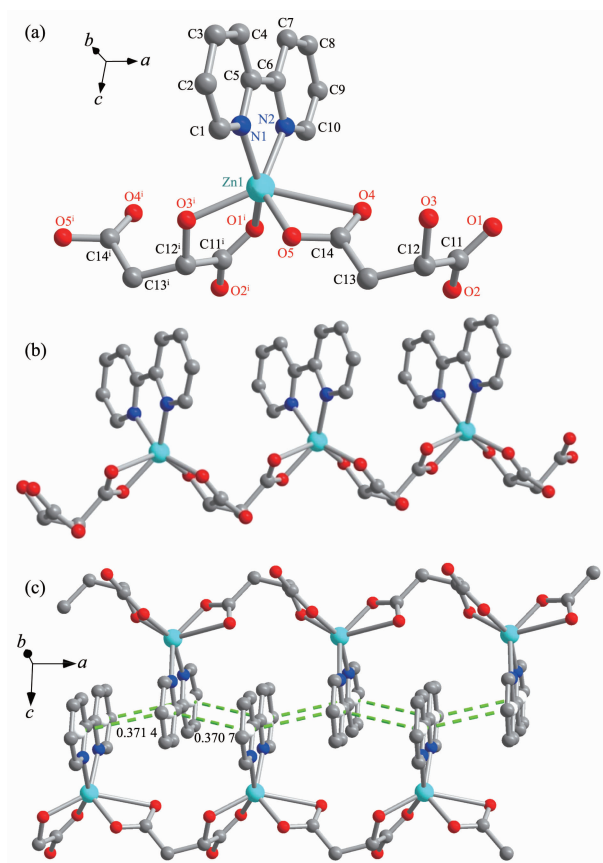
配合物 2 结晶于正交空间群 $P2_12_12_1$,最小不对称结构单元中由 2 个 Zn^{2+} 离子,2 个菲咯啉分子,2 个 L -苹果酸根,2 个配位水分子和 3 个溶剂水分子组成;其中 Zn1 和 Zn2 都是六配位,但 2 个 Zn^{2+} 离子采取不同的配位模式。因而,配合物 2 的空间群及配位方式都不同于已有的文献报道^[3,6]。配合物 2

表 2 配合物 1 的部分键长(nm)与键角($^\circ$)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for complex 1

Zn1-O5 ⁱ	0.197 3(4)	Zn1-N2	0.209 2(4)	Zn1-O3 ⁱ	0.216 2(4)
Zn1-O1 ⁱ	0.208(4)	Zn1-N1	0.214 4(4)		
O1 ⁱ -Zn1-O3 ⁱ	77.16(18)	O1 ⁱ -Zn1-N2	90.64(16)	N2-Zn1-N1	77.46(15)
N2-Zn1-O3 ⁱ	130.38(16)	O5-Zn1-N1	101.81(18)	O5-Zn1-O3 ⁱ	93.89(18)
O5-Zn1-N2	135.64(18)	O1 ⁱ -Zn1-N1	153.25(19)		

Symmetry codes: ⁱ $x-1, y, z$; ⁱⁱ $x+1, y, z$.

