



二维层状配位聚合物 $\{[\text{Cd}(p\text{-CMSP})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成、结构及热稳定性研究

苏 虹^{1,2} 霍丽华² 高 山^{*2} 冯云龙¹

(¹ 浙江师范大学物理化学研究所, 金华 321004)

(² 黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料实验室, 哈尔滨 150080)

关键词: 镉配位聚合物; 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(2006)01-0153-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of 2D Layer Coordination Polymer $\{[\text{Cd}(p\text{-CMSP})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$

SU Hong^{1,2} HUO Li-Hua² GAO Shan^{*2} FENG Yun-Long¹

(¹ Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004)

(² Laboratory of Functional Materials, Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: The novel coordination polymer $\{[\text{Cd}(p\text{-CMSP})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($p\text{-CMSP}^{2-}=p\text{-(carboxymethoxy)phenylthioacetate}$, $\text{Him}=\text{imidazole}$) was synthesized by the reaction of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, imidazole and $p\text{-(carboxymethoxy)phenylthioacetic acid}$ in an aqueous solution, and characterized by elemental analysis, IR, TG and single crystal X-ray diffraction. The crystal structure is of monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a=1.144\ 0(2)$ nm, $b=1.876\ 7(4)$ nm, $c=0.877\ 89(18)$ nm, $\beta=106.31(3)^\circ$ and $V=1.808\ 9(7)$ nm³, $Z=4$, $R=0.023\ 2$, $wR=0.051\ 4$. Each Cd(II) atom displays a distorted octahedral coordination geometry, defined by three carboxyl O atoms from different $p\text{-CMSP}^{2-}$ ligands, one S atom from thioether, one N atom from imidazole and one water molecule. Adjacent Cd(II) ions are bridged by $p\text{-CMSP}^{2-}$ groups, resulting in a 2D layer structure. The adjacent Cd $\cdots$ Cd distances are 0.492 7 nm and 1.144 0 nm. Furthermore, such layers are linked through hydrogen bonds to form supramolecular network. CCDC: 269474.

Key words: cadmium coordination polymer; crystal structure; thermal stability

羧酸配位聚合物是金属节点与羧酸分子块通过配位键经自组装而成的高度有序结构的聚合物。由于这类材料具有丰富的拓扑结构和独特的性质,使其在磁学、光学、催化、生物等诸多领域已显示出广泛的应用前景^[1,2]。迄今羧酸配位聚合物的研究主要集中在如对苯二甲酸、均苯三甲酸等刚性多齿芳香

羧酸体系^[3,4]。利用多功能桥连配体往往是设计和调控配位聚合物结构最为有效的手段,我们近年来报道了具有一维、二维、三维网状的柔性羧基苯氧乙酸、苯二氧乙酸的配位聚合物的合成与晶体结构^[5-11]。 $p\text{-羧甲氧基苯硫乙酸}$ 是一类兼有氧和硫原子配位的柔性的有机多羧酸,具有可塑性强和空间构

收稿日期:2005-06-25。收修改稿日期:2005-10-06。

国家自然科学基金(No.20101003)、黑龙江省自然科学基金(No.B0007)和省高校骨干教师资助项目(No.1054G036)。

*通讯联系人。E-mail: shangao67@yahoo.com

第一作者: 苏 虹, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能无机聚合物材料的分子设计。

型多变等特点,从而为构筑配位聚合物体系提供了丰富多彩的识别和组装方式。目前我们已经报导了双核铜和链状镉配合物的合成与晶体结构^[12,13]。本文通过硝酸镉、*p*-羧甲氧基苯硫乙酸和咪唑反应合成出了一个新的二维镉配位聚合物 $[\text{Cd}(p\text{-CMSP})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($p\text{-CMSP}^{2-}$ =*p*-羧甲氧基苯硫乙酸根, Him=咪唑),并对其进行了元素分析、红外、热稳定性和 X-射线单晶结构表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析是在意大利 CARLO ERBA 1106 型元素分析仪上记录;红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型傅立叶红外光谱仪上测定;热分析是在美国 PERKIN ELMER 公司的 TG/DTA 6300 热分析仪上进行,测定条件为 N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。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。实验所用试剂的纯度均为分析纯。

