

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2020.04.013

两个镉配位聚合物的合成和晶体结构

张 剑,王梦蝶,王小峰,谭春红*

(南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:选用 2,2-联吡啶和二羧酸配体,在溶剂热条件下与硝酸镉反应,制得配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{FAC})(2,2\text{-bpy})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (1)和 $[\text{Cd}(\text{BDC})(2,2\text{-bpy})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (2)。对这两个配位聚合物进行 X-射线单晶衍射、元素分析表征,结构分析表明配位聚合物 1 和 2 都是一维链状结构。

关键词:镉;配合物;合成;晶体结构

中图分类号:O614.24*2 **文献标志码:**A

文章编号:1673-0062(2020)04-0080-05

The Synthesis and Crystal Structure of Two Cadmium Coordination Polymers

ZHANG Jian, WANG mengdie, WANG Xiaofeng, TANG Chunhong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: Two new cadmium coordination polymers $[\text{Cd}(\text{FAC})(2,2\text{-bpy})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (1), $[\text{Cd}(\text{BDC})(2,2\text{-bpy})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (2) were successfully prepared under solvothermal reaction of fumaric acid (or terephthalic acid), 2,2-bipyridine and cadmium nitrate in N, N'-dimethylformamide. The two coordination polymers 1 and 2 were characterized by X-ray single crystal diffraction and elemental analysis. The structural analysis showed that 1 and 2 were both one-dimensional chain structures.

key words: cadmium; coordination polymer; synthesis; crystal structure

0 引 言

材料是人类社会生活的物质基础^[1-2],它与能源、信息并列为现代科学技术三大支柱。配位聚

合物(metal coordination polymers, CPs)作为一种新型功能性分子材料,在光、电、磁、吸附、催化等方面具有良好的应用前景^[3-10]。目前,人们已经能够利用金属配位聚合物的晶体工程学在一定程

收稿日期:2020-02-04

基金项目:湖南省教育厅一般项目(2017SJY27);南华大学博士科研启动基金项目(2015XQD11;2010XQD13)

作者简介:张 剑(1993-),男,硕士,主要从事功能配合物方面的研究。E-mail:514374562@qq.com。*通信作者:谭春红(1984-),女,讲师,博士,主要从事功能配合物方面的研究。E-mail:276804015@qq.com

度上控制金属配位聚合物的结构,从而合成出许多性能良好的配位聚合物功能材料^[11-18]。然而,由于配位聚合物的合成过程十分复杂,人们对配位聚合物生成机理的认识仍不成熟,这就需要深入的研究和丰富的实验结果积累,最终实现分子设计和定向合成的目标。配位聚合物通常由金属簇作为次级结构单元(secondary building unit, SBU)和有机配体作为连接体(Linker),有机配体和次级结构单元都对配位聚合物的结构或拓扑有影响。因此,选择合适的有机配体或可变的次级结构单元组装是分子设计策略的重点。本文选用反丁烯二酸,对苯二甲酸和2,2-联吡啶作为配体,在溶剂热条件下得到了两个新的配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{FAC})(2,2\text{-bpy})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (1)和 $[\text{Cd}(\text{BDC})(2,2\text{-bpy})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (2),并对其进行X-射线单晶衍射、元素分析表征。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

四水合硝酸镉, A. R.; 反丁烯二酸, A. R.; 对苯二甲酸, A. R.; 2,2-联吡啶, A. R.; N,N-二甲基甲酰胺(DMF), A. R.。

Bruker D8-Venture 型 X 射线衍射仪, Carlo Erballo 型元素分析仪。

1.2 实验步骤

1.2.1 配合物 $[\text{Cd}(\text{FAC})(2,2\text{-bpy})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ 的合成