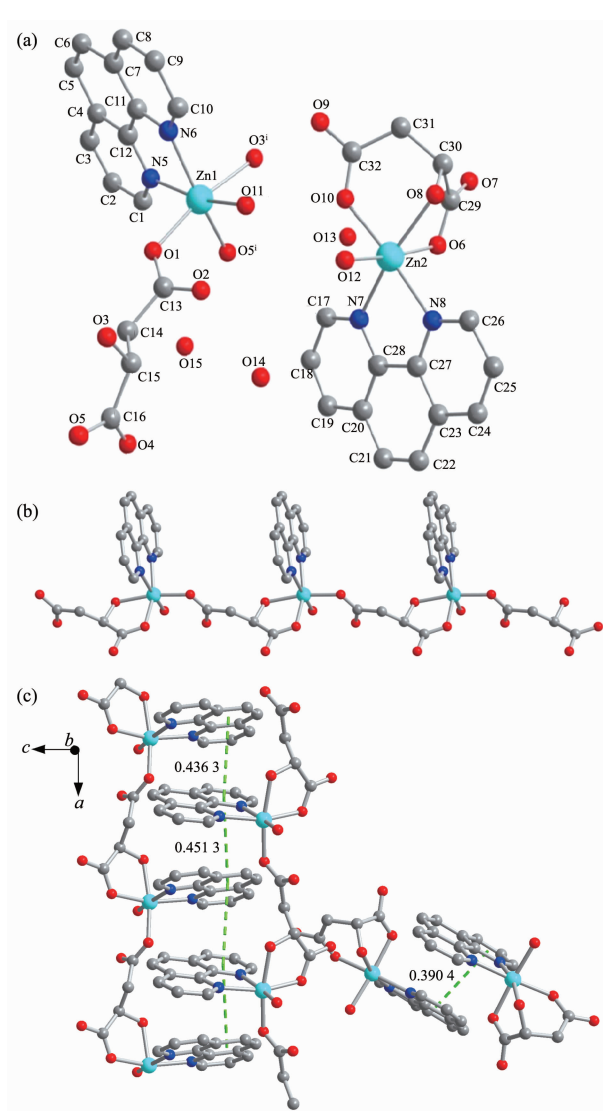


All hydrogen atoms and solvent molecules have been omitted for clarity; Symmetry codes: i $x-1$, y , z

图 1 (a) 配合物 **1** 的最小不对称单元图; (b) 配合物 **1** 沿 a 轴方向形成的一维链; (c) 配合物 **1** 通过 π - π 堆积形成的梯状双链结构

Fig.1 (a) Molecular structure of complex **1**; (b) 1D chain structure of complex **1**; (c) Ladder-shaped double chains structure of complex **1**

的部分键长与键角见表 3。Zn1 与非咯啉的 2 个氮原子、1 个 *L*-苹果酸根的羧酸氧原子和羟基氧原子以及另外一个 *L*-苹果酸根的羧酸氧原子、1 个水分子的氧原子进行配位, 形成了扭曲八面体构型, 其中 N5, N6, O11 和 O5ⁱ 组成赤道面, 而 O1 和 O3ⁱ 则处在轴向位置, O1-Zn1-O3ⁱ 键角为 169.80(8)°。Zn2 与 1 个非咯啉的 2 个氮原子、1 个苹果酸根中的 2 个羧基氧原子和 1 个羟基氧原子、1 个水分子中的氧原子进行配位, 形成扭曲的八面体, 其中 O8, O6, O12 和 N7 组成赤道面, 平均偏差 0.038 2 nm, 而 N8 和 O10 则处在轴向位置, O10-Zn2-N8 的键角为 176.11(9)°(图 2a)。Zn1 和 Zn2 分别与非咯啉的 2 个氮原子形成 1 个螯合的五元环, 其中 Zn2 与苹果酸的 1 个烷氧基、2 个羧基分别形成 1 个五元螯合环



All hydrogen atoms have been omitted for clarity; Symmetry codes: i $x-1$, y , z

图 2 (a) 配合物 **2** 的分子结构; (b) 配合物 **2** 沿 a 轴方向的配位结构图; (c) 配合物 **2** 的梯状双链结构

Fig.2 (a) Molecular structure of complex **2**; (b) 1D chain structure of complex **2**; (c) Ladder-shaped double chains structure of complex **2**

和 1 个六元螯合环。Zn-O 的键长值在 0.203 9(2)~0.214 3(2) nm 范围, 而 Zn-N 键长在 0.210 2(3)~0.223 5(2) nm 范围, Zn-O 键长平均值弱短于 Zn-N 键长, 与类似六配位结构的配合物中 Zn-O 和 Zn-N 键长很相近^[6]。另外, Zn1 和 Zn2 不仅在配位模式上存在不同, 在堆积方式上也呈现出明显的不同。与配合物 **1** 类似, 2 个相邻的 Zn1 在 a 轴方向上通过 *L*-苹果酸根的桥联作用形成链状配位结构(图 2b), 而

表 3 配合物 2 的部分键长(nm)与键角(°)

