



“风车状”双核镉配合物 $[\text{Cd}_2(3\text{-PyOH})_4(\text{FBA})_4]$ 的合成、 晶体结构及热稳定性

邓兆鹏 高山* 霍丽华 赵辉

(黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料室, 哈尔滨 150080)

关键词: 镉配合物; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)06-1089-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of “Windmill-shaped” Dinuclear Cadmium Complex $[\text{Cd}_2(3\text{-PyOH})_4(\text{FBA})_4]$

DENG Zhao-Peng GAO Shan* HUO Li-Hua ZHAO Hui

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

Abstract: A dinuclear cadmium complex, $[\text{Cd}_2(3\text{-PyOH})_4(\text{FBA})_4]$ ($\text{FBA}^- = 4\text{-formylbenzoate monoanion}$, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3$, $3\text{-PyOH} = 3\text{-hydroxypyridine}$), was synthesized and characterized by the element analysis, IR, TG and single crystal X-ray diffraction. Each cadmium(II) ion is six-coordinated by four O atoms from three different FBA^- groups and two N atoms from two different 3-PyOH ligands, giving a distorted octahedral geometry. The two cadmium(II) atoms are bridged by two FBA^- groups, with the $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ distances being 0.392 8(6) nm. In addition, there are two kinds of $\pi\text{-}\pi$ stacking interactions between the two adjacent parallel 3-PyOH ligands in the title complex, with the $\text{Cg}\cdots\text{Cg}$ (Cg is the centroid of the above rings) distances of 0.361 0(5) and 0.385 2(6) nm, respectively. A two-dimensional supramolecular layer structure is constructed by intermolecular hydrogen bonds between the carboxyl O atoms of the FBA^- groups and the 3-PyOH ligands in ab plane. CCDC: 619649.

Key words: cadmium complex; synthesis; crystal structure

近年来,由有机芳香羧酸分子建筑块与金属离子构筑的配合物受到了化学家们的极大关注^[1-3],这不仅因为羧酸根具有丰富的配位模式,而且其在许多金属酶中具有重要的生理作用^[4]。目前,研究主要集中于苯甲酸及其衍生物构筑的配合物,而其中以吸电子基团取代的衍生物为配体建构的配合物多集中于卤素^[5,6]、硝基^[7,8]、氰基^[9,10]等,对于醛基取代的苯甲酸金属配合物的合成、结构与性质研究还未见文献报道。最近,我们报道了一例双核镉的化合物

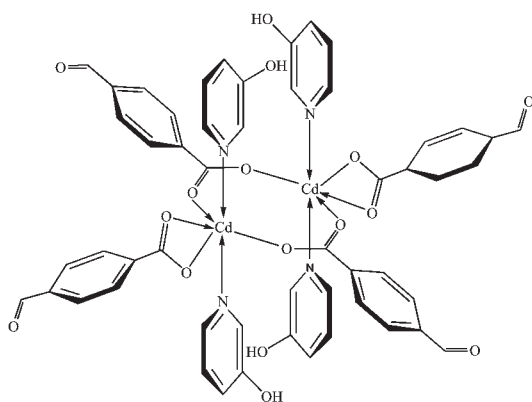
$[\text{Cd}_2(\text{FBA})_4(\text{Im})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{FBA}^- = 4\text{-醛基苯甲酸单阴离子}$, $\text{Im} = \text{咪唑}$)^[11],其中羧基表现出双齿螯合和三齿两种配位模式,且镉原子为七配位的五角双锥构型。为了进一步探究醛基取代对苯甲酸的配位模式及其配合物的结构影响,本文以 4-醛基苯甲酸(HFBA)为配体,通过与醋酸镉和 3-羟基吡啶的反应,合成出了一个新的由 4-醛基苯甲酸双单齿桥联的双核配合物 $[\text{Cd}_2(3\text{-PyOH})_4(\text{FBA})_4]$,并对其进行了元素分析、红外、热重等表征及单晶结构测定。

收稿日期:2006-12-28。收修改稿日期:2007-04-12。

黑龙江省自然科学基金(No.B200501)和黑龙江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:邓兆鹏,男,22岁,硕士研究生;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

