

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.05.024

三维网状镉(II)配位聚合物的合成及结构表征

朱 航

(莆田学院药学与医学技术学院, 莆田 351100)

摘要: 以1,4-双(咪唑基-1-甲基)-苯(bix)、2,6-萘二磺酸(nds)和CdCl₂为反应物,采用水热合成法得到一种全新的具有三维网状框架结构的配位聚合物[Cd(bix)(nds)]_n。用X-射线单晶衍射结构分析方法对其晶体结构进行表征。结果表明,该配合物分子具有中心对称性,每个Cd(II)离子的配位数为6,处于扭曲的八面体配位环境中;相邻的Cd(II)离子通过bix配体连成一种一维链;相邻的链通过磺酸根离子的桥连作用形成二维面状结构;相邻的二维面再通过磺酸根的桥连作用进一步形成三维网状框架结构。

关键词: 1,4-双(咪唑基-1-甲基)-苯;2,6-萘二磺酸;镉配位聚合物;晶体结构

中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)05-1034-05

Synthesis and characterization of the three dimensional net structure of Cd(II) coordination polymer

ZHU Hang

(Pharmacy Medical Technology College, Putian University, Putian 351100, China)

Abstract: Reaction of 1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene (bix), 2,6-naphthalenedisulfonic acid (nds) with CdCl₂ under hydrothermal condition, yielded a new three-dimensional Cd(II) coordination polymer [Cd(bix)(nds)]_n, which was further structurally determined by X-ray single crystal diffraction. The result indicates that the compound exhibits centro-symmetrical in which the cadmium ion is located at the symmetry center. Each Cd(II) ion is six-coordinated with a distorted octahedral coordination geometry. The adjacent Cd(II) ions are connected by bix molecules, giving a one-dimensional chain, and the neighboring chains are further linked by sulfonic ions, resulting in two-dimensional sheet structure. In addition, the sheets are further bridged by the other sulfonic ions, generating infinite 3D network framework architecture.

Keywords: 1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzeneligands; 2,6-naphthalenedisulfonic acid; Cd(II) coordination polymer; Crystal structure

1 引言

近年来,利用金属离子和多功能有机配体自组装过程构筑得到的金属-有机配位聚合物引起了化学家的广泛关注和研究。作为一种新型的功能分子基材料,金属-有机配位聚合物有很多潜在的

功能用途,例如光催化反应、离子交换、荧光等方面。由于其广泛的应用前景,金属-有机配位聚合物已经成为化学领域中的一个研究热点^[1-7]。配位聚合物的稳定性优于金属配合物和有机小分子,在配位聚合物的设计和合成中,利用有机多齿配体与金属离子或金属簇通过配位作用连接,可以

收稿日期: 2016-11-29

作者简介: 朱航(1978-),男,讲师,主要研究方向为生化分析。E-mail: journeyksy@163.com

合理地设计出具有预期结构和特定功能的配位聚合物晶体材料^[8,9]。

磺酸盐在工业上应用于表面活性剂和燃料等,而作为配体进行晶体合成的原料使用却是近些年才开始多起来。2,6-萘二磺酸(nds)配体中含有丰富的氧原子,其具有配位能力强、可以与不同金属离子配位的优点。由于这样灵活多变的配位模式,nds与金属离子组装配位聚合物的研究也已引起了广大学者的兴趣^[10,11]。配体进行设计时,咪唑类配体越来越受到关注。1,4-双(咪唑基-1-甲基)-苯(bix)是一种具有非常好柔韧性的双咪唑线型有机二胺类配体。因为具有2个可旋转的咪唑平面,bix可以采用不同的顺式和反式构型与金属离子配位,并且由于空间效应的影响往往能组装得到很多穿插或非穿插结构的配位聚合物^[12-15]。

本文选用 bix 配体作为构建基元与过渡金属离子反应,同时在反应体系中引入了 nds 第二配体,成功地合成并表征了一种结构新颖的三维配位聚合物,三维镉(II)配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{bix})(\text{nds})]_n$,这个配合物的设计和合成能进一步探索线型有机二胺类配体在配位聚合物形成中的作用,为进一步将其制造成具有特定功能的配位聚合物晶体材料提供了理论指导。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

1,4-双(咪唑基-1-甲基)-苯、2,6-萘二磺酸、氯化镉都为分析纯(国药集团化学试剂有限公司);SMART APEX II 型 X-射线单晶衍射仪(德国 Bruker 公司),KH-25mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜(西安常仪仪器设备有限公司),DGG-9240A 电热恒温鼓风干燥器(上海森信实验仪器有限公司)。

