

两例弯曲型二酸 Zn(II)、Cd(II)配合物的合成,结构与荧光性质

林奕勇¹ 陈梓云² 余小岚¹ 陈小明^{*,1}

(¹ 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

(² 嘉应学院化学系, 梅州 514015)

摘要: 本文以弯曲型二酸 2,2'-azanediyldibenzoic acid(H₂L)为配体,溶液法合成了 2 个新的配合物[Zn₂(L)₂(H₂O)₂]·H₂O (**1**)和[(NH₄)₂Cd(L)₂]·C₂H₅OH (**2**)。通过 X 射线单晶衍射分别测定了他们的结构:配合物 **1** 属于单斜晶系,空间群为 *P2₁/c*, *a*=1.487 9(2) nm, *b*=0.898 9(1) nm, *c*=1.210 0(2) nm, β =99.211(2)°, *V*=1.597 3(3) nm³。配体 L 的羧酸根均为单齿配位,桥连 2 个锌离子,形成一个零维的[2+2]扭曲环状结构,并由氢键作用连接成二维结构。配合物 **2** 属于正交晶系,空间群为 *Pbcn*, *a*=2.060 2(2) nm, *b*=1.281 9(1) nm, *c*=2.246 1(1) nm, *V*=5.931 9(6) nm³。Cd(II)取较少见的羧酸根螯合八配位结构, L 与 Cd(II)也形成了二核环状结构,并通过共用 1 个镉离子而形成一维的阴离子链,抗衡阳离子为 NH₄⁺。链间通过 $\pi\cdots\pi$ 作用堆积成三维结构。此外,还并测定了配体及配合物的荧光性质。

关键词: 弯曲型二酸; 晶体结构; *d*¹⁰ 金属配合物; 荧光性质

中图分类号: O614.24*1; O614.24*2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)08-1467-06

Synthesis, Structures and Photoluminescence of Two Zinc and Cadmium V-shaped Dicarboxylates

LIN Yan-Yong¹ CHEN Zi-Yun² YU Xiao-Lan¹ CHEN Xiao-Ming^{*,1}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

(²Department of Chemistry, Jiaying University, Meizhou, Guangdong 514015)

Abstract: Two new coordination complex are synthesized through solvent-volatilization method from reaction of V-shaped 2,2'-azanediyldibenzoic acid (H₂L) with Zn(II) or Cd(II) salts, namely [Zn₂(L)₂(H₂O)₂]·H₂O (**1**) and [(NH₄)₂Cd(L)₂]·C₂H₅OH (**2**). Crystal structural analyses reveals that **1** belongs to space group *P2₁/c* with *a*=1.487 9(2) nm, *b*=0.898 9(1) nm, *c*=1.210 0(2) nm, β =99.211(2)°, *V*=1.597 3(3) nm³. Each Zn(II) ion is bridged by two L ligands in the monodentate-monodentate mode to form a neutral ring-like dimer. Complex **2** crystallizes in the space group *Pbcn*, with *a*=2.060 2(2) nm, *b*=1.281 9(1) nm, *c*=2.246 1(1) nm, *V*=5.931 9(6) nm³. The Cd(II) atom in **2** is coordinated by eight oxygen atoms from four bis (bidentate) L ligands. Ring-like units are formed due to the μ -bridge mode of L, and a one-dimensional anion chain is built by sharing a Cd(II) ion between the units. Furthermore, element analyses, IR spectra and solid-state photoluminescence properties are also reported. CCDC: 613076, **1**; 613077, **2**.

Key words: V-shaped dicarboxylate; crystal structure; *d*¹⁰ metal complex; photoluminescence

