

二维配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{bix})_2\text{Cl}_2]_n$ 的合成、晶体结构与荧光性能研究

丁 瑜* 库宗军 周环波 高大顺 李春莲

(孝感学院化学与材料科学学院, 孝感 432000)

关键词: 镉配合物; 晶体结构; 荧光光谱

中图分类号: O614.24*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)03-0544-04

Synthesis, Crystal Structure and Fluorescence Activity of 2D Cadmium Polymer $[\text{Cd}(\text{bix})_2\text{Cl}_2]_n$

DING Yu* KU Zong-Jun ZHOU Huan-Bo GAO Da-Shun LI Chun-Lian

(School of Chemistry & Materials Science, Xiaogan University, Xiaogan, Hubei 432000)

Abstract: The crystal of 2D cadmium polymer $[\text{Cd}(\text{bix})_2\text{Cl}_2]_n$ [bix =1,4-bis(imidazole-1-ylmethyl)-benzene] was obtained in DMF. Its crystal belongs to monoclinic system, space group $P2_1/n$, with $a=0.779\ 83(3)$ nm, $b=1.282\ 74(6)$ nm, $c=1.441\ 90(6)$ nm, $\beta=105.642\ 0(10)^\circ$, $V=1.388\ 94(10)$ nm³, $D_c=1.578$ g·cm⁻³, $F(000)=668$, $Z=4$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.013$ mm⁻¹, and $R_1=0.023\ 8$, $wR_2=0.055\ 4$. It possesses a two-dimensional grid-type structure, the Cd(II) center is coordinated by four nitrogen atoms from four bix ligands and two Cl atoms to furnish a slightly distorted octahedral geometry. The fluorescence spectra in DMF of the complex and bix ligand were studied. CCDC: 687517.

Key words: cadmium complex; crystal structure; fluorescence spectrum

利用金属离子和多功能的有机配体的自组装过程构筑得到的金属-有机配位聚合物,由于具有丰富的拓扑结构及其在分子与离子交换、吸附、选择性催化、光电子、磁学性能、孔洞材料、非线性光学等领域具有潜在的应用价值而成为众多科学家研究的热点领域^[1-10]。文献已经报道了大量具有新型拓扑结构的化合物,如一维链状、梯形、铁轨型;二维正方形或长方形格子、双层结构、砖墙结构和蜂窝状结构;三维八面体和类八面体结构、金刚石结构等。

1,4-二咪唑亚甲基苯(bix)具有 2 个 sp^3 杂化的亚甲基,该配体具有高度的柔韧性,表现出顺式和反式构型。人们用配体 1,4-二咪唑亚甲基苯作为构筑单元,已组装出一系列具有特定拓扑结构和性能的

超分子聚合物^[11-14]。Zhou^[15]合成了一维 $[\text{Co}(\text{bix})_2\text{Cl}_2]_n$ 和二维 $[\text{Ni}(\text{bix})_2\text{Cl}_2]_n$,并研究了它们的磁学性质。本文以氯化镉与水合 1,4-二咪唑亚甲基苯(bix)为原料在 DMF 介质中反应,得到了一种新颖配合物 $[\text{Cd}(\text{bix})_2\text{Cl}_2]_n$,经红外光谱、元素分析和 X-射线衍射单晶结构分析确定了该配合物的晶体结构,该晶体属单斜晶系,是一种二维的聚合物。在 DMF 溶液中初步测试了 bix 配体及其镉配合物的荧光光谱,发现该配合物的发射谱较之配体有蓝移趋势。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析由 Perkin Elmer2400 型元素分析仪测

收稿日期:2008-08-05。收修改稿日期:2009-01-12。

湖北省教育厅优秀中青年资助项目(No.Q20082601)。

*通讯联系人。E-mail:dy9802@126.com

第一作者:丁 瑜,女,28 岁,硕士研究生,讲师;研究方向:无机配位化学和功能材料化学。

定;红外光谱由 Nicolet380 型红外光谱仪测定(KBr 压片)。RF-5301 型荧光分光光度计测定晶体在 DMF 溶液中的荧光活性;晶体结构由 Bruker 公司的 SMART APEX CCD 单晶衍射仪测定。氯化镉为分析纯,DMF 和水合 1,4-二咪唑亚甲基苯为化学纯。

