

[Cd(HO-BDC)(phen)·H₂O]_n 的合成和晶体结构研究

卓 馨^{1,2} 潘兆瑞² 王作为² 李一志² 郑和根^{*,2,3}

(¹宿州学院光电化学实验室, 宿州 234000)

(²配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

(³结构化学国家重点实验室, 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

关键词: 镉配合物; 5-羟基-1,3-苯二甲酸; 晶体结构; 氢键; 荧光性质

中图分类号: O614.24⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1847-05

Synthesis and Crystal Structure of [Cd(HO-BDC)(phen)·H₂O]_n

ZHUO Xin^{1,2} PAN Zhao-Rui² WANG Zuo-Wei² LI Yi-Zhi² ZHENG He-Gen^{*,2,3}

(¹Photoelectric Chemistry Laboratory, Suzhou College, Suzhou, Anhui 234000)

(²Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(³Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, The Chinese Academy of Science, Fuzhou 350002)

Abstract: A novel coordination polymer [Cd(HO-BDC)(phen)·H₂O]_n (where HO-BDC is 5-Hydroxyisophthalic acid and phen is 1,10-phenanthroline) has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR spectra and single-crystal X-ray diffraction. The crystal belongs to monoclinic, space group *P2₁/c*, with *a*=0.876 4 (2) nm, *b*=1.233 0(3) nm, *c*=1.761 2(4) nm, *β*=109.152(9)°, *V*=1.797 8(7) nm³, *Z*=4, *M_r*=490.73, *D_c*=1.813 g·cm⁻³, *F*(000)=976, *μ*=1.258 mm⁻¹, the final *R*=0.043 8 and *wR*=0.098 9 for 2 880 observed reflections with *I*>2σ (*I*). The structural analysis shows that the complex has a one-dimensional chain structure. CCDC: 609770.

Key words: Cd complex; 5-hydroxyisophthalic acid; crystal structure; hydrogen bond; photoluminescence

近年来, 具有特定拓扑结构超分子化合物的合成、结构和性质的研究引起化学工作者的浓厚兴趣, 成为一个热门的研究领域^[1-6]。随着超分子化学理论研究的不断深入和配位聚合物在分子识别、分子材料和分子器件等方面的研究和开发中日益广泛的应用, 使配位聚合物的研究成为设计和组装各种光、电、磁、离子交换、催化等新型功能材料的主要合成策略。由配位聚合物合成的这些功能材料具有许多特殊的性能, 因而在选择性催化、分子识别、超高纯

度分离、新型半导体材料、磁性材料开发中显示了诱人的应用前景^[7,8]。在合成这类超分子配位聚合物时, 常选用含 N、O、S、P 等有较强的给电子能力的原子的有机配体去构建具有新颖的一维、二维、三维过渡金属配位聚合物。具有较强配位能力的吡啶和羧酸类的有机配体在设计合成配位聚合物时经常被用到, 如 4,4'-联吡啶^[9], 芳香羧酸及其衍生物等。如具有 3D 穿插结构的 Zn 化合物 {[Zn(dpe)(OH-BDC)](dpe)_{0.5}]_n}^[10], 高度有序金属-有机孔状化合物[Zn₄O

收稿日期: 2006-05-29。收修改稿日期: 2006-06-29。

国家自然科学基金资助项目(No.20571039), 国家自然科学基金重大项目(No.90101028), 教育部博士点专项科研基金(No.20050284031)和江苏省自然科学基金(No.BK2006124)。

*通讯联系人。E-mail: zhenghg@nju.edu.cn

第一作者: 卓 馨, 女, 38 岁, 副教授; 研究方向: 功能配位化学。

(BDC)₃ (H₂O)₃·(DMF)₈·(C₆H₅Cl)]^[11], 大孔 [Cu₃(BTB)₂ (H₂O)₃·(DMF)₉·(H₂O)₂]^[12]。在本文中, 我们使用 5-羟基-1,3-苯二甲酸和 1,10-菲罗啉作为配体与 CdSO₄ 反应合成了一个 1D Cd 配合物, 用 IR 和元素分析对配合物进行了表征, 用 X-射线单晶衍射测定了该配合物的单晶结构, 并对配合物的荧光性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

