

一个新颖的二重互穿的三维无机-有机杂化化合物 [Cd(C₅H₃N₂O₂)₂(H₂O)]_n 的合成和晶体结构

张 鹏^{*1,2} 王恩波² 邢长宇¹ 康平利¹ 李 凯¹

(¹ 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036)

(² 东北师范大学化学学院, 长春 130024)

关键词: 二重互穿; 三维; 水热合成; 晶体结构

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)03-0560-03

Synthesis and Crystal Structure of a Two-Fold Three-Dimensional Inorganic-Organic Hybrid Complex [Cd(C₅H₃O₂)₂(H₂O)]_n

ZHANG Peng^{*1,2} WANG En-Bo² XING Chang-Yu¹ KANG Ping-Li¹ LI Kai¹

(¹ College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

(² Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Abstract: A three-dimensional two-fold inorganic-organic hybrid complex: [Cd(C₅H₃O₂)₂(H₂O)]_n (**1**), was synthesized under mild hydrothermal condition, and the X-ray crystal structure analysis was used to determined the structure. The complex crystallizes in the orthorhombic space group *Pbca*, with *a*=1.147 6(2) nm, *b*=1.211 1(2) nm, *c*=1.750 3(4) nm, *V*=2.432 6(8) nm³, *Z*=8, *R*₁=0.032 3, *wR*₂=0.134 3. CCDC: 714446.

Key words: two-fold interpenetration; three-dimensional; hydrothermal synthesis; crystal structure

近年来,由于无机-有机杂化化合物表现出独特的结构多样性以及在催化、光化学、电学和磁学等方面的巨大潜在应用,而引起了科学家们的广泛关注^[1-4]。作为无机-有机杂化化合物的一个重要成员,由 *d*¹⁰ 金属离子,特别是二价镉离子组成的无机-有机杂化化合物,由于其在材料、光学、催化等领域的特殊应用,而引起人们的广泛兴趣^[5,6]。无疑,水热方法的采用和有机组分的引入,会为它的发展注入新的活力。

在无机-有机杂化化合物的合成中,以非对称芳香羧酸有机分子作为基本建筑块的化合物层出不穷,极大的丰富了无机-有机杂化化合物的结构化

学^[7-13]。本文采用中温水热技术,基于吡嗪-2-羧酸和二价镉离子合成了一种新型无机-有机杂化化合物:[Cd(C₅H₃N₂O₂)₂(H₂O)]_n,并测定了该化合物晶体结构。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

晶体的 X 射线单晶衍射数据在 Siemens P4 X 射线四圆衍射仪上收取;C、H 和 N 元素分析采用 Perkin Elmer 2400 分析仪;Cd 元素分析采用 Leaman ICP 光谱仪。

实验中所使用的试剂均为分析纯试剂。

收稿日期:2008-10-21。收修改稿日期:2009-01-06。

国家自然科学基金资助项目(No.20371011)。

*通讯联系人。E-mail:zhangpenglnu@yahoo.com.cn

第一作者:张 鹏,男,41 岁,硕士研究生,高级实验师;研究方向:有机-无机杂化材料研究。

1.2 化合物 1 的合成

称取 0.09 g Cd(OAc)₂·4H₂O 溶于 7 mL 水中,边搅拌边加入 0.08 g 吡嗪-2-羧酸,再通过滴加 1 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液来调节混合物的 pH=4。在室温下,搅拌 30 min 后将其装入 23 mL 的密封反应釜内,于 140 ℃下晶化 3 d。程序降温 10 ℃·h⁻¹,冷却至室温,于釜底析出无色块状晶体。用蒸馏水洗涤后,自然干燥,产率 34%(以镉计)。元素分析结果(% ,括号内为计算值):C,31.73(31.89);H,2.16(2.14);N,14.72(14.88)。

1.3 X 射线单晶结构测定

选取大小为 0.36 mm×0.33 mm×0.28 mm 的无色块状单晶,用 Siemens P4 四圆衍射仪在 293 K 下测定晶体晶胞参数并收集衍射点,使用石墨单色化的 Mo K α 辐射(λ =0.071 073 nm)。用 SHELXS-97 程序通过直接法解出结构。用 SHELXL-97 程序对所有非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法进行修正。该晶体属于正交

