

配合物 $[\text{Cd}(m\text{-nitrobenzoic acid})_2(\text{phen})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 的合成、晶体结构及电化学性质

杨颖群^{*1} 李昶红² 李 薇¹ 匡云飞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)

摘要: 在乙醇和水的混合溶剂中以间硝基苯甲酸 (*m*-nitrobenzoic acid)、邻菲咯啉 (phen) 为原料合成了一个新的配合物 $[\text{Cd}(m\text{-nitrobenzoic acid})_2(\text{phen})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, 该配合物晶体属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$ 。配合物中镉原子与 2 个 phen 的 4 个 N 原子和 2 个间硝基苯甲酸根的 3 个羧基氧原子配位形成七配位的五角双锥结构。电化学性质研究表明: 标题配合物电解中电子转移是准可逆的。

关键词: 镉(II)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)04-0510-05

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of the Complex $[\text{Cd}(m\text{-nitrobenzoic acid})_2(\text{phen})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

YANG Ying-Qun^{*1} LI Chang-Hong² LI Wei¹ KUANG Yun-Fei¹

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

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

Abstract: One complex $[\text{Cd}(m\text{-nitrobenzoic acid})_2(\text{phen})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ was obtained by self-assembly of *m*-nitrobenzoic acid and 1,10-phenanthroline(phen). It crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$, with $a=1.084\ 8(2)$ nm, $b=1.383\ 1(3)$ nm, $c=1.457\ 0(3)$ nm, $\alpha=115.580(3)^\circ$, $\beta=99.813(4)^\circ$, $\gamma=100.788(4)^\circ$, $V=1.857\ 4(7)$ nm³, $D_c=1.504$ g·cm⁻³, $Z=2$, $M_r=841.06$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=0.654$ mm⁻¹, $F(000)=852$, $R_1=0.040\ 2$, $wR_2=0.125\ 5$. The crystal structure shows that the cadmium(II) ion is coordinated with four nitrogen atoms from the two phen molecules and three oxygen atoms from two *m*-nitrobenzoic acid molecules, forming a distorted pentagonal bipyramid coordination geometry. The result of analysis shows that the electron transfer in electrode reaction is quasi-reversible. CCDC: 649413.

Key words: cadmium(II) complex; crystal structure; electrochemical property

芳香羧酸配合物的合成与结构研究一直是人们关注的热点课题之一, 芳香羧酸与金属离子构筑的配合物在材料、药物、分子电化学、生物化学、生物制药等许多领域中表现出了潜在的应用价值^[1,2]。间硝基苯甲酸作为一种含氮芳香羧酸在染料中间体、药物的中间体、有机合成、感光材料、功能色素等方面具有广泛的应用, 在医药工业中可用来生产

胆影酸、醋碘苯酸等^[3]; 硝基苯甲酸还是一类具有强配位能力及配位形式多样的配体, 该类配合物已引起人们的关注^[4-9]。我们以前合成的功能配合物都是集中在甲基苯甲酸配体体系^[10,11], 而对于硝基芳香羧酸配合物研究不多, 为了较全面地获得芳香羧酸配体构建金属有机配合物结构和功能方面的信息, 我们用间硝基苯甲酸为配体设计合成了一个新配

收稿日期: 2007-08-08。收修改稿日期: 2008-01-03。

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基金项目(2006)。

*通讯联系人。E-mail: yyingqun@126.com

第一作者: 杨颖群, 女, 37 岁, 副教授; 研究方向: 功能配合物。

合物[Cd(*m*-nitrobenzoic acid)₂(phen)₂](H₂O)₂,并对其进行了晶体结构、光谱和电化学性质研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

高氯酸镉,邻菲咯啉,间硝基苯甲酸均为分析纯试剂;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,温度计未经校正;天津市兰力科化学电子高技术有限公司 LK98 微机电化学分析系统。