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex 2

Zn1-O1	0.203 9(2)	Zn1-N5	0.223 5(2)	Zn2-O8	0.213 9(2)
Zn1-O5 ⁱ	0.206 4(2)	Zn2-O12	0.207 8(2)	Zn2-N8	0.215 8(3)
Zn1-O11	0.210 7(2)	Zn2-O6	0.208 2(2)	O3-Zn1 ⁱⁱ	0.214 3(2)
Zn1-N6	0.212 1(2)	Zn2-N7	0.210 2(3)	O5-Zn1 ⁱⁱ	0.206 4(2)
Zn1-O3 ⁱ	0.214 3(2)	Zn2-O10	0.210 7(2)		
O1-Zn1-O5 ⁱ	92.45(8)	O1-Zn1-O3 ⁱ	169.80(8)	O12-Zn2-O6	172.66(9)
O1-Zn1-O11	92.01(8)	N5-Zn1-N6	76.43(9)	N7-Zn2-O10	97.78(9)
O5 ⁱ -Zn1-O11	102.15(9)	O11-Zn1-O3 ⁱ	86.59(8)	O12-Zn2-O8	96.59(9)
O1-Zn1-N6	99.49(9)	N6-Zn1-O3 ⁱ	90.67(9)	O10-Zn2-N8	176.11(9)
O5 ⁱ -Zn1-N6	160.48(9)	N6-Zn1-N5	76.43(9)		
O11-Zn1-N6	92.88(9)	O3 ⁱ -Zn1-N5	90.11(9)		

Symmetry codes: ⁱ $x-1, y, z$; ⁱⁱ $x+1, y, z$.

Zn2 仅作为一个独立的单元存在。对于 Zn1 形成的一维链状配位结构,2 个相邻的链之间不存在有效的 π - π 堆积作用(0.436 3 和 0.451 3 nm);而 Zn2 形成的独立结构单元之间有很弱的分子间作用(π - π 堆积距离为 0.390 4 nm)(图 2c)。

配合物 3 的不对称结构单元由 2 个苹果酸根、2 个铜离子、2 个菲咯啉分子及 4 个溶剂水分子组成,为单斜空间群 $P2_1$,2 个铜原子配位方式不一样(图 3a),不同于六配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ _n^[1]和双核配合物 $[\text{Cu}_2(\text{mal})(\text{NO}_3)(\text{phen})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[23]。配合物 3 的部分键长与键角见表 4。其中, Cu1 与 1 个 *L*-苹果酸中羟基氧和 2 个 *L*-苹果酸根的 2 个羧基氧及 1 个菲咯啉的 2 个氮原子配位,形成五配位的畸变三角双锥构型,来自苹果酸的 α -羟

基氧原子 O2、另一个苹果酸的 β -羧基氧原子 O6 和菲咯啉的 1 个氮原子 N1 构成基本平面,苹果酸根中 α -羧基氧原子 O1 和菲咯啉的剩余氮原子 N2 位于轴向位置。O6^{iv}-Cu1-N1、N1-Cu1-O2 和 O6^{iv}-Cu1-O2 的键角分别是 146.98(13)°、109.98(14)° 和 102.72(14)°,总键角是 359.68°(接近 360°);O1-Cu1-N2 键角为 172.46(14)°,Cu1-O 和 Cu1-N 键长分别在 0.192 1(3)~0.221 2(3) nm 和 0.200 7(3)~0.201 7(3) nm,与五配位的铜苹果酸配合物相似^[1]。相邻的 Cu1 离子间通过 *L*-苹果酸根桥联形成 Z 字型的一维链(图 3b)。Cu2 为六配位的扭曲八面体结构,配位原子分别是 3 个羧基氧原子和 1 个羟基氧原子以及 1 个菲咯啉的 2 个氮原子,配位原子 O7、O4、O12、N3 与铜原子构成了这个八面体的赤道平面,O3 和 N4

表 4 配合物 3 的部分键长(nm)与键角(°)

