

由 Pb-O 螺旋链构筑具有罕见 ecl 拓扑结构的铅(II)配位聚合物

潘勤鹤^{1,2} 陈 强¹ 常 泽¹ 苗育川¹ 王永辰¹ 胡同亮^{*,1}

(¹南开大学化学系,金属与分子基材料化学天津市重点实验室,天津 300071)

(²海南大学材料与化工学院,海南优势资源化工材料应用技术教育部重点实验室,海口 570228)

关键词: 水热合成; 螺旋; 晶体结构; 配位聚合物

中图分类号: O614.43*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)12-2299-04

A 3D Lead(II) Coordination Polymer Containing Helical Chains with Rare ecl Topology

PAN Qin-He^{1,2} CHEN Qiang¹ CHANG Ze¹ MIAO Yu-Chuan¹ WANG Yong-Chen¹ HU Tong-Liang^{*,1}

(*Department of Chemistry, and Tianjin Key Laboratory of Metal & Molecule-based
Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

(*Department of Materials and Chemical Engineering, Key Laboratory of Ministry of Education for
Application Technology of Chemical Materials in Hainan Superior Resources, Hainan University, Haikou 570228*)

Abstract: Under hydrothermal condition, a novel coordination polymer $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ has been successfully synthesized by reaction flexible racemic ligand *D,L*-tartaric acid ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) and $\text{Pb}(\text{II})(\text{NO}_3)_2$. Its structure is determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and further characterized by X-ray powder diffraction, IR, CHN and TG analyses. It crystallizes in tetragonal, space group $I4_1/acd$ with $a=1.569\,0(2)$ nm, $c=1.009\,5(2)$ nm, $V=2.485\,0(7)$ nm³, $Z=16$. Its structure contains left- and right-handed helical chains. Such helical chains with opposite chirality are alternatively arranged and further connected to form a three-dimensional framework. Topology analysis shows that it presents rare ecl topological structure. CCDC: 771026.

Key words: hydrothermal synthesis; helical chain; structure; coordination polymer

0 引 言

螺旋是自然界普遍存在的现象,同时,螺旋性还是一种特殊的手性,在自然界和生命体中大量蕴藏,螺旋的研究在生命科学、药学和材料科学中起到了重要的作用。当前,具有螺旋特征的化合物的研究已经成为化学研究的热点和前沿领域之一,因其在生物传感器、光学器件以及非均相催化等领域可能具有重要的应用前景^[1-6]。作为这一领域的一个

重要的分支,具有螺旋特征的配位聚合物的构筑与探索研究,通过运用晶体工程理论合理选择配体,取得了迅速的进展^[7-13]。

最近,为了进一步探索手性与螺旋的相关性,科学家开始关注一些糅合手性与螺旋特征于一体的配位聚合物。这些化合物在一定程度上可以模拟那些兼备手性与螺旋性的生物高聚体,如 DNA 等^[14]。近来,这类化合物不断被报道^[15-19];其中最引人注目的是, Jacobson 等以单一手性的 *L*-天门冬氨酸

收稿日期:2010-03-26。收修改稿日期:2010-10-19。

国家自然科学基金(No.20801029);天津市自然科学基金(No.10JCZDJC22100)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tlhu@nankai.edu.cn; 会员登记号: S06N9133M1005。

第一作者: 潘勤鹤,男,31岁,博士后;研究方向:无机合成化学与功能配位化学。

为配体成功合成出一例包含 Ni-O-Ni 螺旋链的一维手性化合物 $[\text{Ni}_2\text{O}(\text{L-Asp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[15]}$; 并通过调变 pH 值, 进一步将上述螺旋链连接在一起, 构筑出一例三维手性化合物 $[\text{Ni}_{25}(\text{OH})(\text{L-Asp})_2] \cdot 6.55\text{H}_2\text{O}^{[16]}$ 。这些兼备手性与螺旋于一体的配位聚合物的成功合成, 为模拟生物高聚体, 探索其中的手性与螺旋的相关性提供一个新的契机和模型体系。

近年来, 我们课题组对手性和螺旋特征配位聚合物展开了一系列的研究, 并取得了一些成绩^[1,9-11,19-22]。为了进一步探索手性与螺旋之间的关系, 在这里, 我们报道一例以柔性外消旋 *D,L*-酒石酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 为配体构筑的新型三维铅(II)配位聚合物 $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ 。有意思的是, 结构中同时存在手性二核簇和 Pb-O 螺旋链, 同一手性二核簇在不同方向对相同手性 Pb-O 螺旋链进行拉扯导致其形成。拓扑分析显示该化合物结构具有罕见 ecl 拓扑结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯试剂。

