

一维链状茱萸酸镉配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成、晶体结构与热稳定性研究

高山 霍丽华* 赵辉 谷长生 赵经贵
(黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

关键词: 镉配合物; 晶体结构; 热稳定性

中图分类号: O614.24*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0862-03

Synthesis, Structure and Thermal Stability of 1-D Chain Cadmium Coordination Polymer: $\{[\text{Cd}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ with 9-hydroxy-fluorene-9-carboxylic Acid

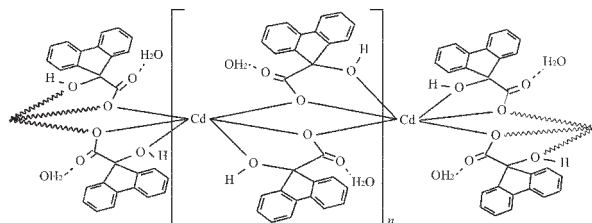
GAO Shan HUO Li-Hua* ZHAO Hui GU Chang-Sheng ZHAO Jing-Gui
(School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: A novel 1-D coordination polymer of $\{[\text{Cd}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ was synthesized and characterized by elemental analysis, IR, TG and X-ray single crystal diffraction. The title complex crystallizes in orthorhombic system with space group $Pbcn$, $a=2.618\ 8(5)$ nm, $b=1.326\ 4(3)$ nm, $c=0.716\ 52(14)$ nm. $V=2.488\ 9(9)$ nm³. The final indices are $R=0.043\ 1$ and $wR=0.172\ 1$. The cadmium atom is six-coordinate involving six oxygen atoms from different 9-hydroxy-fluorene-9-carboxylate ligands, forming a distorted octahedral geometry. The cadmium atoms are bridged by 9-hydroxy-fluorene-9-carboxylate ligand, forming a one-dimensional chain along c axis. The distance of adjacent $\text{Cd} \cdots \text{Cd}$ atoms is $0.377\ 1$ nm. The results of TG analysis show that the title complex was stable under 249.7 °C. CCDC: 235967.

Key words: cadmium(II) complex; crystal structure; thermal stability

茱萸的9位上2个氢原子被羟基和羧基取代可生成9-羟基-茱萸-9-羧酸,它是 α -羟基乙酸的衍生物,是一种具有生理活性的植物生长整形素^[1]。由于茱萸酸含有羟基和羧基两种不同的氧配位原子,使其又可以作为一种潜在的构筑配位聚合物的组织基元。目前,有关茱萸酸与金属离子形成配合物的结构研究报告相对较少,且仅见铜离子与茱萸酸、氮杂环或醇胺形成的混配体的单核^[2,3]、双核^[4,5]和二维层状配合物^[6],其中的9-羟基-茱萸-9-羧酸均以五元螯合环的形式与金属离子配位。为了探究9-羟基-茱萸-9-羧酸的新颖

配位模式,我们将其与氯化镉反应合成出了一个新的具有一维链状结构的镉配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$,并对其进行了元素分析、红外、热分析和X-射线单晶结构表征。



收稿日期:2004-07-08。收修改稿日期:2004-12-23。

国家自然科学基金(No.20101003)、黑龙江省骨干教师基金(No.1054G036)和省海外学人重点基金(No.1053HZ002)资助。

*通讯联系人。E-mail:lhhuo68@yahoo.com;shangao67@yahoo.com

第一作者:高山,男,38岁,博士,教授;研究方向:功能无机聚合物材料的分子设计。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析是在意大利 CARLO ERBA 1106 元素分析仪上进行;红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型红外光谱仪上测定;晶体结构是在日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪上测定;热分析是在美国 PERKIN ELMER 公司的 TG/DTA 6300 热分析仪上进行,测试条件为 N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

9-羟基-茛-9-羧酸是依据文献^[7]制备,其它所使用的试剂均为分析纯。

1.2 配合物的合成

将 10 mmol 的 9-羟基-茛-9-羧酸溶于热水中,然后称等物质的量的氯化镉加入到上述溶液体系中,然后用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节体系的 pH~6。搅拌 30 min,过滤。滤液放置一周后,柱状无色晶体从溶液中长出来,产率为 67%。化学式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{Cd}$,元素分析结果[% ,实验值(计算值)]:C 56.07(56.16),H 3.56(3.70)。主要 IR 峰(KBr 压片, cm^{-1}):~3 282(b),1 638(vs),1 589(s),1 467(s),1 348(s),958(m),735(s),414(w)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.37\text{ mm} \times 0.23\text{ mm} \times 0.18\text{ mm}$ 的无色柱状单晶样品粘在玻璃丝上,采用 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪,于 296 K 温度下收集衍射数据,使用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$)。以 ω 扫描方式在 $3.07^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$ 范围内共收集 18 441 个衍射数据,其中独立衍射数据 2 863 个($R_{\text{int}}=0.024\,6$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测数据是 2 693 个。数据经 L_p 因子和经验吸收校正。采用直接法,并经数轮差值 Fourier 合成,找到全