Table 4 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex 3

Cu1-O1	0.192 1(3)	Cu1-O2	0.221 2(3)	Cu2-N3	0.201 5(3)
Cu1 ⁱ -O6	0.197 6(3)	Cu2-O4 ⁱⁱⁱ	0.197 7(3)	Cu2-O7	0.218 2(3)
Cu1-N2	0.200 7(3)	Cu2-O3	0.194 6(3)	Cu2-O12	0.273 8(3)
Cu1-N1	0.201 7(3)	Cu2-N4	0.201 7(4)		
O1-Cu1-O6 ^{iv}	97.61(14)	O6 ^{iv} -Cu1-O2	102.72(14)	O4 ⁱⁱⁱ -Cu2-N4	92.17(14)
O1-Cu1-N2	172.46(14)	N2-Cu1-O2	97.23(13)	N4-Cu2-N3	82.11(14)
O6 ^{iv} -Cu1-N2	89.90(14)	N1-Cu1-O2	109.98(14)	O3-Cu2-O7	78.32(11)
O1-Cu1-N1	92.20(13)	O3-Cu2-O4 ⁱⁱⁱ	96.00(13)	O4 ⁱⁱⁱ -Cu2-O7	95.86(12)
O6 ^{iv} -Cu1-N1	146.98(13)	O3-Cu2-N3	93.32(14)	N3-Cu2-O7	109.57(13)
N2-Cu1-N1	81.80(14)	O4 ⁱⁱⁱ -Cu2-N3	154.22(13)	N4-Cu2-O7	94.08(12)
O1-Cu1-O2	80.47(12)	O3-Cu2-N4	169.34(13)	C(8)-O(1)-Cu(1)	119.6(3)

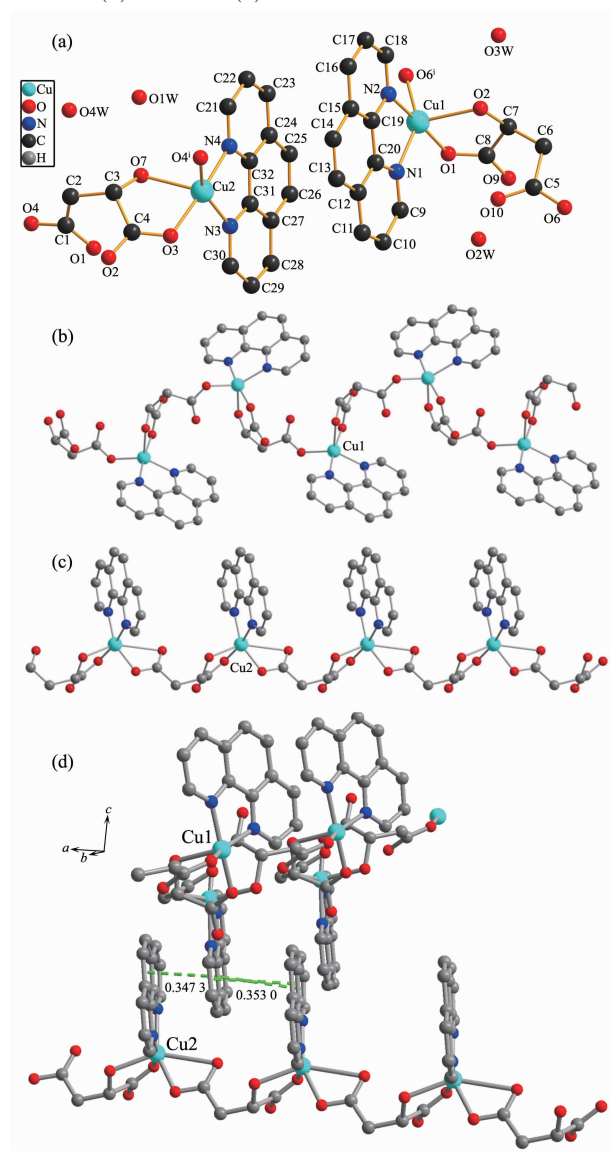
Symmetry codes: ⁱ $-x+2, y-1/2, -z$; ⁱⁱ $x-1, y, z$; ⁱⁱⁱ $x+1, y, z$; ^{iv} $-x+2, y+1/2, -z$.

