

三维网状配位聚合物 $\{[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2] \cdot (\text{ClO}_4)\}_n$ 的水热合成、晶体结构及荧光性质

李 薇^{*,1} 李昶红² 杨颖群¹ 王 颖¹

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

(² 湖南工学院化学化工系, 衡阳 421002)

摘要: 以异烟酸和邻菲咯啉(phen)为原料, 采用水热合成方法, 合成了一个新的配位聚合物 $\{[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2] \cdot (\text{ClO}_4)\}_n$, 测定了其晶体结构。结果表明: 该配合物晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$ 。与中心镉(II)离子配位的 3 个氧原子分别来自 2 个异烟酸根和 1 个水分子, 3 个氮原子分别来自 1 个异烟酸根和 1 个邻菲咯啉, 形成六配位变形八面体结构。由于异烟酸的桥联作用及氢键作用, 配合物堆积成三维网状结构; 同时配合物通过异烟酸的羧基双齿桥联配位以及邻菲咯啉和水分子作为端基配位, 形成了双核笼状结构, 其 $\text{Cd(II)} \cdots \text{Cd(II)}$ 距离为 0.879 8 nm。此外, 还研究了该聚合物的荧光性质。

关键词: 镉(II)配合物; 水热合成; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O611.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1051-05

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Property of 3D Coordination Polymer $\{[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2] \cdot (\text{ClO}_4)\}_n$

LI Wei^{*,1} LI Chang-Hong² YANG Ying-Qun¹ WANG Ying¹

(¹Department of Chemistry and Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

(²Department of Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421002)

Abstract: One complex $\{[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2] \cdot (\text{ClO}_4)\}_n$ has been synthesized by means of hydrothermal way with 4-pyridinecarboxylic acid(PMDA) and 1,10-phen anthroline(phen) and characterized. It crystallizes in the Monoclinic space group $P2_1/n$, with $a=1.180\ 30(14)$ nm, $b=1.362\ 84(17)$ nm, $c=1.360\ 23(16)$ nm, $\beta=113.554(2)^\circ$, $V=2.005\ 7(4)$ nm³, $D_c=1.762$ g·cm⁻³, $Z=4$, $F(000)=1\ 056$. Final GooF=1.048, $R_1=0.030\ 6$, $wR_2=0.079\ 3$. The crystal structure shows that the cadmium ion is coordinated with three oxygen atoms from two 4-pyridinecarboxylic acid molecules and one water molecule, three nitrogen atoms from one 1,10-phenanthroline molecule and one 4-pyridinecarboxylic acid molecule, forming a distorted octahedral coordination geometry. The complex molecules form 3D structure through hydrogen bond and bridged by 4-pyridinecarboxylic acid. Bridging 4-pyridinecarboxylic acid groups, two 1,10-phenanthroline molecules, two water molecules and two cadmium(II) ions form a cage structure. and the $\text{Cd(II)} \cdots \text{Cd(II)}$ distance is 0.879 8 nm. The luminescence property of the complex was also studied. CCDC: 649411.

Key words: cadmium(II) complex; hydrothermal synthesis; crystal structure; luminescence property

收稿日期: 2008-01-14。收修改稿日期: 2008-05-09。

湖南省重点建设学科资助项目, 湖南省教育厅基金资助(No.06C195), 衡阳师范学院青年骨干项目(No.2006), 湖南工学院一般项目(No.HGY0731)。

*通讯联系人。E-mail: liwei4444600@126.com

第一作者: 李 薇, 女, 34 岁, 硕士, 副教授; 研究方向: 有机合成及配位化学。

具有多维高度有序框架结构的配位聚合物由于其在分子识别和催化、光电性质、磁性等方面表现出的独特性能,引起了人们广泛的研究兴趣^[1-3]。为了构筑具有特殊拓扑结构的多维配位聚合物,人们选择了许多特殊结构的有机桥联配体,迄今人们已经合成出了含不同桥联配体的多种多样结构的配位聚合物,特别是以有机二胺(包括联吡啶)为桥联配体的配位聚合物的合成与结构报道日益增多^[4-8]。对于羧基取代的氮杂环化合物为桥联配体建构的金属配位聚合物的也有一些报道^[9,10]。羧基取代的氮杂环化合物不仅具有柔性的支链,而且还含有 N 原子相对刚性环状结构单元,这种刚柔相结合的结构特征是构筑超分子聚合物的较好分子建筑块。异烟酸是一种羧基取代的氮杂环化合物,作为桥连配体可用来构筑配合物。我们用异烟酸和邻菲咯啉为配体与过渡金属镉离子反应,合成了一个新的配位聚合物 $\{[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2](\text{ClO}_4)_n\}$ 。本文报道它的合成、晶体结构及光谱性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:异烟酸、邻菲咯啉为分析纯,氢氧化钠为化学纯,高氯酸镉自制。

