

基于 2-氨基对苯二甲酸的镉配位聚合物的合成、晶体结构和性质研究

胡云霞^{1,2} 章文伟^{*,1} 李一志¹ 白俊峰^{*,1}

(¹ 配位化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

(² 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊犁师范学院化学与生物科学学院, 伊犁 835000)

摘要: 以 2-氨基对苯二甲酸根离子(AT)为配体, 合成了 3 个结构新颖的镉配位聚合物: [Cd(AT)(H₂O)]_n (**1**)、[Cd(AT)(Py)]_n (**2**) 和 [Cd(AT)(BPP)]_n (**3**) (AT=2-氨基对苯二甲酸根离子, Py=吡啶, BPP=1,3-二(4-吡啶基)丙烷)。晶体结构表明, 随着辅助配体的改变, AT 表现出 3 种不同的配位模式, 分别形成 rtl (**1**)、ths (**2**) 和 sql (**3**) 3 种不同的拓扑结构。由于分子内/分子间氢键、芳香环之间的 $\pi\cdots\pi$ 堆积与 C-H $\cdots\pi$ 相互作用, 使得 3 个化合物展现出较好的热稳定性。

关键词: 2-氨基对苯二甲酸; 溶剂热合成; 晶体结构; 配位聚合物

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)04-0717-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.149

Synthesis, Crystal Structures and Properties of Cadmium Coordination Polymers Based on 2-Aminoterephthalic Acid

HU Yun-Xia^{1,2} ZHANG Wen-Wei^{*,1} LI Yi-Zhi¹ BAI Jun-Feng^{*,1}

(¹ State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(² Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matters, College of Chemistry and Biological Sciences, Yili Normal University, Yili, Xinjiang 835000, China)

Abstract: Three cadmium coordination polymers, named as [Cd(AT)(H₂O)]_n (**1**), [Cd(AT)(Py)]_n (**2**) and [Cd(AT)(BPP)]_n (**3**) (AT=2-aminoterephthalate, Py=pyridine, BPP=1,3-bis(pyridin-4-yl)propane), have been synthesized based on 2-aminoterephthalic acid. The crystal structures indicate that 2-aminoterephthalate exhibits three different coordination modes in these compounds due to different auxiliary ligands, resulting in rtl (**1**), ths (**2**) and sql (**3**) topology, respectively. They display good thermal stability due to intermolecular/intramolecular hydrogen bonding, $\pi\cdots\pi$ stacking and C-H $\cdots\pi$ interactions within the framework. CCDC: 896933, **1**; 896934, **2**; 896935, **3**.

Key words: 2-aminoterephthalic acid; solvothermal synthesis; crystal structure; coordination polymer

0 引言

金属-有机骨架化合物 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 是配位聚合物中非常重要的成员, 以其丰富的空间拓扑结构, 独特的光、电、磁、吸附、催

化、离子交换、分子识别等性质引起了研究者的广泛兴趣^[1-5], 有关金属-有机骨架化合物的设计合成、结构及性能研究已成为近年来十分活跃的研究领域之一。

配体的选择是合成具有特定结构和功能配位

收稿日期: 2013-05-29. 收修改稿日期: 2014-01-10.

国家自然科学基金(No.20771058)、教育部博士点基金(No.200802840011)、新疆凝聚态相变与微结构实验室开放课题基金(No.XJDX0912-2011-01)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wwzhang@nju.edu.cn, bjufeng@nju.edu.cn

聚合物的关键因素之一^[6-10]。羧酸类配体的多齿特性导致其与中心金属配位时为了满足组装过程的需要,可以调整结构产生多种配位模式,从而产生迷人的建筑块和拓扑结构^[11-15],进而构筑结构和功能各异的配位聚合物。自从 Yaghi 报道 MOF-5 具有载氢功能以来^[16],对苯二甲酸已被广泛应用于孔性配位聚合物的合成^[17-20]。我们尝试在对苯二甲酸中引入辅助功能基氨基,将之和 Cd^{2+} 配位,以期得到具有一定结构和功能的配位聚合物。本文中我们以 2-氨基对苯二甲酸为主配体,辅以不同的辅助配体,合成了 3 个结构新颖的镉配位聚合物: $[\text{Cd}(\text{AT})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**)、 $[\text{Cd}(\text{AT})(\text{Py})]_n$ (**2**)和 $[\text{Cd}(\text{AT})(\text{BPP})]_n$ (**3**)($\text{AT}=2$ -氨基对苯二甲酸根离子, $\text{Py}=\text{吡啶}$, $\text{BPP}=1,3$ -二(4-吡啶基)丙烷),初步讨论了它们的结构和性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

配体及其它试剂均为市售分析纯。元素分析在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪上进行。红外用溴化钾压片法在 VECTOR 22 红外光谱仪上测试。热分析在 TGA V5.1A Dupont 2100 热分析仪上进行,测试温度范围为室温至 700 $^{\circ}\text{C}$ 。粉末 X-射线测试在 RigakuD/max-RA(铜靶; $\lambda=0.154\ 2\ \text{nm}$)上进行。

