



一维链状 2-氧-1(4H)-吡啶乙酸桥联钙配位聚合物 $[\text{Ca}(\text{2-OPA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 的合成、晶体结构及热稳定性研究

高山 张竹艳 霍丽华* 赵辉 赵经贵
(黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

关键词: 钙配位聚合物; 一维链; 晶体结构

中图分类号: O614.23+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0771-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Behavior of 1D Chain Coordination Polymer $[\text{Ca}(\text{2-OPA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ Constructed by 2-oxo-1(4H)-pyridineacetate Ligand

GAO Shan ZHANG Zhu-Yan HUO Li-Hua* ZHAO Hui ZHAO Jing-Gui

(School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: A novel coordination polymer of $[\text{Ca}(\text{2-OPA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2-OPA=2-oxo-1(4H)-pyridineacetate anion) was synthesized and characterized by elemental analysis, IR, TG and single crystal X-ray diffraction. The title complex crystallizes in orthorhombic with space group $Pna2_1$, $a=0.799\ 96(16)$ nm, $b=0.823\ 77(16)$ nm, $c=2.415\ 3(5)$ nm, $V=1.591\ 6(6)$ nm³, $Z=4$, $R=0.030\ 3$, $wR=0.070\ 0$. The Ca atom is eight-coordinated by six O atoms of four 2-OPA⁻ ligands and two water molecules, and displays a dodecahedron coordination geometry. Each 2-OPA⁻ ligand bridges two adjacent Ca atoms, forming a infinite chain along the a direction. The Ca $\cdots$ Ca distance is $0.4102\ 2(8)$ nm. A two-dimensional supramolecular framework is further constructed by the hydrogen bonds and the weak π - π interactions. The results of TG analysis show the chain structure of the title complex was stable under 297.5 °C. CCDC: 251669.

Key words: calcium coordination polymer; one dimensional chain; crystal structure

由于吡啶乙酸及其衍生物具有多种的键合模式和广泛的生物学特性,近十年来由其与金属离子所形成的配合物研究已引起了人们的极大关注^[1]。目前的研究多集中于过渡金属和稀土金属离子体系^[2-5],而对于主族金属离子所形成的配合物报道较少。镁钙离子在调节细胞壁的功能、控制半透膜的渗透能力和神经细胞膜的兴奋上起着重要作用,因此被称作“生命”金属^[6]。2-氧-1(4H)-吡啶乙酸属于吡啶乙酸的衍生物,它具有丰富的配位结构类型,且是用

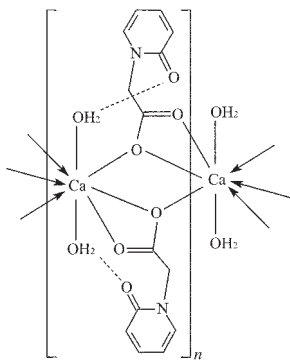
于合成抗生素的重要的医药中间体^[7],迄今以 2-氧-1(4H)-吡啶乙酸为配体的金属配合物的合成与结构研究还未见文献报导。因此研究钙镁金属与 2-氧-1(4H)-吡啶乙酸所形成配合物的结构特征,对理解钙镁离子在一切生命过程中的生理与生化机制将有着重要的意义。最近,我们报道了 2-氧-1(4H)-吡啶乙酸镁配合物的晶体结构^[8]。本文用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 2-氧-1(4H)-吡啶乙酸自组装合成了一个具有一维链状结构的配位聚合物 $[\text{Ca}(\text{2-OPA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [2-OPA⁻为

收稿日期:2004-10-10。收修改稿日期:2005-01-13。

国家自然科学基金(No.20101003)、黑龙江省自然科学基金(No.B0007)和省高校骨干教师资助项目(No.1054G036)。

*通讯联系人。E-mail:lhhuo68@yahoo.com;shangao67@yahoo.com

第一作者:高山,男,38岁,博士,教授;研究方向:功能无机聚合物材料的分子设计。



2-氧-1(4H)-吡啶乙酸根], 并对其进行了元素分析、红外、热稳定性和单晶 X-射线结构表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析是采用意大利 CARLO ERBA 1106 型元素分析仪测定。红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型傅立叶红外光谱仪上记录。晶体结构采用日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪测定。热重曲线是在美国 PERKIN ELMER 公司的 TG/DTA 6300 热分析仪上进行, 实验条件为 N_2 气氛, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2-氧-1(4H)-吡啶乙酸按文献^[9]方法合成, 其它试剂均为分析纯。

