

含二茂铁羧酸的混配双核镉配合物的晶体结构及电化学性质

吕恩年 张 峻 朱丽敏 徐 琰* 樊耀亭*

(郑州大学化学系, 郑州 450052)

摘要: 以二茂铁双甲酸、1,10-邻菲咯啉为配体, 得到了一个新颖的双核镉配合物, 通过元素分析, IR, 和 X-射线单晶衍射等分析手段, 确证了标题化合物的组成和结构, 单晶结构解析表明, 配合物属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群。

关键词: 二茂铁双甲酸; 双核配合物; 晶体结构; 电化学性质

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0201-04

Crystal Structure and Electrochemical Property of A Binuclear Cadmium Complex with Ferrocenyldicarboxylate

LU En-Nian ZHANG Jun ZHU Li-Min XU Yan* FAN Yao-Ting*

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract: A novel binuclear cadmium complex was obtained by the reaction of CdCl_2 and 1,10-phen in methanol mixed with ferrocenyldicarboxylate. It has been characterized by IR, element analysis and X-ray diffraction. The crystallographic data were as follows: monoclinic system, space group $C2/c$, $a=1.429\ 88(11)$ nm, $b=2.368\ 82(18)$ nm, $c=1.241\ 02(9)$ nm, $\beta=96.285\ 0(10)^\circ$, $V=4.178\ 2(5)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.852$ g·cm⁻³, $\mu=1.754$ mm⁻¹, $F(000)=2\ 320$. Final $R=0.022\ 5$, $wR=0.054\ 5$. CCDC: 635065.

Key words: ferrocenyldicarboxylate; binuclear complex; crystal structure; electrochemical property

将二茂铁基引入配合物的体系, 得到结构新颖、功能独特的二茂铁基配合物, 并深入研究它们的性能及应用, 是近年来功能配位化学研究的一个热点。其中, 二茂铁羧酸类化合物由于其所含羧酸基团的独特配位性能而受到广泛关注^[1]。二茂铁单甲酸是最早被合成出来的二茂铁羧酸类化合物, 在数量繁多的二茂铁单甲酸配合物中羧酸基团显示了丰富多样的配位模式^[2-5], 二茂铁双甲酸除了具有同样的丰富多样的配位模式外, 还具有较强的弹性。由于两个茂环的可旋转性, 使得两个羧基有多种相对位置, 将其作为配体与金属离子作用, 就有可能得到多种新颖的结构, 因而广泛用于各类配合物的合成, 目前, 已经有许多二茂铁双甲酸配位化合物被报道^[6-9], 但是,

以二茂铁双甲酸为配体的双核镉配合物的研究还少见报道^[10-12], 我们以二茂铁双甲酸盐和 1,10-邻菲咯啉作为配体, 合成了一个新颖的双核镉的金属有机配合物, 用 IR 和元素分析对配合物进行了表征, X-射线单晶衍射测定了该配合物的晶体结构, 并研究了配合物的电化学性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

晶体结构: 用 Bruker Smart 1000 CCD 衍射仪测定; 红外光谱: 在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内用 KBr 压片在美国 Nicolet NEXUS 470-FTIR 红外光谱仪上摄谱; 元素分析: 在 Flash EA 1112 型元素分析仪上进