1.2 化合物 1~3 的合成

化合物 **1**: 将 2-氨基对苯二甲酸 (0.1 mmol)、 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol)、4,4'-BPY (0.1 mmol)、乙醇和水的混合溶液 8 mL ($V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:4$)及三乙胺一滴,置于 10 mL 玻璃瓶中,再放入 23 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 加热 72 h,自然降至室温后,得到浅咖啡色块状晶体,产率 40%。化合物 **1** 的元素分析实验值(%):C,30.99;H,2.29;N,4.48;理论值(%):C,31.04;H,2.28;N,4.52。主要红外光谱数据(KBr 压片, cm^{-1}): 3 315(vs), 3 205

(s), 1 658(w), 1 618(w), 1 537(vs), 1 375(vs), 1 236(w), 1 026(m), 771(m)。

化合物 **2**: 将 2-氨基对苯二甲酸二甲酯 (0.1 mmol)、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol)、 H_2O (7 mL) 和吡啶 (0.2 mL),置于 10 mL 玻璃瓶中,再放入 23 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 加热 72 h,自然降至室温后,得到黄色晶体,产率 42%。化合物 **2** 的元素分析实验值(%):C,42.04;H,2.83;N,7.42;理论值(%):C,42.13;H,2.72;N,7.56。主要红外光谱数据 (KBr 压片, cm^{-1}): 3 469 (s), 3 340(s), 1 621 (s), 1 542 (vs), 1 496 (s), 1 413 (br), 1 378(s), 1 253(vs), 1 037(m), 846(s), 773(s), 701(s)。

化合物 **3**: 将 2-氨基对苯二甲酸二甲酯 (0.1 mmol)、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol)、 H_2O (3 mL)、BPP (1, 3-bi(pyridin-4-yl)propane) (0.1 mmol) 和 DMF (3 mL),置于 10 mL 玻璃瓶中,再放入 23 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,在 105 $^{\circ}\text{C}$ 加热 72 h,自然降至室温后,得到黄色晶体,产率 45 %。化合物 **3** 的元素分析实验值(%):C,51.40;H,3.91;N,8.52;理论值(%):C,51.49;H,3.91;N,8.58。主要红外光谱数据(KBr 压片, cm^{-1}): 3 444(s), 3 330(s), 1 616(s), 1 541 (vs), 1 429(vs), 1 377(vs), 1 251(m), 846(m), 770(m)。

1.3 晶体结构测定

晶体数据在 Bruker Smart APEX II CCD 上,采用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),并运用 ω 扫描技术在室温下收集。收集的数据通过 SAINT 程序还原, SADABS 做吸收校正。晶体结构运用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序^[21]采用直接法解出并用全矩阵最小二乘法进行精修。对所有非氢原子做了各向异性精修。化合物 **1~3** 的晶体结构数据列于表 1,主要键长和键角见附属资料中表 **1~3**。

CCDC: 896933, **1**; 896934, **2**; 896935, **3**。

表 1 化合物 1~3 的晶体数据和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for complex 1~3

Complex	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_5\text{Cd}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cd}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cd}$
Formula weight	309.55	370.63	489.79
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$Pbca$
a / nm	0.818 53(15)	0.778 6(7)	1.190 36(8)
b / nm	1.261 8(2)	0.975 4(4)	1.719 63(11)
c / nm	0.851 74(16)	0.981 1(4)	1.988 45(12)

续表 1

$\alpha / (^{\circ})$	90	117.115(4)	90
$\beta / (^{\circ})$	107.125(3)	94.500(6)	90
$\gamma / (^{\circ})$	90	97.270(6)	90
V / nm^3	0.840 7(3)	0.650 0(7)	4.070 3(5)
Z	4	2	8
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.446	1.894	1.599
$F(000)$	600	364	1 968
μ / mm^{-1}	2.597	1.694	1.105
Crystal size / mm	0.30×0.32×0.34	0.20×0.22×0.26	0.30×0.24×0.22
θ range of data collection / $(^{\circ})$	2.6~26.0	2.4~26.0	2.0~26.0
GOF on F^2	1.014	1.055	1.061
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.035 5 / 0.073 9	0.052 7 / 0.070 1	0.051 6 / 0.101 9