5-羟基-1,3-苯二甲酸 (C.R.), 1,10-菲罗啉 (A.R.), CdSO₄ (C.R.), 以上所有试剂均为市售试剂。

1.2 测试仪器

FTIR 仪 (VECTOR-22 Bruker 公司), PL 仪 (48000 DSCF, 美国 SLM 公司), Bruker Smart Apex CCD 衍射仪 (Bruker 公司)。

1.3 配合物的合成

将 5-羟基-1,3-苯二甲酸 0.036 g (0.2 mmol) 和 1,10-菲罗啉 0.04 g (0.2 mmol) 溶解在 10 mL 水中, 然后再加入 CdSO₄ 0.05 g (0.2 mmol) 和 NaOH 0.018 g (0.45 mmol), 在 433 K 水热反应 3 d 后, 慢慢冷却至室温得到无色柱状晶体。FTIR (KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 3 418(vs), 1 617(vs), 1 564(vs), 1 425(vs), 1 382(vs), 1 301(s), 848(s), 783(s), 728(s)。元素分析(%), 按 C₂₀H₁₄CdN₂O₆ 计算, 括号内为计算值): C 48.82 (48.95), H 2.92(2.88), N 5.65(5.71)。

1.4 晶体结构测定

选取大小合适的无色柱状晶体, 采用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪, 使用经过石墨单色器

单色化的 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 以 φ - ω 扫描方式, 在室温下, 在 $2.06^\circ<\theta<26.0^\circ$ 的范围内, 应用 Smart 程序收集 9 467 个衍射数据, 其中独立衍射 3 504 个, $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射 2 880 个。晶体结构由直接法解得。水上氢原子用理论加氢方法得到。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子 $R_1=0.043\ 8$, $wR_2=0.098\ 9$, $w=1/[\sigma^2(F_o)^2+(0.512P)^2+1.917\ 9P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.081$, 差值 Fourier 图中最低残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\min}=-946\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, 最高残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\max}=927\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有计算用 SHELXTL-PC 程序包完成^[13]。

CCDC: 609770。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物 [Cd(HO-BDC)(phen)·H₂O]_n 的晶体学数据及结构修正数据在表 1 列出, 主要的键长和键角在表 2 中列出。

在化合物 [Cd(HO-BDC)(phen)·H₂O]_n 中, 中心金属离子 Cd 的配位环境如图 1 所示, 中心原子 Cd 分别跟 4 个 O 原子和 2 个 N 原子配位形成扭曲八面体结构, 其中 2 个 O 原子来自于 1 个 HO-BDC 分子中羧酸根的氧, 另外 2 个 O 原子分别来自于 2 个 HO-BDC 分子的羧酸根的氧; 2 个 N 原子来自于 1 个 phen 分子。配体 HO-BDC 充当 1 个三齿配体分别与 3 个 Cd 原子相连而形成 1 个一维链结构 (如图 2 所示), 每个 Cd 原子同时跟 3 个 HO-BDC 连接, 2 个 Cd 原子和 2 个 HO-BDC 连接而形成了 1 个十六员环 (如图 2 所示), 相邻的 2 个十六员环所在的平

表 1 配合物 [Cd(HO-BDC)(phen)·H₂O]_n 的晶体学及结构修正数据

Table 1 Crystal data collection and structure refinement details for [Cd(HO-BDC)(phen)·H₂O]_n

Empirical formula	C ₂₀ H ₁₄ CdN ₂ O ₆	$D_{\text{calc}} / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.813
M_r	490.73	μ / mm^{-1}	1.258
T / K	293(2)	$F(000)$	976
$\lambda(\text{Mo } K\alpha) / \text{nm}$	0.071 073	Crystal size / mm	$0.32 \times 0.28 \times 0.26$
Crystal system	Monoclinic	Method of collecting reflections	φ - ω
Space group	$P2_1/c$	θ range for data collection / ($^\circ$)	$2.06\sim26.00$
a / nm	0.876 4(2)	Reflns. collected / unique	9 467 / 3 504 ($R_{\text{int}}=0.031$)
b / nm	1.233 0(3)	Observed reflns ($I>2\sigma(I)$)	2 880
c / nm	1.761 2(4)	Parameters refined	262
$\beta / (^\circ)$	109.152(9)	Goodness-of-fit on F^2	1.081
V / nm^3	1.797 8(7)	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.043\ 8$, $wR_2=0.098\ 9$
Z	4	Maximum peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	927, -946