1.2 配合物的合成

称取 0.366 8 g (2 mmol) 氯化镉及 0.272 4 g(2 mmol)水合 1,4-二咪唑亚甲基苯 0.547 2 g(2 mmol)置于 100 mL 圆底烧瓶中,加入 20 mL DMF,加热回流 3 h,得无色透明溶液。该溶液在室温下缓慢挥发,数周后得到无色的柱状晶体,可直接用于 X 射线衍射分析,产率 85%。配合物元素分析理论值(%):C 50.97,H 7.28,N 16.98;测定值(%):C 51.03,H 7.88,N 15.69。IR 主要吸收峰(KBr 压片,cm⁻¹):1 510 (s)(ν_{C=C}),1 432(m)(ν_{C-H} in ν_{-CH₂-}),1 277(m),1 230(vs),1 100 (vs),1 060(s),1 090(s)和 1 017(m)(ν_{C=C},ν_{C-N} 和 ν_{C-H} in imidazole),933(m)和 830(s)(ν_{C-H}),735(s)和 658(vs)(ν_{C-H} in phenyl)。

1.3 晶体结构测定

选取 0.40 mm×0.30 mm×0.20 mm 大小的单晶,用 Bruker 公司的 SMART APEX CCD 单晶衍射仪,在 293(2) K 下采用石墨单色化的 Mo Kα 射线(λ=0.071 073 nm),以 ω/2θ 方式扫描,在 2.16°≤θ≤25.99°范围内共收集 7 452 个衍射点,其中独立衍射点 2 728 个,可观测点 2 331 个。通过 SMART 程序收集衍射数据。用 SAINT 程序还原数据,用 SADABS 程序进行经验吸收校正。结构用直接法解出,并基于 F² 用全矩阵最小二乘法对结构进行精修。非氢原子采用各向异性热参数精修。所有的氢原子均为理论加氢并采用各向同性热参数及跨式模型进行修正。最终偏差因子 R=0.023 8,wR₂=0.055 4,其中 w=1/[σ²(F_o²)+(0.029 8P)²],P=(F_o²+2F_c²)/3,S=1.005,(Δ/σ)_{max}=0.001,(Δρ)_{max}=334 e·nm⁻³,(Δρ)_{min}=-435 e·nm⁻³。晶体学参数见表 1,主要键长和键角列于表 2 中。

CCDC:687517。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the complex

Formula	C ₂₈ H ₂₈ CdCl ₂ N ₈	F(000)	668
Formula weight	659.88	μ(Mo Kα) / mm ⁻¹	1.013
Temperature / K	293(2)	Crystal size / mm	0.32×0.26×0.24
Crystal system	Monoclinic	Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 6, -15 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17
Space group	P2 ₁ /n	Reflections collected	7 453
a / nm	0.779 83(3)	Independent reflections (R _{int})	2 728 (0.036 8)
b / nm	1.282 74(6)	Observed reflections	2 331
c / nm	1.441 90(6)	Goodness of fit on F ²	1.005
β / (°)	105.642 0(10)	R ₁ , wR ₂ [I>2σ(I)]	0.023 8, 0.055 4
V / nm ³	1.889 4(10)	R ₁ , wR ₂ (all data)	0.029 0, 0.057 7
Z	2	Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	344 and -435
D _c / (g·cm ⁻³)	1.578		

表 2 配合物的主要键长和键角

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

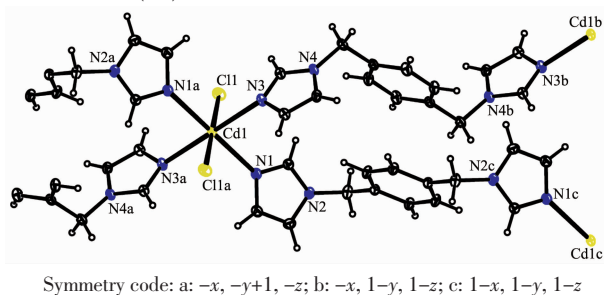
Cd(1)-N(1)	0.235 46(17)	Cd(1)-N(3)	0.235 61(15)	Cd(1)-Cl(1)	0.262 48(5)
Cd(1)-N(1a)	0.235 46(17)	Cd(1)-N(3a)	0.235 61(15)	Cd(1)-Cl(1a)	0.262 48(5)
N(1)-Cd(1)-N(3)	94.57(6)	N(1)-Cd(1)-N(3a)	94.57(6)	N(3a)-Cd(1)-Cl(1a)	89.60(4)
N(1)-Cd(1)-N(1a)	180.00(7)	N(3)-Cd(1)-N(3a)	180.00(6)	N(1a)-Cd(1)-Cl(1a)	89.96(4)
Cl(1)-Cd(1)-Cl(1a)	180.00(2)	N(1a)-Cd(1)-Cl(1a)	90.04(4)	N(1)-Cd(1)-Cl(1)	90.04(4)
N(1a)-Cd(1)-N(3)	85.43(6)	N(1)-Cd(1)-Cl(1a)	89.96(4)	N(3)-Cd(1)-Cl(1)	89.60(4)
N(1a)-Cd(1)-N(3a)	85.43(6)	N(3)-Cd(1)-Cl(1a)	90.40(4)	N(3a)-Cd(1)-Cl(1)	90.40(4)

