

二聚体配合物 $[\text{Cd}(\text{3,5-Me}_2\text{PhCO}_2)_2(\text{phen})]_2$ 的合成、 晶体结构及热稳定性分析

许金生^{*1} 袁亚莉²

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

(² 南华大学化学化工学院, 衡阳 421001)

关键词: 七配位镉(II)配合物; 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(2008)10-1725-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of the Complex $[\text{Cd}(\text{3,5-Me}_2\text{PhCO}_2)_2(\text{phen})]_2$

XU Jin-Sheng^{*1} YUAN Ya-Li²

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

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanhua University, Hengyang, Hunan 421001)

Abstract: A Cd(II) seven-coordinate dimer $[\text{Cd}(\text{3,5-Me}_2\text{PhCO}_2)_2(\text{phen})]_2$ has been synthesized with 3,5-dimethylbenzoic acid and 1,10-phenanthroline. The crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The crystal belongs to monoclinic system, space group $C2/c$ with $a=2.939\ 8(6)$ nm, $b=1.032\ 9(2)$ nm, $c=2.106\ 6(4)$ nm, $\beta=125.423(3)^\circ$. The crystal structure shows that the cadmium ion is coordinated with five oxygen atoms and two nitrogen atoms, forming a distorted capped octahedral coordination geometry. There exist two types of coordinated 3,5-dimethylbenzoic carboxylic anions: the tridentate-chelating-bridging ones and the bidentate-chelating ones. The Cd(II)···Cd(II) distance is 0.395 7 nm. The result of TG analysis shows that the title complex was stable under 300.0 °C. CCDC: 694570.

Key words: seven-coordinate cadmium(II) complex; crystal structure; thermal stability

芳香羧酸配合物由于具有多样的拓扑结构, 并在许多领域里如材料、药物、分子电化学、生物化学及生物制药等领域中表现出潜在的应用价值, 近年来, 一直受到了化学家们的青睐^[1]。目前, 对这类配合物的研究主要集中在刚性多齿芳香羧酸配体体系^[2-7]。3,5-二甲基苯甲酸作为一种刚性的一元芳香羧酸配体, 也可以用于配合物的设计和构筑, 但目前所见报道不多^[8]。本文利用 3,5-二甲基苯甲酸和

邻菲咯啉为配体与过渡金属镉离子反应, 合成了一个新的二聚体配合物 $[\text{Cd}(\text{3,5-Me}_2\text{PhCO}_2)_2(\text{phen})]_2$, 测定了其晶体结构, 并分析了其热稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: 3,5-二甲基苯甲酸、邻菲咯啉为分析纯, 高氯酸镉(自制)。

收稿日期: 2008-04-28。收修改稿日期: 2008-06-24。

湖南省重点建设学科资助项目, 湖南省科技厅项目(No.2007SK4011)。

*通讯联系人。E-mail: jsh_xu@126.com

第一作者: 许金生, 男, 53 岁, 教授; 研究方向: 有机合成及功能配合物。

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,温度计未经校正,PRT-2 型热重分析仪(北京光学仪器厂)。

1.2 配合物的合成

将 2.5 mmol 3,5-二甲基苯甲酸溶于 95%乙醇溶剂中,水浴加热回流 2 h,调节溶液至 pH=7.0~7.5。往该溶液中加入 1.0 mmol 邻菲咯啉和 1.0 mmol 高氯酸镉,继续回流 4 h。趁热过滤,滤液于室温下培养晶体。数周后析出适合于 X 射线单晶结构分析的淡黄色晶体。元素分析按 $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{Cd}_2\text{N}_4\text{O}_8$,计算值(%):C 60.98,H 4.43,N 4.74;实测值(%):C 60.91,H 4.42,N 4.73。m.p.为 124.0~126.0 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 主要吸收峰(cm^{-1})为:1 668(vs),1 512(vs),1 456(vs),1 464(m),1 416(vs),1 396(vs),1 310(m),1 110(m),962(m),857(vs),783(s),729(vs),626(w),446(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.22 mm $\times$ 0.20 mm $\times$ 0.14 mm 的单晶,使用 Bruker SMART APEX 1000 CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 294(2) K 下用单色 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $1.70^{\circ}\leq\theta\leq 26.43^{\circ}$ 范围内共收集 14 543 个衍射点,其中 5 317 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.027\,6$)和 4 204 个可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$]用于结构分析和结构修正。全部数据经 Lp 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[9]由直接法解出,结构精修采用 SHELXL-97 程序^[9],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 $R_1=0.025\,5$, $wR_2=0.059\,6$; $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.032\,9P)^2+0.835\,2P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.003$; $S=1.044$; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=300\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-462\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:694570。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{Cd}_2\text{N}_4\text{O}_8$	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.506
Formula weight	1181.88	Z	4
Size / mm	$0.22 \times 0.20 \times 0.14$	$F(000)$	2 400
θ range for data collection / $^{\circ}$	1.70 to 26.43	$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.876
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	14 543
Space group	$C2/c$	Independent reflections (R_{int})	5 317 (0.027 6)
a / nm	2.939 8(6)	Final GooF	1.044
b / nm	1.032 9(2)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.025 5, 0.059 6
c / nm	2.106 6(4)	R_1, wR_2 (all data)	0.038 4, 0.065 3
$\beta / ^{\circ}$	125.423(3)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	300, -462
V / nm^3	5.212 9(19)		

