

研究简报

二聚体配合物 $[\text{Cd}(\text{5-oxo-4-oxa-tricyclo}[4.2.1.0]\text{nonane-9-carboxylic radical})_2(\text{phen})]_2$ 的合成、晶体结构及荧光性质

李 薇^{*1} 李昶红² 杨颖群¹ 谢和平²

(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: 七配位镉(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)06-1106-04

Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Property of the Dimeric Complex with 5-Oxo-4-oxa-tricyclo[4.2.1.0]nonane-9-carboxylic Acid and 1,10-Phenanthroline

LI Wei^{*1} LI Chang-Hong² YANG Ying-Qun¹ XIE He-Ping²

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

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

Abstract: A seven-coordinate dimer has been synthesized with 5-oxo-4-oxa-tricyclo[4.2.1.0]nonane-9-carboxylic acid and 1,10-phenanthroline. The crystal structure was determined by single-crystal X-ray structural analysis. The crystal belongs to a monoclinic system, space group $P2_1/n$, with $a=1.552\ 08(12)$ nm, $b=1.065\ 52(8)$ nm, $c=1.626\ 57(12)$ nm, $\beta=100.100(10)^\circ$, $V=2.648\ 3(3)$ nm³, $D_c=1.643$ g·cm⁻³, $Z=2$, $F(000)=1\ 328$, Final GooF=1.026, $R_1=0.026\ 2$, $wR_2=0.059\ 2$. The crystal structure shows that the cadmium ion is coordinated with five oxygen atoms and two nitrogen atoms, forming a distorted capped octahedral coordination geometry. There exist two types of coordinated 5-oxo-4-oxa-tricyclo[4.2.1.0]nonane-9-carboxylic acid anions: the tridentate-chelating-bridging ones and the bidentate-chelating ones. The Cd(II)···Cd(II) distance is 0.373 7 nm. The luminescence property of the complex is also studied. CCDC: 7299551.

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

由简单小分子配体和金属镉离子形成的配合物通过氢键可以构筑具有高级有序结构的分子聚集体,这些分子聚集体在制备具有磁性、生物活性、光学性质和催化性能等新材料方面有着潜在的应用前景^[1-3]。由于 Cd(II)金属配合物具有很好的荧光性能及抗菌等性质而受到人们关注^[4,5]。近年来,对于以羧酸为配体与金属离子配位形成的配合物有

大量报道,然而大部分是以芳香羧酸为配体与金属离子配位形成的配合物,对于环状柔性羧酸配体体系研究不多,以双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二甲酸这种羧酸和它的衍生物为配体的更为罕见^[6,7]。我们以 5-氧代-4-氧杂环-三环[4.2.1.0]壬烷-9-羧酸和邻菲咯啉为配体合成了 1 个新的七配位镉配合物,测定了其晶体结构,并对其进行了光谱分析。

收稿日期:2008-12-02。收修改稿日期:2009-03-31。

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:有机合成及功能配合物。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:1,10-邻菲咯啉和氢氧化钠为分析纯试剂;5-氧代-4-氧杂环-三环[4,2,1,0]壬烷-9-羧酸和高氯酸镉(自制)。

仪器:日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm⁻¹),Bruker SMART Apex-Ⅱ 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,天津港东科技发展公司 WGY-10 型荧光发光光谱仪。

1.2 配体的合成

将 18.0 g 约 0.1 mol 的双环 [2.2.1]-2-庚烯-5,6-二羧酸酐加入 26 mL 约 0.2 mol 的氢碘酸,在室温下搅拌 2.0 h,过滤后烘干得到约 25 g 的略显棕色的固体物质,产率约 80.6%。取 12 g 碘代双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二羧酸酐加过量的氢氧化钠溶液,加热搅拌约 4 h 后溶液由无色变成浅黄色,再变成深黄色,再经 2 h 后停止加热并冷却至室温。将其转移到 200 mL 烧杯中后加 1:1 的盐酸将 pH 值调节到 2~3 左右。再将其置于冰水浴中冷却结晶,得到白色的固体。烘干产品称重约 4.6 g 左右,产率约 65%。在实验过程中我们最初期望得到碘代双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二羧酸,但在实际过程中由于取代碘在碱性条件下发生水解,与生成的羧基发生酯化而形成内酯。

