

pH 控制下 3,5-二羧基苯氧乙酸-Cd(II)配合物的合成及晶体结构

王 鹏* 李 莹 杨文斌 赵静静

(山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛 266590)

摘要: 以 3,5-二羧基苯氧乙酸(H_3L)为配体与醋酸镉在不同 pH 条件下获得了 2 个 Cd(II)配合物 $[Cd(H_2L)_2(H_2O)]$ (1)、 $[Cd(HL)]_n$ (2), 通过红外、X-射线单晶衍射等检测手段对所合成的化合物进行了结构表征。测定结果表明, 这 2 个配合物分别为配位分子和三维配位聚合物, 其结构的形成与水热条件的 pH 值密切相关。该结果对以 pH 值控制配合物结构提供了研究基础。

关键词: 3,5-二羧基苯氧乙酸; Cd(II)配合物; 晶体结构; pH 调控

中图分类号: O614.24² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)11-2301-05

Synthesis and Structures of Cd(II) Coordination Complexes Controlled by pH Based on 5-Oxyacetateisophthalate

WANG Peng* LI Ying YANG Wen-Bin ZHAO Jing-Jing

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266510, China)

Abstract: Two coordination complexes $[Cd(H_2L)_2(H_2O)]$ (1), $[Cd(HL)]_n$ (2) based on 5-oxyacetateisophthalate (H_3L) and Cd(II) ions were synthesized under different pH condition through hydrothermal reaction and their structures were characterized by IR and X-ray diffraction method. The synthesis of the complexes was dominated by pH condition, and the research could be helpful to design and control the structure of the coordinate complexes. CCDC: 867284, 1; 867285, 2.

Key words: 5-oxyacetate isophthalic acid; Cd(II) complex; crystal structure; pH control

0 引言

羧酸化合物具有很好的配位特性, 尤其是具有半刚性可弯曲结构的羧基化合物, 以它们为配体通常能够得到具有新颖结构的配合物或一维到多维的配位聚合物^[1-3]。随着金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)材料得到越来越多的重视, 如何控制配合物或 MOFs 的结构成为研究的一个重要方面。配位化合物的结构受到配体结构、金属离子种类、配体金属配比、共配体、溶剂、温度等各个方面的影响^[4-8]。有文献报道了配体结构(刚性、配位点几何构型、尺度等)对配合物的结构影响, 也有文献

提到了温度或溶剂控制下的配合物合成工作。我们在研究配体 3,5-二羧基苯氧乙酸(H_3L)与稀土离子的配位化学时发现水热条件对该配体的配位聚合反应有巨大的影响^[9]。该配体具有两个芳香羧基和一个脂肪羧基, 不同种类的羧基在不同的反应条件下展现不同的配位方式从而使产物具有不同的结构。已经有研究者对该配体的配位化学进行了研究, 发现在不同种类的含氮共配体的存在下能够与过渡金属 Zn(II)、Cu(II)、Co(II)、Cd(II)、Ni(II)及稀土金属等具有较好的配位作用^[10-13], 且其半刚性的苯氧乙酸结构能够形成一些特殊结构的化合物。但是, 据我们所知, 目前报道的此类化合物与 Cd(II)金属

收稿日期: 2012-03-20。收修改稿日期: 2012-07-13。

国家自然科学基金(No.21101099), 山东省自然科学基金(No.Q2008B10)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: pengwang@sdust.edu.cn

离子的研究中,仅以其作为酸性配体,采取与联吡啶等碱性配体共配位等方式研究所形成配位化合物的结构,对此类化合物在不同条件下的配位方式的变化研究较少,这使得 H_3L 化合物的配位化学的研究较少,在进行配位反应时难以控制产物的结构。在我们以该化合物研究发光稀土配合物的基础上,我们研究了该配体与过渡金属离子 Cd(II) 在水热条件下的配位反应,在不同的 pH 条件下获得了两个配位化合物 $[Cd(H_2L)_2(H_2O)_4]$ (1)、 $[Cd(HL)]_n$ (2)。这两个化合物的结构差别取决于合成时的 pH 条件,在中性及弱碱性条件下得到化合物 1,而在弱酸性条件下则得到化合物 2。这说明不同的 pH 条件、以及酸碱种类等皆可影响该配体上羧基的配位反应。这对合成特定结构的可控合成及研究配合物的构效关系将具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