收稿日期: 2007-09-03。收修改稿日期: 2007-11-27。

河南省自然科学基金资助项目(No.0611021400)。

*通讯联系人。E-mail: xuyan@zzu.edu.cn

第一作者: 吕恩年, 女, 30 岁, 研究生; 研究方向: 金属有机及功能配合物。

行。电化学性质测定:美国 CHI630A 型测试仪。

试剂:1,10-邻菲咯啉(A.R.),华东师范大学化工厂;二茂铁双甲酸(参照文献制备^[13,14]),二茂铁双甲酸钠(参照文献^[15]制备)。

1.2 配合物的合成

避光下将 1,10-邻菲咯啉的甲醇溶液(0.05 mmol, 2 mL)滴入 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液(0.05 mmol, 2 mL)中,静置后,再滴入二茂铁双甲酸钠的水溶液(0.05 mmol, 3 mL),加热回流,有黄色粉末状沉淀生成,过滤除去沉淀,得橙红色透明溶液,将所得溶液置于暗处,一周后得橙红色单晶,产率:50%,晶体在空气中稳定。元素分析的测定值为:C 49.35, H 3.15, N 4.75%。按 $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CdFeN}_2\text{O}_5$ 计算的理论值为:C 49.47, H 3.11, N 4.81%。IR(cm^{-1} , KBr):3 377s, 3 098w, 2 363w, 1 619w, 1 571s, 1 509m, 1 481s, 1 421m, 1 389s, 1 353s, 1 185w, 1 143w, 1 101w, 1 027w, 854m, 803m, 729m, 638w, 490m。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.28 mm × 0.19 mm × 0.17 mm 的配合物单晶置于 Bruker SMART CCD 衍射仪上,用石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$)进行 X 射线测量,配合物的单晶在 291(2) K 下以 ω 扫描方式在 $2.38^\circ < \theta < 28.27^\circ$ 范围内共收集 19 138 个衍射数据,其中独立衍射数据 5 123 个($R_{\text{int}}=0.019\,8$),全部衍射数据经 L_p 因子校正,晶体结构由直接法并经差值 Fourier 合成确定。对全部非氢原子坐标及其各相异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正(F^2)。所有计算均使用 SHELX-97 程序完成^[16]。

CCDC:635065。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

在 3 377 cm^{-1} 之间为结晶水分子的羟基的伸缩

振动峰;在 3 098 cm^{-1} 和 490 cm^{-1} 附近的红外吸收可以归属为配合物中二茂铁基的特征振动: $\nu(\text{C-H})$ 和 $\nu(\text{Fe-Cp})$,这与文献的报道一致^[18]。在 1 571 cm^{-1} 和 1 481 cm^{-1} 附近的比较强的吸收可以分别归属为 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的振动,与文献报道的基本上一致^[17],与自由配体二茂铁双甲酸相比,羧基伸缩振动吸收峰在配合物中发生了较大位移,使配合物中 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})(90\text{ cm}^{-1})$ 远小于自由配体的 $\Delta\nu(285\text{ cm}^{-1})$,表明羧酸根以双齿螯合的形式与 Cd 离子配位^[18]。此外,邻菲咯啉的特征振动为:在 1 585 cm^{-1} 附近的吸收为 C=N 伸缩振动峰,当与金属离子配位形成配位键后,导致其向红移,为 1 509 cm^{-1} ;729 cm^{-1} 附近为 phen 上的 $\delta_{\text{C-H}}$ 面外弯曲振动。

2.2 晶体结构

双核镉配合物的晶体学数据在表 1 中列出,主要键长和键角在表 2 中列出,配合物是通过 2 个二茂铁双甲酸桥联 2 个 Cd(II)离子形成的双核结构,中心 Cd(II)离子与来自 1,10-菲咯啉上的 2 个氮原子 N1, N2, 2 个二茂铁双甲酸上的 4 个氧原子 O1, O2, O3A, O4A 以及配位水上的一个氧原子 O6 形成七配位的变形加冠八面体结构, Fe1, Cd1, Fe1A, Cd1A 与配位原子形成一个大环,配位水位于配合物所形成的环内,而 1,10-phen 则位于环外,中心 Cd1(II)离子与 N1-O1-O2-O3A-O4A 共平面(偏离平面距离为 0.013 99 nm), Cd(II)离子周围的键角在 27.12(6)° 和 167.12(6)° 之间。在配合物的单元结构中,四个金属离子 Cd1, Cd1A, Fe1, Fe1A 组成一个稍微变形的菱形栅,其中 Cd1A-Fe1, Cd1-Fe1, Cd1-Cd1A, Fe1-Fe1A 之间的距离分别为 0.566 5, 0.569 9, 0.491 9, 1.024 4 nm, 菱形栅的内角分别为 51.3° 和 128.7°。

中心 Cd(II)离子与 1,10-phen 中配位 N 原子形成的配位键 Cd-N 键长分别为:0.237 0(5) nm 和 0.238 2(5) nm,较 $[\text{Cd}_2(\text{OOCFeCOO})_2 \cdot (2,2\text{-bipy})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot$

表 1 配合物的晶体学数据和结构参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for complex

Empirical formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{Cd}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$	Absorption correction	None
Formula weight	1165.31	Max. and min. transmission	0.760 7 and 0.639 5
Temperature / K	291(2)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Crystal system	Monoclinic	Data / restraints / parameters	5 123 / 3 / 298
Absorption coefficient / mm^{-1}	1.754	Goodness-of-fit on F^2	1.023
$F(000)$	2 320	Final R indices ($I > 2\sigma$)	$R_1=0.022\,5$, $wR_2=0.054\,5$
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 14$, $-21 \leq k \leq 21$, $-19 \leq l \leq 18$	R indices (all data)	$R_1=0.028\,8$, $wR_2=0.057\,6$
Completeness to $\theta=28.27^\circ$ / %	98.7	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	464 and -329

