

一维螺旋状 3,6-吡嗪二甲酸镉(II)配位聚合物的合成与结构

孙炜伟 程爱玲 彭惠琦 高恩庆*

(上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室,华东师范大学化学系,上海 200062)

关键词: 配位聚合物; 氢键; 吡嗪二甲酸; 晶体结构

中图分类号: O614.24² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)10-1829-04

Synthesis and Crystal Structure of a Helical Cadmium(II) Coordination Polymer with Pyridazine-3,6-dicarboxylate

SUN Wei-Wei CHENG Ai-Ling PENG Hui-Qi GAO En-Qing*

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry,
East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract: Using the ligand pyridazine-3,6-dicarboxylate (H_2pzdc), a coordination polymer $[Cd_2(pzdc)_2(H_2O)_4]$ was synthesized and characterized by elemental analysis, thermal analysis, IR and single-crystal X-ray diffraction. The complex crystallizes in the tetragonal system with space group $I4_1/a$. The crystallographic data are: $a=1.4706(4)$ nm, $c=1.4898(6)$ nm, $V=3.2220(19)$ nm³, $Z=16$, $\mu=2.725$ mm⁻¹, $D_c=2.594$ g·cm⁻³, $R_1=0.0178$, $wR_2=0.0446$. In the complex, the cadmium(II) ions with the eight-coordinated dodecahedral geometry are linked by the $pzdc$ ligands to generate one-dimensional chains, which are associated into the three-dimensional architecture via O-H...O hydrogen bonding. CCDC: 658853.

Key words: coordination polymer; hydrogen bond; pyridazine-3,6-dicarboxylate; crystal structure

近十几年来,配位聚合物的研究得到了迅速的发展,人们设计合成了大量具有新颖结构和功能的配位聚合物^[1,2]。配位聚合物结合了有机配体和金属离子两者的特点,因此在非线性光学、磁性、气体吸附以及催化等诸多方面都有广阔的应用前景^[3-5]。

设计与合成新型配位聚合物首先要考虑金属离子和配体分子的配位特性,过渡金属离子往往采取特定的配位数和配位构型,因此被广泛用于设计有特定结构的配位聚合物;就配体而言,具有不同刚/柔性、长度和形状的含两个或多个氮杂环或羧基

等配位基团的有机化合物,如吡嗪、4,4'-联吡啶、对苯二甲酸,被广泛用作桥联配体。近年来,同时含上述 2 种配位基团的桥联配体,如不同取代位置的吡啶或吡嗪(二)甲酸,也越来越受到关注。但是有关吡嗪二甲酸的配位化学研究尚属少见^[6-8]。最近,我们报道了 3,6-吡嗪二甲酸(H_2pzdc , 见示图)与 Mn(II)形成的配合物^[9],其中该配体的 2 个螯合矢量平行,而倾向于与六配位的 Mn(II)形成组成为 $[M_2(pzdc)_3]^{2-}$ 的双核三棱柱结构。本文报道该配体与八配位的镉(II)形成的一维链状配位聚合物 $[Cd_2(pzdc)_2(H_2O)_4]$ (**1**)。

收稿日期:2007-07-09。收修改稿日期:2007-08-14。

国家自然科学基金(No.20571026),教育部新世纪优秀人才支持计划(No.Grant NCET-05-0425)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: eqgao@chem.ecnu.edu.cn

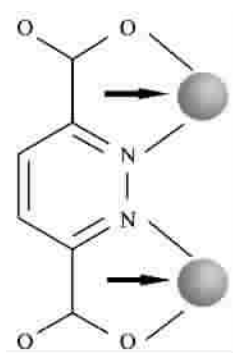
第一作者:孙炜伟,女,25岁,在读博士;研究方向:配合物功能材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合高氯酸镉(自制),吡啶(化学纯),二氯甲烷(化学纯)。3,6-哒嗪二甲酸甲酯的合成参阅文献方法^[10,11],熔点 200~201 °C(文献值 202 °C),IR、¹H NMR 表征与文献一致。

在 NEXUS 670 FTIR 红外光谱仪上测定红外光谱,溴化钾压片,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹;C、H、N 元素含量分析采用 Elementar Vario El III 元素分析仪;粉末衍射(PXRD)使用 Bruker D8 ADVANCE 型 X-射线粉末衍射仪;热重分析(TGA)采用 Mettler TGA/SDTA851e/5FL1100 热分析仪,在空气中测定。