仪器: Perkin-Elmer 2400LS 型元素分析仪; Bruker TENSOR 27 红外光谱仪, KBr 压片法, 波段范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$; Perkin-Elmer TGA7 热重分析仪, 空气流, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围 $20 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$; Rigaku D/MAX X 射线粉末衍射仪, 铜靶, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$; Rigaku MM-007 X 射线单晶衍射仪, 钼靶, $\lambda = 0.071073 \text{ nm}$ 。

1.2 化合物 $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ 的合成

将 $0.5 \text{ mmol Pb}(\text{NO}_3)_2$, 1 mmol 酒石酸加入到 10 mL 水中, 搅拌均匀后将其转移到容积为 25 mL 的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 放入 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中, 在自生压力下反应 3 d 后逐渐冷却到室温。经过滤及去离子水洗涤后于室温下干燥, 得到无色棒状晶体 $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ 。

1.3 化合物 $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ 的晶体结构测定

在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 选取尺寸为 $0.5 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ 的单晶, 在 Rigaku MM-007 X 射线单晶衍射仪上, 使用 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$) 射线收集衍射数据。在 $3.54^\circ \leq \theta \leq 24.99^\circ$ 范围内共收集 9800 个衍射点, 其中有 555 个独立衍射点。全部非氢原子均采用直接法获得, C2 上的氢原子通过理论加氢得到, 而羟基上的氢原子未加。非氢原子坐标和各向异性温度因子均采用全矩阵最小二乘法修正^[23-24]。

结果表明, 晶体 $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ 属于四方晶系, $I4_1/acd$ 空间群, 晶胞参数 $a = 1.5690(2) \text{ nm}$, $c = 1.0095(2) \text{ nm}$, $V = 2.4850(7) \text{ nm}^3$, $Z = 16$, $D_c = 3.798 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $M_r = 355.26$, $\mu = 27.135 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2528$ 。最后一致性因子为 $R_1 = 0.0426$, $wR_2 = 0.2004$, $\text{GOF} = 1.282$ 。

CCDC: 771026。

2 结果与讨论

2.1 化合物的组成分析

化合物的 X 射线粉末衍射谱图与拟合 XRD 图吻合(图 1), 说明该化合物为纯相。化合物的元素分析实测值(%), 计算值): C 13.30(13.52), H 1.59(1.13)。实测值与计算值较为接近。

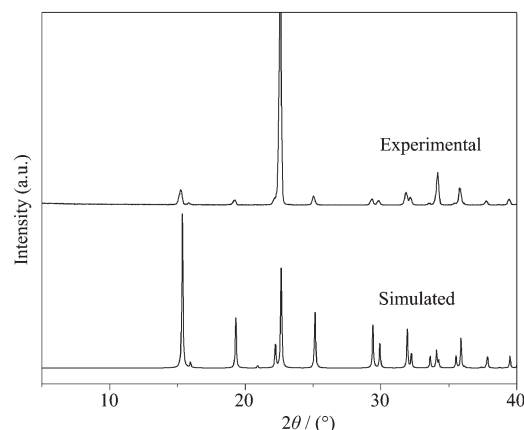


图 1 $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ 的实验和模拟 XRD 图

Fig.1 Experimental and simulated X-ray powder diffraction patterns for $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$

2.2 化合物的热重及红外光谱分析

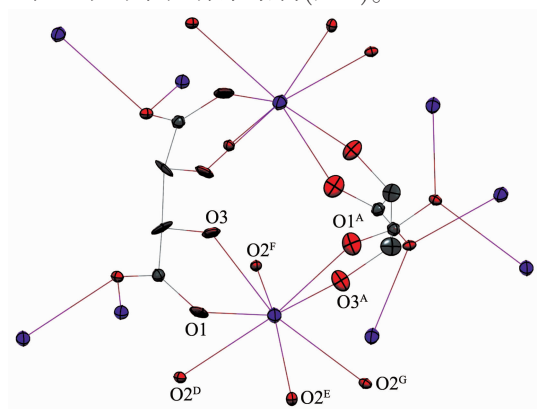
化合物在 $255 \text{ }^\circ\text{C}$ 时开始分解, 至 $425 \text{ }^\circ\text{C}$ 衡重, 共失重 39.2% (理论值为 37.18%), 归属为酒石酸的失去。

化合物的红外光谱检测显示, $1690 \sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ 范围内都没有吸收峰, 说明这 2 个化合物的羧基都已经完全去质子化。在 1594 及 1398 cm^{-1} 处的强吸收峰可归属为羧基的不对称伸缩振动, 而 1133 cm^{-1} 处的弱峰则是由 α 羟基伸缩振动引起的。

