

配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{3-aba})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Cd}(\text{3-aba})_2]_n$ 的合成与晶体结构

谭安治^{1,2} 韦友欢^{1,3} 陈自卢¹ 梁福沛^{*,1} 胡瑞祥¹

(¹ 广西师范大学化学化工学院, 桂林 541004)

(² 玉林师范学院化学与生物系, 玉林 537000)

(³ 南宁师范高等专科学校化学与生命科学系, 龙州 532400)

摘要: 用水热法合成了 2 个新的配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{3-aba})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 $[\text{Cd}(\text{3-aba})_2]_n$ (**2**)(3-aba=间氨基苯甲酸阴离子), 对它们进行了元素分析、热分析、红外光谱和 X 射线单晶衍射等表征。配位聚合物 **1** 晶体属正交晶系, $Pca2_1$ 空间群, 晶体学数据为: $a=0.926\ 26(8)$ nm, $b=1.600\ 73(15)$ nm, $c=1.885\ 22(17)$ nm, $\beta=90^\circ$, $V=2.795\ 2(4)$ nm³, $Z=4$, $\mu=1.783$ mm⁻¹, $D_c=1.690$ g·cm⁻³, $R_1=0.027\ 9$, $wR_2=0.064\ 8$; 配位聚合物 **2** 晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶体学数据为: $a=0.900\ 68(7)$ nm, $b=0.452\ 03(4)$ nm, $c=1.568\ 02(12)$ nm, $\beta=106.075\ 0(10)^\circ$, $V=0.613\ 43(9)$ nm³, $Z=1$, $\mu=1.799$ mm⁻¹, $D_c=2.082$ g·cm⁻³, $R_1=0.019\ 8$, $wR_2=0.055\ 8$ 。在配合物 **1** 中, 配体分子以双齿配位模式与锌离子配位, 而在配合物 **2** 中, 它以三齿配位模式与镉离子配位。2 个配合物均具有二维网状结构。

关键词: 间氨基苯甲酸; 锌; 镉; 配位聚合物

中图分类号: O614.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0394-05

Synthesis and Crystal Structure of Coordination Polymers $[\text{Zn}(\text{3-aba})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cd}(\text{3-aba})_2]_n$

TAN An-Zhi^{1,2} WEI You-Huan^{1,3} CHEN Zi-Lu¹ LIANG Fu-Pei^{*,1} HU Rui-Xiang¹

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004)

(²Department of Chemistry and Biology, Yulin Normal College, Yulin, Guangxi 537000)

(³Department of Chemistry and Life Science, Nanning Teachers College, Longzhou, Guangxi 532400)

Abstract: Two new coordination polymers $[\text{Zn}(\text{3-aba})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Cd}(\text{3-aba})_2]_n$ (**2**) (3-aba=3-aminobenzoic acid anion) were synthesized and characterized by elemental analysis, thermal analysis, IR. Their crystal structures were determined by X-ray diffraction method. The crystal of complex **1** belongs to orthorhombic system with space group $Pca2_1$ and that of complex **2** belongs to monoclinic system with space group $P2_1/n$. The crystallographic data are: $a=0.926\ 26(8)$ nm, $b=1.600\ 73(15)$ nm, $c=1.885\ 22(17)$ nm, $\beta=90^\circ$, $V=2.795\ 2(4)$ nm³, $Z=4$, $\mu=1.783$ mm⁻¹, $D_c=1.690$ g·cm⁻³, $R_1=0.027\ 9$, $wR_2=0.064\ 8$ for **1**; $a=0.900\ 68(7)$ nm, $b=0.452\ 03(4)$ nm, $c=1.568\ 02(12)$ nm, $\beta=106.075\ 0(10)^\circ$, $V=0.613\ 43(9)$ nm³, $Z=1$, $\mu=1.799$ mm⁻¹, $D_c=2.082$ g·cm⁻³, $R_1=0.019\ 8$, $wR_2=0.055\ 8$ for **2**. In the complex **1**, the 3-aminobenzoic acid anion coordinates to Zn(II) in a μ_2 -bridge mode with its nitrogen atom and one of its oxygen atoms, while it coordinates to Cd(II) ion in a μ_3 -bridge mode with its nitrogen atom and two oxygen atoms of the carboxylate in the complex **2**. Both coordination polymers exhibit a two-dimensional network structure. CCDC: 292262, **1**; 292263, **2**.

