

三维镉超分子配合物的合成、晶体结构及热性能

刘爱玲¹, 焦彦斌², 王琦², 侯立芬², 李纲²

(1. 郑州大学 教务处 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 化学与分子工程学院 河南 郑州 450001)

摘要: 2-(对氟)苯基-4,5-咪唑二羧酸(*p*-FPhH₂IDC)与2,2'-联吡啶(2,2'-bipy)在溶剂热条件下与Cd(II)反应,合成了一个三维超分子[Cd(*p*-FPhH₂IDC)₂(2,2'-bipy)](配合物1). 通过元素分析、红外光谱以及单晶衍射技术对配合物1进行了表征,结果表明,配合物1构筑块在分子间氢键的作用下形成无限长链,随后在 π - π 堆积作用下形成二维层,进而通过范德华作用力连接成三维的固态堆积结构. 配合物1热稳定性良好,在345.5 °C前不分解.

关键词: 咪唑二羧酸; 镉(II); 超分子; 晶体结构; 热性能

中图分类号: O614

文献标志码: A

文章编号: 1671-6841(2016)03-0099-04

DOI: 10.13705/j.issn.1671-6841.2016048

0 引言

近年来,随着晶体工程的发展以及对分子间作用力认识的深入,合成出大量的超分子配合物,并对它们的光、电、磁、催化以及分子识别等性能进行了广泛的研究^[1-3]. 研究发现:分子间作用力是构筑超分子配合物的关键力量. 根据分子间作用力的强弱,可以分为配位键、氢键、 π - π 堆积作用、静电作用和疏水作用等. 具体到配位化学领域,感兴趣的作用力主要是前三者,因此在设计超分子配合物的时候,将优先考虑有机配体的配位以及提供氢键和芳香堆积力的能力. 咪唑-4,5-二羧酸类衍生物具有4个羧基氧原子以及2个咪唑氮原子,配位能力较强. 此外在自组装的过程中,未与金属离子配位的氮、氧原子或者羧基间可以形成强的氢键;芳香的咪唑环间又可以形成 π - π 堆积^[4-5],这些均对超分子配合物的稳定形成做出贡献.

本文采用一个新的有机配体2-(对氟)苯基-4,5-咪唑二羧酸(*p*-FPhH₂IDC),引入了另外一个芳香基团——苯环,此外,卤素原子F的引入,也有可能产生卤氢键,这是一种新的作用力,对于超分子配合物的构筑具有积极作用. 考虑到辅助配体2,2'-联吡啶(2,2'-bipy)的强螯合作用对于超分子配合物的形成非常有利,因此,将这两个配体共同与四水合硝酸镉溶剂热反应,成功组装了一个尚未见报道的三维超分子[Cd(*p*-FPhH₂IDC)₂(2,2'-bipy)](配合物1). 通过元素分析、红外光谱以及X射线单晶衍射仪测定了其晶体结构,讨论了分子间作用力对超分子构筑的影响. 发现配合物1构筑块在分子间氢键的作用下首先形成无限长链,随后在 π - π 堆积作用下形成二维层,进而通过分子间范德华作用力堆积形成三维固态结构. 配合物1在空气气氛下的热分解性能表明其热稳定性良好.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为市售分析纯品,参照文献[6]的方法合成了有机配体*p*-FPhH₂IDC. 元素分析使用美国FLASH 1112元素分析仪;400~4000 cm⁻¹范围内的红外光谱使用BRUKER TENSOR 27红外光谱仪进行测定(KBr压片);热分析采用NETZSCH STA 409PC同步热分析仪,空气气氛下,升温速率10 °C/min.

收稿日期:2016-02-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(J1210060).

作者简介:刘爱玲(1965—),女,河南巩义人,讲师,主要从事化学教育研究;通讯作者:侯立芬(1977—),女,河北保定人,讲师,主要从事功能有机化学研究,E-mail:lfhou@zzu.edu.cn.

引用本文:刘爱玲,焦彦斌,王琦,等. 三维镉超分子配合物的合成、晶体结构及热性能[J]. 郑州大学学报(理学版),2016,48(3):99-102.

1.2 配合物 1 的制备

将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.015 4 g, 0.05 mmol)、*p*-FPhH₃IDC (0.025 g, 0.1 mmol)、2,2'-bipy (0.015 6 g, 0.1 mmol) 以及 3 mL 乙腈和 4 mL 水进行混合, 搅拌 10 min 后, 将混合液密封于 25 mL 的具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 随后置于烘箱内, 缓慢升温至 150 °C, 恒温 4 d, 以 10 °C/h 的速率降至室温后, 发现有无色针状透明晶体析出, 用蒸馏水洗涤后自然干燥, 产率为 58%. 元素分析按 $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_8\text{F}_2\text{Cd}$ 计算, 理论值(%)为: C, 50.10; H, 2.61; N, 10.96; 实验值(%)为: C, 49.71; H, 2.34; N, 10.64. IR (cm^{-1} , KBr): 3 440 m, 3 074 w, 2 922 w, 1 605 s, 1 568 s, 1 518 s, 1 437 s, 841 m, 813 w, 787 w, 763 m, 746 m.