1.2 配合物的合成

将 5 mmol 的 *p*-羧甲氧基苯硫乙酸和 20 mmol 的 NaOH 溶于 40 mL 热水中,再向其加入 5 mmol 的咪唑,搅拌冷却。称取 5 mmol 的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到上述溶液体系中,继续搅拌 30 min,过滤。滤液放置约数周后,柱状无色晶体从溶液中长出,产率 67%。化学式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_9\text{SCd}$,元素分析结果[实验值(计算值) %]:C 31.65(31.69),H 4.07(4.09),N 5.73(5.68)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.35\text{ mm}\times 0.24\text{ mm}\times 0.18\text{ mm}$ 无色柱状的单晶样品,采用 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 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 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\text{ 073 nm}$)。以 ω 扫描方式在 $3.25^\circ\leq\theta\leq 27.47^\circ$ 范围内共收集 17 401 个衍射数据,其中独立衍射数据 4 077 个 ($R_{\text{int}}=0.024\text{ 7}$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 3 564 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。 H_2O 上的氢原子由差值 Fourier 合成法得到,且 O-H 键长限制在 $0.082(1)\text{ nm}$,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各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有结构计算工作用 SHELX-97 程序^[14]完成。

配合物晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数 $a=1.144\text{ 0}(2)\text{ nm}$, $b=1.876\text{ 7}(4)\text{ nm}$, $c=0.877\text{ 89}(18)\text{ nm}$, $\beta=106.31(3)^\circ$ 。 $V=1.808\text{ 9}(7)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $M_r=492.79$, $D_c=1.809\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=1.372\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=992$, $R=0.023\text{ 2}$, $wR=0.051\text{ 4}$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.024\text{ 3}P)^2+1.171\text{ 4}P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $\text{GOF}=1.046$, $(\Delta/\sigma)=0.001$,最后的残余峰为 $\Delta\rho_{\text{max}}=386\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{\text{min}}=-350\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:269474。

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 ($400\sim 4\text{ 000 cm}^{-1}$)。游离的 *p*-CMSPH₂ 在形成配合物后,其 1 718 cm^{-1} 处的羧基 C=O 伸缩振动峰消失。配合物在 1 608 cm^{-1} 处出现了 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 振动峰, 1 413 cm^{-1} 和 1 330 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 振动,这表明配体中的羧基参与了配位且存在多种配位形式^[15]。相对于游离配体的 1 197 cm^{-1} 和 1 080 cm^{-1} ,配合物中的 1 184 cm^{-1} 和 1 066 cm^{-1} 处的吸收峰可指认为 $\nu(\text{C-S-C})$ 和苯基烷基醚 $\nu(\text{C-O-C})$ 的伸缩振动,且向低频方向移动。在 3 389 cm^{-1} 和 3 147 cm^{-1} 附近的吸收峰可分别指认为 $\nu(\text{O-H})$ 和 $\nu(\text{N-H})$ 的振动,说明配合物中含有水和未脱质子的咪唑分子,而且存在着氢键。

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。配合物的分子结构基元是由中性配合物 $[\text{Cd}(p\text{-CMSP})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})]$ 和 3 个结晶水分子组成,其中 $p\text{-CMSP}^{2-}$ 配体为四齿键合模式,结晶水、咪唑和羧基氧原子之间形成了分子内氢键(见表 2),这些氢键的存在增加了配合物晶体的稳定性。3 个不同的羧基氧 O1^I 、 O2^II 、 O4^I 原子,1 个硫醚的 S1 原子,1 个咪唑氮 N1 原子和 1 个水 O1w 分子与 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子键合,其中氧 O1^I 、 O2^II ,硫 S1 和 O1w 组成赤道平面,平均偏差为 0.008 nm ,而 N1 和 O4^I 原子则处在轴向位置,由于 $\text{N1-Cd1-O4}^\text{I}$ 的键角为 $176.11(7)^\circ$,所以镉原子具有 6 配位扭曲的八面体配位构型。 Cd-O (羧基氧)的键长值在 $0.226\text{ 0}(2)\sim 0.235\text{ 8}(2)\text{ nm}$ 范围, Cd-O (水)的键长值 $[0.233\text{ 8}(2)\text{ nm}]$ 比 Cd-N (咪唑)键长值 $[0.225\text{ 5}(2)\text{ nm}]$ 略长,但均比 Cd-S (硫醚)的键长值 $[0.292\text{ 86}(8)\text{ nm}]$ 短约 0.06 nm 左右。与已报道的链状配位聚合物 $[\text{Cd}(p\text{-CMSP})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ^[13] 中的氧乙酸和硫乙酸基团中的扭角 $[\sim 175.0(4)^\circ]$ 相比较,标题配位聚

