

# 合成含吡啶甲酸之鉛(II)金屬配位聚合物及其結構分析

## Synthesis and Crystal Structure of Lead (II) Complex with Pyridinecarboxylate

駱詩富 <sup>1</sup>Shie-Fu Lush 沈福銘 <sup>\*2</sup>Fwu-Ming Shen

元培科技大學通識教育中心

元培科技大學生物科技系

<sup>1</sup>General Education Center, Yuanpei University

<sup>2</sup>Department of Biotechnology, Yuanpei University

(Received, July 01, 2011; Revised, October 24, 2011; Accepted, November 08, 2011)

**摘要：**將4-吡啶甲酸加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及4,4'-雙吡啶加水混合，利用水熱合成反應，得到鉛(II)的配位聚合物，其化學式為 $[\text{Pb}(\mu_3\text{-pya})_2]_\infty$  (pya = 4-吡啶甲酸)。利用 X-Ray 晶體繞射儀、FT-IR光譜儀及元素分析儀測定產物晶體結構及性質，結果顯示，錯合物以Pb(II)為配位中心，含六個 O 原子以及兩個 N 原子，四個 O 原子分別為兩個 pya 的甲酸上的雙螯配位的氧原子，另兩個 O 原子分別來自兩個 pya 的甲酸上的單螯配位的氧原子，兩個 N 原子分別為 pya 上吡啶環上的 N 原子，配位構成八配位扭曲的雙帽三角錐型體幾何結構。錯合物為無限延伸 3-D 的網狀結構，由於 C-H...O分子間的氫鍵作用力及吡啶環之間的  $\pi \cdots \pi$  吸引力，使得此晶體更穩定。錯合物  $[\text{Pb}(\mu_3\text{-pya})_2]_n$  是八配位，依據 Pb-N 及 Pb-O 鍵的方向而論，顯示鉛(II)離子是全方位導向。

**關鍵詞：**水熱反應、4-吡啶甲酸、鉛、自組裝

---

\*Corresponding author



**Abstract :** A coordination polymer,  $[\text{Pb}(\mu_3\text{-pya})_2]_n$  (pya = 4-pyridinecarboxylate), is hydrothermal synthesized from the reaction of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pyaH, and 4,4'-bipyridine. Title complex is fully characterized by FT-infrared and elemental analysis. Each Pb(II) ion is coordinated with six oxygen atoms from two pya chelated oxygen atoms and other two pya ligands, and two nitrogen from two pya molecules, giving a distorted bicapped trigonal prism coordination geometry. X-ray structure analyses show complex was 3-D networks *via* C–H $\cdots$ O hydrogen bond and  $\pi\cdots\pi$  stacking interactions. The Pb(II) ion in  $[\text{Pb}(\mu_3\text{-pya})_2]_n$  is eight-coordinate and the direction of the Pb–N and Pb–O bonds shows that the coordination around the Pb(II) ion is holodirected.

**Key words:** Hydrothermal Reaction, 4-Pyridinecarboxylic acid, Lead, Self-assembly

## 壹、前 言

二價的鉛(II)離子的電子組態為 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$ ，是屬於較重後過渡金屬元素(heavy post-transition elements)，具有“惰對效應”(inert-pair effect)，防止失去外層電子以及參與鍵結的形成<sup>1</sup>。在較重後過渡金屬中，顯然會抗拒顯示其最高的氧化態，或最大共價數，對鉛金屬而言，其 +2 氧化態更形重要。依據價層電子對斥力(VSEPR)理論，鉛離子(II)的配位數是多變的，而且其鍵長的範圍亦很大<sup>2,3</sup>。當配位數低時(配位數2-5)，配位基的分佈非均勻球形狀分佈，為半方位導向(semidirected)，而Pb(II)離子的未鍵結電子  $6s^2$  因立體效應而改變其錯合物的結構。當配位數高時(配位數9-10)，其配位基分佈在金屬表面各處，為全方位導向(holodirected)，但是Pb-L的鍵長(L = O 或 N)總是短於其它的 Pb(II)錯合物，這是金屬的未鍵結電子(lone pair)所扮演的立體化學影響力，然而當配位數屬中間數時(配位數為6-8)，通常均為全方位導向，其結構並無特殊的例子發現<sup>4</sup>。在設計合成含鉛金屬的配位化合物，而且能降低其鉛的毒性，選擇配位基的立體化學是很重要的。最近已有眾多的化學家對合成含鉛之有機金屬骨架，並降低鉛的毒性研究引發濃厚興趣，已有若干相關文獻報導<sup>3,5-7</sup>。經由金屬離子與有機配位基的選擇，反應條件的控制，具有一定大小與形狀的孔洞材料，可被合成。這些材料藉由分子間的非共價鍵作用力，如：氫鍵(hydrogen-bonds)、 $\pi\cdots\pi$  相互作用力(stacking interaction)等…可以應用在化合物的分離、氣體的儲存與異相催化<sup>8-11</sup>。我們想對鉛金屬離子與有機配位基作用更深入了解，因此進行含鉛離子的配位高分子的水熱合成。本研究報導延伸本團隊先前的研究<sup>11-15</sup>，利用中溫水熱合成反應，將硝酸鉛和4-吡啶甲酸(isonicotinic acid)及4,4'-雙吡啶加水混合，合成一個含鉛(II)-吡啶甲酸的配位高分子錯合物  $[\text{Pb}(\mu_3\text{-pya})_2]_\infty$ ，使用元素分析儀及 FT-IR 測定錯合物的特性，其中 pya 表示4-吡啶甲酸。錯合物經 X-ray 單晶繞射分析，顯示錯合物為 3-D 的配位聚合物，由於吡啶甲酸，因分子間的氫鍵 (C–H $\cdots$ O) 作用，以及吡啶環之間的  $\pi\cdots\pi$  吸引力，使得錯合物更穩定。



