

二维配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的合成、 晶体结构与性能研究

陆艳春 安长学 张智慧* 杨 红 高 宏 李秀荣

(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要: 本文采用邻菲罗啉和方酸为配体, 在水热条件下通过自组装合成了具有二维网状结构的配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)(\text{H}_2\text{O})]_n$, 并应用 X-光衍射技术测定了其单晶结构。结果表明: Cd 原子与 2 个邻菲罗啉氮原子、3 个方酸氧和 1 个水分子配位, 生成了六配位扭曲八面体。方酸以少见的 μ -1,2,3 配位模式桥联 3 个中心金属离子, 并进一步组装成二维网状配位聚合物。对配位聚合物的光学性能及热稳定性做了进一步的研究, 实验结果表明: 配位聚合物是具有良好的热稳定性的强荧光材料, 具有潜在的应用前景。

关键词: 镉(II)配位聚合物; 方酸; 邻菲罗啉; 晶体结构; 热稳定性; 荧光

中图分类号: O614.24*2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2007)04-0645-04

Synthesis, Crystal Structure and Properties of a 2D Coordination Polymer: $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)(\text{H}_2\text{O})]_n$

LU Yan-Chun AN Chang-Xue ZHANG Zhi-Hui* YANG Hong GAO Hong LI Xiu-Rong

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: The 2D network coordination polymer of Cd^{II} with 1,10-phen and squaric acid, $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)(\text{H}_2\text{O})]_n$, has been synthesized by the hydrothermal method through self-assembling, and its molecular structure has been characterized by X-ray single-crystal structure analysis. The results show that Cd (II) is in six-coordinated distorted octahedron environment containing two N_{phen} , three $\text{O}_{\text{squarate}}$ and one O_{aqua} . The square bridging links three metal centers through a novel μ -1,2,3 coordination model, and which is further assembled into 2D network coordination polymer.

The fluorescence at solid state and the thermal stability of the title complex have been studied. The coordination polymer presents a good fluorescent property and thermal stable property, and has potential application prospects. CCDC: 285037.

Key words: Cd(II) polymer; squaric acid; 1,10-phen; crystal structure; thermo gravimetric analysis; fluorescent

0 引 言

近年来, 配位聚合物由于在分子(离子)识别与交换、吸附、选择性催化、非线性光学等领域潜在的应用价值而成为配位化学研究领域的热点课题之

一, 并呈现出迅猛发展的势头^[1-4]。以共轭 π 电子结构为特征的有机化合物和以其为配体的金属配合物的分子材料显示了特殊的电磁和光学特性。具有 d^{10} 电子结构的简单金属配合物是不发光的^[5]。然而, 采用具有 π 共轭芳香类有机物为配体所构建的

收稿日期: 2006-11-13。收修改稿日期: 2007-03-13。

*通讯联系人。E-mail: zhangzh67@nankai.edu.cn

第一作者: 陆艳春, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能配合物化学。

Cd(II)配合物,特别是具有重复单元结构的配位超分子和配位聚合物,能够发射较强的荧光^[6-9]。由于其结构的多样性,如 $[\text{Cd}(\text{4-DPDS})_2\text{Cl}_2]_n$ (4-DPDS=4,4'-dipyridyl disulfide)^[10], $[\text{Cd}(\text{btX})_2\text{Cl}_2]_n$ [btX=1,4-Bis(triazol-1-ylmethyl)benzene]^[11],使这类化合物显示出一些新奇的功能^[12-15]。本文采用邻菲罗啉和方酸为桥配体,在水热条件下以 Cd^{2+} 作为基本单元,通过自组装合成了具有二维网状结构的 $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)(\text{H}_2\text{O})]_n$ 配位聚合物,并进行了结构、荧光及热稳定性的研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

方酸 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ (A.R.) 为 Acros 公司产品, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R.) 和邻菲罗啉 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A.R.) 为天津化学试剂公司产品,以上试剂未经处理直接使用。所用仪器:PE240 元素分析仪, Shimadzu IR-408 型红外光谱仪 (KBr 压片), SPEXFL212 荧光光谱仪, NETGZSCH TG-209 热分析仪, Bruker Smart 1000 CCD X 射线衍射仪。