2.2 该配位聚合物的合成

分别称取反应物 1.0 mmol $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 1.0 mmol bix, 2.0 mmol nds, 全部溶于 8 mL 去离子水中,混合均匀。接下来用 25% Bu_4NOH 的甲醇溶液将混合液的 pH 值调至 7,然后转移入 25 mL 内衬聚四氟乙烯不锈钢的反应釜中,在 170 °C 下恒温反应 72 h 后,缓慢冷却至室温,过滤得到亮棕色的块状晶体,用去离子水洗涤,在空气中自然干燥,即得配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{bix})(\text{nds})]_n$ 。

2.3 配位聚合物结构的表征

配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{bix})(\text{nds})]_n$ 的 X 射线衍射

的数据是在室温条件下,使用 Bruck Smart Apex-II CCDX-射线单晶衍射仪(石墨单色器,钼靶, $K\alpha$ 线, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)收集,使用 SMART 程序包。数据的处理使用 SAINT 程序包,吸收校正使用 SADABS 数据处理。先用重原子法或直接法确定金属原子的位置,再用差值函数法求出所有非氢原子坐标,并用理论加氢法得到氢原子的位置,水分子上的氢原子由傅立叶差值图在精修最后阶段定出。采用全矩阵最小二乘法对结构进行精修。所有结构的解析、精修均使用 SHELXTL 程序包在 PC 机上进行。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构参数

X 射线衍射分析结果显示,该配合物属于三斜晶系,空间群为 P-1。晶体结构参数见表 1,配合物的选择性键长和键角分别见表 2 和表 3。

表 1 晶体结构参数

| Tab. 1 Crystal structure parameters of complex | |
|--|---|
| Identification code | $[\text{Cd}(\text{bix})(\text{nds})]_n$ |
| Empirical formula | $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{CdN}_4\text{O}_6\text{S}_2$ |
| Formula weight | 636.96 |
| Temperature | 296(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal symmetry, space group | Triclinic, P-1 |
| Unit cell dimensions | a=5.2955(14) Å $\alpha=89.724(3)^\circ$ b=9.241(2) Å $\beta=83.419(3)^\circ$ c=12.267(3) Å $\gamma=87.219(3)^\circ$ |
| Volume | 595.6(3) Å ³ |
| Z, Calculated density | 1, 1.776 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 1.143 mm ⁻¹ |
| F(000) | 320 |
| Crystal size | 0.33×0.25×0.21 mm |
| Theta range for data collection | 2.77 to 25.50° |
| Limiting indices | -6≤h≤6, -11≤k≤11, -14≤l≤14 |
| Reflections collected / unique | 4307 / 2183 [R(int)=0.0218] |
| Completeness to theta = 25.50 | 98.2 % |
| Absorption correction | None |
| Max. and min. transmission | 0.7954 and 0.7043 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 2183 / 0 / 169 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.053 |
| Final R indices [I>2σ(I)] | R1=0.0440, wR2=0.1172 |
| R indices (all data) | R1=0.0467, wR2=0.1210 |
| Largest diff. peak and hole | 2.115 and -1.538 e. Å ⁻³ |

表 2 晶体结构中部分键长

Tab. 2 Selected bond lengths (nm)

| Atoms | Lengths(Å) | Atoms | Lengths(Å) |
|---------------|------------|----------------|------------|
| Cd(1)-N(1) #1 | 2.256(3) | C(3)-C(4) | 1.412(6) |
| Cd(1)-N(1) | 2.256(3) | C(3)-H(3) | 0.9300 |
| Cd(1)-O(1) | 2.339(3) | C(4)-C(4) #5 | 1.411(7) |
| Cd(1)-O(1) #1 | 2.339(3) | C(4)-C(5) #5 | 1.415(5) |
| Cd(1)-O(2) #2 | 2.368(3) | C(5)-C(4) #5 | 1.415(5) |
| Cd(1)-O(2) #3 | 2.368(3) | C(5)-H(5) | 0.9300 |
| S(1)-O(3) | 1.440(3) | C(6)-H(6) | 0.9300 |
| S(1)-O(1) | 1.453(3) | C(7)-C(8) | 1.345(7) |
| S(1)-O(2) | 1.454(3) | C(7)-H(7) | 0.9300 |
| S(1)-C(1) | 1.773(4) | C(8)-H(8) | 0.9300 |
| O(2)-Cd(1) #4 | 2.368(3) | C(9)-C(10) | 1.515(6) |
| N(1)-C(6) | 1.311(5) | C(9)-H(9A) | 0.9700 |
| N(1)-C(7) | 1.366(6) | C(9)-H(9B) | 0.9700 |
| N(2)-C(6) | 1.325(5) | C(10)-C(11) | 1.378(7) |
| N(2)-C(8) | 1.380(7) | C(10)-C(12) | 1.379(6) |
| N(2)-C(9) | 1.483(5) | C(11)-C(12) #6 | 1.376(7) |
| C(1)-C(5) | 1.365(5) | C(11)-H(11) | 0.9300 |
| C(1)-C(2) | 1.400(6) | C(12)-C(11) #6 | 1.376(7) |
| C(2)-C(3) | 1.363(6) | C(12)-H(12) | 0.9300 |
| C(2)-H(2) | 0.9300 | | |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1