甲醇、丙酮、碳酸钠、5-羟基间苯二甲酸、醋酸镉、硫酸铵、氨水和醋酸钠均为市售分析纯;3,5-二甲氧酰基苯氧乙酸甲酯(Me_3L)按文献方法合成^[1]。红外光谱使用 Nicolet 380 傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片, cm^{-1} 为单位);晶体结构测定使用 Bruker Smart APEX CCD 单晶衍射仪在常温下收集衍射

数据。

1.2 配合物 1 的合成

将 3,5-二甲氧酰基苯氧乙酸甲酯(30 mg)和 $Cd(OAc)_2$ (14 mg)、水(2 mL)加入平口试管,封口,室温下逐步升温到 180 °C,在此温度下反应 3 000 min。结束后以同样的速率在 6 000 min 内降至室温,过滤,水洗得棒状晶体(80%),在光学显微镜下挑选出合适大小的晶体用于测试。

1.3 配合物 2 的合成

在与合成配合物 1 相同的条件下,额外加入硫酸铵(8 mg)调节 pH 值,其他条件不变,得片状晶体及白色粉末,过滤,水洗后得片状晶体(45%),在光学显微镜下挑选出合适大小的晶体用于测试。

1.4 配合物 1 和 2 晶体结构的测定

将挑选出的单晶置于 Bruker 公司的 SMART APEX CCD 单晶衍射仪上,在 296(2) K,石墨单色化 $Mo K\alpha$ 辐射($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)下,以 $\varphi\text{-}\omega$ 扫描方式,收集衍射点。数据经经验吸收校正,晶体结构由直接法解出。全部非氢原子坐标及各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正。碳上的氢原子和羧基上的氢原子坐标均由理论加氢方法得到,水分子上的氢原子坐标通过 Fourier Syntheses 方法确定,晶体的结构解析及精修由 Shelxtl V6.12 软件包完成。配合物 1 和 2 的晶体学数据列于表 1 中。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the coordinate complex 1 and 2

Empirical formula	$CdC_{20}H_{22}O_{18}$	$CdC_{10}H_6O_7$
Formula weight	662.78	350.55
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / nm	1.318 7(4)	0.435 84(11)
b / nm	1.361 8(4)	2.103 1(5)
c / nm	0.681 93(18)	1.058 9(3)
$\beta / (^\circ)$	104.642(4)	92.146(4)
V / nm^3	1.184 8(5)	0.969 9(4)
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.858	2.401
Z	2	4
Size / mm	0.45×0.12×0.03	0.28×0.20×0.04
$F(000)$	668	680
Absorption coefficient / mm^{-1}	1.014	2.279
Reflections collected / used	2 083 / 1 869	1 910 / 1 811
Goodness-of-fit on F^2	1.176	1.157
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.033 8, 0.075 6	0.029 3, 0.070 7
θ range for data collection / (°)	2.19 to 25.02	1.94 to 25.99

CCDC:867284,1;867285,2。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物 **1**、**2** 的主要键长和键角列于表 2, 配合物的氢键列于表 3。

配合物 **1** 由 1 个 Cd(II) 离子, 2 个 H₂L⁻ 配体负离子及 4 个溶剂水分子组成。如图 1 所示, Cd(II) 金属

中心处于八面体配位几何构型的中心, 分别与来自 2 个配体上脂肪羧基的氧原子结合, 4 个配位水分子则占据了剩余的 4 个顶点。固态下, 配合物分子通过配体上未配位的羧基形成的多组氢键相互连接成平面层状结构, 如图 2a 所示。进一步的, 配合物分子间还存在以配位水分子为氢键给体的氢键作用, 这些氢键作用将图 2a 中的层状结构相互连接形成三维结构, 如图 2b 所示。需要指出的是, 配