仪器:日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1}),Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪,PE-2400(II)型元素分析仪,北京产 XT4 双目显微熔点测定仪,日本岛津 UV2501PC 紫外光谱仪,天津港东科技发展公司 WGY-10 型荧光发光光谱仪。

1.2 配合物的合成

将 3.0 mmol 异烟酸和 1.0 mmol 高氯酸镉加入

到适量的甲醇水混合溶剂中,水浴加热回流 2 h。冷至室温后将其全部转移到 25 mL 水热釜内,同时向水热釜中加入 1.0 mmol 邻菲咯啉,并用稀氢氧化钠溶液调节混合溶液至 $\text{pH}=6.0\sim 7.0$ 。搅拌后,于 280 $^{\circ}\text{C}$ 恒温反应 50 h,以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 速度降至室温,开釜后得到红色固体。固体用无水乙醇重结晶,室温下培养单晶,数周后析出适合于 X 射线单晶结构分析的红色晶体。元素分析按 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CdClN}_3\text{O}_7$, 计算值(%): C 40.56, H 2.64, N 7.88; 实测值 (%): C 40.63, H 2.65, N 7.90。m.p. 为 280.0~282.0 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 主要吸收峰(cm^{-1})为: 3 447(w), 1 622(vs), 1 541(s), 1 456(vs), 1 473(m), 1 411(vs), 1 396(vs), 1 144(m), 1 115(m), 1 086(m), 858(s), 783(s), 729(m), 626(w), 446(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.34 mm $\times$ 0.28 mm $\times$ 0.20 mm 的单晶,使用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 294(2) K 下用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $1.94^{\circ}\leq\theta\leq 26.41^{\circ}$ 范围内共收集 11 036 个衍射点,其中 4 102 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.036\ 3$),3 320 个可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$]。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[11]由直接法解出,结构精修采用 SHELXL-97 程序^[11],对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子 $R_1=0.030\ 6$, $wR_2=0.079\ 3$; $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.041\ 1P)^2+2.071\ 1P]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.001$, $S=1.126$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=935\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-903\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:649411。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CdClN}_3\text{O}_7$	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.762
Formula weight	532.17	Z	4
Color	Red	$F(000)$	1 056
Size / mm	$0.34 \times 0.28 \times 0.20$	$\mu (\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.268
θ range for data collection / $^{\circ}$	1.94 to 26.41	Reflections collected	11 036
Crystal system	Monoclinic	Independent reflections	4 102 ($R_{\text{int}}=0.036\ 3$)
Space group	$P2_1/n$	Reflections observed [$I>2\sigma(I)$]	3 320
a / nm	1.180 30(14)	Final GooF	1.048
b / nm	1.362 84(17)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.030 6, 0.079 3
c / nm	1.360 23(16)	$R_1, wR_2 (\text{all data})$	0.042 7, 0.087 2
$\beta / ^{\circ}$	113.554(2)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	935, -903
V / nm^3	2.005 7(4)		

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外和紫外光谱

IR 光谱表明:在 3447 cm^{-1} 附近有吸收峰,它是 H_2O 中 OH 的特征吸收峰;在 1622 和 1456 cm^{-1} 处出现了配体羧基的反对称和对称伸缩振动吸收峰,其差 $\Delta\nu[\nu_{\text{as}}(\text{coo}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{coo}^-)]$ 为 166 cm^{-1} 大于 100 cm^{-1} ,而小于 200 cm^{-1} ,说明配体中的羧基以双齿桥联形式与镉(II)配位^[12];配合物中配体邻菲咯啉的特征吸收峰也发生了移动,分别从 1421 、 853 和 739 cm^{-1} 附近移动到了 1411 、 858 和 729 cm^{-1} ,说明邻菲咯啉的氮原子与 Cd(II)也发生了配位^[12],以上分析与晶体测试结果是一致的。在 $200\sim 400\text{ nm}$ 范围内测定了配合物水溶液中的 UV 光谱。在 274 和 242 nm 处有强而尖的吸收峰归属于配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰^[13]。

