

双核镉配合物 $\text{Cd}_2(2,4\text{-DAA})_4(\text{phen})_2$ 的溶剂热合成、 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)

关键词: 镉(II)配合物; 溶剂热合成; 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(2009)06-1120-04

Solvothermal Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of the Complex $\text{Cd}_2(2,4\text{-DAA})_4(\text{phen})_2$

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: A cadmium(II) complex $\text{Cd}_2(2,4\text{-DAA})_4(\text{phen})_2$ with 2,4-dichlorophenoxy acetic acid (2,4-DAA), 1,10-phenanthroline(phen) has been synthesized by means of solvothermal way and characterized. Crystal data for this complex: triclinic, space group $P\bar{1}$, $a=0.916\ 90(9)$ nm, $b=1.064\ 51(11)$ nm, $c=1.566\ 4(2)$ nm, $\alpha=108.482(2)^\circ$, $\beta=103.353(2)^\circ$, $\gamma=96.577\ 0(10)^\circ$, $V=1.381\ 4(3)$ nm³, $D_c=1.761$ g·cm⁻³, $Z=1$, $F(000)=728$, Final GooF=1.020, $R_1=0.026\ 3$, $wR_2=0.054\ 1$. The crystal structure shows that two neighboring cadmium(II) ions are linked together by two bridging 2,4-dichlorophenoxy acetic acid radicals, forming a binuclear structure. Each cadmium(II) ion is coordinated with two nitrogen atoms of one 1,10-phenanthroline molecule and four oxygen atoms from three 2,4-dichlorophenoxy acetic acid radicals, forming a distorted octahedral coordination geometry. The cyclic voltammetric behavior of the complex was also investigated. CCDC: 727586.

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

羧酸配合物在磁学、光学、催化、生物等诸多领域有广泛的应用前景,羧酸配合物晶体材料的设计、合成、结构及性能的研究一直是人们研究的热点^[1]。近年来,我们用刚性芳香羧酸构筑了一些羧酸配合物^[2,3],但对于柔性芳香羧酸配体体系我们研究不多^[4]。柔性芳香羧酸配体含有脂肪链具有柔性特征,同时其结构中含有芳环有助于形成 π - π 堆积、

氢键等分子间弱相互作用,这一类配体的配合物有可能呈现出更为多样的结构和独特的性质。苯氧乙酸及其衍生物是一类柔性芳香羧酸,可用作传统的杀菌剂、植物生长调节剂及农业除草剂^[5],作为多齿配体,可用于构筑羧酸配合物^[6-9]。为了获得柔性芳香羧酸构筑配合物的信息,我们以 2,4-二氯苯氧乙酸为配体合成了一个新的配合物 $\text{Cd}_2(2,4\text{-DAA})_4$

收稿日期:2008-11-04。收修改稿日期:2009-01-14。

湖南省重点学科建设项目资助,湖南省科技厅基金资助(No.2008FJ3023)。

*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。

(phen)₂。本文报道了它的结构,并对其进行了电化学性质分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:邻菲咯啉为分析纯试剂;2,4-二氯苯氧乙酸、硫酸镉和氢氧化钠均为化学纯试剂。

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;天津市兰力科化学电子技术有限公司 LK98 微机电化学分析系统。

1.2 配合物的合成

将 1 mmol 硫酸镉、1 mmol 邻菲咯啉和 3 mmol 2,4-二氯苯氧乙酸溶解在甲醇中,用稀 NaOH 调节溶液至 $\text{pH}=5.0\sim 6.0$,搅拌后,转移到 25 mL 水热釜内。于 145 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温反应 20 h,然后以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 降至室温。开釜后得到适合于 X 射线单晶结构分析的黄色晶体。元素分析:按 $\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{Cd}_2\text{Cl}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$ 的计算值(%):C 45.91, H 2.46, N 3.82;实测值(%):C 45.86, H

