

一维链状镉配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{phen})(2,4,6\text{-TMBA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的水热合成、晶体结构及热稳定性

李 薇^{*,1} 李昶红² 杨颖群¹ 李东平³ 彭运林¹

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

(² 湖南工学院化学化工系, 衡阳 421002)

(³ 南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

摘要: 在甲醇和水的混合溶剂中用 2,4,6-三甲基苯甲酸(2,4,6-TMBA)、邻菲咯啉(phen)、高氯酸镉为原料采用水热法合成了一维链状配位聚合物 $\text{Cd}(\text{phen})(2,4,6\text{-TMBA})_2(\text{H}_2\text{O})$ 。该配合物晶体属四方晶系, 空间群 $I4_1$ 。晶体中镉原子与 1 个邻菲咯啉的 2 个 N 原子、2 个 2,4,6-三甲基苯甲酸根中的 3 个羧基氧原子及 1 个水分子中的氧原子配位, 晶胞参数: $a=2.042\,5(7)\text{ nm}$, $c=1.395\,2(5)\text{ nm}$, $V=5.820(3)\text{ nm}^3$, $D_c=1.454\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=8$, $F(000)=2\,608$, $\text{Goof}=1.064$, $R_1=0.034\,8$, $wR_2=0.070\,4$ 。形成六配位的变形八面体结构。对晶体进行了热稳定性分析, 结果表明: 配合物在 240.0 °C 以下稳定性好。

关键词: 镉(II)配位聚合物; 晶体结构; 热稳定性分析

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2013-05

Hydrothermal Synthesis, Structure and Thermal Stability of a One Dimensional Chain Cadmium Coordination Polymer $[\text{Cd}(\text{phen})(2,4,6\text{-TMBA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$

LI Wei^{*,1} LI Chang-Hong² YANG Ying-Qun¹ LI Dong-Ping³ PENG Yun-Lin¹

(¹Department of Chemistry and materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

(²Department of Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421002)

(³Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: One dimensional chain cadmium (II) coordination polymer has been synthesized with 2,4,6-trimethylbenzoic acid, 1,10-phenanthroline and cadmium perchlorate anhydrous in the solvent mixture of water and methanol. Crystal data for this complex: Tetragonal, space group $I4_1$, $a=2.042\,5(7)\text{ nm}$, $c=1.395\,2(5)\text{ nm}$, $V=5.820(3)\text{ nm}^3$, $D_c=1.454\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=8$, $F(000)=2\,608$, $\text{Goof}=1.064$, $R_1=0.034\,8$, $wR_2=0.070\,4$. The crystal structure shows that the Cobalt ion is coordinated with two nitrogen atoms of one 1,10-phenanthroline molecules and four oxygen atoms from two 2,4,6-trimethylbenzoic acid molecules and one water molecule respectively, forming a distorted octahedral coordination geometry. The result of TG analysis shows that the title complex was stable under 240.0 °C. CCDC: 665256.

Key words: cadmium(II) coordination polymer; crystal structure; thermal stability analysis

由于金属和有机配体所形成的配位聚合物具有拓扑多样性以及在功能材料方面的潜在应用, 在近几年引起化学工作者的浓厚兴趣, 成为一个热门的

研究领域^[1,2], 这类聚合物由于具有许多特殊的性能, 在新功能材料如选择性催化、分子识别、超高纯度分离材料、光电材料、新型半导体材料、磁性材料等方

收稿日期: 2007-04-16。收修稿日期: 2007-10-25。

湖南省重点建设学科资助项目, 湖南省教育厅基金资助(No.06C195), 衡阳师范学院青年骨干项目(2006), 湖南工学院一般项目(No.HGY0731)