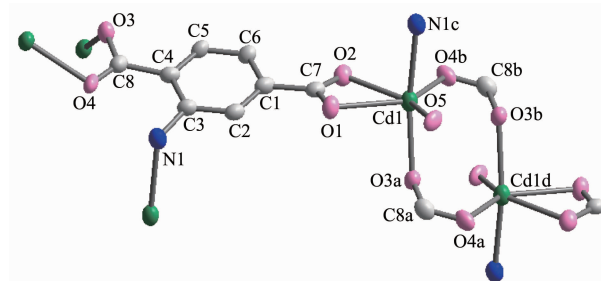
2 结果与讨论

2.1 晶体结构

2.1.1 配合物 $1[\text{Cd}(\text{AT})\text{H}_2\text{O}]_n$ 的晶体结构

配合物 **1** 结晶于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ 。它的不对称结构单元如图 1 所示,包含 1 个结晶学独立的镉离子,1 个 AT 配体,1 个配位水。在此化合物中, Cd^{2+} 采用六配位的八面体配位构型。与 Cd1 配位的原子分别来自 4 个不同的 AT 配体上的 4 个氧原子(O1, O2, O3a, O4b), 位于八面体的赤道面, 1 个氮原子(N1c)及 1 个端基配位水分子的氧原子(O5)位于八面体的轴向, 键长分别为: Cd1-O_{AT} 0.224 6(4)~0.240 5(3) nm, Cd1-N_{AT} 0.244 9(4) nm, $\text{Cd1-O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 0.228 4(4) nm, Cd^{2+} 与其配位的原子的键角范围为 $54.30(12)^{\circ}$ ~ $163.39(13)^{\circ}$ 。同时, Cd1 和 Cd1d 中心与配位的 4 个羧基构成了 1 个 $[\text{Cd}_2(\text{COO})_2](\text{CO}_2)_2$ 次级结构单元(SBU); 2 个 COO^- 桥连 2 个 Cd^{2+} 形成八元环, 每个 Cd^{2+} 再与 1 个 COO^- 在八元环两端双齿螯合。AT 配体的 2 个羧基团分别采用顺顺双齿 ($\mu^2=\eta^1:\eta^1$) 和双齿螯合 ($\mu^1=\eta^1:\eta^1$) 方式配位到 3 个金属离子, AT 配体的氨基也与 1 个金属离子配位, 这 4 个金属离子不在同一平面内。从整体上分析, 每个 AT 配体通过它的 2 个羧基和 1 个氨基分别与 3 个 $[\text{Cd}_2(\text{COO})_2](\text{CO}_2)_2$ SBU 配位(图 2a)。从 a 方向看, 双核 SBU 由 AT 的 COO^- 在 bc 面连接成 2D 面, 相邻 2D 面又通过 AT 的氨基在 Cd 八面体的轴向上连接, 最终形成 3D 骨架结构(图 2b)。从 c 方向看, 相邻 2D 层的相对苯环的最短距离为 C2-C4 0.368 54 nm(紫色虚线), 二面角为 1.526° , 中心距离为 0.427 28 nm(黄色虚线), 表明存在弱的 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用(图

3a)。另外, 相邻 2D 层通过 $-\text{NH}_2$ 与 $-\text{COO}^-$ 、 H_2O 与 $-\text{COO}^-$ 形成多种氢键(图 3b, 红色虚线, 附属资料表 4), 这些弱相互作用增加了化合物的稳定性。



Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: a: $-x, -1/2+y, 1/2-z$; b: $1+x, 3/2-y, -1/2+z$; c: $1+x, y, z$; d: $1-x, 1-y, -z$

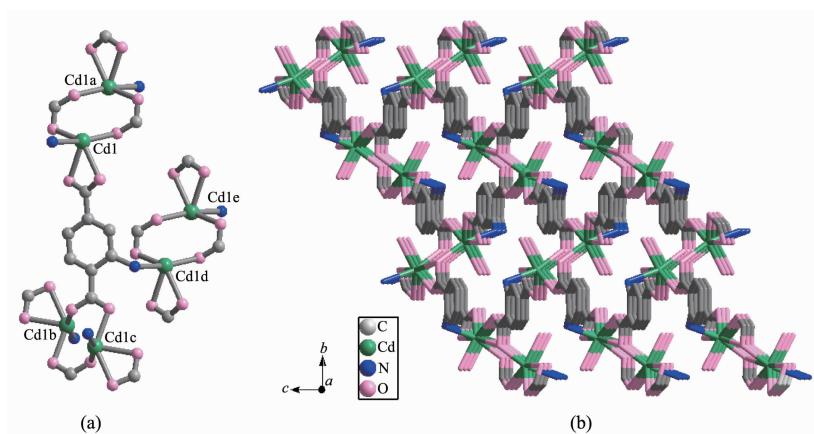
图1 化合物 **1** 的不对称单元及与金属离子配位相关的一些原子

Fig.1 An ORTEP view of the asymmetric unit of complex **1** and the coordination environment of Cd1 with ellipsoids at 50% probability

化合物 **1** 的拓扑结构分析如图 4 所示: 每个 AT 配体与 3 个 $[\text{Cd}_2(\text{COO})_2](\text{CO}_2)_2$ SBU 连接, 能够被定义为三连接的节点(黄色球); 而每个 SBU 又同 6 个 AT 配位, 它能够被当作六连接的节点(紫色球)。通过这种简化方式, 化合物是 1 个两节点(3,6)-连接的金红石(rtl)三维网络结构, 它的 Schläfli 符号是 $(4 \cdot 6^2)_2(4^2 \cdot 6^{10} \cdot 8^3)$ 。

