



一维链状萘氧乙酸镉(II)配位聚合物 $[\text{Cd}_2(2\text{-naph})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 的水热合成、晶体结构及荧光性质

李伟琦^{1,2} 吕耀康¹ 冯云龙¹ 温一航^{*,1}

(¹ 浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 金华 321004)

(² 金华广播电视大学, 金华 321022)

关键词: 镉(II)配合物; 2-萘氧乙酸; 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(2010)08-1499-04

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Property of 1D Chain Coordination Polymer $[\text{Cd}_2(2\text{-naph})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

LI Wei-Qi^{1,2} LÜ Yao-Kang¹ FENG Yun-Long¹ WEN Yi-Hang^{*,1}

(¹ Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry,

Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004)

(² Jinhua Radio and Television University, Jinhua, Zhejiang 321022)

Abstract: The title complex, $[\text{Cd}_2(2\text{-naph})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**1**), a new cadmium complex based on 2-naphthoxyacetate (2-naph) ligand, has been hydrothermally synthesized and characterized by elemental analysis, IR, TGA and single crystal X-ray diffraction. Complex **1** presents a one-dimensional chain structure along a axis. It has two independent Cd(II) centers with the similar coordination environment. Each Cd(II) atom is in a distorted octahedral pyramid coordination geometry, coordinated by one aqua and five O atoms from three 2-naph ligands. Molecules of complex **1** are linked by O—H···O hydrogen bonds to yield a two-dimensional layer structure. The TGA and Luminescence property in solid state of complex **1** have been further studied and discussed in this paper. CCDC: 701138.

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

羧酸配位聚合物是金属离子与有机羧酸构造块通过配位键和其他分子间弱作用力经自组装而成的一维、二维、三维的配位聚合物。由于这些配位聚合物具有新颖的拓扑结构和在功能材料方面的潜在应用,又由于羧酸配合物比较稳定,所以设计和调控特殊配位聚合物成了当前的研究热点^[1-2]。相比于刚性羧酸,柔性羧酸配体在配位过程中配体齿间的空间取向易发生变化,从而比较容易形成多

样、新颖的结构,所以如 2-萘氧乙酸^[3]、2-萘乙酸^[4]、1-萘氧乙酸^[5]、1-萘乙酸^[6]等有机芳香羧酸的配位化学已引起化学工作者越来越多的关注。2-萘氧乙酸是一种典型的柔性配体,而其在金属配合物方面的报道还很少,作为我们对 2-萘氧乙酸的配位聚合物的持续研究的一个成果^[7-9],本文报道以 2-萘氧乙酸为主要配体通过水热合成 1 个新的 Cd(II)配合物 $[\text{Cd}_2(2\text{-naph})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**1**)。

收稿日期:2010-01-18。收修改稿日期:2010-04-14。

中央广播电视大学(2008-2009 年度)科研课题资助项目(No.GEQ1621)。

*通讯联系人。E-mail: wyh@zjnu.edu.cn; 会员登记号: S060017686M。

第一作者: 李伟琦, 女, 48 岁, 金华电大副教授; 研究方向: 功能配合物的分子设计与性质表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用试剂均为分析纯。元素分析是在 PE-2400 (II) 元素分析仪上记录, 红外光谱是在 FTIR-8700 分光计上测定, 热分析是在 Mettler-Toledo TGA/SDTA 851^o 热分析仪上进行的, 测定条件是 O₂ 气氛, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。晶体结构是在德国 Bruker SMART APEX II CCD 上测定。固体荧光分析是在 HITACHI F-2500 荧光光谱仪上进行。