2.2 配合物的晶体结构

配合物分子结构见图 1, 配阳离子 $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2]^+_n$ 的结构图见图 2, 主要键长和键角列于表 2, 配合物的氢键列于表 3。

从晶体结构图 1 可知,整个配合物分子由中心镉离子、邻菲咯啉分子、异烟酸根、水分子及高氯酸根离子构成;配合物中高氯酸根离子没有参与配位,在分子中起电荷平衡和氢键连接作用。依靠氢键作用和异烟酸根桥联作用形成了三维网状结构。在配阳离子 $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2]^+_n$ 的结构单元中,异烟酸的 2 个羧酸氧原子以双齿桥联形式同时与 2 个 Cd(II)原子配位,邻菲咯啉和水分子作为端基配体参与配位,形成了以 2 个 Cd(II)原子为中心的双核笼状结构。配合物分子中每个 Cd(II)原子与 1 个邻菲咯啉分子中的 2 个 N 原子,2 个异烟酸根中

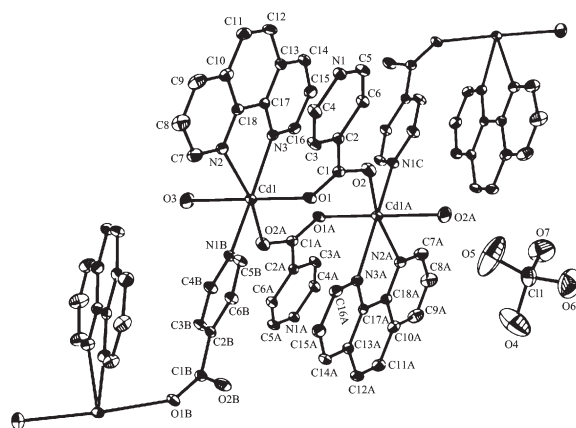


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

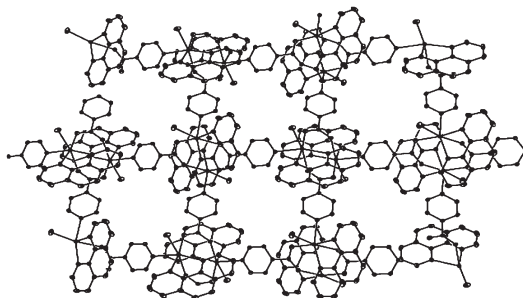


图 2 标题配合物的配阳离子 $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2]^+_n$ 结构图

Fig.2 View of the structure of the cation



的 2 个氧原子和 1 个异烟酸根 1 个氮原子及 1 个水分子的氧原子配位,形成六配位的变形八面体结构。其中 O(2A)、N(1B)、N(2)、N(3)处于赤道位置,O(1)和 O(3)处于轴向位置。O(2A)-Cd(1)-N(1B)、O(2A)-Cd(1)-N(3)、N(2)-Cd(1)-N(1B)及 N(2)-Cd(1)-N(3)键角分别为 $86.56(11)^\circ$ 、 $110.22(11)^\circ$ 、 $96.63(11)^\circ$ 、 $71.51(10)^\circ$,键角 361.92° (接近 360°),表明 O(2A)、N(1B)、N(2)、

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) of the complex

Cd(1)-O(2) ⁱ	0.221 5(3)	Cd(1)-N(2)	0.233 8(3)	Cd(1)-O(1)	0.234 2(2)
Cd(1)-N(3)	0.236 3(3)	Cd(1)-N(1) ⁱⁱ	0.236 8(3)	Cd(1)-O(3)	0.239 0(3)
O(1)-C(1)	0.124 6(4)	O(2)-C(1)	0.125 4(4)	O(2)-Cd(1) ⁱ	0.221 5(3)
O(2) ⁱ -Cd(1)-N(2)	166.65(11)	O(2) ⁱ -Cd(1)-O(1)	106.66(11)	N(2)-Cd(1)-O(1)	86.62(10)
O(2) ⁱ -Cd(1)-N(3)	110.22(11)	N(2)-Cd(1)-N(3)	71.51(10)	O(1)-Cd(1)-N(3)	85.28(9)
O(2) ⁱ -Cd(1)-N(1) ⁱⁱ	86.56(11)	N(2)-Cd(1)-N(1) ⁱⁱ	93.63(11)	O(1)-Cd(1)-N(1) ⁱⁱ	83.96(9)
N(3)-Cd(1)-N(1) ⁱⁱ	162.14(11)	O(2) ⁱ -Cd(1)-O(3)	80.19(13)	N(2)-Cd(1)-O(3)	86.46(13)
O(1)-Cd(1)-O(3)	170.27(13)	N(3)-Cd(1)-O(3)	98.98(12)	N(1) ⁱⁱⁱ -Cd(1)-O(3)	89.66(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ $-x+2, -y+1, -z+1$; ⁱⁱ $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; ⁱⁱⁱ $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$.

