

5-甲基间苯二甲酸、醋酸镉与1,3二(咪唑)-丙烷配合物的合成及晶体结构

孙小媛¹,文竹¹,王玉芳²

(1. 贵州工程应用技术学院 化学工程学院, 贵州 毕节 551700; 2. 洛阳师范学院 化学化工学院, 河南 洛阳 471022)

摘要:合成了一个新的配合物 $\{[\text{Cd}(\text{mip})(1,3\text{-Bip}) \cdot \text{H}_2\text{O}]\}_n$ (H_2mip =5-甲基间苯二甲酸; 1,3-Bip=1,3二(咪唑)-丙烷), 并测定了其晶体结构, X衍射结构分析表明:该化合物的化学式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CdN}_4\text{O}_5$, 该晶体属单斜晶系, $P2(1)/n$ 空间群, 晶胞参数: $a=1.0281(3)$ nm, $b=1.1422(4)$ nm, $c=1.7282(6)$ nm, $\alpha=90^\circ$, $\beta=104.390(4)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1.9659(11)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.631$ g/cm³, 最终偏差因子 $R_1=0.0501$, $wR_2=0.1047$ ($I>\sigma(I)$), $F(000)=968$, 中心金属 Cd(II)离子与来自3个5-甲基间苯二甲酸根的4个氧原子以及两个1,3二(咪唑)-丙烷的两个氮原子配位, 形成六配位的变形八面体构型。

关键词:间苯二甲酸; 晶体结构; 镉配合物

中图分类号:O614.121

文献标志码:A

由于芳香族多元酸和金属离子配位方式的多样性及结构的稳定性, 因此这类配体被广泛用来构筑各类配位聚合物^[1-7]. 近年来, 由芳香族羧酸配体构筑的配合物具有新颖结构, 作为间苯二甲酸的衍生物, 羟基-间苯二甲酸-(OH-BDC)-和硝基-间苯二甲酸-(O₂N-BDC)-, 已被用于合成过渡金属及稀土金属的超分子化合物^[8-9], 而5-甲基间苯二甲酸的研究相对较少^[10-11].

同时, 由于联咪唑类配体是优秀的无机超分子构件被广泛用来构筑配合物. 近年来化学家们有目的的设计合成了各种形状和构型的联咪唑类配体, 并得到了很多新颖的结构^[12-17]. 1,3-二(咪唑)丙烷因含有中间桥连碳原子基团, 因此可以与过渡金属通过自组装得到很多结构性能好的无机材料, 还可以用来调节羧酸金属配合物的结构类型和性能. 我们利用5-甲基间苯二甲酸和过渡金属镉以及1,3-二(咪唑)丙烷在水热条件下设计合成一个新的配合物 $\{[\text{Cd}(\text{mip})(1,3\text{-Bip}) \cdot \text{H}_2\text{O}]\}_n$, 并研究了它的结构.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验所用试剂: 四水醋酸镉(AR, 国药集团化学试剂有限公司), 氢氧化钠(AR, 天津市化学试剂三厂), 5-甲基间苯二甲酸(AR, 北京百威化学试剂有限公司), 1,3-二(咪唑)-丙烷(AR, 济南恒化科技有限公司).

实验所用仪器: 德国 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪; 美国 Vario EL III 元素分析仪

1.2 晶体的合成与组成确定

将 0.1 mmol, 18.0 mg 的 5-甲基间苯二甲酸, 0.1 mmol, 26.7 mg 醋酸镉和 0.10 mmol, 4.0 mg 氢氧化钠加入到 12 ml 水中, 把上述混合物放到聚四氟乙烯的反应釜中, 加热到 140 °C 并恒温 96 h 后, 进行程序降温直到室温, 过滤并洗涤得到适合单晶 X-射线衍射分析的黄色晶体. 经元素分析该化合物的化学式为

收稿日期: 2015-05-19; 修回日期: 2015-08-12.

基金项目: 国家自然科学基金(21271098)

作者简介: 孙小媛(1980-), 女, 河南汝南人, 贵州工程应用技术学院讲师, 主要从事配位化学研究.

通信作者: 王玉芳, E-mail: wangyf78@163.com.

