



一维链状镉(II)配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{PAC})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成、晶体结构及热稳定性研究

孔丽丽 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: 镉配合聚合物; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.24*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)04-0661-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of 1D Chain Coordination Polymer $\{[\text{Cd}(\text{PAC})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ Constructed by Phenyl Acetate Ligand

KONG Li-Li GAO Shan* HUO Li-Hua ZHAO Hui

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

Abstract: A novel one-dimensional coordination polymer, $\{[\text{Cd}(\text{PAC})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (HPAc=phenyl acetic acid, 4,4'-bipy=4,4'-bipyridine) was synthesized and characterized by element analysis, IR, TG and X-ray single diffraction crystal structure determination. It crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ with $a=2.088\ 5\ (4)\ \text{nm}$, $b=0.839\ 05(17)\ \text{nm}$, $c=1.683\ 5(3)\ \text{nm}$, $\beta=105.45(3)^\circ$ and $V=2.843\ 5(10)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $M_r=628.94$, $F(000)=1\ 288$, $\mu=0.820\ \text{mm}^{-1}$, $R=0.019\ 9$, $wR=0.056\ 5$. Each cadmium(II) atom is seven-coordinated by four oxygen atoms from two different phenyl acetate groups and two nitrogen atoms from two 4,4'-pyridine ligands and one water molecule, forming a distorted pentagonal bipyramid coordination geometry. Adjacent cadmium(II) atoms are bridged by 4,4'-pyridine ligand, constructing a infinite chain along the diagonal direction of ac plane. The Cd...Cd separation within the polymer is $1.164\ 6(4)\ \text{nm}$. The three-dimensional supramolecular structures of the title complexes are constructed by hydrogen bonding interactions and $\pi\text{-}\pi$ stacking interactions between the benzene rings of HPAc and 4,4'-bipy. CCDC: 616697.

Key words: cadmium(II) coordination polymer; synthesis; crystal structure

有机芳香羧酸配体建构的超分子配合物因其多样性的拓扑结构和在功能材料方面的潜在应用,引起化学工作者的浓厚兴趣,成为一个热门的研究领域^[1-3]。目前,该类配合物的研究主要集中在如对苯二甲酸、均苯三甲酸等多齿芳香羧酸刚性配体体系^[4-7]。苯乙酸是一类柔性的有机多羧酸配体,不仅可用于高性能工程塑料、荧光增白剂、燃料、液晶材

料和有机精细化工等领域,还在医药方面有重要应用^[8]。迄今为止,以苯乙酸为配体构筑的配位聚合物的结构研究仅有几例报道^[9-11]。因此,为了进一步探究苯乙酸的配位模式及其在构筑配位聚合物中所起的作用,本文以苯乙酸为配体,通过和 4,4'-联吡啶、硝酸镉反应,在水热条件下合成出了一个新的一维链状镉(II)配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{PAC})_2(4,4'\text{-bipy})$

收稿日期:2007-09-10。收修改稿日期:2008-01-22。

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:孔丽丽,女,26岁,硕士研究生;研究方向:功能无机聚合物材料的分子设计。

(H₂O)]·4H₂O]_n (HPAc=phenyl acetic acid, 4,4'-bipy=4,4'-bipyridine), 在该配合物中苯乙酸以双齿螯合的配位方式与镉(II)离子键合有别于已报道的配合物^[11]。同时对其结构和热稳定性进行了元素分析、红外、X-射线单晶衍射及热重分析。

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 N₂ 气氛, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。所使用试剂的纯度均为分析纯。

1.2 标题配合物的合成

将 1 mmol 的苯乙酸、NaOH 和 0.5 mmol 的 Cd(NO₃)₂·4H₂O 溶于水中, 然后称取 0.5 mmol 的 4,4'-联吡啶溶于水醇液(V/V=1:1)并加入到上述溶液体系中。搅拌 30 min, 装入 50 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 于 120 °C 晶化 120 h, 取出自然冷却致室温, 得无色柱状晶体。化学式为 C₂₆H₃₂N₂O₉Cd, 元素分析结果[实验值(计算值)%]: C 49.68(49.65), H 5.12(5.13), N 4.41(4.45)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.38 mm × 0.25 mm × 0.21 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 Kα 射线(λ=0.071 073 nm)。以 ω 扫描方式在 3.03° ≤ θ ≤ 27.48° 范围内共收集 13 468 个衍射数据, 其中独立衍射数据 3 243 个(R_{int}=0.013 5), I>2σ(I)的可观测衍射数据 3 068 个。全

部衍射数据经 Lp 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。水上的氢原子由差值 Fourier 合成法得到, 其他氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子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。计算工作用 SHELX-97^[12]程序完成。

