

文章编号: 1000-5862(2014)02-0187-04

# 超分子化合物 $\{ \text{Cd}(\text{H}_2\text{dtca})(\text{bipy}) \}$ 的构筑及表征

苏永超, 高楼军\*, 王记江

(延安大学化学与化工学院 陕西省化学反应工程重点实验室 陕西 延安 716000)

**摘要:** 利用 1,3-二(2',4'-二羧酸苯基)苯、2,2'-联吡啶和氧化镉在水热条件下反应制备了一种新型超分子化合物 $\{ \text{Cd}(\text{H}_2\text{dtca})(\text{bipy}) \}$  [ $\text{H}_2\text{dtca}$  = 1,3-二(2',4'-二羧酸苯基)苯,  $\text{bipy}$  = 2,2'-联吡啶]。通过 X-射线单晶衍射测定了化合物的晶体结构,并利用元素分析、红外光谱等技术对其进行表征。结构研究发现该晶体属于单斜晶系  $P2_1/n$  空间群,  $a = 1.604\ 06(7)\ \text{nm}$ ,  $b = 1.037\ 30(4)\ \text{nm}$ ,  $c = 1.720\ 97(7)\ \text{nm}$ ;  $\beta = 101.803\ 0(10)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $\mu R_1 = 0.034\ 2$ ,  $\mu R_2 = 0.079\ 5$ 。晶体结构分析表明 2 个镉在 1 个 1,3-二(2',4'-二羧酸苯基)苯的连接下形成了一个双核结构,再在氢键作用下,形成 3 维超分子结构。此外,还研究了配合物的固态荧光性质。

**关键词:** 镉(II)配合物; 超分子化合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O 614.24

文献标志码: A

## 0 引言

超分子化合物因其在光学、材料、磁学、催化和电学等领域中具有广泛应用前景,近年越来越多地受到人们的关注<sup>[1-5]</sup>。除了配位键以外,氢键、范德华力或  $\pi-\pi$  堆积等弱作用力都是构筑超分子化合物的重要途径<sup>[6-8]</sup>。在大多数体系中,一般采用含氮、含氧基团作为桥联配体合成具有不同结构的无限网络<sup>[9]</sup>。羧酸类化合物因其具有良好的配位特征,以它们为配体得到的配合物或 1 维到多维的配位聚合物通常具有新颖的结构。1,3-二(2',4'-二羧酸苯基)苯是一个多配位点的配体,它可以作为端基配体或桥连配体与过渡金属离子进行配位,同时也是氢键的给予体和接受体,为形成氢键提供了良好的条件,有利于形成超分子化合物。目前尚未见以 1,3-二(2',4'-二羧酸苯基)苯合成配合物的相关报道,本文利用该配体和 2,2'-联吡啶作为混合配体,在水热条件下,与过渡金属  $\text{Cd}(\text{II})$  合成一种由氢键构筑的、新颖的 3 维超分子化合物 $\{ \text{Cd}(\text{H}_2\text{dtca}) \cdot (\text{bipy}) \}$ ,对该化合物做了单晶结构解析,并进行了红外光谱、荧光光谱分析。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

1,3-二(2',4'-二羧酸苯基)苯、2,2'-联吡啶、氧化镉,实验所用试剂均为分析纯。PE-2400 Series II CHNS/O 型元素分析仪,傅里叶 21 型红外光谱仪(日本岛津仪器公司),Smart APEX II CCD X-射线单晶衍射仪(Bruker 公司),F-4500 荧光分光光度计。

### 1.2 配合物的合成

将 0.1 mmol 氧化镉、0.1 mmol 1,3-二(2',4'-二羧酸苯基)苯、0.1 mmol 2,2'-联吡啶及 8 mL 水在室温下搅拌 20 min,然后将混合物加装到有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,于 160  $^\circ\text{C}$ 、常压下加热 4 d,以 5  $^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率降至室温,过滤得到无色块状晶体。分子式为  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{CdN}_2\text{O}_8$ ;元素分析:实验值/%: C 57.09; H 2.98; N 4.19; 计算值/%: C 57.11; H 3.00; N 4.16。

### 1.3 晶体结构测定

选取适当大小的晶体在室温下置于 Bruker Smart-APEXII CCD 单晶 X-射线衍射仪上,用经石墨单色器单色化的  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$ ) 以  $\omega$  扫

收稿日期: 2013-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(21373178)和陕西省教育厅重点实验室科研计划(13JS124)资助项目。

通信作者: 高楼军(1963-),男,陕西延安人,教授,主要从事功能配合物的合成和性质研究。

描方式,收集衍射数据,全部数据经  $L_p$  校正和吸收校正. 晶体结构由直接法解出. 全部非氢原子经 Fourier 合成及差值电子密度函数修正,全部氢原子坐标从差值电子密度函数并结合几何分析获得. 全部非氢原子坐标、各向异性温度因子和氢原子坐标及各向同性温度因子经最小二乘法修正至收敛. 所有计算均用 SHELXTL-97<sup>[10]</sup> 程序包完成. 配合物的键长、键角及晶体学数据列于表 1 和表 2.

