

配合物 $\{Cd(phen)[(C_6H_5)_2C(OH)COO]_2\} \cdot H_2O$ 的合成、晶体结构及荧光性质

杨颖群^{*1} 李昶红² 李 薇¹ 陈志敏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)04-0730-04

Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Property of the Complex $\{Cd(phen)[(C_6H_5)_2C(OH)COO]_2\} \cdot H_2O$

YANG Ying-Qun^{*1} LI Chang-Hong² LI Wei¹ CHEN Zhi-Ming¹

(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 $\{Cd(phen)[(C_6H_5)_2C(OH)COO]_2\} \cdot H_2O$ has been synthesized with benzoic acid and 1,10-phenanthroline. The crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The crystal belongs to a triclinic system with space group $P\bar{1}$, $a=1.180\ 19(11)$ nm, $b=1.194\ 48(14)$ nm, $c=1.327\ 94(12)$ nm, $\alpha=107.992\ 0(10)^\circ$, $\beta=95.467\ 0(2)^\circ$, $\gamma=99.128\ 0(10)^\circ$, $V=1.737\ 1(3)$ nm³, $D_c=1.446$ g·cm⁻³, $Z=1$, $F(000)=770$. Final $R_1=0.032\ 5$, $wR_2=0.066\ 0$, $GooF=1.094$. The crystal structure shows that the cadmium(II) ion is coordinated with four oxygen atoms from three benzoic acid molecules and two nitrogen atoms from one 1,10-phenanthroline molecule, respectively, forming a distorted octahedral coordination geometry. It is interesting that there are coordination hydroxyl oxygen atom and dentate bridge coordination carboxyl oxygen atom of the benzoic acid radical in the title complex. One parallelogrammic geometry Cd_2O_2 is formed by two dentate bridge coordination carboxyl oxygen atoms and two cadmium(II) ions in the complex molecule. The luminescence property of the complex is also studied. CCDC: 716599.

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

羧酸配合物在配位化学中占有重要地位。羧酸配合物有丰富的拓扑结构、较高的稳定性,在磁学、光学、催化、生物等诸多领域有广泛的应用前景,羧酸配合物引起了人们广泛的兴趣和极大的关注^[1-3]。近年来,我们用小位阻的羧酸配体合成了一些羧酸

配合物^[4-6],而对于大位阻的羧酸配体体系我们研究很少。二苯乙醇酸是一种大位阻的柔性芳香羧酸,文献报道的二苯乙醇酸配合物不多^[7-9]。为了获得大位阻的羧酸配体构建金属有机配合物结构和功能方面的信息,我们用二苯乙醇酸为配体设计合成了

收稿日期:2008-07-07。收修改稿日期:2009-01-07。

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

*通讯联系人。E-mail:yyingqun@126.com

第一作者:杨颖群,女,37岁,副教授;研究方向:功能配合物。

一个新的配合物 $\{Cd(phen)[(C_6H_5)_2C(OH)COO]_2\}_2 \cdot H_2O$,并对其进行了晶体结构测定和荧光性能分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:邻菲咯啉、醋酸镉和氢氧化钠均为分析纯,二苯乙醇酸(自制)。

仪器:日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪($4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$);Bruker SMART 1000 CCD X 射线单晶衍射仪;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 0.533 g 醋酸镉和 0.456 g 二苯乙醇酸用 100 mL 95%的乙醇溶解,于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴加热回流 4 h。然后将 NaOH 固体加入以上混合液中,将 pH 值调至接近 6.0,并向其中加入 0.192 g 1,10-邻菲咯啉。继续加热回流 8 h 后过滤。滤液于室温下培养晶体,数周后析出适合于 X 射线单晶结构分析的黄色晶体。元素分析, $C_{80}H_{62}Cd_2N_4O_{13}$ 计算值(%):C 63.56,H 4.10,N 3.70;实测值(%):C 63.43,H 4.09,N 3.69。