金属有机配位聚合物由于其有潜在的应用前景和漂亮的结构,成为近年来研究的热点。有机芳香二酸因其具有多种配位模式和可提供多种修饰的功能

团而常被作为桥连配体使用^[1,2]。其中,弯曲型二酸,如间苯二甲酸,4,4'-氧醚二苯甲酸等,具有特定的配位方向性以及适当的刚性,常在含有手性、螺

收稿日期:2006-06-15。收修改稿日期:2006-07-27。

国家自然科学基金(No.20531070)和广东省自然科学基金研究团队项目(No.04205405)资助。

*通讯联系人。E-mail: cxm@mail.sysu.edu.cn

第一作者:林奕勇,男,27岁,博士研究生;研究方向:配位化学。

旋、折叠链等多种功能金属有机配位聚合物的超分子构筑中起关键作用^[3,4]。如果选择合适的条件或体系,如有 2,2'-联吡啶或 1,10-邻菲咯啉等端基配体的存在下,限制了金属离子的配位数和配位方向,弯曲型二酸也可以用于与金属离子构筑零维的环状配合物,但报道并不多见^[5]。本文选用一个较小角度的弯曲型二酸 H_2L (2,2'-azanediyldibenzoic acid)作为配体(如图 1 所示)^[6],与间苯二甲酸等不同的是,2 个苯甲酸并不是在平面上形成一定角度,而是通过一个可以旋转的-NH-相连接,使苯环不在同一平面上,从而形成一定的角度。将 H_2L 与过渡金属锌、镉离子作用,合成了 2 个配合物 $[Zn_2(L)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (**1**)和 $[(NH_4)_2Cd(L)_2] \cdot C_2H_5OH$ (**2**),X 射线单晶衍射分析表明,前者是一个二核的环状结构,而后者则是由二核环状结构连接起来的一维链状结构。此外,并对其进行了元素分析,红外光谱及固态荧光光谱等表征。

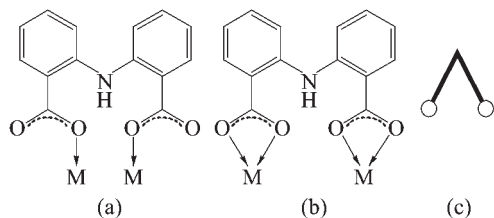


图 1 L 的配位模式:(a)在 **1** 中,(b)在 **2** 中,(c)简化的示意图,黑折线代表弯曲型二酸,圆圈代表金属离子

Fig.1 Coordination modes of L in **1** (a), **2** (b) and a schematic drawing of the bridging structure (c) with bold line for a V-shaped dicarboxylate, open circle for a metal ion

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

有关试剂主要来自金华大公司,均为市售分析纯,未经进一步纯化直接使用。化合物的 C、H 和 N 元素分析使用 Elementar Vario EL 元素分析仪;红外光谱使用 Bruker QUINOX 55 红外光谱仪在 4000~400 cm^{-1} 范围内测定,KBr 压片,分辨率优于 0.2 cm^{-1} 。化合物固体常温荧光光谱使用岛津 RF-5301PC 型荧光光谱仪测定。

1.2 配体 H_2L 的合成

按照文献^[6]的方法,用邻氯苯甲酸(2-chlorobenzoic acid)(3.130 g,20 mmol)与邻氨基苯甲酸(2-aminobenzoic acid)(5.486 g,40 mmol)、无水碳酸钾(1.382 g,10 mmol),铜粉(0.1 g),DMF(15 mL),在 150

℃回流搅拌 2 h。冷却至室温,在不断搅拌下慢慢加入到 HCl 溶液(1:1,50 mL)中,产生淡黄色沉淀,放置过夜。抽滤,用蒸馏水洗涤,晾干。再用四氢呋喃重结晶,得到黄色晶体。产率约为 45.5%。元素分析理论值 $C_{14}H_{11}NO_4$ (%):C,65.37;H,4.31;N,5.45,实验值(%):C,65.12;H,4.28;N,5.50。

1.3 配合物 $[Zn_2(L)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (**1**)的合成

将 H_2L (0.129 g,0.5 mmol)溶于乙醇(5 mL)中,搅拌下慢慢滴加 25%氨水(1 mL),得到淡黄色澄清溶液。将该溶液慢慢滴加到 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.149 g,0.5 mmol)水溶液(5 mL)里,搅拌 30 min。过滤后,将所得的浅黄色溶液静置,一周后析出淡黄色块状晶体,产率约为 41%。元素分析理论值 $C_{28}H_{30}N_2O_{14}Zn_2$ (%):C,44.88;H,4.04;N,3.74。实验值(%):C,47.34;H,3.71;N,3.85。IR 数据:3 328s,3 069m,3 034m,1 610 s,1 576s,1 501s,1 456s,1 366s,1 276s,1 194.0m,1 154 m,1 093w,1 041w,954w,854w,829w,808w,750s,709 m,676m,561w,522.0w,458w。