1.2 $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的合成

将 0.154 g (0.5 mmol) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.057 g (0.5 mmol) $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, 0.099 g (0.5 mmol) $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 12 mL H_2O 混合,搅拌均匀后,封入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,填充率为 60%,封盖并置入程序升温炉内。在 160 °C 下恒温 36 h; 然后以 5 °C·h⁻¹ 的降温速率降温到室温。取出反应物,过滤,得到黄色块状晶体。先后用蒸馏水和无水乙醇洗涤,并于空气中干燥。产率 82% (以镉计)。元素分析: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{CdN}_2\text{O}_5$ 计算值 (%): C, 45.43; H, 2.37; N, 6.62。实验值: C, 45.16; H, 2.64; N, 6.95。红外光谱 (KBr, cm⁻¹): 3 068(s), 2 182(m), 1 788(w), 1 650(m), 1 620(s), 1 592(s), 1 540(s), 1 471(vs), 1 343(s), 1 218(m), 1 140(m), 1 071(m), 849(s), 729(s), 638(s)。

1.3 单晶结构分析

选取尺寸为 0.34 mm × 0.22 mm × 0.12 mm 的单晶,在 Bruker Smart 1000 CCD X 射线衍射仪上,使用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线 ($\lambda = 0.071 073$ nm) 收集衍射强度数据。在 $2.06^\circ < \theta < 27.82^\circ$ 范围内共收集 9 303 个衍射点,其中 3 290 个独立衍射点 ($R_{\text{int}} = 0.022 5$) 用于结构解析和修正。全部强度数据进行了 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出^[16],所有非氢原子坐标采用直接法和差值

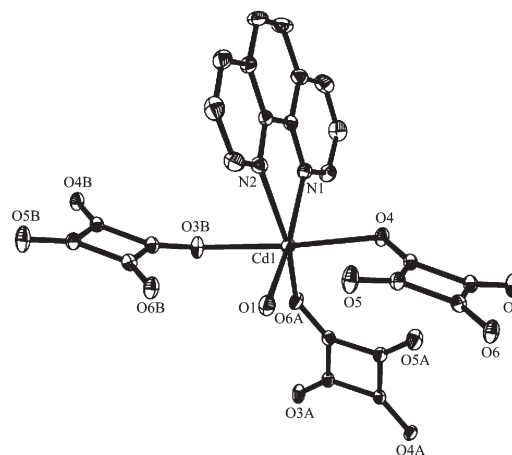
傅立叶合成法获得。对全部非氢原子坐标及各向异性热参数基于 F^2 进行全矩阵最小二乘法精修^[17]。最后一致性因子 $R = 0.018 9$, $wR = 0.043 6$, $\text{GOF} = 1.018$ 。最大和最小的残峰值为 $315 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$, $-414 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。结果表明,化合物晶体属正交晶系,空间群 $P2_12_12_1$, 晶胞参数 $a = 0.923 33(11) \text{ nm}$, $b = 0.769 09(9) \text{ nm}$, $c = 1.972 8(2) \text{ nm}$; 并有 $V = 1.400 9(3) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $M_r = 422.66$, $D_c = 2.004 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 1.591 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 832$ 。

CCDC: 285037。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

标题化合物的单晶结构如图 1 所示。主要键长和键角列于表 1。



A: $x-0.5, 2.5-y, -z$; B: $x, y-1, z$

图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex

从分子结构图 1 可知, Cd 原子与 2 个邻菲罗啉氮原子和 3 个方酸氧原子以及 1 个水分子形成六配位扭曲八面体配位构型, 其中 N(1)、N(2)、O(6A)、O(1) 处于赤道平面, O(3B)、O(4) 分别处于轴向位置, Cd(1) 原子位于八面体的中心。赤道平面方向的键长分别为 O(6A)-Cd(1)#1 [0.229 34(15) nm], Cd(1)-O(1) [0.226 08(16) nm], Cd(1)-N(2) [0.23 91(2) nm], Cd(1)-N(1) [0.232 30 (19) nm], 轴向方向的键长为 Cd(1)-O(3B)#4 [0.230 70(17) nm], Cd(1)-O(4) [0.230 51(18) nm], 赤道平面的键角分别为 O(6A)#3-Cd(1)-N(1) [93.56(6)°], O(1)-Cd(1)-N(2) [92.24(7)°], N(1)-Cd(1)-N(2) [71.31(7)°], O(1)-Cd(1)-O(6A)#3 [103.21(6)°], (总和为 360.32°), 说明 Cd 原子基本在赤道平面上 [Cd(1) 原子偏离赤道平面面心的距离为 0.028 7 nm]。轴向键角 O(4)-Cd(1)-O(3B)#4 为 175.35(7)°, 说明 3 个原