表 2 配合物 **1**、**2** 的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of the complex **1** and **2**

1					
Cd1-O9	0.226 9(3)	Cd1-O8	0.228 3(3)	Cd1-O1	0.231 7(2)
O9-Cd1-O8	90.47(12)	O8-Cd1-O8 ^{vii}	180.00(6)	O9-Cd1-O1 ^{vii}	92.71(9)
O9-Cd1-O8 ^{vii}	89.53(12)	O9-Cd1-O1	87.29(9)	O8-Cd1-O1	95.99(9)
O1-Cd1-O1 ^{vii}	180.00(0)	O8-Cd1-O1 ^{vii}	84.01(9)		
2					
Cd1-O1 ^{iv}	0.234 9(2)	Cd1-O2 ⁱⁱ	0.231 0(2)	Cd1-O3 ⁱ	0.229 4(3)
Cd1-O2 ^v	0.238 4(3)	Cd1-O3	0.259 4(3)	Cd1-O4	0.229 3(3)
Cd1-O5 ⁱⁱⁱ	0.231 6(3)				
O4-Cd1-O3 ⁱ	86.29(9)	O3 ⁱ -Cd1-O1 ^{iv}	80.27(9)	O1 ^v -Cd1-O2 ^v	76.81(9)
O4-Cd1-O2 ⁱⁱ	90.72(9)	O2 ⁱⁱ -Cd1-O1 ^v	87.27(9)	O4-Cd1-O3	52.88(9)
O3 ⁱ -Cd1-O2 ⁱⁱ	92.03(9)	O5 ⁱⁱⁱ -Cd1-O1 ^{iv}	76.55(9)	O3 ⁱ -Cd1-O3	126.08(11)
O4-Cd1-O5 ⁱⁱⁱ	106.79(10)	O4-Cd1-O2 ^v	115.47(9)	O2 ⁱⁱ -Cd1-O3	118.37(9)
O3 ⁱ -Cd1-O5 ⁱⁱⁱ	92.67(10)	O3 ⁱ -Cd1-O2 ^v	153.01(9)	O5 ⁱⁱⁱ -Cd1-O3	71.82(9)
O2 ⁱⁱ -Cd1-O5 ⁱⁱⁱ	162.12(9)	O2 ⁱⁱ -Cd1-O2 ^v	72.93(9)	O1 ^v -Cd1-O3	138.92(8)
O4-Cd1-O1 ^{iv}	166.33(10)	O5 ⁱⁱⁱ -Cd1-O2 ^v	95.66(9)	O2 ^v -Cd1-O3	80.88(8)

Symmetry code: **1**: ^{vii} -x, 2-y, -z; **2**: ⁱ 1+x, y, z; ⁱⁱ 1+x, 0.5-y, -0.5+z; ⁱⁱⁱ 1-x, 1-y, 2-z; ^{iv} 2-x, 0.5+y, 1.5-z; ^v 1-x, 0.5+y, 1.5-z.

表 3 配合物 **1**、**2** 的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles of **1** and **2**

D-H…A	d(D-H) / nm	d(H-A) / nm	d(D…A) / nm	∠ DHA / (°)
1				
O8-H8A…O6 ⁱ	0.086	0.204	0.288 7(4)	170.1
O8-H8B…O5 ⁱⁱ	0.085	0.253	0.324 4(4)	143
O9-H9A…O6 ⁱⁱⁱ	0.084	0.2	0.281 7(4)	166
O9-H9…O5 ^{iv}	0.082	0.198	0.273 9(4)	153.3
O4-H4O…O3 ^v	0.082	0.251	0.297 6(3)	116.8
O4-H4O…O2 ^v	0.082	0.184	0.265 4(3)	169.7
O7-H7O…O1 ⁱⁱ	0.082	0.181	0.259 1(3)	160.1
2				
O6-H6…O7 ⁱ	0.82	2.46	2.988(4)	123
O6-H6…O1 ⁱ	0.82	1.83	2.631(4)	163.7

Symmetry code: **1**: ⁱ 1+x, 1.5-y, -0.5+z; ⁱⁱ 1-x, -0.5+y, 0.5-z; ⁱⁱⁱ 1-x, 2-y, 1-z; ^{iv} -1+x, y, z; ^v 1-x, 0.5+y, 0.5-z;
2: ⁱ -1+x, 0.5-y, 0.5+z.

