

氢键和 $\pi - \pi$ 堆积构筑的二维超分子配合物 [Cd(phen)₃] (H₂abtc) · 0.5(H₄abtc) · CH₃OH 的结构与荧光光谱

路璐^{1,2}, 王军^{1,2}, 谢斌^{1,2}

(1. 四川理工学院功能材料研究所, 四川 自贡 643000; 2. 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:利用 3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸、邻菲罗啉与醋酸镉反应得到了一种新型超分子配合物 [Cd(phen)₃] (H₂abtc) · 0.5(H₄abtc) · CH₃OH (1) (phen = 邻菲罗啉, H₄abtc = 3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸), 并通过 X-射线单晶衍射分析、元素分析和荧光光谱对它进行了表征。结果表明, 配合物 1 的镉原子与三个邻菲罗啉的六个 N 配位构成一个扭曲的八面体结构, 配体 3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸未参与配位。分子间通过氢键构成了 1D 的 Z 字链结构, 而 1D 链之间通过 O-H...O 和 C-H...O 形成 2D 的网络结构。

关键词: 3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸; 晶体结构; 氢键; 荧光光谱

中图分类号: O614.121; O625.621

文献标识码: A

近年来, 利用分子间超分子作用力构建配位化合物已引起人们极大的研究兴趣, 配位化合物中的氢键和 $\pi - \pi$ 堆积等分子间弱作用力是构筑超分子配合物的重要因素, 尤其是氢键。分子间通过氢键的相互作用, 可使低维单元之间相互连结, 得到一维、二维或三维的超分子建筑。此外, 氢键在某些配合物间电子转移反应立体选择性中起到识别作用, 使得氢键组装的超分子配合物在催化、磁性、半导体、超导体材料、非线性光学材料等领域具有广泛的应用前景^[1-8]。一方面多元芳香羧酸由于含有多个羧基的配位平面可以发生旋转, 取向灵活, 而且其固有的氢键给/受体易于形成分子内和分子间氢键; 另一方面, 邻菲罗啉存在分子内共轭大 π 键, 具有良好的分子内电子传递和能量传递性质, 能与多种金属离子形成稳定的配合物, 加之邻菲罗啉环间具有潜在的芳环堆积作用, 易于构筑各类功能超分子体系^[9-13]。

利用 3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸与过渡金属盐借助配位键、氢键及 $\pi - \pi$ 堆积作用成功地构筑了系列新颖超分子配合物^[14-18]。本文利用 3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸、邻菲罗啉与醋酸镉反应, 合成了一个新型的超分子配合物 [Cd(phen)₃] (H₂abtc) · 0.5(H₄abtc) ·

CH₃OH。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

用 Perkin - Elmer 2400 元素分析仪测定配合物的 C、H、N 含量, 用 BRUKER SMART APEX CCD 面探单晶衍射仪测定单晶结构, 用 FL - 2T2 (SPEX, USA) 光谱仪测得配合物的荧光光谱(室温下)。

Cd(Ac)₂ · 2H₂O、邻菲罗啉、醋酸、乙醇及其它试剂均为分析纯。所有试剂使用前未进一步纯化。

1.2 配合物 [Cd(phen)₃] (H₂abtc) · 0.5(H₄abtc) · CH₃OH (1) 的合成

将 0.072 g 3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸 (0.2 mmol)^[14] 溶于 20 mL 水和乙醇混合液 (1:1) 中, 将溶液移至 50 mL 的三颈烧瓶中加热搅拌回流, 加入 0.053 g 醋酸镉 (0.2 mmol) 和 0.038 g 邻菲罗啉 (0.2 mmol) 继续加热搅拌回流 30 min, 然后用醋酸调节溶液的 pH 为 4.0。将溶液放置 5 周后出现红色片状晶体, 产率 79%。元素分析理论值 (%): C 61.88, H 3.51, N 10.78; 测定值: C 60.74, H 3.38, N 9.88。

收稿日期: 2011-07-04

基金项目: 四川理工学院科研基金项目 (2009xjkl003; 2010XJKYL005)

作者简介: 路璐 (1980-), 女, 山西长治人, 讲师, 硕士, 主要从事功能材料方面的研究, (E-mail) lulu2004770@yahoo.com.cn