m.p.为 $242\sim 243.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。IR 主要吸收峰(cm^{-1})为:3 406(w),1 645(s),1 612(vs),1 427(s),1 381(s),1 340(s),1 165(m),1 051(m),853(m),750(m),729(m),700(vs),602(w),475(w),421(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 $0.30\text{ mm}\times 0.22\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}$ 的单晶,用 Bruker SMART 1000 CCD X 射线单晶衍射仪进行衍射实验,在 291 (2) K 下用 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $2.58^\circ\leq\theta\leq 26.00^\circ$ 范围内共收集 13 496 个衍射点,其中 6 764 个独立衍射点 ($R_{\text{int}}=0.020\,3$),5 771 个可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$]用于结构分析和结构修正。全部数据经 Lp 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,结构精修采用 SHELXL-97 程序,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 $R_1=0.032\,5$, $wR_2=0.066\,0$, $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.035\,3P)^2]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$, $S=1.049$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=832\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-715\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:716599。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$C_{80}H_{62}Cd_2N_4O_{13}$	$\gamma / (^\circ)$	99.128 0(10)
Formula weight	1 512.14	V / nm^3	1.7371(3)
Color	Yellow	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.446
Size / mm	$0.30\times 0.22\times 0.20$	Z	1
θ range for data collection / $(^\circ)$	$2.58\sim 26.00$	$F(000)$	770
Crystal system	Triclinic	$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.68
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	13 496
a / nm	1.180 19(11)	Independent reflections (R_{int})	6 764 (0.020 3)
b / nm	1.194 48(14)	Final GooF	1.094
c / nm	1.327 94(12)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.032 5, 0.066 0
$\alpha / (^\circ)$	107.992 0(10)	R_1, wR_2 (all data)	0.038 8, 0.066 8
$\beta / (^\circ)$	95.467 0(2)	Largest difference peak and hole / $(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	832, -715

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。从晶体结构图 1 可知,标题配合物是由 1 个二聚体 $\{Cd(phen)[(C_6H_5)_2C(OH)COO]_2\}_2$ 分子和 1 个未配位的水分子所组成;配合物中二苯乙醇酸根的羟基氧原子(如 O(3))参与了配位,这对于位阻较

大的配体二苯乙醇酸是少见的;O(2)和 O(2A)与 2 个 Cd(II)离子形成了平行四边形结构的四元环 Cd_2O_2 ,桥联角 $Cd(1A)-O(2)-Cd(1)$ 为 $101.37(6)^\circ$, $Cd(1)-Cd(1A)$ 之间的距离为 $0.372\,4\text{ nm}$ 。Cd(II)离子处于六配位的变形八面体配位环境中,其中 O(2)、N(1)、N(2)和 O(5)处于赤道位置,O(2A)和 O(3)处于轴向位置。赤道位置的键角 $O(2)-Cd(1)-N(1)$ 、 $N(1)-Cd(1)-N(2)$ 、 $N(2)-Cd(1)-O(5)$ 及 $O(2)-Cd(1)-O(5)$ 分别为 $88.42(6)^\circ$ 、

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

Cd(1)-O(5)	0.222 40(16)	Cd(1)-O(2A) ^{#1}	0.225 17(16)	Cd(1)-O(2)	0.232 09(16)
Cd(1)-N(2)	0.232 27(18)	Cd(1)-N(1)	0.235 57(19)	Cd(1)-O(3)	0.240 52(16)
O(1)-C(13)	0.122 2(3)	O(2)-C(13)	0.127 9(3)	O(2)-Cd(1A) ^{#1}	0.225 17(16)
O(5)-Cd(1)-O(2A) ^{#1}	96.98(6)	O(5)-Cd(1)-O(2)	114.91(6)	O(2A) ^{#1} -Cd(1)-O(2)	70.95(6)
O(5)-Cd(1)-N(2)	84.78(7)	O(2A) ^{#1} -Cd(1)-N(2)	119.91(6)	O(2)-Cd(1)-N(2)	157.30(6)
O(5)-Cd(1)-N(1)	156.07(7)	O(2A) ^{#1} -Cd(1)-N(1)	95.68(7)	O(2)-Cd(1)-N(1)	88.42(6)
N(2)-Cd(1)-N(1)	71.30(7)	O(5)-Cd(1)-O(3)	84.21(6)	O(2A) ^{#1} -Cd(1)-O(3)	133.76(6)
O(2)-Cd(1)-O(3)	66.96(5)	N(2)-Cd(1)-O(3)	106.27(6)	Cd(1A) ^{#1} -O(2)-Cd(1)	101.37(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ^{#1} $-x+1, -y+1, -z$.