*通讯联系人。E-mail: liwei4444600@126.com

第一作者: 李 薇, 女, 33 岁, 副教授; 研究方向: 有机合成及配位化学。

面显示了诱人的应用前景^[3-5]。2,4,6-三甲基苯甲酸是一种非常重要的有机合成中间体,主要用于医药、染料、杀虫剂、光敏引发剂等方面,同时在香料的合成,AC 发泡剂的生产,照相制版,分析试剂等领域中也有广泛的应用^[6,7]。为了合成新功能配位聚合物,本文以 2,4,6-三甲基苯甲酸作桥联配体与邻菲咯啉合成了一维链状配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{phen})(2,4,6\text{-TMBA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$,测定了其晶体结构,并对配合物进行了光谱和热稳定性分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:邻菲咯啉(phen)为分析纯;2,4,6-三甲基苯甲酸(2,4,6-TMBA);氢氧化钠均为化学纯;高氯酸镉(自制)。

仪器:日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1}),Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪,PE-2400(II)型元素分析仪,北京产 XT4 双目显微熔点测定仪,PRT-2 型热重分析仪(北京光学仪器厂)。

1.2 配合物的合成

先将 1 mmol $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 、2 mmol 2,4,6-三甲基苯甲酸分别配成热的甲醇水溶液,然后混合在一起,冷至室温,将其全部转移到 25 mL 水热釜内;同时向水热釜中加入 1 mmol 邻菲咯啉,用稀氢氧化钠溶液调节混合溶液至 $\text{pH}=6.0\sim 7.0$ 。搅拌后,于 285 $^{\circ}\text{C}$ 恒温反应 48 h,然后以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 降至室温。开釜后过滤所

得无色滤液于室温下自然挥发,十几天后析出适合于 X 射线单晶结构分析的无色晶体。元素分析按 $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{CdN}_2\text{O}_5$ 的计算值(%):C 60.25, H 5.05, N 4.39;实测值(%):C 60.34, H 5.06, N 4.40。m.p. 为 213.5~215.0 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 主要吸收峰为:3 447(s), 3 335(w), 2 922(s), 2 322(s), 1 663(vs), 1 614(vs), 1 558(s), 1 551(vs), 1 454(s), 1 429(vs), 1 398(vs), 1 175(s), 1 180(w), 853(vs), 783(w), 725(w), 590(w), 526(W), 444(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.28 mm $\times$ 0.24 mm $\times$ 0.10 mm 的单晶,用 Bruker SMART 1000 CMN 单晶衍射仪进行衍射实验,在 113(2) K 下用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,070\text{ nm}$),以 ω 扫描方式在 $1.99^{\circ}\leq\theta\leq 27.84^{\circ}$ 范围内共收集 27 551 个衍射点,其中 6 813 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.049\,9$),6 433 个可观察衍射点 $[I>2\sigma(I)]$ 用于结构解析和结构修正。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[8]由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序^[8],对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子 $R_1=0.034\,8$, $wR_2=0.070\,4$, $w=1/[S^2(F_o^2) + (0.034\,5P)^2 + 2.000\,0P]$,其中 $P=(F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.002$, $S=1.080$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=573\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-418\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:665256。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{CdN}_2\text{O}_5$	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.454
Formula weight	637	Z	8
Color	Colorless	$F(000)$	2608
Size / mm	$0.28 \times 0.24 \times 0.10$	$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.793
θ range for data collection / ($^{\circ}$)	1.99 to 27.84	Reflections collected	27 551
Crystal system	Tetragonal	Independent reflections (R_{int})	6 813(0.049 9)
Space group	$I4_1$	Final GooF	1.064
a / nm	0.2042 5(7)	$R_1, wR_2 [(I>2\sigma(I))]$	0.034 8, 0.070 4
c / nm	0.139 52(5)	R_1, wR_2 (all data)	0.037 9, 0.072 0
V / nm^3	5.820(3)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	573, -418