1.3 配合物的合成

5-氧代-4-氧杂环-三环 [4,2,1,0] 壬烷-9-羧酸

(2.0 mmol)和高氯酸镉(1 mmol)加入到体积比 2:1 的乙醇水溶液中,用稀的 NaOH 溶液将 pH 值调节到 6.5~7.5,于 50~60 ℃下加热搅拌 3.0~4.0 h,然后加入 1 mmol 1,10-邻菲咯啉再搅拌约 10~12 h。所得黄色滤液于室温下自然挥发,十几天后析出适合于 X 射线单晶结构分析的淡黄色晶体。元素分析按 C₆₀H₅₂Cd₂N₄O₁₆ 的计算值 (%):C 60.98,H 4.43,N 4.74。实测值 (%):C 60.91,H 4.42,N 4.73。m.p.: 224.0~226.0 ℃。IR 主要吸收峰为:1 655 (vs),1 515 (vs),1 558(vs),1 496(m),1 427(vs),1 310(m),1 086(m),962(m),845(vs),783(s),729(vs),626(w),420(w)。

1.4 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.21 mm×0.18 mm×0.12 mm 的单晶,用 Bruker SMART Apex-Ⅱ CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 291(2) K 下用 Mo Kα 射线(λ=0.071 073 nm),以 ω 扫描方式在 2.30°≤θ≤25.49°范围内共收集 19 740 个衍射,其中 4 934 个独立衍射(R_{int}=0.027 7)及 4 042 个可观察衍射[I>2σ(I)]用于结构解析和结构修正。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^[8]由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序^[8],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。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:729955。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	C ₆₀ H ₅₂ Cd ₂ N ₄ O ₁₆	V / nm ³	2 648.3(3)
Formula weight	1 309.86	D / (g·cm ⁻³)	1.643
Color	Weak yellow	Z	2
Size / mm	0.21×0.18×0.12	F(000)	1 328
θ range for data collection / (°)	2.30~25.49	μ (Mo Kα) / mm ⁻¹	0.88
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	19 740
Space group	P2 ₁ /n	Independent reflections (R _{int})	4 934 (0.027 7)
a / nm	15.520 8(12)	Final GooF	1.026
b / nm	10.655 2(8)	R ₁ , wR ₂ [I>2σ(I)]	0.026 2, 0.059 2
c / nm	16.2657(12)	R ₁ , wR ₂ (all data)	0.036 9, 0.065 0
β / (°)	100.100(10)	Largest difference peak and hole / (e·nm ⁻³)	539, -427

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,分子结构见

图 1,镉离子的配位结构见图 2。

从晶体结构图 1 可知,整个分子由中心镉离子、邻菲咯啉分子和 5-氧代-4-氧杂环-三环[4,2,1,0]壬烷-9-羧酸构成了 1 个以镉为中心,以 5-

表 2 配合物主要键长和键角

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

Cd(1)-O(1)	0.223 9(19)	Cd(1)-O(6A)	0.231 68(17)	Cd(1)-N(2)	0.233 5(2)
Cd(1)-N(1)	0.236 7(2)	Cd(1)-O(6)	0.238 77(18)	Cd(1)-O(5)	0.248 14(19)
Cd(1)-O(2)	0.261 6(2)	Cd(1)-C(8)	0.275 2(3)		
O(1)-Cd(1)-O(6A)	136.66(7)	O(1)-Cd(1)-N(2)	137.20(7)	O(6A)-Cd(1)-N(2)	84.86(7)
O(1)-Cd(1)-N(1)	92.74(8)	O(6A)-Cd(1)-N(1)	93.19(7)	N(2)-Cd(1)-N(1)	71.03(7)
O(1)-Cd(1)-O(6)	92.65(7)	O(6A)-Cd(1)-O(6)	74.84(7)	N(2)-Cd(1)-O(6)	112.08(7)
N(1)-Cd(1)-O(6)	166.99(7)	O(1)-Cd(1)-O(5)	87.27(8)	O(6A)-Cd(1)-O(5)	114.51(7)
N(2)-Cd(1)-O(5)	81.28(7)	N(1)-Cd(1)-O(5)	138.79(7)	O(6)-Cd(1)-O(5)	53.36(6)
O(1)-Cd(1)-O(2)	53.18(7)	O(6A)-Cd(1)-O(2)	84.31(7)	N(2)-Cd(1)-O(2)	155.02(7)
N(1)-Cd(1)-O(2)	87.17(7)	O(6)-Cd(1)-O(2)	86.60(7)	O(5)-Cd(1)-O(2)	123.71(7)
O(6A)-Cd(1)-C(8)	109.96(8)	N(2)-Cd(1)-C(8)	158.62(8)	O(1)-Cd(1)-C(8)	26.89(8)
O(6)-Cd(1)-C(8)	87.25(7)	O(5)-Cd(1)-C(8)	104.96(8)	N(1)-Cd(1)-C(8)	92.23(8)
O(2)-Cd(1)-C(8)	26.48(7)				