2.45, N 3.80。IR 主要吸收峰 (ν/cm^{-1}) 为:1 611(vs), 1 475(s), 1 427(s), 1 283(s), 1 238(m), 1 070(m), 847(s), 800(m), 729(s), 606(W), 557(W), 444(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.24 mm×0.18 mm×0.08 mm 的单晶,使用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪进行衍射实验。在 296 (2) K 下,用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $2.36^{\circ}\leq\theta\leq 25.50^{\circ}$ 范围内共收集 10 595 个衍射点,其中独立衍射点 5 094 个($R_{\text{int}}=0.021\,1$),4 393 个 $I>2\sigma(I)$ 可观察衍射点。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[10]由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序^[10],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 $R_1=0.026\,3$, $wR_2=0.054\,1$; $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.022\,4P)^2+0.444\,4P]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.002$; $S=1.020$; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=283\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-287\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:727586。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{Cd}_2\text{Cl}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$	V/nm^3	1.381 4(3)
Formula weight	1465.29	$D/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.761
Size / mm	0.24×0.18×0.08	Z	1
θ range for data collection / ($^{\circ}$)	2.36~25.50	$F(000)$	728
Crystal system	Triclinic	$\mu(\text{Mo } K\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.225
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	10595
a/nm	0.916 90(9)	Independent reflections	5 094 ($R_{\text{int}}=0.021\,1$)
b/nm	1.064 51(11)	Final GooF	1.02
c/nm	1.566 4(2)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.026 3, 0.054 1
$\alpha/ (^{\circ})$	108.482(2)	R_1, wR_2 (all data)	0.033 3, 0.057 4
$\beta/ (^{\circ})$	103.353(2)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	283, -287
$\gamma/ (^{\circ})$	96.577 0(10)		

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明:在 1 611 和 1 475 cm^{-1} 处分别出现了 2,4-二氯苯氧乙酸羧基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,其差值 $\Delta\nu[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$ 为 136 cm^{-1} , 大于 100 cm^{-1} 而小于 200 cm^{-1} , 说明一部分 2,4-二氯苯氧乙酸配体以双齿桥联形式与 Cd(II)配位^[11]。配合物中出现了邻菲咯啉的特征吸收峰:1 427、847 和 729 cm^{-1} , 说明邻菲咯啉

的氮原子与 Cd(II)也发生了配位^[11]。以上分析与晶体结构是一致的。

2.2 配合物的晶体结构

配合物的主要键长和键角列于表 2, 配合物的分子结构见图 1。从晶体结构图 1 可知,该配合物分子由 4 个 2,4-二氯苯氧乙酸根、2 个邻菲咯啉分子和 2 个 Cd(II)离子组成。配合物中 2 个镉(II)离子由 2 个 2,4-二氯苯氧乙酸根桥联,且其端位各与 1 个邻菲咯啉和 1 个 2,4-二氯苯氧乙酸根配位,整个分子形成了双核结构。来自邻菲咯啉的 2 个 N 原子、和

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

Cd(1)-O(2)	0.223 52(17)	Cd(1)-N(1)	0.237 36(19)	O(6)-C(16)	0.123 8(3)
Cd(1)-O(3A) ^{#1}	0.226 94(16)	Cd(1)-O(6)	0.253 98(18)	O(2)-C(8)	0.125 3(3)
Cd(1)-O(5)	0.227 78(19)	Cd(1)-C(16)	0.273 2(3)	O(3)-C(8)	0.125 2(3)
Cd(1)-N(2)	0.232 92(19)	O(5)-C(16)	0.125 4(3)	O(1)-C(1)	0.136 5(3)
O(2)-Cd(1)-O(3A) ^{#1}	97.69(6)	O(5)-Cd(1)-N(2)	138.82(7)	O(2)-Cd(1)-O(6)	154.18(7)
O(2)-Cd(1)-O(5)	101.72(7)	O(2)-Cd(1)-N(1)	85.12(6)	O(3A) ^{#1} -Cd(1)-O(6)	94.23(6)
O(3A) ^{#1} -Cd(1)-O(5)	97.04(7)	O(3A) ^{#1} -Cd(1)-N(1)	156.37(7)	O(5)-Cd(1)-O(6)	53.93(6)
O(2)-Cd(1)-N(2)	118.30(6)	O(5)-Cd(1)-N(1)	105.40(7)	N(2)-Cd(1)-O(6)	84.96(6)
O(3A) ^{#1} -Cd(1)-N(2)	87.35(6)	N(2)-Cd(1)-N(1)	70.93(7)	N(1)-Cd(1)-O(6)	93.03(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms ^{#1} $-x+1, -y+2, -z+1$.