表1 主要键长和键角

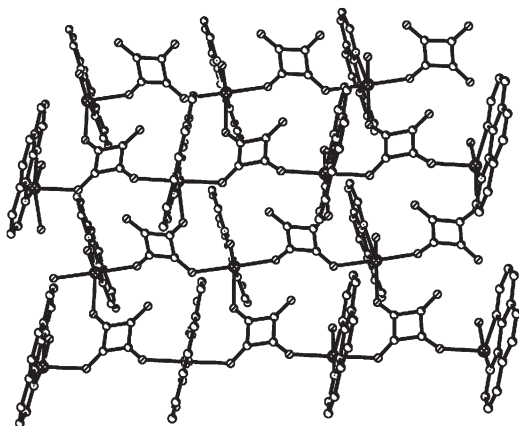
Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$)

O(6A)-Cd(1)#1	0.229 34(15)	O(3A)-Cd(1)#2	0.230 70(17)	Cd(1)-O(1)	0.226 08(16)
Cd(1)-O(6A)#3	0.229 34(15)	Cd(1)-O(4)	0.230 51(18)	Cd(1)-O(3A)#4	0.230 70(17)
Cd(1)-N(1)	0.232 30(19)	Cd(1)-N(2)	0.239 1(2)		
O(6A)#3-Cd(1)-N(1)	93.56(6)	O(4)-Cd(1)-N(1)	83.89(7)	O(3A)#4-Cd(1)-N(1)	92.10(7)
O(1)-Cd(1)-N(2)	92.24(7)	O(6A)#3-Cd(1)-N(2)	158.64(7)	O(4)-Cd(1)-N(2)	93.36(7)
O(3A)#4-Cd(1)-N(2)	83.11(7)	N(1)-Cd(1)-N(2)	71.31(7)	Cd(1)-O(1)-H(1A)	110.6
Cd(1)-O(1)-H(1B)	107.1	C(14)-O(4)-Cd(1)	127.31(15)	C(12)-N(1)-Cd(1)	124.71(17)
C(1)-N(1)-Cd(1)	116.83(14)	C(3)-N(2)-Cd(1)	127.32(18)	C(2)-N(2)-Cd(1)	114.38(15)
O(1)-Cd(1)-O(6A)#3	103.21(6)	O(1)-Cd(1)-O(4)	94.03(6)	O(6A)#3-Cd(1)-O(4)	100.08(6)
O(1)-Cd(1)-O(3A)#4	89.13(6)	O(6A)#3-Cd(1)-O(3A)#4	82.46(6)	O(4)-Cd(1)-O(3A)#4	175.35(7)
O(1)-Cd(1)-N(1)	163.21(6)	C(16)-O(6A)-Cd(1)#1	130.29(16)	C(13)-O(3A)-Cd(1)#2	131.53(15)

Symmetry codes: #1: $x+1/2, -y+1/2, -z$; #2: $x, y+1, z$; #3: $x-1/2, -y+1/2, -z$; #4: $x, y-1, z$.

子较接近共线。

标题化合物中,方酸分子以少见的 μ -1,2,3配位模式桥联3个中心金属离子。方酸先以 μ -1,2,3配位模式将邻菲罗啉分子连成一维无限链,而第3个氧原子再与另一链相连,如此形成二维网状结构,如图2所示。3个方酸分子与3个邻菲罗啉分子形成16员大环。在方酸分子中,O(3)-C(13),O(4)-C(14),O(5)-C(15)及O(6)-C(16)键长分别为0.125 0(3),0.125 7(3),0.124 6(3)和0.127 8(3) nm,说明方酸氧上的电子发生了一定程度的离域,使得C=O键与C-O键较接近。方酸上的C(13)-C(14),C(14)-C(15),C(15)-C(16)和C(13)-C(16)键长在1.441(5)~1.472(5) nm之间。

图2 $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的二维网状结构Fig.2 2D network structure of $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)(\text{H}_2\text{O})]_n$

