

## 层状 Cu(I)配位聚合物 $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})(\mu\text{-INH})]_n$ 的合成、 晶体结构及热稳定性研究

蒋正静<sup>1,2</sup> 陆路德<sup>\*,1</sup> 武晓东<sup>1</sup> 杨绪杰<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>南京理工大学教育部软化学与功能材料重点实验室,南京 210094)

(<sup>2</sup>淮阴师范学院化学系,淮安 223300)

关键词:铜(I)配位聚合物;合成;晶体结构;热稳定性

中图分类号:O614.121

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2009)04-0746-05

## Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of A Novel Layer Coordination Polymer $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})(\mu\text{-INH})]_n$

JIANG Zheng-Jing<sup>1,2</sup> LU Lu-De<sup>\*,1</sup> WU Xiao-Dong<sup>1</sup> YANG Xu-Jie<sup>1</sup>

(*Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry of Education,  
Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094*)

(*Department of Chemistry Huaiyin Teachers College, Huai'an, Jiangsu 223300*)

**Abstract:** The complex  $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})(\mu\text{-INH})]_n$  has been synthesized in DMSO solution with INH, CuCN, where INH=isoniazid. The crystal structure of the complex has been determined by X-ray diffraction single crystal structure analysis. The crystal belong to monoclinic system, space group  $P2_1/c$ . The cell parameters are:  $a=0.492\ 93(2)$  nm,  $b=0.889\ 04(3)$  nm,  $c=1.937\ 80(6)$  nm,  $\beta=91.643\ 0(2)^\circ$ , and  $V=0.848\ 86(5)$  nm<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $\mu(\text{Mo } K\alpha)=2.533\ \text{cm}^{-1}$ ,  $F(000)=456.0$ ,  $R_1=0.043\ 0$ ,  $wR_2=0.116\ 5$  [ $I>2\sigma(I)$ ]. The copper(I) atoms bridged by  $\text{-CN}^-$  to form zigzag chains. These zigzag chains tied together by INH bridges to form the lamellar polymer. The copper(I) atom locates in a distorted coordination tetrahedron. Three-dimensional coordination network is formed through intermolecular hydrogen bonds between layers. The results of TG analysis show the title complex was stable under 195 °C. CCDC: 705010.

**Key words:** copper(I) coordination polymer; synthesis; crystal structure; thermal stability

## 0 引 言

在过去的十几年里,金属基治疗再次引起人们的兴趣,有人已提出:金属离子可协调生物活性配体以改善其生物活性,使无生物活性的配体有可能获得有效的药理性能<sup>[1,2]</sup>。桥联多核配合物广泛存在于生物体内的金属酶中。研究该类物质,有助于探

索酶的结构及其活性中心的本质、获取生物体系中电子转移机理等信息。因此,合成、研究新型的桥联多核配合物的工作,已日益受到研究者的关注<sup>[3-7]</sup>。4-吡啶甲酰肼,又称异烟肼(isoniazid, 4-Pyridinecarboxylic acid hydrazide, 分子量为 137.14),是临床上常用的抗结核药物,尤其适用于结核性脑膜炎,与链霉素对氨基水杨酸钠等合用,能减小结核

收稿日期:2008-11-04。收修改稿日期:2009-02-17。

国家自然科学基金(No.50572039)及江苏省自然科学基金(No.BK2006199)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: lulude17@yahoo.com.cn

第一作者:蒋正静,男,43岁,副教授;研究方向,配位化学及核磁共振。

杆菌的耐药性。因此,研究异烟肼配合物对临床医学和生理学的研究都有很重要的意义。

异烟肼不仅是一类重要抗结核药物,其分子中含有 3 个 N 和 1 个 O 两种配位原子,是一种潜在的构筑配位聚合物的组织基元。这类配体将在晶体工程和超分子化学领域中引起更大的重视<sup>[89]</sup>。目前,对以异烟肼为分子桥联配体参与构建一维或多维配位聚合物的研究报道很少。为了进一步探究异烟肼配位模式及其在构筑配位聚合物中所起的作用,本文以异烟肼为配体,通过和氰化亚铜反应,合成出了一个新颖的二维层状 Cu(I)配位聚合物[Cu( $\mu$ -CN)( $\mu$ -INH)]<sub>n</sub>(INH=isoniazid),并对其结构进行了元素分析、红外、NMR、X-射线单晶结构及热重分析。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

所使用试剂均为分析纯试剂。

仪器:CARLO ERBA 1106 型元素分析仪;Shimadzu FTIR 8400 型傅立叶红外光谱仪(KBr 压片);Bruker DRX 400 核磁共振仪;Bruker Smart Apex II CCD X-射线单晶衍射仪;Mettler Toledo STAR<sup>®</sup> 型热分析仪(流动氮气气氛,升温速率为 5 °C·min<sup>-1</sup>)。