Scheme Coordination of the ligand

1.2 配合物[Cd₂(pzdc)₂(H₂O)₄](1)的合成与表征

3,6-哒嗪二甲酸甲酯 (0.1 mmol, 0.020 g) 和 Cd(ClO₄)₂·6H₂O (0.01 mmol, 0.042 g) 依次加入到水-乙醇-吡啶混合溶剂(2:2:1, V/V)中,室温下搅拌 30 min 后,转移到体积为 23 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,密封并放入 110 °C 烘箱中,反应 3 d 后缓慢降到室温,得到黄色块状晶体(产率:68%)。化合物 C₆H₆CdN₂O₆ 的元素分析结果(括号内为计算值,%):C 23.18(22.91);N 9.286(8.91);H 2.121(1.92)。IR(KBr, cm⁻¹):3 510(s), 3 100(m), 1 620(vs), 1 370(vs), 1 180(m), 800(m)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.05 mm × 0.10 mm × 0.10 mm 的单晶,用 Bruker Apex II CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 298 (2) K 下用 Mo K α 射线 ($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $2.770^\circ\leq\theta\leq 27.083^\circ$ 范围内共收集 7 783 个衍射点,其中独立衍射点 1 771 个 ($R_{int}=0.022\ 2$),可观测点 1 633 个 [$I>2\sigma(I)$]。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用直接法解出,对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。结构解析和精修采用 Bruker SHELXTL 程序。有关晶体学数据见表 1。

表 1 配合物 1 的主要晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the complex 1

Empirical formula	C ₆ H ₆ CdN ₂ O ₆	$F(000)$	2 432
Formula weight	314.53	θ range for data collection / (°)	1.95~27.11
Temperature / K	298(2)	Reflections collected / unique (R_{int})	7 783 / 1 771 (0.022 2)
Size / mm	0.10 × 0.10 × 0.05	Reflections observed [$I>2\sigma(I)$]	1 633
Wavelength / nm	0.071 073	Completeness to $\theta=27.11^\circ$ / %	99.1
Crystal system	Tetragonal	Max. and min. transmission	0.875 8, 0.772 3
Space group	$I4_1/a$	Data / restraints / parameters	1 771 / 0 / 152
a / nm	1.4706(4)	Goodness-of-fit on F^2	1.073
c / nm	1.489 8(6)	R_1, wR_2 [$I>2\sigma(I)$]	0.017 8, 0.044 6
V / nm ³	3.222 0(19)	R_1, wR_2 (all data)	0.020 1, 0.045 5
Z	16	Largest diff. peak and hole / (e ⁻ ·nm ⁻³)	329 and -400
D_c / (g·cm ⁻³)	2.594		

CCDC:658853。

2 结果与讨论

2.1 合成和一般表征

配合物 1 的合成以 3,6-哒嗪二甲酸甲酯和金属盐为原料,在溶剂热条件下进行,反应过程中酯

发生水解生成相应的 3,6-哒嗪二甲酸根配体。

在配合物 1 的红外图谱中,3 500 cm⁻¹ 附近的强吸收峰可归属为水分子的 $\nu(\text{O-H})$ 振动,此吸收峰较尖锐,说明配合物中的水分子参与了氢键作用。羧酸的反对称和对称伸缩振动分别出现在 1 620 cm⁻¹ 和 1 370 cm⁻¹, $\nu_{as}(\text{C=O})-\nu_s(\text{C=O})=250$ cm⁻¹, 远大

于 200 cm^{-1} , 说明羧基在结构中采取高度不对称的配位方式^[12]。以上分析与测定的晶体结构一致。

通过 X 射线粉末衍射对配合物 **1** 进行了物相表征, 得到的图谱的衍射峰和由晶体结构数据计算得到的 XRD 图一致, 表明所得样品为纯相。

配合物 **1** 的热重曲线如图 1 所示, 在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始失重, 至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重 11.0% , 对应于失去结构中的配位水分子(理论失重 11.4%)。配合物至 $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分解完全, 残留量 42.7% , 最终的残留物为 CdO(理论值为 40.8%)。