Key words: 3-aminobenzoic acid; zinc; cadmium; coordination polymer

收稿日期: 2005-08-20。收修改稿日期: 2005-12-29。

广西自然科学基金资助项目(No.桂科自 0229004)。

*通讯联系人。E-mail: fliangoffice@yahoo.com

第一作者: 谭安治, 男, 50 岁, 讲师; 研究方向: 配位化学。

具有多维高度有序框架结构的配位聚合物由于其在分子识别和催化、光电性质、磁性等方面表现出的独特性能,引起了人们广泛的研究兴趣^[1-3]。为了构筑具有特殊拓扑结构的多维配位聚合物,人们选择了许多特殊结构的有机桥联配体。对氨基苯甲酸作为一种刚性的线性配体,常用于多维配位聚合物的设计和构筑^[4-6]。而用间氨基苯甲酸作为有机桥联配体构筑配位聚合物,目前所见报道不多^[7]。本文利用间氨基苯甲酸含有可提供骨架支撑作用的苯环和多种配位基团(氨基和羧基)的特点,将它与过渡金属锌、镉离子作用合成了两种二维配位聚合物,并对其进行了元素分析、热分析、红外光谱和X射线单晶衍射等表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

间氨基苯甲酸(化学纯),氢氧化钠、硫酸锌、醋酸镉均为分析纯试剂。

晶体结构用 Bruker SMART 1000 CCD X-射线衍射仪测定。IR 谱使用美国 PE Spectrum One FTIR Spectrometer 测定(KBr 压片)。元素分析用 PE-2400 II 元素分析仪。热分析用美国 PE Pyris Diamond TG-DTA Thermogravimetric 在氮气氛中测定。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 $[Zn(3-aba)_2]_n \cdot nH_2O$ (1)的合成

将 0.1371 g(1 mmol)间氨基苯甲酸和 0.0400 g(1 mmol)氢氧化钠溶于少量蒸馏水后转入高压反应釜(25 mL)中,加入 0.1438 g(0.5 mmol) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$,总溶液量为 14 mL。将反应釜密封后置于 160 °C 的

烘箱中 96 h。自然冷却至室温后过滤,滤液静置 24 h 后得到红棕色块状 1 晶体。产率 37%。化合物 $C_{28}H_{28}N_2O_{10}Zn_2$ 的元素分析结果(括号内为计算值,%):C 47.14(47.28),H 3.86(3.97),N 7.85(7.85)。

1.2.2 配合物 $[Cd(3-aba)_2]_n$ (2)的合成

将 0.1371 g(1 mmol)间氨基苯甲酸和 0.0400 g(1 mmol)氢氧化钠溶于少量蒸馏水后转入高压反应釜(25 mL)中,加入 0.1333 g(0.5 mmol) $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$,总溶液量为 14 mL。将反应釜密封后置于 140 °C 烘箱中 120 h。自然冷却至室温后得到棕色块状 2 晶体。产率 28%。化合物 $C_{28}H_{24}Cd_2N_4O_8$ 的元素分析结果(括号内为计算值,%):C 43.60(43.72),H 3.10(3.14),N 7.25(7.28)。

1.3 配合物的晶体结构测定

选取尺寸大小为 0.24 mm × 0.18 mm × 0.16 mm 的配合物 1 和 0.22 mm × 0.20 mm × 0.16 mm 的配合物 2 晶体分别置于 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上,在 293(2) K 下,用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071073$ nm),以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。配合物 1 在 $2.16^\circ \leq \theta \leq 27.89^\circ$ 范围内收集到 17962 个衍射点,其中独立衍射点 5696 个($R_{int}=0.0284$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点 4683 个。配合物 2 在 $2.37^\circ \leq \theta \leq 27.85^\circ$ 范围内收集到衍射点 3831 个,其中独立衍射点 1439 个($R_{int}=0.0120$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点 1280 个。配合物的结构采用 SHELXS-97 程序^[8]由直接法解出。对非氢原子坐标及其各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法精修,所有计算在 PC 机上用 SHELXL-97^[9]程序包完成。其它相关晶体学数据列于表 1。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据和结构参数

