



吡啶-2,3,5,6-四甲酸镉配合物 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{PTA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成与晶体结构

孙小军* 周建峰 颜茂珠
(淮阴师范学院化学系, 淮安 223300)

关键词: 吡啶-2,3,5,6-四甲酸; 镉配合物; 晶体结构; 水簇

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)08-1483-04

Synthesis and Crystal Structure of A Cadmium(II) Complex of Pyridine-2,3,5,6-tetracarboxylic Acid

SUN Xiao-Jun* ZHOU Jian-Feng YAN Mao-Zhu
(Department of Chemistry, Huaiyin Teachers College, Huai'an, Jiangsu 223300)

Abstract: In this paper a new cadmium(II) complex, $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{PTA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, and X-ray diffraction single crystal structure analysis. It belongs to triclinic system, with space group $P\bar{1}$, $a=0.947\ 84(19)$ nm, $b=0.990\ 8(2)$ nm, $c=0.994\ 3(2)$ nm, $\alpha=114.06(3)^\circ$, $\beta=98.56(3)^\circ$, $\gamma=111.29(3)^\circ$, $V=0.744\ 5(3)$ nm³, $Z=2$. This complex is a binuclear unit, and then the binuclear molecules are alternatively assembled into 3D supramolecular network by hydrogen-bond in which there exists a $(\text{H}_2\text{O})_4$ water cluster. CCDC: 724104.

Key words: pyridine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid; cadmium(II) complex; crystals structure; water cluster

吡啶羧酸是一类非常有趣、灵活多变的配体, 它能与过渡金属离子和稀土金属离子配位形成稳定的配合物, 而且配位方式不拘一格。吡啶羧酸的另一重要意义在于它是生物体内具有生物活性的物质, 它的配合物在诸如立体化学、结构、磁性、光谱动力学和反应机理、以及配体的反应、生物化学模拟系统及分析化学等学科领域内都得到了广泛的研究和应用^[1-4]。

此前, 大量的报道主要集中在吡啶二甲酸和三甲酸的过渡金属和稀土金属或者是过渡和稀土混杂的配合物上。但是对吡啶-2,3,5,6-四甲酸的配合物的报道却很少, 吡啶-2,3,5,6-四甲酸具有多个配

位点, 可以和过渡金属和稀土金属甚至是主族金属离子形成各种不同结构的配合物, 由于有四个羧基, 它更易形成高维的多核配合物, 有望得到更好的性质加以应用。因此, 本文设计合成了配合物 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{PTA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, X-射线衍射单晶结构分析表明该配合物为双核配合物, 分子间通过氢键作用形成三维的超分子网状结构, 该结构中存在一种环状的四分子水簇。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

吡啶-2,3,5,6-四甲酸钾自制, 其它所有试剂均

收稿日期: 2009-02-09。收修改稿日期: 2009-07-12。

*通讯联系人。E-mail: sunxiaojun100@126.com

第一作者: 孙小军, 男, 30 岁, 讲师; 研究方向: 功能配合物。

为分析纯。元素分析: C、H、N 的含量分析使用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪; 晶体结构测定: Bruker Smart 1000 型 X-射线单晶衍射仪; 红外光谱由 Magna-560 FTIR 型红外光谱仪用 KBr 压片法在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内测定。

1.2 配合物 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{PTA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成

将 1 mmol 吡啶-2,3,5,6-四甲酸钾溶于水配成水溶液, 与溶有 1 mmol $\text{Cd}(\text{Ac})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液混合, 常温搅拌 1 h, 过滤, 滤液在室温下静置 2 个月后, 得到适合 X 射线分析的无色块状晶体, 基于金属 Cd 计算得到的产率为 40%。元素分析结果, 实验值 (%): C, 22.79; H, 3.21; N, 2.99; 按照 $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CdNO}_{14}$ 计算的理论值(%): C, 22.82; H, 3.19; N, 2.96。

1.3 配合物 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{PTA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的结构测定

选取大小为 $0.08\text{ mm}\times 0.06\text{ mm}\times 0.04\text{ mm}$ 的晶体用 BRUKER SMART 1000 X-射线单晶衍射仪, 采用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha(\lambda=0.071\ 073\text{ nm})$ 射线以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $2.39^\circ\leq\theta\leq 27.89^\circ$ 范围内, 共收集 5 726 个衍射点, 其中独立衍射点 3 489 个 ($R_{\text{int}}=0.029\ 9$), $I>2\sigma(I)$ 的可观察衍射点 3 122 个。配合物由直接法解出 (SHELXS-97)^[5], 以理论方法加氢, 使用 SHELXL-97 程序对结构进行精修^[6]。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数对结构进行全矩阵最小二乘法修正。配合物的主要晶体学数据列于表 1。