## 貳、研究方法

### 一、錯合物的合成

取  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.0450 克, 0.20 毫莫耳), 放入鐵氟龍杯中, 再加入 4-吡啶甲酸 (0.0346 克, 0.20 毫莫耳) 及 4,4'-雙吡啶 (0.0312 克, 0.20 毫莫耳); 取 10 毫升蒸餾水加入鐵氟龍杯中, 室溫攪拌 15 分鐘, 將其鎖入高壓反應鋼瓶, 加熱至 423 K 持溫 48 h, 再以 0.5 K/h 降至 373 K, 然後自然降溫至室溫。得到透明無色晶體, 產率 (32.6 %, 以鉛金屬為準)。 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{PbN}_2\text{O}_4$  ( $M_w = 740.13$ ), 元素分析: 理論值: C 25.96(%), N 3.78(%), H 3.00(%); 實驗值: C 25.89(%), N 3.69(%), H 2.89(%)。

### 二、X-射線晶體結構測定

選取 0.28 mm x 0.19 mm x 0.12 mm 的單晶, 在 Bruker SMART CCD X-Ray 單晶繞射儀上, 用石墨單色器單色光  $\text{Mo K}\alpha$  輻射 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), 在 273 K 收集繞射數據, 在  $2.5^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$  的範圍內收集到 20242 個反射數據, 其中繞射數據 2975 個, 可觀察繞射數據  $[I > 2\sigma(I)]$  2642 個, 強度數據經 LP 因子校正和經驗吸收校正, 非氫原子座標由直接法解出, 氫原子置於計算的位置, 經由全矩陣最小二乘法轉化, 最終偏差因子  $R_{\text{int}} = 0.0198$ ,  $wR(F^2) = 0.0419$ , 所有計算均採用 SHELXTL 程式<sup>16</sup>, 晶體結構分析顯示, 該晶體為斜方晶系 (Orthorhombic), 空間群為  $P_{\text{bcn}}$  (no. 60), 晶體參數如表 1 所示。

### 三、FT-IR 光譜測定及元素分析

元素分析 (C, H 及 N) 使用 *Heraeus CHN-O-Rapid* 元素分析儀。FT-IR 光譜儀採用 Bruker Vector 22 FT-IR 光譜儀, 測定範圍為  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ 。先將 KBr 研磨均勻, 用壓片機壓成薄片, 置入樣品槽, 測量記錄當背景值, 然後將樣品放入瑪瑙研鉢加入少許 KBr, 研磨均勻, 用壓片機壓成薄片, 置入樣品槽, 測量記錄。測定數據如下: 測定數據如下: IR(KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3066(w)、1578(s)、1534(s)、1388(s)、1218(m)、1050(s)、1010(s)、852(s)、774(s)、716(w)、682(s)、541(w)。

## 參、結果與討論

將  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加 4,4'-雙吡啶與 4-吡啶甲酸反應得到錯合物。錯合物晶體在空氣中很穩定而且不溶於水及一般的有機溶劑, 如: 丙酮、乙醇、1,2-二氯乙烷、THF、 $\text{CH}_3\text{CN}$  及 DMF。