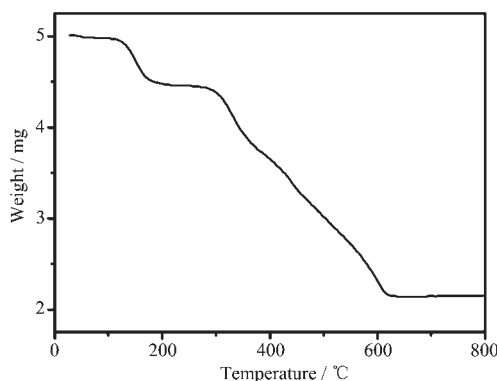


图 1 配位聚合物的热失重曲线

Fig.1 TG curve of the complex

2.2 晶体结构

配合物 **1** 属四方晶系, 空间群为 $I4_1/a$, 其主要键长和键角列于表 2。不对称结构单元包含 1 个

Cd(II)离子, 1 个 pzdc 配体分子和 2 个配位水分子。每个 Cd(II)离子是八配位的, 周围有 4 个 pzdc 配体和 2 个水分子, 其中 2 个配体分别通过其哒嗪氮原子(N1 或 N2)和羧基氧原子(O1 或 O3)以螯合方式配位(Cd-N/O: $0.241\sim 0.245\text{ nm}$), 另外 2 个配体仅以其羧基氧原子(O1 或 O3)与金属单齿配位, 其 Cd-O 键较长($0.251\sim 0.254\text{ nm}$), 水分子(O5 和 O6)形成的配位键最短(Cd-O $\sim 0.233\text{ nm}$) (如图 2a 所示)。上述配位原子构成 Cd(II)离子的 $[\text{N}_2\text{O}_6]$ 十二面体配位构型。十二面体构型中存在 2 个互相垂直的梯形, 其侧边标记为 m ^[13]。在化合物 **1** 中每个梯形由 1 个螯合配位的 N-C-C-O 基团、1 个单齿配位的氧原子和 1 个水

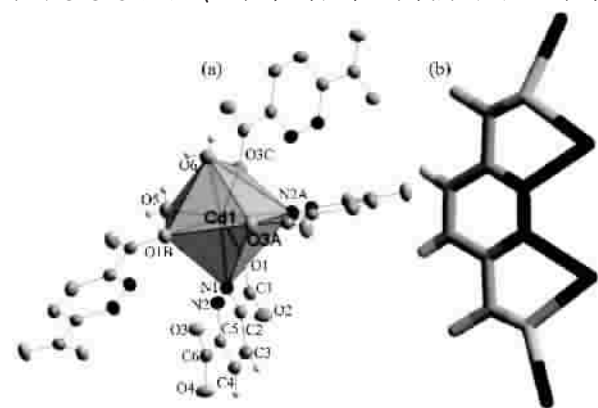


图 2 配合物中金属离子(a)和配体(b)的配位环境

Fig.2 Coordination environments of the metal ion and the ligand

表 2 配合物 **1** 的主要键长与键角

Table 2 Bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for complex **1**

Cd1-O6	0.233 1(2)	Cd1-O1	0.242 96(16)	Cd1-N1	0.245 29(19)
Cd1-O5	0.233 6(2)	Cd1-O1B	0.251 49(18)	Cd1-N2A	0.242 03(19)
Cd1-O3A	0.241 69(16)	Cd1-O3C	0.254 50(18)		
O6-Cd1-O5	91.70(7)	N2A-Cd1-O1B	141.97(6)	O1-Cd1-N1	66.60(6)
O6-Cd1-O3A	76.89(6)	O1-Cd1-O1B	124.37(4)	O3A-Cd1-O1B	75.53(5)
O5-Cd1-O3A	153.16(6)	N1-Cd1-O1B	72.16(6)	Cd1-O3-Cd1A	102.88(6)
O6-Cd1-N2A	98.44(7)	O6-Cd1-O3C	76.78(6)	Cd1-O1-Cd1A	103.41(6)
O5-Cd1-N2A	139.40(7)	O5-Cd1-O3C	72.45(6)	N1-N2-Cd1B	121.09(13)
O3A-Cd1-N2A	67.09(6)	O3A-Cd1-O3C	126.52(4)	N2-N1-Cd1	121.69(13)
O6-Cd1-O1	151.53(6)	N2A-Cd1-O3C	71.89(6)	C6-O3-Cd1B	121.23(14)
O5-Cd1-O1	79.33(6)	O1-Cd1-O3C	74.76(5)	C6-O3-Cd1D	131.48(14)
O3A-Cd1-O1	121.48(5)	N1-Cd1-O3C	140.55(5)	C2-N1-Cd1	118.66(14)
N2A-Cd1-O1	73.15(6)	O1B-Cd1-O3C	141.32(5)	C5-N2-Cd1B	118.76(14)
O6-Cd1-N1	141.56(7)	O3A-Cd1-N1	71.62(6)		
O5-Cd1-N1	106.68(7)	N2A-Cd1-N1	89.21(7)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $y+1/4, -x+1/4, z+1/4$; B: $-y+1/4, x-1/4, z-1/4$;

C: $-x+1/2, -y, z+1/2$; D: $-x+1/2, -y, z-1/2$.