CCDC: 724104。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for complex

Empirical formula	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CdNO}_{14}$	<i>Z</i>	2
Formula weight	473.62	<i>V</i> / nm^3	0.744 5(3)
Temperature / K	113(2)	<i>D_c</i> / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.113
Wavelength / nm	0.071 073	μ / mm^{-1}	1.549
Crystal system	Triclinic	<i>F</i> (000)	472
Space group	$P\bar{1}$	Crystal size / mm	0.08×0.06×0.04
<i>a</i> / nm	0.947 84(19)	θ range / ($^\circ$)	2.39~27.89
<i>b</i> / nm	0.990 8(2)	Reflections collected	5726
<i>c</i> / nm	0.994 3(2)	Independent reflection	3 489 ($R_{\text{int}}=0.029$)
α / ($^\circ$)	114.06(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.042
β / ($^\circ$)	98.56(3)	Final <i>R</i> indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.036\ 0$, $wR_2=0.075\ 4$
γ / ($^\circ$)	111.29(3)	<i>R</i> indices (all data)	$R_1=0.043\ 0$, $wR_2=0.079\ 0$

2 结果与讨论

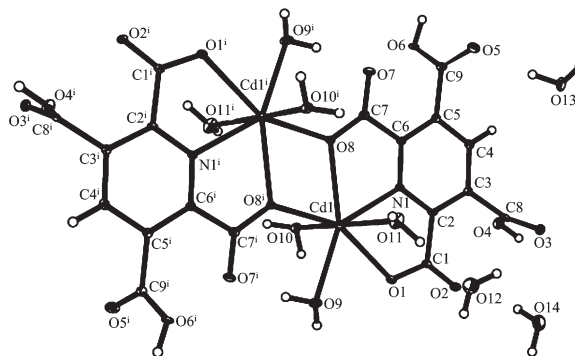
2.1 红外光谱

配合物 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{PTA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 IR 谱在 $3\ 476\text{ cm}^{-1}$ 附近出现宽的吸收带, 主要归因于分子中的配位水和结晶水的 O-H 伸缩振动, 由于氢键的缔合作用使峰变宽且移向较低的波数处。 $1\ 710\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归因于配体中羧酸的 C=O 的伸缩振动吸收。羧酸根反对称伸缩振动吸收峰出现在 $1\ 575\text{ cm}^{-1}$ 处, 对称伸缩振动吸收峰出现在 $1\ 442\text{ cm}^{-1}$ 处。配合物 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{PTA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱分析与其晶体结构分析结果一致。

2.2 晶体结构

配合物 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{PTA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 该配合物为双核配合物。图 1 为该配合物的分子结构图, Cd(II) 离子是七配位的, 分

别与吡啶环上的氮原子和 2 位、6 位上的 2 个羧基氧原子 (NO2 配位模式), 另 1 个吡啶环上的 1 个羧基氧原子, 及 3 个水分子上的氧原子配位, 其空间



Symmetry code: $i -x+1, -y+1, -z$

Thermal ellipsoids is of 30% probability

图 1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex

构型为变形的五角双锥。O10 和 O11 占据轴向位置,O1,O8,O8A,O9,N1 基本处于同一平面上,形成赤道平面。值得注意的是 2 个 Cd(II)离子与两个羧基氧原子(O8,O8A)形成一个平行四边形的螯合环。

$\angle \text{O}-\text{Cd}-\text{O}=70.77^\circ$, $\angle \text{Cd}-\text{O}-\text{Cd}=109.23^\circ$, Cd-O8A 键长为 0.238 1(2) nm, Cd-O8 键长为 0.238 8(2) nm,与文献报道的类似配合物的键角与键长范围相近^[7]。键长与键角数据见表 2。

表 2 配合物的部分键长和键角数据

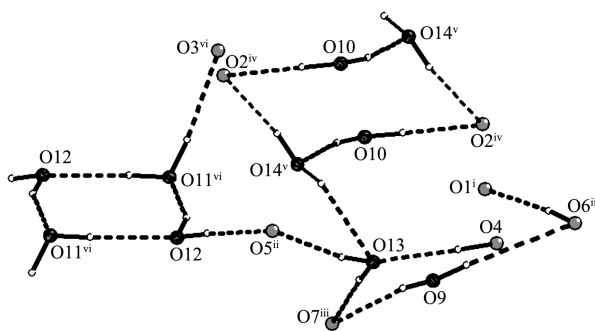
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for complex