1.2 配合物的合成

将 4.0 mmol 间硝基苯甲酸和 2.0 mmol 高氯酸镉溶于 20 mL 乙醇水 (体积比 1:2) 混合溶剂中,于 60 °C 下,加热搅拌反应 1.0 h 后,加入 20 mL 溶解了邻菲咯啉(6.0 mmol)的乙醇溶液。用稀 NaOH 调节至 pH=6.0~7.0,回流条件下继续搅拌 5.0 h。旋转蒸发溶剂得到红色固体。固体用甲醇重结晶,室温下培养晶体,1 个月后析出适合于 X 射线单晶结构分析的红色晶体。C₃₈H₂₈CdN₆O₁₀ 的计算值(%):C 54.27, H 3.36, N 9.99;实测值(%):C 54.21, H 3.35, N 9.98。

m.p. 为 242.0~243.5 °C。IR 主要吸收峰(ν/cm^{-1}):3 396 (s),1 603 (vs),1 566 (vs),1 531 (vs),1 516 (s),1 427 (vs),1 393 (vs),1 344 (vs),1 271 (s),1 223 (s),1 084 (s),845 (vs),793 (m),727 (vs),637 (w),511 (w),457 (w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.22 mm × 0.18 mm × 0.16 mm 的单晶,使用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 294(2) K 下用 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),以 $\psi\sim\omega$ 扫描方式在 $1.62^\circ\leq\theta\leq25.02^\circ$ 范围内共收集 9 652 个衍射点,其中 6 502 个($R_{\text{int}}=0.017\ 6$)独立衍射点,5 585 个 $I>2\sigma(I)$ 的可观察衍射点用于结构分析和结构修正。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正,晶体结构采用 SHELXLS-97 程序由直接法和差值 Fourier 合成解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序,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对结构进行全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子 $R=0.040\ 2$, $wR=0.125\ 5$; $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.081\ 0P)^2+0.853\ 9P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.002$; $S=1.127$; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=946\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-393\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:649413。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	C ₃₈ H ₂₈ CdN ₆ O ₁₀	$\gamma / (^\circ)$	100.788(4)
Formula weight	841.06	V / nm^3	1.857 4(7)
Color	Red	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.504
Size / mm	0.22 × 0.18 × 0.16	Z	2
θ range for data collection / (°)	1.62 to 25.02	$F(000)$	852
Crystal system	Triclinic	$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.654
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	9 652
a / nm	1.084 8(2)	Independent reflections (R_{int})	6 502 (0.017 6)
b / nm	1.383 1(3)	Final Goof	1.119
c / nm	1.457 0(3)	$R_1, wR_2 [(I>2\sigma(I))]$	0.040 2, 0.125 5
$\alpha / (^\circ)$	115.580(3)	R_1, wR_2 (all data)	0.049 0, 0.132 9
$\beta / (^\circ)$	99.813(4)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	946, -393

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明,配合物在 3 396 cm⁻¹ 处出现了 1 个宽的吸收峰,它是 H₂O 中 OH 的特征吸收峰。配合物在 1 603 cm⁻¹ 处出现羧基的反对称振动特征吸收峰,在 1 531 和 1 393 cm⁻¹ 处出现了羧基的对称振动特征吸收峰,与自由配体间硝基苯甲酸羧基的特

征吸收峰 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 分别为 1 694、1 355 cm⁻¹] 相比,发生了明显的移动,表明间硝基苯甲酸的羧基与镉(II)发生了配位。其中 $\Delta\nu(\Delta\nu=\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-))$ 分别为 72、210 cm⁻¹,前者少于 100 cm⁻¹,表明配位羧基与镉(II)发生了双齿螯合配位;后者大于 200 cm⁻¹,表明配位羧基与镉(II)发生了单齿配位。配合物中邻菲咯啉的特征吸收峰从 1 421、853 和 739 cm⁻¹ 附近分别移动到了 1 427、845 和 727 cm⁻¹,

