



硫氰酸桥接的二维镉(II)-镍(II)杂核聚合物复合物的合成、晶体结构及发光性能

白岩、高辉、党东斌*、商伟丽、潘晓静

河南大学化学与化工学院分子与晶体工程研究所, 中国开封 475004

文章信息

文章历程: 2009年4月25日收到 2009年6月13日修订后收到 2009年6月14日接受 2009年6月21日在线发布

关键词: 异核配合物 硫氰酸桥接 晶体结构 发光性质

摘要

通过在乙醇溶液中以1:3:1:0.1的摩尔比反应 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 KSCN 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和乙二胺(en), 获得了异核配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{Ni}(\text{en})(\text{NCS})_2(\text{EtOH})]_2 \cdot 1$ (en = 乙二胺)。该复合物通过红外光谱、电子光谱及单晶X射线衍射分析进行表征。晶体结构分析表明, 所述复合物属于三斜晶系空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数为 $a = 8.922(3) \text{ \AA}$, $b = 9.860(3) \text{ \AA}$, $c = 10.333(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 113.116(6)^\circ$, $\beta = 106.550(6)^\circ$, $\gamma = 101.622(4)^\circ$, 晶体体积 $V = 749.0(5) \text{ \AA}^3$ 。Cd(II)和Ni(II)中心通过双 μ -1,3-硫氰酸盐桥连形成二维网络, 该网络包含三种类型的16元 $[\text{Cd}_2\text{Ni}_2(\mu\text{-}1,3\text{-SCN})_4]$ 大环。每个Cd(II)中心通过六个 μ -1,3-SCN⁻桥连六个Ni(II)中心, 每个Ni(II)中心通过三个 μ -1,3-SCN⁻桥连三个Cd(II)中心。1的发光性质于

© 2009 年 Elsevier B.V. 版权所有。

1. 介绍

在过去的十年中, 异核配位聚合物因其有趣的网络拓扑结构以及独特的电学、磁学、催化和光学性质, 在配位化学和材料科学领域引起了极大的关注[1–4]。在配位聚合物的设计和自组装中, 关键因素是合理选择桥联配体, 将金属离子组装成所需的框架结构[5]。线性三原子拟卤素 SCN^- 是最佳桥联配体之一, 它可以同时与不同的金属中心形成配位键[6]。大量研究致力于硫氰酸盐桥联配位聚合物的设计[7]。在这些结构中, 硫氰酸根离子必须作为刚性桥联配体, 通过1,1- μ -SCN⁻、1,1- μ -NCS⁻或1,3- μ -SCN⁻构型连接一对金属中心, 以满足金属离子的配位数要求。与同核硫氰酸盐配位聚合物相比[8],

并获得具有新型堆积结构和有趣光学性质的配合物[11]。作为我们在配位聚合物组装与性质研究工作的延续[12], 本文报道了新型杂核1,3-硫氰酸盐桥联配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{Ni}(\text{en})(\text{NCS})_2(\text{EtOH})]_2 \cdot 1$ 的合成、晶体结构及发光性质。

2. 实验

2.1. 材料和物理测量

所有化学品均为分析纯, 使用前未进行进一步纯化。元素分析(C、H和N)在Perkin-Elmer 240C分析仪上进行。红外光谱在KBr片中用Nicolet 170 SXFT-IR分光光度计在4000–400 cm^{-1} 范围内记录。紫外-可见光谱用HITACHI U-4100分光光度计测定, 发光光谱在Hitachi F-7000荧光分光光度计上测得。

2.2. 目标配合物的制备

将40 mL乙醇溶液中的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.31 g, 1 mmol)、 KSCN (0.29 g, 3 mmol)和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.29 g, 1 mmol)混合。然后将滤液加入0.1 mmol无水乙二胺中, 并搅拌0.5小时。将蓝色溶液放置在室温下缓慢蒸发, 得到适用于X射线结构测定的蓝色块状晶体。产率:

我们目前关注的是含有阴离子 SCN^- 配体和 d^{10} 金属离子Cd(II)的异金属硫氰酸配合物的构建, 预计这一策略将影响晶体结构

* Corresponding author. Tel.: +86 378 3881589; fax: +86 378 3881589.
E-mail address: dangdb@henu.edu.cn (D. Dang).

