

配位化合物[Cd(hca)₂(H₂O)₃](H₂O)₂, [Cu(hca)₂(phen)]的合成与表征

茅嘉原 方红新 徐庆锋 周秋璇 路建美* 张勇

(江苏省有机合成重点实验室, 苏州大学化学化工学院, 苏州 215123)

摘要: 配合物**1**由醋酸镉和NaHca(对羟基肉桂酸钠)在水溶液中反应得到,配合物**2**由醋酸铜,Hhca和phen在水和乙醇混合溶液中反应得到。配合物**1**属正交晶系,*Pbcn*空间群。配合物**2**属单斜晶系,*C2/c*空间群。配合物**1**和**2**中配体中的羧酸根与金属离子都是螯合配位的,末端羟基没有参与配位。配合物**1**和**2**的结构中都包含了丰富的氢键。通过氢键作用,配合物**1**形成了三维网状超分子结构,配合物**2**形成了二维层状超分子结构。

关键词: 铜(II); 镉(II); 晶体结构; 对羟基肉桂酸; 氢键

中图分类号: O614.24² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)07-1046-05

Synthesis and Structural Characterization of Complexes [Cd(hca)₂(H₂O)₃]·2H₂O and [Cu(hca)₂(phen)]

MAO Jia-Yuan FANG Hong-Xin XU Qing-Feng ZHOU Qiu-Xuan LU Jian-Mei* ZHANG Yong

(Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215123)

Abstract: Complex **1** [Cd(hca)₂(H₂O)₃] was obtained by the reaction of CdCl₂·2H₂O, NaOH and 4-hydroxycinnamic acid(Hhca) and complex **2** [Cu(hca)₂(phen)] was obtained by the reaction of Cu(Ac)₂·H₂O, 4-hydroxycinnamic acid and 1,10-phenanthroline. The crystal structure reveals that complex **1** is of orthorhombic, space group *Pbcn* with $a=2.629\ 7(4)\ \text{nm}$, $b=1.095\ 76(17)\ \text{nm}$, $c=0.732\ 16(11)\ \text{nm}$, $V=2.109\ 7(6)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $\mu=1.092\ \text{mm}^{-1}$, $D_c=1.665\ \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $F(000)=1\ 072$ and the complex **2** is of monoclinic, space group *C2/c* with $a=2.420\ 5(5)\ \text{nm}$, $b=1.006\ 1(2)\ \text{nm}$, $c=0.732\ 2(11)\ \text{nm}$, $\beta=109.55^\circ$, $V=2.530\ 8(9)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $\mu=0.912\ \text{mm}^{-1}$, $D_c=1.496\ \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $F(000)=1\ 172$. Both complexes are mononuclear but hydrogen bonds enrich the structural construction. By the linkage of hydrogen bonds, complex **1** shows a 3D supramolecular network and complex **2** shows a 2D supramolecular network. CCDC: 654419, **1**; 654420, **2**.

Key words: Cd(II); Cu(II); crystal structure; 4-hydroxycinnamic acid; hydrogen bond

通过自组装技术合成具有光,电,磁,催化等各种性能的金属-有机超分子聚合物是当今的热点研究领域之一^[1-4]。含羧酸构筑块的金属配位聚合物或超分子化合物常具有特殊的结构,且在催化、分离、气体存储、光学性能等方面展示出广阔的应用前

景^[5-9],因而近年来备受关注,这方面的报道已有不少。本文所选用的配体,对羟基肉桂酸(Hhca)作为羧酸构筑块是较少报道的。Hhca分子中既含有羧基,又含有羟基,同时配体中的双键的存在增加了配体的共轭程度,可成为一类潜在的多功能的羧酸配

收稿日期: 2008-01-14。收修改稿日期: 2008-04-20。

国家自然科学基金资助项目(No.20571054 和 20476066),江苏省自然科学基金资助项目(No.BK2005031),江苏省高技术研究项目(No.BG2005021)。