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明:在 1 668 和 1 512 cm^{-1} 处出现了配体羧基的反对称和对称伸缩振动吸收峰, $\Delta\nu[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$ 为 156 cm^{-1} 大于 100 cm^{-1} ,而小于 200 cm^{-1} ,说明配体中的羧基以双齿桥联形式与镉(II)配位^[10]。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 和 739 cm^{-1} 附近移动到了 1 416、857 和 729 cm^{-1} ,说明邻菲咯啉的氮原子与 Cd(II)也发生了配位^[10]。以上分析与晶体测试结果是一致的。

2.2 配合物的晶体结构

配合物分子结构见图 1,配位多面体图见图 2,

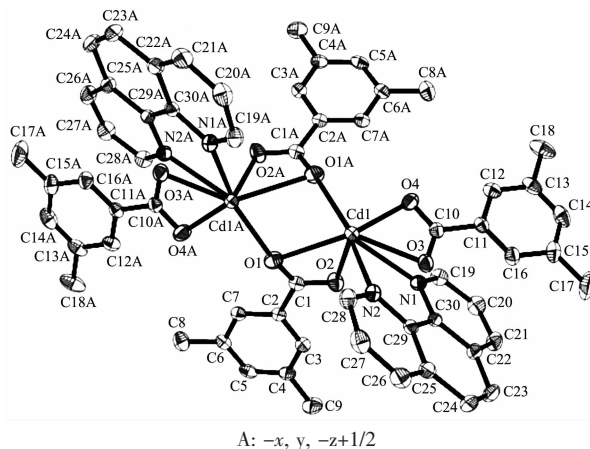


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

主要键长和键角列于表 2。

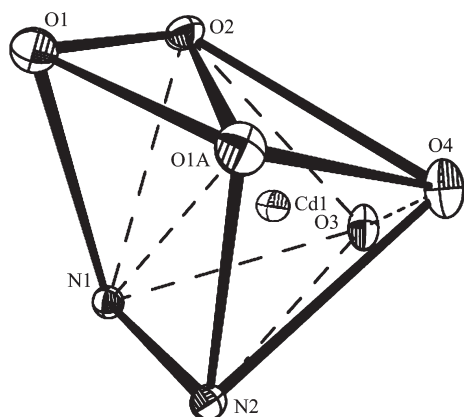


图 2 Cd^{2+} 的配位多面体图

Fig.2 Coordination polyhedron of Cd^{2+}

从晶体结构图 1 可知,标题配合物是由 2 个 $\text{Cd}(\text{3,5-Me}_2\text{PhCO}_2)_2(\text{phen})$ 分子通过 3,5-二甲基苯甲酸的羧基氧原子与镉原子间的配位桥联作用形成的二聚体;整个分子是以 Cd_2O_2 四元环为中心对称的近似平面结构由 $\text{O}(1)$ 、 $\text{Cd}(1)$ 、 $\text{O}(1\text{A})$ 和 $\text{Cd}(1\text{A})$ 组成平

面。该二聚体由 2 个 3,5-二甲基苯甲酸配体的 2 个羧基氧原子同时与 2 个镉原子配位桥联而成的,在 1 个晶胞中存在 4 个二聚体分子。在配合物的分子结构中,来自于 3,5-二甲基苯甲酸的 5 个氧原子以及来自于邻菲咯啉的 2 个氮原子与中心镉原子的配位,形成了七配位的单帽八面体结构(见图 2)。其中 $\text{O}(1)$ 处于单帽位置, $\text{O}(1\text{A})$ 、 $\text{O}(4)$ 、 $\text{O}(3)$ 、 $\text{N}(1)$ 处于八面体的赤道位置, $\text{O}(2)$ 、 $\text{N}(2)$ 处于八面体的轴向位置。 $\text{O}(1\text{A})$ 、 $\text{O}(4)$ 、 $\text{O}(3)$ 、 $\text{N}(1)$ 与 $\text{Cd}(1)$ 近似在同一个平面上。八面体结构中处于对角位置的 $\text{O}(2)$ - $\text{Cd}(1)$ - $\text{N}(2)$ $155.55(6)^\circ$ 、 $\text{N}(1)$ - $\text{Cd}(1)$ - $\text{O}(4)$ $134.62(6)^\circ$ 及 $\text{O}(1\text{A})$ - $\text{Cd}(1)$ - $\text{O}(3)$ $141.09(6)^\circ$,三者均偏离 180° ,说明 $\text{Cd}(1)$ 不处于八面体结构的中心。

配合物的中心镉原子与 $\text{O}(1)$ 间的距离为 0.2795 nm ,其值虽已超过 2 个原子的共价半径之和,却小于 Cd 和 O 原子的范德华半径之和(0.3082 nm)^[11],说明中心镉原子和该羧基氧原子间发生了键合作用。由于分子间的这种作用,使得该配合物在晶体中以二聚体的形式存在。