两原子分别位于八面体的 2 个轴向位置上。 $O7-Cu2-N3$ 、 $O7-Cu2-O4^{iii}$ 和 $O4^{iii}-Cu2-N3$ 的键角分别是 $109.57(13)^\circ$ 、 $95.86(12)^\circ$ 和 $154.22(13)^\circ$, 总键角是 359.65° (接近 360°), $O3-Cu2-N4$ 键角为 $169.34(13)^\circ$; $Cu2-O12$ 键长为 $0.273\ 8(5)$ nm, 为弱的配位键, 其他 $Cu2-O$ 和 $Cu2-N$ 键长在 $0.194\ 6(3)\sim 0.218\ 2(3)$ nm 和 $0.201\ 5(3)\sim 0.201\ 7(4)$ nm, 与 $Cu1-O/N$ 键长相当, 并

与其他苹果酸铜配合物类似^[23]。同样, 相邻的 $Cu2$ 离子间通过 *L*-苹果酸根桥联形成一维链(图 3c)。另外, 2 条平行的一维链之间的菲咯啉环存在 $\pi-\pi$ 相互作用($0.347\ 3$ 和 $0.353\ 0$ nm), 以面对面的方式相互嵌入构成新颖的梯状双链超分子二维层状结构(图 3d), 同链的菲咯啉环及交替菲咯啉环相互平行。

2.2 粉末 XRD 衍射

图 4 为配合物 **1~3** 的粉末 XRD 衍射图与根据单晶结构模拟的 XRD 图。两者基本一致, 表明合成配合物是纯相, 没有杂相。



All hydrogen atoms have been omitted for clarity; Symmetry codes: $i -x+2, y-1/2, -z$

图 3 (a) 配合物 **3** 的分子结构; (b) 配合物 **3** 的 $Cu1$ 一维链; (c) 配合物 **3** 的 $Cu2$ 一维链; (d) 配合物 **3** 的二维层状结构

Fig.3 (a) Molecular structure of complex **3**; (b) 1D chain structure of $Cu1$ in complex **3**; (c) 1D chain structure of $Cu2$ in complex **3**; (d) Non-interpenetrating layer-structure of complex **3**

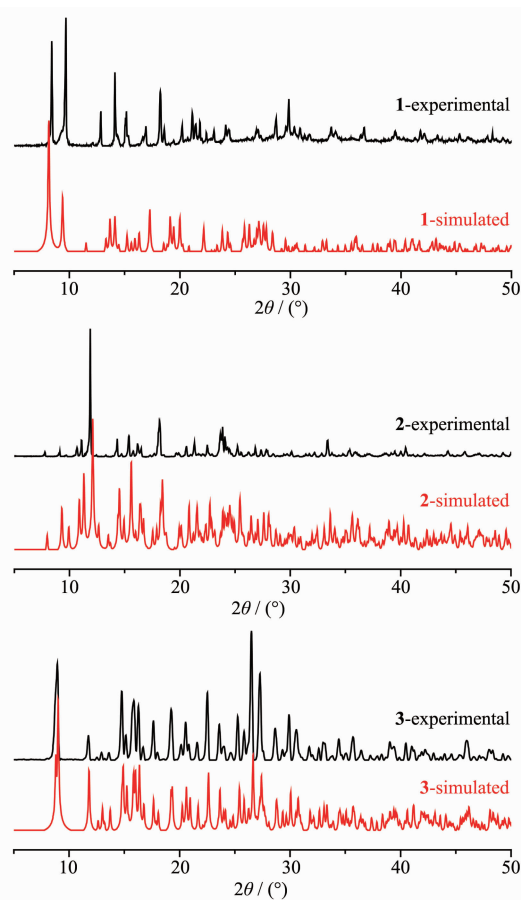


图 4 配合物 **1~3** 的粉末 XRD 衍射图

Fig.4 Powder XRD patterns of complexes **1~3**

2.3 IR 光谱

在配合物的红外光谱中, 配合物 **1** 中 2,2'-联吡啶的特征吸收峰分别出现在 766 和 772 cm^{-1} , 与配体相比吸收向低波数方向移动, 这可能是由于吡啶 N 原子与金属离子发生配位后, 吡啶环振动减弱所致。配合物 **2** 和 **3** 菲咯啉中具有孤电子对的 2 个 N 原子参与配位, 与锌原子之间形成了一个螯合五元环, 配合物 **2** 和 **3** 中菲咯啉的芳环骨架振动出现在 $1\ 500\text{ cm}^{-1}$ 附近。

