

1003-7713/2002/04-307-5

# 具有五配位 Zn 中心的微孔金属有机 双桥连配体化合物的溶热合成及表征\*

何高飞, 柯燕雄, 陆舍铭, 黄飞, 李健民\*\*

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 在有机溶剂 THF 中, 合成了一个新颖的、以对苯二甲酸(BDC)和三乙烯二胺为桥联配体、具有二维骨架结构的金属有机微孔配合物  $Zn_2(BDC)(DABCO)(H_2O)_2$ , 并对其进行了单晶结构解析, 证实该晶体结构属单斜晶系, 空间群  $C2/c$ ,  $a = 10.871(17)$ ,  $b = 19.10(3)$ ,  $c = 7.155(11)$ ,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 115.99(3)$ ,  $\gamma = 90$ ,  $Z = 8$ ,  $V = 1335(4)$ ,  $D_c = 2.085 \text{ g/cm}^3$ ,  $R = 0.0858$ .

**关键词:** 溶剂热合成; 配合物; 晶体结构; 二维骨架  
**中图分类号:** O641.4 **文献标识码:** A

## 1 引言

以一个或多个有机化合物作为桥联配体的金属配合物一直以来都是化学工作者关注的课题之一。这类配合物中的金属原子是很多无机<sup>[1,2]</sup>或有机<sup>[3]</sup>均相反应的催化活性中心<sup>[4]</sup>。但是这类化合物大多为简单的配位化合物, 具有二维或三维无限骨架结构的化合物相对较少<sup>[5]</sup>。金属有机微孔骨架结构在气体、液体的分离提纯<sup>[6-8]</sup>、探测器<sup>[9]</sup>、低温催化剂<sup>[10,11]</sup>等方面有着广阔的应用前景, 也引起了人们的广泛关注<sup>[12-16]</sup>。

本文报道了一个新的以对苯二甲酸(BDC)和三乙烯二胺(DABCO)为桥联配体的二维微孔化合物  $Zn_2(BDC)(DABCO)(H_2O)_2$  的合成及结构表征。

## 2 实验

### 2.1 合成

合成中所用试剂和溶剂均为市售分析纯试剂。

$Zn_2(BDC)(DABCO)(H_2O)_2$  (A) 的合成: 将 160 mg ZnO、0.12 mL 乙二胺、1.0 mL 磷酸(85%) 和 4 mL 四氢呋喃混合, 并在室温下搅拌 30 min, 然后加入 440 mg 三乙烯二胺(DABCO)和 170 mg 对苯

二甲酸(BDC), 将混合物继续搅拌至均匀, 转移入高压反应釜内, 160℃ 恒温反应 10 天, 再以 10℃/min 的速率降至室温, 产物经真空抽滤和去离子水多次洗涤, 得到大量的无色柱状晶体和一些白色粉末。

### 2.2 晶体结构分析

在显微镜下手工筛选, 得到测量单晶结构的合适晶体。在 Bruker SMART CCD 衍射仪上以  $MoK\alpha$  射线( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ), 在 293 K 衍射。A 属单斜晶系, 空间群  $C2/c$ ,  $a = 10.871(17)$ ,  $b = 19.10(3)$ ,  $c = 7.155(11)$ ,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 115.99(3)$ ,  $\gamma = 90$ ,  $Z = 8$ ,  $V = 1335(4)$ ,  $D_{calc} = 2.085 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 6.805 \text{ mm}^{-1}$ , 扫描方式为  $\omega - 2\theta$ , 在  $1.83 \leq \theta \leq 30.63$  收集到 5502 个衍射数据, 其中 1902 个是独立的, 对数据进行经验吸收校正, 结构由直接法解出, 从 E 图上得出 12 个非氢原子, 氢原子由刚性模型得出, 并参与结构因子计算, 但不参与位置修正, 最后以 1121 个强衍射点数据( $I > 2.0\sigma(I)$ )用全矩阵最小二乘法对 231 个参数进行修正, 一致性因子为  $R = 0.0858$ ,  $R_w = 0.1299$ , 最后差 Fourier 图上最大残峰为 1.813 和  $-2.039 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。晶体结构的最小非对称单元如图 1 所示, 晶体数据、原子坐标和重要的键长键角分别在表 1、表 2 和表 3 中列出。

\* 国家自然科学基金资助项目(20071030、50072026)。 \*\* 通讯联系人, Email: jmli@ustc.edu.cn

收稿日期: 2001-06-23; 修回日期: 2001-11-25.