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) of the complex

$\text{Cd}(1)\text{-O}(2)$	0.224 50(16)	$\text{Cd}(1)\text{-N}(1)$	0.241 32(18)	$\text{O}(1)\text{-Cd}(1\text{A})$	0.236 99(17)
$\text{Cd}(1)\text{-O}(4)$	0.228 15(18)	$\text{Cd}(1)\text{-O}(3)$	0.246 65(17)	$\text{O}(2)\text{-C}(1)$	0.126 7(3)
$\text{Cd}(1)\text{-N}(2)$	0.236 87(19)	$\text{Cd}(1)\text{-C}(10)$	0.272 0(2)	$\text{O}(3)\text{-C}(10)$	1.246(3)
$\text{Cd}(1)\text{-O}(1\text{A})$	0.237 00(17)	$\text{O}(1)\text{-C}(1)$	0.124 2(3)	$\text{O}(4)\text{-C}(10)$	1.266(3)
$\text{O}(2)\text{-Cd}(1)\text{-O}(4)$	104.98(7)	$\text{N}(2)\text{-Cd}(1)\text{-O}(1\text{A})$	79.17(7)	$\text{O}(2)\text{-Cd}(1)\text{-O}(3)$	89.36(6)
$\text{O}(2)\text{-Cd}(1)\text{-N}(2)$	155.55(6)	$\text{O}(2)\text{-Cd}(1)\text{-N}(1)$	92.14(7)	$\text{O}(4)\text{-Cd}(1)\text{-O}(3)$	54.82(6)
$\text{O}(4)\text{-Cd}(1)\text{-N}(2)$	99.46(7)	$\text{O}(4)\text{-Cd}(1)\text{-N}(1)$	134.62(6)	$\text{N}(2)\text{-Cd}(1)\text{-O}(3)$	104.50(6)
$\text{O}(2)\text{-Cd}(1)\text{-O}(1\text{A})$	102.75(7)	$\text{N}(2)\text{-Cd}(1)\text{-N}(1)$	69.78(6)	$\text{O}(1\text{A})\text{-Cd}(1)\text{-O}(3)$	141.09(6)
$\text{O}(4)\text{-Cd}(1)\text{-O}(1\text{A})$	86.28(7)	$\text{O}(1\text{A})\text{-Cd}(1)\text{-N}(1)$	130.99(6)	$\text{N}(1)\text{-Cd}(1)\text{-O}(3)$	84.39(6)

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。 $300\sim 360^\circ\text{C}$ 为第 1 阶段,失重率约 30.64%,对应所失去的产物可能是 1 个邻菲咯啉(理论值为 30.49%); $420\sim 480^\circ\text{C}$ 为第 2 阶段,失重率累积约 47.63%,对应所失去的产物可能是 1 个 3,5-二甲基苯甲酸(累积理论值为 47.78%),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 21.73%(理论值为 21.73%)。根据以上推断,该配合物的热分解过程可

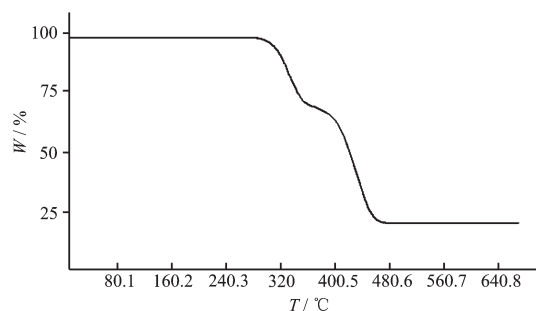
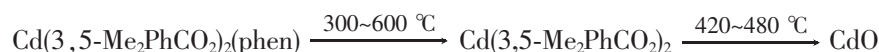


图 3 标题配合物的热重分析曲线

Fig.3 Thermal analysis curves of the title complex

分为以下几个阶段:



参考文献:

- [1] GAO Shan(高山), ZHANG Xian-Fa(张现发), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2005, **21**(8):1195~1198
- [2] Cheng D P, Feng C J, Hu M L, et al. *J. Coord. Chem.*, **2001**, **52**:245~248
- [3] Zhao Mi G, Liu C Q, Shi J M, et al. *Transition Met. Chem.*, **2003**, **28**:525~527
- [4] Qi Y J, Li H, Guo F J, et al. *J. Coord. Chem.*, **2006**, **59**:505
- [5] Cheng D P, Khan M A, Houser R P. *Cryst. Growth Des.*, **2002**, **2**:415~419
- [6] Majumder A, Shit S, Choudhury C R, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, **358**:3855~3859
- [7] LI Chang-Hong(李昶红), GUO Dong-Cai(郭栋才), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(11):2085~2089
- [8] ZHANG Chun-Hua(张春华), LI Chang-Hong(李昶红), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(7):1255~1258
- [9] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, 1997.
- [10] 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**.
- [11] HU Sheng-Zhi(胡盛志). *University Chemistry (Daxue Huaxue)*, **2001**, **16**(3):5~15