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

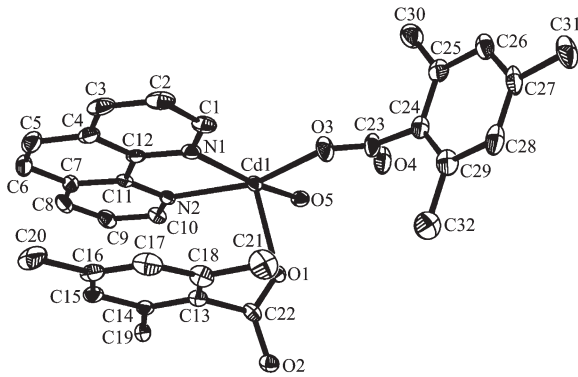
IR 光谱表明:在 3 447 cm^{-1} 附近有一宽的吸收峰,它是 H_2O 中 OH 的特征吸收峰;配合物中

2,4,6-三甲基苯甲酸反对称伸缩振动和对称伸缩振动分别从 1 686、1 436 cm^{-1} 移至 1 663、1 551 cm^{-1} 和 1 663、1 398 cm^{-1} ,发生了明显的移动,其 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) - \nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O}))$ 分别为 108 cm^{-1} 和 265 cm^{-1} ,其中一个大于 100 cm^{-1} 并小于 200 cm^{-1} ,而另一个大于 200 cm^{-1} ,

说明配合物中 2,4,6-三甲基苯甲酸以双齿桥联以及单齿两种形式与镉(II)配位^[9];配合物中配体邻菲咯啉的特征吸收峰也发生了移动,分别从 1 421、853、739 cm⁻¹ 附近移动到了 1 429、853、725 cm⁻¹,说明邻菲咯啉的氮原子与镉(II)也发生了配位;此外在 590 cm⁻¹ 和 526 cm⁻¹ 处出现了特征吸收峰,这是镉氮和镉氧吸收峰。以上分析与晶体测试结果是一致的。

2.2 晶体结构

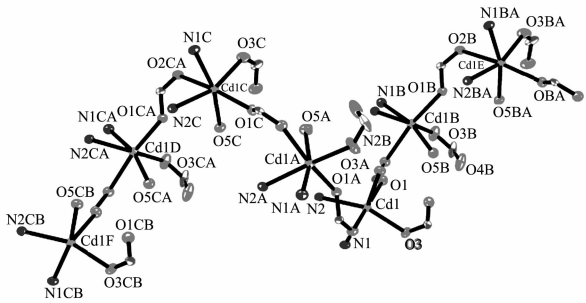
配合物分子结构见图 1,一维链状结构见图 2,主要键长和键角列于表 2,主要氢键列于表 3。



Disordered atoms of the 2,4,6-TMBA omitted for clarity

图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex



Some carbon atoms omitted for clarity

图 2 标题配合物的一维链状结构

Fig.2 1D chain structure of the title complex

从晶体结构图 1 可知,配位聚合物由中心镉离子、邻菲咯啉分子和 2,4,6-三甲基苯甲酸根及水分子所构成。每个 Cd(II)原子与 1 个邻菲咯啉的 2 个 N 原子,2 个 2,4,6-三甲基苯甲酸根中的 3 个氧原子(O1,O2,O3)及 1 个水分子中的氧(O5)原子配位,形成六配位的变形八面体。其中 N(1)、N(2)、O(3)、O(5)处于赤道位置,O(1)和 O(2)处于轴向位置。键角 N(1)-Cd(1)-N(2),O(5)-Cd(1)-O(3),O(3)-Cd(1)-N(1)和 O(5)-Cd(1)-N(2)分别为 72.51(9)°,98.80(10)°,88.63(10)°和 98.18(9)°,总键角为 358.12°(接近 360°),表明 N(1)、N(2)、O(3)、O(5)和 Cd(1)几乎在同一个平面上。其平面方程为:16.864x-5.103y-7.058z=11.346 9,N(1)、N(2)、O(3)、O(5)和 Cd(1)到平面的距离分别为:

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of the complex

Cd(1)-O(3)	0.221 0(3)	Cd(1)-O(1)	0.229 0(2)	Cd(1)-N(1)	0.231 7(3)
Cd(1)-N(2)	0.232 3(3)	Cd(1)-O(5)	0.233 1(3)	Cd(1)-O(2)#1	0.237 2(2)
O(1)-C(22)	0.126 9(4)	O(2)-C(22)	0.125 6(4)	O(2)-Cd(1)#2	0.237 2(2)
O(3)-C(23)	0.125 2(5)	O(4)-C(23)	0.125 6(6)		
O(3)-Cd(1)-O(1)	91.65(11)	O(3)-Cd(1)-N(1)	88.63(10)	O(1)-Cd(1)-N(1)	106.05(9)
O(3)-Cd(1)-N(2)	160.01(9)	O(1)-Cd(1)-N(2)	99.77(9)	N(1)-Cd(1)-N(2)	72.51(9)
O(3)-Cd(1)-O(5)	98.80(10)	O(1)-Cd(1)-O(5)	86.78(8)	N(1)-Cd(1)-O(5)	165.07(9)
N(2)-Cd(1)-O(5)	98.18(9)	O(3)-Cd(1)-O(2)#1	88.23(10)	O(1)-Cd(1)-O(2)#1	169.58(8)
N(1)-Cd(1)-O(2)#1	84.37(9)	N(2)-Cd(1)-O(2)#1	83.45(9)	O(5)-Cd(1)-O(2)#1	82.95(8)

表 3 配合物的氢键键长与键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles of the complex

D-H...A	D-H / nm	H-A / nm	D...A / nm	∠DHA / (°)
O(5)-H(5A)...O(1) ⁱ	0.086(2)	0.199(3)	0.280 3(4)	158(4)
O(5)-H(5B)...O(4)	0.086(3)	0.184(3)	0.268 9(4)	171(4)
C(2)-H(2A)...O(2) ⁱⁱ	0.095	0.254	0.330 3(4)	138
C(30)-H(30A)...O(4)	0.098	0.253	0.321 3(9)	127

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

0.013 50、-0.017 44、-0.003 26、-0.025 61 和 -0.030 17 nm。2,4,6-三甲基苯甲酸根中的 4 个氧原子有 3 个氧原子参与了配位,且配位的 3 个氧原子其键长也存在一些差异,Cd(I)-O(1),Cd(I)-O(2)和 Cd(I)-O(3)键长分别为 0.229 0(2),0.237 2(3),0.221 0(3) nm,前二个键长较长,而后一个较短,说明配体 2,4,6-三甲基苯甲酸根分别以单齿和双齿桥联 2 种方式与 2 个不同的镉(II)配位,其中以桥联方式配位的氧原子与镉的配位能力弱于以单齿方式配位的氧原子与镉的配位能力。2 种配位方式交替形成了一维折叠链状结构,其折叠角为 O(2)-C(22)-O(1) 124.3(3)°。邻菲咯啉分子中氮与镉之间的键长分别为 Cd (1)-N (1)=0.231 7(3) nm、Cd(1)-N(2)=0.232 3(3) nm,说明 2 个氮的配位能力没有明显的差别。处于轴向位置的 O(2)与处于赤道位置的 N(1)、N(2)、O(5)、O(3)的键角分别为 O (2A)-Cd (1)-N (1) 84.37 (9)°、O (2A)-Cd (1)-N (2) 83.45(9)°、O(2A)-Cd (1)-O(5) 82.95(8)°和 O(2A)-Cd(1)-O(3) 88.23(10)°前 3 个偏离 90°,而后 1 个接近 90°,说明 N(1)、N(2)、O(5)和 O(3)所形成的是一个变形的四面体;两对处于对角位置原子的键角数据分别为:O (3)-Cd (1)-N (2) 160.01 (9)°、N (1)-Cd (1)-O (5) 165.07(9)°,二者均偏离 180°。以上分析说明标题配合物形成了一个六配位的变形八面体。此外配位羧基中的 O(1)-C(22)键长 0.126 9(4) nm 与 O(2)-C(22)键长 0.125 6(4) nm]其($\Delta=0.001\ 2$ nm),表明配体 2,4,6-三甲基苯甲酸脱去羧基氢后以双齿桥联形式与镉配位^[10]。

