

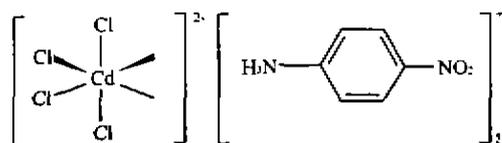
## 夹层化合物四氯合镉(II)酸 4-硝基苯铵的合成与结构

李大光<sup>\*1,2</sup> 傅维勤<sup>1</sup> 游效曾<sup>2</sup> Wei Chen<sup>3</sup><sup>(1)</sup> 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510090<sup>(2)</sup> 南京大学配位化学研究所, 南京 210093<sup>(3)</sup> 马来亚大学化学系, 吉隆坡 59100, 马来西亚

关键词: 镉(II)配合物 夹层化合物 晶体结构

分类号: O614

夹层化合物是一类极具诱人前景的新型功能化合物,它具有丰富的光、电、磁、催化等特殊性能。夹层钙钛矿型化合物  $(\text{NH}_3\text{-R})_2\text{MCl}_4$  和  $(\text{NH}_3\text{-R}'\text{-NH}_3)\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{2n+1}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{2n}$ ) 有趣的热性质和磁性已有报道<sup>[1-3]</sup>。本文制备了未见报道的含硝基苯铵的四氯镉酸盐夹层化合物 (1), 在其醇-水溶液中培养出化合物的单晶, 测定了它的晶体结构。



## 1 晶体结构的测定

标题化合物是由  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和对硝基苯胺以等摩尔比研磨 30 分钟, 产物用乙醇-盐酸溶液溶解后过滤。室温下, 滤液经自然蒸发后析出无色透明晶体。选取大小为  $0.2\text{mm} \times 0.2\text{mm} \times 0.14\text{mm}$  的单晶, 在 Enraf-Nonius CAD-4 型 X 射线四圆衍射仪上收集衍射强度数据。在实验温度 300K 下, 用经过石墨单色器单色化的  $\text{Mo K}\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.071073\text{nm}$ ) 作为入射辐射, 以  $\omega/2\theta$  扫描方式, 在  $1.23^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$  范围内共收集 3242 个衍射点。其中 1649 个为独立衍射点 ( $R_{\text{int}} = 0.0340$ ), 对衍射点强度数据进

行了 LP 因子和  $\psi$ -scan 经验吸收校正, 并用于结构分析和修正。用直接法解出非氢原子坐标, 并用全矩阵最小二乘法对各原子的坐标参数和热参数进行修正, 氢原子坐标由理论计算加入。结构解析及其精修的计算分别在 SHELXS-86 和 SHELXL-93 程序系统上完成。最终偏离因子  $R = 0.0300$ ,  $wR = 0.0697$ 。最终差值电子密度图上的最高峰和最低峰分别为  $463$  和  $-611\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ ,  $S = 0.897$ 。

## 2 结构描述与讨论

标题化合物的晶体结构参数列于表 1 中, 分子中的阴离子  $[\text{CdCl}_6]^{4-}$  和阳离子  $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3]^+$  的 ORTEP 图见图 1, 晶胞堆积情况见图 2, 晶体中, 配

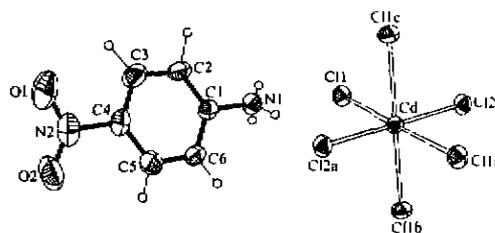


图 1 阴离子  $[\text{CdCl}_6]^{4-}$  和阳离子  $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3]^+$  的 ORTEP 图

Fig. 1 ORTEP drawing of the  $[\text{CdCl}_6]^{4-}$  anion and  $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3]^+$  cation with atomic labeling scheme, displacement ellipsoids are plotted at the 30% probability level

收稿日期: 2001-08-01。收修改稿日期: 2001-09-24。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29631040)。

\* 通讯联系人。

第一作者: 李大光, 男, 45 岁, 副教授; 研究方向: 配位化学和无机功能材料。

阴离子的  $[\text{CdCl}_4]_n^{2-}$  二维网状结构见图 3 所示。与化合物结构相关的部分键长及键角数据见表 2, 非氢原子坐标及热参数列于表 3。

测定结果表明, 化合物的分子结构中, 存在一个无机的畸变八面体  $[\text{Cd}^{\text{II}}\text{Cl}_6]$  结构单元, 在这个结