### 1.2 标题配合物的合成

将 0.2 mmol 氰化亚铜加入 5 mL DMF 中,得绿色悬浊液。然后向其中加入 0.1 mmol 的异烟肼,搅拌 10 min 后,产生大量黄色沉淀。向混合物中加入适量的 NH<sub>4</sub>SCN,继续搅拌至沉淀溶解,得到黄色溶液。溶液放置过夜后过滤,将滤液转移到试管中,在滤液液面上小心地加入异丙醇后,封口,2 周后有黄色块状晶体析出。元素分析(按化学式 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>CuN<sub>4</sub>O)的结果[实验值(计算值)%]:C 37.15 (37.05), H 3.05 (3.10), N 24.67(24.71)。

### 1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.20 mm×0.16 mm×0.12 mm 标题配合物单晶样品,采用 Bruker Smart APEX II 单晶 X 射线衍射仪于室温下收集衍射数据,使用经石墨单色器单色化的 Mo K $\alpha$  射线( $\lambda$ =0.071 073 nm)。以  $\omega$  扫描方式在 2.10°≤ $\theta$ ≤26.0°范围内共收集 7 416 个衍射数据,其中独立衍射数据 1 664 个( $R_{int}$ =0.036 8), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 1 070 个。计算工作用 SHELX-97<sup>[11]</sup>程序完成。由直接法解出结构,用全矩阵最小二乘法对结构加以精修。以理论加氢法确定氢原子在晶胞中的位置。晶体学数据详见表 1。

CCDC:705010。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

|                                          |                                                  |                                                     |                  |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------|
| Empiric formula                          | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> CuN <sub>4</sub> O | $V / \text{nm}^3$                                   | 0.848 86(5)      |
| Formula weight                           | 226.72                                           | $D / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$               | 1.774            |
| Color                                    | Yellow                                           | $Z$                                                 | 4                |
| Size / mm                                | 0.20×0.16×0.12                                   | $F(000)$                                            | 456.0            |
| $\theta$ range for data collection / (°) | 2.10~26.0                                        | $\mu$ (Mo K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>           | 2.533            |
| Crystal system                           | Monoclinic                                       | Reflections collected                               | 7 416            |
| Space group                              | $P2_1/c$                                         | Reflections / unique ( $R_{int}$ )                  | 1 664 (0.036 8)  |
| $a / \text{nm}$                          | 0.492 93(2)                                      | GOF on $F^2$                                        | 1.033            |
| $b / \text{nm}$                          | 0.889 04(3)                                      | $R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$                          | 0.043 0, 0.116 5 |
| $c / \text{nm}$                          | 1.937 80(6)                                      | $R_1, wR_2$ (all data)                              | 0.079 9, 0.133 5 |
| $\beta / (^\circ)$                       | 91.643 0(2)                                      | Largest diff. peak and hole / (e·nm <sup>-3</sup> ) | 349, -26         |

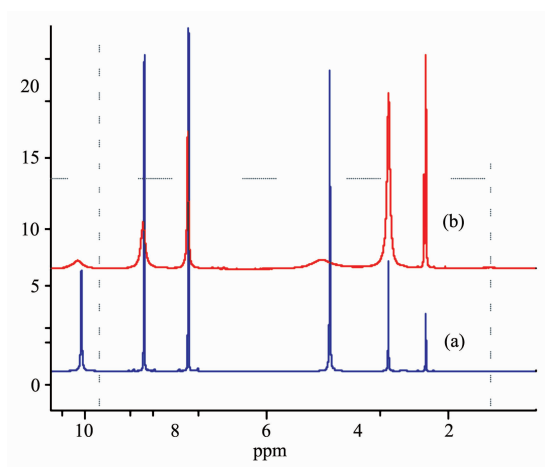
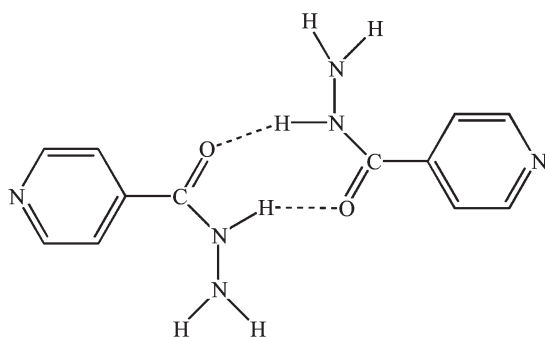
## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 光谱及 <sup>1</sup>H NMR 谱