2.3 晶体结构描述

单晶 X-射线衍射分析显示, 该化合物晶体属于四方晶系, $I4_1/acd$ 空间群, 分子式为 $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ 。如图 2 所示, 该化合物中的每个铅原子均为八配位, 分别与周围 6 个不同的酒石酸分子配位。其中的 4 个配位点被 2 个酒石酸分子上的 α -羧基上的 1 个氧原子 O1 和 α -羟基的氧原子 O3 螯合配位(Pb-O

键长范围在 0.241 8~0.255 9 nm), 另外的 4 个配位点分别与另外 4 个酒石酸分子的桥羧基氧原子 O2 配位(Pb-O 键长范围在 0.280 8~0.291 9 nm)^[25]。通过螯合形式, 2 个酒石酸分子与 2 个铅原子配位形成 1 个二核簇。有意思的是, 构筑二核簇的 2 个酒石酸分子具有相同的手性, 若其均为 *L*-型, 导致所构筑的簇为左手手性; 反之, 包含 *D*-型酒石酸的簇为右手手性。具有相反手性的二核簇在空间交替排列, 进一步通过酒石酸分子的桥羧基氧原子 O2 连接形成 1 个三维的中性骨架结构(图 3)。



Symmetry codes: A: $-0.25+y, 0.25+x, 0.25-z$; D: $-x, 1-y, -z$; E: $-0.25+y, 0.25-x, -0.25-z$; F: $-x, y, 0.5+z$; G: $0.75-y, 0.25-x, 0.25+z$

图2 热椭球形式(50%)表示 Pb 原子与酒石酸分子的配位环境

Fig.2 Linkage and coordination modes of Pb atom and tartaric acid molecule showed by 50% thermal ellipsoid plot

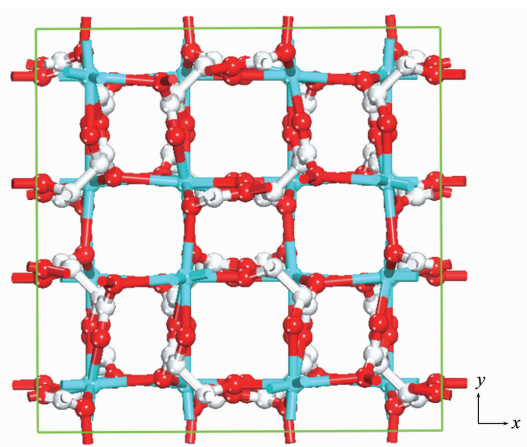


图3 $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ 沿 z 轴方向展示的三维骨架结构

Fig.3 Framework structure of $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ viewed along the z axis

对三维骨架进一步结构分析发现, 在沿着 z 方向上交替排列着左右手性的一维 Pb-O 螺旋链 (图

4), 它是由桥羧基氧原子 O2 连接铅原子所形成的。值得注意的是, 螺旋链上的铅原子均来自同一手性的二核簇; 这些二核簇分布在螺旋链的四周, 并分别沿着 4 个方向对螺旋链进行拉扯。这种手性的牵扯对螺旋链的形成起到了很大的作用; 若铅原子来自左手手性的二核簇的时候, 所形成的 Pb-O 链为左手螺旋链; 反之, 则为右手螺旋链。可见, 正是由于这种同一手性从不同方向的拉扯导致了螺旋链的形成, 且所形成的螺旋链的手性与手性簇的手性保持一致。

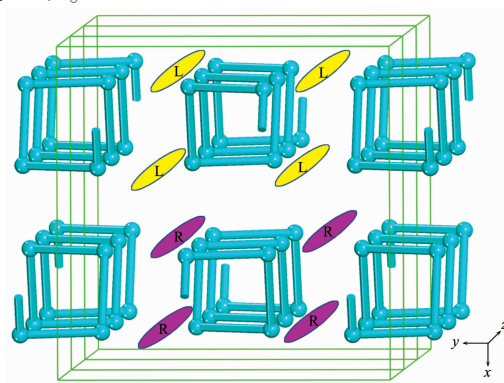


图4 Pb-O 螺旋链及其周围的手性二核簇的空间排布

Fig.4 Arrangement of Pb-O helical chains and the chiral dinuclear clusters

每个八配位的铅原子与 6 个酒石酸分子相连, 每个酒石酸分子跟 6 个铅原子相连; 因此, 将铅原子和酒石酸分子均可看作为六连接的节点, 如图 5 所示, 整个结构可以进一步简化为一个完全六连接的三维网络结构, 经 TOPOS 4.0 拓扑分析显示^[26], 该化合物结构展现一个独特的拓扑结构, 该网络结构