當製備錯合物時, 我們曾經嘗試不加 4,4'-雙吡啶進行反應, 僅得到很差的晶體產物, 因此我們放棄檢測其性質。

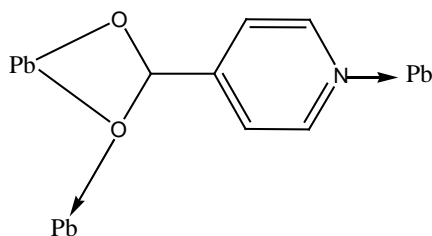
錯合物從傅立葉轉換紅外線光譜 (FT-IR spectrum) 可看出有三個對稱及非對稱的  $\text{C}=\text{O}$  強吸收峰, 分別為 1578, 1534 及  $1388 \text{ cm}^{-1}$ 。而 4-吡啶甲酸配位基亦呈現三個強吸收峰分別



為 1723, 1612 及 1412  $\text{cm}^{-1}$ 。從 FT-IR 光譜中很明顯的看出錯合物的 C=O 強吸收峰已看不到 1723  $\text{cm}^{-1}$ ，顯見配位基 Hpya 已完全去質子化，以  $\text{pya}^{-1}$  的型態與鉛金屬離子配位形成錯合物(如圖 1)<sup>17</sup>。

錯合物  $[\text{Pb}(\mu_3\text{-pya})_2]_{\infty}$  晶體數據，如表1所示。依據價鍵理論 (Bond valence sum, BVS) 計算<sup>18</sup>，錯合物中鉛金屬的氧化數平均值為 1.88，我們推算鉛的氧化態為 +2 ( $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$ )。錯合物是以鉛(II)離子為配位中心，含六個O原子，以及兩個N原子(如圖2)；氧原子分別來自兩個4-吡啶甲酸上的兩個雙螯配位的O原子 (  $\text{Pb1-O1} = 2.414(2)$  Å,  $\text{Pb1-O2} = 2.818(2)$  Å、 $\text{Pb1-O3} = 2.542(2)$  Å,  $\text{Pb1-O4} = 2.845(2)$  Å)，其中O2及O4分別連接兩個鉛離子當作橋鍵，因此具有較長的鍵長；以及另兩個4-吡啶甲酸單螯配位的O原子 ( $\text{Pb1-O2}^{\text{iii}} = 2.787(2)$  Å,  $\text{Pb1-O4}^{\text{iv}} = 2.792(2)$  Å)，氮原子分別來自兩個吡啶羧酸上的兩個N原子 ( $\text{Pb1-N1} = 2.696(3)$  Å,  $\text{Pb1-N2} = 2.744$  Å )(表2)，配位構成扭曲八配位的雙帽三角錐型體 (bicapped trigonal prism)的幾何結構(如圖3)，pya 配位基與鉛金屬鍵結情形如圖表一所示。兩個方形平面分別為 $[\text{O}(2)\text{-O}(3)\text{-O}(4)\text{-O}(2)^{\text{iii}}]$ 與 $[\text{N}(1)\text{-O}(3)\text{-O}(4)\text{-O}(4)^{\text{iv}}]$ ，兩平面夾角 (dihedral angle) 為  $66.95(5)^\circ$ 。其 $\text{N1-O1-O2-O2}^{\text{iii}}\text{-O4}^{\text{iv}}$ 與金屬幾乎共平面，其扭曲角(torsion angles)  $[\text{O1-O2-O2-N1} -3.93(9)^\circ]$ 。以Pb(II)為中心形成五邊型，形成於赤道環。 $[\text{Pb}(\text{pya})_2]_{\infty}$  為 8 配位化合物，屬中間值配位數(intermediate coordination numbers)，配位基分佈為全方位導向 (holodirected)，錯合物並未有較重後過渡金屬元素，具有的“惰對效應”而改變結構的特殊立體效應發生。

錯合物中並沒有發現傳統性的氫鍵(O-H...O)存在，然而存在吡啶羧酸配位基上的 O 原子與吡啶環上的 H 原子間，產生一些非典型分子間微弱的氫鍵(C-H...O)作用力。其中 H...A 距離為 2.462-2.692 Å，D...A 距離為 3.062-3.492 Å，以及鍵角為 121-154° (表 3)，而這些氫鍵作用力屬正常範圍<sup>19,20</sup>。很明顯的，這些微弱的氫鍵作用力，在金屬-有機化合物自組裝成三維空間的網狀聚合物扮演很重要的角色。另外吡啶雙羧酸配位基上吡啶環間的  $\pi\cdots\pi$  吸引力(圖 4)，其吡啶環與吡啶環間的距離 $[\text{Cg2}(\text{N2}/\text{C7}-\text{C11}) \cdots \text{Cg2}^{\text{v}}]$ 為 3.791(2)Å，兩平面夾角為  $8.11(5)^\circ$  (symmetry code : (v) 1-X, Y 1.5-Z)(如圖 4)，使得此晶體錯合物無限延伸穩定 3-D 結構扮演著極重要的角色(圖 5)。