*通讯联系人。E-mail:lujm@suda.edu.cn; Tel/Fax:+8651265880367

第一作者:茅嘉原,男,26岁,硕士研究生;研究方向:功能高分子。

体。由于羧基配位模式具有多样性,羟基的存在可以形成氢键,有利于配合物空间结构多样性的形成^[10-17]。我们课题组利用该配体与醋酸镍,醋酸铅等合成了一些新配合物,并研究了它们的光学性能^[18,19]。在此基础上,我们又选择了Cd(II)与Cu(II)等金属离子,通过与Hhca组装,希望得到结构新颖、性能特殊的新超分子化合物。这里,我们主要报道2个新配合物[Cd(hca)₂(H₂O)₃]·2H₂O(1),[Cu(hca)₂(phen)](2)的合成、晶体结构及其热稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所有试剂均为分析纯。C,H,N含量用EA1110-CHNS元素分析仪分析。红外光谱(400~4 000 cm⁻¹)采用KBr压片后在MagNa-550 FTIR红外光谱上测得。晶体结构测定在Mercury CCD单晶衍射仪上完成。热重是利用Universal V3.7A TA热重分析仪测得(在氮气保护下升温速率10 °C·min⁻¹)。

1.2 配合物的合成

将CdCl₂·2.5H₂O(0.1 mmol,22.8 mg)溶解在5 mL水中,对羟基肉桂酸钠(0.2 mmol,37.2 mg)溶解在5 mL水中,在室温下混合搅拌15 min,过滤沉淀。母液静置后6 h后得到无色条状晶体26.4 mg,产率约50%。

配合物1的化学式为CdC₁₈H₂₄O₁₁,元素分析结果(%,括号内为理论值):C 40.84(40.88),H 4.51(4.54)。IR(KBr)(cm⁻¹):3 419(s),1 605(s),1 542(s),1 417(s),1 242(m),972(m),872(m),617(m),764(w),726(w),540(w)。

将Cu(Ac)₂·H₂O(0.1 mmol,20.0 mg),对羟基肉桂

酸(0.2 mmol,32.8 mg),邻菲咯啉(0.1 mmol,20.0 mg)溶解在20 mL水和乙醇1:1的溶液中,在80 °C条件下搅拌反应3 h,过滤。母液静置24 h后得到蓝色块状晶体40.0 mg,产率约70%。

配合物2的化学式为CuC₃₀H₂₂O₆N₂,元素分析结果(%,括号内为理论值):C 63.38(63.21),H 3.92(3.86),N 4.16(4.21)。

IR(KBr)(cm⁻¹):3 063(s),1 636(s),1 608(s),1 505(s),1 419(s),1 258(m),1 165(m),980(m),825(m),733(m),1 104(w),648(w),540(w)。

1.3 晶体结构的测定

所选配合物[Cd(hca)₂(H₂O)₃]·2(H₂O)(1)晶体的尺寸为0.34 mm×0.32 mm×0.19 mm,配合物Cu(hca)₂(phen)(2)晶体的尺寸为0.40 mm×0.14 mm×0.07 mm,测试温度为193(2) K。使用Mercury CCD型单晶衍射仪,用经石墨单色器单色化的Mo K α 射线($\lambda=0.071\text{070 nm}$)以 ω 扫描方式,配合物1在3.10°≤θ≤25.34°范围内共收集18 542个衍射,其中1 931个独立衍射($R_{\text{int}}=0.0283$),1 857个 $I>2\sigma(I)$ 的可观察衍射。配合物2在3.15°≤θ≤25.35°范围内共收集12 080个衍射,其中2 316个独立衍射($R_{\text{int}}=0.0283$),2 138个 $I>2\sigma(I)$ 的可观察衍射。所得数据经Lp因子及经验吸收校正。晶体结构采用直接法解出。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。配合物的结构解析使用SHELX-97程序完成。配合物CdC₁₈H₂₄O₁₁和CuC₃₀H₂₂O₆N₂的晶体数据列于表1,配合物1的主要键长、键角列于表2,配合物2的主要键长、键角列于表3。

