

研究简报

二维层状配位聚合物 $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})(2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COO})_2]_n$ 的合成、晶体结构及荧光性质

李 薇^{*1} 李昶红² 杨颖群¹ 张少华¹ 李玉林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)

关键词: 镉(II)配位聚合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0369-04

Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Properties of Two-dimension Coordination Polymer $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})(2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COO})_2]_n$

LI Wei^{*1} LI Chang-Hong² YANG Ying-Qun¹ ZHANG Shao-Hua¹ LI Yu-Lin¹

(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 $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})(2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COOH})_2]_n$ has been synthesized by means of solvent method with 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 4,4'-bipyridine(4,4'-bipy). It crystallizes in the Monoclinic space group $C2/cn$, with $a=2.34\ 25(3)\text{ nm}$, $b=1.181\ 00(15)\text{ nm}$, $c=0.977\ 94(13)\text{ nm}$, $\beta=96.819(2)^\circ$, $V=2.686\ 3(6)\text{ nm}^3$, $D_c=1.752\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=4$, $F(000)=1\ 408$. Final $\text{Goof}=1.038$, $R_1=0.023\ 8$, $wR_2=0.060\ 4$. The crystal structure shows that the cadmium ion is coordinated with four oxygen atoms from four 2,4-dichlorophenoxyacetic acid radical and two nitrogen atoms from two 4,4'-bipyridine molecules, forming a distorted octahedral coordination geometry. Bridging 2,4-dichlorophenoxyacetic acid groups and two cadmium(II) ions form a cage structure in the complex, and the $\text{Cd(II)}\cdots\text{Cd(II)}$ distance is $0.491\ 3\text{ nm}$. The luminescence property of the complex was also studied. CCDC: 707697.

Key words: cadmium(II) coordination polymer; crystal structure; luminescence properties

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连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)为桥连配体的配位聚合物的合成与结构报道日益增

多^[4-6]。相对而言,对于柔性芳香羧酸为桥连配体建构的金属配位聚合物的报道较少^[7,8],苯氧乙酸及其衍生物是一类柔性芳香羧酸,可用作传统的杀菌剂、植物生长调节剂及农业除草剂,作为配体可广泛用于构筑羧酸配合物^[9]。我们用 2,4-二氯苯氧乙酸和 4,4'-联吡啶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 $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})(2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COO})_2]_n$ 。本文报道它的合成、晶体结构

收稿日期:2008-07-07。收修改稿日期:2008-10-24。

湖南省科技厅项目(No.2008FJ3023),衡阳师范学院青年骨干基金项目(2006),湖南省重点建设学科资助项目。

*通讯联系人。E-mail:li_weihxy@yahoo.com.cn

第一作者:李 薇,女,35 岁,副教授;研究方向:有机合成及配位化学。

及荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:2,4-二氯苯氧乙酸和 4,4'-联吡啶为分析纯,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 APEX 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 2 mmol 2,4-二氯苯氧乙酸和 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 5 h,冷却至室温。调节 pH 值至 6.0~7.0,再向溶液中加入 1 mmol 4,4'-联吡啶。于 60~65 $^{\circ}\text{C}$ 的温度在搅拌状态下反应 10 h 后,过滤。滤液放置在室温下培养晶体,3 周后析出适合于 X 射线单晶结构分析的淡黄色晶体。元素分析按 $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{CdCl}_4\text{N}_2\text{O}_6$,计算值(%):C 44.07,H 2.56,N3.95;实测值(%):C 43.89,

H 2.55,N3.93。m.p.为 228.0~229.5 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 主要吸收峰(cm^{-1})为:3 447(w),1 616(vs),1 605(s),1 585(vs),1 489(vs),1 420(vs),1 283(vs),1 069(vs),1 042(m),1 007(m),806(vs),766(s),629(m),573(m),521(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 APEX 1000 CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验。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 $2.78^{\circ}\leq\theta\leq 25.50^{\circ}$ 范围内共收集 9 953 个衍射点,其中 2 495 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.031\ 5$)和 2 215 个可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$]用于解结构和结构修正。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出^[10]。使用 SHELXL-97 程序^[10],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对结构进行全矩阵最小二乘法修正。权重因子 $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.037\ 0P)^2+0.903\ 5P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:707697。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{CdCl}_4\text{N}_2\text{O}_6$	V / nm^3	2.686 3(6)
Formula weight	708.62	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.752
Color	Weak yellow	Z	4
Size / mm	0.26 $\times$ 0.18 $\times$ 0.15	$F(000)$	1 408
θ range for data collection / ($^{\circ}$)	2.78~25.50	$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.26
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	9 953
Space group	$C2/c$	Independent reflections (R_{int})	2 495 (0.031 5)
a / nm	2.342 5(3)	Final GooF	1.038
b / nm	1.181 00(15)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.023 8, 0.060 4
c / nm	0.977 94(13)	$R_1, wR_2 (\text{all data})$	0.028 9, 0.063 6
$\beta / (^{\circ})$	96.819(2)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	609, -367