圖表一



## 肆、結 論

本研究利用水熱合成反應，得到一個含鉛(II)配位高分子聚合物，錯合物為 3-D 配位高分子聚合物，經 X-Ray 結構分析，顯示錯合物經由非典型分子間微弱的氫鍵作用力(C-H...O)及吡啶環間  $\pi\cdots\pi$  吸引力，使的錯合物更加穩定。

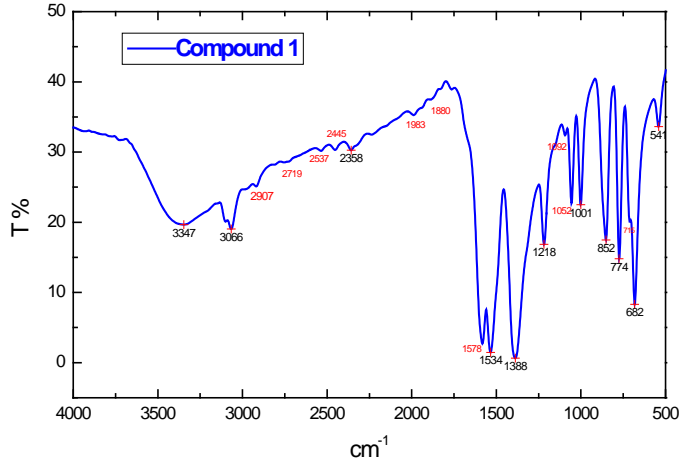


圖 1 錯合物的 FT-IR 光譜圖。

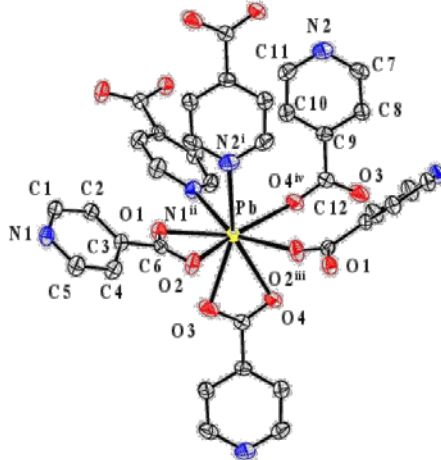


圖 2 錯合物非對稱單元體 ORTEP 圖橢圓球分佈機率 50%。symmetry code : (i)  $x, y+1, z$ ; (ii)  $-x+3/2, -y+3/2, z+1/2$ ; (iii)  $-x+1, y, -z+3/2$ ; (iv)  $-x+1, -y+1, -z+2$ 。