CCDC:654419,1;654420,2。

表1 标题化合物的晶体数据

Table 1 Crystallographic data of the title compounds

Formula	CdC ₁₈ H ₂₄ O ₁₁	CuC ₃₀ H ₂₂ O ₆ N ₂
Formula weight	528.77	570.04
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Spacegroup	Pbcn	C2/c
a / nm	2.629 7(4)	2.420 5(5)
b / nm	1.095 76(17)	1.006 1(2)
c / nm	0.732 16(11)	1.102 8(3)
β / (°)		109.551(4)
Volume / nm ³	2.109 7(6)	2.530 8(9)
Z	4	4
Calculated density / (Mg·m ⁻³)	1.665	1.496
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.092	0.912

续表1

$F(000)$	1072	1172
Crystal size / mm	$0.34 \times 0.32 \times 0.19$	$0.40 \times 0.14 \times 0.07$
θ for data collection / ($^\circ$)	3.10 to 25.34	3.15 to 25.35
Reflections collected / unique	18 542 / 1 931 ($R_{\text{int}}=0.0283$)	12 080 / 2 316 ($R_{\text{int}}=0.0426$)
Parameters	159	179
Goodness-of-fit on F^2	1.141	1.144
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.029\ 9$, $wR_2=0.059\ 3$	$R_1=0.039\ 7$, $wR_2=0.081\ 6$
R indices (all data)	$R_1=0.031\ 9$, $wR_2=0.060\ 0$	$R_1=0.044\ 8$, $wR_2=0.083\ 7$
Largest diff. peak and hole / ($e \cdot nm^{-3}$)	308 and -412	386 and -302

表2 配合物1的主要键长和键角

Table 2 Bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for compound 1

Cd(1)-O(1)	0.235 15(2)	Cd(1)-O(2)	0.243 34(2)	Cd(1)-O(4)	0.227 7(2)
Cd(1)-O(5)	0.234 0(3)				
O(4)-Cd(1)-O(4) ^{#1}	171.46(1)	O(1) ^{#1} -Cd(1)-O(2)	144.64(6)	O(4)-Cd(1)-O(5)	94.27(5)
O(1)-Cd(1)-O(2)	54.80(6)	O(4) ^{#1} -Cd(1)-O(5)	94.27(5)	O(4)-Cd(1)-O(2) ^{#1}	84.14(7)
O(4)-Cd(1)-O(1) ^{#1}	84.55(8)	O(4) ^{#1} -Cd(1)-O(2) ^{#1}	89.81(7)	O(4) ^{#1} -Cd(1)-O(1) ^{#1}	96.90(8)
O(5)-Cd(1)-O(2) ^{#1}	135.04(4)	O(5)-Cd(1)-O(1) ^{#1}	80.27(4)	O(1) ^{#1} -Cd(1)-O(2) ^{#1}	54.80(6)
O(4)-Cd(1)-O(1)	96.90(8)	O(1)-Cd(1)-O(2) ^{#1}	144.64(6)	O(4) ^{#1} -Cd(1)-O(1)	84.55(8)
O(2)-Cd(1)-O(2) ^{#1}	89.93(8)	O(5)-Cd(1)-O(1)	80.27(4)	O(1) ^{#1} -Cd(1)-O(1)	160.54(9)
O(4)-Cd(1)-O(2)	89.81(7)	O(4) ^{#1} -Cd(1)-O(2)	84.14(7)	O(5)-Cd(1)-O(2)	135.04(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+1, y, -z+1/2$.

表3 配合物2的主要键长和键角

Table 3 Bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for compound 2

Cu(1)-O(1)	0.195 71(16)	Cu(1)-N(1)	0.201 03(19)	Cu(1)-O(2)	0.251 8(17)
Cu(1)-O(1) ^{#1}	0.195 71(16)	Cu(1)-N(1) ^{#1}	0.201 03(19)		
O(1)-Cu(1)-O(1) ^{#1}	93.49(10)	O(1) ^{#1} -Cu(1)-N(1)	173.47(7)	O(1) ^{#1} -Cu(1)-N(1) ^{#1}	92.28(7)
O(1)-Cu(1)-N(1)	92.28(7)	O(1)-Cu(1)-N(1) ^{#1}	173.47(7)	N(1)-Cu(1)-N(1) ^{#1}	82.13(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+1, y, -z+1/2$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