-x+2, -y, -z #2 x+1, y, z #3 -x+1, -y, -z #4 x-1,

y, z #5 -x+1, -y, -z+1 #6 -x+2, -y+1, -z-1

3.2 晶体结构分析

晶体结构分析可知该配合物是一个属于三斜晶系,其不对称结构单元中包含 1 个独立的金属镉(II)离子,1 个 bix 配体和 2 个半个 nds 配体,如图 1 所示.与金属 Cd(II)配位的 6 个原子中,2 个氮原子(N1, N2)分别来自 2 个 bix,4 个氧原子(O1, O2, O1', O2')分别来自 4 个 nds,形成 1 个扭曲的八面体几何构型. Cd-O 的键长范围为 2.339(3)~2.368(3) nm, Cd-N 的键长分别为 2.256(3)和 2.256(3) nm,与文献报道的六配位 Cd(II)配合物相一致^[16,17].相邻的 Cd(II)离子通过 bix 配体沿 c 轴连接成一种一维链;相邻的链通过磺酸根离子的桥连作用形成二维面状结构,如图 2;相邻的二维面再通过磺酸根的桥连作用进一步形成三维网状框架结构,如图 3.

4 结论

本文以 1,4-双(咪唑基-1-甲基)-苯(bix)、2,6-萘二磺酸(nds)和 CdCl₂ 为反应物,通过水热合成法,成功合成出了一种新型的镉配位聚合物[Cd(bix)(nds)]_n.进行晶体结构分析后,确定了分子

表 3 晶体结构中部分键角(°)

Tab. 3 Selected bond angles (°)

| Atoms | Angles(°) | Atoms | Angles(°) |
|-----------------------|------------|----------------------|-----------|
| N(1) #1-Cd(1)-N(1) | 180.0(2) | C(1)-C(2)-H(2) | 120.1 |
| N(1) #1-Cd(1)-O(1) | 84.25(11) | C(2)-C(3)-C(4) | 121.0(4) |
| N(1)-Cd(1)-O(1) | 95.75(11) | C(2)-C(3)-H(3) | 119.5 |
| N(1) #1-Cd(1)-O(1) #1 | 95.75(11) | C(4)-C(3)-H(3) | 119.5 |
| N(1)-Cd(1)-O(1) #1 | 84.25(11) | C(4) #5-C(4)-C(3) | 119.1(4) |
| O(1)-Cd(1)-O(1) #1 | 180.00(14) | C(4) #5-C(4)-C(5) #5 | 118.7(4) |
| N(1) #1-Cd(1)-O(2) #2 | 89.60(11) | C(3)-C(4)-C(5) #5 | 122.2(4) |
| N(1)-Cd(1)-O(2) #2 | 90.40(11) | C(1)-C(5)-C(4) #5 | 120.5(3) |
| O(1)-Cd(1)-O(2) #2 | 86.94(10) | C(1)-C(5)-H(5) | 119.7 |
| O(1) #1-Cd(1)-O(2) #2 | 93.06(10) | C(4) #5-C(5)-H(5) | 119.7 |
| N(1) #1-Cd(1)-O(2) #3 | 90.40(11) | N(1)-C(6)-N(2) | 112.1(4) |
| N(1)-Cd(1)-O(2) #3 | 89.60(11) | N(1)-C(6)-H(6) | 124.0 |
| O(1)-Cd(1)-O(2) #3 | 93.06(10) | N(2)-C(6)-H(6) | 124.0 |
| O(1) #1-Cd(1)-O(2) #3 | 86.94(10) | C(8)-C(7)-N(1) | 110.0(4) |
| O(2) #2-Cd(1)-O(2) #3 | 180.00(8) | C(8)-C(7)-H(7) | 125.0 |
| O(3)-S(1)-O(1) | 113.74(18) | N(1)-C(7)-H(7) | 125.0 |
| O(3)-S(1)-O(2) | 113.77(18) | C(7)-C(8)-N(2) | 105.7(4) |
| O(1)-S(1)-O(2) | 111.76(17) | C(7)-C(8)-H(8) | 127.1 |
| O(3)-S(1)-C(1) | 106.47(17) | N(2)-C(8)-H(8) | 127.1 |
| O(1)-S(1)-C(1) | 104.85(17) | N(2)-C(9)-C(10) | 114.0(4) |
| O(2)-S(1)-C(1) | 105.31(17) | N(2)-C(9)-H(9A) | 108.8 |
| S(1)-O(1)-Cd(1) | 146.00(18) | C(10)-C(9)-H(9A) | 108.8 |
| S(1)-O(2)-Cd(1) #4 | 131.31(17) | N(2)-C(9)-H(9B) | 108.8 |
| C(6)-N(1)-C(7) | 105.3(3) | C(10)-C(9)-H(9B) | 108.8 |