元素分析是采用意大利 CARLO ERBA 1106 型元素分析仪测定。红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型傅立叶红外光谱仪上记录。晶体结构采用日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪测定。热重曲线是在美国 PERKIN ELMER 公司的 TG/DTA 6300 热分析仪上进行,实验条件为 N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。所用试剂的纯度均为分析纯。

1.2 配合物的合成

取 1 mmol 4-醛基苯甲酸配体溶于适量水中,用氢氧化钠调其 pH 值至 5,然后加入 0.5 mmol 二水合醋酸镉。搅拌 10 min 后,将含有 0.5 mmol 3-羟基吡啶的甲醇溶液加入到上述溶液中,继续搅拌 15 分钟,过滤。滤液放置约数周后,溶液中长出了无色柱状晶体。化学式为 $C_{52}H_{40}N_4O_{16}Cd_2$,元素分析结果[实验值(计算值)%]:C 51.93(51.97),H 3.39(3.35),N 4.65(4.66)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.35\text{ mm} \times 0.26\text{ mm} \times 0.18\text{ mm}$ 的标题配合物单晶样品,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 $Mo\ K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073\text{ nm}$)。以 ω 扫描方式在 $3.06^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$ 范围内共收集 46 943 个衍射数据,其中独立衍射数据 5 809 个 ($R_{int}=0.055\ 0$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 3 195 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。羟基上的氢原子和其它氢原子坐标均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精修。所有结构计算工作用

SHELX-97^[12]程序完成。

配合物晶体属正交晶系, $Pnna$ 空间群,晶胞参数 $a=1.587\ 2(3)\text{ nm}$, $b=2.145\ 0(4)\text{ nm}$, $c=1.486\ 8(3)\text{ nm}$ 。 $V=5.061\ 9(17)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $M_r=1\ 201.68$, $D_c=1.577\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.915\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=2\ 416$, $R=0.036\ 9$, $wR=0.080\ 4$, $w=1/[\sigma(F_o)+(0.038\ 1P)]$, $P=(F_o+2F_c)/3$, $GOF=1.055$, $(\Delta/\sigma)_{max}=0.001$,最后的残峰为 $\Delta\rho_{max}=458\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{min}=-279\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:619649。

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($400\sim4\ 000\text{ cm}^{-1}$)。游离的醛酸在 $1\ 699\text{ cm}^{-1}$ 处的羧基 C=O 特征吸收峰,在形成配合物后依然存在,表明配体中的醛羧基未参与配位成键。配合物中 $1\ 586$ 和 $1\ 407\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可分别归属为羧基反对称和对称伸缩振动,这表明醛酸配体中的羧基参与了配位成键。 $1\ 550$ 和 $1\ 443\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰可归属为 $\nu(C=N)$ 和 $\nu(C=C)$ 的振动,而 $1\ 271\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $\nu(C-N)$ 的振动。配合物在 $3\ 405\text{ cm}^{-1}$ 处出现的强且宽的振动峰可指认为 $\nu(O-H)$ 的振动,这表明该配合物中的 3-羟基吡啶分子以中性形式存在且形成了氢键。红外光谱分析与配合物的晶体结构分析结果一致。

2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角列于表 1,其分子结构如图 1。配合物的不对称单元由一个 $Cd(II)$ 离子、2 个 3-羟基吡啶分子和 2 个 FBA⁻ 阴离子组成。 $Cd1$ 原子分别与 3 个 FBA⁻ 配体中的 4 个氧原子和 2 个 3-羟基吡啶配体中的 2 个氮原子配位,且形成了扭曲的六配位八面体配位构型,其中 FBA⁻ 配体中的 4 个氧原子组成了赤道面,其平均偏差为 $0.002(5)\text{ nm}$, $Cd(II)$ 原子偏离赤道面 $0.001(5)\text{ nm}$,而 3-羟基吡啶分子中的 2 个氮原子则占据了轴向位置,且 $N1-Cd1-N2$ 为 $173.83(9)^\circ$ 。4 个 $Cd-O$ 键和 2 个 $Cd-N$ 键的键长($0.226\ 1(2)\sim0.243\ 1(2)\text{ nm}$)均处在已报道的 $Cd-O$ 键和 $Cd-N$ 键键长($0.224\ 1(2)\sim0.257\ 3(2)\text{ nm}$)范围内^[11]。此外,在化合物 $[Cd_2(FBA)_4(Im)_4]\cdot 2H_2O$ 中,FBA⁻ 配体是以双齿螯合和三齿形式分别与 2 个镉原子键合,而在标题配合物中,2 个 FBA⁻ 配体以双齿螯合形式与镉原子键合,另外 2 个 FBA⁻ 配体则以双单齿的形式桥联 2 个镉原子且形成八元环,其