1.4 配合物 $[(NH_4)_2Cd(L)_2] \cdot C_2H_5OH$ (**2**)的合成

将 H_2L (0.129 g,0.5 mmol)溶于乙醇(5 mL)中,慢慢滴加 25%氨水(1 mL),得到淡黄色澄清溶液。将该溶液慢慢滴加到 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.154 g,0.5 mmol)水溶液(5 mL)里,搅拌 30 min。过滤后,将所得的浅黄色溶液静置,4 d 后析出浅黄绿色柱状晶体,产率约为 72%。元素分析理论值 $C_{30}H_{32}CdN_4O_9$ (%):C,51.11;H,4.58;N,7.95,实验值(%):C,50.81;H,4.10;N,8.15。红外光谱数据:3 644w,3 560w,3 274m,3 008 m,2 803w,1 608m,1 575s,1 503s,1 455m,1 402s,1 284.7 m,1 225w,1 155m,1 040w,948w,859w,838w,809w,748 m,710w,675w,644w,550w,517w,420w。

1.5 晶体结构测定

选取大小合适的单晶,于 293(2) K 下,在带有石墨单色器的 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验。用 $Mo K\alpha$ 射线(0.071 073 nm),以 ω 扫描方式收集数据并进行 L_p 因子校正,数据使用 SAINT⁺程序包处理^[7],吸收校正使用 SADABS 程序^[8]。晶体结构由直接法解出,用差值傅立叶法求出全部非氢原子坐标,有机氢原子由理论加氢法得到,无机氢原子从差值傅立叶图中找出。用全矩阵最小二乘法精修结构。计算工作在 PC 机上由 SHELXTL 程序包完成^[9]。表 1 给出了 2 个配合物的晶体学数据,表 2 为部分键长键角。

CCDC:613076,**1**;613077,**2**。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学参数

Table 1 Crystallographic data for complex 1 and 2

Complex	1	2
Formula	C ₂₈ H ₃₀ N ₂ O ₁₄ Zn ₂	C ₃₀ H ₃₂ CdN ₄ O ₉
Formula weight	749.28	705.01
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (No.14)	<i>Pb</i> <i>cn</i> (No.60)
<i>a</i> / nm	1.487 9(2)	2.060 2(2)
<i>b</i> / nm	0.898 9(1)	1.281 9(1)
<i>c</i> / nm	1.210 0(2)	2.246 1(1)
β / (°)	99.211(2)	90
<i>V</i> / nm ³	1.597 3(3)	5.931 9(6)
<i>Z</i>	2	8
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.558	1.579
μ (Mo <i>K</i> α) / mm ⁻¹	1.572	0.798
No. unique data	3 446	5 775
No. data with $I \geq 2\sigma(I)$	2 886	4 349
Number of parameters	209	404
Goodness-of-fit on F^2	1.059	1.083
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.056 1	0.061 9
wR_2 (all data) ^b	0.156 0	0.149 1

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, ^b wR_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}, w = [\sigma^2(F_o)^2 + (0.1(\max(0, F_o^2) + 2F_c^2)/3)]^{-1}.$$

表 2 配合物 1 和 2 的部分键长键角表

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles(°) of complex 1 and 2

Complex 1					
Zn1-O1	0.195 7(3)	Zn1-O1W	0.198 4(3)	Zn1-O2W	0.200 4(3)
Zn1-O3A	0.197 4(3)				
O1-Zn1-O3A	104.44(11)	O1-Zn1-O1W	118.92(1)	O1-Zn1-O2W	103.11(1)
O3A-Zn1-O1W	116.43(1)	O1W-Zn1-O2W	112.28(1)	O3A-Zn1-O2W	99.10(1)
Complex 2					
Cd1-O3A	0.233 3(3)	Cd1-O7	0.235 1(4)	Cd1-O4A	0.255 6(3)
Cd1-O6A	0.236 6(4)	Cd1-O2	0.237 6(3)	Cd1-O8	0.248 7(4)
Cd1-O1	0.243 1(3)	Cd1-O5A	0.244 7(3)		
O3A-Cd1-O7	96.5(1)	O3A-Cd1-O6A	158.0(1)	O1-Cd1-O5A	120.9(1)
O3A-Cd1-O2	86.7(1)	O7-Cd1-O6A	89.3(1)	O7-Cd1-O8	53.9(1)
O6A-Cd1-O2	95.6(1)	O7-Cd1-O2	158.5(1)	O2-Cd1-O8	147.6(1)
O3A-Cd1-O1	80.0(1)	O7-Cd1-O1	147.0(1)	O5A-Cd1-O8	113.8(1)
O2-Cd1-O1	54.5(1)	O6A-Cd1-O1	83.6(1)	O8-Cd1-O4A	122.9(1)
O3A-Cd1-O5A	147.6(1)	O7-Cd1-O5A	78.7(1)	O2-Cd1-O4A	76.9(1)
O2-Cd1-O5A	87.26(1)	O6A-Cd1-O5A	54.4(1)	O7-Cd1-O4A	88.0(1)
O3A-Cd1-O8	87.11(1)	O1-Cd1-O4A	114.2(1)	O5A-Cd1-O4A	94.4(1)
O6A-Cd1-O8	79.2(1)	O6A-Cd1-O4A	148.5(1)	O1-Cd1-O8	93.1(1)
O3A-Cd1-O4A	53.2(1)				