72%。分析计算，基于 $C_{14}H_{28}CdN_{10}Ni_2O_2S_6$ (%)：C 21.27, H 3.57, N 17.72。实测：C 21.21, H 3.61, N 17.70。

2.3. 晶体学研究

选择了尺寸为 $0.25 \times 0.22 \times 0.20 \text{ mm}^3$ 的合适样品进行晶体学研究，然后将其安装在 Bruker APEX II CCD 衍射仪上，使用 x 和 u 扫描模式，范围为 $2.40^\circ < h < 25.50^\circ$ 。所有衍射测量均在室温下使用石墨单色化的 MoK α 辐射 ($k = 0.71073 \text{ \AA}$) 进行。共测量了 4035 个衍射点 (其中 2318 个独立点, $R_{\text{int}} = 0.0145$)。结构通过直接方法求解，并使用 SHELXL-97 程序 [13] 在 F^2 上进行全矩阵最小二乘精修。所有非氢原子均进行了各向异性热因子精修。氢原子则放置在计算位置。结构求解和精修基于 1863 个信号强度 $I > \geq 2\sigma(I)$ 的独立衍射点。空间群、晶格参数及其他相关信息列于表 1。部分键长和键角列于表 2。

3. 结果与讨论

3.1. 红外光谱

1号化合物的红外光谱清楚地证明了亚乙二胺分子的配位，表现在 3345 cm^{-1} 处有一个强烈的 -NH 吸收峰。与自由亚乙二胺分子的胺基 3400 cm^{-1} 吸收峰相比，其向低波数移动了 55 cm^{-1} ，这强烈表明胺基与1号化合物中的镍原子发生了配位。观察到的 2123 cm^{-1} 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动频率清楚地显示了 SCN^- 的配位方式为 M-SCN-M 桥联模式，这与相关化合物 [10a,14] 一致。其结构最终通过X射线晶体学得到确认。

3.2. 复合物1的晶体结构

复合物 $[\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{Ni}(\text{en})(\text{NCS})_2(\text{EtOH})]_2$ 1 结晶于三斜晶系空间群 $P\bar{1}$ 。Cd(II) 和 Ni(II) 原子的配位几何如图 1 所示。与金属离子相关的键参数列于表 2。Cd(II) 原子位于反演中心，由六个来自六个 $\mu\text{-1,3}$ -硫氰酸盐桥的 S 原子包围，以形成畸变的八面体配位结构。

表 1 复合物 1 的晶体数据及结构精修参数。

Crystal data	
Chemical formula	$C_{14}H_{28}CdN_{10}Ni_2O_2S_6$
Color	Blue
Formula weight	790.64
Cell setting, space group	Triclinic, $P\bar{1}$
a (Å)	8.922(3)
b (Å)	9.860(3)
c (Å)	10.333(5)
α (°)	113.116(6)
β (°)	106.550(6)
γ (°)	101.622(4)
Volume (Å ³)	749.0(5)
Z	1
D_c (mg m ⁻³)	1.753
Crystal size (mm)	$0.25 \times 0.22 \times 0.20$
Radiation (Å)	MoK α 0.71073
Theta min-max (°)	2.40–25.50
Tot., uniq. data, $R(\text{int})$	4035, 2761, 0.0145
Observed data [$I > 2.0 \sigma(I)$]	2318
$N_{\text{ref}}, N_{\text{par}}$	2761, 160
R, wR_2, S	0.0268, 0.0586, 1.012
Min. and max. resd. dens. [e/Å ³]	–0.637, 0.385