来自 3 个 2,4-二氯苯氧乙酸根的 4 个氧原子都与镉(II)离子配位, 镉(II)离子处于六配位的变形八面体环境中。其中 N(1)、N(2)、O(3A)和 O(5)处于赤道位置, O(2)和 O(6)处于轴向位置。键角 N(1)-Cd(1)-N(2)、N(2)-Cd(1)-O(3A)、O(3A)-Cd(1)-O(5)和 O(5)-Cd(1)-N(1)分别为 $70.93(7)^{\circ}$ 、 $87.35(6)^{\circ}$ 、 $97.04(7)^{\circ}$ 和 $105.40(7)^{\circ}$, 总键角为 360.72° 。O(2)与赤道位置的原子 N(1)、N(2)、O(3A)和 O(5)的键角 O(2)-Cd(1)-N(1)、O(2)-Cd(1)-N(2)、O(2)-Cd(1)-O(3A)和 O(2)-Cd(1)-O(5)分别为 $85.12(6)^{\circ}$ 、 $118.30(6)^{\circ}$ 、 $97.69(6)^{\circ}$ 和 $101.72(7)^{\circ}$ 。3 对处于对角位置的键角 O(2)-Cd(1)-O(6)、N(1)-Cd(1)-O(3A)和 N(2)-Cd(1)-O(5)分别为 $154.18(7)^{\circ}$ 、 $156.37(7)^{\circ}$ 和 $138.82(7)^{\circ}$ 。Cd(1)-N(1)和 Cd(1)-N(2)键长分别为 0.237 36(19)和 0.232 92(19) nm, Cd-N 平均键长为 0.235 14 nm, 接近同类配合物^[12,13]的 Cd-N 的平均键长(0.237 25~0.237 85 nm)。

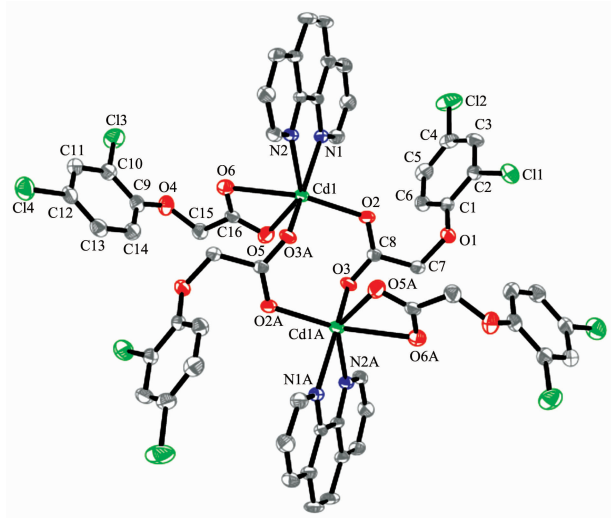
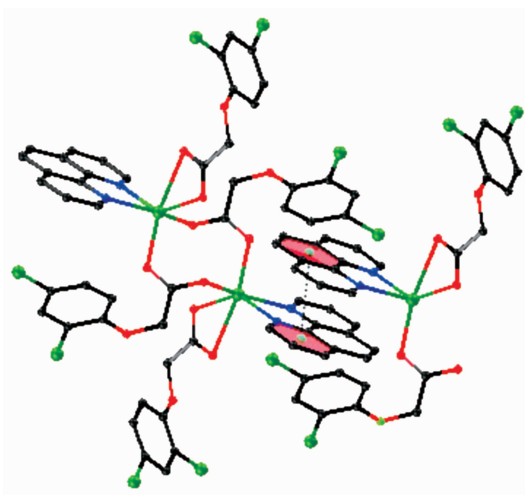