Table 1 Crystal data and structure parameters for complex 1 and 2

Empirical formula	$C_{28}H_{28}N_2O_{10}Zn_2$	$C_{28}H_{24}Cd_2N_4O_8$
Formula weight	711.28	769.31
Temperature / K	293(2)	293(2)
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	$Pca2_1$	$P2_1/n$
a / nm	0.926 26(8)	0.900 68(7)
b / nm	1.600 73(15)	0.452 03(4)
c / nm	1.885 22(17)	1.568 02(12)
β / (°)	90	106.0750(10)
V / nm ³	2.7952(4)	0.61343(9)
D_c / (g·cm ⁻³)	1.690	2.082
Z	4	1

续表 1

Absorption coefficient / mm^{-1}	1.783	1.799
$F(000)$	1 456	380
Crystal size / mm	$0.24 \times 0.18 \times 0.16$	$0.22 \times 0.20 \times 0.16$
$\theta / (^{\circ})$	2.16 to 27.89	2.37 to 27.85
Limiting indices	$-11 \leq h \leq 12, -19 \leq k \leq 21, -24 \leq l \leq 19$	$-11 \leq h \leq 11, -4 \leq k \leq 5, -20 \leq l \leq 20$
Reflections collected / unique	17 962 / 5 696 [Rint=0.028 4]	3 831 / 1 439 [Rint=0.012 0]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5 696 / 1 / 398	1 439 / 0 / 105
Goodness of fit on F^2	1.005	1.239
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.027\ 9, wR_2=0.064\ 8$	$R_1=0.019\ 8, wR_2=0.055\ 8$
Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	300 and -268	273 and -847

CCDC:292262, **1**;292263, **2**。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

用 KBr 压片, 在 $4000 \sim 450\ \text{cm}^{-1}$ 范围内测定配合物的红外光谱。配合物 **1** 在 $1563\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1392\ \text{cm}^{-1}$ 处、配合物 **2** 在 $1541\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1391\ \text{cm}^{-1}$ 处各出现两个强吸收峰, 可分别归属为配体羧基的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的伸缩振动, 说明配合物 **1** 和 **2** 中

配体羧基均参与了配位^[10,11]。配合物 **1** 和 **2** 在 $3314 \sim 3359\ \text{cm}^{-1}$ 处均出现 1 个强而宽的吸收峰, 可归属为 NH 伸缩振动吸收峰。与自由配体 NH 伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{NH}}(3417\ \text{cm}^{-1})$ 相比, 变化较大, 说明配合物中氨基氮原子均参与了配位^[12]。

2.2 晶体结构

配合物 **1** 和 **2** 的配位结构图分别示于图 1、图 2, 部分键长和主要键角列于表 2、表 3, 配合物 **1** 的氢键参数列于表 4。

表 2 配合物 **1** 的部分键长和键角Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for compound **1**

Zn(1)-O(3)	0.194 4(2)	Zn(1)-N(3)#1	0.206 6(3)	Zn(2)-N(2)#2	0.205 6(3)
Zn(1)-O(1)	0.195 2(3)	Zn(2)-O(5)	0.194 8(3)	Zn(2)-N(1)	0.206 4(3)
Zn(1)-N(4)	0.205 6(3)	Zn(2)-O(7)#2	0.195 1(2)		
O(3)-Zn(1)-O(1)	116.55(12)	O(1)-Zn(1)-N(3)#1	120.02(12)	O(7)#2-Zn(2)-N(2)#2	94.52(10)
O(3)-Zn(1)-N(4)	95.03(10)	N(4)-Zn(1)-N(3)#1	108.76(11)	O(5)-Zn(2)-N(1)	119.88(12)
O(1)-Zn(1)-N(4)	111.62(16)	O(5)-Zn(2)-O(7)#2	114.49(11)	O(7)#2-Zn(2)-N(1)	101.20(11)
O(3)-Zn(1)-N(3)#1	101.70(11)	O(5)-Zn(2)-N(2)#2	113.60(17)	N(2)#2-Zn(2)-N(1)	109.65(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $x, y-1, z$; #2: $x+1/2, -y+1, z$; #3: $x-1/2, -y+1, z$; #4: $x, y+1, z$.