采用 KBr 压片法测定了标题配合物的红外光谱(400~4 000 cm<sup>-1</sup>)。配体在 1 667 cm<sup>-1</sup> 处的羰基(C=O)伸缩振动峰,在形成配合物后未显著改变,说明羰基 O 没有直接配位。在配合物中,2 097 cm<sup>-1</sup> 处的

吸收峰可归属为 C≡N 的伸缩振动,明显向低波数方向移动(CuCN 中 C≡N 的吸收峰在 2 170 cm<sup>-1</sup><sup>[10]</sup>),说明-CN<sup>-</sup>进一步参与了配位,在 1 300~1 600 cm<sup>-1</sup> 范围内(1 312、1 411、1 513 cm<sup>-1</sup>)的 3 个吸收峰可归属为吡啶环骨架振动,也发生了明显的红移,表明吡啶环上的 N 原子与铜原子配位。这些 IR 分析结果与其单晶结构测定的结果一致。

异烟肼的  $^1\text{H}$  NMR 谱见图 1a,  $\delta$  10.17 为与羰基相连的 N 上 1 个 H 的信号, 与常见的  $-\text{CONH}-$  的 H 信号相比( $\delta \sim 5.2$ ), 此信号明显向低场移动, 说明在 DMSO 中, 异烟肼可能通过分子间氢键结合形成二聚体:



(a) isoniazid; (b) title compound

图 1 异烟肼及标题化合物在 DMSO 中的  $^1\text{H}$  NMR 谱  
Fig.1  $^1\text{H}$  NMR spectrum for isoniazid and title compound in DMSO

$\delta$  8.72、 $\delta$  7.74 的峰可归属为吡啶环上的 4 个 H 信号,  $\delta$  4.79 为异烟肼端基 N 原子上的 2 个 H 的信

号。配合物溶于 DMSO 以后, 所有的  $^1\text{H}$  NMR 信号都不同程度地展宽, 同时 DMSO 的残余  $-\text{S}-\text{CD}_2\text{H}$  信号在低场区附近产生一个新的信号 ( $\delta$  2.60), 见图 1b。说明在此溶液中建立了配位平衡, 配体一部分游离出来并以二聚体形式存在; 另一部分仍与  $\text{Cu}^+$  配位。由于  $\text{Cu}^+$  是抗磁性离子, 仅使  $^1\text{H}$  NMR 信号略向低场移动, 同时由于化学交换过程, 使化学位移平均化, 致谱线展宽。吡啶环上 N 邻位的  $^1\text{H}$  NMR 信号较间位展宽程度更大, 正说明  $\text{Cu}^+$  与吡啶环上 N 配位; 端基 N 上的 2 个  $^1\text{H}$  NMR 信号比  $\text{CO}-\text{NH}$  信号展宽程度更大, 说明溶液中  $\text{Cu}^+$  亦与端基 N 配位。未与异烟肼配位的少量  $\text{Cu}^+$  与溶剂 DMSO 结合形成溶剂化离子, 致使在 DMSO 信号附近的低场区产生新信号。溶剂中少量残余水峰向低场移动, 说明水与  $\text{Cu}^+$  也有类似配位现象。

当配合物在溶液中组装形成聚合物晶体后, 以二聚体形式存在的配体分子间氢键破裂而解聚, 每个配体用 2 个 N 原子分别与  $\text{Cu}^+-\text{CN}^-$  桥联形成的一维链上的 2 个  $\text{Cu}^+$  进一步桥联, 形成二维波纹瓦结构。这些二维波纹瓦形层状结构再通过新的分子间氢键 (羰基 O 与另一层上的  $\text{CO}-\text{NH}$  的 H;  $-\text{CN}$  上的 N 与异烟肼端基 N 上的 H), 使得层与层之间得以连接和支撑, 并形成三维网络结构。 $^1\text{H}$  NMR 谱的分析结果与其单晶结构测定的结果互相印证。

## 2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角数据列于表 2, 氢键数据列于表 3, 二维层状结构见图 2。从图 2 可以看出, 该配合物的不对称单元由中性化合物  $[\text{Cu}(\mu-\text{CN})(\mu-\text{INH})]$  组成, 其中包括 1 个  $\mu-\text{CN}^-$ , 1 个  $\mu-\text{INH}$  和 1 个  $\text{Cu}(\text{I})$ 。在形成的配位聚合物中,  $\text{Cu}(\text{I})$  采取四配位的变形四面体配位方式。以  $-\text{CN}^-$  作为桥联, 每个