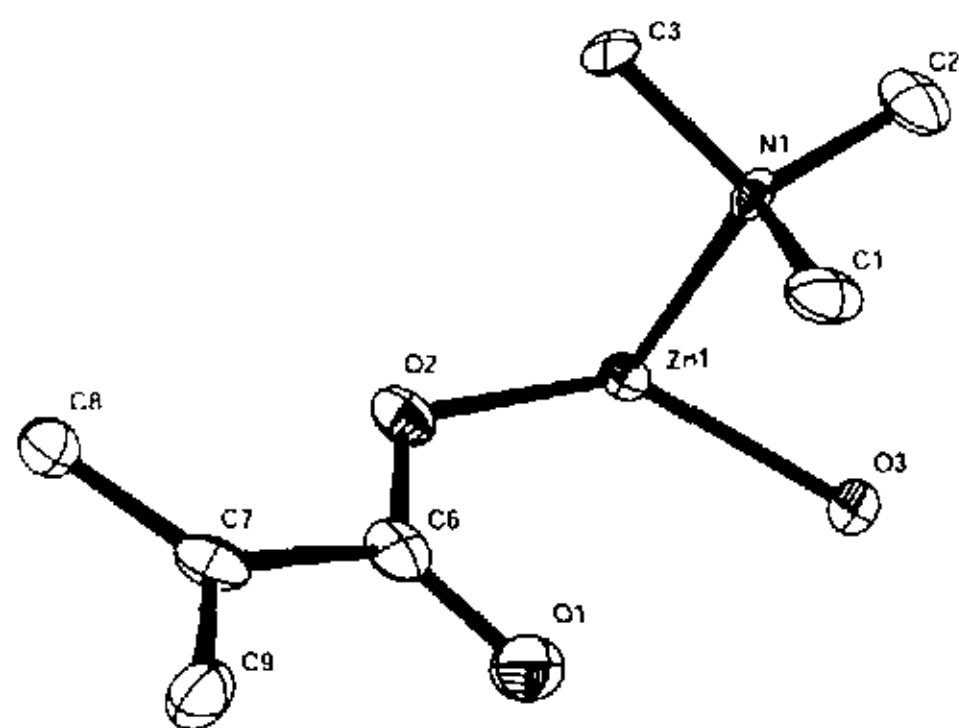


图1  $Zn_2(BDC)(DABCO)(H_2O)$  的最小非对称单元  
Fig. 1 The asymmetry unit of  $Zn_2(BDC)(DABCO)(H_2O)$

表1 晶体数据和结构拟合参数  
Table 1 Crystal data and structure refinement

Empirical formula	$C_6H_{10}N_2O_3Zn$
Formula weight	209.52
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/c$
Unit cell dimensions	$a = 10.871(17) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ , $b = 19.10(3) \text{ \AA}$ , $\beta = 115.99(3)^\circ$ , $c = 7.155(11) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Volume	$1335(4) \text{ \AA}^3$
Z	8
Density (calculated)	$2.085 \text{ g/cm}^3$
Absorption coefficient	$3.626 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	856
Theta range for data collection	$2.13^\circ$ to $30.81^\circ$
Index ranges	$-15 \leq h \leq 14$ , $-27 \leq k \leq 20$ , $-9 \leq l \leq 8$
Reflections collected	5520
Independent reflections	1902 [R(int) = 0.0343]
Completeness to theta = $30.81^\circ$	90.4 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.86 and 0.54
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	1902 / 0 / 137
Goodness-of-fit on $F^2$	1.327
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0858$ , $R_w = 0.1299$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1566$ , $R_w = 0.1429$
Largest diff. peak and hole	1.813 and $-2.039 \text{ e \AA}^{-3}$

表2 原子坐标 ( $\times 10^4$ ) 和热参数 ( $\times 10^3 \text{ \AA}^2$ )  
Table 2 Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\times 10^3 \text{ \AA}^2$ )

