

二维配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{btmb})(1,4\text{-bdc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]\}_n$ 的合成、结构和荧光性质

徐 虹, 张宇虹, 谢少培, 常玉珊

(郑州大学 化学系 河南 郑州 450001)

摘要: 将联苯二苄基并三氮唑(btmb)和对苯二甲酸(1,4-bdc)与 CdSO_4 进行混配,得到了二维网状配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{btmb})(1,4\text{-bdc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]\}_n$. X 射线单晶衍射分析表明,该化合物为蜂窝状的二维(6,3)网状聚合物结构,每个 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子作为三连接节点,通过 1 个联苯二苄基并三氮唑和 2 个对苯二甲酸根离子桥联而成.测定了该配位聚合物及配体(btmb)在 DMF 溶液中的荧光性能.

关键词: 联苯; 三氮唑; 配合物; 晶体结构; 荧光

中图分类号: O 641.4

文献标识码: A

文章编号: 1671-6841(2010)02-0104-03

0 引言

近年来,含有杂环类的刚性或半刚性类配体已被广泛用于配位聚合物的合成,这类配体因同时含有 N 原子和 O 原子作为配位原子,以其作为桥联接体与金属离子配位可以产生多种配位模式,从而形成结构丰富的金属配合物并展示出多样的潜在性能^[1]. 本文选择半刚性的联苯二苄基并三氮唑(btmb)为配体,同时将 对苯二甲酸(1,4-bdc)作为辅助配体与 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子进行混配,得到了一个新的二维网状配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{btmb})(1,4\text{-bdc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]\}_n$.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析采用意大利 MOD 1106 元素分析仪进行测定;红外光谱采用 Nicolet NEXUS 470-FTIR 光谱仪,用 KBr 压片法对配合物在 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 内摄谱;晶体结构采用 Rigaku RAXIS-IV 型面探仪进行测定. 联苯二苄基并三氮唑由 1,4-联苯二苄氯与苯并三氮唑通过 $\text{S}_\text{N}2$ 反应制得^[2],所用试剂纯度均为分析纯.

1.2 配合物的合成

称取 3.14 mg (0.01 mmol) 配体和 1.66 mg (0.01 mmol) 辅助配体,同时溶于 4 mL 甲醇中. 称取 $\text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 5.14 mg (0.02 mmol) 并用 4 mL 水溶解,将 CdSO_4 溶液逐滴滴入上述配体的混合溶液中,之后再逐滴加入 0.5 mol/L NaOH 水溶液 0.2 mL,边滴加边搅拌. 滤去少量沉淀后室温放置 2 d,得到无色单晶,产率约 50%. IR(cm^{-1} , KBr)数据为: 3 422 s, 1 655 m, 1 565 s, 1 439 m, 1 393 s, 1 281 m, 1 215 m, 1 133 s, 1 013 m, 754 m, 672 m;元素分析测定值(%)为:C, 52.4;H, 3.96;N, 10.47,按 $\text{C}_{35} \text{H}_{32} \text{N}_6 \text{O}_{10} \text{Cd}$ 计算的理论值(%)为:C, 52.0;H, 3.99;N, 10.39.

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.20 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm}$ 的标题配合物单晶,在带有石墨单色器 Rigaku RAXIS-IV 型面探仪上,采用经单色化的 $\text{Mo-K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,07 \text{ nm}$) 进行 X 射线测量. 各衍射数据在 $293(2) \text{ K}$ 下,以 $\omega-2\theta$ 扫描方式,于 $\theta=2.092\,5^\circ \sim 27.872\,4^\circ$ 范围内收集到 6 434 个衍射点,其中可观察的衍射点是 5 135

收稿日期: 2009-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目,编号:10830412;河南省教育厅自然科学基金项目,编号:2010A150025.

作者简介: 徐虹(1965-),女,副教授,主要从事功能配位化学研究. E-mail: xuhong@zzu.edu.cn.