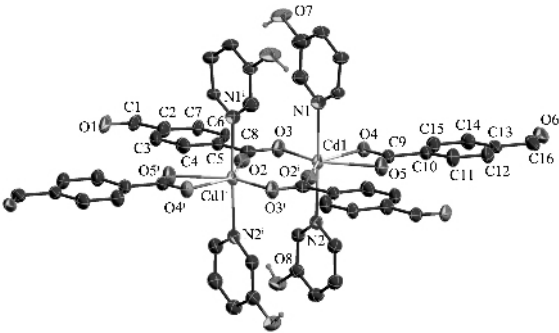
表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for the complex

Cd(1)-O(3)	0.226 1(2)	Cd(1)-N(2)	0.229 6(3)	Cd(1)-O(4)	0.237 9(2)
Cd(1)-O(2) ⁱ	0.227 7(2)	Cd(1)-N(1)	0.231 0(3)	Cd(1)-O(5)	0.243 1(2)
O(3)-Cd(1)-O(2) ⁱ	129.71(11)	N(2)-Cd(1)-N(1)	173.83(9)	O(3)-Cd(1)-O(5)	142.16(8)
O(3)-Cd(1)-N(2)	92.18(10)	O(3)-Cd(1)-O(4)	87.91(8)	O(2) ⁱ -Cd(1)-O(5)	88.13(10)
O(2) ⁱ -Cd(1)-N(2)	87.21(10)	O(2) ⁱ -Cd(1)-O(4)	142.34(10)	N(2)-Cd(1)-O(5)	89.73(9)
O(3)-Cd(1)-N(1)	91.36(11)	N(2)-Cd(1)-O(4)	93.87(8)	N(1)-Cd(1)-O(5)	90.57(10)
O(2) ⁱ -Cd(1)-N(1)	86.64(11)	N(1)-Cd(1)-O(4)	91.31(9)	O(4)-Cd(1)-O(5)	54.26(7)

Symmetry codes: ⁱ -x+1/2, -y+1, z.

Cd1⋯Cd1ⁱ(Symmetry code:ⁱ -x+1/2, -y+1, z)之间的距离为 0.392 8(6) nm。从图 1 可以看出,4 个 FBA-配体依次排列,犹如风车的“叶轮”,和 2 个由 3-羟基吡啶构成的轮轴共同形成了“风车状”双核配合物,同时,相邻的 2 个互相平行的 3-羟基吡啶环之间存在着 π - π 作用,其质心间距离分别为 0.361 0(5) nm 和 0.385 2(6) nm。这种 π - π 作用增强了标题配合物的稳定性。



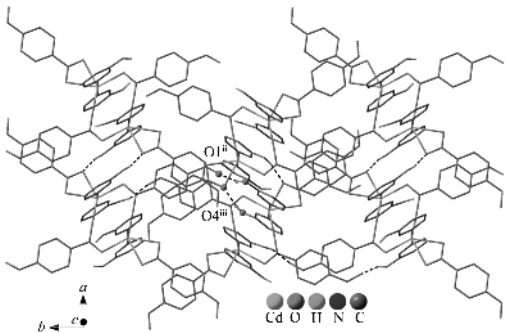
Symmetry code: ⁱ x+1/2, -y+1, z

图 1 配合物的分子结构(椭球几率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex, with 30% probability displacement ellipsoids