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5000	3557(1)	7500	17(1)
O(1)	1914(6)	3350(3)	5365(7)	29(1)
O(2)	3396(5)	4232(3)	6472(6)	21(1)
O(3)	5000	2479(4)	7500	27(2)
N(1)	5010(6)	3501(3)	10669(6)	15(1)
C(1)	3790(9)	3124(5)	10594(9)	25(2)
C(2)	6250(9)	3140(5)	12250(9)	27(2)
C(3)	4990(9)	4234(4)	11384(9)	19(2)
C(6)	2184(7)	3979(5)	5720(8)	20(2)
C(7)	1052(7)	4515(5)	5317(8)	20(2)
C(8)	1286(8)	5237(4)	5346(9)	20(2)
C(9)	-252(8)	4288(5)	4960(10)	23(2)
H(7)	4090(90)	4520(70)	10440(120)	80(30)
H(1)	2300(70)	5430(50)	5620(80)	14(17)
H(2)	-620(80)	3830(50)	5020(100)	40(20)
H(3)	6440(70)	2630(40)	11840(80)	17(18)
H(4)	7330(130)	3350(80)	12340(120)	80(40)
H(5)	3700(90)	2550(50)	10210(100)	30(20)
H(6)	2900(70)	3480(50)	9520(80)	13(18)
H(8)	6050(100)	4610(60)	11250(110)	90(30)
H(9)	4000(200)	2240(140)	6800(300)	390(120)

### 3 结果与讨论

该晶体中, 锌原子处于三角双锥的五配位环境中, 其中位于三角双锥极轴上的2个N原子来自2个三乙烯二胺分子, 其他3个和Zn配位的O原子分别来自于2个对苯二甲酸和1个水分子. 2个Zn-N键长相同( $2.266(5) \text{ \AA}$ ), Zn和对苯二甲酸上一个氧的键长均为 $2.029(6) \text{ \AA}$ , 而Zn和水的配位键长为 $2.0559(9) \text{ \AA}$ , 表明Zn原子和这3个O原子的结合均非常强烈, 但与对苯二甲酸的结合比水分子的结合更加牢固.  $O(2) - Zn - O(2)$  夹角为 $101.2(3)^\circ$ ,  $O(2) - Zn1 - O(3)$  夹角为 $129.41(17)^\circ$ .

三乙烯二胺分子作为桥联配体分别连接两个Zn原子, 沿晶体的c轴无限延伸, 同时每个对苯二甲酸连接两个Zn原子, 在晶体a轴方向上呈之字形无限延伸, 从而在ac平面上形成二维层状结构. 如图2所示,  $Zn - (BDC) - Zn - (BDC) - Zn$  的角度为



表3 化合物主要的键长(Å)和键角(°)  
Table 3 Selected bond lengths (Å) and angles (°)

Zn(1) - O(2) <sup>#1</sup>	2.029(6)	Zn(1) - O(2)	2.029(6)
Zn(1) - O(3)	2.059(9)	Zn(1) - N(1) <sup>#1</sup>	2.266(5)
Zn(1) - N(1)	2.266(5)	O(1) - C(6)	1.236(10)
O(2) - C(6)	1.280(9)	N(1) - C(1)	1.489(10)
N(1) - C(3)	1.493(10)	N(1) - C(2)	1.495(10)
C(1) - C(2) <sup>#2</sup>	1.563(8)	C(2) - C(1) <sup>#2</sup>	1.563(8)
C(3) - C(3) <sup>#2</sup>	1.588(11)	C(6) - C(7)	1.528(11)
C(7) - C(9)	1.394(11)	C(7) - C(8)	1.400(12)
C(8) - C(9) <sup>#3</sup>	1.385(11)	C(9) - C(8) <sup>#3</sup>	1.385(11)
O(2) <sup>#1</sup> - Zn(1) - O(2)	101.2(3)	O(2) <sup>#1</sup> - Zn(1) - O(3)	129.41(17)
O(2) - Zn(1) - O(3)	129.41(17)	O(2) <sup>#1</sup> - Zn(1) - N(1) <sup>#1</sup>	91.1(2)
O(2) - Zn(1) - N(1) <sup>#1</sup>	92.3(2)	O(3) - Zn(1) - N(1) <sup>#1</sup>	87.28(17)
O(2) <sup>#1</sup> - Zn(1) - N(1)	92.3(2)	O(2) - Zn(1) - N(1)	91.1(2)
O(3) - Zn(1) - N(1)	87.28(17)	N(1) <sup>#1</sup> - Zn(1) - N(1)	174.6(3)
C(6) - O(2) - Zn(1)	118.4(6)	C(1) - N(1) - C(3)	108.6(6)
C(1) - N(1) - C(2)	107.4(6)	C(3) - N(1) - C(2)	108.4(6)
C(1) - N(1) - Zn(1)	111.9(3)	C(3) - N(1) - Zn(1)	107.7(4)
C(2) - N(1) - Zn(1)	112.7(4)	N(1) - C(1) - C(2) <sup>#2</sup>	111.4(6)
N(1) - C(2) - C(1) <sup>#2</sup>	110.5(6)	N(1) - C(3) - C(3) <sup>#2</sup>	110.4(3)
O(1) - C(6) - O(2)	124.1(8)	O(1) - C(6) - C(7)	120.9(7)
O(2) - C(6) - C(7)	115.0(7)	C(9) - C(7) - C(8)	118.2(8)
C(9) - C(7) - C(6)	119.8(8)	C(8) - C(7) - C(6)	122.0(7)
C(9) <sup>#3</sup> - C(8) - C(7)	120.9(7)	C(8) <sup>#3</sup> - C(9) - C(7)	121.0(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1:  $x+1, y, -z+3/2$ ; #2:  $x+1, y, -z+5/2$ ; #3:  $x, -y+1, -z+1$