体上的 3 个羧基体现了不同的配位活性:酸性较弱的 2 个芳香羧基保持不变,而酸性较强的脂肪羧基则以脱质子的形式与 Cd(II)成键。为使配体的 3 个羧基均与 Cd(II)配位以改变配合物结构,我们尝试改变了合成的条件,发现在以醋酸钠、氨水等提供弱碱性条件下,该配合物的物质量及数量均下降,但得到的仍为该配位化合物,而是用氢氧化钠等强碱则无法获得可解析的晶体,仅得到白色粉末。

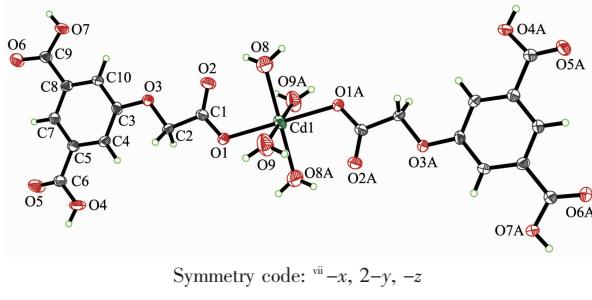
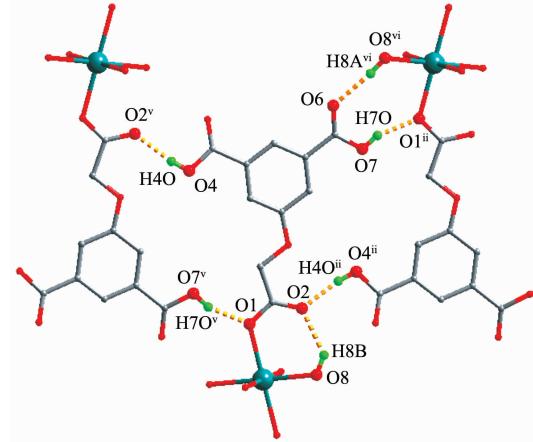


图 1 固态下配合物 1 的晶体结构

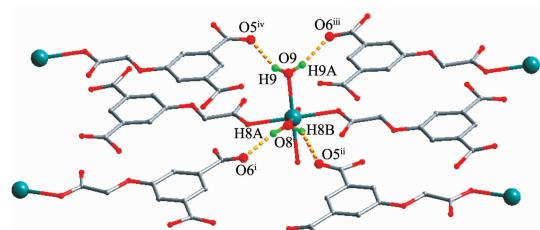
Fig.1 Structure of the complex 1 in solid state



Symmetry code: ⁱⁱ 1- x , -0.5+ y , 0.5- z ; ^v 1- x , 0.5+ y , 0.5- z ; ^{vi} 1+ x , 1.5- y , 0.5+ z

图 2a 配合物 1 中羧基为氢键给体的氢键结构

Fig.2a H-bonds in coordinate complex 1 with carboxyl group as donor

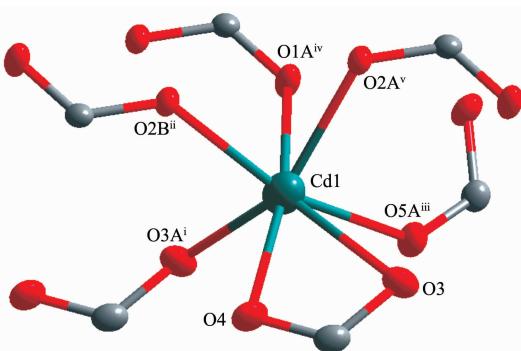


Symmetry code: ⁱ -1+ x , 1.5- y , -0.5+ z ; ⁱⁱ 1- x , -0.5+ y , 0.5- z ; ⁱⁱⁱ 1- x , 2- y , 1- z ; ^{iv} -1+ x , y , z