2.1.2 配合物 $2[\text{Cd}(\text{AT})(\text{Py})]_n$ 的晶体结构

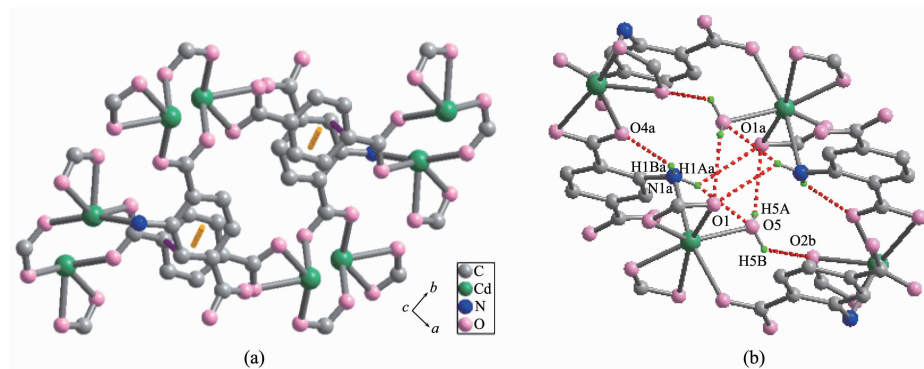
化合物 **2** 结晶于单斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$ 。它的不对称结构单元如图 5a 所示, 包含 1 个结晶学独立的镉离子, 1 个 AT 配体, 1 个吡啶。Cd1 中心与 AT 配体的两对螯合氧(O1, O2, O3, O4)、2 个桥连氧



(a) Symmetry codes: a: $1-x, 1-y, z$; b: $-x, 0.5+y, 0.5-z$; c: $-1+x, 1.5-y, 0.5+z$; d: $-1+x, y, z$; e: $-x, 1-y, -z$;
(b) H atoms and coordination water molecules have been omitted for clarity

图 2 (a) 化合物 **1** 中 AT 的配位环境; 每个 AT 的苯环与 3 个无机 SBU $[\text{Cd}_2(\text{COO})_2(\text{CO}_2)_2]$ 连接;
(b) 化合物 **1** 的 3D 结构堆积图

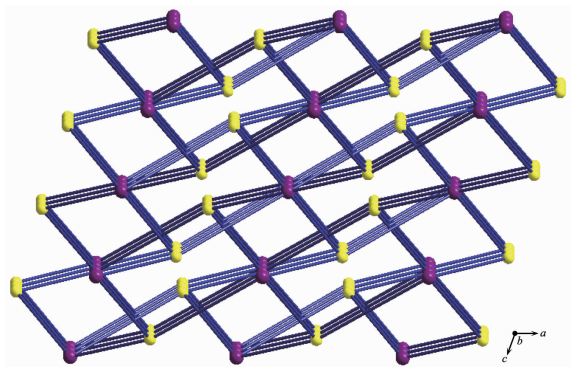
Fig.2 (a) Coordination environment of AT in complex **1**, in which the phenyl ring is connected with three inorganic $[\text{Cd}_2(\text{COO})_2(\text{CO}_2)_2]$ SBUs; (b) 3D packing structure of **1** along the a axis



(a) Yellow dotted lines represent the centroid-to-centroid distance between the adjacent phenyls of AT, and the purple dotted lines represent the shortest distance between phenyl rings; (b) Symmetry codes: a: $1+x, y, z$; b: $1-x, -0.5+y, 0.5-z$

图 3 (a) 化合物 **1** 的层间 π - π 堆积; (b) 化合物 **1** 的氢键作用

Fig.3 (a) Interlayer π - π stacking of **1**; (b) Hydrogen-bonding interactions of **1** represented by red dotted lines