表 2 配合物的主要键长和键角

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

|                                                                  |            |                                                                             |            |                                                                |            |
|------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------|------------|
| $\text{Cu}(1)-\text{N}(1)$                                       | 0.210 5(4) | $\text{Cu}(1)-\text{C}(7)$                                                  | 0.189 7(5) | $\text{O}(1)-\text{C}(6)$                                      | 0.122 8(6) |
| $\text{Cu}(1)^{\text{ii}}-\text{N}(4)^{\text{i}}$                | 0.196 2(4) | $\text{Cu}(1)^{\text{ii}}-\text{N}(3)$                                      | 0.216 3(4) | $\text{N}(1)-\text{C}(1)$                                      | 0.133 3(6) |
| $\text{N}(2)-\text{N}(3)$                                        | 0.142 0(5) | $\text{N}(2)-\text{C}(6)$                                                   | 0.132 4(6) | $\text{N}(4)-\text{C}(7)$                                      | 0.115 9(7) |
| $\text{N}(1)-\text{Cu}(1)-\text{C}(7)$                           | 112.06(16) | $\text{N}(1)^{\text{ii}}-\text{Cu}(1)^{\text{ii}}-\text{N}(4)^{\text{i}}$   | 102.24(15) | $\text{N}(1)^{\text{ii}}-\text{Cu}(1)^{\text{ii}}-\text{N}(3)$ | 105.19(15) |
| $\text{N}(4)-\text{Cu}(1)^{\text{iii}}-\text{C}(7)^{\text{iii}}$ | 126.40(19) | $\text{N}(3)^{\text{j}}-\text{Cu}(1)^{\text{iii}}-\text{C}(7)^{\text{iii}}$ | 104.66(17) | $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(6)$                          | 123.0(4)   |
| $\text{Cu}(1)-\text{N}(1)-\text{C}(1)$                           | 119.0(3)   | $\text{Cu}(1)-\text{N}(1)-\text{C}(5)$                                      | 123.5(3)   | $\text{Cu}(1)-\text{C}(7)-\text{N}(4)$                         | 174.5(4)   |
| $\text{C}(1)-\text{N}(1)-\text{C}(5)$                            | 116.9(4)   | $\text{N}(3)-\text{N}(2)-\text{C}(6)$                                       | 121.3(4)   | $\text{Cu}(1)^{\text{i}}-\text{N}(3)-\text{N}(2)$              | 114.5(3)   |
| $\text{Cu}(1)^{\text{iii}}-\text{N}(4)-\text{C}(7)$              | 173.3(4)   | $\text{O}(1)-\text{C}(6)-\text{N}(2)$                                       | 122.1(4)   | $\text{O}(1)-\text{C}(6)-\text{C}(3)$                          | 121.4(4)   |

Symmetry codes:  $^{\text{i}}$   $1-x, -y, -z$ ;  $^{\text{ii}}$   $x, 0.5-y, z-0.5$ ;  $^{\text{iii}}$   $1-x, y-0.5, 0.5-z$ .

表3 氢键的键长和键角

Table 3 Hydrogen bonds and angles for the complex

| D-H...A           | <i>d</i> (D-H) / nm | <i>d</i> (H...A) / nm | <i>d</i> (D...A) / nm | $\angle$ (DHA) / (°) |
|-------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| N(2)-H(2A)...O(1) | 0.093               | 0.213                 | 0.299 6(5)            | 154.6                |
| N(3)-H(3A)...N(4) | 0.090               | 0.250                 | 0.319 1(5)            | 133.6                |

-CN-的 C(7)、N(4)原子分别与 2 个 Cu(I)原子配位相连,形成一条 zigzag 链,链的方向平行于 *b* 轴。这些一维 zigzag 链进一步分别通过配体(INH)吡啶环上 N 和另一配体(INH)端基 N 与 Cu(I)桥联配位组装成二维波纹瓦形结构,面的方向平行于(100)平面,配合物层状结构见图 2。由图 2 可以看出,在此层状结构中,通过 4 个 Cu(I)原子和 2 个-CN、2 个 INH 两种配体桥联配位,形成了一个 22 元的环状结构。这些环状结构彼此相连形成二维的网状结构。