Symmetry transformations used to generate the equivalent atom a: x, -y+1, z.

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

$[\text{Cd}(\text{bix})_2\text{Cl}_2]_n$ 的结构如图 1 所示。Cd 处于畸变的八面体配位环境中。4 个 bix 配体提供的 4 个 N 原子(N(1),N(1a),N(3),N(3a))构成八面体的赤道平面,形成一个稍变的菱形,Cd(1)位于菱形的正中心,Cd(1)-N(1) (0.235 46(17) nm)的键长稍短于 Cd(1)-N(3) (0.235 61(15) nm)。其键角分别为:N(1)-Cd(1)-N(3) $94.57(6)^\circ$,N(1)-Cd(1)-N(3a) $85.43(6)^\circ$,N(1)-Cd(1)-N(3a) $85.43(6)^\circ$,N(1a)-Cd(1)-N(3a) $94.57(6)^\circ$,N(3)-Cd(1)-N(3a) $180.00(6)^\circ$,N(1)-Cd(1)-N(1a) $180.00(7)^\circ$ 。包含 N(3)、N(4)与包含 N(3a)、N(4a)的两咪唑环相互平行(二面角为 0.01°),环间距为 0.144 1 nm;包含 N(1)、N(2)与包含 N(1a)、N(2a)的另 2 个咪唑环也相互平行(二面角为 0.00°),环间距为 0.036 1 nm。2 个 Cl 原子对称的分布在八面体的轴向上(Cl(1)-Cd(1)-Cl(1a) $180.00(2)^\circ$),其键长均为 0.262 48(5) nm。在配合物中 bix 配体中的 $\text{C}_g(3)$ 和 $\text{C}_g(4)$ (其中 $\text{C}_g(3)$ 为 C(5)-C(6)/C(7), $\text{C}_g(4)$ 为 C(12)-C(13)/C(14))间存在强烈的面对面的 π - π 相互作用,其二面角为 1.74° ,质心距离为 0.389 91(14) nm。



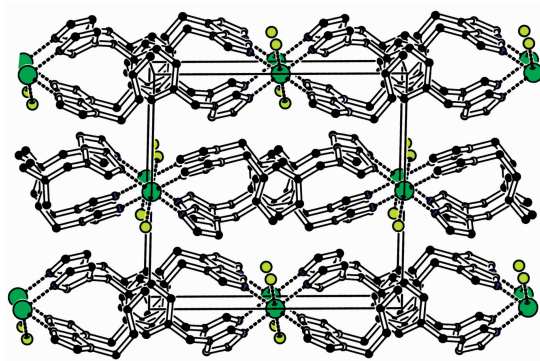
Symmetry code: a: $-x, -y+1, -z$; b: $-x, 1-y, 1-z$; c: $1-x, 1-y, 1-z$

图 1 配合物的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of the complex

每个 Cd 离子通过 4 个 μ^2 -桥连的 bix 配体与其相邻的 4 个 Cd^{2+} 相连接,形成 $0.7798 \text{ nm} \times 1.4425 \text{ nm}$ (Cd-Cd 的距离)二维的网状均匀结构,Cd $\cdots$ Cd $\cdots$ Cd 形成的夹角分别为 105.64° 和 105.73° ,形成的间距比相同配体的 Ni 配合物要大得多,在每层中间形成“figure-of-eight”的结构^[15]。同一个 bix 配体中,位于苯环两侧的 2 个咪唑基团呈反式构型,两咪唑环与相应的苯环平面夹角均为 80.32° 。配位环境相同的咪唑环相互平行,在空间的伸展方向完全相同,咪唑环间的距离为 0.7798 nm。配合物中配体的苯环相互平行,但苯环上碳原子发生了部分偏移(如图 2),与同一个 Cd^{2+} 配位的配体中,苯环间的距离