三个配合物在 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 左右呈现的宽吸收峰归属于羟基的伸缩振动吸收带,是由于未脱氢的羟基参与配位及配合物中含有结晶水所致。在 $1\,600$ 和 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收分别归属于羰基的不对称伸缩 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 及对称伸缩 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 振动;而 $1\,719\text{ cm}^{-1}$ 附近并没有出现 -C=O 的特征吸收峰,表明羧酸脱掉质子以酸根形式与金属离子发生配位^[12]。

3 结 论

以 *L*-苹果酸为桥联配体,2,2'-联吡啶和菲咯啉为辅助配体,构建了3个新颖的铜、锌配合物,分别为扭曲八面体构型或者畸变三角双锥结构。配合物 **1** 中,2条平行链以面对面的方式重叠,通过吡啶环之间弱的 π - π 相互作用构成了新颖的梯状双链结构;配合物 **2** 中,一个不对称单元中存在2种不同配位方式的 Zn 离子,且 Zn1 在 *a* 轴方向上通过 *L*-苹果酸根的桥联作用形成一维链结构,而 Zn2 仅作为一个独立的单元存在。配位物 **3** 中,通过 *L*-苹果酸根桥联及菲咯啉的 π - π 弱相互作用构成新颖的梯状双链二维层状结构。

参考文献:

- [1] Li D S, Wang Y Y, Luan X J, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**(13):2678-2684
- [2] Yu X Y, Fu Y, Fu J T, et al. *J. Mol. Struct.*, **2018**,**1157**:530-535
- [3] Xu X X, Lu Y, Wang E B, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**,**360**(2):455-460
- [4] Guo F S, Chen Y C, Liu L J, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**(100):12219-12221
- [5] Chen L L, Tan H L, Xu F G, et al. *Luminescence*, **2018**,**33**(1):161-167
- [6] He X, Lu C Z, Yan Y. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**,**7**(7):851-853
- [7] Song Y S, Yan B, Chen Z X. *J. Solid State Chem.*, **2006**,**179**(12):4037-4046
- [8] SUN Yin-Xia(孙银霞), ZHAO Ya-Yuan(赵亚元), LI Chun-Yu(李春宇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(5):913-920
- [9] Park M K, Lim K S, Park J H, et al. *CrystEngComm*, **2016**,**18**(23):4349-4358
- [10] Bing Y Y, Yu M H, Hu M. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(58):47216-47224
- [11] Sen S, Neogi S, Aijaz A, et al. *Dalton. Trans.*, **2014**,**43**(16):6100-6107
- [12] LI Dong-Sheng(李东升), WANG Xiao-Yu(王尧宇), LIU Ping(刘萍), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2005**,**63**(6):550-554
- [13] Xin N, Sun Y Q, Zheng Y F, et al. *J. Solid State Chem.*, **2016**,**243**:267-275
- [14] TAN Xiong-Wen(谭雄文), LI Chang-Hong(李昶红), LI Dong-Ping(李东平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(10):1877-1881
- [15] XIAO Bo-An(肖伯安), CHEN Shui-Sheng(陈水生). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(2):347-353
- [16] Zhou Y H, Wang Z Y. *Transition Met. Chem.*, **2015**,**40**(1):89-98
- [17] Chowdhury M A. *J. Biomed. Mater. Res. A*, **2017**,**105**(4):1184-1194
- [18] SHI Juan(史娟), LI Jiang(李江), GE Hong-Guang(葛红光). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(3):463-470
- [19] Feng X, Liu L, Wang L Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2013**,**206**:277-285
- [20] Kamatchi T S, Chitrapriya N, Kumar S L A, et al. *RSC Adv.*, **2017**,**7**(27):16428-16443
- [21] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**,**A64**:112-122
- [22] Guo Y, An H, Li Y, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**,**357**:4582-4586
- [23] Zhang X D, Sun J Y, Zhao Z, et al. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2006**,**C62**:m4-m6
- [24] Li Q, Hu H, Li C, et al. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2017**,**36**(2):273-279
- [25] Elsaidi S K, Mohamed M H, Banerjee D, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**,**358**:125-152