$C_{18}H_{18}CdN_4O_5$ ($M_r=482.76$), C、H、N 元素的百分含量计算值分别为(%): C, 44.78; H, 3.76; N, 11.61; 实验值分别为(%): C, 44.82; H, 3.82; N, 11.66.

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 $0.29\text{ mm} \times 0.26\text{ mm} \times 0.15\text{ mm}$ 的标题化合物晶体置于 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪,用石墨单色化的 $Mo-K\alpha$ ($\lambda=0.71073\text{ \AA}$) 射线,在 $2.43^\circ < \theta < 25.50^\circ$ 范围内以 φ/ω 扫描方式于 $273(2)\text{ K}$ 下收集衍射点,共收集 14 294 [$R(\text{int})=0.0872$],全部数据经 L_p 因子校正及经验吸收校正,晶体结构由直接法解出^[18],对全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,最终偏差因子 $R_1=0.0501$, $wR_2=0.1047$ [$I > 2. \sigma(I)$].所有计算工作均在 PC 机上用 SHELXL-97 程序包完成^[19],晶胞参数为: $a=1.0281(3)\text{ nm}$, $b=1.1422(4)\text{ nm}$, $c=1.7282(6)\text{ nm}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=104.390(4)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1.9659(11)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.631\text{ g/cm}^3$. 相关晶体学数据列于表 1,化合物的部分键长和键角列于表 2 和表 3 中.

表 1 标题化合物的晶体结构数据

分子式	$C_{18}H_{18}CdN_4O_5$	吸收系数	1.147 mm^{-1}
分子量	482.76	独立衍射点	142 94 [$R(\text{int})=0.0872$]
温度/K	296(2)	最终 R 因子 [$I > 2. \sigma(I)$]	$R_1=0.0501$, $wR_2=0.1047$
波长/ \AA	0.71073	R 因子	$R1=0.0897$, $wR_2=0.1173$
晶系	单斜晶系	F(000)	968
空间群	$P2(1)/n$	收集的衍射点	3 667
晶胞参数	$a=1.0281(3)\text{ nm}$	GOOF 值	1.001
	$b=1.1422(4)\text{ nm}$	数据收集范围($^\circ$)	2.43 to 25.50
	$c=1.7282(6)\text{ nm}$	计算密度	1.631 g/cm^3
	$\beta=104.390(4)^\circ$	晶体大小/mm	$0.29 \times 0.26 \times 0.15$
体积,Z	$1.9659(11)\text{ nm}^3, 4$	最大残余电子峰	626 和 -545 e. nm^{-3}

表 2 标题化合物的部分键长

(nm)

键型	键长	键型	键长
Cd(1)-N(1)	0.224 3(5)	Cd(1)-O(3) #1	0.253 9(5)
Cd(1)-O(1)	0.226 2(4)	N(5)-Cd(1) #4	0.235 4(5)
Cd(1)-O(4) #1	0.227 9(5)	O(2)-Cd(1) #3	0.251 4(5)
Cd(1)-N(5) #2	0.235 4(5)	O(3)-Cd(1) #5	0.253 9(5)
Cd(1)-O(2) #3	0.251 4(5)	O(4)-Cd(1) #5	0.227 9(5)

注:对称操作代码: #1 $x-1, y, z$; #2 $x, y-1, z$; #3 $-x+1, -y, -z$; #4 $x, y+1, z$; #5 $x+1, y, z$

表 3 标题化合物的部分键角

($^\circ$)

键型	键角	键型	键角
N(1)-Cd(1)-O(1)	133.64(18)	O(4) #1-Cd(1)-O(2) #3	88.28(17)
N(1)-Cd(1)-O(4) #1	136.9(2)	N(5) #2-Cd(1)-O(2) #3	166.03(18)
O(1)-Cd(1)-O(4) #1	89.16(17)	N(1)-Cd(1)-O(3) #1	85.30(19)
N(1)-Cd(1)-N(5) #2	91.50(19)	O(1)-Cd(1)-O(3) #1	140.48(16)
O(1)-Cd(1)-N(5) #2	81.43(18)	O(4) #1-Cd(1)-O(3) #1	53.56(16)
O(4) #1-Cd(1)-N(5) #2	101.8(2)	N(5) #2-Cd(1)-O(3) #1	92.86(19)
N(1)-Cd(1)-O(2) #3	87.57(17)	O(2) #3-Cd(1)-O(3) #1	100.95(16)
O(1)-Cd(1)-O(2) #3	89.13(15)		

注:对称操作代码: #1 $x-1, y, z$; #2 $x, y-1, z$; #3 $-x+1, -y, -z$.

