



阶梯状配位聚合物 $[\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\text{INH}]_n$ 的合成、 晶体结构及其热稳定性研究

蒋正静^{*,1,2} 唐果东¹ 张 宇¹ 张载超¹ 陆路德^{*,2}

(¹ 淮阴师范学院江苏省低维材料实验室, 淮安 223300)

(² 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)

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(2010)02-0323-05

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of a Stair-Like Coordination Polymer $[\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\text{INH}]_n$

JIANG Zheng-Jing^{*,1,2} TANG Guo-Dong¹ ZHANG Yu¹ ZHANG Zai-Chao¹ LU Lu-De^{*,2}

(¹ Jiangsu Key Laboratory for the Chemistry of Low-Dimensional Materials, Huaiyin Normal University, Huai'an, Jiangsu 223300)

(² Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry of Education,

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract: The complex $[\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\text{INH}]_n$ has been synthesized in DMF solution with INH, CuI, 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: $a=1.009\,48(10)$ nm, $b=0.467\,51(5)$ nm, $c=1.992\,62(19)$ nm, $\beta=101.413\,0(10)^\circ$, and $V=0.921\,81(16)$ nm³, $Z=4$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=5.674$ mm⁻¹, $F(000)=616.0$, $R_1=0.031\,6$, $wR_2=0.082\,5$ [$I>2\sigma(I)$]. The copper(I) atom locates in a distorted coordination tetrahedron. The copper(I) atoms bridged by $\mu_3\text{-I}$ to form a band stair-like chain, and INH occupying the remaining coordination site of the approximately tetrahedral. The stair-like chains extend along b axis. The results of TG analysis show the title complex was stable under 200°C. CCDC: 705346.

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

0 引 言

近十几年来, 具有 d^{10} 电子构型的过渡金属配合物, 因其具有丰富、诱人的拓扑结构和在诸如光学、磁性、导电性、吸附、催化以及生理等方面作为功能材料的潜在应用价值, 引起了国内外科技工作者设计和构筑这类配合物的极大兴趣^[1-9], 特别是以

Cu(I)-I 为骨架单元的配合物, 一直是研究热点之一^[10-17]。桥联多核配合物广泛存在于生物体内的金属酶中, 金属离子可以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; 研究此类物质, 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^[18-23]。

收稿日期: 2009-10-13。收修改稿日期: 2009-12-02。

江苏省低维材料实验室开放基金(No.JSKC08052)及江苏省教育厅自然科学基金(No.06KJD150033)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jzhj65@yahoo.com.cn, lulude17@yahoo.com.cn

第一作者: 蒋正静, 男, 44 岁, 副教授; 研究方向: 配位化学及核磁共振。

4-吡啶甲酰肼,又称异烟肼(isoniazid, 4-Pyridine-carboxylic acid hydrazide, INH, 分子量为 137.14), 是一种含吡啶环的药物, 多年来一直作为一线抗结核药物用于临床。目前, 对其药理、毒理、抗药性等方面的研究报道较多^[24-27], 但是以异烟肼为桥联配体参与构建一维或多维配位聚合物, 以及此类配位聚合物生物活性方面的研究报道很少。异烟肼分子中含有 3 个 N 和 1 个 O 两种配位原子, 是一种构筑配位聚合物的良好组织基元, 将在晶体工程学和超分子化学领域中引起更大的重视^[28-29]。异烟肼配合物在临床医学和生理学方面的研究应有很重要的意义。本文在前期合成的二维层状配位聚合物 $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})(\mu\text{-INH})]_n$ 的基础上^[28], 选择与 CN⁻化学性质相似的 I⁻作为另一种桥联配体, 合成了一维阶梯状配位聚合物 $[\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\text{INH}]_n$, 对其结构进行了元素分析、核磁共振、红外、X-射线单晶衍射及热重分析, 并进一步探究了异烟肼、X⁻配位模式及其在构筑配位聚合物中所起的作用。

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: EA1110-CHNS-O 型元素分析仪; Nicolet AVATAR360 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[®] 型热分析仪(流动氮气气氛, 升温速率为 5 °C·min⁻¹)。

1.2 配合物的合成

称取 38.2 mg(0.2 mmol)碘化亚铜于 5 mL DMF 中, 得浅绿色悬浊液, 然后加入 27.4 mg(0.2 mmol)的

异烟肼, 搅拌 10 min 后, 有大量黄色沉淀产生。向反应混合物中加入适量的 NH₄SCN, 继续搅拌至沉淀溶解。过滤, 得黄色澄清溶液, 将滤液转移到试管中, 在滤液液面上小心地加入异丙醇, 封口, 15 d 后有黄色块状晶体析出。化学式为 C₆H₇CuIN₃O, (F.W=327.60)。元素分析结果[实验值(计算值)%]: C 21.9(23.0), H 2.3(2.1), N 12.5(12.8)。