表 3 配合物 **2** 的部分键长和键角Table 3 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for compound **2**

Cd(1)-O(1)#1	0.227 85(12)	Cd(1)-N(1)	0.232 89(15)	Cd(1)-O(2)#4	0.234 86(12)
Cd(1)-O(1)#2	0.227 85(12)	Cd(1)-N(1)#3	0.232 89(15)	Cd(1)-O(2)#5	0.234 87(12)
O(1)#1-Cd(1)-O(1)#2	180.0	N(1)-Cd(1)-N(1)#3	180.00(4)	O(1)#1-Cd(1)-O(2)#5	88.23(5)
O(1)#1-Cd(1)-N(1)	92.09(5)	O(1)#1-Cd(1)-O(2)#4	91.77(5)	O(1)#2-Cd(1)-O(2)#5	91.77(5)
O(1)#2-Cd(1)-N(1)	87.91(5)	O(1)#2-Cd(1)-O(2)#4	88.23(5)	N(1)-Cd(1)-O(2)#5	83.83(6)
O(1)#1-Cd(1)-N(1)#3	87.91(5)	N(1)-Cd(1)-O(2)#4	96.17(6)	N(1)#3-Cd(1)-O(2)#5	96.17(6)
O(1)#2-Cd(1)-N(1)#3	92.09(5)	N(1)#3-Cd(1)-O(2)#4	83.83(6)	O(2)#4-Cd(1)-O(2)#5	180.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $x-1/2, -y-1/2, z-1/2$; #2: $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; #3: $-x, -y, -z+1$; #4: $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; #5: $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$.

表 4 配合物 1 氢键的键长和键角
Table 4 Hydrogen bonds for complex 1

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
O(10)-H(10B)···O(4)#5	0.085	0.202	0.285 2(6)	166.3
O(10)-H(10A)···O(2)	0.085	0.215	0.282 1(5)	135.3
O(9)-H(9A)···O(8)	0.085	0.201	0.284 1(6)	166.9
N(4)-H(4B)···O(10)	0.090	0.213	0.302 4(5)	173.4
N(4)-H(4A)···O(2)#3	0.090	0.219	0.298 7(3)	147.7
N(3)-H(3B)···O(4)#6	0.090	0.202	0.287 7(4)	157.8
N(2)-H(2B)···O(6)#1	0.090	0.222	0.302 2(3)	148.3
N(2)-H(2A)···O(9)#7	0.090	0.207	0.295 5(5)	167.0
N(1)-H(1B)···O(8)#4	0.090	0.201	0.286 2(4)	156.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $x, y-1, z$; #2: $x+1/2, -y+1, z$; #3: $x-1/2, -y+1, z$; #4: $x, y+1, z$; #5: $-x+1, -y+1, z-1/2$; #6: $x+1/2, -y+2, z$; #7: $-x+1/2, y, z+1/2$; #8: $x-1/2, -y+2, z$.