图 2b 配合物 1 中水分子为氢键给体的氢键结构

Fig.2b H-bonds in coordinate complex 1 with water molecular as donor

为使该配体的所有配位基团均与 Cd(II) 中心配位以改变配合物的结构,我们改变了配位反应的条件,以硫酸铵为调节剂重复了该化合物的合成条件。在硫酸铵存在的弱酸性条件下,我们获得了三维的配位聚合物 2。固态下,化合物 2 的 1 个不对称结构单元由 1 个 Cd(II) 中心和 1 个 HL2- 配体负离子构成,Cd(II) 中心处于七配位的变形八面体配位环境中,分别与来自 6 个配体上的 2 个 η^2 -羧基和五个 η^1 -羧基上共 7 个氧原子成键,如图 3a 所示。

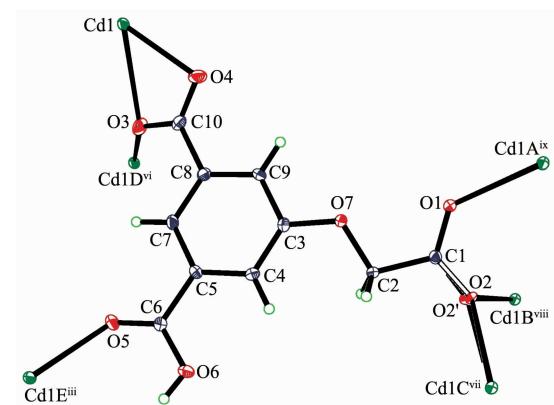


O2' is omitted for clarity; Symmetry code: ⁱ 1+ x , y , z ; ⁱⁱ 1+ x , 0.5- y , -0.5+ z ; ⁱⁱⁱ 1- x , 1- y , 2- z ; ^{iv} 2- x , 0.5+ y , 1.5- z ; ^v 1- x , 0.5+ y , 1.5- z

图 3a 配位聚合物 2 中 Cd(II) 的配位环境

Fig.3a Coordination environment of Cd(II) center of complex 2

配体上的 3 个羧基分别采取单齿、二齿和三齿配位方式与 Cd(II) 中心键合,其中,单齿羧基上的质子并未脱除,另 2 个羧基均同时提供 1 个 μ_1 -O 原子和一个 μ_2 -O 原子(O(2) 和 O(3))将相邻的 Cd(II) 中心桥连成双核结构。配体的配位情况如图 3b 所示。



Symmetry code: ⁱⁱⁱ 1- x , 1- y , 2- z ; ^{vi} -1+ x , y , z ; ^{vii} -1+ x , 0.5- y , 0.5+ z ; ^{viii} 1- x , -0.5+ y , 1.5- z ; ^{ix} 2- x , -0.5+ y , 1.5- z

图 3b 配位聚合物 2 中 3 个羧基的不同配位方式

Fig.3b Coordination modes of the carboxyl groups in the complex 2

与化合物**1**不同的是,化合物**2**中的Cd(II)原子进一步通过羧基氧原子的桥联作用相互连接,而不是以分散的金属中心方式存在。在最近的一些研究中,很多羧酸配体与Cd(II)、Zn(II)等金属离子形成的配位聚合物中,金属中心都是以簇合物形式存在的^[14]。与这些研究相似,化合物**2**中相邻的2个Cd(II)原子被2个羧基上的 μ_2 -O原子(O(2))连接成双