表2 复合物1的选定键长 (Å) 和角度 (°)。

Bond length (Å)			
Cd(1)–S(1)	2.6658(10)	Cd(1)–S(2)	2.7151(9)
Cd(1)–S(3)	2.7668(13)	Ni(1)–N(1)	2.040(3)
Ni(1)–N(2B)	2.048(3)	Ni(1)–N(3C)	2.054(3)
Ni(1)–N(4)	2.082(2)	Ni(1)–N(5)	2.087(2)
Ni(1)–O(1)	2.170(2)		
Bond angle (°)			
S(1)–Cd(1)–S(2)	82.67(3)	S(1A)–Cd(1)–S(2)	97.33(3)
S(1)–Cd(1)–S(3)	84.28(4)	S(1A)–Cd(1)–S(3)	95.72(4)
S(2)–Cd(1)–S(3)	80.67(3)	S(2A)–Cd(1)–S(3)	99.33(3)
N(1)–Ni(1)–N(2B)	91.66(11)	N(1)–Ni(1)–N(3C)	91.65(11)
N(2B)–Ni(1)–N(3C)	94.64(11)	N(1)–Ni(1)–N(4)	91.27(11)
N(2B)–Ni(1)–N(4)	174.46(10)	N(3C)–Ni(1)–N(4)	89.97(10)
N(1)–Ni(1)–N(5)	173.76(11)	N(2B)–Ni(1)–N(5)	93.96(11)
N(3C)–Ni(1)–N(5)	90.59(11)	N(4)–Ni(1)–N(5)	82.91(10)
N(1)–Ni(1)–O(1)	87.48(10)	N(2B)–Ni(1)–O(1)	89.93(10)
N(3C)–Ni(1)–O(1)	175.37(9)	N(4)–Ni(1)–O(1)	85.50(10)
N(5)–Ni(1)–O(1)	89.82(10)		

对称代码: (A) $1 - x, 2 - y, 1 - z$; (B) $x, -1 + y, z$; (C) $x, y, 1 + z$ 。

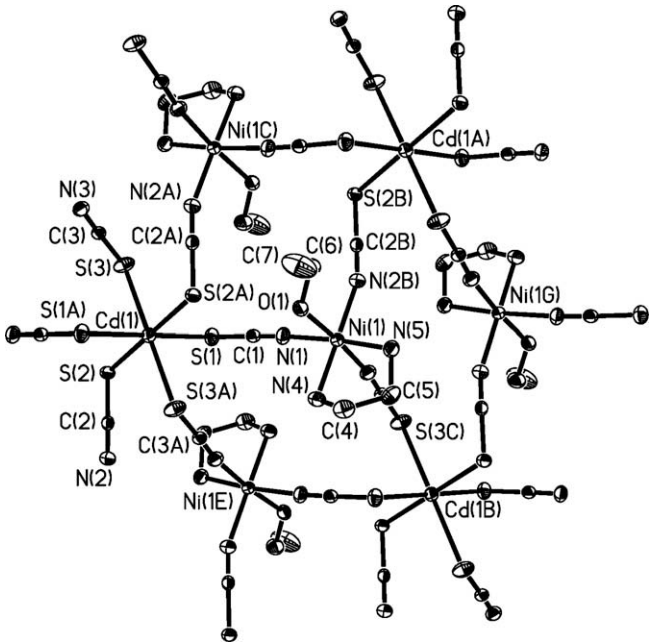


图1. 配合物1的部分结构及其原子标记方案，以30%概率的热椭圆球表示。为清晰起见省略了氢原子。对称操作: (A) $1 - x, 2 - y, 1 - z$; (B) $x, -1 + y, z$; (C) $x, y, 1 + z$; (E) $1 - x, 2 - y, 2 - z$; (G) $1 - x, 1 - y, 2 - z$ 。

几何构型。Cd(II)–S的平均距离为 2.716 \AA 。镍(II)原子也位于反转中心上，具有八面体环境，其配位为 N_5O ，其中赤道位置上由来自两个 $\mu\text{-1,3}$ -硫氰酸盐桥的四个氮原子 N(1)、N(2B)、N(4) 和 N(5) 以及一个乙二胺双齿螯合配体占据，Ni–N 的距离在 $2.041(3) \text{--} 2.087(3) \text{ \AA}$ 范围内，属于正常范围。乙醇分子的 O 原子与 $\mu\text{-1,3}$ -硫氰酸根离子的 N 原子互为反位。 $\mu\text{-1,3}$ -硫氰酸根阴离子将一个铜和一个镍原子连接在一起， $\text{Cd(1)} \cdots \text{Ni(1)}$ 的铜与镍距离为 5.92 \AA ， $\text{Cd(1)} \cdots \text{Ni(1C)}$ 为 6.19 \AA ， $\text{Cd(1)} \cdots \text{Ni(1E)}$ 为 6.16 \AA 。硫氰酸基几乎呈线性，N–C–S 的平均键角为 178° 。平均 S–C 和 C–N 的距离分别为 1.645 \AA 和 1.142 \AA ，与其他硫氰酸盐中观察到的值一致。