2 结果与讨论

标题化合物的晶体结构见图 1,该化合物属于单斜晶系, $P2(1)/n$ 空间群.晶体结构分析表明,该化合物的不对称单元包含一个镉离子、一个 5-甲基间苯二甲酸根、一个 1,3-二(咪唑)-丙烷和一个结晶水分子.中心镉离子和来自 3 个 5-甲基间苯二甲酸根的 4 个氧原子以及两个 1,3-二(咪唑)-丙烷的两个氮原子

配位,形成六配位 $[CdO_4N_2]$ 的变形八面体构型. 配合物中的 Cd-N 键长和 Cd-O 键长分别在 $0.224\ 3(5) \sim 0.235\ 4(5)$ nm 和 $0.226\ 2(4) \sim 0.253\ 9(5)$ nm 之间. 标题化合物是含有双核结构单元的二维配位聚合物,二维层由 1,3-二(咪唑)-丙烷桥连 $[Cd(mip)_n]$ 一维链形成,在此一维链内存在链内氢键作用,氢键发生在晶格水分子和不同 5-甲基间苯二甲酸根的两个羧基氧原子之间($O(5)-H(1W) \cdots O(1)$, $0.285\ 9(7)$ nm, 154.6° ; $O(5)-H(2W) \cdots O(4) \#1$, $0.305\ 4(12)$ nm, 126.6°), 如图 2、3 所示. 一维链包含 5-甲基间苯二甲酸根和 Cd 离子形成的 8 元环和 16 元环. 8 元环由两个对称的羧基桥连两个 Cd 离子形成, Cd \cdots Cd 之间的距离为 0.432 nm; 16 元环由两个 5-甲基间苯二甲酸根桥连两个 Cd 离子形成, Cd \cdots Cd 之间的距离为 0.807 nm.