此外,2,4,6-三甲基苯甲酸与邻菲咯啉的芳环之间的最短距离为 0.335 8 nm 小于 0.340 0 nm,说明芳环之间呈现出 π - π 堆积。折叠结构中 Cd-Cd 之间的距离为 0.507 4 nm,短于同类结构[Cd(μ -DPIA)₂(H₂O)₂][Cd-Cd=0.765 0 nm]和 [[Cd (3-CNPP) (Py)₃]·2H₂O]_n 之间的距离[Cd-Cd=0.979 6 nm]^[11,12]。配合物中还存在氢键作用,2,4,6-三甲基苯甲酸的羧基氧原子与配位水通过强氢键作用连接起来,2 个氢键为 O(5)-H(5A)···O(1) 0.280 3(4) nm,158(4)°、O(5)-H(5B)···O(4) 0.268 8(4) nm,170(4)°,氢键作用有利于配合物的稳定。

2.3 配合物的热稳定性分析

图 3 为标题配合物的热稳定性分析(TG-DTA),研究表明:标题化合物在空气气氛中,在室温至 550 °C 范围内的失重的分的 3 个阶段进行。240~320 °C 为第 1 阶段,失重率约 51.25%,对应所失去的产物可能是 2 个 2,4,6-三甲基苯甲酸(理论值为 51.24%);410~478 °C 为第 2 阶段,失重率累积约 28.32%,对应所失去的产物可能是 1 个邻菲咯啉(累积理论值为 28.29%),由于在空气气氛中,最终产物为氧化镉,最后的残余物残留率约 20.43%(理论值为 20.16%)。

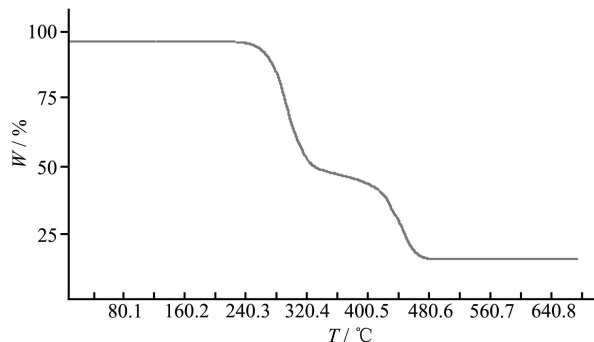
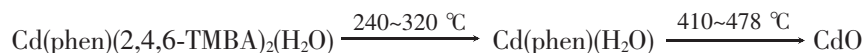


图 3 标题配合物的热重分析曲线

Fig.3 Thermal analysis curves of the title complex

根据以上推断,该配合物的热分解过程可分为以下几个阶段:



参考文献:

- [1] Chen B, Eddaoudi M, Hyde S T. *Science*, **2001**,**291**:1021~1023
- [2] Franck M, Christian S, Gerard 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**:155~162
- [5] GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), ZHAO Hui(赵

辉), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(6):862~865

- [6] LI We(李薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2006**,**25**(5):616~620
- [7] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李薇), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2006**,**25**(6):752~756
- [8] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.

- [9] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edn. New York: John Wiley and Sons, **1978**.
- [10] 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*, 3rd edn.(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 第三版). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.
- [11] GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), LU Zhen-Zhong(卢振中), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005,21**(8):1242~1245
- [12] GAO Shan(高山), ZHANG Xian-Fa(张现发), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005,21**(8):1195~1199