说明邻菲咯啉的氮原子与镉(II)发生了配位^[12]。以上分析与晶体测试结果是一致的。

2.2 晶体结构描述

配合物分子结构见图 1, 晶胞堆积见图 2, 配合物的主要键长和键角列于表 2, 配合物的氢键键长和键角列于表 3。

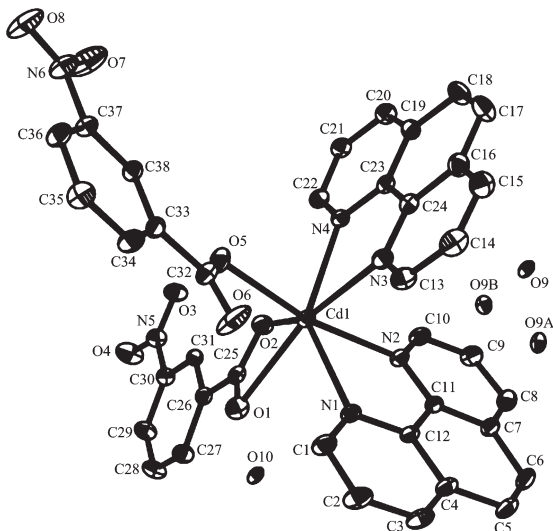


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

由图 1 可见, 整个分子由 1 个镉(II)离子、2 个邻菲咯啉分子、2 个间硝基苯甲酸根及 2 个水分子所

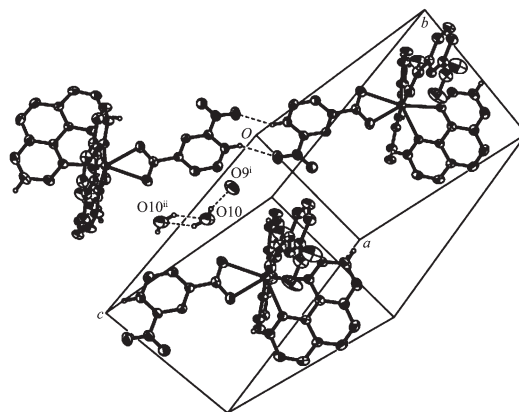


图 2 标题配合物的堆积图

Fig.2 Packing diagram of the title complex in a cell

组成。分子中的 2 个水分子没有参与配位, 而是以游离形式存在于配合物中, 起氢键连接作用; 且其中的 1 个结晶水分子的 O(9)原子出现了无序现象, 在结构解析中该水分子的 2 个氢原子没有找到。配位原子主要来自 2 个邻菲咯啉的 4 个氮原子及 2 个间硝基苯甲酸根的 3 个氧原子, 形成七配位的五角双锥结构, 其中 O(1)、O(2)、N(1)、N(3)、N(4)处于赤道平面, O(5)和 N(2)处于轴向位置。处于赤道位置的配位原子与镉(II)离子之间的键角 O(1)-Cd(1)-O(2)、O(2)-Cd(1)-N(4)、N(4)-Cd(1)-N(3)、N(3)-Cd(1)-N(1) 和 N(1)-

表 2 配合物的主要键长和键角

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

Cd(1)-O(5)	0.226 4(3)	Cd(1)-O(2)	0.235 4(3)	Cd(1)-N(1)	0.241 0(3)
Cd(1)-N(2)	0.243 8(3)	Cd(1)-N(4)	0.246 1(3)	Cd(1)-N(3)	0.246 6(4)
Cd(1)-O(1)	0.261 1(4)	O(1)-C(25)	0.124 3(5)	O(2)-C(25)	0.124 5(5)
O(5)-C(32)	0.124 3(6)	O(6)-C(32)	0.122 5(7)	O(8)-N(6)	0.120 8(6)
O(5)-Cd(1)-O(2)	91.23(12)	O(5)-Cd(1)-N(1)	123.60(13)	O(2)-Cd(1)-N(1)	122.77(12)
O(5)-Cd(1)-N(2)	167.24(13)	O(2)-Cd(1)-N(2)	84.50(12)	N(1)-Cd(1)-N(2)	68.35(11)
O(5)-Cd(1)-N(4)	84.08(13)	O(2)-Cd(1)-N(4)	79.82(11)	N(1)-Cd(1)-N(4)	139.93(12)
N(2)-Cd(1)-N(4)	83.33(11)	O(5)-Cd(1)-N(3)	91.11(12)	O(2)-Cd(1)-N(3)	147.08(12)
N(1)-Cd(1)-N(3)	82.07(12)	N(2)-Cd(1)-N(3)	86.07(12)	N(4)-Cd(1)-N(3)	67.79(11)
O(5)-Cd(1)-O(1)	94.45(12)	O(2)-Cd(1)-O(1)	51.97(11)	N(1)-Cd(1)-O(1)	78.95(11)
N(2)-Cd(1)-O(1)	92.38(12)	N(4)-Cd(1)-O(1)	131.76(10)	N(3)-Cd(1)-O(1)	160.12(11)