表 2 [Cd(HO-BDC)(phen)·H₂O]_n 部分的键长和键角Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for [Cd(HO-BDC)(phen)·H₂O]_n

Cd1-O1	0.238 6(4)	Cd1-O5c	0.220 8(4)	O5-C20	0.126 9(6)
Cd1-O2	0.234 8(4)	O1-C13	0.125 3(6)	N1-C12	0.134 5(6)
Cd1-N1	0.228 7(4)	O2-C13	0.123 1(6)	N1-C1	0.133 4(6)
Cd1-N2	0.232 9(4)	O3-C16	0.135 6(6)	N2-C11	0.131 4(6)
Cd1-O4b	0.227 2(4)	O4-C20	0.124 5(6)	N2-C10	0.131 5(6)
O1-Cd1-O2	54.59(12)	O2-Cd1-N1	100.27(12)	O4b-Cd1-N1	83.90(13)
O1-Cd1-N1	90.70(14)	O2-Cd1-N2	140.03(14)	O5c-Cd1-N1	167.42(13)
O1-Cd1-N2	86.07(13)	O2-Cd1-C13	27.03(14)	N2-Cd1-C13	113.54(15)
O1-Cd1-C13	27.59(13)	O2-Cd1-O4b	93.08(12)	O4b-Cd1-N2	123.05(13)
O1-Cd1-O4b	145.75(12)	O2-Cd1-O5c	92.20(13)	O5c-Cd1-N2	100.89(13)
O1-Cd1-O5c	97.93(14)	N1-Cd1-N2	70.46(13)		

Symmetry codes: b: 1-x, 1-y, 2-z; c: x, 1-y, -1/2+z.

面夹角约为 80.2°, 而 2 个 Cd 原子和 2 个来自于 HO-BDC 的羧酸根相连形成 1 个八员环, 具有类船式结构。处于同侧的相邻 2 个 1,10-菲罗琳所在的平面几乎相互平行 (夹角约 7.4°, 面间距离约 0.36 nm)(如图 3 所示)。因此这 2 个 1,10-菲罗琳之间存在很强的 π - π 堆积效应。该化合物是一维锯齿状结构(如图 2 所示), 相邻的两条链之间没有 π - π 堆积效应。在这个配合物中, 作为三齿配体的 HO-BDC 的 1 个羧酸根上的 2 个 O 原子直接跟同一个 Cd 原子螯合, 其 Cd-O 键长分别为 0.238 6(4) 和 0.234 8(4) nm, 另一个羧酸根上的 2 个 O 原子则跟 2 个不同的 Cd 原子相连, 其 Cd-O 键长分别为 0.227 2(4) 和 0.220 8 (4) nm, 比前者略短。Cd-N 键长分别为 0.228 7 (4) nm 和 0.232 9 (4) nm, 比文献报道的略短^[14,15]。正如图 4 中标记的那样, 在该化合物中存在 3 种类型的氢键: 游离 H₂O 与 -COO- 中的 O2a 和 O5b 所形成的氢键(O6-H6B...O2a; O6-H6C...O5b); 酚羟

基与游离 H₂O 分子所形成的氢键 (O3c-H3B...O6) (对称操作 a: 1-x, y, 1.5-z; b: 1-x, 1-y, 2-z; c: 1+x, 1-y, -0.5+z)。图 5 是化合物的晶胞堆积图。