表 1 配合物的主要键长和键角

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

Cd(1)-N(1)	0.225 45(19)	Cd(1)-O(1)	0.235 75(15)	O(4)-C(10)	0.126 5(3)
Cd(1)-O(4) ⁱ	0.225 96(16)	Cd(1)-S(1)	0.292 86(8)	O(5)-C(10)	0.122 5(3)
Cd(1)-O(2) ⁱⁱ	0.233 26(17)	O(1)-C(1)	0.124 9(3)	S(1)-C(3)	0.177 5(2)
Cd(1)-O(1w)	0.233 79(18)	O(2)-C(1)	0.125 5(2)	S(1)-C(2)	0.180 5(2)
N(1)-Cd(1)-O(4) ⁱ	176.11(7)	N(1)-Cd(1)-S(1)	92.61(5)	O(2) ⁱⁱ -Cd(1)-O(1w)	123.59(6)
O(4) ⁱ -Cd(1)-O(2) ⁱⁱ	90.10(6)	O(2) ⁱⁱ -Cd(1)-S(1)	148.38(4)	O(4) ⁱ -Cd(1)-O(1)	86.89(7)
O(4) ⁱ -Cd(1)-O(1w)	96.46(7)	O(1)-Cd(1)-S(1)	70.85(4)	O(1w)-Cd(1)-O(1)	158.17(6)
N(1)-Cd(1)-O(1)	90.08(7)	N(1)-Cd(1)-O(2) ⁱⁱ	91.64(7)	O(4) ⁱ -Cd(1)-S(1)	84.09(5)
O(2) ⁱⁱ -Cd(1)-O(1)	77.83(5)	N(1)-Cd(1)-O(1w)	85.47(7)	O(1w)-Cd(1)-S(1)	87.99(5)

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

表 2 配合物的氢键键长和键角

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

D-H $\cdots$ A	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
N(2)-H(14) $\cdots$ O(2w)	0.086	0.196	0.276 9(4)	155.5
O(1w)-H(1w1) $\cdots$ O(4w) ⁱⁱⁱ	0.081(2)	0.196(2)	0.277 1(3)	175(3)
O(1w)-H(1w2) $\cdots$ O(2) ^{iv}	0.082(3)	0.199(3)	0.280 3(2)	169(3)
O(2w)-H(2w1) $\cdots$ O(4w)	0.083(4)	0.200(3)	0.277 5(4)	154(5)
O(2w)-H(2w2) $\cdots$ O(3w)	0.082(5)	0.203(3)	0.275 8(5)	147(5)
O(3w)-H(3w1) $\cdots$ O(4) ^{iv}	0.082(3)	0.247(5)	0.286 8(3)	111(4)
O(3w)-H(3w2) $\cdots$ O(4) ⁱⁱ	0.082(5)	0.229(2)	0.307 0(3)	159(5)
O(4w)-H(4w1) $\cdots$ O(5) ^v	0.084(3)	0.196(2)	0.272 7(3)	153(4)
O(4w)-H(4w2) $\cdots$ O(5)	0.084(3)	0.200(3)	0.282 4(3)	168(4)
O(4w)-H(4w2) $\cdots$ O(3)	0.084(3)	0.251(4)	0.299 2(3)	118(3)

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

合物中的氧乙酸基团 C6-O3-C9-C10 的扭角为 $170.2(3)^\circ$, 而硫乙酸基团明显与苯环不共面, 其 C3-S1-C2-C1 的扭角为 $-74.8(3)^\circ$, 这说明 p -羧甲氧基苯硫乙酸具有较好的结构柔性。苯环与咪唑几乎平行, 其二面角为 $8.3(3)^\circ$ 。

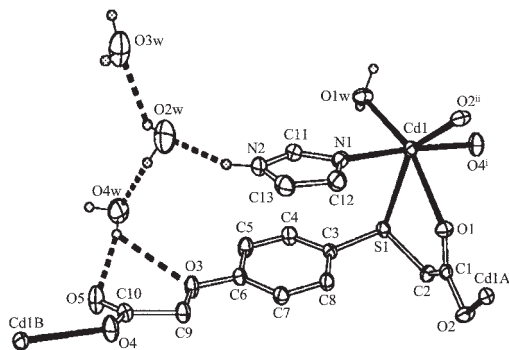
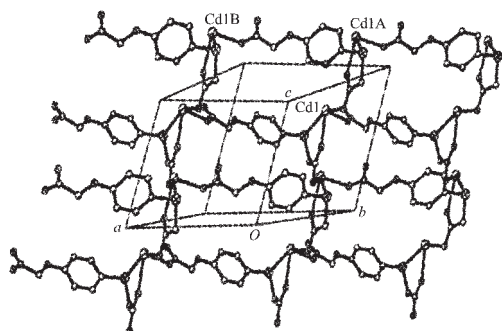
(Symmetry codes: ⁱ: $x-1, y, z$; ⁱⁱ: $x, -y+3/2, z+1/2$)