(续表)

| | | | |
|-----------------|----------|-----------------------|----------|
| C(6)-N(1)-Cd(1) | 126.9(3) | H(9A)-C(9)-H(9B) | 107.7 |
| C(7)-N(1)-Cd(1) | 127.8(3) | C(11)-C(10)-C(12) | 117.6(4) |
| C(6)-N(2)-C(8) | 106.8(4) | C(11)-C(10)-C(9) | 122.5(4) |
| C(6)-N(2)-C(9) | 125.9(4) | C(12)-C(10)-C(9) | 119.9(4) |
| C(8)-N(2)-C(9) | 127.2(4) | C(12) # 6-C(11)-C(10) | 120.8(4) |
| C(5)-C(1)-C(2) | 120.8(3) | C(12) # 6-C(11)-H(11) | 119.6 |
| C(5)-C(1)-S(1) | 119.4(3) | C(10)-C(11)-H(11) | 119.6 |
| C(2)-C(1)-S(1) | 119.7(3) | C(11) # 6-C(12)-C(10) | 121.6(4) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 119.8(4) | C(11) # 6-C(12)-H(12) | 119.2 |
| C(3)-C(2)-H(2) | 120.1 | C(10)-C(12)-H(12) | 119.2 |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x+2, -y, -z$ #2 $x+1, y, z$ #3 $-x+1, -y, -z$ #4 $x-1, y, z$ #5 $-x+1, -y, -z+1$ #6 $-x+2, -y+1, -z-1$

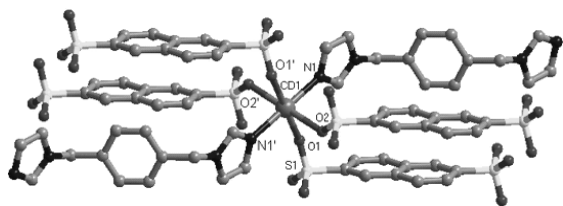


图1 配合物聚合物 $[Cd(bix)(nds)]_n$ 中Cd(II)离子中心的配位环境

Fig. 1 Molecular structure of complex

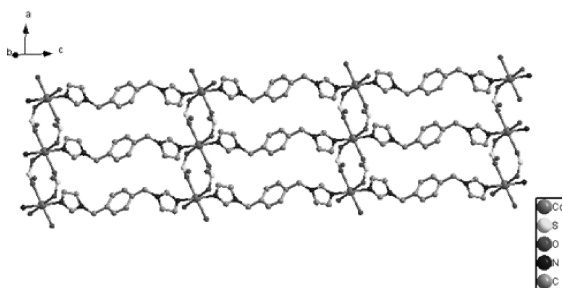


图2 配合物聚合物 $[Cd(bix)(nds)]_n$ 沿c轴方向的二维平面图

Fig. 2 View of 2D network of complex

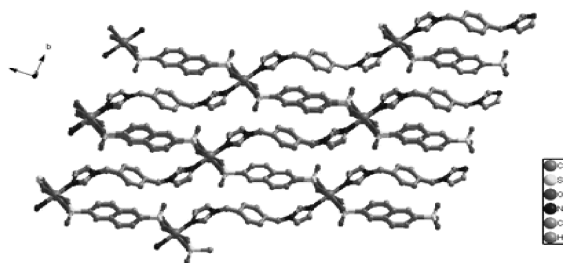


图3 配合物聚合物 $[Cd(bix)(nds)]_n$ 的三维网状框架结构图

Fig. 3 View of 3D network of complex

二维面状结构;最终磺酸根再将相邻的二维面桥连,形成三维网状框架结构.为进一步将其制造成具有特定功能的配位聚合物晶体材料提供了指导.