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物主要键长和键角列于表 2,配合物分子结构见图 1,配合物的二维结构图见图 2,配合物的一维链状图见图 3。

从晶体结构可知,整个配合物由中心镉离子、4,4'-联吡啶、2,4-二氯苯氧乙酸根构成;其中 4,4'-联吡啶和 2,4-二氯苯氧乙酸根均作为桥联配体参与配位,形成了二维层状结构(见图 2)。

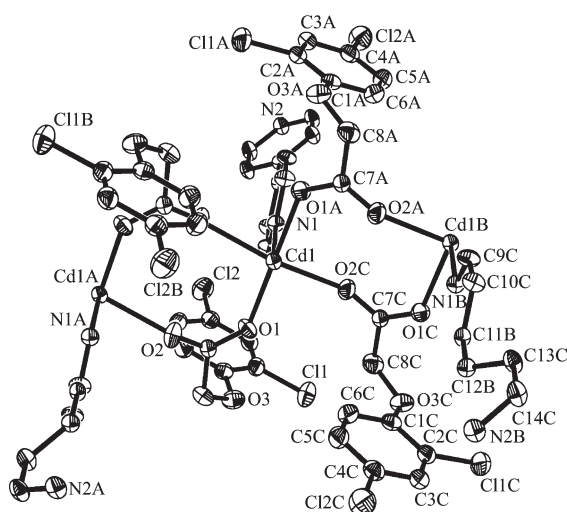
配合物中 2 个 2,4-二氯苯氧乙酸根的羧酸氧以双齿桥联形式同时与 2 个 Cd(II)原子配位,形成了以 2 个 Cd(II)原子为中心的双核笼状结构。每个中心镉离子与 4 个 2,4-二氯苯氧乙酸根的羧酸氧原子及 2 个 4,4'-联吡啶分子中的 2 个氮原子配位形成了六配位的变形八面体结构。其中 O (1)、O(2B)、O(1A)、O(2C)处于赤道位置,N(1)和 N(2D)处于轴向位置。键角 O(1)-Cd(1)-O(2B)、O(2B)-Cd(1)-O(1A)、O(1A)-Cd(1)-O(2C)及 O(2C)-Cd(1)-O(1)分别为 81.82(7) $^{\circ}$ 、98.10(7) $^{\circ}$ 、81.82(7) $^{\circ}$ 和 98.10(7) $^{\circ}$,总键角为 359.84 $^{\circ}$ 。

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

$\text{Cd}(1)\text{-O}(1\text{A})^{\text{i}}$	0.227 42(17)	$\text{Cd}(1)\text{-O}(1)$	0.227 43(17)	$\text{Cd}(1)\text{-O}(2\text{B})^{\text{ii}}$	0.231 91(18)
$\text{Cd}(1)\text{-O}(2\text{C})^{\text{iii}}$	0.231 91(18)	$\text{Cd}(1)\text{-N}(1)$	0.235 8(3)	$\text{Cd}(1)\text{-N}(2\text{D})^{\text{iv}}$	0.237 5(3)
$\text{O}(2)\text{-Cd}(1\text{C})^{\text{iii}}$	0.231 91(18)	$\text{N}(2)\text{-Cd}(1\text{F})^{\text{v}}$	0.237 5(3)	$\text{O}(1)\text{-C}(7)$	0.124 1(3)
$\text{O}(2)\text{-C}(7)$	0.123 9(3)				
$\text{O}(1\text{A})^{\text{i}}\text{-Cd}(1)\text{-O}(1)$	179.50(9)	$\text{O}(1\text{A})^{\text{i}}\text{-Cd}(1)\text{-O}(2\text{B})^{\text{ii}}$	98.10(7)	$\text{O}(1)\text{-Cd}(1)\text{-O}(2\text{B})^{\text{ii}}$	81.82(7)
$\text{O}(1\text{A})^{\text{i}}\text{-Cd}(1)\text{-O}(2\text{C})^{\text{iii}}$	81.82(7)	$\text{O}(1)\text{-Cd}(1)\text{-O}(2\text{C})^{\text{iii}}$	98.10(7)	$\text{O}(2\text{B})^{\text{ii}}\text{-Cd}(1)\text{-O}(2\text{C})^{\text{iii}}$	162.16(10)
$\text{O}(1\text{A})^{\text{i}}\text{-Cd}(1)\text{-N}(1)$	89.75(5)	$\text{O}(1)\text{-Cd}(1)\text{-N}(1)$	89.75(5)	$\text{O}(2\text{B})^{\text{ii}}\text{-Cd}(1)\text{-N}(1)$	81.08(5)
$\text{O}(2\text{C})^{\text{iii}}\text{-Cd}(1)\text{-N}(1)$	81.08(5)	$\text{O}(1\text{A})^{\text{i}}\text{-Cd}(1)\text{-N}(2\text{D})^{\text{iv}}$	90.25(5)	$\text{O}(1)\text{-Cd}(1)\text{-N}(2\text{D})$	90.25(5)
$\text{O}(2\text{B})\text{-Cd}(1)\text{-N}(2\text{D})$	98.92(5)	$\text{O}(2\text{C})\text{-Cd}(1)\text{-N}(2\text{D})$	98.92(5)	$\text{N}(1)\text{-Cd}(1)\text{-N}(2\text{D})$	180.0