表 3 配合物的氢键

Table 3 Hydrogen bonds of the title complex

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H-A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠DHA / (°)
O(3)-H(3A)···O(5) ⁱ	0.085(4)	0.202(4)	0.286 6(7)	177(3)
O(3)-H(3B)···O(7) ⁱⁱ	0.085(4)	0.202(4)	0.284 6(8)	165(5)
C(9)-H(9)···O(5) ⁱⁱⁱ	0.093	0.258	0.345 5(8)	158
C(16)-H(16)···O(1) ^{iv}	0.093	0.243	0.315 5(5)	134

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ -*x*, 1-*y*, -*z*; ⁱⁱ *x*, *y*, *z*; ⁱⁱⁱ 1/2+*x*, 1/2-*y*, 1/2+*z*; ^{iv} -*x*, 1-*y*, 1-*z*.

N(3)与 Cd(1)几乎在同一个平面上。其平面方程为: $8.996x + 7.761y - 0.302z = 11.654$, 它们到平面的距离分别为 0.057 37、-0.002 63、-0.021 50、-0.122 73、0.097 46 nm;所有原子到平面的平均距离为 0.050 15 nm。轴向位置的 O(1)与处于赤道位置的 O(2A)、N(1B)、N(2)和 N(3)的键角 O(1)-Cd(1)-O(2A)、O(1)-Cd(1)-N(1)、O(1)-Cd(1)-N(2)和 O(1)-Cd(1)-N(3)分别为 106.66(11)°、83.96(9)°、86.62(10)°和 85.28(9)°,前 1 个偏离 90°较多,而后 3 个比较接近,说明 O(1)不处于平面的中心对称轴上。3 对处于对角位置的键角 O(1)-Cd(1)-O(3)、N(1)-Cd(1)-N(3)和 O(2)-Cd(1)-N(2)分别为 170.27(13)°、162.14(11)°和 166.65(11)°,三者均偏离 180°,说明 Cd(1)不处于平面的中心。此外,镉离子与配位氧原子之间的键长也有一定的差别: Cd(1)-O(1)=0.234 2(2) nm、Cd(1)-O(2)=0.221 5(3) nm 和 Cd(1)-O(3)=0.239 0(3) nm,后者比前两者略长,说明水中氧的配位能力弱于羧基氧的配位能力。配位羧基中的 O(1)-C(1)键长为 0.124 6(4) nm, O(2)-C(1)键长为 0.125 4(4) nm,差异较小(其差 $\Delta=0.000$ 95 nm,小于 0.003 nm),表明配体异烟酸脱去羧基氢后以双齿形式与镉离子配位。邻菲咯啉的 2 个氮与镉离子的键长也有差别[Cd(1)-N(2)=0.233 8(3) nm, Cd(1)-N(3)=0.236 3(3) nm],可能是由于分子中空间位阻作用的原故。以上这些数据表明配合物中心 Cd(II)离子处于六配位的变形八面体环境中。双核结构中 2 个镉与 2 个异烟酸分子的 4 个桥联氧原子构成八元环状结构,相邻分子折叠结构中 Cd-Cd 之间的距离为 0.879 8 nm,接近于同类结构 $[[\text{Cd}(\text{3-CNPP})(\text{py})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]]_n$, Cd-Cd=0.9796 nm^[14]和 $[[\text{Cd}(\mu\text{-DPIA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, Cd-Cd=0.765 0 nm^[15]配合物中 Cd-Cd 之间的距离。

由表 3 可知,配合物中高氯酸根和配位水之间有强氢键作用: O(3)-H(3A)···O(5),键长为 0.202(4) nm,键角为 117(3)°; O(3)-H(3B)···O(7),键长为 0.202(4) nm,键角为 165(5)°;邻菲咯啉的碳原子与高氯酸根和异烟酸根的氧原子之间均有弱氢键作用: C(9)-