1.2 配合物的合成

将萘氧乙酸 (0.202 g, 1 mmol)、二水醋酸镉 (0.266 5 g, 1 mmol)、2,2'-联吡啶 (0.078 g, 0.5 mmol)、氢氧化钠 (0.02 g, 0.5 mmol)、1 mL 无水乙醇和 15 mL 水混合密封于 25 mL 具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 433 K 下恒温晶化 3 d 后降温, 经过滤、洗涤之后得到无色块状晶体, 产率约 56%。化学式为 C₄₈H₄₀O₁₄Cd₂, 元素分析结果(理论计算值)(%): C, 21.06(21.09); H, 3.74(3.78)。红外光谱数据(KBr,

cm⁻¹): 3 367s, 2 974s, 2 894m, 1 634vs, 1 566w, 1 421s, 128w, 1 083w, 1 053s, 887m, 812w, 675m, 629w, 450w。

1.3 晶体结构测定

选取 0.51 mm×0.23 mm×0.13 mm 的标题配合物单晶样品, 采用 Bruker SMART APEX II CCD 型单晶 X 射线衍射仪于 296(2) K 温度下收集衍射数据, 使用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm), 以 φ - ω 扫描方式在 1.69°≤ θ ≤27.65° 范围内共收集 32 385 个衍射数据, 其中独立衍射数据 9 577 个(R_{int} =0.030 4), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据是 7 620 个。数据经 Lp 因子和经验吸收校正。采用直接法并经数轮差值 Fourier 合成, 找到全部非氢原子。水上的氢原子由差值 Fourier 合成法得到, 其它氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子坐标及其各向异性热参数由全矩阵最小二乘法进行修正。所有结构解析工作使用 SHELXL-97 程序完成^[10], 主要晶体学数据见表 1。

CCDC: 701138。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data and processing parameter for 1

Empirical formula	C ₄₈ H ₄₀ Cd ₂ O ₁₄	Z	2
Formula weight	1065.60	$D_c / (g \cdot cm^{-3})$	1.706
Crystal color and habit	Colorless, block	μ / mm^{-1}	1.098
Temperature / K	296(2)	$F(000)$	1 072
Crystal system	Triclinic	θ range for data collection / (°)	1.69~27.65
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	32 385
a / nm	0.626 72(5)	Reflections unique (R_{int})	9 577 (0.030 4)
b / nm	1.555 66(14)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
c / nm	2.144 04(19)	Data / restraints / parameters	9 577 / 6 / 589
$\alpha / (^\circ)$	85.020(5)	Goodness-of-fit on F^2	1.036
$\beta / (^\circ)$	84.872(5)	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.028\ 8, wR_2=0.066\ 4$
$\gamma / (^\circ)$	89.401(5)	R indices (all data)	$R_1=0.042\ 7, wR_2=0.071\ 4$
V / nm^3	2.074 1(3)	Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	873 and -564

2 结果与讨论

2.1 FTIR光谱

配合物的 FTIR 光谱是采用 KBr 压片法测定 (400~4 000 cm⁻¹)。在 2 974 和 3 367 cm⁻¹ 处出现了强的伸缩振动峰可以归属于水分子的 O-H 伸缩振动。在 1 636, 1 555 cm⁻¹ 处出现了 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 反对称伸缩振动峰, 在 1 432, 1 352 cm⁻¹ 处出现了 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 伸缩振动峰, 这表明配体中的羧基参与配位且同时存在着多种配位模式^[13]。在 1 060 cm⁻¹ 处出现了 C-O 键

振动吸收带。在 883, 680, 624 cm⁻¹ 处出现的吸收峰对应于芳环的碳-氢同位相面外弯曲振动带。在 438 cm⁻¹ 处的吸收峰可归属于 ν_{Cd-O} 的伸缩振动峰。

2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角数据见表 2, 其结构如图 1 所示。2 个单齿配位的 2-萘氧乙酸配体和 2 个三齿螯合桥连的 2-萘氧乙酸配体连接 2 个 Cd 中心形成 [Cd₂(2-naph)₄(H₂O)₂] 最小不对称单元。2-萘氧乙酸的羧基上的氢原子全部失去, 与红外光谱中 1 730 cm⁻¹ 处无明显峰值吻合。2-萘氧乙酸配体中的