部非氢原子。羟基和 H_2O 上的氢原子由差值 Fourier 合成法得到,其它氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行修正。所有结构计算工作均用 SHELX 97 程序完成^[8]。

配合物晶体属正交晶系,空间群 $Pbcn$,晶胞参数 $a=2.618\,8(5)\text{ nm}$, $b=1.326\,4(3)\text{ nm}$, $c=0.716\,52(14)\text{ nm}$ 。 $V=2.488\,9(9)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $M_r=598.87$, $D_c=1.598\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.928\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=1\,208$, $R=0.043\,1$, $wR=0.172\,1$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.135\,4P)^2+1.544\,1P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$,GoF=1.064,最后 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$,最后的残峰为 $\Delta\rho_{\text{max}}=465\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{\text{min}}=-318\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:235967。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 光谱

化合物的 FTIR 光谱是采用 KBr 压片法测定 ($400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$)。游离的茛酸在形成配合物后,其 $1\,728\text{ cm}^{-1}$ 处的羧基 C=O 伸缩振动峰消失。配合物在 $1\,638$ 、 $1\,348\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 振动峰。 414 cm^{-1} 处的弱吸收峰可归属为 $\nu(\text{Cd-OH})$ 的振动^[2]。 $3\,282\text{ cm}^{-1}$ 附近的宽吸收峰表明配合物中可能含有水分子或存在羟基。

2.2 晶体结构

配合物的部分键长和键角列于表 1,其分子结构见图 1。从中可以看出,配合物的结构基元由镉原子、茛酸和结晶水组成,其中水分子与茛酸中未配位的羧基 O2 原子间形成氢键($\text{O1w-H1w1}\cdots\text{O2}$),其键长、键角为 $0.266\,1(5)\text{ nm}$ 和 $167(8)^\circ$ 。茛酸配体中的羧基氧 O1 原子和未离子化的羟基氧 O3 原子与 Cd 原子形成五元环螯合配位。Cd 原子处在 2 次旋转轴的特殊位置,且每个镉原子为扭曲的六配位八面体构

表 1 主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$)

Cd(1)-O(1)	0.224 1(2)	Cd(1)-O(3)#2	0.235 7(3)	O(2)-C(1)	0.122 6(4)
Cd(1)-O(1)#2	0.228 8(3)	O(1)-C(1)	0.124 8(4)	O(3)-C(2)	0.142 6(4)
O(1)-Cd(1)-O(1)#1	102.31(16)	O(1)#2-Cd(1)-O(3)#2	66.72(8)	O(2)-C(1)-O(1)	124.2(3)
O(1)-Cd(1)-O(1)#2	120.81(11)	O(1)-Cd(1)-O(3)#3	133.98(8)	O(3)-C(2)-C(14)	113.9(3)
O(1)-Cd(1)-O(1)#3	67.27(10)	O(1)#2-Cd(1)-O(3)#3	104.80(10)	O(3)-C(2)-C(3)	114.9(3)
O(1)#2-Cd(1)-O(1)#3	168.49(14)	O(3)#2-Cd(1)-O(3)#3	91.65(18)	O(3)-C(2)-C(1)	108.1(2)
O(1)-Cd(1)-O(3)#2	100.35(11)	Cd(1)-O(1)-Cd(1)#3	112.73(10)		