1.3 晶体结构的测定

选择大小为 0.20 mm × 0.19 mm × 0.18 mm 的单晶样品, 在 Bruker Smart APEXII CCD 衍射仪上采用单色化的 Mo-K α 射线($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$)进行晶体结构的测定, 收集到 9 263 个独立的衍射点, 其中 $I > 2\sigma(I)$ 的点为 6 751 个. 晶体结构采用直接法解出, 并用傅立叶技术扩展, 按各向异性进行修正. 最后采用全矩阵最小二乘法, 依据可观察到的衍射点进行最小二乘法优化, 除氢原子采用各向同性热参数法, 其他原子均采用各向异性热参数法. 配合物 1 的晶体属三斜晶系, 空间群为 $P-1$. 晶胞参数为: $a = 1.126\ 45(9)\ \text{nm}$, $b = 1.132\ 65(9)\ \text{nm}$, $c = 1.324\ 9(11)\ \text{nm}$, $\alpha = 88.912\ 0(10)^\circ$, $\beta = 81.841\ 0(10)^\circ$, $\gamma = 62.394\ 0(10)^\circ$, $V = 1.480\ 7(2)\ \text{nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.675\ \text{mg}/\text{m}^3$, $\mu = 0.814\ \text{mm}^{-1}$, $F(000) = 768$. 衍射数据经 L_p 因子校正后, 采用直接法初步解出各原子的位置坐标, 继而经差值 Fourier 合成及最小二乘法修正和各向异性温度因子校正. 最终偏离因子 $R = 0.026\ 7$, $R_w = 0.067\ 5$. 最终残余电子密度最高峰 $\Delta P_{\max} = 430\ \text{e}/\text{nm}^3$, 最低峰 $\Delta P_{\min} = -266\ \text{e}/\text{nm}^3$, 所有计算均使用 SHELXL-97 程序包^[7]. CCDC 号为 1 441 209.

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的晶体结构

配合物 1 的主要键长和键角列于表 1 和表 2. 图 1 为配合物 1 中 Cd(II) 离子的配位环境, 可以看出, 中心 Cd(II) 原子处于扭曲的八面体构型中. 六配位的 Cd1 与来自 2 个咪唑二羧酸的 2 个氮原子(N1 和 N3)、2 个羧基氧原子(O12 和 O13)以及 2,2'-bipy 的 2 个氮原子(N5 和 N6)配位, 其中赤道平面由 O12 和 O13 以及 N5 和 N6 占据, 轴向位置则由 N1 和 N3 占据. Cd1—N 的键长为 0.231 48(19) ~ 0.235 07(16) nm, Cd1—O 的键长为 0.231 91(16) ~ 0.232 16(15) nm, 这些数据 and 文献[8]中 Cd 的咪唑二羧酸配合物接近. 中心 Cd(II) 离子周围的键角为 70.51(6)° ~ 171.80(6)°, 严重偏离正八面体的键角 90° 和 180°. 在同一咪唑二羧酸配体中, 咪唑环和苯环的二面角为 48.699(134)°, 显示其为了参与配位, 扭曲程度较大; 此外, 咪唑环和羧基平面的二面角为 4.203(191)°.

表 1 配合物 1 的部分键长

Tab. 1 Selected bond distances for complex 1

化学键	键长/nm	化学键	键长/nm	化学键	键长/nm
Cd(1)—N(1)	0.235 07(16)	Cd(1)—N(5)	0.232 54(18)	Cd(1)—O(12)	0.232 16(15)
Cd(1)—N(3)	0.234 46(16)	Cd(1)—N(6)	0.231 48(19)	Cd(1)—O(13)	0.231 91(16)