Cd(1)-O(10)	0.230 3(3)	O(4)-C(8)	0.131 4(4)	Cd(1)-O(8)	0.238 8(2)
Cd(1)-O(9)	0.230 5(2)	O(4)-H(4A)	0.084 00	Cd(1)-O(1)	0.245 9(3)
Cd(1)-O(11)	0.232 5(3)	O(6)-H(6)	0.084 00	O(1)-C(1)	0.127 8(4)
Cd(1)-N(1)	0.235 9(3)	O(11)-H(11A)	0.085 00	N(1)-C(2)	0.133 6(4)
N(1)-C(6)	0.134 1(4)	O(12)-H(12A)	0.085 01		
O(10)-Cd(1)-O(9)	90.48(11)	O(10)-Cd(1)-O(8)	91.06(10)	O(11)-Cd(1)-N(1)	81.30(10)
O(10)-Cd(1)-O(11)	171.53(10)	O(9)-Cd(1)-O(8)	152.09(9)	O(10)-Cd(1)-O(1)	85.43(9)
O(9)-Cd(1)-O(11)	93.24(11)	O(11)-Cd(1)-O(8)	89.20(10)	O(9)-Cd(1)-O(1)	72.10(9)
O(10)-Cd(1)-N(1)	90.88(10)	N(1)-Cd(1)-O(8)	69.20(9)	O(11)-Cd(1)-O(1)	88.47(10)
O(9)-Cd(1)-N(1)	138.63(10)	O(8)-Cd(1)-O(8)	70.76(9)	N(1)-Cd(1)-O(1)	66.81(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ $-x+1, -y+1, -z$.

配合物 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{PTA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中 O2 与 O4, O6 与 O7 并没有形成分子内氢键,分子与分子之间通过 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 氢键作用连接形成沿 a 轴延伸的一维链,链与链之间又通过 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 氢键作用连接形成三维超分子网状结构。氢键连接情况见图 2。可以

发现其中存在一个由 2 个配位水和 2 个游离水形成的环形四元水簇,见图 3。四元水簇是中心对称的,每个水分子既是氢键的给体,同时又是氢键的受体,每个水分子都有 1 个氢原子在环的上方或下方,4 个氧原子基本在同一个平面上。O11-H11B $\cdots$ O12 键长为 0.270 2 nm,比液态水四聚物的平均键长(0.278 nm)^[8]稍短,而 O12-H12A $\cdots$ O11 键长为 0.310 8 nm,比其稍长,与已报道的环形四元水簇的键长相近^[9-12]。配合物中主要氢键键长和键角列于表 3。



Symmetry codes: ⁱ $x+1, y, z$; ⁱⁱ $x-1, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z$; ^{iv} $-x, -y, -z$; ^v $x, y, z-1$; ^{vi} $-x+1, -y+1, -z+1$

图 2 配合物的氢键图

Fig.2 Hydrogen bonds of complex

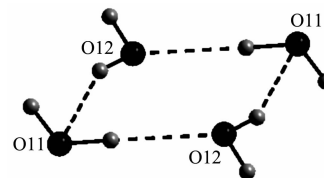


图 3 配合物中的四元水簇

Fig.3 Tetramer water cluster in complex

表 3 配合物的氢键键长和键角数据

Table 3 Hydrogen bonding parameters for complex

D-H $\cdots$ A	$d(\text{D}-\text{H}) / \text{nm}$	$d(\text{H} \cdots \text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D} \cdots \text{A}) / \text{nm}$	$\angle (\text{DHA}) / (^\circ)$
O6-H6 $\cdots$ O1 ⁱ	0.084 0	0.166 7	0.249 5	167.75
O9-H9A $\cdots$ O6 ⁱⁱ	0.085 0	0.245 9	0.313 9	137.52
O9-H9B $\cdots$ O7 ⁱⁱⁱ	0.085 0	0.181 7	0.263 9	162.17
O10-H10A $\cdots$ O2 ^{iv}	0.085 0	0.196 2	0.279 9	168.12
O10-H10B $\cdots$ O14 ^v	0.085 0	0.186 8	0.269 6	164.37
O11-H11A $\cdots$ O3 ^{vi}	0.085 0	0.205 6	0.288 7	165.46

续表 3

O11-H11B...O12	0.085 0	0.185 3	0.270 2	177.42
O12-H12A...O11 ^{vi}	0.085 0	0.230 8	0.310 8	156.89
O12-H12B...O5 ⁱⁱ	0.085 0	0.207 8	0.292 1	171.57
O14-H14A...O2	0.085 0	0.211 1	0.294 0	164.91

参考文献:

- [1] Wen Z W, Xin L, Dai Z L, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**,**4**:327~331
- [2] Bin Z, Xiao Y C, Peng C, et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:15394~15395
- [3] Crans D C, Yang L, Jakusch T, et. al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:4409~4416
- [4] Brouca C C, Fernandes A, Jaud J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**,**332**:54~60
- [5] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [6] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [7] Djenana U M, Dragana M M, Zoran M M. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**,**361**:86~94
- [8] Cruzan J D, Braly L B, Liu K, et al. *Science*, **1996**,**271**(5245): 59~62
- [9] Supriya S, Das S K. *New J. Chem.*, **2003**,**27**(11):1568~1574
- [10] Supriya S, Manikumari S, Raghavaiah P, et al. *New J. Chem.*, **2003**,**27**(2):218~220
- [11] Tao J, Ma Z J, Huang R B, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**(20): 6133~6135
- [12] Sun Y O, Zhang J, Ju Z. F, et al. *Aust. J. Chem.*, **2005**,**58**: 572~577