构单元中, 三个轴向上的 Cd-Cl 键键长分别为 0.25022 nm、0.26934 nm 和 0.27411 nm, 其中平面上的四个氯原子均为桥联原子, 形成  $[\text{CdCl}_4]_n^{2-}$  配阴离子的二维平面网状结构 (如图 3 所示), 与  $(\text{H}_3\text{NC}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{NH}_3)$   $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ 、 $(\text{H}_3\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_3)$

表 1 化合物的晶体学数据

Table 1 Crystal Data for the Compound

formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CdCl}_4\text{N}_4\text{O}_4$	scan range/ $^\circ$	1.23 ~ 25.00
molecular weight	532.48	temperature/K	300(2)
crystal size	0.2 × 0.2 × 0.14	reflections collected	3242
crystal system	orthorhombic	independent reflections	1649
space group	<i>Pbca</i>	<i>F</i> (000)1	1048
<i>a</i> /nm	0.77864(7)	$\mu$ 1 Mo <i>K</i> $\alpha$ / $\text{nm}^{-1}$	1.763
<i>b</i> /nm	0.72547(6)	refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$
<i>c</i> /nm	3.31261(2)		
<i>V</i> /nm <sup>3</sup>	1.8712(3)		$-9 \leq h \leq 9,$
<i>D<sub>c</sub></i> / (g · cm <sup>-3</sup> )	1.890	index range	$0 \leq k \leq 8,$
<i>Z</i>	4		$-39 \leq l \leq 39$
wavelength/nm	Mo <i>K</i> $\alpha$	<i>R</i>	0.0300
	0.071073	<i>wR</i>	0.0697

表 2 部分键长及键角

Table 2 Selected Bond Lengths ( $10^{-1}$  nm) and Bond Angles ( $^\circ$ ) for the Title Compound

Cd-Cl(2) <sup>a</sup>	0.25022(11)	N(1)-C(1)	0.1451(6)	Cd-Cl(2)	0.25022(11)	N(2)-C(4)	0.1478(7)
Cd-Cl(1) <sup>b</sup>	0.26934(11)	C(1)-C(2)	0.1361(6)	Cd-Cl(1) <sup>b</sup>	0.26934(11)	C(1)-C(6)	0.1382(7)
Cd-Cl(1)	0.27411(11)	C(2)-C(3)	0.1391(7)	Cd-Cl(1) <sup>c</sup>	0.27411(11)	C(3)-C(4)	0.1369(7)
Cl(1)-Cd <sup>a</sup>	0.26934(11)	C(4)-C(5)	0.1373(8)	O(1)-N(2)	0.1227(6)	C(5)-C(6)	0.1379(7)
O(2)-N(2)	0.1215(6)						
Cl(2) <sup>a</sup> -Cd-Cl(2)	180.0	Cd <sup>a</sup> -Cl(1)-Cd	156.55(5)	Cl(2) <sup>a</sup> -Cd-Cl(1) <sup>a</sup>	89.12(4)	O(2)-N(2)-O(1)	124.11(5)
Cl(2) <sup>a</sup> -Cd-Cl(1) <sup>a</sup>	90.88(4)	O(2)-N(2)-C(4)	118.61(5)	Cl(2) <sup>a</sup> -Cd-Cl(1) <sup>b</sup>	90.88(4)	O(1)-N(2)-C(4)	117.31(5)
Cl(2) <sup>a</sup> -Cd-Cl(1) <sup>b</sup>	89.12(4)	C(2)-C(1)-C(6)	122.4(5)	Cl(1) <sup>a</sup> -Cd-Cl(1) <sup>b</sup>	180.0	C(2)-C(1)-N(1)	119.31(4)
Cl(2) <sup>a</sup> -Cd-Cl(1)	91.79(4)	C(6)-C(1)-N(1)	118.31(4)	Cl(2) <sup>a</sup> -Cd-Cl(1)	88.21(4)	C(1)-C(2)-C(3)	118.6(5)
Cl(1) <sup>a</sup> -Cd-Cl(1)	84.8741(11)	C(4)-C(3)-C(2)	118.9(5)	Cl(1) <sup>b</sup> -Cd-Cl(1)	95.126(11)	C(5)-C(4)-C(3)	122.5(5)
Cl(2) <sup>a</sup> -Cd-Cl(1) <sup>b</sup>	88.21(4)	C(5)-C(4)-N(2)	119.21(5)	Cl(2) <sup>a</sup> -Cd-Cl(1) <sup>c</sup>	91.79(4)	C(3)-C(4)-N(2)	118.31(5)
Cl(1) <sup>b</sup> -Cd-Cl(1) <sup>c</sup>	95.126(11)	C(4)-C(5)-C(6)	118.5(5)	Cl(1) <sup>b</sup> -Cd-Cl(1) <sup>c</sup>	84.874(11)	C(5)-C(6)-C(1)	119.11(5)
Cl(1) <sup>c</sup> -Cd-Cl(1) <sup>c</sup>	180.0						