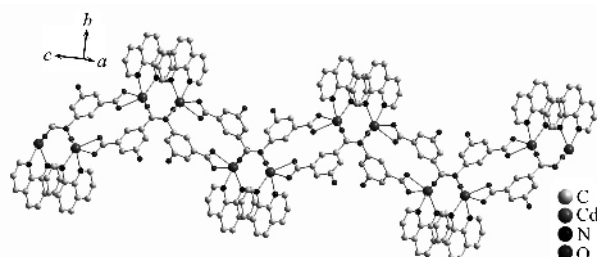
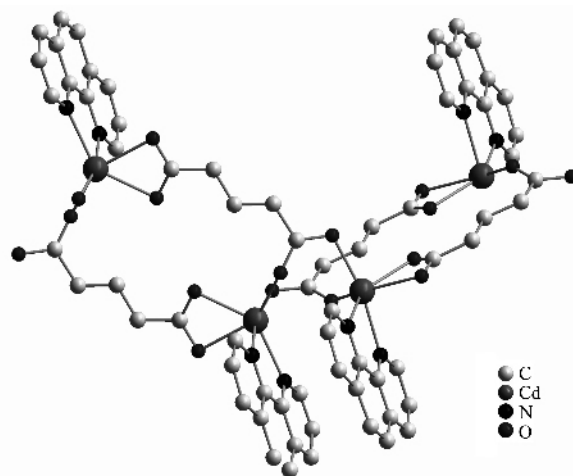
图 2 配合物[Cd(HO-BDC)(phen)·H₂O]_n 的一维链状结构Fig.2 One-dimensional chain of the [Cd(HO-BDC)(phen)·H₂O]_n

图 3 两个十六员环所在平面的相对位置

Fig.3 Relative position of plain including the loop of two sixteen membered-atom

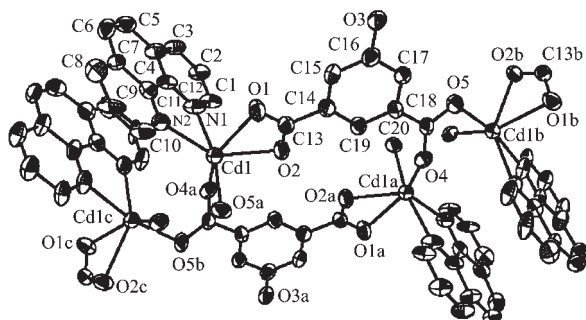
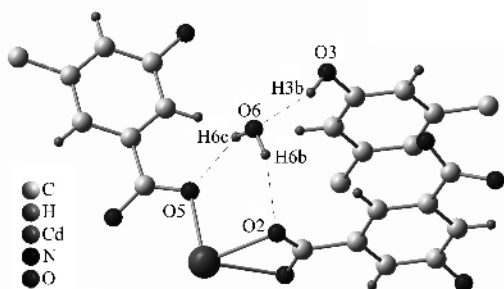
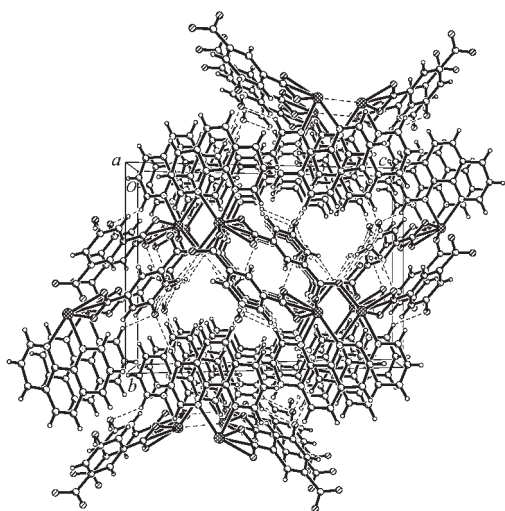
图 1 配合物[Cd(HO-BDC)(phen)·H₂O]_n 的椭圆图Fig.1 [Cd(HO-BDC)(phen)·H₂O]_n structural unit of the title complex with atom numberings, 30% probability thermal ellipsoids

表 3 $[\text{Cd}(\text{HO-BDC})(\text{phen})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ 氢键的键长和键角Table 3 Hydrogen bonding for $[\text{Cd}(\text{HO-BDC})(\text{phen})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ geometry

Doner-H...Acceptor	D-H / nm	H...A / nm	D...A / nm	D-H...A / (°)
O3-H3b...O6	0.085	0.188	0.267 0(5)	152.9
O6-H6b...O2	0.085	0.218	0.296 4(5)	153.9
O6-H6c...O5	0.085	0.209	0.282 8(5)	144.6

Symmetry codes: b: 1-x, 1-y, 2-z; c: x, 1-y, -1/2+z.