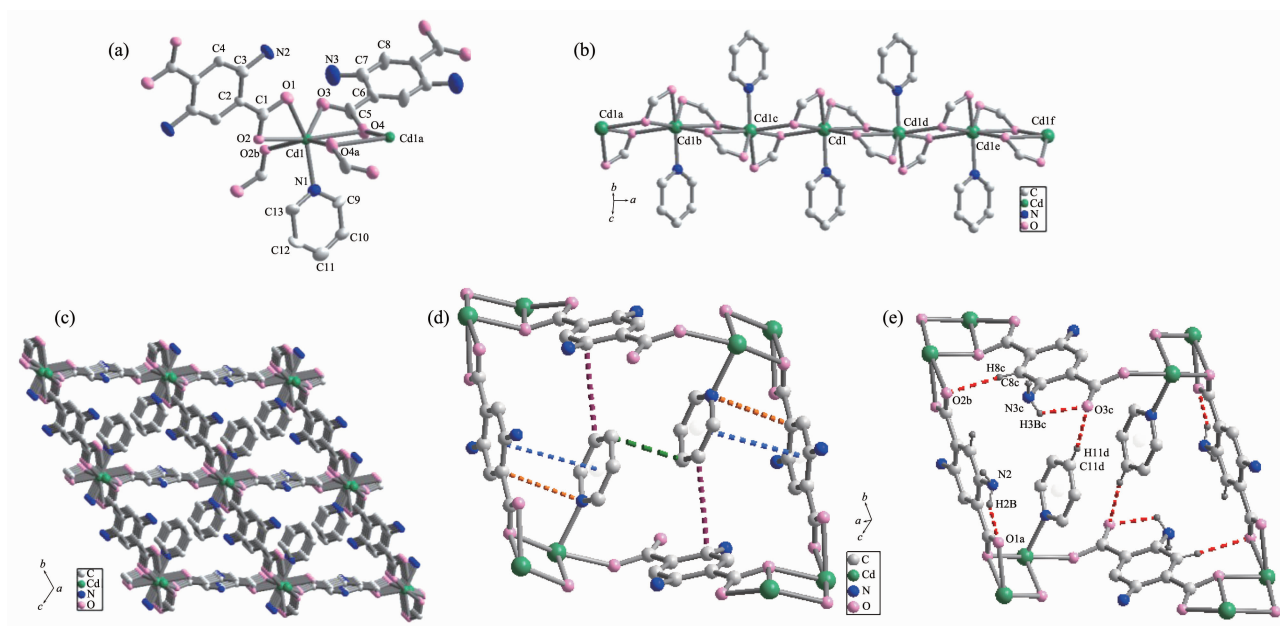


Purple balls represent the center of the $[\text{Cd}_2(\text{COO})_2(\text{CO}_2)_2]$ SBUs, and yellow balls represent the center of the aryl rings

图 4 化合物 **1** 的(3,6)-连接的rtl 拓扑示意图

Fig.4 Topological view of **1** with the (3,6)-c rtl net

(O2b, O4a)以及吡啶的氮原子(N1)配位,构成七配位结构。键长 Cd1-O_{AT} 为 $0.226\ 3(4)\sim 0.259\ 6(4)$ nm, Cd1-N_{py} 为 $0.225\ 0(4)$ nm, Cd^{2+} 与配位原子的键角范围为 $55.19(11)\sim 162.77(11)^\circ$, AT 配体上的氨基没有参与配位(N2、N3 的占有率分别为 0.5、0.5)。AT 配体的 2 个羧酸基团都采用螯合和单原子桥($\mu^2=\eta^2:\eta^1$)方式配位到 4 个金属离子,这 4 个金属离子在同一平面内(二面角为零),即 AT 配体是三足配体作为平面四结点配位。 Cd1 与 Cd1a 中心首先被 AT 配体羧酸相互连接,形成一维的 Cd-CO_2 链(棒状 SBU)(图 5b)。这些一维的棒状 SBUs 进一步被 AT 配体连接,构成了由平行四边形(0.57×0.62 nm)组成的一维孔道结构。但是,孔道被配位的吡啶占据,使得有效空



(a) Hydrogen atoms are omitted for clarity, Symmetry codes: a: $1-x, 2-y, 2-z$; b: $-x, 2-y, 2-z$; (b) Symmetry codes: a: $-1-x, 2-y, 2-z$; b: $-1+x, y, z$; c: $-x, 2-y, 2-z$; d: $1-x, 2-y, 2-z$; e: $1+x, y, z$; f: $2-x, 2-y, 2-z$; (d) blue dotted lines: the centroid-to-centroid distance between the phenyl of AT and pyridine; orange dotted lines: the shortest distance between adjacent phenyls; (e) red dotted lines, Symmetry codes: a: $x, -1+y, -1+z$; b: $-x, 2-y, 1-z$; c: $-x, 1-y, -z$; d: $-x, 1-y, 1-z$

图5 化合物2的(a)不对称单元及与金属离子配位环境相关的一些原子;(b) 1D Cd-O-C链(棒状SBU); (c) 3D结构示意图;(d) 平行四边形隧道内的 π - π 堆积;(e)氢键作用

Fig.5 (a) An ORTEP view of the asymmetric unit of complex 2 and the coordination environment of Cd1 with ellipsoids at 50% probability; (b) A representation of the 1D Cd-CO₂ chain (rod SBU) in 2; (c) View of the 3D structure of 2 along the *a* axis; (d) An illustration of the π - π stacking between adjacent parallelogram cavity; (e) Hydrogen-bonding interactions of 2

体积很小而无客体分子填充(图5c)。吡啶环之间二面角为 0° ,最近的2个原子间距离为 0.344 nm (绿色虚线),表明吡啶环间存在 $\pi\cdots\pi$ 滑移堆积作用。在*a*方向上,邻近吡啶环与AT的苯环中心距离为 0.400 nm (蓝色虚线),最短的N1-C2距离为 0.338 nm (黄色虚线,二面角为 18.371° ,这是介于滑移 $\pi\cdots\pi$ 堆积与C-H $\cdots\pi$ 作用之间的芳环相互作用^[22]。沿*b*方向,邻近吡啶环与AT的苯环最短的距离为C7-C10 0.372 nm (紫色虚线),二面角为 58.892° ,这也是介于滑移 $\pi\cdots\pi$ 堆积与C-H $\cdots\pi$ 作用之间的芳环相互作用(图5d)。另外,平行四边形隧道内通过-NH₂与-COO⁻形成氢键,AT的苯环与-COO⁻也形成氢键(图5e红色虚线,附属资料表5),这些弱相互作用增加了化合物的稳定性。

化合物2的拓扑结构分析如图6所示。由于该化合物具有一维Cd-O-C链(图5b),一维链之间又被AT配体连接,因此可以只考虑AT配体羧基上的碳原子,与Cd²⁺配位的羧基碳原子分别是C1和C5,二