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



#A: $-x, y, -z+3/2$; #B: $x, -y, z+1/2$; #C: $-x, -y, -z+1$

图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

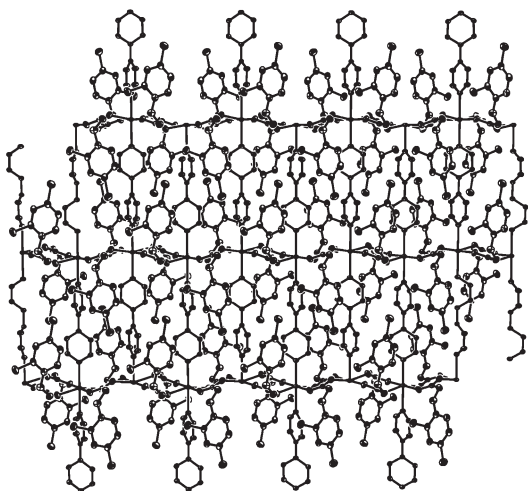


图 2 标题配合物的二维结构图

Fig.2 View of the 2D structure of the complex

(接近 360°), 表明 $\text{O}(1)$ 、 $\text{O}(2\text{B})$ 、 $\text{O}(1\text{A})$ 、 $\text{O}(2\text{C})$ 与 $\text{Cd}(1)$ 几乎在同一个平面上。轴向位置的 $\text{N}(1)$ 与处于赤道位置的 $\text{O}(1)$ 、 $\text{O}(1\text{A})$ 、 $\text{O}(2\text{B})$ 和 $\text{O}(2\text{C})$ 的配位键角 $\text{N}(1)\text{-Cd}(1)\text{-O}(1)$ 、 $\text{N}(1)\text{-Cd}(1)\text{-O}(1\text{A})$ 、 $\text{N}(1)\text{-Cd}(1)\text{-O}(2\text{B})$ 和 $\text{N}(1)\text{-Cd}(1)\text{-O}(2\text{C})$ 分别为: $89.75(5)^\circ$ 、 $89.75(5)^\circ$ 、 $81.08(5)^\circ$ 和 $81.08(5)^\circ$, 前 2 个键角相等且接近 90° , 后 2 个相等但偏离 90° , 说明由 $\text{O}(1)$ 、 $\text{O}(1\text{A})$ 、 $\text{O}(2\text{B})$ 和 $\text{O}(2\text{C})$ 所构成的平面为一个近似平行四边形。双核结构中 2 个镉之间的距离为 0.4913 nm 与 2 个 2,4-二氯苯氧乙酸分子的 4 个桥联氧原子构成八元环状结构, 接近于同类结构 $[\text{Cd}(\text{phen})(2,4,6\text{-TMBA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{Cd}\text{-Cd}=0.5074\text{ nm}$)^[11] 和 $\{[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2] \cdot (\text{ClO}_4)\}_n$ ($\text{Cd}\text{-Cd}=0.8798\text{ nm}$)^[12] 之间的距离。