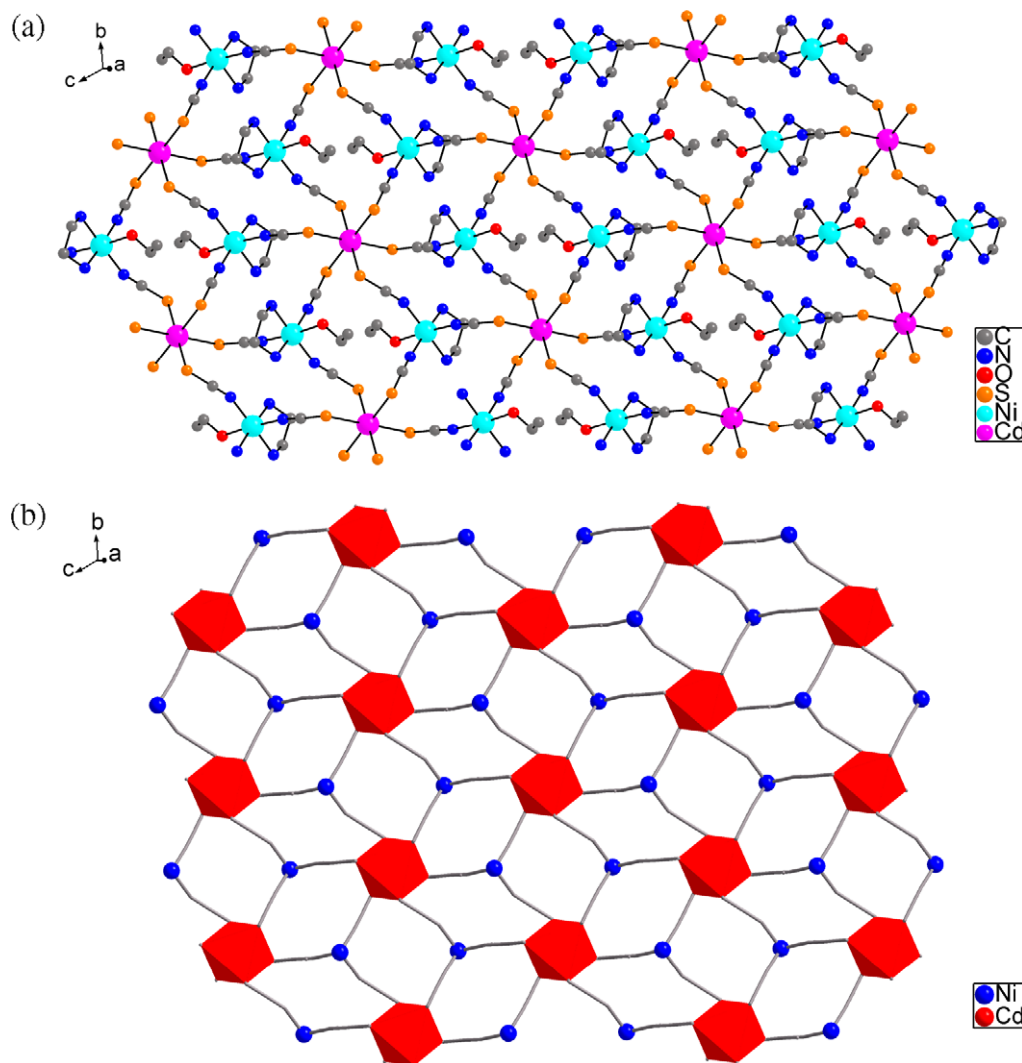


图2. 复合物1中的二维片层, 由三种类型的16元 $[\text{Cd}_2\text{Ni}_2(\mu\text{-}1,3\text{-SCN})_4]$ 环组成。为了清楚起见, 省略了氢原子 (a)。为了清楚起见, 省略了 EtOH 、 SCN^- 和 en 分子及氢原子 (b)。