1.2 配合物的合成

将 30 mmol 的 2-氧-1(4H)-吡啶乙酸溶于热水中, 然后称等物质的量的 $Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ 加入到上述溶液体系中, 再用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节体系的 pH 值约为 7。搅拌 30 min, 过滤, 滤液在室温下放置 10 d 后, 无色片状晶体从溶液中长出, 产率为 64%。化学式为 $C_{14}H_{16}CaN_2O_8$, 元素分析结果(括号内为计算值, %): C 44.08 (44.21); H 4.35 (4.24); N 7.50 (7.36)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.39\text{ mm}\times 0.24\text{ mm}\times 0.17\text{ mm}$ 的无色片状单晶样品, 采用 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪, 于 293 K 温度下收集衍射数据, 使用经石墨单色器单色化的 $Mo\ K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\text{ nm}$), 以 ω 扫描方式在 $3.37^\circ\leq\theta\leq 27.48^\circ$ 范围内共收集 13 703 个衍射数据, 其中独立衍射数据 3 590 个($R_{int}=0.026\ 3$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测数据是 3 187 个, 数据经 L_p 因子和经验吸收校正。采用直接法, 并经数轮差值 Fourier 合成, 找到全部非氢原子。

H_2O 上的氢原子由差值 Fourier 合成法得到, 其它氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有结构计算工作均用 SHELX-97 程序完成^[10]。

配合物晶体属正交晶系, 空间群 $Pna2_1$, 晶胞参数 $a=0.799\ 96(16)\text{ nm}$, $b=0.823\ 77(16)\text{ nm}$, $c=2.415\ 3(5)\text{ nm}$ 。 $V=1.591\ 6(6)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $M_r=380.37$, $D_c=1.587\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.442\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=792$, $R=0.030\ 3$, $wR=0.070\ 0$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.047\ 9P)^2+0.234\ 3P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $GOF=1.001$, $(\Delta/\sigma)=0.000$, 最后的残峰为 $\Delta\rho_{max}=246\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{min}=-181\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC: 251669。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 光谱

用 KBr 压片法测定了标题配合物的红外光谱 ($400\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$)。在游离的 2-氧-1(4H)-吡啶乙酸的 IR 光谱中, 其 $1\ 707$ 和 $1\ 641\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可分别归属羧基 $C=O$ 和吡啶酮 $C=O$ 的伸缩振动。而在形成配合物后, 其 $1\ 707\text{ cm}^{-1}$ 处的羧基 $C=O$ 伸缩振动峰消失, $1\ 643\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰的变化较小。 $1\ 525$ 和 $1\ 377\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可分别归属为羧基的反对称 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 和对称 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 伸缩振动, 其 $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ 小于 200 cm^{-1} , 这表明 2-氧-1(4H)-吡啶乙酸的羧基与钙原子为螯合配位^[11]。 $3\ 282\text{ cm}^{-1}$ 附近的宽且强的吸收峰可指认为 O-H 振动, 说明配合物中可能含有水分子且形成了氢键。

2.2 晶体结构

配合物的部分键长和键角列于表 1, 其分子结构见图 1。标题配合物的结构单元是由 1 个 Ca^{2+} 离

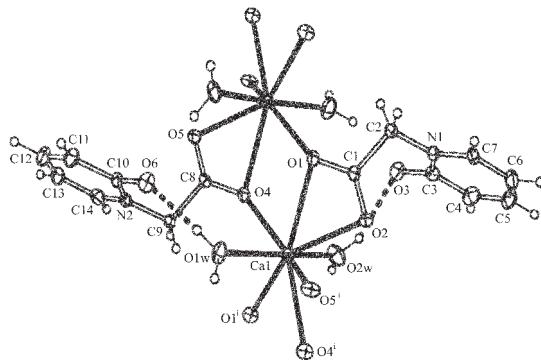


图 1 配合物的分子结构(椭球几率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex with 30% probability ellipsoid