2 结果与讨论

2.1 FTIR光谱

采用 KBr 压片法测定了标题配合物的红外光谱(400~4 000 cm⁻¹)。配体在 1 667 cm⁻¹ 处的羰基(C=O) 伸缩振动峰, 在形成配合物后有所改变(1 635 cm⁻¹); 配体在 1 300~1 640 cm⁻¹ 范围内的 3 个吸收峰(1 335、1 556、1 634 cm⁻¹)可归属为吡啶环骨架振动, 在形成配合物后也发生了不同程度的改变(1 331、1 528、1 608 cm⁻¹)。IR 数据表明 INH 与 Cu 原子配位, 分析结果与其单晶结构测定的结果相符。

2.2 晶体结构测定

选取大小为 0.24 mm×0.26 mm×0.30 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 α 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$)。以 ω 扫描方式在 $2.10^\circ \leq \theta \leq 26.0^\circ$ 范围内共收集 7 252 个衍射数据, 其中独立衍射数据 1 812($R_{\text{int}}=0.033\,9$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 1 500 个。计算工作 SHELX-97^[31]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: 705346。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Empiric formula	C ₆ H ₇ CuIN ₃ O	V / nm^3	0.921 81(16)
Formula weight	327.60	$D / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.361
Color	Yellow	Z	4
Size / mm	0.24×0.26×0.30	$F(000)$	616.0
θ range for data collection / (°)	2.10~26.0	$\mu (\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	5.674
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	7 252
Space group	$P2_1/c$	Reflections / unique (R_{int})	1 812 (0.033 9)
a / nm	1.009 48(10)	GOF on F^2	0.969
b / nm	0.467 51(5)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.031 6, 0.082 5
c / nm	1.992 62(19)	R_1, wR_2 (all data)	0.039 4, 0.084 9
$\beta / (^\circ)$	101.413 0(10)	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	417, -736

2.3 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, 其不对称单元见图 1。从图 1 中可以看出, 该配合物的不对称单元为中性化合物[Cu(μ_3 -I)INH], 其中包括 1 个 μ_3 -I, 1 个 INH 和 1 个 Cu(I), 与文献^[28]不同的是, INH 仅通过吡啶环上的 N 原子与 Cu(I) 配位。在形成的配位聚合物中, Cu(I) 采取四配位并位于变形四面体的中心, Cu-I 键长在 0.249 74(9)~0.334 94(9) nm 之间, I-Cu(I)-I 键角在 106.5°(5)~126.0°(4) 之间。Cu 和 I 原子通过桥连(其中每个 I/Cu 原子与 3 个 Cu/I 原子相配位), 形成阶梯状一维结构, 每级台阶所在的四边形对角位置分别由 2 个 Cu 原子和 2 个 I 原子占据, 见图 2。值得注意的是, 其中一个 Cu-I 键长较长 0.334 94(9) nm, 但仍在文献^[30]报道的 Cu-I 键长范围 (0.253~0.345 nm), 说明该配位键较弱, 同时使得每级台阶所在四边形产生变形, 进而导致阶梯产生扭曲。每个 Cu 原子与 3 个 μ_3 -I 相连形成阶梯状一维链, 占据了三个配位点, 另一配位点由 INH 通过吡啶环上的 N 原子配位, Cu-N 键长在 0.203 5(5)~0.205 2(6) nm 之间, 键角 N-Cu-I 在 111.0(3)~126.0(4) 之间。INH 分布于阶梯两侧的链上, 单侧链上的 INH 的吡啶环近于平行, 而两侧链上的 INH 的吡啶环的排布方向却并不相同。与[Cu(μ -CN)(μ -INH)] $_n$ 不同的是, 在此一维结构中, INH 并未采取桥联配位的形式。图 2 所示的由 Cu、I 原子所形成的一维阶梯形带状链的方向平

行于 b 轴。在链内及链与链之间, 通过配体 INH 分子之间的氢键(羰基 O、端基-N 与相邻分子上的 CO-NH、端基-NH₂ 上的 H)将相邻两条链连接在一起, 并形成二维层状结构, 见图 3。相邻两层通过弱的非典型氢键 C(2)-H(2A)⋯O(1)相连(为清楚起见, 图 3 中没有画出)。Cu(I) 采取四面体配位方式并不少见, 它可以通过这种配位方式形成一维阶梯状骨架、变形立方烷骨架, 也可以形成二维网状结构。我们的工作中, 采取相同的配体(INH), 相同的配位阳离子, 在相同的条件下, 仅阴离子有所不同(一个为 CN⁻, 另一个为 I⁻), 却得到了完全不同结构的聚合物。其原因, 一方面应是 CN⁻更容易通过两端 C、N 原子的孤对电子与过渡金属原子配位进而形成一维链, 而 I⁻的孤对电子相对较多, 且方向不在一条直线上, 更倾向于多配位; 另一方面, 配体的协同作用也不可