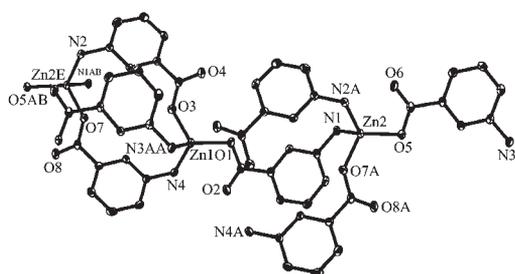


图 1 配合物 1 的配位结构图

Fig.1 Coordination structure of complex 1

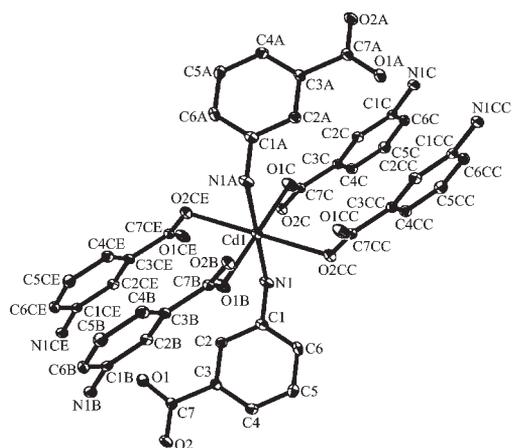


图 2 配合物 2 的配位结构图

Fig.2 Coordination structure of complex 2

由图 1 可见,配合物 1 中,每个锌离子与 2 个配体分子的氨基氮原子和另 2 个配体分子羧基上各 1 个氧原子配位,中心离子为 4 配位的变形四面体构型。有关键长为: $Zn(1)-O(3):0.194 4(2)$ nm, $Zn(1)-O(1):0.195 2(3)$ nm, $Zn(1)-N(4):0.205 6(3)$ nm, $Zn(1)-N(3)\#1:0.206 6(3)$ nm。键角在 $95.03(10)^\circ \sim 120.02(12)^\circ$ 范围内

变化。配合物中的每 1 个间氨基苯甲酸分子都是通过羧基的 1 个氧原子及氨基氮原子分别与相邻的 2 个锌离子配位,羧基上的另 1 个氧原子未参与配位。相邻锌离子通过 1 个配体分子的氨基氮原子 (N(1)) 和 1 个羧基氧(O(1))的桥联作用形成一维无限长链,链内相邻金属离子间的距离为 $Zn1-Zn2:0.821 8$ nm。相邻链之间的锌离子通过 2 个配体分子的氨基氮和 1 个羧基氧(N(2)、O(3);N(4)、O(7))桥联($Zn1-Zn2E:0.708 1$ nm)形成无限二维网状结构(见图 3)。配合物中水分子未参与配位,非配位水分子通过与相邻二维网上的羧基氧原子和氨基氮原子形成分子间氢键(表 4),从而将相邻二维网联接形成三维结构(见图 4)。

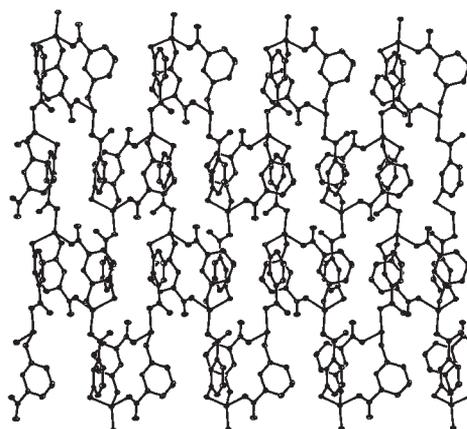
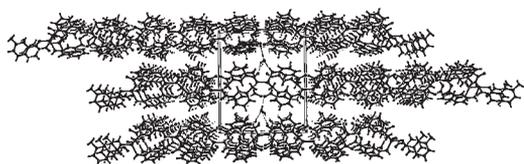


图 3 配合物 1 的二维网状结构

Fig.3 Two-dimensional network structure of complex 1

由图 2 可见,配合物 2 中,每 1 个镉离子与 4 个配体分子羧基中的各 1 个氧原子和另外 2 个配体中的氨基氮原子配位,镉离子具有 6 配位畸变的八面

图 4 配合物 1 沿 a 轴方向的堆积图Fig.4 Crystal packing diagram of complex 1 along a axis

体配位环境,2 个氨基氮配位原子处于轴向位置。Cd-O 平均键长为 0.231 36 nm, Cd-N 键长 0.232 89(15) nm。从图 5 可见,每 1 个间氨基苯甲酸分子通过羧基的 2 个氧原子和氨基的 1 个氮原子同时与 3 个镉离子配位。**2** 中相邻镉离子通过 2 个配体分子的羧基(O(1B)、O(2B);O(1CC)、O(2CC))桥联作用形成一维无限长链(Cd-Cd 间距离为 0.452 0 nm)。相邻 2 个一维链间的镉离子分别通过 2 个配体分子各自的 1 个羧基氧原子和氨基氮原子(N(1)、O(2);N(1B)、O(1B))桥联(Cd-Cd 间距离为 0.820 4 nm),由此形成无限二维网状结构。与配合物 **1** 不同,配合物 **2** 中没有氢键,相邻二维网之间只通过分子间弱的范德华力进行堆积(见图 6)。