者均可被看成3连接的节点。因此,化合物2展示出(3,3)连接的三维网络结构,其Schläfli符号是 (10^3) ,为ths拓扑结构。

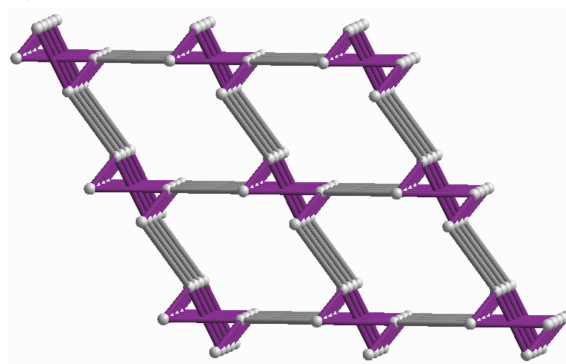
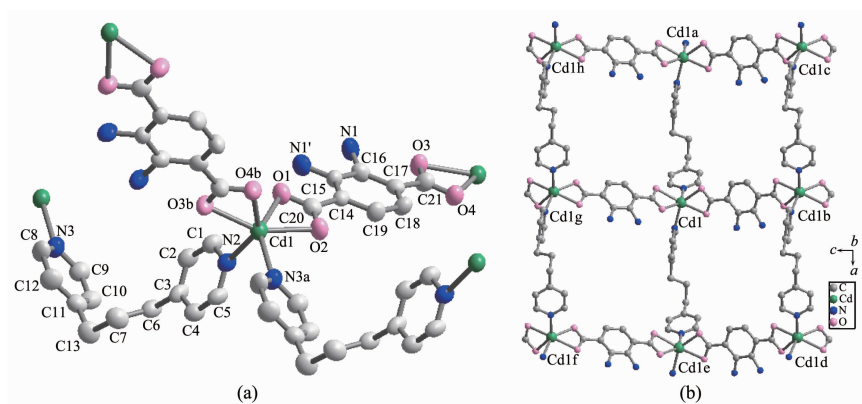


图6 化合物2的拓扑结构示意图

Fig.6 Topology representation of 2 along the *a* direction

2.1.3 配合物3 [Cd(AT)(BPP)]_n的晶体结构

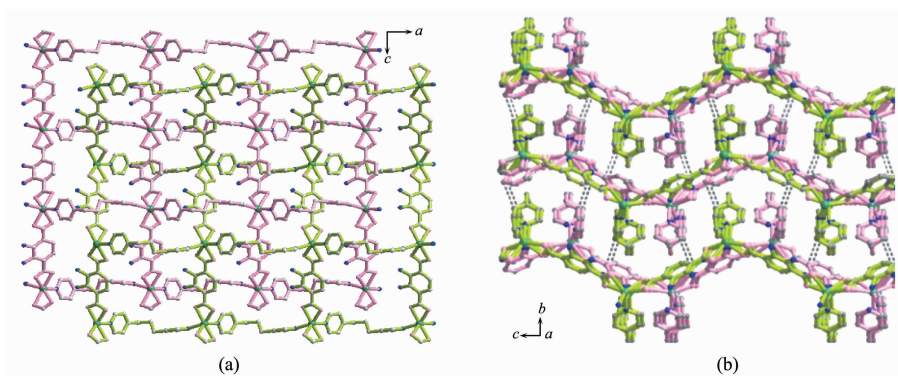
配合物3结晶于正交晶系,空间群为 $Pbca$ 。它的不对称结构单元如图7a所示,包含1个结晶学独立的镉离子,1个AT配体,1个BPP。Cd1中心与



Hydrogen atoms are omitted for clarity; (b) Symmetry codes: a: $-1+x, y, z$; b: $x, 1/2-y, -1/2+z$; c: $-1+x, 0.5-y, -0.5+z$; d: $1+x, 0.5-y, -0.5+z$; e: $1+x, y, z$; f: $1+x, 0.5-y, 0.5+z$; g: $x, 0.5-y, 0.5+z$; h: $-1+x, 0.5-y, 0.5+z$

图 7 化合物 **3** 的(a) 不对称单元及与金属离子配位环境相关的一些原子;(b) 2D 波纹层

Fig.7 (a) Coordination environment of Cd1 with ORTEP drawing with ellipsoids at 50% probability in complex **3**;
(b) An illustration of the 2D undulating structures of **2** along the *b* direction



Gray dotted lines in (b): the weak interaction between the phenyl of AT and pyridine ring of BPP

图 8 化合物 **3** 的(a) 相互贯穿的 2D 双层;(b) 3D 超分子结构

Fig.8 (a) An illustration of the interpenetration between two adjacent layers in **3** along the *b* direction;
(b) 3D supramolecular network representation of **3** along the *a* direction