配合物的红外光谱图中, 配合物1在1605, 1417 cm^{-1} 处的吸收峰, 配合物2在1608, 1419 cm^{-1} 处的吸收峰, 可分别归属为配合物中的 $\nu_{as(COO)}$ 和 $\nu_{s(COO)}$ 的振动峰, 其反对称与对称伸缩振动波数之差 $\Delta=188\ cm^{-1}$, 表明配合物中的羧基是采用螯合或双齿桥连的配位方式。配合物2在1104 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为C-N振动峰, 表明配体邻菲啰啉中的氮原子与金属Cu(II)发生配位。

2.2 晶体结构描述

2.2.1 $[Cd(hca)_2(H_2O)_3](H_2O)_2$ 配合物1的晶体结构

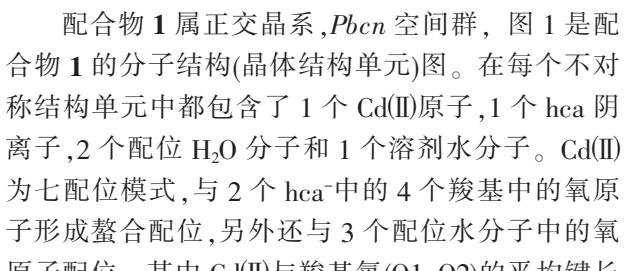


图1 配合物1的分子结构图(氢原子被省略)

Fig.1 Structure of complex 1 (hydrogen atoms were omitted)

为 0.239 2 nm, 键长与文献^[20]报道的 [Cd₃(bix)₃(SSA)₂(H₂O)]_n (H₃SSA=5-sulfosalicylic acid) 类似,Cd(II)与水分子中的氧(O4,O5)的键长分别为 0.227 7(2) 和 0.234 0(3) nm。有机配体 hca 中的末端羟基并未参与配位。溶剂水分子作为氢键的双给体与双受体与周围 4 个[Cd(hca)₂(H₂O)₃]单元以 O-H…O 氢键相连形成 O[Cd(hca)₂(H₂O)₃]₄ 构筑块:O6 与单元 1 配位水

分子中的 O4, 单元 2 的配位水中的 O5, 单元 3 中配位羧基中的 O2 及单元 4 中 hca 的末端羟基 O3 形成氢键。因此, 在氢键作用下[Cd(hca)₂(H₂O)₃]单元与晶胞中的溶剂水(O6)在空间形成了三维的超分子网状结构。除此以外, 配体 hca 末端羟基 O3 还与相邻单元参与配位的羧酸根形成氢键(O1-H…O3')。配合物 1 的氢键键长、键角列于表 4 中。

表 4 配合物 1 的氢键键长和键角

Table 4 Hydrogen bonds and bond angles for compound 1

D-H…A	d(D-H) / nm	d(H…A) / nm	d(D…A) / nm	∠(DHA) / (°)
O(6)-H(6B)…O(1) ^{#2}	0.082 1(1)	0.201 4(1)	0.283 0(3)	172(4)
O(6)-H(6A)…O(3) ^{#3}	0.082 1(1)	0.200 9(2)	0.278 2(3)	156(4)
O(5)-H(5A)…O(6) ^{#4}	0.081 6(1)	0.209 8(2)	0.289 0(3)	164(4)
O(4)-H(4B)…O(2) ^{#5}	0.082 1(1)	0.193 5(1)	0.275 3(3)	175(4)
O(4)-H(4A)…O(6)	0.081 8(1)	0.195 6(1)	0.277 3(3)	176(4)
O(3)-H(3)…O(1) ^{#6}	0.084	0.187	0.267 9(3)	161.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: -x+1, y, -z+1/2; #2: -x+1, y, -z+3/2; #3: x-1/2, y-1/2, -z+3/2;
#4: x, -y, z-1/2; #5: -x+1, -y+1, -z+1; #6: -x+3/2, -y+1/2, z+1/2.