71.30(7) $^{\circ}$, 84.78(7) $^{\circ}$ 和 114.91(6) $^{\circ}$, 总键角 359.41 $^{\circ}$ 。Cd-O 键长有一定的差别: 羧基氧子 O(5) 和 O(2) 与 Cd(1) 的距离分别为 0.222 40(16) 和 0.232 09(16) nm, 而 Cd(1)-O(3) 为 0.240 52(16) nm, 比前二者都长, 说明羟基 O(3) 的配位能力弱于羧基氧子。此外, 配合物中存在氢键作用, 氢键 O(3)-H(3D) $\cdots$ O(4) 和 O(6)-H(6) $\cdots$ O(4) 的键长分别为 0.269 0(2) 和 0.255 9(2) nm, 键角分别为 159 $^{\circ}$ 和 121 $^{\circ}$ 。

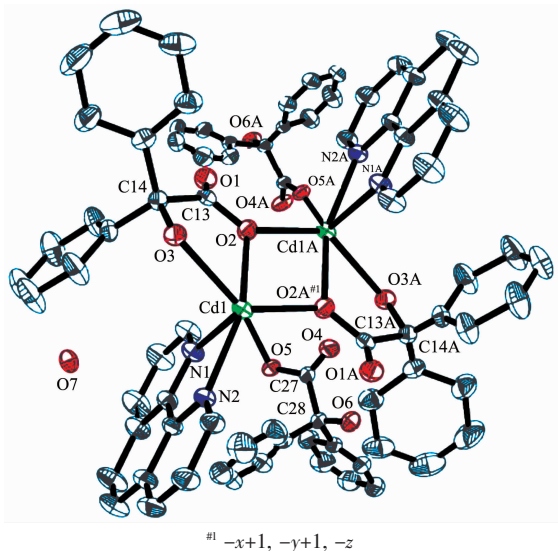


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecule structure of the title complex

2.2 配合物的红外和紫外光谱分析

配合物的 IR 光谱表明: 在 3 406 cm^{-1} 附近有吸收峰, 它是配体二苯乙醇酸中羟基 OH 的特征吸收峰; 在 1 612 cm^{-1} 处出现了配体羧基的反对称伸缩振动吸收峰, 在 1 381 和 1 340 cm^{-1} 处出现了配体羧基的对称伸缩振动吸收峰; 在 1 427、853 和 729 cm^{-1} 处出现了邻菲咯啉的特征吸收峰^[10]。

在 200~400 nm 范围内, 于乙醇溶液中分别测

定了配体和配合物的紫外吸收光谱。UV 光谱表明: 邻菲咯啉在 230 和 264 nm 处、二苯乙醇酸在 224 和 252 nm 处都有强吸收峰, 而配合物的强吸收峰位于 227 和 270 nm, 与两配体的吸收峰相比略有位移。

2.3 配合物的荧光性能分析

在室温下测定了配合物和配体的固体荧光发射光谱(见图 2)。其中 a、b 和 c 曲线分别表示标题配合物、二苯乙醇酸和邻菲咯啉的荧光图, 它们的激发波长分别为 227、224 和 230 nm。从图中可以看出, 邻菲咯啉在 377 nm 附近、配合物在 392 nm 附近都有一个较宽的强荧光峰, 且峰形相似, 可以推测配合物该处的荧光发射主要来自邻菲咯啉的电荷跃迁; 另外, 配合物在 342 和 454 nm 处出现了荧光峰, 与二苯乙醇酸荧光峰 388 和 474 nm 的相比发生了蓝移, 这是二苯乙醇酸与镉(II)配位的结果。

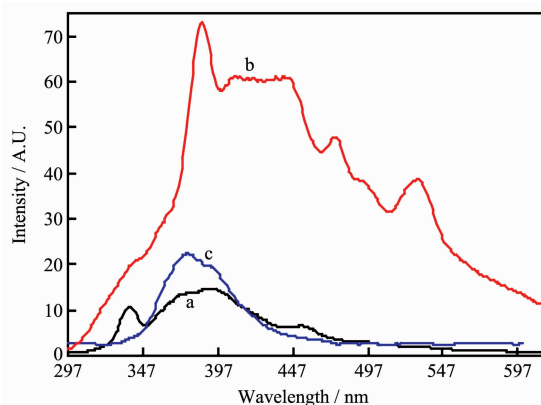


图 2 室温下配合物和配体的固体荧光发射光谱

Fig.2 Emission spectra of the title complex and ligands in solid state at ambient temperature

参考文献:

- [1] Cao R, Sun D, Hong M, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*:6161~6168

- [2] Wu G, Shi X, Fang Q, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**,**6**: 402~406
- [3] GAO Shan(高山), GU Chang-Sheng(谷长生), ZHAO Hui(赵辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(12):1437~1440
- [4] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), GUO Dong-Cai(郭栋才), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(3):555~558
- [5] LI Wei(李薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2006**,**25**(5):616~620
- [6] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李薇), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2006**,**25**(6):752~756
- [7] Carballo R, Castineiras A, Covelo B, et al. *Polyhedron*, **2004**, **23**:1505~1509
- [8] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(2):303~306
- [9] Carballo R, Covelo B, Garcia-Martinez E, et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **2005**,**19**:394~398
- [10] 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**.