分子构成,螯合基团占据 1 个 m 边。与我们以前报道的 $Mn(II)$ 化合物^[9]不同,化合物 **1** 中每个配体连接 4 个金属离子(图 2b),与氮原子一起螯合配位的羧基氧原子同时作为 μ_2 -O 桥与另一个金属离子配位,相邻金属离子之间通过 2 个 μ_2 -O 桥和 1 个 μ_2 -吡嗪桥相连,因此 $Cd(II)$ 的十二面体以共边的方式连接,形成一维链状结构(图 3a)。这种一维链绕 c 螺旋轴沿 c 方向伸展, $dcpz$ 配体在链周围呈螺旋状缠绕。螺旋链的螺距为 1.489 8(6) nm(即 c 方向晶胞长度)。

在配合物 **1** 的结构中, $pzdc$ 配体中只有与 N-N 键同侧的羧基氧原子参与配位,另一侧的羧基氧原子则与配位水分子形成链内或链间氢键,主要氢键参数见表 3。图 3a 示出一维链中的氢键,配体羧基上未配位的氧原子(O2、O4)分别与最邻近的十二面体上 2 个配位水分子(O5、O6)形成较强的链内氢键($O\cdots O < 0.268$ nm, $O-H\cdots O > 160^\circ$),这种作用为一维螺旋链提供了额外的稳定性。链间存在两类氢键作用:来自不同链的羧基 O4 和配位水 O6 之间、2 个配位水 O5 和 O6 之间分别形成相对较弱的氢键($O\cdots O > 0.295$ nm, 表 3)。如图 3 所示,每个镉十二面体通过上述氢键与来自不同链的 3 个相邻十二面

体相连,而每条链通过这些氢键与 4 条平行相邻的链相连,形成三维氢键网络。

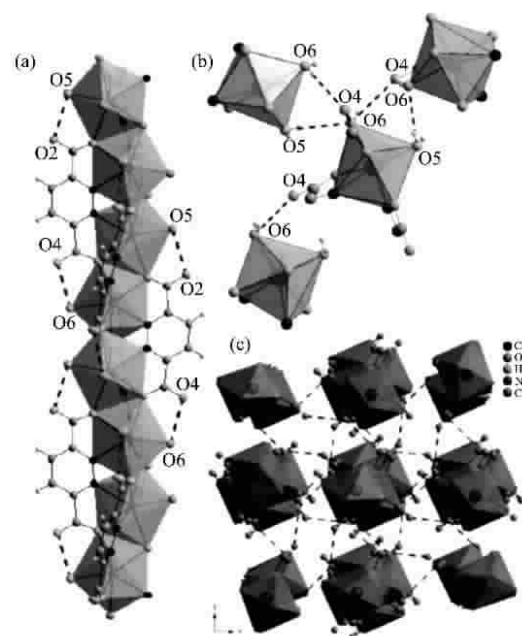


图 3 配合物中的链内(a)和链间(b)氢键及链间堆积(c)

Fig.3 Intra/interchain(s) hydrogen bonds and the packing diagram of the complex

表 3 配合物 **1** 的氢键

Table 3 Selected hydrogen bonds of complex **1**

D-H...A	$d(D-H)$ / nm	$d(H\cdots A)$ / nm	$d(D\cdots A)$ / nm	$\angle DHA / (^\circ)$	Symmetry operations
O5-H1W...O6	0.073 0	0.235 8	0.306 3	162.49	$-y-1/4, x-1/4, -z+7/4$
O5-H2W...O2	0.076 6	0.191 8	0.265 2	160.12	$-y+1/4, x-1/4, z-1/4$
O6-H3W...O4	0.072 7	0.232 9	0.297 5	148.64	$y-1/4, -x+1/4, -z+5/4$
O6-H4W...O4	0.081 9	0.187 4	0.267 4	165.04	$-x+1/2, -y, z+1/2$

参考文献:

- [1] Robin A Y, Fromm K M. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**,**250**:2127~2157
- [2] Moulton B, Zaworotko M. *J. Chem. Rev.*, **2001**,**101**:1629~1658
- [3] Brammer L. *Chem. Soc. Rev.*, **2004**,**33**:476~290
- [4] Janiak C. *Dalton Trans.*, **2003**:2781~2805
- [5] Millar J S. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**:1105~1110
- [6] Escuer A, Vicente R, Mernari B, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**: 2511~2516
- [7] Gueddi A, Guesmi S, Mernari B, et al. *Polyhedron*, **1996**,**15**: 4283~4288
- [8] Sobanska S, Wignacourt J P, Conflant P, et al. *New J. Chem.*, **1999**,**23**:393~396
- [9] Sun W W, Cheng A L, Jia Q X, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**: 5471~5473
- [10] Boer D L, Coleman R S, Panek J S. *J. Org. Chem.*, **1985**,**50**: 5377~5379
- [11] Sueur S, Lagrenee M, Abraham F. *J. Heterocycl. Chem.*, **1987**,**24**:1285~1289
- [12] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edn. New York: John Wiley and Sons, **1978**.
- [13] Hoard J L, Silverton J V. *Inorg. Chem.*, **1963**,**2**:235~242