表 2 配合物 1 的部分键角

Tab. 2 Selected bond angles for complex 1

化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)
N(6)—Cd(1)—O(13)	157.24(6)	O(12)—Cd(1)—N(5)	171.80(6)	N(6)—Cd(1)—N(1)	102.58(6)
N(6)—Cd(1)—O(12)	104.34(6)	N(6)—Cd(1)—N(3)	101.05(6)	O(13)—Cd(1)—N(1)	91.82(6)
O(13)—Cd(1)—O(12)	96.81(6)	O(13)—Cd(1)—N(3)	72.35(5)	O(12)—Cd(1)—N(1)	71.88(5)
N(6)—Cd(1)—N(5)	70.51(6)	O(12)—Cd(1)—N(3)	84.61(5)	N(5)—Cd(1)—N(1)	101.78(6)
O(13)—Cd(1)—N(5)	88.48(6)	N(5)—Cd(1)—N(3)	103.02(6)	N(3)—Cd(1)—N(1)	150.03(6)

配合物 1 中由分子间氢键连接的长链如图 2 所示, 可以看出, 咪唑二羧酸配体未参与配位的羧基间存在

着分子内氢键(O10—H10…O11 和 O15—H15…O14),而相邻的分子基团间羧基氧和咪唑 NH 基团形成了强的分子间氢键(N2—H2…O16),氢键参数见表3.分子间的氢键连接[Cd(*p*-FPhH₂IDC)₂(2,2'-bipy)]基团,形成了一个无限长链.在相邻的长链之间,2,2'-bipy 的吡啶环互相平行,二者的距离为 0.305 55 nm,而且相邻的互相平行的苯环间的距离有 0.538 93 nm 和 0.333 49 nm 两种,这都显示着长链间还存在着比较强的 π - π 堆积作用,形成了二维层状结构.这些二维层又在分子间范德华力的作用下,堆积形成了一个新奇的三维固态结构(图3).

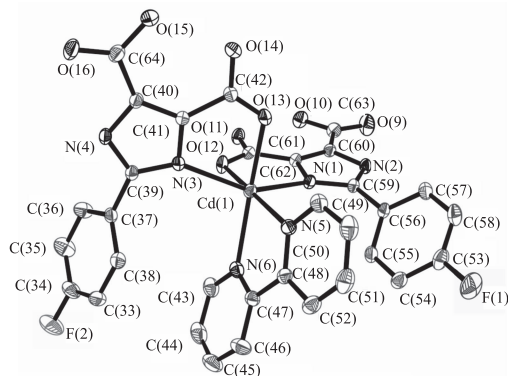


图1 Cd(II)离子的配位环境

Fig.1 Coordination environment of Cd(II)

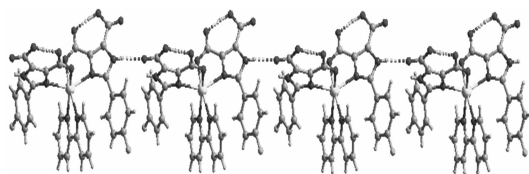


图2 配合物1中由分子间氢键连接的长链

Fig.2 1D chain of complex 1 supported by intermolecular H-bonds

表3 配合物1的氢键数据

Tab.3 The H-bond data for complex 1

D—H…A	<i>d</i> (H…A)/nm	<i>d</i> (D…A)/nm	\angle DHA/(°)
O10—H10…O11	0.157 49(40)	0.253 71(24)	170.303(38)
O15—H15…O14	0.152 00(40)	0.248 21(25)	172.231(38)
N2—H2…O16	0.209 26(26)	0.289 59(25)	171.374(26)

2.2 配合物1的红外光谱以及热稳定性分析

配合物1的红外谱图数据与晶体数据是一致的.在 3 400 ~ 3 500 cm^{-1} 间的吸收可以归结为 NH 振动,吡啶基团的特征振动在 3 070 cm^{-1} 和 3 100 cm^{-1} ,羰基振动 ν (C=O)在 1 550 ~ 1 620 cm^{-1} ,在 830 ~ 860 cm^{-1} 附近强的吸收可归属为苯环 ν (C=C)的伸缩振动.

为了研究配合物1在空气中的热稳定性,采用晶态样品测试了热分析曲线,如图4所示.