Symmetry transformations: i:  $-x+1, -y, -z+1$ ; ii:  $-x+1/2, y-1/2, z$ ; iii:  $x+1/2, -y+1/2, -z+1$ ; iv:  $x-1/2, -y+1/2, -z+1$

表 3 非氢原子坐标及其热参数

Table 3 Non-H Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Their Equivalent Isotropic Thermal Parameters ( $\text{nm}^2 \times 10^3$ ) for the Title Compound

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq) <sup>a</sup>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq) <sup>a</sup>
Cd	5000	0	5000	25(1)	Cl(1)	2153(1)	2150(2)	5124(1)	35(1)
Cl(2)	5601(2)	217(2)	5741(1)	36(1)	O(1)	-2294(6)	-2280(7)	2581(1)	75(1)
O(2)	-410(6)	-281(7)	2391(1)	72(1)	N(1)	355(5)	292(5)	4283(1)	36(1)
N(2)	-1180(6)	-1127(7)	2651(2)	51(1)	C(1)	-44(6)	-94(7)	3864(1)	31(1)
C(2)	-1498(6)	-1048(8)	3772(2)	45(1)	C(3)	-1861(7)	-1406(8)	3369(2)	49(1)
C(4)	-765(7)	-757(7)	3078(2)	38(1)	C(5)	684(7)	238(8)	3170(2)	47(1)
C(6)	1039(6)	598(8)	3570(2)	43(1)					

<sup>a</sup>Equivalent isotropic displacement parameters  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

