**文章编号:**1000-2367(2015)05-0082-04

# 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{ $[Cd(mip)(1,3-Bip) \cdot H_2O]$ }<sub>n</sub>( $H_2mip=5-P$ 基间苯二甲酸;1,3-Bip= 1,3二(咪唑)一丙烷),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 $C_{18}H_{18}CdN_4O_5$ ,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, $a=90^\circ,\beta=$ 104.390(4)°, $\gamma=90^\circ,V=1.965$ 9(11) nm<sup>3</sup>,Z=4,Dc=1.631g/cm<sup>3</sup>,最终偏差因子 $R_1=0.050$ 1, $w_{R2}=0.104$ 7 ( $I > \sigma$ (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)一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<sup>[1-7]</sup>.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,羟基一 苯二甲酸一(OH-BDC)一和硝基一苯二甲酸一(O<sub>2</sub>N-BDC)一,已被用于合成过渡金属及稀土金属的超分 子化合物<sup>[8-9]</sup>,而 5-甲基间苯二甲酸的研究相对较少<sup>[10-11]</sup>.

同时,由于联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唑类配体,并得到了很多新颖的结构<sup>[12-17]</sup>.1,3一二(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 5一甲基间苯二甲酸和过渡金属镉以及 1,3一二(咪唑)丙烷在水热条件下 设计合成一个新的配合物{[Cd(mip)(1,3-Bip)•H<sub>2</sub>O]}<sub>n</sub>,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), 5一甲基间苯二甲酸(AR,北京百威化学试剂有限公司),1,3一二(咪唑)一丙烷(AR,济南恒化科技有限 公司),

实验所用仪器:德国 Brucker 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

**基金项目**:国家自然科学基金(21271098)

通信作者:王玉芳, E-mail: wangyf78@163.com.

**收稿日期**:2015-05-19;修回日期:2015-08-12.

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.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>CdN<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(Mr=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 mm×0. 26 mm×0. 15 mm 的标题化合物晶体置于 Brucker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪,用石墨单色化的 Mo-K<sub>α</sub> ( $\lambda$ =0. 710 73 Å) 射线,在 2. 43° <  $\theta$  < 25. 50°范围内以  $\varphi/\omega$  扫描方 式于 273(2) K 下收集衍射点,共收集 14 294 [R(int)=0.0872],全部数据经 Lp 因子校正及经验吸收校正, 晶体结构由直接法解出<sup>[18]</sup>,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,  $\omega R_2$ =0.104 7 [I>2. $\sigma$  (I)].所有计算工作均在 PC 机上用 SHELXL-97 程序包完 成<sup>[19]</sup>,晶胞参数为:a=1.028 1(3) nm, b=1.142 2(4) nm, c=1.728 2(6) nm,a=90°, $\beta$ =104.390(4)°, $\gamma$ = 90°, V=1.965 9(11) nm<sup>3</sup>, Z=4, Dc=1.631 g/cm<sup>3</sup>. 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.

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	$142 \ 94[R(int)=0.087 \ 2]$
温度/K	296(2)	最终 R 因子 [I>2.σ(I)]	$R_1 = 0.050 \ 1, wR_2 = 0.104 \ 7$
波长/Å	0.71073	R 因子	$R_1 = 0.0897, wR_2 = 0.1173$
晶系	单斜晶系	F(000)	968
空间群	P2(1)/n	收集的衍射点	3 667
	$a = 1.028 \ 1(3) \ \mathrm{nm}$	GOOF 值	1.001
	b=1.142 2(4) nm	数据收集范围(°)	2.43 to 25.50
晶胞参数	$c = 1.728 \ 2(6) \ \mathrm{nm}$	计算密码	1.631 g/cm <sup>3</sup>
	$\beta = 104.390(4)(^{\circ})$	晶体大小/mm	0.29 $\times$ 0.26 $\times$ 0.15
体积,Z	1.965 9(11) nm <sup>3</sup> ,4	最大残余电子峰	626 和一545 e.nm <sup>-3</sup>

表1 标题化合物的晶体结构数据

表 2 标题化合物的部分键长

		键 型	·····································
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	0.2514(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

	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)
$N(1) - Cd(1) - N(5) \pm 2$	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)
$N(1) - Cd(1) - O(2) \ddagger 3$	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

(nm)

(°)

配位,形成六配位[CdO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>]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) ~0.235 4(5) nm 和 0.226 2(4)~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]-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)…O(1), 0.285 9(7) nm, 154.6°; O(5)-H(2W)…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…Cd 之间的距离为 0.432 mn;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…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

2015 年

#### 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/ [α-PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] (M=Ca, 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<sup>4</sup>-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 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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-benzenetricarboxylate 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 [Cu<sub>2</sub>(BTB)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> and long linkers [Cu(4,4'-bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>: 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 With5-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 8<sup>2</sup> Cd<sup>II</sup> Network Constructed from Helical Motif: Incorporating alternate Left-and Righthand 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 transiton 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-Conneted Cd (II) Complex with 5-Methylisophthalic

#### SUN Xiaoyuan<sup>1</sup>, WEN Zhu<sup>1</sup>, WANG Yufang<sup>2\*</sup>

(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 polyer {[Cd(mip)(1,3-Bip) •  $H_2O$ ]}<sub>n</sub>( $H_2$ mip=5-methylisophthalic acid, 1,3-bip=1,3-bis(imidazole) propane) was prepared under hydrothermal condition by the reactions of Cd (II) acetate with  $H_2$ mip 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 P2(1)/n with a=1.028 1(3) nm, b=1.142 2(4) nm, c=1.728 2(6) nm, $a=90(^{\circ})$ ,  $\beta=104.390(4)(^{\circ})$ ,  $\gamma=90(^{\circ})$ , V=1.965 9(11) nm<sup>3</sup>, Z=4, Dc=1.631 g/cm<sup>3</sup>. The final R value is  $R_1=0.0501$ ,  $w_{R_2}=0.1047$  ( $I>2.\sigma$  (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