个. 晶体结构采用直接法解出, 并且用傅立叶技术扩展, 按各向异性进行修正. 最后采用全矩阵最小二乘法, 依据可观察的衍射数据和可变参数进行校正, 最终偏离因子 $R=0.0590$, $wR=0.1149$. 所有的计算均使用程序 SHELX-97^[3]. X 射线单晶衍射表明, 该化合物为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶胞参数: $a=1.9709(4)$ nm, $b=0.62469(12)$ nm, $c=2.1639(4)$ nm, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90.30(3)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=2.6642(9)$ nm³, $Z=4$, $D_c=3.110$ g·cm⁻³, $F(000)=2240$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

X 射线单晶衍射表明, 标题配合物中的每个金属节点 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子处于七配位环境中, 即 1 个联苯二苄苯并三氮唑上的 1 个氮原子(N1)、2 个对苯二甲酸根上的 4 个氧原子(O1, O2, O3A, O4A)、1 个水分子上的氧原子(O5) 以及 1 个甲醇分子上的氧原子(O6) 参与配位(图 1). 其中, 联苯二苄苯并三氮唑与甲醇分子处于轴向位置, 其夹角 $\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{O}(6)$ 为 170.5° ; 2 个对苯二甲酸根处于对位, 其夹角 $\text{O}(2)-\text{Cd}(1)-\text{O}(4)A$ 为 167.9° . 5 个以 $\text{Cd}(\text{II})$ 为节点的内角 $\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{O}(1)$, $\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{O}(2)$, $\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{O}(3)A$, $\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{O}(4)A$, $\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{O}(5)$ 分别为 102.7° , 92.3° , 97.06° , 88.2° , 85.1° . O1, O2, O3A, O4A, Cd1 基本处于同一平面上, 其平均偏差为 0.00314 nm; O1, O2, O5, Cd1 也基本处于同一平面上, 其平均偏差为 0.00776 nm; 面 $\text{O}1-\text{O}2-\text{O}3A-\text{O}4A-\text{Cd}1$ 和面 $\text{O}1-\text{O}2-\text{O}5-\text{Cd}1$ 之间的夹角为 2.8° . $\text{Cd}(1)-\text{N}(1)$, $\text{Cd}(1)-\text{O}(1)$, $\text{Cd}(1)-\text{O}(2)$, $\text{Cd}(1)-\text{O}(3)A$, $\text{Cd}(1)-\text{O}(4)A$, $\text{Cd}(1)-\text{O}(5)$, $\text{Cd}(1)-\text{O}(6)$ 键的键长分别为 0.2390 nm, 0.2453 nm, 0.2432 nm, 0.2432 nm, 0.2429 nm, 0.2431 nm 和 0.2402 nm, 与已报道 $\text{Cd}(\text{II})$ 配合物^[4-5]的键长相近.

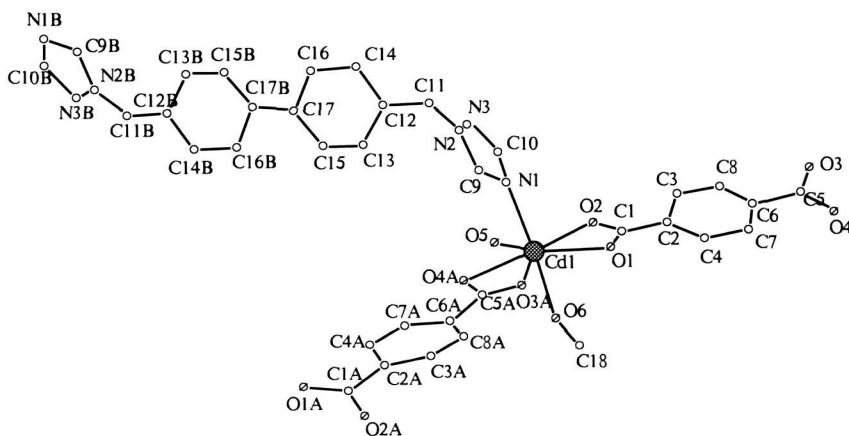


图 1 标题配合物的结构单元

Fig. 1 The structural unit of the title complex

配合物中每个 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子都是等价的, 并处于同一平面. 每个 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子作为三连接节点, 通过 1 个联苯二苄苯并三氮唑和 2 个对苯二甲酸根离子桥联成扭曲的、蜂窝状的二维 (6,3) 网状结构, 沿 bc 平面展开(图 2). 在这个六边形网状结构中, 由对苯二甲酸构成的 4 条边的边长均为 1.0137 nm, 由联苯二苄苯并三氮唑构成的 2 条边的边长均为 1.7861 nm, 这些二维网状结构通过分子间弱作用力堆积成层状的三维结构.