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

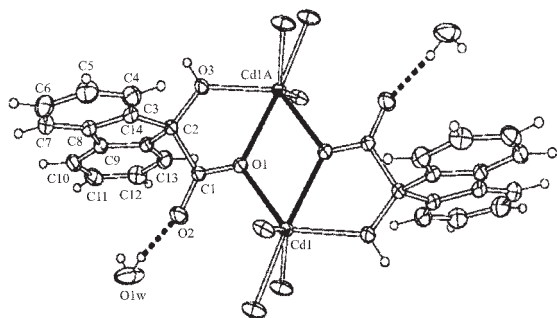


图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex

型, Cd-O3(羟基)键的键长为 0.235 7(3) nm。茆酸配体中羧基氧 O1 原子桥联两个不同的 Cd 原子且形成四元环, 其 Cd1...Cd1A 之间的距离为 0.377 1(2) nm (Symmetry code: A $-x+1, -y+1, -z+1$), Cd1-O1、Cd1A-O1 的键长分别为 0.224 1(2) 和 0.228 8(2) nm。而在已报道的多核铜配合物中^[4-6], 未离子化的羟基氧为桥联原子。有趣的是由茆酸配体和两个 Cd 原子所构建的交替五—四—五元环具有椅式构型, 且通过中心 Cd 原子连接成一维链状结构(见图 2), 相邻的四元环或五元环之间相互垂直。由 Cd1、O1、O3、C1 和 C2 原子所形成的五元螯合环的平面性较好, 其平均偏差为 0.002 nm, 其与茆环平面的二面角为 88.6°。此外, 茆酸配体中羟基上的 H15 原子与邻近的结晶水分子 O1w 形成分子间氢键 (O3-H15...O1w#4,

Symmetry code: #4 $x, y, z-1$), 其氢键键长和键角分别为 0.264 4(4) nm 和 174(5)°(见表 2)。从晶胞堆积图 3 可以看出, 配合物的一维链状结构沿 c 方向形成花瓣型堆积。

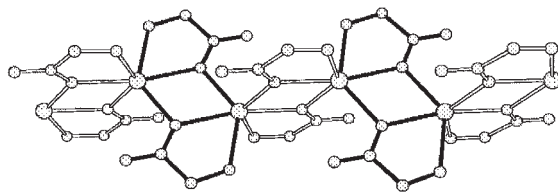


图 2 化合物的一维链状图(略去了茆环和水分子)

Fig.2 One dimensional chain diagram of the complex (The fluorene rings and water molecules were omitted)

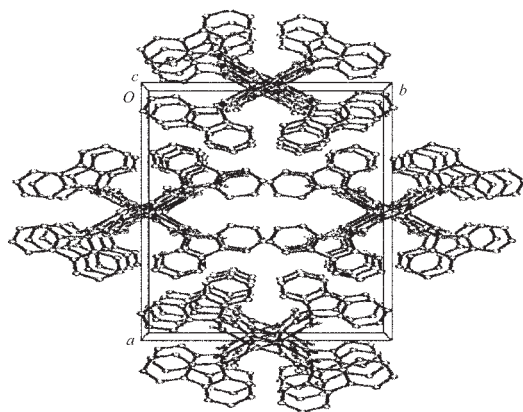


图 3 配合物的晶胞堆积图

Fig.3 Packing of the complex in unit cell

表 2 氢键的键长和键角

Table 2 Hydrogen bond lengths (nm) and bond angles (°)

D-H...A	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
O(1W)-H(1W1)...O(2)	0.085(4)	0.182(5)	0.266 1(5)	167(8)
O(3)-H(15)...O(1W)#4	0.085(4)	0.180(4)	0.264 4(4)	174(5)

Symmetry code: #4: $x, y, z-1$.

2.3 TG 谱分析

由配合物的 TG 曲线的失重百分率推测, 配合物在 249.7 °C 之前失去的是结晶水 (实验值 6.19%, 理论值 6.02%)。在 249.7~419.6 °C 之间经多步失重, 累计质量损失为 71.20%, 相当于失去茆酸配体中的 $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2$ 碎片 (理论值为 71.52%)。最终残余物为 CdO, (实验值 22.20%, 理论值 21.40%)。上述热分析结果表明该配合物在 249.7 °C 前是稳定存在的。

参考文献:

[1] Schneider G. *Annu Rev. Plant Physiol.*, **1970**, **21**:499~504

[2] Zheng Y, Xu D M, Liu S X. *Inorg Chim. Acta*, **1999**, **294**:163~169

[3] FENG Yun-Long(冯云龙), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Jiegou Huaxue(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **41**(2):142~145

[4] Liu S X, Yu Y P. *Acta Cryst.*, **1992**, **C48**:652~654

[5] Liu S X. *Acta Cryst.*, **1992**, **C48**:22~24

[6] Yu Y P, Zhu D L, Liu S X. *Acta Cryst.*, **1996**, **C52**:628~630

[7] WEN Hai(文海), NAI Deng(耐登), ZHAO Wei-Dong(赵卫东), et al. *Neimenggu Shida Xuebao(Ziran Kexueban Hanwenban)(J. Inner Mongolia Normal Univ.)*, **1996**, **2**:43~45

[8] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Refining Crystal Structure*, University of Gottingen, Germany, **1997**.