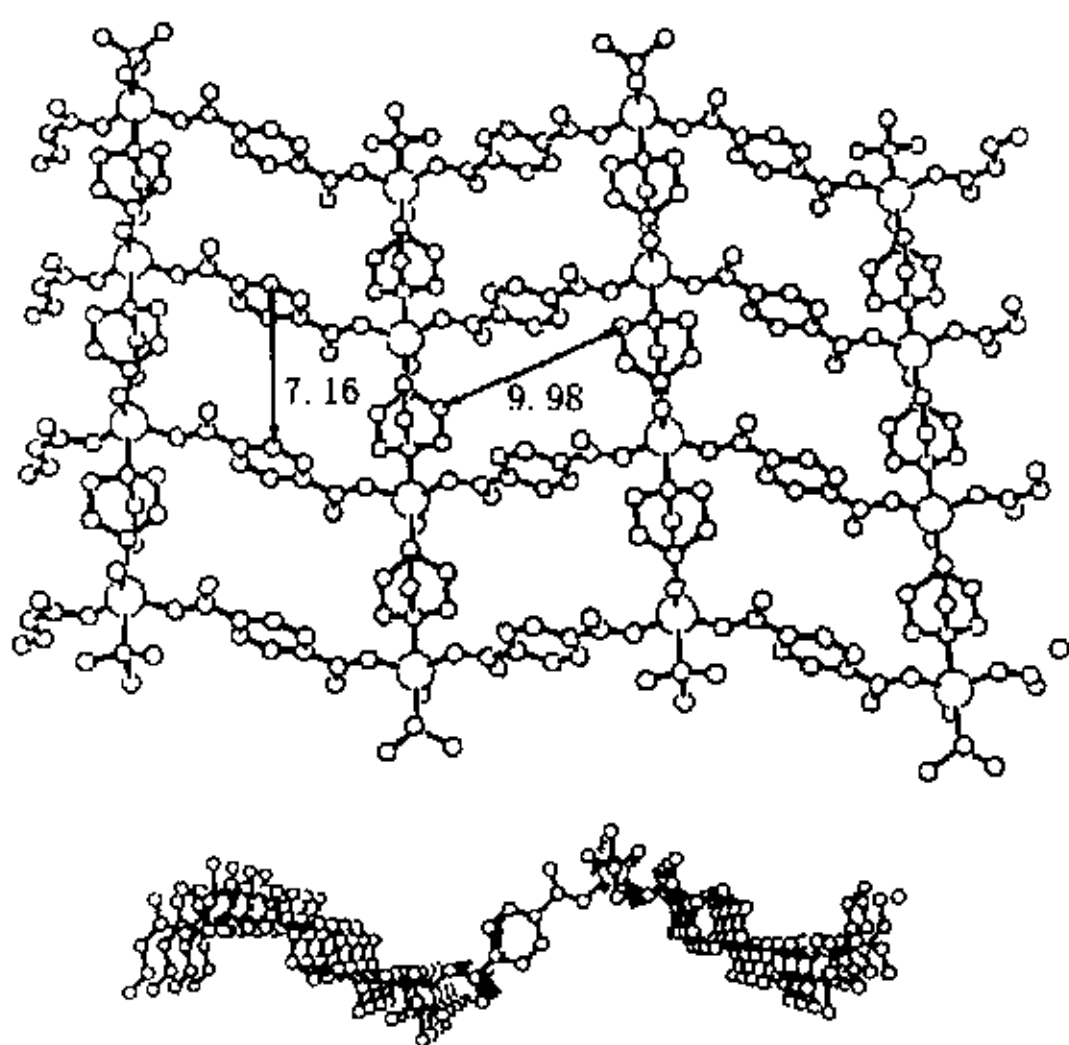


图2 ac 平面上的二维层状结构(为清晰起见,省略了氢原子)