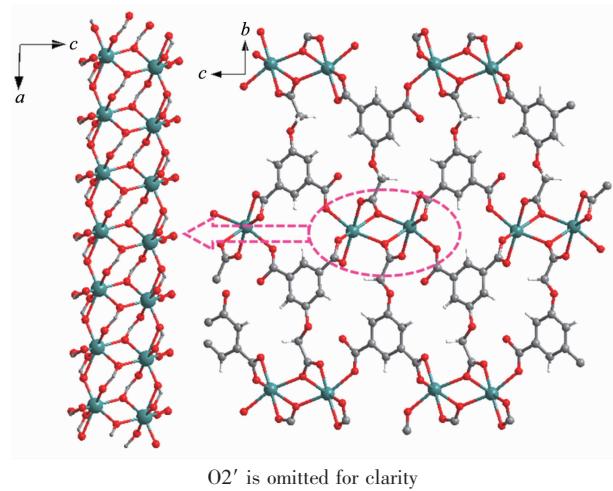


图4 配位聚合物**2**中沿晶体学 *a* 轴方向延伸的一维 Cd(II)链

Fig.4 Cd(II) chain of **2** viewed down crystallography *a* axis

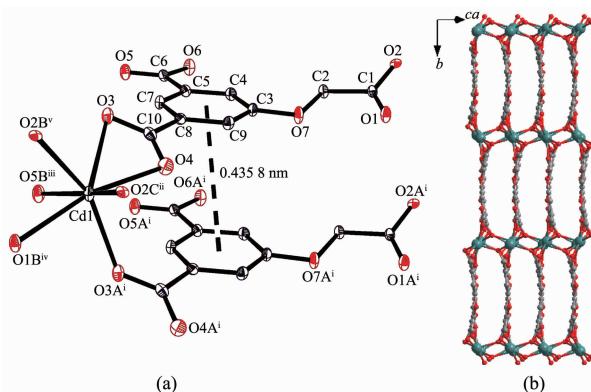


图5 (a) 固态下**2**中的 π - π 相互作用,(b) 沿晶体学[20 $\bar{1}$]方向观察到的晶体堆积

Fig.5 (a) π - π interaction of nearing ligands in **2**;
(b) Structure of complex **2** viewed down crystallography [20 $\bar{1}$] direction

核结构(Cd-Cd间距为0.3776 nm)后,双核结构进一步通过 μ_2 -O原子(O(3))连接成沿晶体学*a*轴方向延伸的一维链状结构,沿晶体学*a*轴方向可以清楚的看到,配体以头尾相连的方式将形成的一维 Cd(II)链连接在一起形成了三维结构,交错排列的配体苯环所在的平面间二面角为11.802°,如图4所示。

固态下,配位聚合物**2**中存在着配体间的错位 π - π 相互作用,相互平行的相邻苯环质心间距0.4358 nm,苯环间的平面距离0.34202 nm,两者二面角为0°,如图5所示。

参考文献:

- [1] HOU Ke-Ling(侯克玲), BAI Feng-Ling(白凤玲), XING Yong-Heng(邢永恒), et al. *Chinese Sci. Bull.(Kexue Tongbao)*, **2011**,**56**(8):560-566
- [2] Dong Y B, Wang P, Ma J P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(16):4872-4873
- [3] LIU Hong-Wen(刘宏文), LU Wen-Guan(卢文贯). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(1):152-156
- [4] Jiang H L, Xu Q. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**(12):3351-3370
- [5] Wang P, Ma J P, Dong Y B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(35):10620-10621
- [6] An J, Shade C M, Chengelis-Czegan D A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(5):1220-1223
- [7] Cui Y J, Yue Y F, Qian G D, et al. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**(2):1126-1162
- [8] Shultz A M, Sarjeant A A, Farha O K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(34):13252-13255
- [9] WANG Zhong-Wei(王忠卫), ZHONG Xu-Shi(钟旭世), WANG Peng(王鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(8):1581-1585
- [10] Cao X Y, Li Z J, Zhang J, et al. *CrystEngComm*, **2008**,**10**(10):1345-1349
- [11] Cao X Y, Zhang J, Cheng J K, et al. *CrystEngComm*, **2004**, **6**(55):315-317
- [12] Li J, Ji C C, Lu Z Z, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**(12):4424-4432
- [13] Wang G H, Lei Y Q, Wang N, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**(2):534-540
- [14] Lin Q P, Wu T, Bu X H, Feng P Y. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**(13):3620-3622