2 结果分析

2.1 晶体结构

2.1.1 配合物 1 晶体结构的测定

取大小为 $0.23 \times 0.16 \times 0.07$ mm 的晶体置于 R - RAXIS 面探衍射仪上,用经过石墨单色器单色化的 Mo - Ka 作为入射辐射 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$),在 $2.33^\circ \leq \theta \leq 28.35^\circ$ 范围内收集到 13 375 个衍射数据,经最小二乘法修正确定晶胞参数。晶体结构由直接法解出,全部非氢原子由差值 Fourier 合成及差值电子密度函数修正得到。从差值电子密度函数结合几何分析得全部 H 原子坐标。全部非 H 原子坐标,各向异性热参数及 H 原子坐标,各向同性参数都经全矩阵最小二乘法修正至收敛。所有计算结果均用 SHELXTL97 程序完成,结构用半经验法校正。

2.1.2 配合物 1^[17] 晶体的结构

配合物 1 分子结构如图 1 所示,晶体数据见表 1 和表 2,单晶 X 射线分析表明 1 为单斜晶系,空间群为 P - 1。在 1 晶体的单元包含两部分:一部分为金属镉离子与邻菲罗啉构成的配位阳离子 $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$,另外一部分为配体 3, 3', 4, 4' - 偶氮苯四甲酸和溶剂甲醇分子。

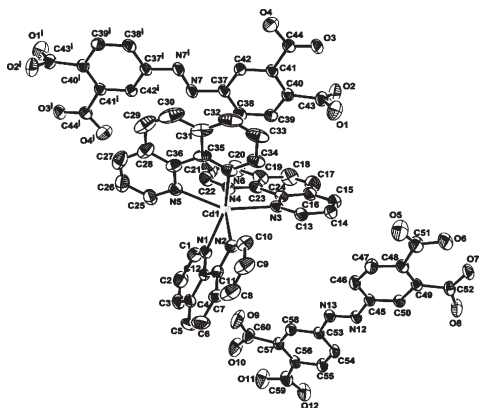


图 1 配合物 1 的分子结构图

配位阳离子 $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ 是由一个镉离子与 3 个邻菲罗啉的六个 N 构成一个扭曲的八面体结构,每个邻菲罗啉分子近似互相垂直。在这个阳离子中 N1、N3、N5 和 N6 原子构成一个近似平面,处在八面体的赤道位置,而 N2 和 N4 位于八面体的轴向位置(图 1)。在配合物 1 中配体 3, 3', 4, 4' - 偶氮苯四甲酸没有与金属镉配位,在配位阳离子 $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ 周围有两个 3, 3', 4, 4' - 偶氮苯四甲酸结构,其中一个为 3, 3', 4, 4' - 偶氮苯四甲酸负二离子,失去两个苯环的 3 位和 4' 位羧基的两个氢离子与配位阳离子保持电荷守恒,由于氢键的存在使得配体分子发生了部分扭曲。另外一个为 3, 3', 4, 4' - 偶氮苯四甲酸分子在同一平面内,这样有利于通过氢键或 $\pi - \pi$ 堆积有利于形成高维结构。同样,在配合物 1 溶剂甲醇分子也没有与金属镉配位。

表 1 配合物 1 的晶体参数数据

Mr	1220.43
Crystal system	Triclinic
Space group	P - 1
Crystal color	Red
a (Å)	13.6902(9)
b (Å)	13.7659(9)
c (Å)	16.9518(11)
α (°)	79.022(1)
β (°)	73.492(1)
γ (°)	64.439(1)
$V/\text{Å}^3$	2754.7(3)
μ (mm ⁻¹)	0.47
Z	2
D_x (Mg/m ³)	1.471
$F(000)$	1244
θ (°)	2.33 - 28.35
Reflections collected	13375
Unique	9633
R (int)	0.021
$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0420
$wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.1114
$R1$ (all data)	0.0674
$wR2$ (all data)	0.1284
T (K)	293(2)

表 2 配合物 1 的部分主要键长(Å)和键角(°)