2.2.2 [Cu(hca)₂phen]配合物 2 的晶体结构

配合物 2 的晶体属单斜晶系,C2/c 空间群。图 2 是配合物的结构单元图, 其中每个 Cu(II) 处于六配位模式, 与 2 个配体 Hhca 中的 4 个羧基中的氧原子形成螯合配位, 与 phen 中的 2 个氮原子配位, 这 6 个配位原子在 Cu(II) 离子周围形成了畸变的八面体构型, 近似菱格状构型。在赤道平面的 4 个角顶, 分别是 2 个羧基氧(O1)和 phen 中的 2 个氮原子, 键长分别为 0.1957 1(16) 和 0.2010 1(16) nm, 与文献报

道值接近, 而轴向位置是 2 个 hca 分子中另外的 2 个羧基氧, 键长为 0.251 8 nm, 远弱于平面上 2 个氧原子与 Cu(II) 的配位, 说明羧酸中的氧原子配位能力不同, 这可能与 phen 参与配位后位阻增大有关。

配体 Hhca 末端羟基(O3)虽未参与配位, 但羟基与相邻单元的羧酸中的 O2 具有较强的氢键作用。4 个相邻结构单元[Cu(Phen)(hca)₂]通过氢键形成栅格状构型, 这些栅格无限延伸形成二维层状超分子结构(如图 3 所示), 氢键键长、键角列于表 5。

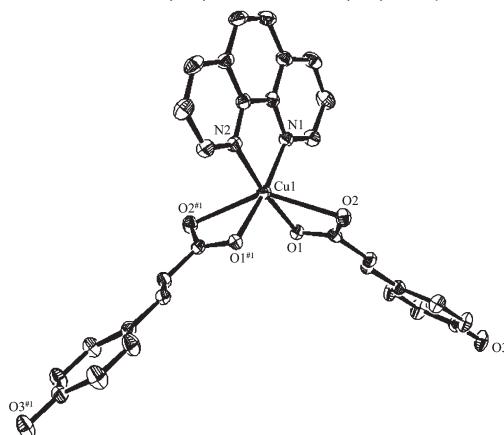


图 2 配合物 2 的分子结构(氢原子被省略)

Fig.2 Structure compound 2 (hydrogen atoms were omitted)

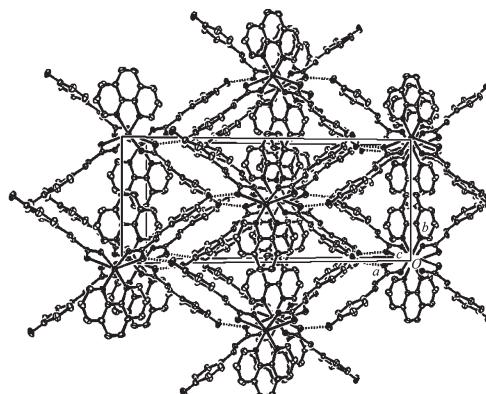


图 3 配合物 2 在晶胞中的堆积图(氢键被省略)

Fig.3 Packing of complex 2 in a cell (hydrogen atoms were omitted)

表 5 配合物 2 的氢键键长和键角

Table 5 Hydrogen bonds and bond angle for compound 2

D-H…A	d(D-H) / nm	d(H…A) / nm	d(D…A) / nm	∠(DHA) / (°)
O(3)-H(3)…O(2) ^{#1}	0.084	0.182	0.265 4(2)	168.7

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

2.3 配合物的热重分析

图4为配合物**1**的热分析曲线,从该曲线可以看出,配合物**1**从室温到700℃主要有2步失重,第一步在室温到150℃之间,质量损失为16.9%(计算值17.0%),对应于失去5个水分子。第二步在220~700℃之间,失重值为59.8%(计算值61.6%),对应于失去2个配体对羟基肉桂酸,最终残重为23.2%(计算值21.3%),残余物为CdO和少量碳。

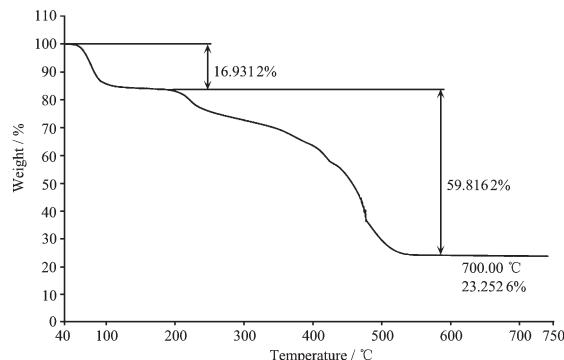


图4 配合物**1**的TGA曲线

Fig.4 Thermal analysis curves of complex **1**

图5为配合物**2**的热分析曲线,从该曲线可以看出,配合物**2**在180℃左右开始出现分解,应是配体Hhca和Phen的分解。一直加热到700℃,共失重90.2%(计算值90.5%)。最终残重为9.8%(计算值9.4%),残余物可能为Cu。