结合图 2 和配合物的氢键键长和键角表 2 可以看出,配体 3-羟基吡啶中的羟基氧原子 O8 与邻

近分子中的羧基氧原子 O4ⁱⁱⁱ 形成了分子间氢键 O8-H8⋯O4ⁱⁱⁱ(Symmetry code:ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z+1),其键长和键角分别为 0.264 7(3) nm 和 168.1°。在该氢键的作用下,标题配合物相互连接成沿 a 方向的一维氢键链。同时,该氢键链中的另一个 3-羟基吡啶分子中的羟基氧原子 O7 又和相邻的氢键链中的醛羰基氧原子 O1 形成了分子间氢键 O7-H2⋯O1ⁱⁱ(Symmetry code:ⁱⁱ x, -y+3/2, -z+3/2),其键长和键角分别为 0.262 2(6) nm 和 159.6°。从而使配合物的一维氢键链通过氢键作用构筑成超分子层状结构。



H atoms attached to C atoms were omitted; symmetry code: ⁱⁱ x, -y+3/2, -z+3/2; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z+1

图 2 配合物沿 ab 平面的二维层状结构

Fig.2 2D layer structure of the complex along ab plane

表 2 配合物的氢键键长和键角

Table 2 Hydrogen bond lengths and angles for the complex

D-H⋯A / nm	d(D-H) / nm	d(H⋯A) / nm	d(D⋯A) / nm	∠(DHA) / (°)
O(7)-H(2)⋯O(1) ⁱⁱ	0.082	0.184	0.262 2(6)	159.6
O(8)-H(8)⋯O(4) ⁱⁱⁱ	0.082	0.184	0.264 7(3)	168.1

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

2.3 热稳定性分析

配合物的热失重曲线如图 3 所示。随着温度升高,配合物表现出明显的 3 次失重过程。82.4~338.9 °C 区间配合物失重为 30.22%,相当于配合物

失去 2 个 3-羟基吡啶 (理论值为 31.66%)。338.9~580.9 °C 区间失重为 24.40%,对应于配合物失去 2 个醛酸分子(理论值为 24.80%)。随后分子失去残余基团,最后稳定在约 21.39%,残余物为 CdO(理论值

21.37%)。上述热分析结果表明该配合物在 82 °C 前是稳定存在的。

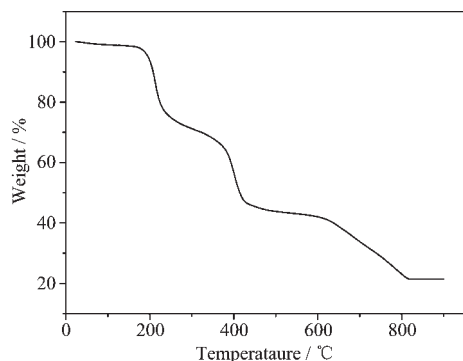


图 3 配合物的热失重曲线

Fig.3 TG curve of the complex

参考文献:

- [1] Richard P B, Thomas D M, Nirmal S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**:4243~4247
- [2] 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**(7):853~855
- [3] LIU Ji-Wei(刘继伟), HUO Li-Hua(霍丽华), GAO Shan(高山), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(6):707~710
- [4] Marsella M J, Carroll P J, Swager T M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**,**116**(20):9347~9348
- [5] Hausmann J, Kass S, Klod S, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:4402~4411
- [6] You Z L, Zhu H L, Liu W S. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**:m1863~m1865
- [7] Howie R A, Wardell J L, Wardell S M S V, et al. *Acta Cryst.*, **2000**,**C56**:e179~e180
- [8] Kristiansson O, Tergenius L E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:1415~1420
- [9] Zheng F K, Wu A Q, Li Y, et al. *J. Mol. Struct.*, **2005**,**740**:147~151
- [10] Song J L, Mao J G. *J. Mol. Struct.*, **2005**,**740**:181~186
- [11] Deng Z P, Gao S, Ng S W. *Acta Cryst.*, **2006**,**E62**:m3249~m3250
- [12] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.