图 1 标题配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title complex

Cd(1)-O(2)、Cd(1)-O(6)、Cd(1)-O(3A)和 Cd(1)-O(5)的键长分别为 0.223 52(17)、0.253 98(18)、0.226 94(16)和 0.227 78(19) nm, Cd-O 平均键长为 0.233 1 nm。以上分析说明标题配合物中每一个 Cd(II)与配位原子形成了六配位的变形八面体结构。此外, 配合物相邻分子的邻菲咯啉芳环平面的最短中心距离为 0.353 46(1) nm(见图 2), 小于 0.360 0 nm, 呈现出了较强的 π - π 堆积作用^[14]。 π - π 堆积作用增强了配合物的稳定性。

图 2 配合物邻近分子之间的 π - π 堆积图Fig.2 π - π stacking of neighboring molecules

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。以乙醇和水为溶剂, HAc-NaAc 为缓冲溶液, 配合物的浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 于室温下进行测定, 从 $-1.60 \sim 0.00 \text{ V}$ 进行扫描, 扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从循环图形来看, 有一个明显的还

原峰, $E_{\text{pc}} = -1.010 \text{ V}$, 其对应的电对可能为 $\text{Cd(II)}/\text{Cd(0)}$, 反扫时没有氧化峰出现, 说明该配合物的电解除过程为不可逆过程。

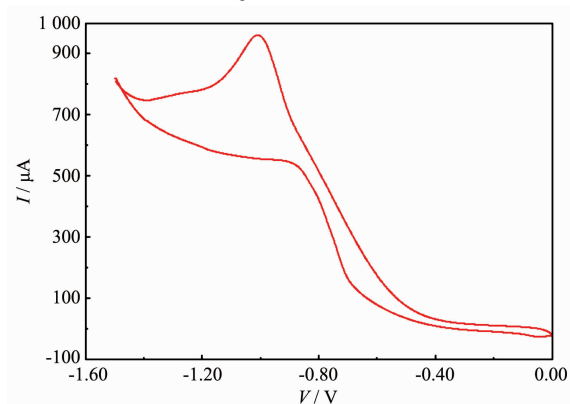


图3 标题配合物的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of the title complex

参考文献:

- [1] Cao R, Sun D, Hong M, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**:6161~6168
- [2] 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):2086~2089
- [3] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李薇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(7):1269~1272
- [4] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李薇), et al. *Chemical Journal of Chinese Universities* (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2008**, **29**(3):449~452
- [5] Lin Y. *Handbook of Besticide Application*. Beijing: Agriculture Press, **1982**.
- [6] Kennard C H L, Smith G, Duax W L, et al. *Aust. J. Chem.*, **1982**, **35**:2145~2149
- [7] Mccann M, Cronin J F, Devereux M, et al. *Polyhedron*, **1995**, **14**:3617~3622
- [8] GAO Shan(高山), YUE Yu-Mei(岳玉梅), MA Dong-Sheng(马东升), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2004**, **23**:825~828
- [9] Gulino F G, Lauceri R, Frish L, et al. *Chem.-Eur.*, **2006**, **12**:2722~2725
- [10] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [11] 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**.
- [12] HE Jin-Run(何锦润), WANG Yu-Ling(王玉玲), BI Wen-Hua(毕文华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(8):1380~1386
- [13] LÜ En-Nian(吕恩年), ZHANG Jun(张峻), ZHU Li-Min(朱丽敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(2):201~204
- [14] CHEN Xiao-Ming(陈小明), CAI Ji-Wen(蔡继文). *Single-Crystal Structure Analysis Principles and Practices*(单晶结构分析原理与实践, 第一版). Beijing: Science Press, **2004**.