H(9)···O(5),键长为 0.258 nm,键角为 158°及 C(16)-H(16)···O(1),键长为 0.243 nm,键角为 134°。通过氢键作用配合物分子形成了三维网状结构。此外,邻菲咯啉芳环与芳环中心之间的最短距离为 0.355 5 nm,略大于 0.340 0 nm,说明配合物中存在弱 π - π 堆积作用。

2.4 配合物的荧光性能分析

图 3 为标题配合物及其配体的荧光图,其中 a 曲线表示配体异烟酸的荧光图, b 曲线表示配体 phen 的荧光图, c 曲线表示配合物的荧光图, 3 种物质的测定均在甲醇水混合溶剂中于室温下进行,其激发波长分别为 264、268 和 272 nm,其浓度均为 0.2 g·L⁻¹。从图中可以看出, 2 个配体均具有一定的荧光性,在 342 及 377 nm 处各产生 1 个荧光吸收峰,而配合物在 344 及 374 nm 两处出现了荧光收峰;配合物在 344 nm 处有一较强吸收峰,这归属于配体异烟酸的荧光发射,与自由配体的荧光发射相比强度增强,这是由于异烟酸与金属镉离子配位后形成了一个刚性平面,减少了分子的振动,随着分子刚性的增强,其荧光强度也相应地增强^[16]。此外由图 3 还可以看出:配合物在 374 nm 处发射峰的荧光强度也有所增强,这是由于配体邻菲咯啉本身是一个具有荧光性能的刚性配体,与金属离子配位形

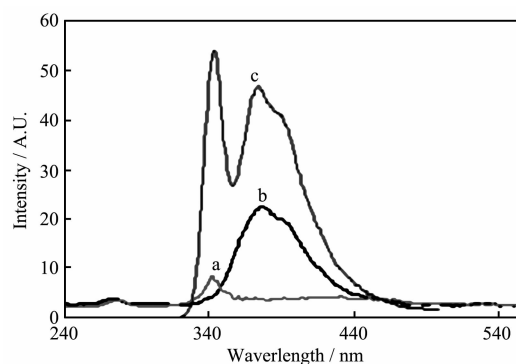


图 3 标题配合物及配体的荧光曲线

Fig.3 Luminescence property curves of the title complex and ligands

成的五元环几乎在一个平面上,刚性增强,因而能产生高效的荧光吸收^[17]。

参考文献:

- [1] Gutschke S O H, Moliner M, Powell A K, et al. *Chem. Commun.*, **1996**,7:823~824
- [2] Stein A, Keller S W, Mallouk T E. *Science*, **1993**,**259**:1558~1564
- [3] Miyasaka H, Matsumoto N, Okawa H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**(5):981~994
- [4] Rao C N R, Ranganathan A, Pedireddi V R, et al. *Chem. Commun.*, **2000**:39~40
- [5] YAN Shi-Ping(阎世平), WANG Qing-Lun (王庆伦), CHENG Peng(程 鹏), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001**,**22**(8):1292~1294
- [6] ZHAN Gwen-Xing(张文兴), SI Shu-Feng(司书峰), MA Chang-Qin(马长勤). *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001**,**22**(8):1295~1297
- [7] Deakin L, Arif A M, Miller J S. *Inorg. Chem.*, **1999**,**38**(22):5072~5077
- [8] Wang R H, Hong M C, Luo J H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**,**37**:103~114
- [9] Yaghi O M, Li H, Groy T L. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**:4292~4293
- [10] Lopez S, Kahraman M, Harmate M, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**:38~6140
- [11] Sheldrick G M. *SHELXTL-97, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [12] Nakamota K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd edn.(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱,第三版). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.
- [13] LOU Wen-Jing(娄文静), CHEN Miao(陈 淼), LIU Wei-Min(刘维民), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**,**26**(7):1334~1337
- [14] GAO Shan(高山), ZHANG Xian-Fa(张现发), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(8):1195~1199
- [15] GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), LU Zhen-Zhong(卢振中), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(8):1242~1245
- [16] LI Guo-Zhen(李国珍). *Fluorescence Analytical Method(荧光分光分析法)*. Beijing: Science Press, **1991**.
- [17] Kutal C. *Coord. Chem. Rev.*, **1990**,**99**:213~215