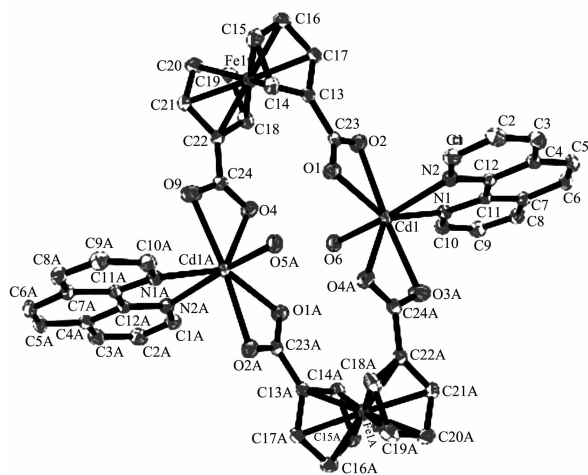
表 2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and angles ($^{\circ}$) for complex

Cd(1)-O(5)	2.295(5)	Cd(1)-O(2)	2.471(5)	Cd(1)-O(1)	2.335(5)
Cd(1)-O(4)#1	2.480(6)	Cd(1)-N(2)	2.370(5)	Cd(1)-C(23)	2.731(7)
Cd(1)-N(1)	2.382(5)	O(3)-Cd(1)#1	2.393(6)	Cd(1)-O(3)#1	2.393(6)
O(4)-Cd(1)#1	2.480(6)				
O(5)-Cd(1)-O(1)	94.61(18)	O(3)#1-Cd(1)-O(4)#1	52.97(17)	O(5)-Cd(1)-N(2)	163.71(18)
O(2)-Cd(1)-O(4)#1	138.94(17)	O(1)-Cd(1)-N(2)	91.01(19)	O(5)-Cd(1)-C(23)	89.70(18)
O(5)-Cd(1)-N(1)	95.61(18)	O(1)-Cd(1)-C(23)	27.64(19)	O(1)-Cd(1)-N(1)	140.82(18)
N(2)-Cd(1)-C(23)	88.21(18)	N(2)-Cd(1)-N(1)	70.75(18)	N(1)-Cd(1)-C(23)	114.8(2)
O(5)-Cd(1)-O(3)#1	91.5(2)	O(3)#1-Cd(1)-C(23)	165.3(2)	O(1)-Cd(1)-O(3)#1	137.73(18)
O(2)-Cd(1)-C(23)	27.15(19)	N(2)-Cd(1)-O(3)#1	94.6(2)	O(4)#1-Cd(1)-C(23)	112.35(19)
N(1)-Cd(1)-O(3)#1	79.64(19)	C(23)-O(1)-Cd(1)	93.8(4)	O(5)-Cd(1)-O(2)	83.54(18)
C(23)-O(2)-Cd(1)	88.1(4)	O(1)-Cd(1)-O(2)	54.76(17)	C(24)-O(3)-Cd(1)#1	94.9(4)
N(2)-Cd(1)-O(2)	87.27(18)	C(24)-O(4)-Cd(1)#1	90.6(4)	N(1)-Cd(1)-O(2)	89.04(17)
O(1)-Cd(1)-O(4)#1	84.88(17)	O(3)#1-Cd(1)-O(2)	167.18(18)	N(2)-Cd(1)-O(4)#1	102.15(18)
O(5)-Cd(1)-O(4)#1	93.58(18)	N(1)-Cd(1)-O(4)#1	131.90(17)		

Symmetry codes: #1: $x, -y, -z+1$.