将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.061 7 g, 0.2 mmol), 反丁烯二酸(0.023 2 g, 0.2 mmol), 溶于 6 mL DMF 溶剂中, 室温下搅拌 30 min, 加入 2,2-联吡啶(0.031 2 g, 0.2 mmol), 继续搅拌 30 min, 然后将混合溶液移入 15 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中, 置于电热鼓风干燥箱中加热到 85 ℃, 保温 48 h 后以每小时 10 ℃的降温速率降至室温, 得到无色块状晶体。将产物用 DMF 洗涤, 过滤, 在干燥器中自然干燥, 称量, 计算产率为 48% (基于 Cd), 化学式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CdN}_2\text{O}_5$, 元素分析计算值(%): C 41.91、H 3.06、N 7.04, 实验值(%): C 41.96、H 3.00、N 7.01。

1.2.2 配合物 $[\text{Cd}(\text{BDC})(2,2\text{-bpy})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ 的合成

将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.061 7 g, 0.2 mmol), 对苯二甲酸(0.033 2 g, 0.2 mmol), 溶于 6 mL DMF 溶剂中, 室温下搅拌 30 min, 加入 2,2-联吡啶

(0.031 2 g, 0.2 mmol), 继续搅拌 30 min, 然后将混合溶液移入 15 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中, 置于电热鼓风干燥箱中加热到 85 ℃, 保温 48 h 后以每小时 10 ℃的降温速率降至室温, 得到无色块状晶体。产物用 DMF 洗涤, 过滤, 在干燥器中自然干燥, 称量, 计算产率为 46% (基于 Cd), 化学式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CdN}_2\text{O}_5$, 元素分析计算值(%): C 47.96、H 3.08、N 6.20, 实验值(%): C 47.92、H 3.11、N 6.22。

2 结果与讨论

2.1 配合物 $[\text{Cd}(\text{FAC})(2,2\text{-bpy})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (1)和配合物 $[\text{Cd}(\text{BDC})(2,2\text{-bpy})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (2)的晶体结构测定

选取尺寸合适的单晶, 用德国 Bruker D8-Venture 型 X 射线衍射仪, 在 296(2) K 下, 采用石墨单色器单色化的 MoK_α ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 射线为光源, 以 ω -2 θ 的扫描方式在 $2.7^\circ\leq\theta\leq 27.4^\circ$ 角度范围内收集到 10 889 个(1)衍射点, 其中独立衍射点为 2 948 个(1) ($I>2\sigma$, $R_{\text{int}}=0.018\ 4$), 以 ω -2 θ 的扫描方式在 $2.3^\circ\leq\theta\leq 27.5^\circ$ 角度范围内收集到 26 967 个(2)衍射点, 其中独立衍射点为 3 685 个(2) ($I>2\sigma$, $R_{\text{int}}=0.038\ 8$), 用于晶体结构解析和修正。非氢原子晶体结构由直接法解出, 并对它们的坐标以及其各向异性热参数用基于 F^2 的全矩阵最小二乘法进行结构修正。数据的收集、集成、吸收校正分别用 APEXII、SAINT 和 SADABS 软件包完成, 所有的计算都使用 SHELX 晶体解析程序包进行^[16]。所有氢原子出于几何考虑加入到结构因子计算中, 配合物 1 和配合物 2 的相关晶体数据和结构精修参数汇总在表 1。

2.2 配合物 1 和 2 的结构描述

单晶 X-射线衍射数据显示, 配合物 1 属于正交晶系, $Pbca$ 空间群, 配合物 1 的分子结构如图 1 所示, 每个次级结构单元中包含一个 Cd(II) 离子, 一个 2,2-联吡啶配体, 一个反丁烯二酸配体以及一个配位水分子。Cd1 为七配位, 来自反丁烯二酸的四个 O 原子和 2,2-联吡啶的一个 N 原子构成配位赤道平面, 与此同时, 两个顶点被配位水分子的 O 原子和 2,2-联吡啶的另外一个 N 原子占据。五个 Cd—O 键的键长分别为 Cd1—O1W 0.231 3(2), Cd1—O1 0.235 2(2), Cd1—O4 0.239 70(19), Cd1—O3 0.242 0(2), Cd1—O2 0.246 0(3) nm; 两个 Cd—N 键的键长分别为 Cd1—N2 0.233 1(2),