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H...A	D-H / nm	H-A / nm	D...A / nm	∠DHA / (°)
O(10)-H(10A)...O(9) ⁱ	0.086	0.195	0.276 6(16)	157
O(10)-H(10B)...O(10) ⁱⁱ	0.087	0.229	0.285 8(9)	123

ⁱ -x, 1-y, 1-z; ⁱⁱ -x, -y, 1-z.

Cd(1)-O(1)分别为 51.97(11)°、79.82(11)°、67.79(11)°、82.07(2)°和 78.95(11)°,均偏离 72°,这些键角之和为 360.6°,十分接近 360°,表明 O(1)、O(2)、N(1)、N(3)、N(4)和 Cd(1)共面性较好;其平面方程为: $-5.0911x + 12.2738y + 2.4458z = 3.1921$, O(1)、O(2)、N(1)、N(3)、N(4)和 Cd(1)到平面的距离分别为: -0.03391 、 0.01642 、 0.03447 、 -0.03020 、 0.01321 、 -0.03082 nm, O(5)和 N(2)到平面的距离分别为: -0.24620 、 0.21131 nm。处于轴向位置的 O(5)与赤道平面的原子之间的键角分别是: O(5)-Cd(1)-O(2) 91.23(12)°、O(5)-Cd(1)-O(1) 94.45(12)°、O(5)-Cd(1)-N(3) 91.11(12)°、O(5)-Cd(1)-N(4) 84.08(13)°、O(5)-Cd(1)-N(1) 123.60(13)°,前 4 个接近于 90°,而后 1 个偏离 90°较多,说明 O(5)不处于赤道平面的中心轴上;处于轴向位置的氮、氧原子与镉(II)离子之间的键角为 O(5)-Cd(1)-N(2) 167.24(13)°,偏离了直线角 180°。此外,邻菲咯啉的氮原子与镉离子之间的平均键长为[Cd(1)-N(1)=0.2410 nm、Cd(1)-N(2)=0.2438 nm、Cd(1)-N(3)=0.2466 nm、Cd(1)-N(4)=0.2461 nm] 0.2444 nm,接近于同类其他配合物 Cd(phen)₂(mal)[Cd-N 平均键长为 0.2365 nm]^[13]和[Cd₂(phen)₄(bmal)₂·3H₂O][Cd-N 平均键长为 0.2450 nm]^[14]的 Cd-N 平均键长。以上分析可知,标题配合物的中心镉(II)离子处于畸变程度较大的五角双锥配位环境中。配位羧基中碳、氧原子之间的键长也有一定的差异: C(25)-O(1)=0.1243 nm、C(25)-O(2)=0.1245 nm,其 $\Delta=0.0002$ nm,小于 0.0003 nm,表明配体间硝基苯甲酸脱去羧基氢后以双齿螯合形式与镉离子配位;而 C(32)-O(5)=0.1243(6)nm、C(32)-O(6)=0.1225(7) nm,其键长之差为 0.0018,大于 0.0003 nm,说明间硝基苯甲酸的羧基脱氢后以单齿形式与镉离子配位,这与晶体测试结果是一致的。