$2\text{H}_2\text{O}^{[10]}$ 和 $[\text{Cd}(\text{o}-\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COFc})_2(\text{bpe})(\text{MeOH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n^{[11]}$ 的稍长;与羧酸中 O 原子配位形成的配位键的 Cd-O 的键长分别为 0.233 5(5) nm 和 0.247 1(5) nm,比 $[\text{Cd}(\text{OOC}\text{FcCOO})\cdot(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ 稍短^[9],证明对于 Cd(II)离子来说,辅助配体 1,10-phen 的存在导致二茂铁基羧酸与中心离子镉的配位能力增强。



作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 另一根铂丝为辅助电极, 测定前电解池通入高纯氮气 10 min 除氧。在以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TBAP 为支持电解质的乙腈中, 在电位 $0.0 \sim 1.4 \text{ V}$ 范围内, 用循环伏安法对标题配合物的电化学性质进行了研究。

图 4 配合物以及配体的 CV 曲线, 其中 $E_{1/2} = 0.653 \text{ V}$ 处的氧化还原峰相应于二茂铁的氧化还原过程, 这是一个可逆的单电子过程。作为比较, 我们还研究了二茂铁苯甲酸盐的氧化还原特性, 结果发现, 仅有二茂铁双甲酸与镉离子配位时, 配合物的电位较二茂铁双甲酸有较大的正移, 当存在另外一种配体, 形成混配型配合物后, 其电位的正移减小, 这暗示了由于 Cd(II) 的配位作用引起二茂铁基团中 Fe(II) 的电子密度大大降低; 另一方面, 1, 10-菲咯啉的配位, 使得二茂铁基团中 Fe(II) 的电子密度又有所增加。

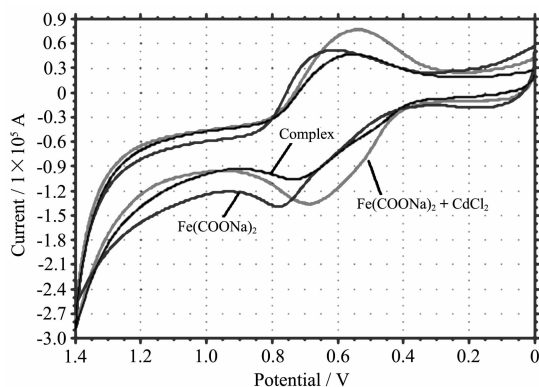


图 4 配合物和配体在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAP 的乙腈溶液中的循环伏安叠加图

Fig.4 CVs of complex and the ligand in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAP acetonitrile from 0.0 to 1.4 V

参考文献:

- [1] Li L K, Song Y L, Hou H W, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3238~3249
- [2] Prokopuk N, Shriver D F. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**:5609~5613
- [3] Kumara K C, Swamy N S, Raghuraman K. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, **587**:132~135
- [4] Chandrasekhar V, Nagendran S, Bansal S, et al. *Organometallics*, **2002**, **21**:3297~3300
- [5] Chandrasekhar V, Nagendran S, Bansal S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, **39**:1833~1835
- [6] Zheng G L, Ma J F, Su Z M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, **43**:2409~2411
- [7] Mitsuru K, Reiko S, Makoto M, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**:515~516
- [8] Guo D, Mo H, Duan C Y, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**:2593~2594
- [9] Christie S D, Subramanian S, Thompson L K, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**:2563~2564
- [10] Meng X R, Hou H W, Li G. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, **689**(7):1218~1229
- [11] LI Gang (李纲). *Thesis for the Doctorate of Zhengzhou University*(郑州大学博士学位论文). **2003**.
- [12] ZHOU Sheng-Jun(周胜军), CHEN Man-Sheng(陈满生), CHEN Zi-Lu(陈自卢), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(12):1791~1797
- [13] PENG Hua-Qiao(彭华乔), AN Quan-Chang(安全长), JIANG Fu-Quan(蒋福全), et al. *J. Sichuan Normal University (Natural Science) (Sichuan Shifan Daxue Xuebao (Ziran Kexue))*, **2004**, **27**(4):391~394
- [14] QIAO Zhen(乔振), HOU Shi-Cong(侯士聪), BIAN Qing-Hua(边庆花), et al. *Chemical Reagents (Huaxue Shiji)*, **2003**, **25**(5):299~300, 302
- [15] Schmitt G, Ozman S. *J. Org. Chem.*, **1976**, **41**:3331~3332
- [16] Sheldrick G M. *SHELXTL-97, Program for Refining Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [17] Aparna K, Krishnamurthy S S, Nethaji M, et al. *Polyhedron*, **1997**, **16**:507~514
- [18] Zheng L M, Wang X Z. *J. Chian Textile University(Eng. Ed.)*, **1994**, **11**(2):67~72
- [19] Meng X R, Li G, Hou H W, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2003**, **679**(2):153~161