晶系,*Pbca* 空间群,晶胞参数: a =1.147 6(2) nm, b =1.211 1(2) nm, c =1.750 3(4) nm,并有 V =2.432 6(8) nm³, Z =8, R_1 =0.032 3, wR_2 =0.134 3。

CCDC:714446。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

晶体结构表明该化合物的 1 个不对称单元中包含有 1 个二价镉离子,2 个吡嗪-2-羧酸根和 1 个水分子。该化合物的晶体学数据和主要键长、键角数据列于表 1 和表 2。二价镉离子是五配位的(如图 1),它采取扭曲的金字塔形的连接方式和 2 个吡嗪-2-羧酸有机分子的氧原子连接,同时和另 2 个吡嗪-2-羧酸有机分子的氮原子连接。Cd-O 的键长为 0.224 7~0.264 5 nm,Cd-N 的键长分别为 0.230 9 和 0.235 6 nm,这些键长都在合理的范围之内。

相临的二价镉离子和吡嗪-2-羧酸有机分子相互连接,组成了三维的无限延伸的网络,这种网络

表 1 化合物 1 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex 1

Empirical formula	C ₁₀ H ₈ CdN ₄ O ₅	<i>Z</i>	8
Formula weight	376.60	<i>F</i> (000)	1 472
Temperature / K	293(2)	θ range / (°)	3.36~27.44
Crystal color	Colourless	Limiting indices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, 15 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Shape	Block	Reflections collected / unique (<i>R</i> _{int})	22 067 / 2 765 (0.0376)
Space group	<i>Pbca</i>	Observed reflections [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	2 404
Crystal system	Orthorhombic	Crystal size / mm	0.36×0.33×0.28
<i>a</i> / nm	1.147 6(2)	Data / restraints / parameters	2 765 / 2 / 134
<i>b</i> / nm	1.211 1(2)	Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.024
<i>c</i> / nm	1.750 3(4)	Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.032 3, <i>wR</i> ₂ =0.134 3
<i>V</i> / nm ³	2.432 6(8)	<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.0381, <i>wR</i> ₂ =0.1437
<i>D</i> _c / (g·cm ⁻³)	2.057	Completeness to θ =25.00° / %	98.7

表 2 化合物 1 的主要键长、键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for the complex 1

Cd(1)-O(1)#1	0.224 7(3)	Cd(1)-N(1)	0.235 6(3)	Cd(1)-O(4)#2	0.227 9(3)
Cd(1)-OW1	0.238 0(3)	Cd(1)-N(3)	0.230 9(4)	Cd(1)-O(3)#2	0.264 5(3)
O(1)#1-Cd(1)-O(4)#2	80.64(11)	O(4)#2-Cd(1)-OW1	86.34(12)	O(1)#1-Cd(1)-N(3)	127.52(11)
N(3)-Cd(1)-OW1	78.02(12)	O(4)#2-Cd(1)-N(3)	147.51(10)	N(1)-Cd(1)-OW1	165.56(11)
O(1)#1-Cd(1)-N(1)	102.94(11)	O(1)#1-Cd(1)-O(3)#2	133.28(10)	O(4)#2-Cd(1)-N(1)	96.79(12)
O(4)#2-Cd(1)-O(3)#2	52.85(10)	N(3)-Cd(1)-N(1)	92.21(11)	N(3)-Cd(1)-O(3)#2	96.50(10)
O(1)#1-Cd(1)-OW1	91.46(11)	N(1)-Cd(1)-O(3)#2	88.35(11)	OW1-Cd(1)-O(3)#2	82.31(12)