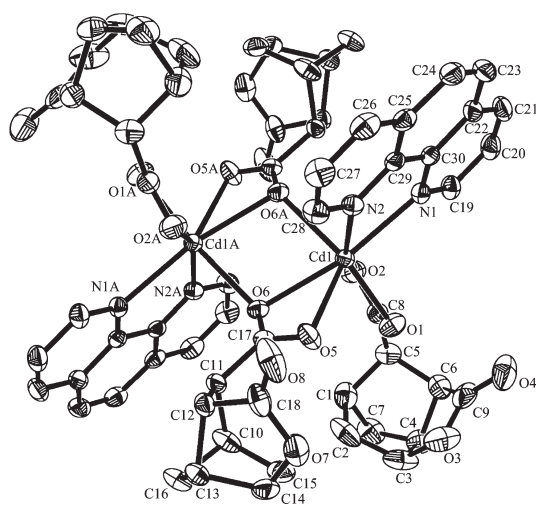
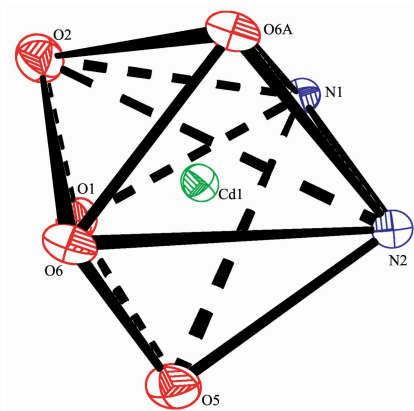


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

A: $-x+2, -y, -z$ 图 2 Cd^{2+} 的配位多面体图Fig.2 Coordination polyhedron of Cd^{2+}

氧代-4-氧杂环-三环[4,2,1,0]壬烷-9-羧酸为桥联的二聚体结构。配合物中 2 个镉(II)离子呈七配位单帽八面体构型；配体 5-氧代-4-氧杂环-三环[4,2,1,0]壬烷-9-羧基以螯式-桥式三齿和双齿螯合 2 种形式与镉(II)离子配位；其 $\text{Cd}(1) \cdots \text{Cd}(1A)$ 距离为 0.373 7 nm。整个分子是以 Cd_2O_2 四元环为中心对称的近似平面结构，O(6)、Cd(1)、O(6A)和 Cd(1A)组成平面。该二聚体由 2 个 5-氧代-4-氧杂环-三环[4,2,1,0]壬烷-9-羧酸配体的 2 个羧基氧原子同时与 2 个镉原子配位桥联而成的。配合物的分子结构中，来自 5-氧代-4-氧杂环-三环[4,2,1,0]壬烷-9-羧酸的 5 个氧原子和邻菲咯啉的 2 个氮原子与中心镉原子配位，形成七配位的单帽八面体结构（见图 2）。在 CdN_2O_5 结构中，其中 O(5)处于单帽位置，O(2)、O(6)、N(2)和 N(1)处于八面体的赤道位置，O(1)、O(6A)处于八面体的轴向位置。键角 $\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{N}(2)$ 、 $\text{N}(2)-\text{Cd}(1)-\text{O}(6)$ 、 $\text{O}(6)-\text{Cd}(1)-\text{O}(2)$ 和 $\text{O}(2)-\text{Cd}(1)-\text{N}(1)$ 分别为 $71.03(7)^\circ$ 、 $112.08(7)^\circ$ 、 $86.60(7)^\circ$ 和 $87.17(7)^\circ$ ，总键角为 356.88° （接近 360° ），表明 O(2)、O(6)、N(2)、N(1)与 Cd(1)近似在同一个平面上。 $\text{N}(2)-\text{Cd}(1)-\text{O}(2)$ 、 $\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{O}(6)$ 和 $\text{O}(1)-\text{Cd}(1)-\text{O}(6A)$ 的键角分别为 $155.02(7)^\circ$ 、 $166.99(7)^\circ$ 和 $136.66(7)^\circ$ ，均偏离 180.0° ，说明 Cd(1)不处于八面体的结构中心。