Cd1—N1 0.237 6(2) nm, 最终呈现出畸变的五角双锥构型。由于一个反丁烯二酸分子的两个羧酸基团分别与两个中心 Cd(II) 离子配位, 次级结构单元通过反丁烯二酸配体相连形成一维波浪形链状结构如图 2 所示。反丁烯二酸的羧基和与之相邻链中的配位水分子形成氢键(图 3 中的虚线), 氢键将链与链联结形成 3-D 超分子体系。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体数据和结构精修参数

Table 1 Crystallographic data and structure refinement for complex 1 and 2

配合物	[Cd(FAC)(2,2-bpy)·H ₂ O] _n	[Cd(BDC)(2,2-bpy)·H ₂ O] _n
分子式	C ₁₄ H ₁₂ CdN ₂ O ₅	C ₁₈ H ₁₄ CdN ₂ O ₅
分子量	400.66	450.71
温度/K	296(2)	296(2)
晶系	orthorhombic	monoclinic
空间群	Pbca	P2 ₁ /n
a/nm	0.920 4(4)	0.998 35(15)
b/nm	1.636 0(6)	1.630 3(3)
c/nm	1.977 8(8)	1.146 35(18)
α/°	90	90
β/°	90	112.774(4)
γ/°	90	90
晶胞体积/nm ³	2.978(2)	1.720 4(5)
Z	8	4
密度/(g·cm ⁻³)	1.787	1.740
单胞中电子数	1 584	896
R _{int}	0.018 4	0.038 8
衍射点数目	10 889	26 967
观察到的衍射点	2 948	3 685
θ 角范围/°	2.7 ~ 27.4	2.3 ~ 27.5
拟合优度	1.091	1.096
残差因子	R ₁ =0.026 9, wR ₂ =0.113 7	R ₁ =0.050 1, wR ₂ =0.174 9

用对苯二甲酸配体取代反丁烯二酸配体得到了配合物 2。如图 4 所示, 配合物 2 为单斜晶系, P2₁/n 空间群。在配合物 2 中每个次级结构单元包含一个 Cd(II) 离子, 一个 2,2-联吡啶配体, 一个对苯二甲酸配体以及一个配位水分子。配合物 2 中 Cd(II) 为六配位, 四个 O 原子来自两个对苯二甲酸分子和一个配位水分子, 两个 N 原子全部来自 2,2-联吡啶。和配合物 1 不同的是, 对苯二甲酸分子的其中一个羧酸基团只有一个 O 原子参与配位。Cd(II) 的六个配位键的键长分别为

Cd1—O1 0.221 0(4), Cd1—O1W 0.227 0(4), Cd1—N2 0.230 4(4), Cd1—N1 0.233 4(4), Cd1—O3 0.236 9(3), Cd1—O4, 0.239 0(3) nm。次级结构单元通过对苯二甲酸相连成链状结构如图 5 所示, 链与链之间通过苯环之间的 π-π 堆积等分子间弱作用力形成 3-D 超分子体系如图 6 所示。

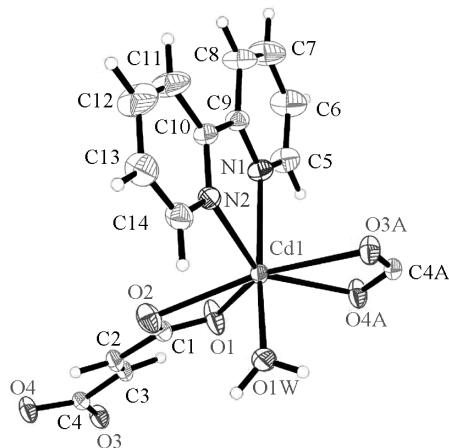


图 1 配合物 1 的分子结构图

Fig. 1 ORTEP diagram (30% thermal probability level ellipsoids) of [Cd(FAC)(2,2-bpy)·H₂O]

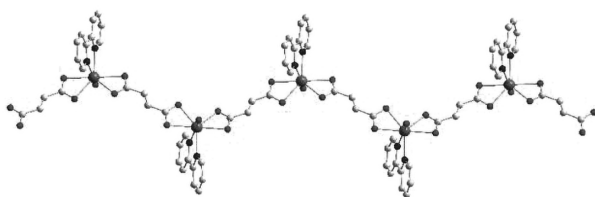


图 2 配合物 1 的一维链状结构图

Fig. 2 One-dimensional chain based on the [Cd(FAC)(2,2-bpy)·H₂O]