由于 $\text{Cd}\cdots\text{Ni}$ 的距离不同, 有三种类型的16元 $[\text{Cd}_2\text{Ni}_2(\mu\text{-}1,3\text{-SCN})_4]$ 大环, 它们有助于增加化合物的维度, 从而形成二维片状结构 (图2)。每个镉(II)中心通过六个 $\mu\text{-}1,3$ -硫氰酸桥连接六个镍(II)中心, 每个镍(II)中心通过三个 $\mu\text{-}1,3$ -硫氰酸桥连接三个镉(II)中心。 $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ 和 $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ 的距离分别为: $\text{Cd}(1)\cdots\text{Cd}(1\text{A})$ 和 $\text{Ni}(1)\cdots\text{Ni}(1\text{C})$ 为9.86 Å和7.04 Å, $\text{Cd}(1)\cdots\text{Cd}(1\text{B})$ 和 $\text{Ni}(1)\cdots\text{Ni}(1\text{E})$ 为10.33 Å和6.26 Å, $\text{Cd}(1\text{A})\cdots\text{Cd}(1\text{B})$ 和 $\text{Ni}(1)\cdots\text{Ni}(1\text{G})$ 为11.14 Å和5.34 Å。此外, 在乙醇分子的 $\text{O}(1)$ 原子与硫氰酸阴离子的 $\text{S}(2)$ 原子之间发现了 $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{S}$ 氢键, 以稳定二维网络。 $\text{O}(1)\cdots\text{S}(2\text{A})$ 的距离为3.30 Å, $\text{O}(1)\text{--H}(1\text{A})\cdots\text{S}(2\text{A})$ 的角度为123°。

3.3. 发光与紫外-可见-近红外光谱

金属-有机配合物的设计和研究是一个活跃且有趣的领域, 涉及荧光特性及其作为发光材料的潜在应用。在这些配合物中, 一些多核 d^{10} 过渡金属配合物, 如 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 配合物, 显示出有趣的发光特性。因此, $\text{Cd}(\text{II})$ 配合物的合成可以是一种有效的方法来