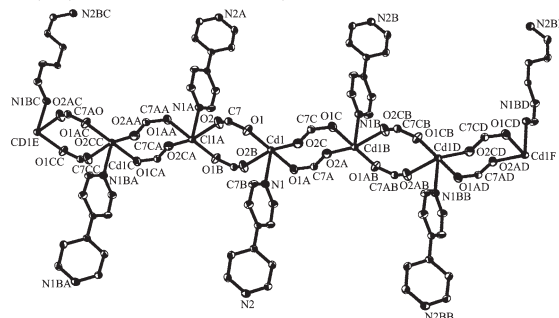


图 3 标题配合物的一维链状图

Fig.3 One-dimensional chain structure of the title complex

2.2 配合物的红外及紫外光谱

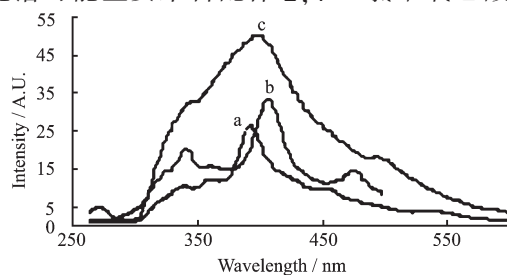
IR 光谱表明, 在 3447 cm^{-1} 附近有吸收峰, 它是 2,4-二氯苯氧乙酸中 OH 的特征吸收峰; 在 1616 cm^{-1} 和 1489 cm^{-1} 有吸收峰, 可归属于配位羧基的 ν_{as} 和 ν_{s} 的伸缩振动, 与自由配体 $(2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COO})$ 的 $\nu_{\text{as}}=1732\text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_{\text{s}}=1498\text{ cm}^{-1}$ 比较已明显发生移动, 说明羧酸已参与配位, 又配合物的 $\Delta\nu(\text{COO}^-)$

$=\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)=127\text{ cm}^{-1}$ 大于 100 cm^{-1} , 小于 200 cm^{-1} , 表明配合物为双齿桥联配位^[13]。此外, 配体 4,4'-联吡啶的特征峰分别从 1585 、 1420 、 806 和 629 cm^{-1} 处移到了 1592 、 1407 、 807 和 609 cm^{-1} , 说明 4,4'-联吡啶发生了配位。

在 $200\sim 400\text{ nm}$ 范围内, 于甲醇溶液中分别测定了配体和配合物的紫外吸收光谱。UV 光谱表明: 配体 4,4'-联吡啶在 238.00 nm 处有强吸收峰, 2,4-二氯苯氧乙酸在 227.00 和 286.00 nm 处有强吸收峰, 而配合物的强吸收峰位于 231.00 nm , 具有 d^{10} 电子构型的 $\text{Cd}(\text{II})$ 的配合物不存在 $d-d$ 跃迁, 所以配合物的强吸收峰应归属为配体 4,4'-联吡啶的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收^[14]。

2.3 配合物的荧光性能分析

具有 d^{10} 电子结构的简单金属配合物是不发光的, 然而, 采用具有 π 共轭芳香类有机物为配体所构建的 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 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^[15], 为此, 我们在室温下, 于甲醇和水的混合溶剂中分别测定了配合物和配体的荧光发射光谱, 其结果见图 4。荧光测试表明: 配体 4,4'-联吡啶在 $\lambda_{\text{em}}=341\text{ nm}$ 和 407 nm 处 ($\lambda_{\text{ex}}=238.00\text{ nm}$), 2,4-二氯苯氧乙酸在 $\lambda_{\text{em}}=401\text{ nm}$ 处 ($\lambda_{\text{ex}}=286.00\text{ nm}$), 配合物 $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})(2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COO})_2]_n$ 在 $\lambda_{\text{em}}=393\text{ nm}$ 处 ($\lambda_{\text{ex}}=231.00\text{ nm}$) 均有较强的荧光峰; 配合物的荧光峰和配体 2,4-二氯苯氧乙酸的荧光峰相比, 位置比较发生了少量蓝移, 且峰形极为相似, 配体 4,4'-联吡啶在此处没有荧光峰, 所以配合物的强荧光发射光谱可能主要来自配体 2,4-二氯苯氧乙酸电荷



a: $[\text{Cd}(2,4\text{-DAA})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$; b: 4,4'-bipy; c: 2,4-DAA

图 4 室温下标题配合物和配体的固体荧光光谱

Fig.4 Emission spectra of the title complex and ligands in solid state at ambient temperature

跃迁($\pi^*-\pi$ 跃迁), 是一种金属离子微扰的配体发光现象^[16]。

参考文献:

- [1] Liu Y H, Lu Y L, Wu H C, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**(9): 2592~2597
- [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] Yu A, Meiser F, Cassagneau T, et al. *Nano Lett.*, **2004**, **4**(1): 177~181
- [5] Hargman P J, Hargman D, Zubieta J. *Angew Chem Int. Ed.*, **1999**, **38**:2638~2684
- [6] Hargman D, Hammond R P, Haushalter R C. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**:2091~2100
- [7] Gulino F G, Lauceri R, Frish L, et al. *Chem. Eur.*, **2006**, **12**: 2722~2725
- [8] McCann M, Cronin J F, Devereux M, et al. *Polyhedron*, **1995**, **14**:3617~3622
- [9] Smith G, O'Reilly E J, Kennard C H L. *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, **62**:241~245
- [10] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [11] LI Wei(李 薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(12):2013~2017
- [12] LI Wei(李 薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(7):1051~1055
- [13] Nakamoto 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**.
- [14] JIN Dou-Mang(金斗满), YANG Rui-Na(杨瑞娜), WANG Dong-Mei(王冬梅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2000**, **16**(2):335~340
- [15] LI Guo-Zhen(李国珍). *Fluorescence Analytical Method* (荧光分光分析法). Beijing: Science Press, **1991**.
- [16] Kuttal C. *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, **99**:213~215