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles(°) for the complex

Ca(1)-O(2w)	0.239 2(4)	Ca(1)-O(4)	0.239 95(14)	Ca(1)-O(1) ⁱ	0.240 11(14)
Ca(1)-O(1w)	0.242 4(3)	Ca(1)-O(2)	0.253 44(16)	Ca(1)-O(5) ⁱ	0.253 42(16)
Ca(1)-O(4) ⁱ	0.257 49(15)	Ca(1)-O(1)	0.257 66(15)	O(3)-C(3)	0.1274(4)
O(6)-C(10)	0.1241(4)				
O(2W)-Ca(1)-O(4)	88.44(10)	O(1)i-Ca(1)-O(1)	150.72(4)	O(2W)-Ca(1)-O(1) ⁱ	81.53(8)
O(1W)-Ca(1)-O(1)	95.83(8)	O(4)-Ca(1)-O(1) ⁱ	83.17(4)	O(2)-Ca(1)-O(1)	50.97(5)
O(2W)-Ca(1)-O(1W)	165.95(5)	O(5)i-Ca(1)-O(1)	93.50(5)	O(4)-Ca(1)-O(1W)	80.76(8)
O(4) ⁱ -Ca(1)-O(1)	139.82(3)	O(1)i-Ca(1)-O(1W)	88.23(8)	O(4)-Ca(1)-O(4) ⁱ	150.72(4)
O(2W)-Ca(1)-O(2)	69.53(9)	O(1)i-Ca(1)-O(4) ⁱ	69.00(4)	O(4)-Ca(1)-O(2)	115.00(5)
O(1W)-Ca(1)-O(4) ⁱ	89.20(8)	O(1)i-Ca(1)-O(2)	144.56(6)	O(2)-Ca(1)-O(4) ⁱ	93.53(5)
O(1W)-Ca(1)-O(2)	123.29(8)	O(5)i-Ca(1)-O(4) ⁱ	51.02(5)	O(2W)-Ca(1)-O(5) ⁱ	122.97(10)
O(2W)-Ca(1)-O(1)	88.60(8)	O(4)-Ca(1)-O(5) ⁱ	144.45(6)	O(4)-Ca(1)-O(1)	69.00(4)
O(1) ⁱ -Ca(1)-O(5) ⁱ	115.01(5)	O(2)-Ca(1)-O(5) ⁱ	68.45(4)	O(1W)-Ca(1)-O(5) ⁱ	70.18(7)
O(2W)-Ca(1)-O(4) ⁱ	96.02(9)	N(1)-C(2)-C(1)	110.81(18)	N(2)-C(9)-C(8)	111.38(18)

Symmetry code: ⁱ $x-1/2, -y+1/2, z$.

子、2 个 2-OPA⁻阴离子和 2 个配位水分子组成。每个 Ca 原子分别与来自 4 个不同 2-OPA⁻配体中的 6 个羧基氧原子 (O1、O2、O4、O1ⁱ、O4ⁱ、O5ⁱ) 和两个水分子中的氧原子 (O1w、O2w) 配位, 且形成了八配位的十二面体构型, 如图 2 所示。Ca-O(水)的平均键长为 0.240 8(3) nm。Ca-O(2-OPA⁻)的键长范围为 0.239 95(14)~0.257 66(15) nm, 其中钙原子与配体(2-OPA⁻)中的羧基桥氧原子所形成的配位键 Ca1-O1 和 Ca1-O4ⁱ 相对较长[0.257 49(15)和 0.257 66(15) nm], 但仍在已报道的羧酸钙配合物的 Ca-O 的键长范围 (0.231 6~0.275 6 nm)^[12,13]内。

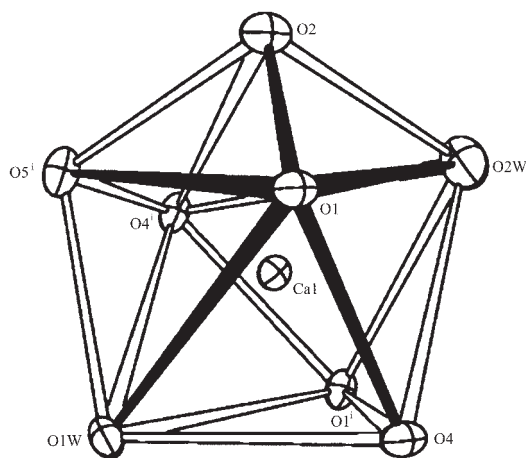


图 2 Ca 原子的配位多面体

Fig.2 Polyhedron of the Ca atom

Symmetry code: ⁱ $x-1/2, -y+1/2, z$.