图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex with 30% probability ellipsoid

在已报道的链状配位聚合物 $[\text{Cd}(p\text{-CMSP})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ^[13]中, 配体 $p\text{-CMSP}^{2-}$ 中的羧基均为双齿螯合模式, 镉原子具有扭曲的三棱柱配位构型。从标题配合物的晶胞堆积图 2 可以看出, 配体 $p\text{-CMSP}^{2-}$ 与镉原子采用了 2 种不同的配位方式: 硫乙酸基团中的硫醚 S1、羧基氧 O1 原子与镉原子配位形成了 1 个五员环, 同时羧基氧 O2 原子桥联 Cd1A 原子, Cd1 $\cdots$ Cd1A 之间的距离为 0.492 7 nm(symmetry code A: $x, -y+3/2, z-1/2$), 并且沿着 c 方向形成了一维链结构; 而氧乙酸基团是单齿键合模式, 通过羧基氧 O4 原子连接相邻链中的 2 个镉原子, 使配合物晶体呈现出二维层状结构, 其中 Cd1 $\cdots$ Cd1B 之间的距离为 1.144 0 nm(symmetry code B: $x+1, y, z$), 比已报道的链状镉聚合物^[13]中的 Cd $\cdots$ Cd 之间距离(1.579 1 nm)短。此外, 从配合物的氢键键长和键角(表 2)可知, 结晶水分子与羧基氧原子之间形成了分子间氢键, 这些氢键作用的结果使晶体形成了三维氢键超分子网

络结构。



(Imidazole and water molecules were omitted)
(Symmetry codes: A: $x, -y+3/2, z-1/2$; B: $x+1, y, z$)

图 2 配合物的晶胞堆积

Fig.2 Crystal packing diagram of the complex

2.3 热稳定性分析

配合物的热失重曲线如图 3 所示。在 43~348 °C 温度范围内,配合物出现了第 1 个失重峰,总的失重率约为 10.15%,对应于失去配合物中的 3 个结晶水分子(理论值 10.95%)。在 348~825 °C 温度之间,配合物经过连续的两步较大失重,最后稳定在约 25.96%,残余物为 CdO(理论值 26.02%)。热分析研究结果表明该层状配位聚合物可以稳定在 348 °C。

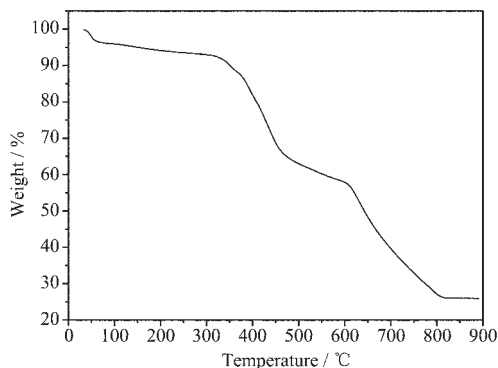


图 3 配合物的热失重曲线

Fig.3 TG curve of the title complex

参考文献:

- [1] Chen B, Eddaoudi M, Hyde S T. *Science*, **2001**,**291**:1021~1023
- [2] Franck M, Christian S, Gérard F. *Chem. Commun.*, **2002**,**5**: 822~823
- [3] Black A J, Champness N R, Hubberstery P, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**,**183**:117~138
- [4] Khlobystov A N, Blake A J, Champness N R, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**,**222**:155~192
- [5] LIU Ji-Wei(刘继伟), GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**:707~710
- [6] GU Chang-Sheng(谷长生), GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**:853~856
- [7] GU Chang-Sheng(谷长生), GAO Shan(高山), ZHAO Jing-Gui(赵经贵), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2004**,**23**:1073~1076
- [8] Gao S, Liu J W, Huo L H, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**: 361~364
- [9] Gao S, Liu J W, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**:m1202~m1204
- [10] Gao S, Liu J W, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**C61**:m25~m29
- [11] Gao S, Liu J W, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**:m1242~m1244
- [12] Gao S, Huo L H, Shu H, et al. *Acta Cryst.*, **2005**,**E61**:m389~m391
- [13] Gao S, Su H, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2005**,**E61**:m725~m726
- [14] Sheldrick G M. *SHELXL-97 and SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement and Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [15] Nakakamoto K. *Infrared and Raman of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Edn. New York: John Wiley & Sons Inc., **1986**.