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for complex 1

Cd(1)-O(12)	0.219 36(16)	Cd(1)-O(3)	0.229 12(16)	Cd(2)-O(6)	0.227 20(15)
Cd(1)-O(1W)	0.222 53(19)	Cd(1)-O(1)	0.253 84(15)	Cd(2)-O(3)	0.229 47(15)
Cd(1)-O(2)A	0.225 10(17)	Cd(2)-O(9)	0.217 92(17)	Cd(2)-O(5)A	0.229 88(16)
Cd(1)-O(6)A	0.227 00(15)	Cd(2)-O(2W)	0.223 65(17)	Cd(2)-O(4)	0.257 73(15)
O(12)-Cd(1)-O(1W)	165.45(8)	O(12)-Cd(1)-O(1)	76.69(6)	O(6)-Cd(2)-O(3)	109.26(6)
O(12)-Cd(1)-O(2)A	92.78(7)	O(1W)-Cd(1)-O(1)	89.56(7)	O(9)-Cd(2)-O(5)A	82.71(7)
O(1W)-Cd(1)-O(2)A	84.95(9)	O(2)A-Cd(1)-O(1)	100.38(6)	O(2W)-Cd(2)-O(5)A	81.63(6)
O(12)-Cd(1)-O(6)A	110.65(6)	O(6)A-Cd(1)-O(1)	170.72(5)	O(6)-Cd(2)-O(5)A	160.32(6)
O(1W)-Cd(1)-O(6)A	83.53(7)	O(3)-Cd(1)-O(1)	66.86(5)	O(3)-Cd(2)-O(5)A	86.15(6)
O(2)A-Cd(1)-O(6)A	85.22(6)	O(9)-Cd(2)-O(2W)	160.36(7)	O(9)-Cd(2)-O(4)	86.38(6)
O(12)-Cd(1)-O(3)	81.33(6)	O(9)-Cd(2)-O(6)	109.20(7)	O(2W)-Cd(2)-O(4)	84.54(6)
O(1W)-Cd(1)-O(3)	97.78(8)	O(2W)-Cd(2)-O(6)	83.06(6)	O(6)-Cd(2)-O(4)	66.87(5)
O(2)A-Cd(1)-O(3)	166.82(6)	O(9)-Cd(2)-O(3)	88.19(6)	O(3)-Cd(2)-O(4)	171.73(6)
O(6)A-Cd(1)-O(3)	107.87(6)	O(2W)-Cd(2)-O(3)	102.48(6)	O(5)A-Cd(2)-O(4)	99.33(5)

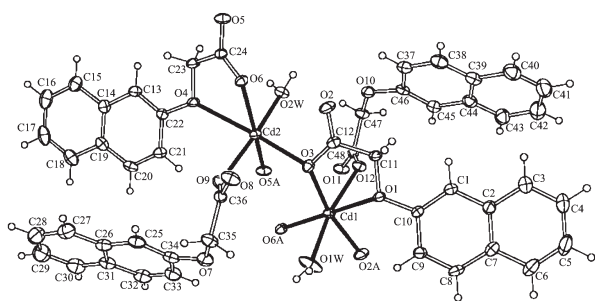
Symmetry code: A: $x-1, y, z$.Symmetry code: A: $x-1, y, z$