Fig. 2 The 2D layer structure in ac plane  
(Hydrogen atoms are omitted for clarity)

121.5°, BDC 和 DABCO 围成一个方形的孔,孔的尺寸为  $7.16 \times 9.98 \text{ \AA}^2$ . 两个层状结构相互交叉嵌套,形成如图3所示的层状交叉结构. 用 BDC 作为双齿配体来组装多维的多孔结构已经有一些报道,但像本文所报道的二维嵌套结构是非常少见的. 在这个结构中,和 Zn 配位的五个位置中,有一个被水占据,这使得和 Zn 配位的两个 BDC 产生一个夹角,从而使形成的二维结构是之字形的构型,二维结构中的孔道足够的大,使的另外一个层的 BDC 可以嵌套进来. 在这个嵌套结构中,所有 BDC 上的苯环基本上都是面对面平行的,苯环之间的平均距离大约为  $3.5 \text{ \AA}$ ,这表明这些苯环之间有相互的  $\pi - \pi$  相互作用. 这种结构还表明该晶体生长时相互嵌套的层是同时生长出来的,在这个过程中苯环之间的  $\pi - \pi$  相互作用对 BDC 配体的定位起了很重要的作用. 上述的双层结构通过 BDC 上的 O 和相邻层上的水分子形

成氢键,这些层在晶体b轴方向相互叠起来,形成完整的晶体结构(图4).