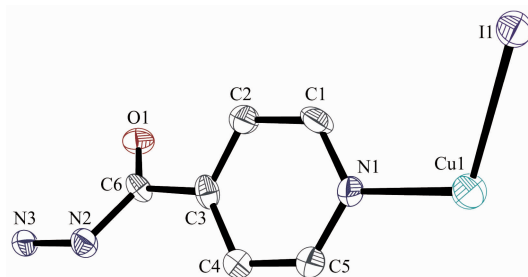


图 1 配合物的不对称单元(标注原子, 热椭球 30%)

Fig.1 A view of the asymmetric unit of the complex, showing the atom-labeling scheme and 30% thermal ellipsoids

表 2 配合物的主要键长和键角

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

I(1)-Cu(1)	0.253 40(8)	Cu(1)-N(1)	0.206 3(4)	N(1)-C(5)	0.131 3(7)
I(1)-Cu(1) ⁱ	0.249 74(9)	O(1)-C(6)	0.117 7(6)	N(2)-N(3)	0.139 9(6)
I(1)-Cu(1) ^j	0.334 94(9)	N(1)-C(1)	0.131 8(8)	N(2)-C(6)	0.133 8(6)
Cu(1)-I(1)-Cu(1) ⁱⁱ	73.06(2)	I(1)-Cu(1)-I(1) ^j	126.52(3)	O(1)-C(6)-N(2)	124.0(4)
Cu(1)-I(1)-Cu(1) ^j	59.29(2)	I(1)-Cu(1)-N(1)	115.23(13)	Cu(1)-N(1)-C(1)	121.3(4)
I(1)-Cu(1)-N(1)	113.49(12)	N(3)-N(2)-C(6)	120.0(4)	Cu(1)-N(1)-C(5)	121.4(4)

Symmetry codes: ⁱ $x, -1+y, z$; ⁱⁱ $-x, 1/2+y, 3/2-z$.

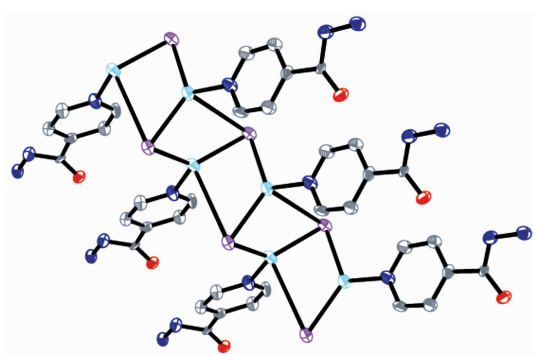
表 3 氢键的键长和键角

Table 3 Hydrogen bonds and angles for the complex

D-H⋯A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}⋯\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}⋯\text{A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
N(2)-H(2B)⋯O(1) ⁱⁱ	0.860	0.213	0.280 1(6)	138.00
N(3)-H(3B)⋯N(3) ⁱⁱⁱ	0.900	0.250	0.309 6(6)	124.00
C(2)-H(2A)⋯O(1) ^{vi}	0.930	0.240	0.325 9(7)	154.00

Symmetry codes: ⁱⁱ $x, -1+y, z$; ⁱⁱⁱ $-x, 1/2+y, 3/2-z$; ^{vi} $-x, 2-y, 2-z$.

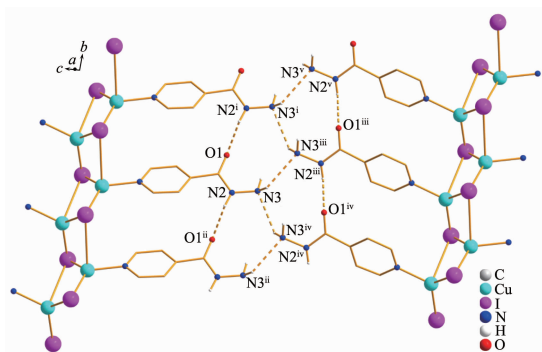
忽视,配位聚合物 $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})(\mu\text{-INH})]_n$ 中,INH 通过桥联形成二维网状结构,并通过分子间氢键形成三维网络结构后,能量更低,而配合物聚合物 $[\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\text{INH}]_n$ 中,配体可能因位阻而不能桥连,通过链内、链间氢键使体系能量降低。