图 1 配合物 1 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the complex 1

醚氧和羧基氧参与配位, 且存在 2 种配位模式: 其中 1 个 2-萘氧乙酸配体当中的羧基采用单齿配位模式和镉原子配位(O12-Cd1, O9-Cd2), 另一个萘氧乙酸配体当中的羧基采用双齿配位模式桥联镉原子同时以醚氧原子和羧基氧原子与镉原子螯合(O3-Cd1, O1-Cd1, O2-Cd1E, symmetry code: E: $x+1, y, z$)。从图中可以看出, 配合物的结构基元是由 2 个镉原子、4 个 2-萘氧乙酸配体、2 个配位水分子组成。化合物具有 2 个晶体学独立的 Cd(II)原子。其中 Cd(1)与来自 4 个 2-萘氧乙酸配体的 4 个羧基氧原子、1 个醚氧原子及 1 个水分子配位, 构成 CdO_6 六配位扭曲的八面体几何构型, 其中 O(3)、O(6A)、O(2A)、O(1)位于赤道平面, O(1W)和 O(12)占据了轴向位置, Cd-O 键长在 0.219 36(16)~0.253 84(15) nm 范围内。Cd(2)的配位模式和 Cd(1)类似, 4 个羧基氧原子 O(3)、O(6)、O(9)、O(5A)、1 个醚氧原子 O(4)、1 个配位

水上的氧原子 O(2W)围绕在 Cd(2)周围构成扭曲的八面体几何构型, Cd-O 平均键长为 0.230 9 (8) nm。萘环(C1~C10)与萘环(C13~C22), 萘环(C25~C34)和萘环(C37~C46)之间的二面角分别是 $10.057(41)^\circ$, $54.076(58)^\circ$ 和 $53.769(55)^\circ$; 萘环(C13~C22)与萘环(C25~C34), 萘环(C37~C46)之间的二面角分别是 $50.895(59)^\circ$ 和 $50.03(6)^\circ$; 萘环(C25~C34)与萘环(C37~C46)之间的二面角是 $2.74(8)^\circ$ 。

相邻 2 个 Cd(II)离子通过萘氧乙酸的羧基氧桥联, Cd1...Cd2 的距离为 0.384 97(4) nm, 形成 Cd(1)-O(6)-Cd(2)-O(3)-Cd(1)... 镉氧簇链沿着 a 轴方向无限延伸(图 2 所示)。配位水分子和部分未配位的羧基氧原子之间存在 O-H...O 氢键作用, 键长落在 0.267 1(3)~0.280 2(3) nm 之间, 这些 O-H...O 氢键作用链接链和链使配合物 1 形成二维层状结构, 如图 3 所示。这个二维层的两边被萘环占据, 虽然成对的萘环之间平行, 但是面间距为 0.257 0 nm, 而且质心间距均为 0.626 7 nm。由此可判断这个结构中不存

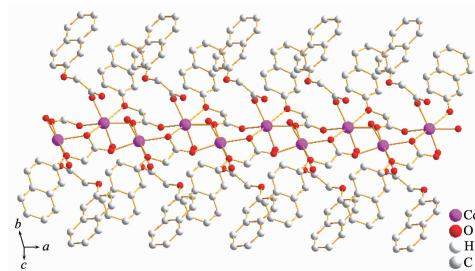
图 2 配合物 1 沿 a 方向一维链结构Fig.2 View of one-dimensional chain along a axis in 1

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen-bonding parameters for complex 1

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
O(1W)-H(1WA)···O(8)C	0.081 9	0.185 6	0.267 1	173(4)
O(1W)-H(1WB)···O(8)A	0.080 4	0.202	0.280 2	165(4)
O(2W)-H(2WA)···O(11)B	0.082 8	0.197 5	0.277 4	162(3)
O(2W)-H(2WB)···O(11)D	0.082 7	0.189 0	0.271 6	176(3)

Symmetry codes: A: $x-1, y, z$; B: $x+1, y, z$; C: $-x+1, -y+2, -z$; D: $-x+1, -y+1, -z$.