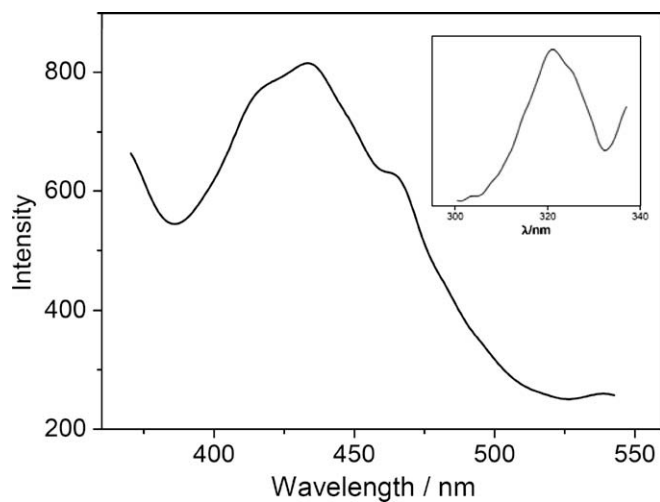


图3. 复合物1在室温固态下的发射光谱 (λ_{em} 321 nm) 和激发光谱 (插图, λ_{ex} 434 nm)。

获得新型发光材料 [16,17]。在此, 复合物1在固态下的发射和激发光谱

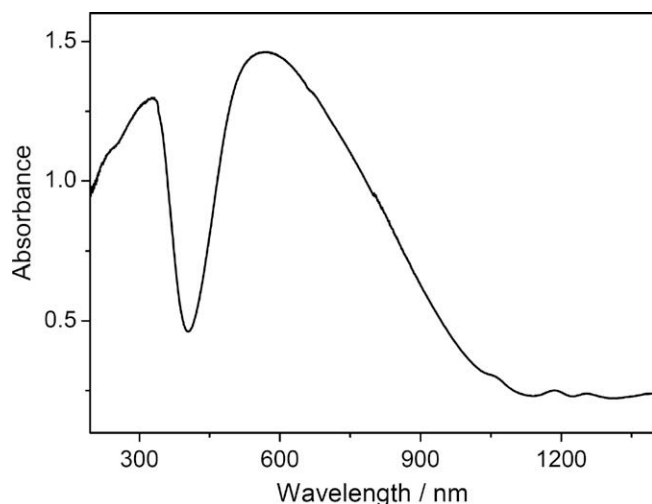


图4. 复合物1在室温下固态的电子吸收光谱。

在室温下进行了研究(见图3)。虽然该配位聚合物包含八面体几何结构的顺磁性镍(II),但在321 nm激发下,该配合物显示出在434 nm的单一发射峰。该结果与相关化合物[18]的发现相似。如图4所示,对于固态下1的电子光谱,分别在328和566 nm处出现两个吸收带,可归因于配体-金属电荷转移和d-d跃迁带。SCN基团是良好的电子供体,电子能够从SCN⁻转移到Cd²⁺、Zn²⁺和Hg²⁺离子上,因此,配合物1在434 nm的发射带可能归因于LMCT(配体到金属的电荷转移),这一现象在其他多核d¹⁰金属聚合物中也有观察到[16,17]。使用硫氰酸根配体的其他Cd(II)聚合物中也观察到了类似的发射[19]。

4. 结论

总之,制备了[Cd(SCN)₂Ni(en)(NCS)₂(EtOH)]₂异核配位聚合物。通过单晶X射线衍射分析确定了该配合物的结构,并通过红外光谱、元素分析、紫外光谱及荧光性质进行了表征。Cd(II)和Ni(II)中心通过二-μ-1,3-硫氰酸盐桥连接,形成包含三种16元[Cd₂Ni₂(μ-1,3-SCN)₄]大环的二维网络。对1的荧光测量显示出在434 nm处的强峰。关于该主题的进一步研究正在进行中。

5. 补充材料

CCDC-705912 包含本文的补充晶体学数据。这些数据可以在 www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html 免费获取(或通过剑桥晶体学数据中心(CCDC),地址:12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, 英国;传真: +44 (0) 1223 336033; 电子邮件: deposit@ccdc.cam.ac.uk)。

致谢

本工作得到了中国国家自然科学基金(编号20701012)和教育基金的资助

中国教育部(编号207068)、中国河南省教育厅(编号2007150011和2008B150002)以及中国河南省大学青年骨干教师基金会。

参考文献

- [1] P. Chaudhuri, *Coord. Chem. Rev.* 243 (2003) 143.
- [2] (a) Y. Ouyang, W. Zhang, N. Xu, G. F. Xu, D.Z. Liao, K. Yoshimura, S.P. Yan, P. Cheng, *无机化学杂志* 46 (2007) 8454; (b) Y. Yu. Karabach, A.M. Kirillov, M.F.C.G. da Silva, M.N. Kopylovich, A.J.L. Pombeiro, *晶体生长与设计* 6 (2006) 2200.
- [3] (a) L.S. Wang, T.L. Sheng, X. Wang, D.B. Chen, S.M. Hu, R.B. Fu, S.C. Xiang, X.T. Wu, *无机化学杂志* 47 (2008) 4054; (b) D.G. Branzea, A. Guerri, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, L.M. Chamoreau, C. Sangregorio, A. Caneschi, M. Andruh, *晶体生长与设计* 8 (2008) 941; (c) X.L. Chen, B. Zhang, H.M. Hu, F. Fu, X.L. Wu, T. Qin, M.L. Yang, G.L. Xue, J.W. Wang, *晶体生长与设计* 8 (2008) 3706.
- [4] (a) D. Bradshaw, J.B. Claridge, E.J. Cussen, T.J. Prior, M.J. Rosseinsky, *化学研究进展* 38 (2005) 273; (b) G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *化学研究进展* 38 (2005) 217.
- [5] Y.B. Dong, P. Wang, R.Q. Huang, M.D. Smith, *无机化学杂志* 43 (2004) 4727.
- [6] J.H. Zhou, Y.F. Peng, Y.P. Zhang, B.L. L.