

含烟碱配体的一维链状 Cd(II)配聚物的合成、晶体结构及其荧光性质

蒋正静^{*,1,2} 安礼涛¹ 宋 洁^{1,2} 陆路德^{*,2}

(¹ 淮阴师范学院江苏省低维材料实验室, 淮安 223300)

(² 南京理工大学教育部软化学与功能材料重点实验室, 南京 210094)

摘要: 以氯化镉、烟碱(Nicotine)为原料在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中反应, 合成了 1 个新的一维链状 Cd(II)配聚物 $[\text{Cd}_3(\mu\text{-Cl})_6(\text{Nicotine})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, 用红外光谱、粉末 X 衍射、X-射线单晶衍射和热重分析对配合物进行了表征。X-射线单晶衍射表明, 配合物属单斜晶系, 空间群 $P2_1$, 晶胞参数: $a=0.998\ 02(19)\ \text{nm}$, $b=1.836\ 89(15)\ \text{nm}$, $c=1.082\ 6(2)\ \text{nm}$, $\beta=95.809(3)^\circ$, $V=1.974\ 5(5)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=2.045\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=1\ 044.0$, $R_1=0.049\ 9$, $wR_2=0.118\ 8$ [$I>2\sigma(I)$]。配合物中镉离子位于扭曲的配位八面体中心, 相邻镉离子通过 2 个氯离子桥连形成了一维链结构, Nicotine、DMF、 H_2O 占据配位八面体的剩余配位点, 配聚物一维链平行于 a 轴。室温固态荧光测试显示, 配聚物在 448.5、573 nm 处具有强的荧光发射。

关键词: 镉(II)配位聚合物; 烟碱; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.823

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0035-05

Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Property of a 1D Chain Cd(II) Coordination Polymer Based on Nicotine

JIANG Zheng-Jing^{*,1,2} AN Li-Tao¹ SONG Jie^{1,2} LU Lu-De^{*,2}

(¹Jiangsu Key Laboratory for the Chemistry of Low-Dimensional Materials,
Huaiyin Normal University, Huai'an, Jiangsu 223300, China)

(²Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry of Education,
Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: A 1D chain Cd(II) coordination polymer $[\text{Cd}_3(\mu\text{-Cl})_6(\text{Nicotine})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Where Nicotine=(3-[(2S)-1-methylpyrrolidin-2-yl]pyridine), DMF =*N,N*-dimethylformamide) has been synthesized in DMF solution with nicotine and $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. The crystal structure of the polymer is characterized by single-crystal X-ray diffraction analysis, FTIR, thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray powder diffraction (XRPD). The crystal belongs to monoclinic system, space group $P2_1$. The cell parameters are: $a=0.998\ 02(19)\ \text{nm}$, $b=1.836\ 89(15)\ \text{nm}$, $c=1.082\ 6(2)\ \text{nm}$, $\beta=95.809(3)^\circ$, and $V=1.974\ 5(5)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=2.045\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=1\ 044.0$, $R_1=0.049\ 9$, $wR_2=0.118\ 8$ ($I>2\sigma(I)$). Three Cd(II) atoms locate in three distorted coordination octahedron respectively. The Cd(II) atoms bridged by $\mu\text{-Cl}$ to form a 1D chain, and Nicotine, DMF, H_2O occupying the remaining coordination site of the approximately octahedral. The 1D chain extends in the a direction. The experimental results show that the title complex has good luminescence property and can be used as potential optical materials. CCDC: 819349.