配合物晶体属单斜晶系, C2/c 空间群, 晶胞参数 a=2.088 5(4) nm, b=0.839 05(17) nm, c=1.683 5(3) nm, β=105.45(3)°。并有 V=2.843 5(10) nm³, Z=4, M_r=628.94, D_c=1.469 Mg·m⁻³, μ=0.820 mm⁻¹, F(000)=1 288, R=0.019 9, wR=0.056 5, w=1/[σ(F_o)+(0.038 3P)+1.238 2P], P=(F_o+2F_c)/3, GOF=1.051, (Δ/σ)=0.001, 最后的残峰为 Δρ_{max}=346 e·nm⁻³ 和 Δρ_{min}=−212 e·nm⁻³。

CCDC: 616697。

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(400~4 000 cm⁻¹)。游离的苯乙酸配体在 1 703 cm⁻¹ 处的羧基 C=O 伸缩振动峰, 在形成配合物后消失, 说明羧基参与了配位。在配合物中, 1 563 和 1 381 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, 且 Δν(CO₂⁻) 小于 200 cm⁻¹, 表明配体中的羧基与镉原子为双齿螯合配位^[13]。在 3 391 cm⁻¹ 附近的宽吸收峰表明该配合物中含有水分子且存在着氢键。这些 IR 分析结果与其单晶结构测定的结果一致。

2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角数据列于表 1, 氢键数据列于表 2, 其一维链状图见图 1。从图中可以看出, 该配合物的不对称单元由中性化合物[Cd_{0.5}(μ-4,4'-bipy)_{0.5}(PAC)(H₂O)_{0.5}]和 2 个结晶水分子组成, 其中 Cd1 原子和 O1w 原子处在反演中心, 结晶水分

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)-N(1)	0.229 50(15)	Cd(1)-O(2)	0.244 49(14)	Cd(1)-O(1)	0.239 53(15)
Cd(1)-O(1w)	0.240 45(19)				
N(1)i-Cd(1)-N(1)	172.13(7)	N(1)-Cd(1)-O(2)	92.09(5)	N(1)-Cd(1)-O(1)	89.48(6)
O(1)-Cd(1)-O(2)	53.61(5)	N(1)-Cd(1)-O(1) ⁱ	89.51(6)	O(1w)-Cd(1)-O(2)	136.24(3)
O(1)-Cd(1)-O(1) ⁱ	165.28(7)	N(1)-Cd(1)-O(2) ⁱ	93.59(5)	N(1)-Cd(1)-O(1w)	86.07(3)
O(1)-Cd(1)-O(2) ⁱ	141.12(5)	O(1)-Cd(1)-O(1w)	82.64(3)	O(2)-Cd(1)-O(2) ⁱ	87.53(7)

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

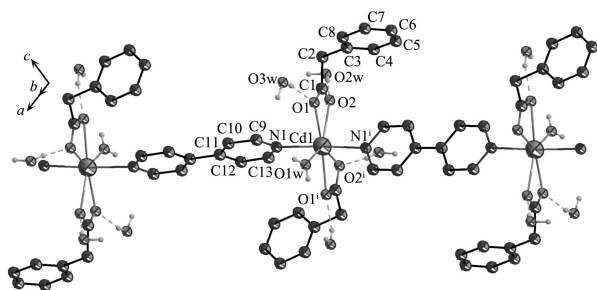
表2 氢键的键长和键角

Table 2 Hydrogen bond lengths and angles for the complex

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
O(1W)-H(1W1)···O(2w) ⁱⁱⁱ	0.083 3(10)	0.200 1(11)	0.281 8(2)	166(2)
O(2W)-H(2W1)···O(2)	0.084 4(10)	0.196 7(12)	0.280 4(2)	171(3)
O(2W)-H(2W2)···O(3w) ^{iv}	0.085(3)	0.215(2)	0.290 6(3)	148(3)
O(3W)-H(3W1)···O(1)	0.084 5(10)	0.190 1(15)	0.272 1(2)	163(4)
O(3W)-H(3W2)···O(2w) ⁱⁱⁱ	0.084(3)	0.204(3)	0.285 0(3)	163(3)

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

子 O2w、O3w 分别与羧基的 O2 和 O1 原子形成了分子内氢键 (O2w-H2w1···O2 和 O3w-H3w1···O1), 其键长和键角分别为 0.280 4(2) nm 和 171(3)°, 0.272 1(2) nm 和 163(4)°, 这种分子内氢键增强了标题配合物晶体的稳定性。2 个不同 PAc 配体中的 4 个羧基氧原子, 4,4'-联吡啶中的 2 个 N 原子和 1 个配位水分子与镉原子配位, 且形成了七配位扭曲的五角双锥构型, 其中 O1、O2、O1ⁱ、O2ⁱ (Symmetry code: ⁱ -x+1, y, -z+3/2) 和 O1w 共同组成赤道平面, 其平面偏差为 0.001 43(5) nm, 而另 2 个 4,4'-联吡啶中的 N1 和 N1ⁱ 原子则处在轴向位置, N1-Cd1-N1ⁱ 键角为 172.13(7)°, Cd-N 的键长为 0.229 50(15) nm。Cd-O1w 键长 0.240 45(19) nm 处于 Cd-O(COO⁻) 的键长 0.239 53(15)~0.244 49(14) nm 范围内。配体 PAc 中的羧基氧原子以双齿螯合形式与 Cd(II) 配位, 而每个 4,4'-联吡啶充当桥配体连接相邻的 2 个镉原子, 使得标题配合物沿 *ac* 面对角线方向形成了一维线形链状结构, 且相邻 Cd···Cd 原子间距离为 1.164 6(4) nm。