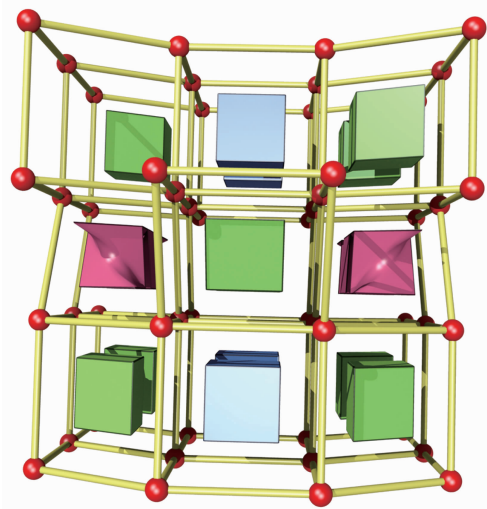


图5 包含 tiling 的六连接 ecl 拓扑网络

Fig.5 Tiling of 6-connected ecl topology network

的 Schlafli Point Symbol 为 $\{4^{11}.6^4\}$, 对映 RCSR 数据库中的 ecl 拓扑结构^[27]。据我们所知, 这种拓扑结构十分罕见, 化合物 $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ 是目前报道的首例具有 ecl 拓扑结构的配位聚合物。

此后, 我们尝试采用单一手性的 *D*-和 *L*-型酒石酸来代替 *D,L*-型酒石酸进行合成, 渴望得到包含螺旋链的单一手性结构, 以便进一步研究手性与螺旋的关系。遗憾的是所有的尝试均未成功; 得到一例致密的酒石酸铅化合物^[28]。进一步的尝试仍在进行中。

3 结 论

选择柔性外消旋配体 *D,L*-酒石酸为配体, 我们在水热条件下成功合成出了一例具有罕见 ecl 拓扑结构的新型二价铅配位聚合物 $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ 。该化合物结构中存在着手性二核簇与螺旋链, 螺旋链是由相同手性的二核簇沿不同方向拉扯所导致的; 为探知手性与螺旋特征的密切关系提供了又一例新的佐证。

参考文献:

- [1] Li J R, Tao Y, Bu X H, et al. *Chem. Eur.-J.*, **2008**, **14**:2771-2776
- [2] Su C Y, Goforth A M, Smith M D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:3576-3586
- [3] Pan Q H, Yan W F, Yu J H, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, **10**:273-275
- [4] Yu J H, Xu R R. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **34**:4005-4112
- [5] Xiao D R, Wang E B, An H Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, **7**:506-512
- [6] Shi Z, Feng S H, Gao S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**:2325-2327
- [7] Lan Y Q, Li S L, Wang X L, et al. *Chem. Eur.-J.*, **2008**, **14**:9999-10006
- [8] Wu C D, Lin W B. *Chem. Commun.*, **2005**:3673-3675
- [9] Bu X H, Liu H, Du M, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**:1855-1861
- [10] Bu X H, Chen W, Du M, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **41**:437-439
- [11] Zhao J P, Hu B W, Bu X H, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**:2482-2489
- [12] Liu F C, Zeng Y F, Bu X H, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:7698-7700
- [13] Kesanli B, Lin W B. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, **246**:305-326
- [14] Zhang J, Bu X. *Chem. Commun.*, **2009**:206-208
- [15] Anokhina E V, Jacobson A J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:3044-3045
- [16] Anokhina E V, Go Y B, Lee Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**:9957-9962
- [17] Shi X, Zhu G S, Qiu S L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:6483-6485
- [18] Lu W G, Gu J Z, Jiang L, et al. *Crys. Growth Des.*, **2008**, **8**:192-199
- [19] Du M, Chen S T, Bu X H, et al. *Chem. Commun.*, **2002**:2550-2551
- [20] Hu T L, Li J R, Xie Y B, et al. *Crys. Growth Des.*, **2006**, **6**:648-655
- [21] Pan Q H, Li J Y, Bu X H, et al. *Microp. Mesop. Mater.*, **2010**, **132**:453-457
- [22] Pan Q H, Chen Q, Bu X H, et al. *CrystEngComm.*, **10**:1039/c000154f
- [23] Bruker AXS, *SAINT Software Reference Manual*, Madison, WI, **1998**.
- [24] Sheldrick G M. *SHELXTL NT, Version 5.1, Program for Solution and Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [25] ZHANG Zhi-Hui(张智慧), BU Xian-He(卜显和), ZHU Zhi-Ang(朱志昂), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1997**, **13**:58-62
- [26] Blatov V A, Shevchenko A P. *TOPOS Version 4.0 Professional (Beta Evaluation)*
- [27] O'Keeffe M. *Reticular Chemistry Structure Resource*, <http://rcsr.anu.edu.au/>
- [28] De Ridder D J A, Goubitz K, Sonneveld E J, et al. *Acta Crystallogr. C*, **2002**, **C58**:m596-m598