配体 2-OPA⁻中的羧基都是以双齿螯合的形式与 Ca 原子配位, 形成 2 个螯合的四元环, 而且通过羧基氧 O1 和 O4 原子桥联 2 个 Ca 原子, 形成了另一个 Ca₂O₂ 四元环。有趣的是由 2 个配体 2-OPA⁻和 2 个 Ca 原子所构建的 3 个共边四元环具有椅式构型, 且通过中心 Ca 原子沿 *a* 方向连接成一维链状结构(见图 3), 2 个相邻钙原子的距离是 0.410 22(8) nm, 略长于 4-腈基苯甲酸钙配合物[Ca(OCOC₆H₄CN)₂(H₂O)₂]_n(0.402 33 nm)^[12]。2 个配体 2-OPA⁻中的 N1-C2-C1 和 N2-C9-C8 的折角基本相等, 分别是 110.81(18) 和 111.38(18)°, 且 2 个羧基与自身的吡啶环非共平面, 其二面角分别为 76.3(2)和 76.7(2)°。而 2 个配体 2-OPA⁻中的吡啶环平面或它们的羧基平面几乎是平行的, 其二面角分别为 0.9(2)和 0.4(2)°。配体的 C3-O3 和 C10-O6 的键长分别是 0.127 4(4)和 0.124 1(4) nm, 具有明显的双键特征。

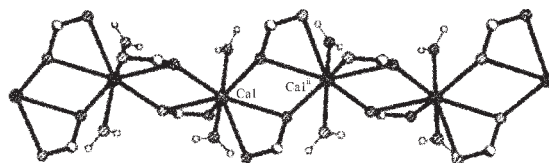


图 3 配合物的一维链状结构(省略了吡啶环)

Fig.3 1D chain structure of the complex (The pyridine ring were omitted for clarity)

Symmetry code: ⁱⁱ $x+1/2, -y+1/2, z$.

已配位的水分子 O1w、O2w 原子上的氢原子分

别与配体 2-OPA-中的羰基氧原子形成氢键,其氢键键长和键角范围分别为 0.275 3(3)~0.297 0(3) nm 和 157(4)~172(3)°(见表 2)。而且相邻吡啶环间存在着弱

的 π - π 相互作用,其质心间距离为 0.39(2) nm。因此,氢键和 π - π 堆积作用使配合物在 *ab* 平面内建构了二维层状的超分子网络结构。

表 2 配合物的氢键键长和键角

Table 2 Hydrogen bonds (nm) and angles (°) for the complex

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	$\angle$ (DHA)
O(1W)-H(1W1)...O(6)	0.084(3)	0.192(3)	0.275 3(3)	168(4)
O(1W)-H(1W2)...O(6) ⁱ	0.084(3)	0.214(3)	0.297 0(3)	172(3)
O(2W)-H(2W1)...O(3) ⁱ	0.086(3)	0.193(4)	0.276 3(3)	163(4)
O(2W)-H(2W2)...O(3)	0.084(3)	0.216(4)	0.295 8(4)	157(4)

Symmetry code: ⁱ $x-1/2, -y+1/2, z$.

2.3 热稳定性分析

由配合物的 TG 曲线中的失重百分率推测,配合物在 198.2 °C 之前失去的是配位水分子 (实验值 9.56%,理论值 9.46%)。在 297.5~584.8 °C 之间累计质量损失为 48.94%,相当于失去两个配体 2-OPA-中的 C₁₀H₈N₂O₂ 碎片(理论值为 49.47%)。然后经慢失重至最终残余物为 CaO,(实验值 14.80%,理论值 14.72%)。上述热分析结果表明该配合物的一维链状结构在 297.5 °C 前是稳定存在的。

参考文献:

- [1] Buczak G, Dega-Szafran Z, Katrusiak A, et al. *J. Mol. Struct.*, **1997**,**436~437**:143~145
- [2] Wu Y L, Tong Y X, Chen X M, et al. *Acta Cryst.*, **1998**,**C54**: 606~608
- [3] Chen X M, Thomas C W M. *Polyhedron*, **1991**,**10**:1723~1725
- [4] Yang Y Y, Wu Y L, Long L S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton*

Trans., **1999**:2005~2008

- [5] Gao S, Zhang Z Y, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**: m444~m446
- [6] SU Yang(苏 扬), ZANG Shang-Quan(臧双全), NI Chun-Lin(倪春林), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(7):845~847
- [7] Klopman G, Buyukbingol E. *Mol. Pharmacol.*, **1988**,**34**:852~862
- [8] Gao S, Huo L H, Zhang Z Y, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**: m679~m681
- [9] Rybakov V G, Babaev E, Chernyshev V V. *Crystallogr. Rep.*, **2002**,**47**:428~432
- [10] Sheldrick G M. *SHELX97, Program for Refining Crystal Structure*. Germany: University of Gottingen, **1997**.
- [11] Malachy M, Michael D, Christine C, et al. *Polyhedron.*, **1994**, **13**:221~225
- [12] Yuan R X, Xiong R G, Chen Z F, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**,**4**:430~433
- [13] Murugavel R, Banerjee S. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**,**6**: 810~814