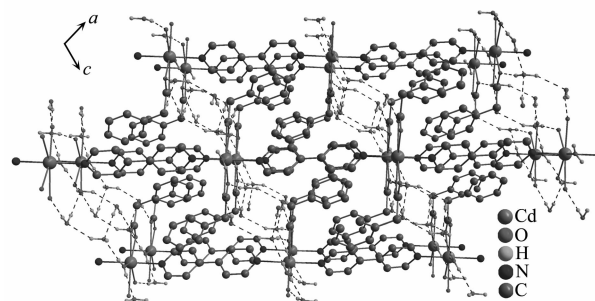
Symmetry code: ⁱ -x+1, y, -z+3/2

图1 配合物的一维链状图

Fig.1 One dimensional chain diagram of the complex

配合物的晶胞堆积图如图 2 所示。配位水分子 O1w、结晶水分子 O2w 和 O3w 与苯乙酸上的 O1、O2 原子之间形成的分子间氢键 O1w-H1w1···O2wⁱⁱⁱ、O2w-H2w1···O2、O3w-H3w1···O1 和 O3w-H3w2···O2wⁱⁱⁱ (Symmetry code: ⁱⁱⁱ x, y+1, z, 键长: 0.272 1(2)~0.285 0(3) nm, 键角: 163(3)°~171(3)°), 使得配合物沿

ac 平面建构成层状结构, 层与层之间又通过结晶水分子 O2w 与 O3w 形成的分子间氢键 O2w-H2w2···O3w^{iv} (Symmetry code: ^{iv} -x+1, -y+1, -z+2, 键长: 0.290 6(3) nm, 键角: 148(3)°) 进一步连接成三维超分子网络结构。此外, 在 *ac* 平面内, 相邻的苯乙酸和吡啶环之间存在着的 π - π 堆积作用 (质心距离=0.376 3(4) nm) 增加了标题配合物的稳定性。



Symmetry code: ⁱⁱ -x+3/2, -y+3/2, -z+2; ⁱⁱⁱ x, y+1, z; ^{iv} -x+1, -y+1, -z+2

图2 配合物沿 *b* 方向的晶胞堆积图Fig.2 Packing of the complex in unit cell along *b* axis

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 2 次失重过程。由失重百分率推测, 配合物在 26~126 °C 之间失去的是 1 个水分子 (实验值 3.33%, 理论值 2.87%)。在 174~601

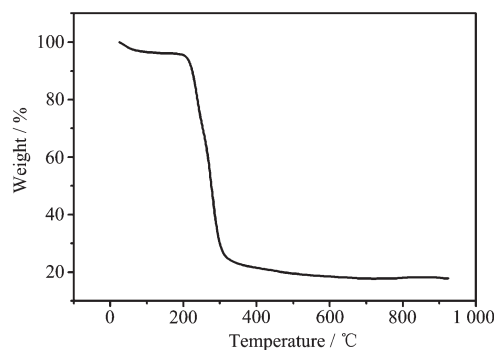


图3 配合物的热失重曲线

Fig.3 TG curve of the complex

℃之间累计质量损失为 77.53%, 对应于配合物同时失去 4 个水分子, 2 个双齿配位的苯乙酸配体和 1 个 4,4'-联吡啶 (理论值 68.12%)。最后稳定在约 19.78%, 残余物为 CdO (理论值 20.42%)。上述热分析结果表明该标题配合物的一维链状结构在 126℃前是稳定存在的。

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. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(7):853~855
- [3] Gao S, Liu J W, Huo L H, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, **8**:361~364
- [4] MaCann M, Devereux M, Cardin C, et al. *Polyhedron.*, **1994**, **13**:221~226
- [5] Braun M E, Steffek C D, Kim J, et al. *Chem. Commun.*, **2001**: 2532~2533
- [6] Zhang L P, Wan Y H, Jin L P. *Polyhedron.*, **2003**, **22**:981~987
- [7] Christopher W, Timothy C, Anita C, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, **23**:4395~4401
- [8] LI De-Peng(李德鹏), YAN Mao-Wen(闫茂文), LIU Fei(刘非). *Journal of Chemical Industry & Engineering*, **1998**, **19**: 42~43
- [9] Brechin E K, Graham A, Parkin A, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:3242~3252
- [10] Hulme C E, Watkinson M, Haynes M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**:1805~1814
- [11] Zhang X L, Ng S W. *Acta Cryst.*, **2005**, **E61**:m1498~m1500
- [12] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [13] SUN Wei-Yin(孙为银). *Coordination Chemistry(配位化学)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.50