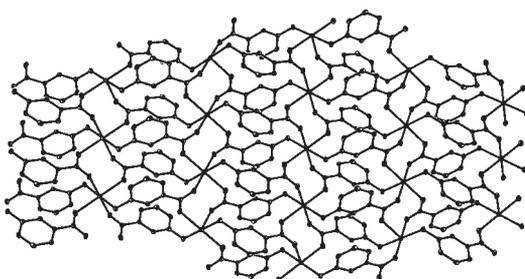
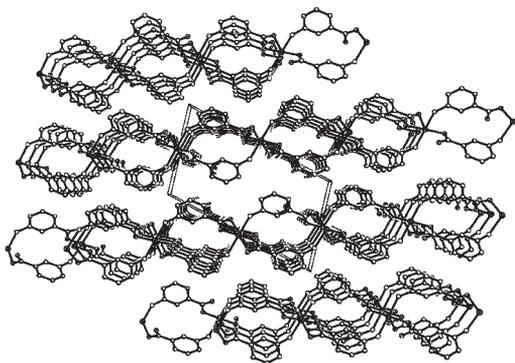


图 5 配合物 2 的二维网状结构

Fig.5 Two-dimensional network structure of complex 2

图 6 配合物 2 沿 b 轴方向的堆积图Fig.6 Crystal packing diagram of complex 2 along b axis

配合物 **1** 和 **2** 中,间氨基苯甲酸配体的配位模式并不相同。在 **1** 中,配体分子作为双齿桥联配体通

过氨基氮和 1 个羧基氧分别与 2 个锌离子配位,另 1 个羧基氧原子未参与配位。在 **2** 中,配体分子作为三齿配体分别与 3 个镉离子配位。这种差别可能是中心金属离子的半径不同所致。锌离子半径较小,采取 4 配位,而镉离子半径较大,为 6 配位。由于配体分子配位模式的不同,导致 2 种配合物中配体的桥联方式及桥联所形成的二维结构明显不同。

2.3 热重-差热分析

热重-差热分析结果表明,配合物 **1** 在 48 °C 开始失重,至 92 °C 结束,失重率 5.1%,对应于失去晶格水分子(理论失重率为 5.06%),相应差热曲线在 58 °C 有一吸收峰。248 °C 配合物开始分解,差热曲线上 295 °C、435 °C 处各有 1 个放热峰,至 490 °C 分解完全,残留量 26.5%,与残留物为 ZnO 的计算值 22.88% 基本接近。配合物 **2** 在 232 °C 开始失重,至 476 °C 出现恒重,相应的差热曲线在 290 °C 及 442 °C 出现 2 个放热峰,最终残留物为 CdO(实验值 32.23%,理论值 33.38%)。热分析结果表明,配合物 **1** 和 **2** 的热稳定性都不太高。

参考文献:

- [1] Gutschke S O H, Moliner M, Powell A K, et al. *Chem. Commun.*, **1996**,7:823~824
- [2] Stein A, Keller S W, Mallouk T E. *Science*, **1993**,259:1558~1564
- [3] Miyasaka H, Matsumoto N, Okawa H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,118(5):981~994
- [4] Yaghi O M, Li H, Groy T L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,118(38):9096~9101
- [5] Cano J, Munno G D, Sanz J L, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**,11(7):1915~1923
- [6] Deakin L, Arif A M, Miller J S. *Inorg. Chem.*, **1999**,38(22):5072~5077
- [7] Wang R H, Hong M C, Luo J H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**,357:103~114
- [8] Sheldrick G M. *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen: Germany, **1990**.
- [9] Sheldrick G M. *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen: Germany, **1997**.
- [10] Deacon G B, Phillips R J. *Coord. Chem. Rev.*, **1980**,33(2):227~250
- [11] Nakamoto K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*(无机和配合物的红外和拉曼光谱,第 4 版). Beijing: Chemical Industry Press, **1991**. 256~258
- [12] Battaglia L P, Corradi A B, Marcotrigiano G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**,102(8):2663~2669