Key words: Cd(II) coordination polymer; nicotine; crystal structure; luminescence property

近年来,配位聚合物由于在分子与离子交换、吸附与选择性催化、光电子与磁性材料、生理作用等多

方面的潜在应用而成为无机化学的重要研究热点和迅速发展的领域。尤其是设计和构筑如 Cd(II)等具有

收稿日期:2011-05-09。收修改稿日期:2011-09-05。

江苏省低维材料实验室开放基金(No.JSKC10083)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jzhj65@yahoo.com.cn, lulude17@yahoo.com.cn

d^{10} 电子构型的过渡金属配(聚)合物,因其丰富、特殊的拓扑结构,特别是很多具有随温度、环境而变的光学性质而倍受关注^[1-12]。含氮杂环类有机配体由于其配位方式的多样性成为配位聚合物中常见的构筑单元^[2-3,5-9,11-13]。烟碱即尼古丁(Nicotine,3-(1-甲基-2-吡咯烷基)吡啶)是一种主要存在于烟草中的生物碱,在烟草中的含量一般为 1%~2%,可称得上是使用最广、最容易导致人上瘾的化学品。这种成瘾的机制是复杂的,尽管在细胞和分子水平上做了许多基础研究,但仍没有得到很好的理解。当前,为了解决关于尼古丁对生命系统的影响,重要的是必须能够准确弄清尼古丁作用位置、浓度和时间。因此,合成并研究与尼古丁相关的化合物及其在生理作用等方面的应用已成为一个新兴研究领域^[14-17]。尼古丁分子中含有 2 个配位 N 原子,可作为单齿配体或作为一种桥联配体。基于此,我们选择尼古丁做配体,研究其与金属离子的相互作用。本文报道了一种尼古丁与 Cd(II)的配位聚合物的合成,并对其结构进行了红外、粉末 X-射线衍射、X-射线单晶衍射及热重分析,讨论了该配聚物的荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯试剂。

仪器:Nicolet AVATAR360 型傅立叶红外光谱仪(KBr 压片);Bruker Smart Apex II CCD X-射线单晶衍射仪;Mettler Toledo STAR[®] 型热分析仪(流动氧气气氛,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$);Perkin-Elmer LS55 型荧光光谱仪;ARL/X'PRA 型粉末 X 衍射仪。

1.2 标题配合物的合成

称取 1.15 g (5 mmol) $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{ H}_2\text{O}$ 于 10 mL DMF 中,搅拌 10 min 后得一白色悬浊液,然后逐滴加入 1 mL(约 6 mmol)的尼古丁,继续搅拌 10 min 后,沉淀溶解,溶液逐渐转变为澄清。过滤,将滤液转移到试管中,在滤液液面上小心地加入异丙醇,封口,15 d 后有无色块状晶体析出。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.24\text{ mm}\times 0.26\text{ mm}\times 0.28\text{ mm}$ 标题配合物单晶样品,采用 Bruker Smart APEX II 单晶 X 射线衍射仪于室温下收集衍射数据,使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\text{ nm}$)。以 φ - ω 扫描方式在 $1.90^{\circ}\leq\theta\leq 26.0^{\circ}$ 范围内共收集 11 255 个衍射数据,其中独立衍射数据 7 243($R_{\text{int}}=0.025$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 6 463 个。计算工作在 SHELX-97^[19]程序完成。由直接法解出结构,用全矩阵最小二乘法对结构加以精修。以理论加氢法确定氢原子在晶胞中的位置。晶体学数据详见表 1。

CCDC:819349。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{N}_6\text{O}_4$	V/nm^3	1.974 5(5)
Formula weight	1 056.59	$D_c/(g\cdot\text{cm}^{-3})$	1.777
Color	Colorless	Z	2
Size/mm	$0.24\times 0.26\times 0.28$	$F(000)$	1044
θ range for data collection/ $^{\circ}$	$1.9\sim 26.0$	$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	2.045
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	11 255
Space group	$P2_1$	Reflections/unique (R_{int})	7 243 (0.025)
a/nm	0.998 02(19)	GOF on F^2	1.087
b/nm	1.836 89(15)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.049 9, 0.118 8
c/nm	1.082 6(2)	R_1, wR_2 (all data)	0.0559, 0.1206
$\beta/^{\circ}$	95.809(3)	Largest diff. peak and hole/ $(e\cdot\text{nm}^{-3})$	56, -79