Cd1 - N1	2.352(2)	N6 - Cd1 - N2	94.56(8)	N3 - Cd1 - N5	152.96(8)
Cd1 - N2	2.346(2)	N6 - Cd1 - N4	105.05(8)	C1 - N1 - Cd1	125.3(2)
Cd1 - N3	2.355(2)	N2 - Cd1 - N4	157.06(9)	C12 - N1 - Cd1	114.5(2)
Cd1 - N4	2.346(2)	N6 - Cd1 - N1	155.78(10)	C10 - N2 - Cd1	125.7(2)
Cd1 - N5	2.366(3)	N2 - Cd1 - N1	71.54(9)	C11 - N2 - Cd1	115.1(2)
Cd1 - N6	2.328(2)	N4 - Cd1 - N1	93.46(9)	C13 - N3 - Cd1	125.9(2)
C1 - N1	1.325(4)	N6 - Cd1 - N3	93.21(8)	C24 - N3 - Cd1	115.57(18)
C12 - N1	1.352(4)	N2 - Cd1 - N3	95.99(8)	C22 - N4 - Cd1	126.5(2)
C10 - N2	1.322(4)	N4 - Cd1 - N3	71.52(8)	C23 - N4 - Cd1	115.31(18)
C11 - N2	1.355(4)	N1 - Cd1 - N3	107.60(8)	C25 - N5 - Cd1	126.8(2)
C13 - N3	1.334(4)	N6 - Cd1 - N5	71.53(9)	C36 - N5 - Cd1	114.8(2)
C24 - N3	1.353(3)	N2 - Cd1 - N5	107.11(8)	C34 - N6 - Cd1	125.0(2)
N12 - N13	1.243(3)	N4 - Cd1 - N5	90.57(9)	C35 - N6 - Cd1	115.91(19)
N7 - N7i	1.235(5)	N1 - Cd1 - N5	93.19(8)	N3 - Cd1 - N5	152.96(8)

注:配合物 1 对称代码:(i) $1-x, -y, 1-z$ 。

非常有趣的是,在配合物 1 中 3, 3', 4, 4' - 偶氮苯四甲酸没有参与配位,因此结构单元 3, 3', 4, 4' - 偶氮苯四甲酸之间通过 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 的连接使得相邻的分子构成一个 1D 的 Z 字链状结构(图 2),这些氢键的键长和键角数据见表 3。

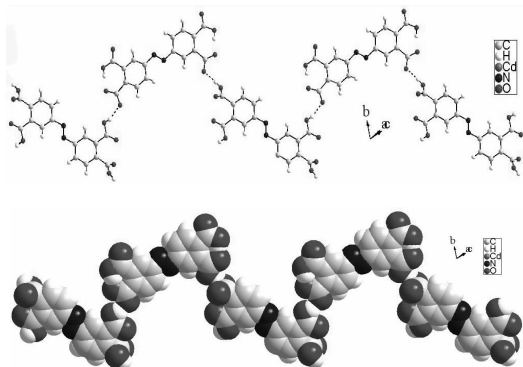


图 2 配体分子间的 1D Z 字链状结构图

表 3 配合物 1 的部分主要氢键键长 (\AA)

D - H \cdots A	D - H	H \cdots A	D \cdots A	\angle DHA
O13 - H13A \cdots O9 ⁱ	0.85	2.080	2.931(7)	179.4
O10 - H10A \cdots O11	0.82	1.710	2.371(5)	136.6
O6 - H6A \cdots O7	0.82	1.580	2.395(4)	176.1
O4 - H4 \cdots O12 ⁱⁱ	0.82	1.830	2.552(5)	146.0
O2 - H2A \cdots O8 ⁱⁱⁱ	0.82	1.730	2.530(5)	163.8

注:配合物 1 氢键对称代码:(i) $x, y, -1+z$; (ii) $x, -1+y, -1+z$; (iii) $-x, 2-y, 1-z$ 。

同样, $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ 中的 phen 环与 3, 3', 4, 4' - 偶氮苯四甲酸二负离子通过 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 的连接构成一个 1D 的链状结构(图 3),这些氢键的距离($\text{C}\cdots\text{O}$)分别为 3.164 和 3.505 (\AA),这类氢键比氮、氧原子形成的氢键较弱,氢原子明显接近给体碳原子,属于较弱氢键^[18-20]。

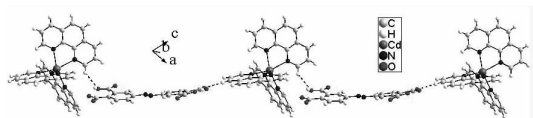


图 3 配阳离子与配体形成的 1D 链状结构图

另外由于配位阳离子 $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ 含有 3 个邻菲啉环,每个阳离子中的 phen 环分别和另外别的阳离子中的 phen 环相互平行形成 $\pi-\pi$ 堆积(图 4)。两个 phen 环平面的垂直距离为 3.510 (\AA)。