参考文献:

- [1] Dai P X, Zhao H, Yang E C, *et al.* Two zinc(II) complexes with 1D chain and 2D layer directed by competitive coordination of the mixed ligands: syntheses, crystal structures, and fluorescent properties [J]. *Synth React Inorg M*, 2016, 46: 1163.
- [2] Zhang Y, Zhou P P, Liu W, *et al.* Construction of a new Co(II) coordination polymer with excellent photocatalytic property [J]. *Synth React Inorg M*, 2016, 46: 1169.
- [3] Su Z, Chen S S, Fan J, *et al.* Highly connected three-dimensional metal-organic frameworks based on polynuclear secondary building units [J]. *Crystal Growth Design*, 2010, 10: 3675.
- [4] Wang W Y, Niu X L, Gao Y C, *et al.* One chiral and two achiral 3-D coordination polymers constructed by 2-phenyl imidazole dicarboxylate [J]. *Crystal Growth Design*, 2010, 10: 4050.
- [5] 安苗, 高楼军, 高小玲, 等. 具有三重螺旋链的二氯苯氧乙酸铋(III)配位聚合物的晶体结构与荧光性质 [J]. *化学研究与应用*, 2105, 27: 205.
- [6] 王艳芳, 赵国良. 过渡金属金刚烷甲酸配合物的合成和表征 [J], *浙江师范大学学报:自然科学版*, 2008, 31: 308.
- [7] Corma A, Garcia H, Llabres I, *et al.* Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis [J]. *Chem Rev*, 2010, 110: 4606.
- [8] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, *et al.* Reticular synthesis and the design of new materials

的结构, bix 配体将相邻的 Cd(II)离子连接成一种一维链;磺酸根离子进一步将相邻的链桥连,形成

- [J]. *Nature*, 2003, 423: 705.
- [9] Wong-Foy A G, Matzger A J, Yaghi O M. Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 3494.
- [10] Murakami Y, Hayashida O, Nagai Y. Enantioselective discrimination by cage-type cyclophanes bearing chiral binding sites in aqueous media [J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 2611.
- [11] Du M, Li C P, Zhao X J, *et al.* Interplay of coordinative and supramolecular interactions in engineering unusual crystalline architectures of low-dimensional metal-pamoate complexes under co-ligand intervention [J]. *Cryst Eng Comm*, 2007, 9: 1011.
- [12] Han Z X, Wang J J, Hu H M, *et al.* Effects of the size of aromatic chelate ligands and d 10 metal ions on the structures of dicarboxylate complexes: from dinuclear molecule to helical chains and 2D network [J]. *J Mol Struct*, 2008, 891: 364.
- [13] Caulder D L, Raymond K N. Supramolecules by design [J]. *Acc Chem Rev*, 1999, 32: 975.
- [14] 程庆彦, 高玲, 梁亚男. 配合物[Co(SCN)₂(HSCN)₂(dabco)₂]的合成, 晶体结构与表征 [J]. *人工晶体学报*, 2008, 37: 183.
- [15] Li X M, Guo J, Wang Q W, *et al.* Hydrothermal synthesis and crystal structure of a Co(II) coordination polymer assembled by 2,4-pyridinedicarboxylic acid and 1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)-benzene ligands [J]. *Chin J Inorg Chem*, 2012, 28: 1520.
- [16] Du M, Zhang Z H, Guo W, *et al.* Multi-component hydrogen-bonding assembly of a pharmaceutical agent pamoic acid with piperazine or 4,4-Bipyridyl: a channel hydrated salt with multiple-helical motifs vs a bimolecular cocrystal [J]. *Crystal Growth Design*, 2009, 9: 1655.
- [17] Shi Q, Sun Y T, Sheng L Z, *et al.* Anion-dependent crystallization of four supramolecular cadmium complexes: structures and property studies [J]. *Crystal Growth Design*, 2008, 8: 3401.