从表 2 可以看出，氧原子与中心镉原子之间的键长存在一定的差异，其中 $\text{Cd}(1)-\text{O}(1)$ 、 $\text{Cd}(1)-\text{O}(6A)$ 、 $\text{Cd}(1)-\text{O}(5)$ 和 $\text{Cd}(1)-\text{O}(6)$ 的键长比较接近，而 $\text{Cd}(1)-\text{O}(2)$ 的键长为 0.261 6 nm，大于镉氧之间的配位键长，而小于镉氧之间的范德华半径(0.308 2 nm)^[9]，说

明 Cd(1)与 O(2)之间存在弱配位作用。

2.2 配合物的红外和紫外光谱

IR 光谱表明:配合物在 1655 和 1515 cm^{-1} 处出现了配体羧基的反对称和对称伸缩振动吸收峰,与自由配体 5-氧代-4-氧杂环-三环[4,2,1,0]壬烷-9-羧酸($\nu_{\text{as}}=1759\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}=1577\text{ cm}^{-1}$)相比,发生了明显的移动,其 $\Delta\nu[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$ 为 140 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^[10]。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 1427、845 和 729 cm^{-1} ,说明邻菲咯啉的氮原子与 Cd(II)也发生了配位^[10]。以上分析与晶体测试结果是一致的。在 200~400 nm 范围内测定了配合物乙醇溶液中的 UV 光谱。在 270 和 228 nm 处的强而尖的吸收峰归属于配体邻菲咯啉的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰^[11]

2.3 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 曲线表示配合物的荧光图,b 曲线表示配体 5-氧代-4-氧杂环-三环[4,2,1,0]壬烷-9-羧酸的荧光图,c 曲线表示配体 phen 的荧光图。3 种物质的测定均在甲醇水混合溶剂中进行,其激发波长分别为 264、268 和 272 nm,室温下进行测定,其浓度均为 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从图中可以看出,2 个配体均具有一定的荧光性,其中配体 5-氧代-4-氧杂环-三环[4,2,1,0]壬烷-9-羧酸在 $\lambda_{\text{ex}}=230\text{ nm}$ 激发光下在 382 nm 处出现了最大发射光谱,phen 在 $\lambda_{\text{ex}}=228\text{ nm}$ 激发光下在 377 nm 处

出现了最大发射光谱。而配合物在 $\lambda_{\text{ex}}=228\text{ nm}$ 激发光下在 399 nm 处出现了最大发射光谱(见图 3),由图可知配合物在 399 nm 处的发射光谱有所增强,这可能是由于配体邻菲咯啉本身是一个具有荧光的刚性配体,与金属离子配位形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^[14]。

参考文献:

- [1] Li B L, Peng Y F, Li B Z, et al. *Chem. Commun.*, **2005**:2333~2335
- [2] Yi L, Yang X, Lu T B, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**,**5**:1215~1219
- [3] 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):1195~1198
- [4] Yang E, Zhang J, Li Z J, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:6525~6527
- [5] Cavellec M R, Lesaint C, Noguès M, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:5669~5674
- [6] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李 薇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(7):1269~1272
- [7] LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李 薇), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(9):1671~1674
- [8] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [9] HU Sheng-Zhi(胡盛志). *University Chem. (Daxue Huaxue)*, **2001**,**16**(3):5~15
- [10] 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**.
- [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)*, **2008**,**24**(7):1051~1055
- [12] Kutal C. *Coord. Chem. Rev.*, **1990**,**99**:213~215

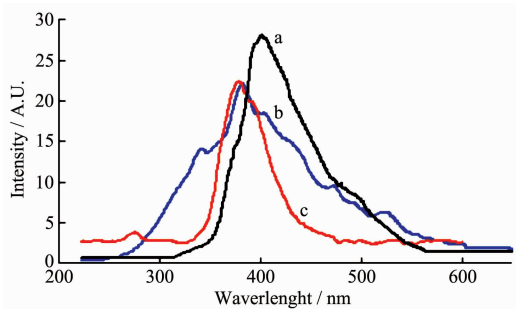


图3 配合物及其配体的荧光

Fig.3 Luminescence spectra of the title complex and ligands