Symmetry operations for **1**: $-x, -y, -z+1$; for **2**: $A: -x-1/2, y-1/2, z$.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

配合物 **1** 的晶体结构表明, 独立单元由 1 个 Zn(II) 离子, 1 个 L 配体分子, 2 个配位水和 1 个结晶水组成。L 2 个羧酸根均为单齿配位, 桥连 2 个 Zn(II) 离子, 具有四面体配位构型的 Zn(II) 离子另外 2 个配位点由 2 个水分子所占据 [Zn1-O 0.195 7(3)~0.200 4(3) nm, O-Zn1-O 99.10(13)°~118.92(13)°], 成为 1 个二核中性分子(图 2a)。L 的 2 个苯环间的夹角为 56.4°, 这与已经报道的 H₂L 的晶体结构相比较(2 个苯环间的夹角为 45.2°)^[6], 配位之后 L 的 2 个苯环间的夹角明显增大, 这是因为-NH-有一定的旋转角度, 由于配位金属的空间位阻作用, 使苯环间夹角的增大。简化之后可以看到是由弯曲型二酸连接 2

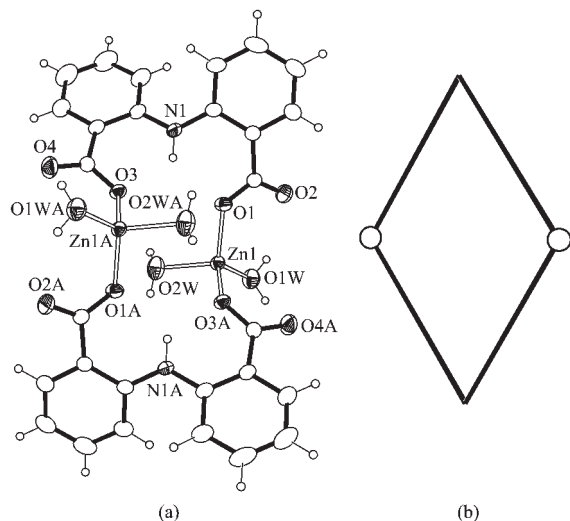


图 2 配合物 **1** 的配位结构(a)(省略了结晶水)和简化后的二核环状结构(b)

Fig.2 Coordination structure (a) and simplified structure motif (a) of **1**

个金属离子成为 1 个环状结构(图 2b)。未配位的羧酸根氧原子、与另一分子的配位水和结晶水有着较强的氢键作用[D...A 0.270 6(4)~0.309 2(4) nm], 相关氢键列于表 3, 这些氢键使二核环状结合在一起形成了 1 个二维层, 层与层则通过范德华力进一步堆积成三维超分子构筑(图 3)。

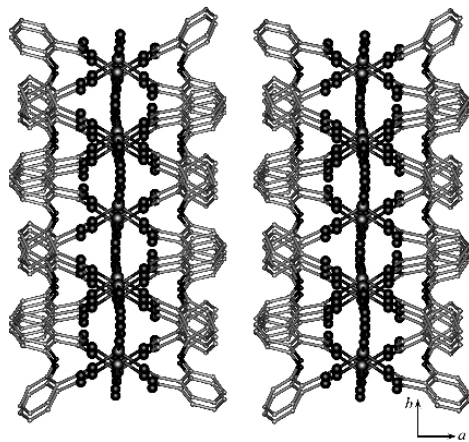


图 3 配合物 **1** 的堆积图(为清晰起见, 省略了 H 原子)