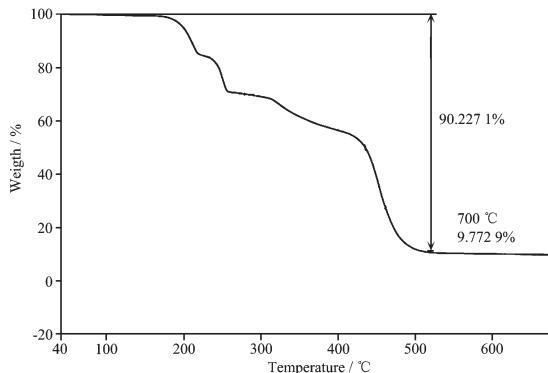


图5 配合物**2**的TGA曲线

Fig.5 Thermal analysis curves of complex **2**

3 结 论

本文主要报道了2个配合物[Cd(hca)₂(H₂O)₃]·2H₂O (**1**)和[Cu(hca)₂(phen)] (**2**)的合成、结构表征及热稳定性。晶体结构表明这2个化合物均为单核结构,配体Hhca中的羧酸根均为螯合配位,末端羟基都未参与配位。这2个配合物中的氢键非常丰富,由于氢键作用,配合物**1**形成三维网状超分子结

构,配合物**2**形成二维栅格状超分子结构。

参 考 文 献:

- [1] Liang Y C, Cao R, Su W P, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*:3304~3307
- [2] Takeda N, Umemoto K, Yamaguchi K, et al. *Nature*, **1999**, *398*:794~796
- [3] Olenyuk B, Whiteford J A, Stang P S, et al. *Nature*, **1999**: 796~799
- [4] Chen B, Eddaoudi M, Hyde S T, et al. *Science*, **2001**, *291*: 1021~1023
- [5] Doble D M, Benison C H, Blake A J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*:1915~1918
- [6] Lisowski J, Starynowicz P. *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*:1351~1355
- [7] Costes J P, Dahan F, Dupuis A, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*:3429~3433
- [8] Blake A J, Gould R O, Grant C M, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**:485~496
- [9] Brechin E K, Harris S O G, Parsons S P, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**:1665~1666
- [10] Akery C B, Beatty A M, Helfrich B A, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*:3240~3242
- [11] Prins L J, Jong F D, Timmeiman P, et al. *Nature*, **2000**, *408*: 181~184
- [12] Ram T, Feng X, Jagarlapudi A R P S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*:4432~4445
- [13] ZENG Xi-Rui(曾锡瑞), XIONG Ren-Geng(熊仁根), YOU Xiao-Zeng(游效曾), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2000**, *16*(4):641~646
- [14] WU Qian(吴倩), SONG Yu-Mei(宋玉梅), XIONG Ren-Geng(熊仁根), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, *20*(11):1375~1376
- [15] XIE Jing(谢静), CHEN Xuan(陈轩), LIU Guang-Xiang(刘光祥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, *23*(7):1295~1298
- [16] WU Gang(吴刚), WANG Xiao-Feng(王小峰), SUN Wei-Yin(孙为银), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, *22*(1):37~40
- [17] HE Jiang-Hua(何江华), YU Ji-Hong(于吉红), XU Ru-Ren(徐如人), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, *26*(5):797~780
- [18] ZHOU Qiu-Xuan(周秋璇), XU Qing-Feng(徐庆锋), LU Jian-Mei(路建美), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2006**, *11*:1392~1396
- [19] Xu Q F, Zhou Q X, Lu J M, et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**, *180*:207~212
- [20] Lu Z D, Wen L L, Ni Z P, et al. *Crystal Growth Design*, **2007**, *7*(2):268~274