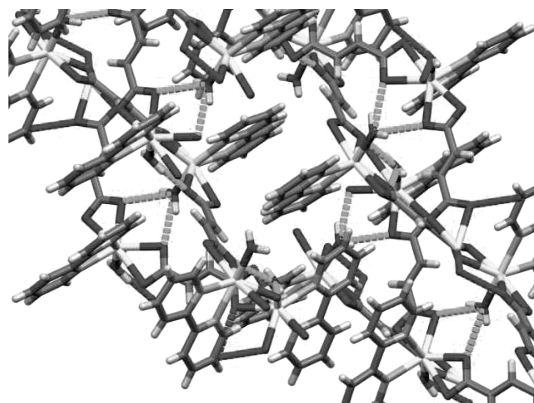


图 3 配合物 1 的透视堆积图(虚线代表氢键)

Fig. 3 Perspective view of the packing structure of [Cd(FAC)(2,2-bpy)·H₂O]

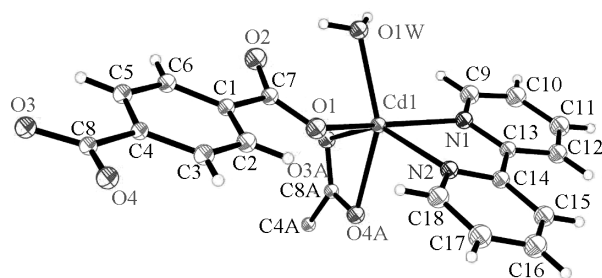


图4 配合物2的分子结构图

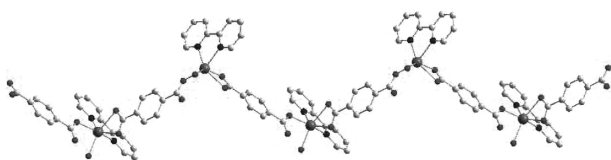
Fig.4 ORTEP diagram (30% thermal probability level ellipsoids) of $[\text{Cd}(\text{BDC})(2,2\text{-bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 

图5 配合物2的一维链状结构图

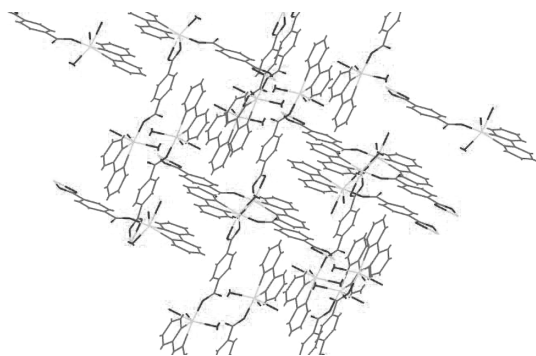
Fig.5 One-dimensional chain based on the $[\text{Cd}(\text{BDC})(2,2\text{-bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 

图6 配合物2的透视堆积图

Fig.6 Perspective view of the packing structure of $[\text{Cd}(\text{BDC})(2,2\text{-bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$

3 结 论

化合物的单晶 X-ray 衍射分析表明 1 和 2 都是一维链状结构。相关的镉配位聚合物的合成及性能研究工作正在进行中,期待可以在超分子层次上提供更多数据积累,为实现分子设计和定向合成做贡献。

参考文献:

- [1] KARMAKAR A, RUBIO G M D M, SILVA M F G, et al. Synthesis of metallomacrocyclic and coordination polymers with pyridine-based amidocarboxylate ligands and their catalytic activities towards the Henry and Knoevenagel reactions[J]. Chemistry open, 2018, 7(11): 865-877.
- [2] CHISCA D, CROITOR L, PETUHO O, et al. Tuning structures and emissive properties in a series of Zn(II) and Cd(II) coordination polymers containing dicarboxylic acids and nicotinamide pillars[J]. Cryst Eng Comm, 2018, 20(22): 432-447.
- [3] YANG W, CHANG G G, WANG H L, et al. A three-dimensional tetraphenylethene-based metal-organic framework for selective gas separation and luminescence sensing of metal ions[J]. European journal of inorganic chemistry, 2016, 27: 4470-4475.
- [4] GUO Z Y, SONG X Z, LEI H P, et al. A ketone functionalized luminescent terbium metal-organic framework for sensing of small molecules[J]. Chemical communications, 2015, 51(2): 376-379.
- [5] MUNAKATA M, KURODA-SOWA T, MAEKAWA M, et al. Building of 2D sheet of tetrakis(methylthio) tetrathiafulvalenes coordinating to copper(I) halides with zigzag and helical frames and the 3D network through the S...S contacts[J]. Inorganic chemistry, 1995, 34(10): 2705-2710.
- [6] OHBA M, YONEDA K, KITAGAWA S. Guest-responsive porous magnetic frameworks using polycyanometallates[J]. CrystEngComm, 2010, 12(1): 159-165.
- [7] DESHMUKH M M, OHBA M, KITAGAWA S, et al. Absorption of CO₂ and CS₂ into the Hofmann-type porous coordination polymer: Electrostatic versus dispersion interactions[J]. Journal of the American chemical society, 2013, 135(12): 4840-4849.
- [8] CHUN H, DYBTSEV D N, KIM H, et al. Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: Implications for hydrogen storage in porous materials[J]. Chemistry, 2005, 11(12): 3521-3529.
- [9] YOON M, SRIRAMBALAJI R, KIM K. Homochiral metal-organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis[J]. Chemical reviews, 2012, 112(2): 1196-1231.
- [10] MO K, YANG Y H, CUI Y. A homochiral metal-organic framework as an effective asymmetric catalyst for cyanohydrin synthesis[J]. Journal of the American chemical society, 2014, 136(5): 1746-1749.
- [11] WANG X F, WANG Y, ZHANG Y B, et al. Layer-by-layer evolution and a hysteretic single-crystal to single-crystal transformation cycle of a flexible pillared-layer open framework[J]. Chemical communications, 2012, 48(1): 133-135.

- [12] WANG X F, ZHANG Y B, LIN Y Y. Achiral diamondoid or chiral quartz net: The effect of substituents in the topology and catenation of coordination polymers based on tetrahedral $\text{Cd}(\text{COO})_4$ building units [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(17): 3470-3477.
- [13] KANG Y, CHEN S, WANG F, et al. Induction in urothermal synthesis of chiral porous materials from achiral precursors [J]. *Chemical communications*, 2011, 47(11): 4950-4952.
- [14] FANG Q R, YUAN D Q, SCULLEY J L, et al. Functional mesoporous metal-organic frameworks for the capture of heavy metal ions and size-selective catalysis [J]. *Inorganic chemistry*, 2010, 49(24): 11637-11642.
- [15] CHEN X, ADDICOT M, JIN E Q, et al. Locking covalent organic frameworks with hydrogen bonds: General and remarkable effects on crystalline structure, physical properties, and photochemical activity [J]. *Journal of the American chemical society*, 2015, 137(9): 3241-3247.
- [16] ZHOU T H, ZHANG J, ZHANG H X, et al. A ligand-conformation driving chiral generation and symmetry-breaking crystallization of a zinc(II) organoarsenate [J]. *Chemical communications*, 2011, 47(31): 8862-8864.
- [17] WANG X F, WANG H Q, WANG S H, et al. Metallic coordination selectivity effect in the trinuclear $\text{M}_3(\text{RCOO})_6$ secondary building units of three layer metal-carboxylate frameworks [J]. *The royal society of chemistry*, 2016, 6(18): 14522-14530.
- [18] FANG Z, WU X X, DING B, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of a novel 3D chiral inorganic-organic hybrid cadmium(II) framework with achiral 1,4-naphthalenedicarboxylic acid ligand [J]. *Synthesis and reactivity in inorganic, metal-organic, and nano-metal chemistry*, 2014, 44(3): 371-375.