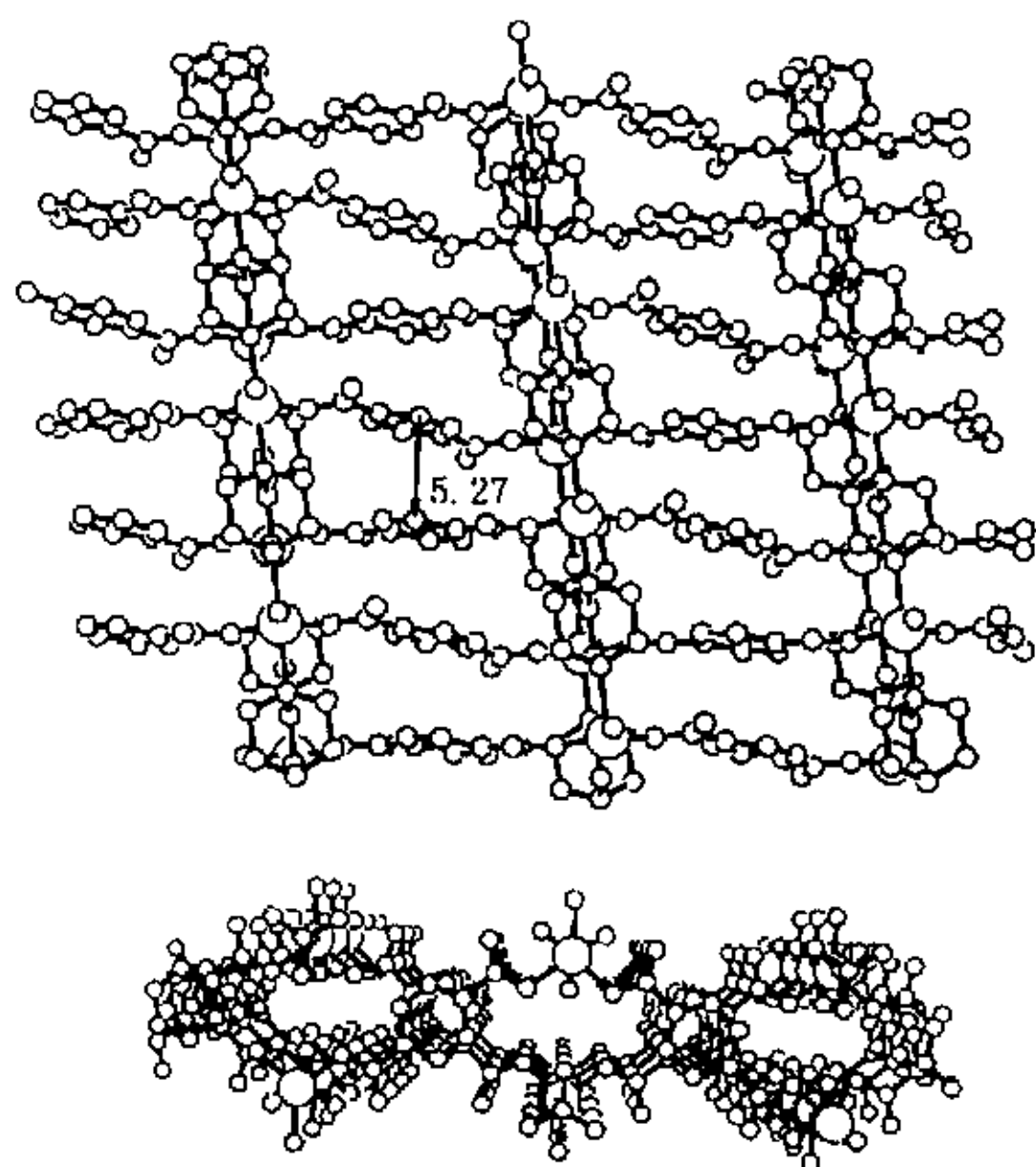


图3 双层结构在[010]方向上形成的孔道  
(为清晰起见,省略了H原子)

Fig. 3 The inter-penetrative two-plane structure form a channel in ac plane (Hydrogen atoms are omitted for clarity)