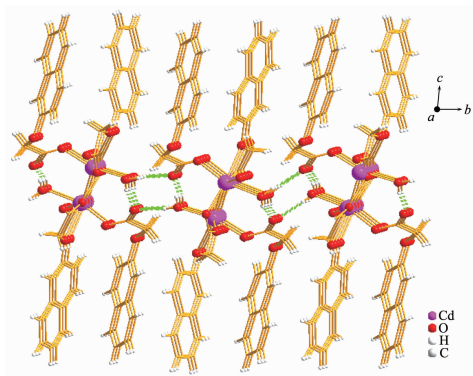


图 3 配合物 1 的超分子结构图

Fig.3 Supramolecular structure of the complex 1

在强的 π - π 相互作用。这个二维层由于萘环的位阻无法再拓展形成三维结构。

2.3 荧光性质

室温下 2-萘氧乙酸配体和配合物 1 的固态荧光光谱如图 4 所示。结果显示, 2-萘氧乙酸配体在 360 nm (激发波长为 256 nm), 配合物 1 在 433 nm (激发波长为 339 nm) 出现较强的特征荧光。由于 Cd^{2+} 离子的 d^{10} 构型难以氧化, 故可被认作是配体内部的(π - π^*)荧光发射^[11]。配合物 1 中出现的“红移”是显而易见的, 这可能是由于配体及中心离子的配

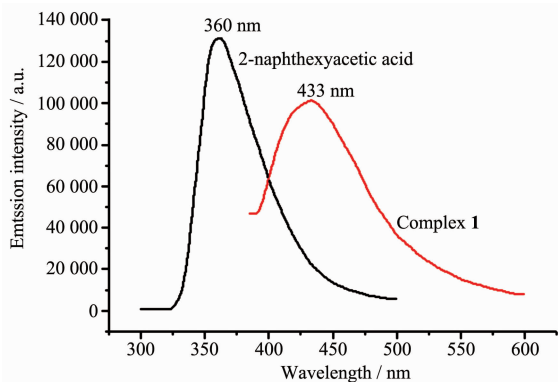


图 4 化合物 1 和 2-萘氧乙酸配体在室温下的固体荧光光谱图

Fig.4 Fluorescent emission spectra of complex 1 and 2-naphthoxyacetic acid ligand in solid state at room temperature

位环境, 因为光致发光的特性与金属离子周围的配位环境密切相关^[12]。

2.4 TG 谱分析

对配合物 1 的热重分析结果显示两步明显的失重过程。第一步的分解温度为 31~138 $^{\circ}\text{C}$, 失重率 2.87%, 推测可能失去所有的水分子(理论值 3.3%); 从 160 $^{\circ}\text{C}$ 开始配合物 1 分子骨架崩塌, 至 592 $^{\circ}\text{C}$ 时推测配合物可能失去 3 个 2-萘氧乙酸配体, 最终残余物质可能为 CdCO_3 (34.63%), 与理论值 32.36% 接近。

参考文献:

- [1] Harrison R G, Fox O D, Meng M O, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*:838-843
- [2] Ye B H, Tong M L, Chen X M. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*:545-565
- [3] Ma C L, Han Y F, Zhang R F. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*:1675-1683
- [4] Koman M, Melnik M, Moncol J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, *3*:489-492
- [5] WANG Yong(王 勇), YIN Han-Dong(尹汉东), XUE Sheng-Cai(薛绳才), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, *22*:656-660
- [6] Chen L F, Zhang J, Song L J, et al. *Acta Cryst.*, **2004**, *E60*: m1032-1034
- [7] LI Wei-Qi(李伟琦), FENG Xia(封 霞), FENG Yun-Long(冯云龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*:873-879
- [8] Li W Q, Feng X, Feng Y L, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2008**, *27*:701-706
- [9] LI Wei-Qi(李伟琦), FENG Xia(封 霞), FENG Yun-Long(冯云龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*:2007-2012
- [10] Sheldrick G M. *SHELXT 97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [11] Wen L L, Dang D B, Duan C Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*:7161-7170
- [12] Fu Z Y, Wu X T, Dai J C, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**: 2730-2735
- [13] Nakakamoto K. *Infrared and Raman of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, **1986**.223