Fig.3 Perspective view of the molecular packing in **1**, H atoms were omitted for clarity

配合物 **2** 的独立单元包含有 2 个脱了质子的 L, 1 个 Cd(II) 和 2 个质子化的 NH₄⁺ 离子, 此外还有 1 个无序的乙醇分子(图 4)。Cd(II) 离子上有 8 个氧原子配位, 分别来自于 4 个 L 配体, 使 Cd(II) 成为较罕见的羧酸根整合八配位结构 [Cd1-O 0.233 3(3)~0.255 6(3) nm]^[10]。这与 **1** 明显不同[Zn1-O 0.195 7(3)~0.200 4(3) nm], 主要原因应该是 Cd(II) 离子的半径比 Zn(II) 大, 较易出现 6 以上的配位数。值得指出的是, 2 个 L 桥连起 2 个 Cd(II), 同样也形成了类似 **1** 的二核环状结构, 有意思的是, 这些二核环状单元通过共用 1 个 Cd(II) 离子连接起来, 成为一维的阴离子链状结构, 外面是相应的抗衡阳离子 NH₄⁺。环与环之间

表 3 配合物 **1** 中的主要氢键

Table 3 Hydrogen bonds for **1**

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
N1-H1A...O1	0.086	0.213	0.275 0(4)	129.0
N1-H1A...O3	0.086	0.211	0.270 6(4)	126.0
O1W-H1WA...O3W	0.085	0.226	0.309 0(5)	166.0
O1W-H1WB...O3WA	0.085	0.229	0.309 2(5)	157.3
O2W-H2WA...O2B	0.085	0.220	0.295 8(5)	147.9
O3W-H3WA...O4C	0.085	0.225	0.288 1(6)	131.5
O3W-H3WB...O2	0.081	0.228	0.287 0(6)	129.6

Symmetry operations for **1**: A: $-x, -y, -z+2$; B: $-x, y+1/2, -z+3/2$; C: $x, y, z+1$.

的夹角约为 85° (图 5)。链与链之间通过 $\pi \cdots \pi$ 作用 (约 0.3538 nm) 和范德华作用堆积成三维超分子构筑 (图 6)。一维链之间的空隙,被无序的乙醇分子所占据。此外,配体 L 2 个苯环间的夹角为 49.6° , 比单纯配体晶体中的二面角稍大一点,但比 **1** 中的要小。

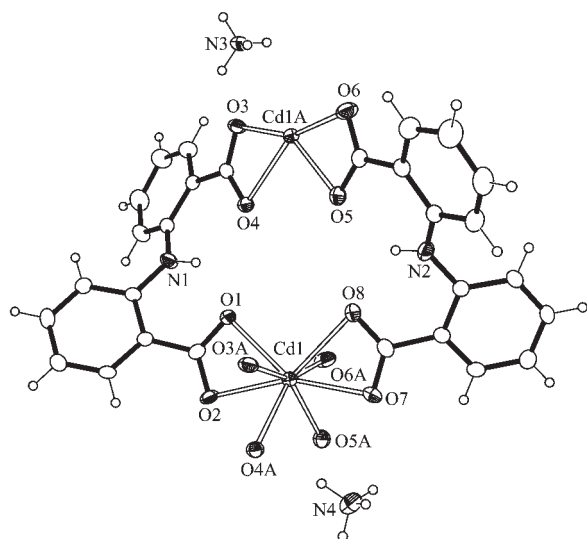


图 4 配合物 **2** 的配位结构图 (省略了无序的乙醇分子)

Fig.4 Coordination structure of **2** (disordered ethanol molecule was omitted)