由表 3 及晶胞堆积图 2 可知,配合物中游离的水分子之间通过强氢键连接起来: O(10)-H(10A)···O(9)和 O(10)-H(10B)···O(10)键长分别为 0.2766(16)、0.2858(9) nm,键角分别为 157°、123°;邻菲咯啉与间硝基苯甲酸根之间还存在弱氢键作用: C(1)-H(1)···O(6)、C(14)-H(14)···O(6)和 C(22)-H(22)···O(2)键长分别为 0.3041(7)、0.3376(7)和 0.3055 nm,键角分别为 129°、155°和 124°;间硝基苯甲酸的碳原子与邻近分子的硝基氧原子也通过弱氢键作用连接在一起: C(29)-H(29)···O(4)键长为 0.315(8) nm,键角为 144°。丰富的氢键作用有利于配合物的稳定。

2.3 配合物的循环伏安(CV)

图 3 为标题配合物的循环伏安图。采用三电极体系,玻碳电极为工作电极、铂电极为辅助电极、SCE 为参比电极,以甲醇和水为溶剂,配合物的浓度为 1.0×10^{-6} mol·L⁻¹,于 pH=4.74 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中进行测定,从 0.600~-0.600 V 进行扫描,扫描速度为 100 mV·s⁻¹。从循环图形来看,仅有一对氧化-还原峰对应于电对 Cd(II)/Cd(0)的电子转移,阴极峰和阳极峰的电位分别是 $E_{pc}=-0.443$ V 和 $E_{pa}=-0.070$ V, $E_{1/2}=-0.2565$ V,从 $\Delta E=0.373$ V 和 $i_{pc}/i_{pa}=4.55$ 可判别电解中电子转移是准可逆的。 $E_{1/2}=-0.2565$ V 大于 $\varphi^{\ominus}_{Cd(II)/Cd(0)}=-0.4026$ V,可初步判断形成标题配合物后 Cd(II)氧化性增强。

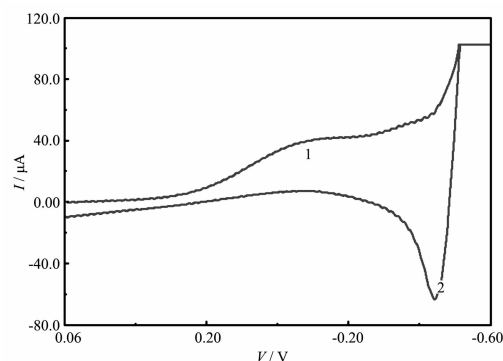


图 3 标题配合物的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of the title complex

参考文献:

- [1] GAO Shan(高山), GU Chang-Sheng(谷长生), ZHAO Hui(赵辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(12):1437~1440
- [2] Chang Kim Ju, Lough A J, Hyejeong J. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, **5**:616~620
- [3] WANG Jia-Rong(王家荣), ZHENG Wen-Gang(郑文刚), CHEN Xin-Zhi(陈新志). *Chinese J. Natural Gas Chemical Industry(Tianranqi Huagong)*, **1998**, **23**(4):33~35
- [4] CHEN Hong-Ji(陈宏基). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(5):705~708
- [5] Yin H D, Wang C H, Xing Q J. *Appl. Organomet. Chem.*, **2005**, **19**:402~405
- [6] Maroszo J, Stachova P, Vaskova Z, et al. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2006**, **62**:m109~m110
- [7] Smith G, Wermuth U D, Healy P C. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2004**, **60**:o1573~o1576
- [8] Sundberg M R, Klinga M, Uggla R. *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, **216**:57~60
- [9] Hundal G, Martinez-Ripoll M, Hundal M S, et al. *Acta Crys-*

- tallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun*, **1996**, **52**:786~790
- [10] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong (李昶红), GUO Dong-Cai (郭栋才), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(3):555~558
- [11] LI Wei(李 薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun (杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(1):101~105
- [12] Nakamota 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**.
- [13] SUN Ya-Guang(孙亚光), WEI De-Zhou(魏德洲), GAO En-Jun(高恩君), et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2004**, **62**(12):1569~1572
- [14] SUN Ya-Guang(孙亚光), GAO En-Jun(高恩君), WEI De-Zhou(魏德洲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(6):897~899