2 结果与讨论

2.1 FTIR 光谱、XRD 和 TGA

采用 KBr 压片法测定了标题配合物的红外光谱($400\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$)。在 $1\ 609\text{ cm}^{-1}$ 处的双峰应为尼古丁吡啶环上的 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰,在形成配

合物后发生了蓝移^[17],表明尼古丁分子中吡啶环上的 N 已与 Cd 原子配位; 816 cm^{-1} 的吸收峰为吡啶环上 C-H 的变形振动峰, 707 cm^{-1} 的吸收峰可归属为吡啶环骨架变形振动吸收峰, $2\ 912\sim 2\ 968\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为与吡咯烷基上 N 原子相连的甲基 C-H 伸缩振动峰,在形成配合物后较配体尼古丁都发生了

不同程度的改变。这些 IR 分析结果与其单晶结构测定的结果一致。为了检测大产量的配合物晶体的纯度,我们测定了产物在室温下的粉末 XRD 图谱,并与用单晶结构数据模拟的粉末 XRD 图谱进行比较,结果如图 1 所示。从图中可以看出,测定的产物的各主峰与模拟的相吻合,说明合成的配合物的晶体与单晶解析结果分析一致。TGA 结果显示,配聚

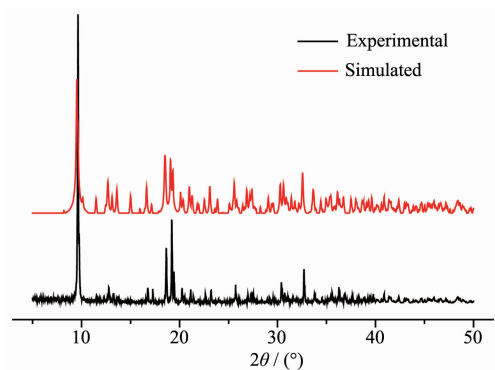


图 1 配合物的室温粉末 X 射线衍射图

Fig.1 Simulated and experimental XRD spectra for title complex

物第一步在 103~229 °C 失重 17.6%, 应为失去配位的水和 DMF(理论值:17.2%)。

2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角数据列于表 2, 其不对称单元见图 2, 化学式为 $C_{26}H_{46}Cd_3Cl_6N_6O_4$ ($F_w = 1056.59$)。从图 2 中可以看出, 该配合物的不对称单元为三核中性化合物 $[Cd_3(\mu-Cl)_6(Nicotine)_2(DMF)_2(H_2O)_2]$, 其中包括 6 个 $\mu-Cl$, 2 个 Nicotine, 2 个 DMF, 2 个 H_2O 和 3 个 Cd(II)。 H_2O 只与中间 Cd(II) 配位, Nicotine 及 DMF 仅与两侧两个 Cd(II) 配位。在形成的配位聚合物中, 每个 Cd(II) 均采取六配位并位于变形八面体的中心。中间 Cd(II) 与两侧每个 Cd(II) 之间, 分别通过 2 个 $\mu-Cl$ 原子桥相连, 进而形成一维链, 见图 3。在配聚物的一维链中, Cd-Cl 键的键长、Cl-Cd-Cl 键角并不完全相同, Cd-Cl 键长在 0.257 2 (2)~0.268 0 (2) nm 之间, Cl-Cd-Cl 键角在 $91.52(7)^\circ \sim 100.35(7)^\circ$ 之间。不对称单元中的 3 个 Cd(II) 原子的配位环境也不相同: 其中 Cd(1) 和 Cd(3) 分别与 4 个 $\mu-Cl$ 相连占据了 Cd 原子的 4 个配位