为 0.4619 nm,比与相邻的 Cd^{2+} 配位的配体中的苯环的距离稍长(0.3963 nm),可能是与相同 Cd^{2+} 配位的 2 个配体之间存在位阻效应。从表 2 中可以看出,配合物比相同配体的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 配合物^[15]的键长要长得多,可能是中心 Cd^{2+} 的半径比 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 大的缘故。



H atoms omitted

图 2 配合物的三维堆积图

Fig.2 Three-dimensional structure of the title complex

2.2 bix 配体及配合物的荧光活性研究

用 RF-5301 型荧光分光光度计测定配体及配合物的荧光活性,激发和发射狭缝均为 5 nm,以 DMF 为溶剂配制成约为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀溶液^[16]。荧光光谱如图 3、4。

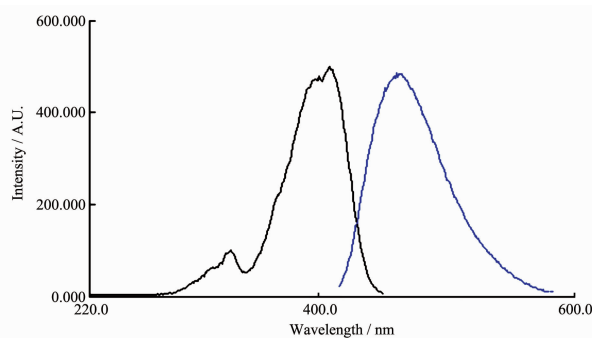


图 3 配体(bix)的荧光光谱图

Fig.3 Fluorescence spectrum of the ligand (bix)

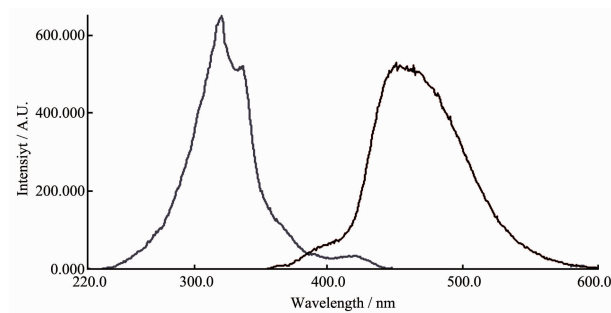


图 4 配合物的荧光光谱图

Fig.4 Fluorescence spectrum of the coordination polymer

由图可知,bix在400 nm激发时,其发射谱的最高峰在475.0 nm。在相同溶剂条件下,配位聚合物在369 nm时的发射谱最高峰为439 nm,和配体bix发射谱峰相比,发生了蓝移。因此聚合物产生荧光的来源可能来自配体bix内部LC(ligandcentered)电荷跃迁,而配体和 Cd^{2+} 的配位可能使配合物发射谱峰蓝移(能量升高)^[17,18]。

参考文献:

- [1] Robin A Y, Fromm K. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**,**250**:2127~2157
- [2] Li D, Clérac R, Roubeau O, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**:252~258
- [3] Lu W, Zhu N, Che C M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:16081~16088
- [4] Carlucci L, Ciani G, Maggini S, et al. *Crystal Growth & Design*, **2008**,**8**:162~165
- [5] Dai J C, Wu X T, Fu Z Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**: 1391~1396
- [6] WU Yan-Ping(吴燕萍), WEN Li-Li(温丽丽), LI Yi-Zhi(李志), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2005**,**21**:1759~1762
- [7] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. *Nature*, **1999**,**402**:276~279
- [8] Seo J S, Whang D, Lee H, et al. *Nature*, **2000**,**404**:982~986
- [9] Pang J, Marcotte E J P, Seward C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**:4042~4045
- [10] Chen W, Wang J Y, Chen C, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**: 944~946
- [11] Hargman P J, Hargman D, Zubieta J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**:2638~2684
- [12] Barnett S A, Champness N R. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, **246**:145~168
- [13] Zaworotko M. *J. Chem. Commun.*, **2000**,**1**:1~9
- [14] Roesky H W, Andruh M. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**,**236**:91~119
- [15] Liu H K, Tong X. *Chem. Commun.*, **2002**,**12**:1316~1317
- [16] Fan J, Sun W Y, Okamura T, et al. *New J. Chem.*, **2002**,**26**: 199~201
- [17] Liu H K, Sun W Y, Ma D J, et al. *Chem. Commun.*, **2000**,**7**: 591~592
- [18] Hoskins B F, Robson R, Silzys D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**:2952~2953