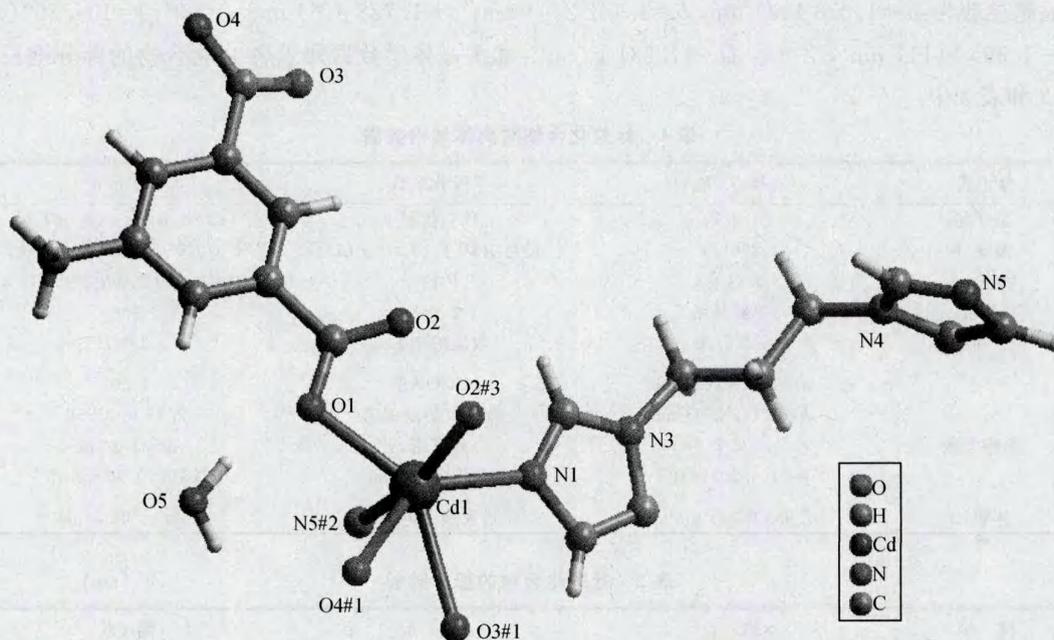


图1 标题化合物的分子结构图

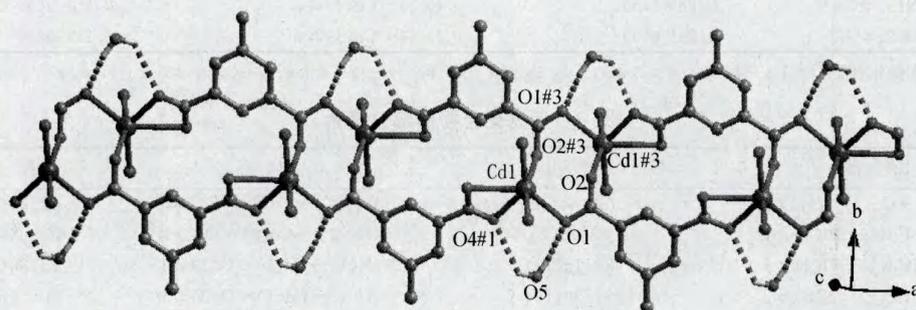


图2 标题化合物中5-甲基间苯二甲酸桥连相邻的镉双核单元成一维链

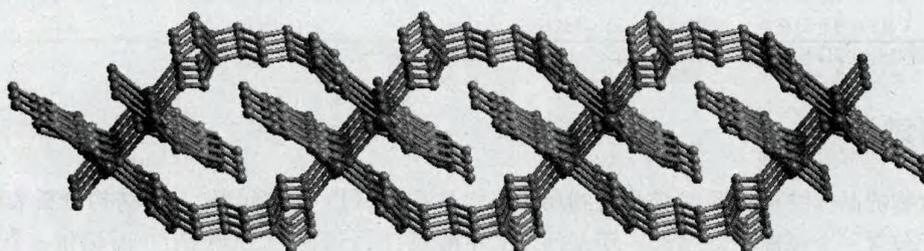


图3 标题化合物中柔性的1,3-二(咪唑)-丙烷桥连相邻的一维链成二维链

参 考 文 献

- [1] He M, Herr A E. Polyacrylamide Gel Photopatterning Enables Automated Protein Immunoblotting in a Two-Dimensional Microdevice [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(8): 2512-2513.
- [2] Wang J P, Wang K H, Niu J Y. Two Novel 1D Linear Chain Alkaline-earth Phosphotungstates: Synthesis and Crystal Structures of $M[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}$) [J]. *J Mol Struct*, 2008, 886(1-3): 183-186.
- [3] Ma L F, Wang L Y, Du M, et al. Unprecedented 4-and 6-Connected 2D Coordination Networks Based on 4^4 -Subnet Tectons, Showing Unusual Supramolecular Motifs of Rotaxane and Helix [J]. *Inorg Chem*, 2010, 49(2): 365-367.
- [4] Tian Z F, Lin J G, Su Y, et al. Cryst. Flexible Ligand, Structural, and Topological Diversity: Isomerism in $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ Coordination Polymers [J]. *Cryst Growth Des*, 2007(7): 1863-1867.
- [5] Che G B, Liu C B, Liu B, et al. Syntheses, structures and photoluminescence of a series of metal-organic complexes with 1,3,5-benzene-tricarboxylate and pyrazino[2,3-f][1,10]-phenanthroline ligands [J]. *CrystEngComm*, 2008, 10: 184-191.
- [6] Chandler B D, Cramb D T, Shimizu G K H. Microporous Metal-Organic Frameworks Formed in a Stepwise Manner from Luminescent Building Blocks [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(32): 10403-10412.
- [7] Liu B, Xu L. A novel 3-D metal-organic framework constructed from a negative 2-D layer $[\text{Cu}_2(\text{BTB})_2]^{2-}$ and long linkers $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_2]^{2+}$: Synthesis, crystal structure and blue fluorescence [J]. *Inorg Chem Commun*, 2006(9): 364-366.
- [8] Serre C, Pelle F, Gardant N, et al. Synthesis and Characterization of MIL-79 and MIL-80: Two New Luminescent Open-Framework Rare-Earth Dicarboxylates with Unusual 1D Inorganic Subnetworks [J]. *Chem Mater*, 2004, 16(7): 1177-1182.
- [9] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. Functional Porous Coordination Polymers [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(18): 2334-2375.
- [10] Chang X H, Sun X Y. A New 5-Connected Co(II) Complex With 5-Methylisophthalic Acid: Synthesis, Crystal Structure, and Properties [J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2013, 43(3): 250-253.
- [11] Chang X H, Sun X Y. A New 6-Connected Ni(II) Complex With 5-methylisophthalic Acid: Synthesis, Crystal Structure, and Properties [J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2013, 43(3): 279-282.