表 2 配合物的主要键长和键角

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

Cd(1)-Cl(1)	0.257 2(2)	Cd(2)-Cl(2)	0.258 1(2)	Cd(3)-Cl(4)	0.264 5(2)
Cd(1)-Cl(2)	0.266 4(2)	Cd(2)-Cl(3)	0.259 6(2)	Cd(3)-Cl(5)	0.260 0(2)
Cd(1)-Cl(3)	0.266 4(2)	Cd(2)-Cl(4)	0.262 4(2)	Cd(3)-Cl(6)	0.265 1(2)
Cd(1)-O(1)	0.224 7(6)	Cd(2)-Cl(5)	0.260 0(2)	Cd(3)-O(2)	0.228 3(6)
Cd(1)-N(1)	0.230 1(7)	Cd(2)-O(1W)	0.224 1(7)	Cd(3)-N(4)	0.236 6(7)
Cd(1)-Cl(6) ⁱⁱ	0.268 0(2)	Cd(2)-O(2W)	0.235 8(7)	Cd(3)-Cl(1) ⁱ	0.267 9(2)
Cl(1)-Cd(1)-Cl(2)	170.33(8)	Cl(2)-Cd(2)-Cl(4)	96.60(7)	Cl(4)-Cd(3)-O(2)	169.14(18)
Cl(1)-Cd(1)-Cl(3)	98.21(7)	Cl(2)-Cd(2)-Cl(5)	175.90(8)	Cl(1)i-Cd(3)-Cl(4)	100.08(7)
Cl(1)-Cd(1)-O(1)	89.95(16)	Cl(2)-Cd(2)-O(1W)	89.54(17)	Cl(5)-Cd(3)-Cl(6)	170.50(7)
Cl(1)-Cd(1)-N(1)	93.34(18)	Cl(2)-Cd(2)-O(2W)	88.26(16)	Cl(5)-Cd(3)-O(2)	91.82(17)
Cl(1)-Cd(1)-Cl(6) ⁱⁱ	81.35(7)	Cl(3)-Cd(2)-Cl(4)	176.43(7)	Cl(5)-Cd(3)-N(4)	90.77(18)
Cl(2)-Cd(1)-Cl(3)	83.96(7)	Cl(3)-Cd(2)-Cl(5)	90.66(7)	Cl(1)i-Cd(3)-Cl(5)	90.66(6)
Cl(2)-Cd(1)-O(1)	89.29(16)	Cl(3)-Cd(2)-O(1W)	92.93(18)	Cl(1)i-Cd(3)-N(4)	172.94(18)
Cl(2)-Cd(1)-N(1)	96.24(18)	Cl(3)-Cd(2)-O(2W)	88.17(17)	Cl(6)-Cd(3)-O(2)	89.69(16)
Cl(2)-Cd(1)-Cl(6) ⁱⁱ	89.07(7)	Cl(4)-Cd(2)-Cl(5)	86.24(7)	Cl(6)-Cd(3)-N(4)	98.73(18)
Cl(3)-Cd(1)-O(1)	168.69(16)	Cl(4)-Cd(2)-O(1W)	88.71(18)	O(2)-Cd(3)-N(4)	82.5(3)
Cl(3)-Cd(1)-N(1)	85.39(17)	Cl(4)-Cd(2)-O(2W)	90.31(17)	Cd(1)-Cl(1)-Cd(3) ⁱⁱ	100.35(7)
Cl(3)-Cd(1)-Cl(6) ⁱⁱ	95.67(7)	Cl(5)-Cd(2)-O(1W)	87.56(17)	Cd(1)-Cl(2)-Cd(2)	93.38(7)
O(1)-Cd(1)-N(1)	86.30(2)	Cl(5)-Cd(2)-O(2W)	94.70(16)	Cd(1)-Cl(3)-Cd(2)	93.51(7)
Cl(6) ⁱⁱ -Cd(1)-O(1)	168.69(16)	O(1W)-Cd(2)-O(2W)	177.5(2)	Cd(2)-Cl(4)-Cd(3)	91.52(7)
Cl(6) ⁱⁱ -Cd(1)-N(1)	174.68(18)	Cl(4)-Cd(3)-Cl(5)	85.81(7)	Cd(2)-Cl(5)-Cd(3)	93.11(7)
Cl(2)-Cd(2)-Cl(3)	86.60(7)	Cl(4)-Cd(3)-Cl(6)	94.39(7)	Cd(1)i-Cl(6)-Cd(3)	98.33(7)

Symmetry codes: ⁱ -1+x, y, z; ⁱⁱ 1+x, y, z.