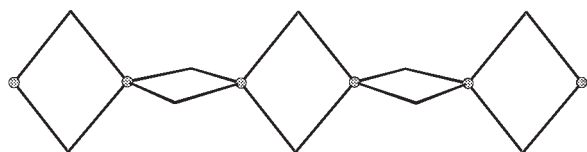


图 5 配合物 **2** 的一维链状结构示意图

Fig.5 Schematic presentation of the 1D chain structure in complex **2**

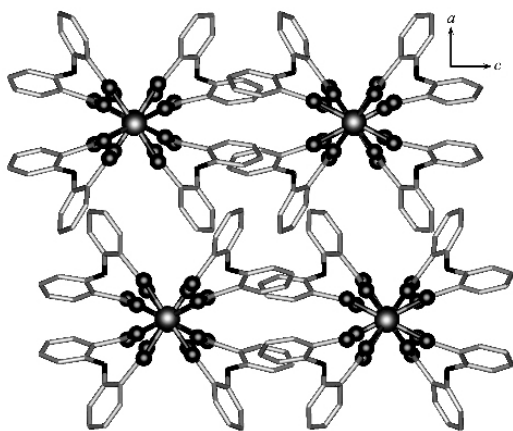


图 6 配合物 **2** 的堆积图 (为清晰起见,省略了 H 原子和无序的乙醇分子)

Fig.6 Packing structure of **2** (H atoms and disordered ethanol molecules were omitted for clarity)

2.2 荧光性质

我们对配体 H_2L , 配合物 **1** 和 **2** 的固体荧光进行了表征 (如图 7 所示)。 H_2L 配体在室温下荧光并不强,这是由于它的 2 个苯环不共面,两苯环之间没有太大的共轭作用所引起的。与金属配位后,2 个配合物的荧光有一定的增强,这可以归因于金属离子的配位增强了整个分子的刚性,但晶体中都存在不同程度的结晶水或溶剂分子,自由振动比较大,使能量分散而损失。另外,由于配合物中 2 个苯环间的二面角比未配位配体依次增大 (在 H_2L 中为 45.2° , **2** 中为 49.6° , **1** 中为 56.4°), 其芳环的共轭面减小,使得化合物的前线轨道能隙增大,从而需要更高能量的激发光。因此,其荧光发射峰的位置分别从 468 nm 蓝移至 447 nm 和 431 nm 。因此,我们的结果暗示,具有共轭平面大、刚性的配体将有利于产生强的荧光。同时,晶体中含有溶剂或结晶水都会使能量损失而降低荧光强度。

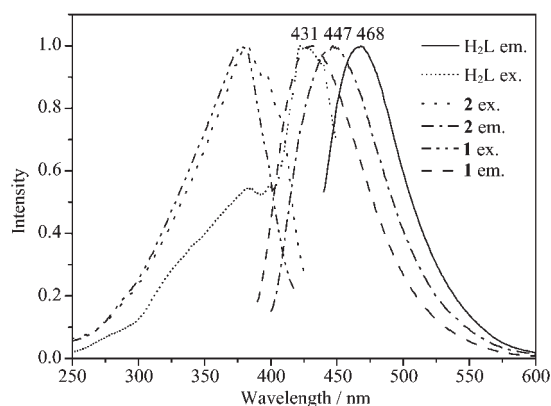


图 7 H_2L , **1** 和 **2** 在室温下的固体荧光光谱图

Fig.7 Solid-state photoluminescence of H_2L , **1** and **2** at room temperature

参考文献:

- [1] (a) Leininger S, Olenyuk B, Stang P J. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**: 853~908
(b) Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. *Nature*, **2003**, **423**:705~714
(c) Rao C N R, Natarajan S, Vaidhyanathan R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:1466~1496
(d) Kesanli B, Lin W. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, **246**:305~326
- [2] Ye B H, Tong M L, Chen X M. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, **249**: 545~565
- [3] Cui Y, Ngo L H, White P S, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**: 652~654
- [4] Chen X M, Liu G F. *Chem. Eur. J.*, **2002**, **8**:4811~4817

- [5] (a)Liu G F, Ye B H, Ling Y H, et al. *Chem. Commun.*, **2002**: 1442~1443
(b)Ma C, Wang W, Zhang X. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**: 3522~3532
(c)Jiang Z H, Ma S L, Liao D Z, et al. *Chem. Commun.*, **1993**: 745~747
- [6] Field J E, Venkataraman D. *Chem. Commun.*, **2002**:306~307
- [7] Bruker AXS. *SAINT+*, Version 6.0, Madison, Wisconsin, USA, **1999**.
- [8] Blessing R. *Acta Crystallogr.*, **1995**, **A51**:33~38
- [9] Sheldrick G M. *SHELXTL 6.10 Bruker Analytical Instrumentation*, Madison, Wisconsin, USA, **2000**.
- [10]Chen Z F, Xiong R G, Abrahams B F, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:2453~2455