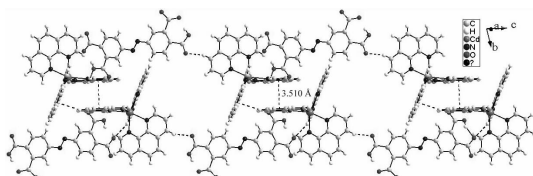


图 4 配阳离子间 $\pi-\pi$ 堆积图

配合物 1 中由配位阳离子 $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ 与 3, 3',

4, 4' - 偶氮苯四甲酸分子及其负二离子构成不同的 1D 的链状结构。这些 1D 的链状结构又通过不同的氢键(如: $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$)以及 $\pi-\pi$ 堆积构成了一个 2D 网状结构(图 5)。

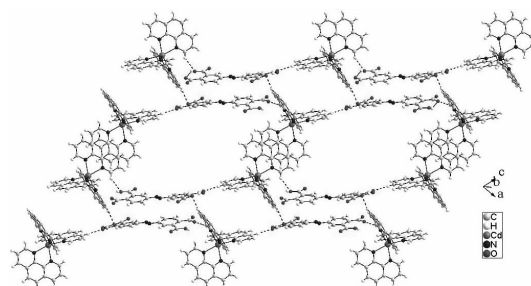


图 5 配合物 1 的 2D 网络结构图

2.2 配合物 1 的荧光光谱表征

配合物 1 的荧光光谱图如图 6 所示。在配合物 1 中由于配体 H_4abtc 没有参与配位,因此,配合物 1 的荧光光谱图(图 6a)和 H_4abtc 的荧光光谱(图 6b)^[14] 激发峰和发射峰位置基本相同。都在 240 nm 的波长下激发时,在 390nm 处表现出荧光发射峰。这是由配体 H_4abtc 的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁引起的。

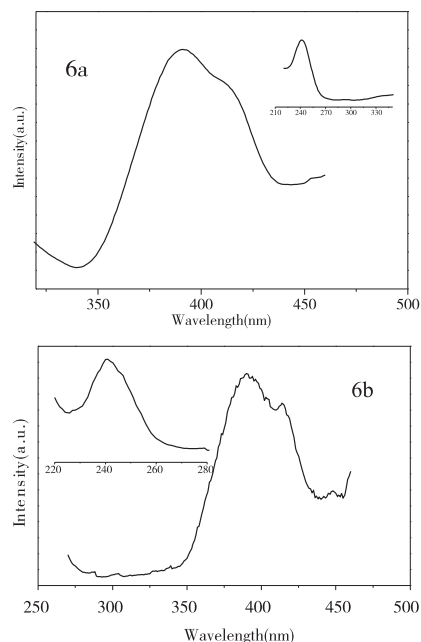


图 6 配合物 1 的荧光光谱

3 结论

近年来,以有机配体为构筑块组装新型的金属-有机超分子配合物已成为当今化学、材料和生物学等领域的前沿研究主流和热点课题。本文通过常温水溶液法,利用 3, 3', 4, 4' - 偶氮苯四甲酸、邻菲啉与醋酸铜自组装得到了一种新型发光超分子配合物,并通过 X-射线单晶衍射分析和荧光光谱等进行了结构和性质表征,为合成目标超分子材料提供有效理论依据。

参考文献:

- [1] 杜巧云,韩民乐,辛凌云.超分子化合物 $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ 的热合成及晶体结构[J].化学研究,2005,16(3):20-23.
- [2] 梁福沛,陈自卢,胡瑞祥.超分子化合物 $[\text{M}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (4,4'\text{-bipy})_2 \cdot (3,5\text{-diaba})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$)的合成及晶体结构[J].化学学报,2000,11(4):369-372.
- [3] Zaman M B, Smith M D, Curtin D M, et al. New Cd(II), Co(II), and Cu(II) containing coordination polymers synthesized by using the rigid ligand 1,2-Bis(3-pyridyl) ethyne(3,3'-DPA)[J]. Inorg. Chem., 2002, 41(19):4895-4903.
- [4] Brian M, Zaworotko M J. From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids[J]. Chem. Rev., 2001, 101(6):1629-1658
- [5] 李东升,王尧宇,刘萍,等.新型一维梯状双链配位聚合物 $\{[\text{Cu}(\text{malate})(2,2'\text{-bipy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ 的合成、晶体结构与表征[J].化学学报,2005,63(6):550-554.
- [6] 付峰,余红斌,董金亮,等.基于氢键和一堆积作用组装的新型超分子配合 $[\text{Cu}_2(\text{Hhbd})_2(\text{mphen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J].延安大学学报,2006,25(2):72-75.
- [7] 王妮,张鹏,高利峰,等.三维氢键型超分子配合物 $[\text{Cu}(\text{Hdpm})_2] \cdot \text{H}_4\text{dsa}$ 的合成与晶体结构[J].延安大学学报,2009,28(3):56-59.
- [8] 王润雪,齐艳娟,苑晓冬,等.通过氢键构筑的混合配体3D超分子及电化学性质[J].分子科学学报,2011,27(1):29-33.
- [9] Huang F, Nagvekar D S, Sllobodnick C, et al. A supramolecular triarm star polymer from a homotripic tris(crown ether) host and a complementary monotopic paraquat-terminated polystyrene guest by a supramolecular coupling method[J]. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127(2):484-485.
- [10] Shivaiah V, Das S K. Inclusion of a Cu^{2+} Ion by a large-cavity crown ether dibenzo-24-crown-8 through supramolecular interactions [J]. Inorg. Chem., 2005, 44(21):7313-7315.
- [11] Fiedler D, Leung D H, Bergman R G. Selective molecular recognition, C-H bond activation and catalysis in nanoscale reaction vessels[J]. Acc. Chem. Res., 2005, 38(4):349-358.
- [12] Oh M, Carpen G B, Swei D A. Supramolecular metal-organometallic coordination networks based on quinonoid complexes[J]. Acc. Chem. Res., 2004, 37(1):1-11.
- [13] Versteegen R M, Van Beek D, Sijbesma R P, et al. Dendrimer-based transient supramolecular networks [J]. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127(40):13862-13868.
- [14] 王军,谢斌,何锡阳,等.3,3',4,4'-偶氮苯四甲酸配合物的合成、结构与表征[J].四川理工学院学报:自然科学版,2010,23(5):572-575.
- [15] Bai J W, Wang J, Hou Y, Zhao B Z, et al. μ -4,4'-Diazenediyl diphthalato- $\kappa^2\text{O}^2$: O^{2-} -bis [penta-aquamanganese(II)] tetrahydrate [J]. Acta Cryst. E, 2008, E64, m3-m4.
- [16] Lu L, Wang J, Bai J W, et al. Synthesis, characterization and crystal structure of a 2D Cd(II) complex with a 4,4'-diazenediyl diphthalic acid ligand [J]. Cryst. Res. Technol., 2008, 43(12):1327-1330.
- [17] Wang J, Lu L, Wu W P, et al. Tris(1,10-phenanthroline) cadmium 3,3'-dicarboxy-4,4'-diazenediyl dibenzoate-4,4'-diazenediyl diphthalic acid-methanol(1/0.5/1)[J]. Acta Cryst. E, 2011, E67: m867-m868.
- [18] Min D, Yoon S S, Lee S W, et al. A three-dimensional cobalt(II)-coordination polymer based on 3,5-pyridinedicarboxylate[J]. Inorg. Chem. Commun., 2001, 4(6):297-300.
- [19] Gautam R D. The C-H...O hydrogen bond: structural implications and supramolecular design[J]. Acc. Chem. Res., 1996, 29(9):441-449.
- [20] 陈小明,蔡继文.单晶结构分析原理与实践[M].北京:科学出版社,2007.

Crystal Structure and Fluorescence Spectrum of a Novel 2D Supramolecular Complex $[\text{Cd}(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{abtc}) \cdot 0.5(\text{H}_4\text{abtc}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ via Hydrogen Bonding and π - π Stacking Interactions

LU Lu^{1,2}, WANG Jun^{1,2}, XIE Bin^{1,2}

(1. Institute of Functional Materials, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: A novel supramolecular complex $[\text{Cd}(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{abtc}) \cdot 0.5(\text{H}_4\text{abtc}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (1) ($\text{phen} = 1, 10$ -phenanthroline hydrate, $\text{H}_4\text{abtc} = 3, 3', 4, 4'$ -azobenzenetetracarboxylic acid) has been synthesized in situ reaction of 3,3',4,4'-azobenzenetetracarboxylic acid and 1,10-phenanthroline hydrate with a Cd(II) salt and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction and fluorescence spectrum. In the complex, the Cd atoms take six-coordinated with six N atoms from three phen forming distorted octahedral geometry. Interestingly, the structure of the complex 1 exhibits interesting one-dimensional Z chain networks and two-dimensional networks were formed by hydrogen bonds (O-H...O and C-H...O).

Key words: 3,3',4,4'-diazenediyl diphthalic acid; crystal structure; hydrogen bonds; fluorescence spectrum