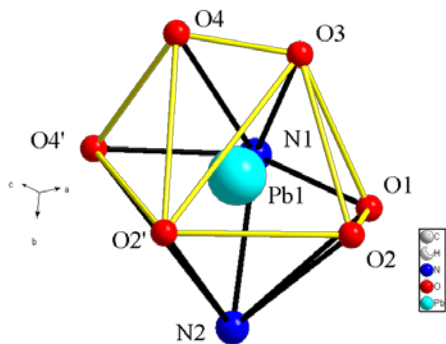


圖 3 錯合物中心金屬( $\text{Pb}^{+2}$ )的配位環境。

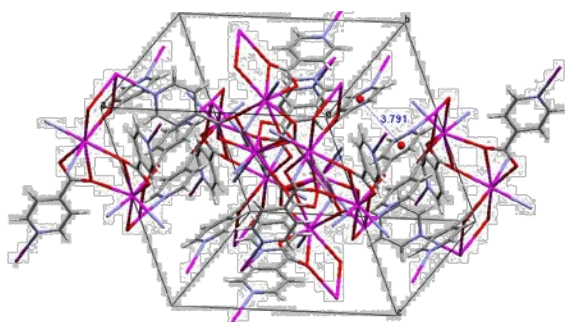


圖 4 錯合物中的吡啶環之間的  $\pi \cdots \pi$  吸引力。

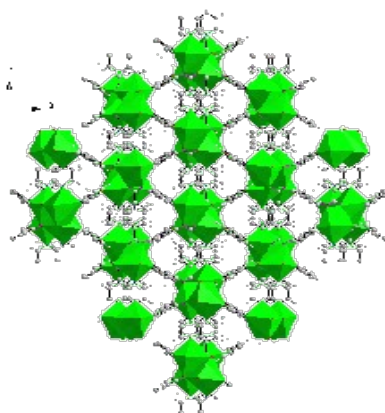


圖 5 錯合物的 3-D 結構，經由分子間氫鍵以及吡啶環之間的  $\pi \cdots \pi$  吸引力。



表 1 晶體數據

$C_{12}H_8PbN_2O_4$	Z = 8
Mr = 415.39	Dx = 2.465 Mg m <sup>-3</sup>
Orthorhombic $P_{bcn}$ (no. 60)	Mo K $\alpha$ radiation
a = 16.5843(11) Å	Cell parameters from 4490 reflections
b = 10.0243(6) Å	$\theta = 2.5-25^\circ$
c = 14.6328(9) Å	$\mu = 5.084 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 90.00(0)^\circ$	T = 298(2) K
$\beta = 90.00(0)^\circ$	Colorless
$\gamma = 90.00(0)^\circ$	0.28 x 0.19 x 0.12 mm <sup>3</sup>
V = 2432.64(30) Å <sup>3</sup>	
Data collection	
Bruker SMART CCD area-detector	2975 independent reflections
Diffractionmeter	2642 reflections with I > 2 $\sigma$ (I)
$\psi$ and $\omega$ scans	Rint = 0.0198
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 1995)	$\theta_{\text{max}} = 28.24^\circ$
Tmin = 0.1123, Tmax = 0.2866	h = -21 → 21
20242 measured reflections	k = -13 → 13
	l = -19 → 19
Refinement	
Refinement on F <sup>2</sup>	H-atom parameters not refined
R[F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )] = 0.0185	w = 1/[ $\sigma^2(\text{Fo}^2) + 0.0187\text{P}^2 + 3.0256\text{P}$ ]
wR(F <sup>2</sup> ) = 0.0419	where P = ( $\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2$ )/3
S = 1.042	( $\Delta/\sigma$ )max = 0.003
2975 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.713 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
173 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.659 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

表 2 錯合物部份鍵長與鍵角(Å, °)

O1-Pb1	2.444(2)	N1 <sup>ii</sup> -Pb1	2.696(3)
O2-Pb1	2.818(2)	N2 <sup>i</sup> -Pb1	2.744(3)
O2 <sup>iii</sup> -Pb1	2.787(2)	N1-Pb1-O4	101.79(8)
O3-Pb1	2.542(2)	O1-Pb1-O2 <sup>i</sup>	120.71(7)
O4-Pb1	2.845(2)	O4 <sup>iv</sup> -Pb1-O2	160.54(7)
O4 <sup>iv</sup> -Pb1	2.792(2)	N2-Pb1-O3	154.67(8)

symmetry code : (i) x, y+1, z; (ii) -x+3/2, -y+3/2, z+1/2; (iii) -x+1, y, -z+3/2; (iv) -x+1, -y+1, -z+2.



表3 氫鍵參數 (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠ D-H...A
C8-H8...O1 <sup>i</sup>	0.930(3)	2.474(2)	3.335(4)	154
Intra C5-H5...O1 <sup>ii</sup>	0.930(3)	2.462(2)	3.089(4)	125
C1-H1...O4 <sup>iii</sup>	0.930(3)	2.482(2)	3.062(4)	121
C1-H1...O2 <sup>iv</sup>	0.930(3)	2.692(2)	3.492(4)	145
C2-H2...O3 <sup>iv</sup>	0.930(3)	2.512(2)	3.319(4)	146
Intra C7-H7...O1 <sup>v</sup>	0.930(3)	2.522(2)	3.176(4)	128

Symmetry code: (i) 1.5- x, -0.5+y, z (ii) -1.5-x, 1.5- y, -0.5+ z (iii) 0.5+x, 0.5+y, 1.5- z (iv) 1.5-x, 0.5+y, z (v) x, -1+y, z.