Symmetry codes: ⁱ $-1+x, y, z$; ⁱⁱ $1+x, y, z$.

nm 和 573 nm。其中 448.5 nm 处的发射峰较尼古丁在水溶液中的最大发射峰(420 nm)^[20]有所红移,可能因为吡啶环作为电子的受体,当吡啶环上的 N 原子与镉离子配位形成配合物后,进一步增强了电子的推-拉效应,因而发生红移^[4]。同时,配合物在最大发射波长 573 nm 处出现一弱的发射峰。通过实验可以看出,配合物具有较好的荧光性质,可以作为潜在的荧光光学材料。

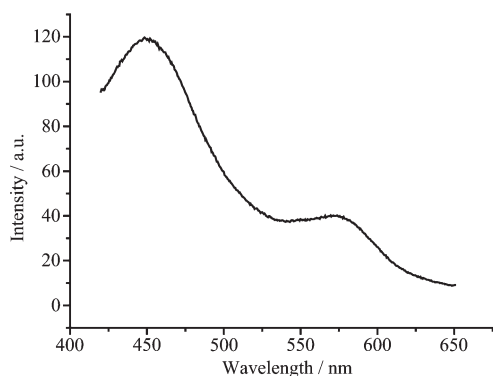


图 5 配合物室温下固态荧光发射光谱图

Fig.5 Fluorescent emission spectra of the title complex

参考文献:

- [1] Prodi L, Bolletta F, Montalti M, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**,**205**:59-83
- [2] Jin X H, Sun J K, Cai L X, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**: 2667-2669
- [3] Papatriantafyllopoulou C, Kostakis G E, Raptopoulou C P, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**,**362**:2361-2370
- [4] Xu Z, Yoon J, Spring D R. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**,**39**:1996-2006
- [5] Wang Y T, Tang G M, Qiang Z W. *Polyhedron*, **2007**,**26**: 4542-4550
- [6] Mu Y, Song Y, Wang C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**365**: 67-176
- [7] Safin D A, Klein A, Babashkina M G, et al. *Polyhedron*, **2009**,**28**:1504-1510
- [8] Wang Y, Bredenkotter B, Rieger B, et al. *Dalton Trans.*, **2007**:689-696
- [9] Peng X, Xu Y, Sun S. *Org. Biomol. Chem.*, **2007**,**5**:226-228
- [10] GENG Xiao-Hong(耿晓红), KONG Li-Chun(孔黎春), FENG Yun-Long(冯云龙). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(12):2169-2174
- [11] LI Jing(李静), JI Chang-Chun(季长春), WANG Zuo-Wei(王作为), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(12):2083-2089
- [12] Stanley N, Muthiah P T, Luger P. et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**,**8**:1056-1059
- [13] XU Zhan-Lin(徐占林), MA Xiao-Yuan(马晓媛), LIU Yang(刘洋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(11):2117-2120
- [14] Viverosa M P, Marcoa E M, File S E. *Neuroscience and Biobehavioral Reviews*, **2006**,**30**:1161-1181
- [15] Balakumar P, Kaur J. *Pharmacological Research*, **2009**,**60**: 361-368
- [16] Poltavski D V, Petros T. *Physiology & Behavior*, **2005**,**83**: 833-843
- [17] Yildiz D. *Toxicon*, **2004**,**43**:619-632
- [18] Eltayeb N E, Teoha S G, Kusurini et al. *Spectrochimica Acta Part A*, **2010**,**75**:453-457
- [19] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [20] John N, George V. *Monatshefte Für Chemie*, **1984**(115):437-443