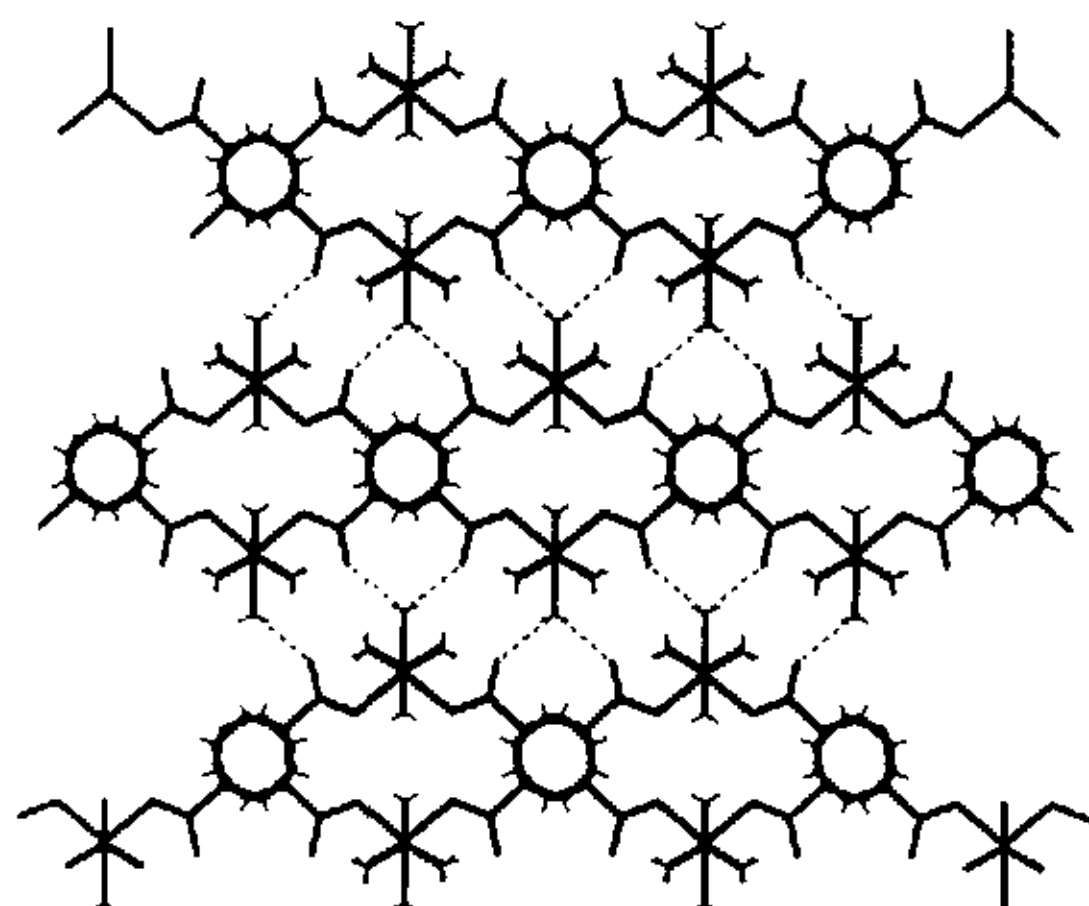


图4 双层结构通过相互之间的氢键形成的三维结构

Fig. 4 The 3D framework formed by two-plane structure through the H-bond connection

综上所述,本文报道了一个用溶剂热合成法合成的多孔配合物,并用单晶X射线结构分析测定了其晶体结构.该结构是一个新奇的二维嵌套结构,对苯二甲酸上苯环之间的 $\pi-\pi$ 相互作用对晶体的组装起了很重要的作用.

### 参 考 文 献

- [1] Holm P H, Kennepohl P, Solomon E I. *Chem. Rev.*, 1996, **96**: 2239
- [2] Collman J P, Wagenkecht P S, Hutchison J E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**: 1537
- [3] Parshall G W. *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, John Wiley & Sons. New York, 1980.
- [4] Centi G, Trifiro F, Ebner J R, Franchetti V M. *Chem. Rev.*, 1998, **88**: 55
- [5] Li H, Davis C E, Groy T L, Kelly D C, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**: 2186
- [6] Ramprasad D, Pez G P, Toby B H, Markely T J, Pearlstein R M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**: 10694
- [7] Yaghi O M. Patent No. US 5648508, 1997.
- [8] Fujiwara M, Mori M, Seki K, Takamizawa S. Patent No. EP 0727608, 1996.
- [9] Zhu S S, Carroll P J, Swager T M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 8713
- [10] Reis K P, Joshi V K, Thompson M E J. *Catalysis*, 1996, **161**: 62
- [11] Fujita M, Kwon Y J, Washizu S, Ogura K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**: 1151
- [12] Lu J, Paliwaala T, Lim S C, Yu C, Niu T, Jacobson A J. *Inorg. Chem.*, 1997, **36**: 923
- [13] Losier P, Zaworotko M J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**: 2779
- [14] Venkataraman D, Lee S, Moore J S, Zhang P, Hirsch K A, Gardner G B, Covey A C, Prentice C L. *Chem. Mater.*, 1996, **8**: 2030
- [15] Yaghi O M, Li G, Li H. *Nature*, 1995, **378**: 703
- [16] Fujita M, Kwon Y J, Sasaki O, Yamaguchi K, Ogura K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**: 7287



## Solvothermal Synthesis and Characterization of An Organic Ligands Bridging Zinc Complex with Porous Structure\*

He Gaofei, Ke Yanxiong, Lu Seming, Huang Fei, Li Jianmin\*\*

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** A new two dimensional zinc complex was reported. This compound was synthesized under solvothermal condition by using THF as solvent. The crystal structure was determined by using single crystal X-ray diffraction. Crystal data:  $\text{Zn}_2(\text{BDC})(\text{DABCO})(\text{H}_2\text{O})_2$ , monoclinic, space group  $C2/c$ ,  $a = 10.871(17)$ ,  $b = 19.10(3)$ ,  $c = 7.155(11)$ ,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 115.99(3)$ ,  $\gamma = 90$ ,  $Z = 8$ ,  $V = 1335(4)$ ,  $D_c = 2.085 \text{ g/cm}^3$ ,  $R = 0.0858$ . This compound has two-dimensional network structure. Each zinc metal center was coordinated by two DABCO, two BDC and one water molecule. DABCO and BDC ligands bridge to two zinc atoms, respectively. The extension of this coordination result in a two-dimensional network and form a  $7.16 \times 9.98 \text{ \AA}^2$  porous structure. It was interesting to find that the 2-dimensional was an interpenetrated structure formed by two coordinate polymer networks. This kind of structure is very rare in the coordinate compounds. The  $\pi - \pi$  interaction between the phenyl group of BDC was believed to the key of the growth of this coordination network.

**Key words** Solvothermal synthesis, Complex, Crystal structure, Two - dimensional network

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20071030、50072026).

\*\* To whom correspondence should be addressed, E-mail: jmli@ustc.edu.cn