Hydrogen atoms were omitted

图 2 配合物的一维阶梯状结构图

Fig.2 One-dimensional stair-like structure of the complex



Symmetry codes: ⁱ $x, 1+y, z$; ⁱⁱ $x, -1+y, z$; ⁱⁱⁱ $-x, 1/2+y, 3/2-z$;

^{iv} $-x, -1/2+y, 3/2-z$; ^v $-x, 3/2+y, 3/2-z$

图 3 配合物层内的氢键

Fig.3 Hydrogen-bonds in a layer of the complex

2.3 配合物的热稳定性分析

热重曲线是在美国 METTLER TOLEDO 公司的 STAR^c 热分析仪上进行,实验条件为 $\text{N}_2(20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 气氛,升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。热重分析结果显示,在 $200 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间失重明显,配合物失重 18.62%,对应于失去 $-\text{CO}(\text{NH}-\text{NH}_2)$ 碎片(理论值为 17.99%)。第二步在 $285 \sim 395 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,失重 25.59%,对应于失去吡啶基碎片(理论值为 23.78%)。第三步在 $390 \sim 602 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间总失重为 39.91%,这阶段失重比较复杂。如果看成是失去 I(理论值为 38.72%),最终残余物应是 Cu(理论残余重值 19.51%),但最终残余重值为 12.13%,这可能是由于碘化亚铜共价成分高,容易挥发,在化合物热分解的同时,有部分挥发造成

的。热分析结果表明标题配合物在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下可稳定存在。

参考文献:

- [1] Ford P C, Cariati E, Bourassa J. *Chem. Rev.*, **1999**,**99**:3625-3648
- [2] Cariati E, Bu X, Ford P C. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:3385-3391
- [3] Hu S, Tong M L. *Dalton Trans.*, **2005**:1165-1167
- [4] Zhang S, Cao Y, Zhang H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2008**, **181**:3327-3336
- [5] Chen D, Wang D Z, Zhang J B, et al. *J. Mol. Struct.*, **2009**, **920**:342-349
- [6] Zhang R B, Li Z J, Qin Y Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**: 4861-4876
- [7] Chen Y, Li H X, Liu D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**: 3810-3816
- [8] QU Zhi-Rong(瞿志荣). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(5):937-940
- [9] HUANG Juan(黄娟), CHEN Qiu-Yun(陈秋云), WANG Ling-Yun(王玲昀), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(4):1077-1083
- [10] Cheng J W, Zheng S T, Yang G Y. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**: 4930-4935
- [11] Hao Z M, Fang R Q, Wu H S. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:8197-8203
- [12] Araki H, Tsuge K, Yoichi S, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**: 10032-10034
- [13] Samanamu C R, Lococo P M, Woodul W D. *Polyhedron*, **2008**,**27**:1463-1470
- [14] Zhang R B, Li Z J, Qin Y Y. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:4861-4876
- [15] Chen D, Wang D Z, Zhang J B, et al. *J. Mol. Struct.*, **2009**, **920**:342-349
- [16] Punji B, Mague J T, Mobin S M. et al. *Polyhedron*, **2009**, **28**:101-106
- [17] Kupan A, Kaizer J, Speier G, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2009**, **103**:389-395
- [18] Roberto A, Sanchez-Delgado M N, Hilda P, et al. *J. Med. Chem.*, **1996**,**39**:1095-1099
- [19] Bottari B, Maccari R, Monforte F, et al. *Bioorg. Med. Chem.*, **2001**,**9**:2203-2211
- [20] Humberto O S, Yu P, Olivier K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**:6738-6745
- [21] Lee S C, Holm R H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**:11789-11798

- [22]Joulia L, Suvarna A, Chavan J V, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**:6374-6381
- [23]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**.
- [24]Sarkar M, Biradha K. *Chem. Commun.*, **2005**:2229-2231
- [25]Poli F, Innocente A, Cagni N, et al. *Human Immunology*, **2009**,**70**:758-759
- [26]Hearn M J, Cynamon M H, Chen M F, et al. *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**,**44**:4169-4178
- [27]Yue J, Dong G, He C, et al. *Toxicology.*, **2009**,**264**:185-191
- [28]JIANG Zheng-Jing(蒋正静), LU Lu-De(陆路德), WU Xiao-Dong(武晓东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2009**,**25**(4):746-750
- [29]Winpernny R E P. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**,**27**:447-452
- [30]Cariati E, Roberto D, Ugo R, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**: 4077-4085
- [31]Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, **1997**.