2.2 热重分析

图3是标题化合物的热失重谱图。由图3可知,在该实验条件下,化合物在180 $^\circ\text{C}$ 以下是稳定

的,其明显的失重按2个阶段进行:第1个阶段发生在180~200 $^\circ\text{C}$,对应2个配位水分子和2个方酸分子的总失重量,失重率为31.52%(理论值:30.78%);从400 $^\circ\text{C}$ 到470 $^\circ\text{C}$,出现第2个失重峰,总失重率大约为52.56%,此温度下的失重属于化合物中邻菲罗啉配体的失去。最终残余物为CdO,(实验值为15.92%,理论值为15.19%)。

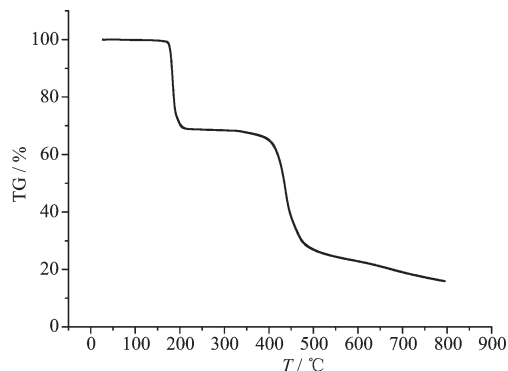


图3 配合物的热重分析曲线

Fig.3 TG curve of the complex

2.3 荧光性质

室温下,测定了该配合物固体状态下的荧光光谱(图4)。当激发波长为300 nm时,配合物在372,390,413和530 nm处出现了4个荧光发射峰。其中,在370 nm的最强发射峰和在390 nm的次强发射峰属于配体分子芳环之间的荧光发射,而在413 nm的肩峰对应邻菲罗啉对金属离子镉的电荷转移带(LMCT),与邻菲罗啉分子相比,发生了红移,说明邻菲罗啉发生了配位。在530 nm的宽峰是金属离子对于配体的电荷转移(MLCT)的贡献^[18]。

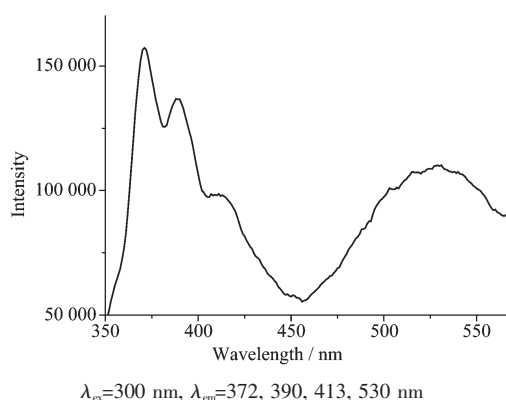


图 4 配合物在固体状态下的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence of the complex at solid state

3 结 论

选择邻菲罗啉和方酸为配体, 通过水热方法, 合成出 Cd(II)配合物并组装成二维网状结构配位聚集体 $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)(\text{H}_2\text{O})]_n$, 其中, 桥联配体方酸采取少见的 μ -1,2,3 配位模式。通过荧光及热重性质的研究, 显示出配合物具有较强的荧光发射功能和较好的热稳定性。

参考文献:

- [1] Lu W, Zhu N, Che C M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*:16081~16088
- [2] Dai J C, Wu X T, Fu Z Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*(6): 1391~1396
- [3] Tedesco E, Sala F D, Favaretto L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*:12277~12283
- [4] Chen B, Eddaoudi M, Hyde S T, et al. *Science*, **2001**, *291*: 1021~1023
- [5] Vogler A, Vogler H K A, Kunkoly H, et al. *Topics in Current Chem.*, **2001**, *23*:143~182
- [6] Zhu H G, Ströbele M, Yu Z, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, *4*(10):577~581
- [7] Ghedini M, Deda M L, Aiello I, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, *17*:3406~3409
- [8] Wang Y, Ouyang X M, Okamura T A, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *353*:68~74
- [9] Kang Y J, Seward C, Song D T, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42* (8):2789~2797
- [10] Luo J H, Hong M C, Wang R H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *19*:3623~3632
- [11] Meng X R, Song Y L, Hou H W, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*(11):3528~3536
- [12] Tao J, Tong M L, Chen X M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, *20*:3669~3674
- [13] Togashi D M, Costa S M B. *New J. Chem.*, **2002**, *26*:1774~1783
- [14] Goher M A S, Mautner F A, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, *17*:3309~3312
- [15] Wong W K, Liang H, Wong W Y, et al. *New J. Chem.*, **2002**, *26*:275~278
- [16] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, **1997**.
- [17] Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [18] Gao S, Liu J W, Huo L H, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*:361~364