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

可以抽象成金刚石拓扑结构(4⁶)。在该化合物的三维网络中存在很大的孔道,所以使得 2 个相临的网络穿插在一起,形成了二重互穿的网络(如图 2)。

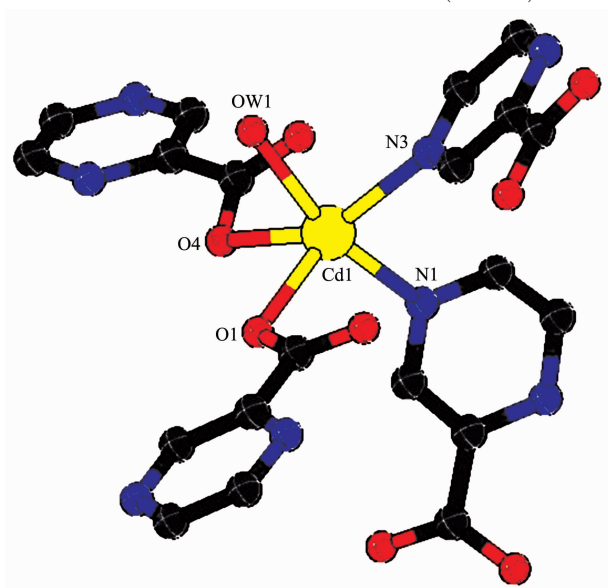


图 1 化合物 1 的结构单元

Fig.1 Structural unit for the complex 1

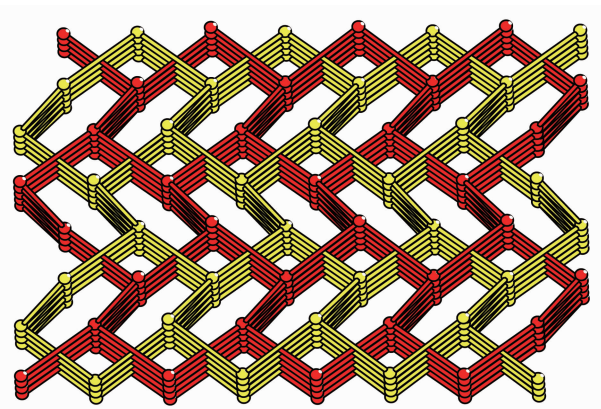


图 2 化合物 1 的三维二重互穿的网络

Fig.2 Two-fold three-dimensional net for the complex 1

参考文献:

- [1] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许林). *Introduction to Polyoxometalate Chemical*(多酸化学导论). Beijing: Chemical Industry Press, **1998**.
- [2] WU Ping-Song(巫平松), ZHANG Hong-Yu(张宏宇), XU Lin(许林), et al. *J. Northeast Normal University(Natural Science Edition)(Dongbei Shida Xuebao(Ziran Kexue Ban))*, **2001**,**33**(4):51~56
- [3] KANG Zhen-Hui(康振辉), WANG En-Bo(王恩波), YUAN Mei(袁梅), et al. *J. Northeast Normal University(Natural Science Edition)(Dongbei Shida Xuebao(Ziran Kexue Ban))*, **2002**,**34**(4):114~116
- [4] WANG Xiao-Lan(王晓兰), ZHANG Xin-You(张新有), MA Ying(马颖), et al. *J. Northeast Normal University(Natural Science Edition)(Dongbei Shida Xuebao(Ziran Kexue Ban))*, **2006**,**38**(3):68~72
- [5] Leclaire A, Biot C, Rebbah H. *J. Mater Chem.*, **1998**,**8**:439~444
- [6] Peloux C, Mialane P, Dolbecq. *J. Mater Chem.*, **2001**,**11**:3392~3396
- [7] Kundaolieta A J(昆道列提·艾力木阿吉), MA Ying(马颖), WANG En-Bo(王恩波). *J. Northeast Normal University(Natural Science Edition)(Dongbei Shida Xuebao(Ziran Kexue Ban))*, **2006**,**38**(1):54~58
- [8] Yuan M, Wang E, Lu Y. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**,**5**:505~508
- [9] Guo H, Liu S. *J. Mol. Struct.*, **2005**,**741**:229~234
- [10] Xu L, Sun Y, Wang E. *J. Solid State Chem.*, **1999**,**146**:533~537
- [11] Duan L, Liu F, Wang X, et al. *J. Mol. Struct.*, **2004**,**705**:15~20
- [12] Zhou Y, Zhang L, Fun H. *New J. Chem.*, **2001**,**25**:1342~1346
- [13] Brown I, Altermatt D. *Acta Cryst.*, **1985**,**B41**:244~247