2.2 配合物的荧光性质

联苯基衍生物由于其有效的共轭体系而常常显示出较强的荧光性能, 因此测试了标题化合物以及其配体联苯二苄苯并三氮唑在 DMF 溶液中的荧光光谱. 激发狭缝和发射狭缝均为 10 nm, 响应时间为 1 s, 激发波长均为 270 nm. 图 3 为标题化合物和配体在 DMF 溶液中的发射光谱测定结果. 由图可见, 标题化合物以及配体的发射光谱均出现在 320 nm 附近, 可归属为由配体内部的电荷转移(LLCT)而产生, 同时还说明了辅助配体并未对标题化合物的荧光性能产生影响. 此外, 由图 3 还可以看出, 标题化合物表现出更强的荧光发射性能, 这是由于联苯二苄苯并三氮唑和 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子配位后形成的网状结构稳定了配体的构象, 因而减少了配体的非辐射跃迁, 从而提高了发射强度. 这种因形成稳定的结构框架而提高配体发光强度的现象在其

他 Cd(II) 的多吡啶配位聚合物中也曾被观察到^[6-7].

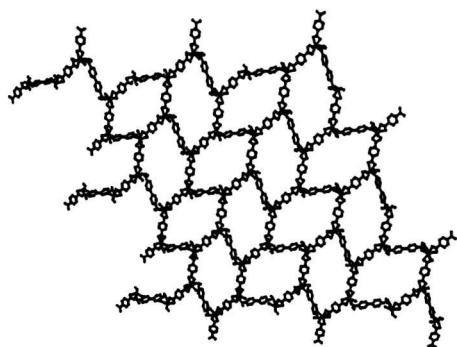


图2 标题配合物的二维网状结构

Fig. 2 The 2-D networks of the title complex

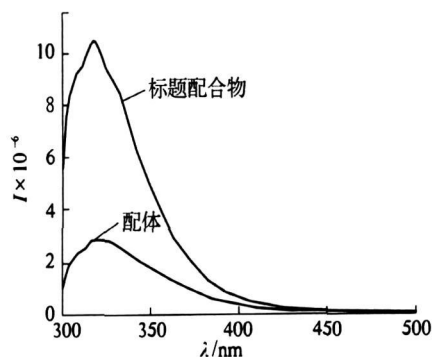


图3 标题配合物和配体的荧光性质

Fig. 3 The fluorescence properties of the title complex and the pure ligand

参考文献:

- [1] Su Chengyong, Cai Yunpeng, Chen Chunlong, et al. Ligand-directed molecular architectures: self-assembly of two-dimensional rectangular metallacycles and three-dimensional trigonal or tetragonal prisms[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(28): 8595-8613.
- [2] Dobrzańska L, Lloyd G O, Jacobs T, et al. Construction of one- and two-dimensional coordination polymers using ditopic imidazole ligands [J]. J Mol Struct, 2006, 796(1/2/3): 107-113.
- [3] Sheldrick G M. SHELXL-97, Programs for Crystal Structure Determination [CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [4] Sun Mei, Wang Peng, Zhou Hongping, et al. 1D chain Cd(II) and Co(II) coordination polymers: synthesis, crystal structures and luminescence properties [J]. J Mol Struct, 2008, 873(1/2/3): 73-78.
- [5] Cordes D B, Bailey A S, Caradoc-Davies P L, et al. Flexible ligands and structural diversity: isomerism in Cd(NO₃)₂ coordination polymers[J]. Inorg Chem, 2005, 44(7): 2544-2552.
- [6] Zhang Jing, Xie Yongrong, Ye Qing, et al. Blue to red fluorescent emission tuning of a cadmium coordination polymer by conjugated ligands [J]. Eur J Inorg Chem, 2003(14): 2572-2577.
- [7] Han Lei, Hong Maochun, Wang Ruihu, et al. A novel nonlinear optically active tubular coordination network based on two distinct homo-chiral helices [J]. Chem Commun, 2003(20): 2580-2581.

Synthesis, Crystal and Fluorescence Property of 2-D Coordination Polymer $\{[\text{Cd}(\text{btmb})(1,4\text{-bdc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]\}_n$

XU Hong, ZHANG Yu-hong, XIE Shao-pei, CHANG Yu-shan
(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A new 2-D coordination polymer $\{[\text{Cd}(\text{btmb})(1,4\text{-bdc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]\}_n$ is synthesized by the reaction of 4,4'-bis(benzotriazole-1-ylmethyl)biphenyl (btmb) and terephthalate (1,4-bdc) with $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. X-ray diffraction technique reveals that the Cd^{2+} centres act as three-connected nodes and a 2-D(6,3) distorted honeycomb coordination network is formed. The fluorescence properties of the title complex and the pure ligand btmb are determined in DMF solution.

Key words: biphenyl; 1,2,4-triazole; coordination polymer; crystal structure; fluorescence