- [12] Chu Q, Liu G X, Huang Y Q, et al. Syntheses, structures, and optical properties of novel Zinc(II) complexes with multicarboxylate and N-donor ligands [J]. *Dalton Trans*, 2007: 4302-4311, DOI: 10.1039/b707159k
- [13] Liu Y Y, Ma J F, Yang J, et al. Versatile frameworks constructed from divalent metals and 1,2,3,4-butanetetracarboxylate anion: syntheses, crystal structures, luminescence and magnetic properties [J]. *CryEngComm*, 2008, 10: 894-904.
- [14] Zhang M L, Li D S, Fu F, et al. A Novel $4 \cdot 8^2 \text{ Cd}^{\text{II}}$ Network Constructed from Helical Motif: Incorporating alternate Left-and Right-hand Helical Water Chains [J]. *Inorg Chem Commun*, 2008, 11(9): 958-960.
- [15] Zhang W L, Liu Y Y, Ma J F, et al. Syntheses and characterizations of nine coordination polymers of transition metals with carboxylate anions and bis(imidazole) ligands [J]. *Polyhedron*, 2008, 3351-3358.
- [16] Zhang L P, Ma J F, Yang J, et al. 1D, 2D, and 3D Metal-Organic Frameworks Based on Bis(imidazole) Ligands and Polycarboxylates: Syntheses, Structures, and Photoluminescent properties [J]. *Cryst Growth Des*, 2009, 9(11): 4797-4801.
- [17] Zhou X H, Du X D, Li G N, et al. Coordination Polymers Assembled from 3,5-Pyrazoledicarboxylic Acid and Bis(triazolyl) Ligands: Chiral and Meso-Structures Induced by Ligand Flexibility and a Six-Connected Self-Catenated Network [J]. *Cryst Growth Des*, 2009, 9(10): 4487-4496.

Synthesis and Crystal Structure of a New 6-Connected Cd (II) Complex with 5-Methylisophthalic

SUN Xiaoyuan¹, WEN Zhu¹, WANG Yufang^{2*}

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou University of Engineering Science, Bijie 551700, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Luoyang Normal University, Luoyang 471022, China)

Abstract: A new coordination polymer $\{[\text{Cd}(\text{mip})(1,3\text{-Bip}) \cdot \text{H}_2\text{O}]\}_n$ (H_2mip = 5-methylisophthalic acid, 1,3-bip = 1,3-bis(imidazole)propane) was prepared under hydrothermal condition by the reactions of Cd (II) acetate with H_2mip and 1,3-bip. The title complex was determined by single-crystal X-ray diffraction analysis and further characterized by elemental analysis. This compound crystallizes in Monoclinic system, space group $\text{P}2(1)/n$ with $a = 1.0281(3)$ nm, $b = 1.1422(4)$ nm, $c = 1.7282(6)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.390(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1.9659(11)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.631$ g/cm³. The final R value is $R_1 = 0.0501$, $wR_2 = 0.1047$ ($I > 2\sigma(I)$), $F(000) = 968$. The Cd(II) ion is six-coordinated into a distorted octahedral geometry.

Keywords: metal-organic coordination polymer; crystal structure; Cd(II) complex