图 4 $[\text{Cd}(\text{HO-BDC})(\text{phen})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ 中的 3 种氢键Fig.4 Three kinds of hydrogen bonding for $[\text{Cd}(\text{HO-BDC})(\text{phen})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ 图 5 $[\text{Cd}(\text{HO-BDC})(\text{phen})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ 的晶胞堆积图Fig.5 Packing diagram of $[\text{Cd}(\text{HO-BDC})(\text{phen})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ in a cell

2.2 配合物的光谱性质

在自由配体 HO-BDC 中,羧基的特征红外吸收位于 1703 和 1682 cm^{-1} 处,而形成配合物后,吸收峰红移到 $1617, 1564\text{ cm}^{-1}$,说明了配体中的羧基参与了配位。而配合物中苯环和 phen 特征峰位于 1537 和 1514 cm^{-1} 处,在 $1491, 1419\text{ cm}^{-1}$ 出现了 $-\text{COO}^-$ 对称弯曲振动特征峰。在室温下,我们对配合物的固体荧光进行了研究(如图 6 所示),发现在 360 nm 的激发下,配合物在 425 nm 有最大的荧光吸收。而配体 HO-BDC 在同样的激发波长下,在 425 nm

附近也出现最大的荧光峰,这说明配合物的荧光主要是由配体产生的。

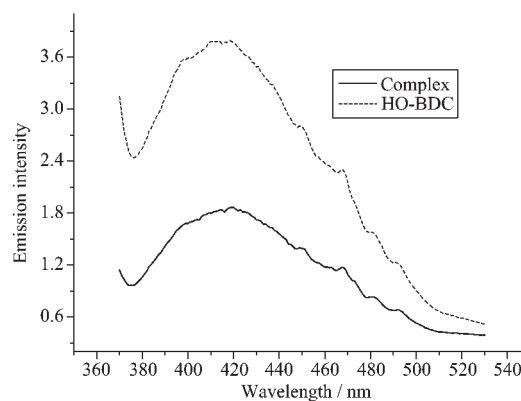


图 6 室温下配体和配合物固态荧光光谱

Fig.6 Solid-state photoluminescent spectra of ligand and complex at room temperature

参考文献:

- [1] Filipe A, Almeida P, Jacek K. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:3882~3893
- [2] Moulton B, Zaworotko M. *Chem. Rev.*, **2001**,**101**:1629~1658
- [3] Biradha K, Hongo Y, Fujita M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**,**39**:3843~3845
- [4] Chen W, Wang J Y, Chen C, et al. *Inorganic Chemistry*, **2003**, **42**:944~946
- [5] Sun X M, Li Y D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:597~601
- [6] LI Wen-Ge(李文戈), WANG Zuo-Wei(王作为), CAI Ya(蔡亚), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(12):1857~1860
- [7] Masaoka S, Furukawa S, Chang H C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**:3817~3819
- [8] Macgillivray L R, Groeneman R H, Atwood J L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**(11):2676~2677
- [9] Fujita M, Sasaki O, Mitsuhashi T, et al. *Chem. Commun.*, **1996**:1535~1537
- [10] Li X J, Cao R, Sun D F, et al. *Crystal Growth & Design*, **2004**,**4**:775~780
- [11] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. *Nature*, **1999**,**402**:276~279

-
- [12]Chen B, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. *Science*, **2001**,**291**: 1021~1023
- [13]*SHELXTL Version 5.1* Reference Manual, Siemens Analytical X-Ray Systems, Inc., Madison, WI, USA, **1996**.
- [14]Zhang L Y, Liu G F, Zheng S L, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**:2965~2971
- [15]Shi X, Zhu G S, Fang Q R, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**: 185~191