2 个不同 AT 配体的两对螯合氧(O1, O2, O3b, O4b) 以及 2 个不同 BPP 的氮原子(N2, N3a)配位, 构成六配位的变形八面体几何构型。键长为: Cd1-O_{AT} 0.229 5(4)~0.237 1(4) nm, Cd1-N_{BPP} 0.229 0(5)~0.232 0(5) nm。Cd 与配位原子的键角范围在 55.65(15)°~143.05(15)°之间。AT 配体上的 N 没有参与配位(N1, N1' 的占有率分别为 0.7、0.3)。AT 配体的 2 个羧基采取双齿螯合配位模式与 Cd²⁺配位, 沿 *c* 方向形成 1D 链, 与沿 *a* 方向由 BPP 配位的 1D 链形成 2D 波纹层(图 7b), 此结构从 *b* 方向看存在较大的矩形空穴(0.668 nm×0.443 nm), 因此, 相邻 2D 层以平行滑移方式相互穿插形成 2D 波纹型双层(图 8a), 空穴很小, 无客体分子存在。沿 *a* 方向看, 相邻层相互交叉, BPP 像胳膊一样从 2D 双层的两边伸出, 2D 双层之间 AT 的苯环与邻近 BPP 的吡啶环

之间通过芳环相互作用(C10-C14 0.338 9 nm(灰色虚线), 二面角为 30.898°), 形成 3D 超分子网络结构(图 8b)。另外, AT 配体本身存在分子内氢键(附属材料表 6), 这些弱相互作用增加了该化合物的稳定性。

化合物 **3** 的拓扑结构分析如图 9 所示: 每个 Cd²⁺同 2 个 AT 和 2 个 BPP 配位, 可将之看作四连接的节点; 而每个 AT、BPP 配体都与 Cd²⁺线形连接, 因此 2 个配体可抽象成直线。通过这种简化方式, 化合物 **3** 是一个熟悉的单节点 4-连接的 sql 型(平面四角形)拓扑结构, 它的 Schläfli 符号是(4⁴·6²)。

由文献可知, 对苯二甲酸及其衍生物与 Zn²⁺反应, 在一定条件下, 通常形成如 MOF-5 所示的由 Zn₄O 簇次级构筑单元(SBUs)构筑的微孔配位聚合物^[16]。但是, 由上述结构描述可知, 配合物 **1-3** 均未

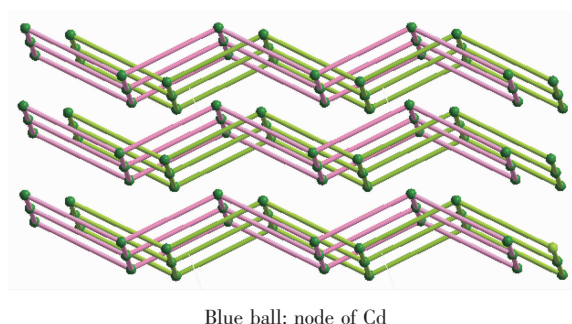
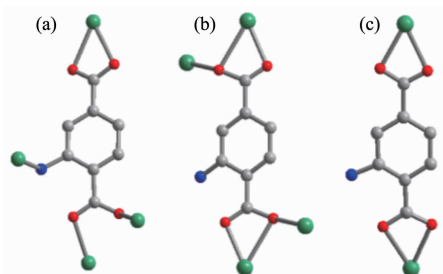


图9 化合物3的4-连接的sql型拓扑结构示意图

Fig.9 Topological view of **3** with the 4-c sql net

形成如文献所报道的簇次级构筑单元(SBUs),这可能是由于 Cd^{2+} 半径比 Zn^{2+} 大,易与更多的配位原子配位,这从 **1** 和 **3** 均为六配位、**2** 为七配位构型可以得到证明。此外,由于不同的辅助配体参与成键,AT 在配合物 **1~3** 中采取了3种不同的配位模式(Scheme 1)。化合物 **1** 中配体的氨基参与配位,2个羧基有两种配位模式:双齿桥联和螯合配位,导致三足 AT 配体采取非平面四结点配位,最终组装成(3,6)-连接的金红石网络结构。化合物 **2** 中氨基不参与配位,2个羧基只有一种配位模式:螯合-单原子桥联,导致 AT 作为三结点配体,最终由 1D Cd-O-C 链组装成 tbs 网络结构。化合物 **3** 中 AT 作为两结点配体配体的氨基亦不参与配位,2个羧基采取螯合配位模式,由于 BPP 柔性较大,因而能够较容易地穿插得到贯穿型化合物,形成具有单节点 4-连接的 sql 型拓扑结构。

Scheme 1 配体 AT 在 **1** (a)、**2** (b) 和 **3** (c) 中的三种配位模式Scheme 1 Three coordination modes of ligand AT in complexes **1** (a), **2** (b) and **3** (c)

亦有文献报道了基于 2-氨基对苯二甲酸的 Cd 的其它配合物^[23-25],例如 $[\text{Cd}(\text{atpt})\text{phen}(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ (atpt=2-氨基对苯二甲酸, phen=1, 10-phenanthroline), 该配合物与化合物 **2** 的空间群相同, 但配位模式不相同, 化合物 **2** 有 Cd-O-C 链, 而 $[\text{Cd}(\text{atpt})\text{phen}(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ 中由于 phen 的体积较大, 未形成 Cd-O-C 链。另