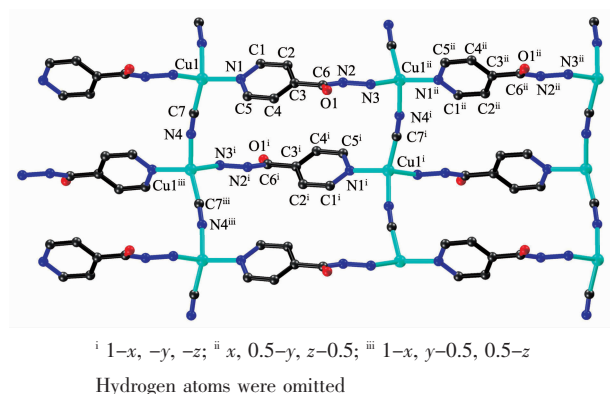


图2 配合物的二维层状图

Fig.2 Two-dimensional layer framework of the complex

在配合物晶体中,层与层之间有分子间氢键存在(羰基 O 与另一层上的 CO-NH 的 H、-CN-上的 N 与端基 N 上的 H),晶体中的分子间氢键见图 3。正是这些分子间氢键的存在才使得层与层之间得以连接和支撑,并进一步形成三维网络结构。

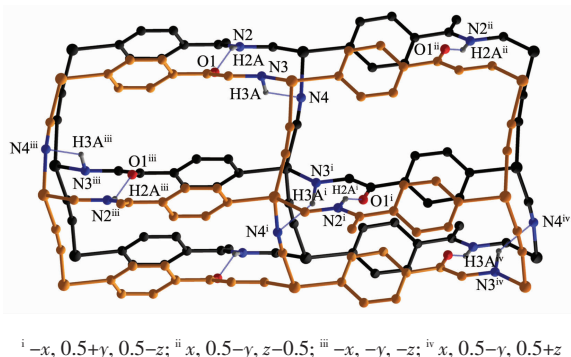


图3 晶体中的分子间氢键

Fig.3 Intermolecular hydrogen bonds between layers in crystal

## 2.3 配合物的热稳定性分析

标题配合物的 TG 分析在氮气气氛中进行,升温速率为 5 °C·min<sup>-1</sup>,样品的 TG 曲线显示(见图 4),在 195~300 °C 之间配合物失重 45.93%,对应于失去羰基吡啶碎片(理论值为 46.80%)。显然,形成配合物后异烟肼分子中的酰胺键削弱,受热后首先断裂。第二步在 370~520 °C 之间总失重为 20.23%,对应与失去-NHNH<sub>2</sub> 和-CN(理论值为 18.11%),此失重过程相对于第一步失重慢,经慢失重至最终残余物,残重值为 33.93%,表明生成 CuO(理论值 35.07%)。由样品的 TG 曲线知,在 195~300 °C 区间失重明显,应为有机配体剧烈热分解所致。上述热分析结果表明标题配合物在 195 °C 以下可稳定存在。

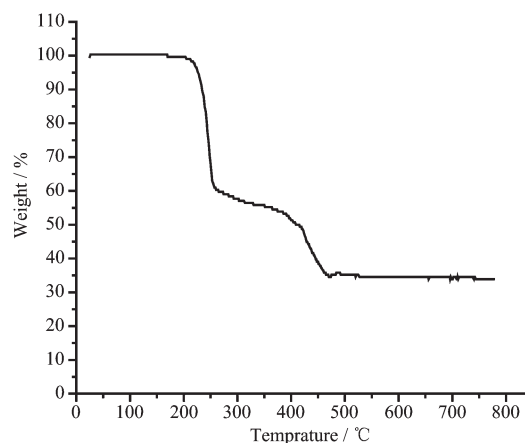


图4 标题配合物的热重分析曲线

Fig.4 Thermal analysis curves of the title complex

## 参考文献:

- [1] Roberto A, Sanchez-Delgado M N, Hilda P, et al. *J. Med. Chem.*, **1996**,**39**:1095~1099
- [2] Bottari B, Maccari R, Monforte F, et al. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2001**,**9**:2203~2211
- [3] Humberto O S, Yu P, Olivier K, et al. *J. Am. Soc.*, **1993**, **115**:6738~6745
- [4] Lee S C, Holm R H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**:11789~11798
- [5] Joulia L, Suvarna A, Chavan J V, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,

- 36:6374~6381
- [6] YOU Xiao-Zeng(游效曾). *The Structure and Properties of Complexes* (配位化合物的结构和性质). Beijing: Science Press, **1992**.
- [7] CHEN Zhi-Min(陈志敏), WANG Jian-Qiu(王剑秋), ZENG Rong-Ying(曾荣英), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(5):743~747
- [8] Winpermy R E P. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, **27**:447~452
- [9] Niu Y, Song Y, Hou H, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:2553~2559
- [10] ZHANG Jiu-Jun(张九俊), LU Jun-Tao(陆君涛), ZHA Quan-Xing(查全性), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica (Wuli Huaxue Xuebao)*, **1989**, **5**:652~656
- [11] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, **1997**.