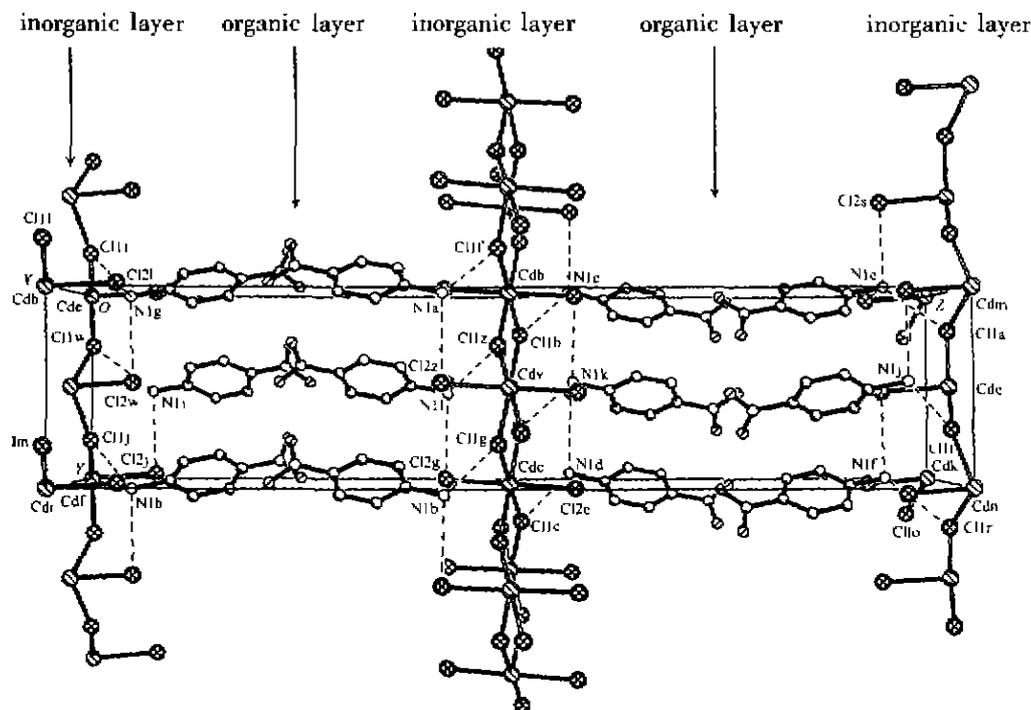


图 2 标题化合物的晶胞堆积图

Fig. 2 Molecular packing arrangement of title compound in the unit cell

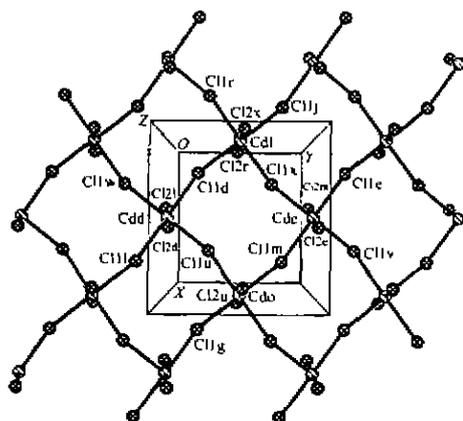


图 3 配阴离子的二维平面网状结构  
Fig. 3 Two-dimensional net structure of  $[CdCl_4]^{2-}$

$[CdCl_4]^{2-}$ 中的无机配阴离子排列相似,  $xy$  平面上桥联键 Cl-Cd 的键长分别为 0.26934 和 0.27411nm。z 轴轴向上的 Cl-Cd 键键长为 0.25022nm 而短于平面桥联键的键长, Cl(1) 与相邻 Cd<sup>2+</sup> 原子的 Cl(1)-Cd<sup>2+</sup> 键键长为 0.26934nm。三个轴向键角: Cl(2)<sup>'</sup>-Cd-Cl(2) 角, Cl(1)<sup>'</sup>-Cd-Cl(2)<sup>'</sup> 角和 Cl(1)-Cd-Cl(1)<sup>'</sup> 角均

为 180°, 而桥联氯与两端的镉所形成的 Cd<sup>2+</sup>-Cl(1)-Cd 角为 156.55°。

两层有机的对硝基苯铵阳离子处于相邻的  $[CdCl_4]^{2-}$  配阴离子的二维网层之间, 并分别以铵端接近网层层面(如图 2 所示)。每个铵基基团中的三个氢分别与两个相邻的端氯及一个桥氯形成氢键, 其氢键 N(1)-H(11)⋯Cl(2)<sup>'</sup> 键长为 0.3171nm, N(1)-H(12)⋯Cl(2)<sup>'</sup> 键长为 0.3265nm, N(1)-H(11)⋯Cl(1)<sup>'</sup>(<sup>'</sup>对称变换为  $-x, -y, 1-z$ ) 键长为 0.3288nm。而硝基中的氧未发现参与氢键的形成。

参 考 文 献

[1] Arend H., Huber W. *J. Cryst. Growth*, 1978, 43, 2213.  
 [2] Needham G. F., Willett R. D. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 674.  
 [3] HUANG Xiao-Ying, YE Qiang, MENG Qin-Jing, YOU Xiao-Zeng *Acta Cryst.*, 1995, C51, 2285.  
 [4] YE Qiang, MENG Qin-Jing, YOU Xiao-Zeng, HUANG Xiao-Ying *Acta Cryst.*, 1996, C52, 33.

## Synthesis and Crystal Structure of the Intercalation Compound 4-Nitroanilinium Tetrachlorocadmate (II)

LI Da-Guang<sup>\* 1,2</sup> FU Wei-Qin<sup>1</sup> YOU Xiao-Zeng<sup>2</sup> Wei Chen<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090)

(<sup>2</sup> Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093)

(<sup>3</sup> Department of Chemistry, University of Malaya, Kuala Lumpur 59100, Malaysia)

The title compound was prepared by the solid state reaction of stoichiometric amounts of  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and 4-nitroaniline. The crystal used for X-ray analysis was obtained by slow evaporation of an ethanol-aqueous solution of the solid state reaction at room temperature. The structure of compound was characterized by X-ray diffraction analysis. The crystal belongs to orthorhombic, space group *Pbca*,  $a = 0.77864(7)$  nm,  $b = 0.72547(6)$  nm,  $c = 3.3126(2)$  nm,  $Z = 4$ ,  $V = 1.8712(3)$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 1.890$  g · cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.763$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1048$ ,  $R = 0.0300$ ,  $wR = 0.0697$ . The title compound is a typical two-dimensional organic intercalated compound. The inorganic layers of the compound are formed by  $\text{CdCl}_6$  octahedra sharing corner Cl atoms (i. e. catena-poly [dihlorocadmium-di- $\mu$ -chloro]). The organic ammonium cations are intercalated between every two metal-halogen layers and formed the organic layers of the compound through hydrogen bonding.

**Keywords:** cadmium (II) complex    an intercalated compound    crystal structure