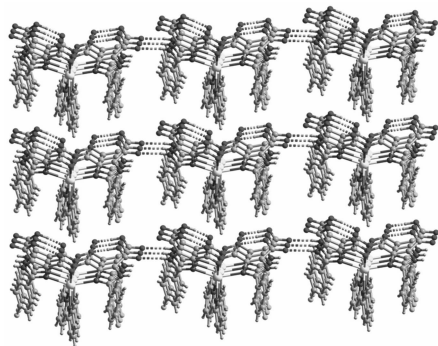


图3 配合物1的三维固态结构

Fig.3 The 3D solid-state structure of complex 1

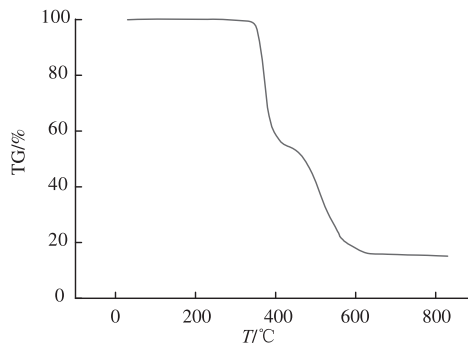


图4 配合物1的热分析曲线

Fig.4 The thermal analysis curve of complex 1

配合物1在 345.5 $^{\circ}\text{C}$ 之前表现出突出的热稳定性,这是由于羧酸配体以及联吡啶配体协同作用以及分子间作用力所致.随后,其表现出两步热失重:第一步热失重(345.5 ~ 424.4 $^{\circ}\text{C}$)以及第二步热失重(424.4 ~ 622.1 $^{\circ}\text{C}$),分别对应于咪唑二羧酸以及 2,2'-bipy 的热分解,总失重为 83.25%,标志着配合物结构的坍塌.当温度高于 622.1 $^{\circ}\text{C}$ 后,出现一个持续的恒重过程,说明热分解已经结束,得到的灰褐色残渣为 CdO(理论值

为 16.10%, 测试值为 16.75%) .

3 结论

采用多功能有机配体 *p*-FPh₃IDC 以及含氮辅助配体 2, 2'-bipy, 在溶剂热条件下和 Cd(II) 离子自组装得到了一个结构新颖的三维超分子配合物. 结构分析表明: 该超分子配合物中存在着配位键、氢键以及芳香堆积力等分子间作用力, 这些都对超分子配合物的稳定提供了额外的能量. 在空气气氛下的热分析研究结果表明: 该超分子配合物在 345.5 °C 之前表现出突出的热稳定性, 这也证明了有机配体的强配位能力以及分子间作用力的贡献.

参考文献:

- [1] 吴婕. 超分子化学在生命科学领域的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(7): 118 - 121.
- [2] 贾洪亮, 王维康, 熊志芳, 等. 2-(间甲氧基)苯基咪唑二羧酸构筑的锌配位聚合物的制备及晶体结构[J]. 郑州大学学报(理学版), 2013, 45(2): 85 - 89.
- [3] 党明安, 钟元昊, 邵瑞敏, 等. 三维钴金属有机框架的合成、晶体结构及性质研究[J]. 郑州大学学报(理学版), 2014, 46(4): 68 - 72.
- [4] 秦小焕, 桂柳成, 邹华红, 等. 水分子桥连的二维配位聚合物 $[(C_8H_{16}CoO_7) \cdot 2.5(H_2O)]_n$ 的合成与晶体结构[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2014, 32(1): 105 - 109.
- [5] ZHONG D C, LU T B. Porous coordination polymers based on three planar rigid ligands[J]. Sci China Chem, 2011, 54(9): 1395 - 1406.
- [6] LEBEDEV A V, LEBEDEVA A B, SHELDYAKOV V D, et al. Synthesis and N-alkylation of 2-alkyl- and 2-arylimidazole-4, 5-dicarboxylic acid esters [J]. Russ J Gen Chem, 2007, 77(5): 949 - 953.
- [7] SHELDRIK G M. SHELXL-97: program for the solution and refinement of crystal structures [CP]. University of Göttingen, 1997.
- [8] WANG C J, WANG T, LI L, et al. MOFs constructed with the newly designed imidazole dicarboxylate bearing a 2-position aromatic substituent: hydro(solvo)thermal syntheses, crystal structures and properties[J]. Dalton Trans, 2013, 42(5): 1715 - 1725.

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Properties of a 3D Cd(II) Supramolecule Complex

LIU Ailing¹, JIAO Yanbin², WANG Qi², HOU Lifan², LI Gang²

(1. Academic Affairs Office, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: By employing 2-(*p*-fluorophenyl)-1H-imidazole-4, 5-dicarboxylic acid (*p*-FPh₃IDC) and 2,2'-bipy, to react with cadmium(II) ion, a new supramolecule $[Cd(p-FPhH_2IDC)_2(2,2'-bipy)]$ (complex 1) was successfully synthesized. Complex 1 was characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. In complex 1, the $[Cd(p-FPhH_2IDC)_2(2,2'-bipy)]$ units were joined through intermolecular hydrogen bonds to form a 1D chain. Then the 2D sheets were formed by $\pi-\pi$ interactions between the chains. Finally, these sheets were piled up into a 3D solid-state structure by the strong intermolecular interactions. Complex 1 indicated good thermal stability below 345.5 °C.

Key words: imidazole dicarboxylate; Cd(II); supramolecule; crystal structure; thermal property

(责任编辑:孔 薇)