## 誌 謝

感謝元培科技大學對本研究的經費贊助。

## 參考文獻

1. Zhang, W. Z., Wei, D. Z., Che, X. F., Gao, E. J., Wang, K. H., Yin, H. X. & Gu, X. F. Synthesis and Crystal Structure of a Novel tetra nuclear Complex [Pb<sub>4</sub>(HQ)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. *Chinese Journal of Structure Chemistr*, Vol. 27, No. 3, 2008, pp. 287-292.
2. Reger, D. L. & Collins, J. E. Syntheses of Cationic Lead(II) and Tin(II) Complexes Containing Tris(pyrazolyl)methane Ligands. Control of Stereochemistry by Variation in Ligand Substitution. *Inorganic Chemistry*, Vol. 36, 1997, pp. 345-351.
3. Zhu, L. H., Zenga, M. H. & Ngc, S. W. Bis(quinolin-8-olato-κ<sup>2</sup>N,O)lead(II). *Acta Crystallographica Section E: Structural Science*, Vol. 61, 2005, pp. 1082-1084.
4. Liat, S. L., Jenny, P. G. & Charles, W. B. Lone Pair Functionality in Divalent Lead Compounds. *Inorganic Chemistry*, Vol. 37, 1998, pp. 1853-1867.
5. Hancock, R. D., Reibenspies, J. H. & Maumela, H. Structural Effects of the Lone Pair on Lead(II), and Parallels with the Coordination Geometry of Mercury(II). Does the Lone Pair on Lead(II) Form H-Bonds Structures of the Lead(II) and Mercury(II) Complexes of the Pendant-Donor Macrocyclic DOTAM (1,4,7,10-Tetrakis (carbamoylmethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane). *Inorganic Chemistry*, Vol. 43, 2004, pp. 2981-2987.
6. Zhang, W. Z., Wei, D. Z., Gao, E. J. & Sun, Y. G. Synthesis and Crystal Structure of Complex [Pb(qina)<sub>2</sub>(DMSO)]·H<sub>2</sub>O. *Chinese Journal of Structure Chemistry*, Vol. 26, No. 3,





- 2007, pp. 357-360.
7. Golden, M. L., Reibenspies, J. H. & Darensbourg, M. Y. Accommodation of the Irregular Coordination Geometry of Lead(II) by a Square Planar N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Ligand and Its Preference for Zinc(II). *Inorganic Chemistry*, Vol. 43, 2004, pp. 5798-5800.
  8. James, S. L. Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, Vol. 32, 2003, pp. 276-288.
  9. Kitagawa, S., Kitaura, R. & Noro, S. I. Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 43, 2004, pp. 2334-2375.
  10. Zhang, X. M., Tong, M. L., Gong, M. L. & Chen, X. M. Supramolecular Organization of Polymeric Coordination Chains into a Three-Dimensional Network with Nanosized Channels that Clathrate Large Organic Molecule. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, pp. 138-142.
  11. Zaworotko, M. J. Crystal Engineering of Diamondoid Network. *Chemical Society Reviews*, Vol. 23, 1994, pp. 283-288.
  12. Shen, F. M. The Synthesis and Crystal Structure Characterization of Coordination Complex : {[Pb(phen)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]·NO<sub>3</sub>} (phen = 1,10-Phenanthroline ). *Journal of National Pingtung University of Education*, Vol. 29, No. 9, 2009, pp. 1-14.
  13. Shen, F.M. & Lush, S. F. Bis(2,9-dimethyl-1,10- phenanthroline- κ<sup>2</sup>N,N') bis(nitrato-κ<sup>2</sup>O,O')Lead(II) . *Acta Crystallographica Section E: Structural Science*, Vol. 23, 2010, pp. 805 -806.
  14. Shen, F.M. & Lush, S. F. Poly[(μ<sub>4</sub>-pyridine-2,3-dicarboxylato)-lead(II)]. *Acta Crystallographica Section E: Structural Science*, Vol. 67, 2011, pp. 163-164.
  15. Shen, F. M. & Lush, S. F. Catena-Poly[bis(μ<sub>3</sub>-3-aminobenzoato-κ<sup>4</sup>N:O:O,O') bis(μ<sub>2</sub>-3-aminobenzoato-κ<sup>3</sup>O,O':O)dilead(II)]. *Acta Crystallographica Section E: Structural Science*, Vol. 66, 2010, pp. 1427.
  16. Bruker, SHELXTL. Version 5.1. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
  17. Nakamoto, K. Infrared Spectra and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, Wiley, New York, 1986.
  18. Brown, I. D. & Altermatt, D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, Vol. 41, 1985, pp. 244-247.
  19. Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 41, 2002, pp. 48-76.
  20. Steed, J. W. & Atwood, J. L. Supramolecular Chemistry. New York Wiley, 2000.