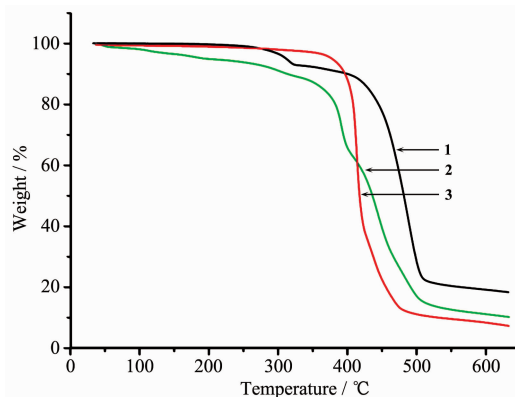
外, $[\text{Cd}(\text{atpt})\text{phen}(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ 与化合物 **3** 的配位模式相同, 但形成的空间群不同, Cd 的配位数也不同, 说明其它辅助配体的存在(配体本身的结构和体积)对配合物的结构起着重要作用。

2.2 配合物 1~3 的粉末 XRD 分析

化合物 **1~3** 的模拟和实验的粉末 XRD 谱图(见附属材料图 1)能够很好地吻合, 表明这些化合物为纯相, 不含杂质。

2.3 配合物 1~3 的热稳定性

对化合物 **1~3** 进行了热稳定性研究。由图 10 可知, 化合物 **1** 于 25~320 °C 的范围内失重 6.7%, 与每分子单元失去 1 个配位水分子的理论值 5.8 % 相对应, 当温度超过 406 °C 时, 化合物开始急剧失重, 表明该化合物的骨架开始分解。化合物 **2** 在 25~330 °C 的范围内失重 10.9%, 与每分子单元失去 0.5 个吡啶分子的理论值 10.7% 相对应, 而化合物 **3** 在 25~350 °C 的范围内几乎无失重。当升温至 365 °C, 化合物 **2** 和 **3** 开始急剧失重, 表明化合物骨架开始坍塌。由 TG 分析表明, 化合物 **1~3** 的骨架均有较好的热稳定, 这与前面结构分析中提及的化合物内存在较多的分子内(间)氢键、芳香环之间的 $\pi \cdots \pi$ 堆积及 C-H $\cdots\pi$ 相互作用有关。

图 10 配合物 **1**、**2** 和 **3** 的 TG 图Fig.10 TG curves for **1**, **2** and **3**

3 结 论

以 Cd^{2+} 为中心金属离子, AT 为配体, 在 H_2O 、Py 和 BPP 的参与下, 得到了 3 个结构新颖的配位聚合物: $[\text{Cd}(\text{AT})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**)、 $[\text{Cd}(\text{AT})(\text{Py})]_n$ (**2**) 和 $[\text{Cd}(\text{AT})(\text{BPP})]_n$ (**3**)。 **1** 中 AT 配体的氨基参与配位, **2** 和 **3** 中则不参与配位。2 个羧基在 **1** 中采用双齿桥联和螯合两种配位模式, 形成(3,6)-连接的金红石 rtd 网络结构; 在 **2** 中采用螯合-单原子桥联配位模式, 形

成由 1D Cd-O-C 链组装成的 tbs 网络结构；在 **3** 中采用螯合配位模式，最终形成由相互贯穿的 2D 双层通过弱相互作用堆积成的 3D sql 型拓扑结构。3 个化合物均具有较好的热稳定性。

Supporting information is available at <http://www.wjhxzb.cn>

参考文献：

- [1] Zaworotko M J. *Nature Chemistry*, **2009**,**1**:267-268
- [2] Zaworotko M J. *Nature*, **2008**,**451**:410-411
- [3] Ma S, Sun D, Yuan D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**: 6445-6451
- [4] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. *Science*, **2005**, **309**:2040-2042
- [5] Zhang J P, Chen X M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:6010-6017
- [6] Wanderley M M, Wang C, Wu C D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**:9050-9053
- [7] Das M C, Guo Q, He Y B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:8703-8710
- [8] Poloni R, Smit B, Neaton J B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**: 6714-6719
- [9] Eubank J F, Wojtas L, Hight M R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:17532-17535
- [10] Wang C, Xie Z G, deKrafft K E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:13445-13454
- [11] Wang S N, Sun R, Wang X S, et al. *CrystEngComm*, **2007**, **9**:1051-1061
- [12] Sun R, Li Y Z, Bai J F, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**: 890-894
- [13] Wang L F, Kang L C, Zhang W W, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**:9490-9497
- [14] Hu Y X, Wang L F, Zhang W W, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**,**17**:173-176
- [15] Hu Y X, Ma H B, Zheng B, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**: 7066-7074
- [16] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. *Science*, **2002**,**295**:469-472
- [17] Hao H J, Sun D, Li Y H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**, **11**:3564-3578
- [18] Amghouz Z, Roces L, Garcia-Granda S, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:7917-7926
- [19] Ladrak T, Smulders S, Roubeau O, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**,**24**:3804-3812
- [20] Guillerme V, Gross S, Serre C, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**:767-769
- [21] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [22] Janiak C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**,**21**:3885-3896
- [23] Zhang K L, Gao H Y, Pan Z C, et al. *Polyhedron*, **2007**,**26**: 5177-5184
- [24] Hao X R, Wang X L, Su Z M, et al. *Dalton Trans.*, **2009**: 8562-8566
- [25] Wang X F, Zhang Y B, Lin Y Y. *CrystEngComm*, **2013**,**15**: 3470-3477