表 1 配合物的晶体学数据

晶体学参数	数据
Empirical formula	$C_{32}H_{20}CdN_2O_8$
Formula weight	672.90
Temperature/K	296(2)
Wavelength/nm	0.071 073
Crystal system space group	Monoclinic $P2_1/n$
$a/\text{nm}$	1.604 06(7)
$b/\text{nm}$	1.037 30(4)
$c/\text{nm}$	1.720 97(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	101.803 0(10)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ $\text{nm}^3$	2 803.0(2)

续表 1

晶体学参数	数据
$Z$	4
Calculated density / ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	1.595
Absorption coefficient / $\text{mm}^{-1}$	0.836
$F(000)$	1 352
Crystal size/ $\text{mm}^3$	$0.10 \times 0.08 \times 0.04$
Theta range for data collection/ $^\circ$	$1.58 \sim 28.39$
Reflections collected	17 274
Reflections unique	6 847 [ $R(\text{int}) = 0.032 1$ ]
Completeness to theta = 25.01	97.3%
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	6 847/1/392
Goodness-of-fit on $F^2$	1.035
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$wR_1 = 0.034 2$ $wR_2 = 0.079 5$
R indices (all data)	$wR_1 = 0.060 2$ $wR_2 = 0.096 0$
Largest diff. peak and hole / ( $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ )	0.652 and $-0.661$

表 2 配合物的键长与键角

单位: 键长/nm; 键角/ $^\circ$ 

化学键	数值	化学键	数值
Cd(1)—O(1)	0.221 6(2)	Cd(1)—O(5A)	0.223 88(19)
Cd(1)—O(5)	0.227 33(18)	Cd(1)—N(2)	0.227 9(2)
Cd(1)—N(1)	0.233 0(2)	O(1)—Cd(1)—O(5)	88.17(8)
O(1)—Cd(1)—O(5A)	134.46(8)	O(1)—Cd(1)—N(2)	121.17(8)
O(5A)—Cd(1)—O(5)	72.22(8)	O(5)—Cd(1)—N(2)	108.47(9)
O(5A)—Cd(1)—N(2)	104.12(9)	O(5A)—Cd(1)—N(1)	109.48(8)
O(1)—Cd(1)—N(1)	90.51(9)	N(2)—Cd(1)—N(1)	71.33(9)
O(5)—Cd(1)—N(1)	178.30(8)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  $A - x, 2 - y, -z$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的晶体结构

晶体结构分析表明,标题配合物属单斜晶系,空间群为  $P2_1/n$ ,晶胞参数:  $a = 1.604 06(7) \text{ nm}$ ,  $b = 1.037 30(4) \text{ nm}$ ,  $c = 1.720 97(7) \text{ nm}$ ;  $\beta = 101.803 0(10)^\circ$ . 从标题配合物的晶体结构(见图 1)可以看出,该配合物为双核结构,2 个 Cd(II) 离子处于相同的配位环境中. 配合物的分子结构由 2 个 Cd(II) 离子、2 个 2,2'-联吡啶分子、2 个 1,3-二(2'-羧基苯基)苯阴离子组成. 中心 Cd(II) 离子的配位数为 6,分别与 2 个氮原子(N1、N2)来自

2,2'-联吡啶分子,3 个氧原子(O1、O2、O5)来自同一个 1,3-二(2'-羧基苯基)苯分子,其余 1 个氧原子(O5A)源于另一个 1,3-二(2'-羧基苯基)苯分子,形成一个六配位的变形八面体. 其中 Cd(1)—O 的键长范围为  $0.221 6(2) \sim 0.227 33(18) \text{ nm}$ , Cd(1)—N 键长分别为  $0.227 9(2)$  和  $0.233 0(2) \text{ nm}$ , 这些结构参数与文献报道的羧酸类配合物的数据相近<sup>[11-12]</sup>.

标题配合物中存在着丰富的氢键(见图 2),双核结构单元通过配体中未配位的羧基氧原子(O7、O8)与另外一个配体中未配位的羧基氧原子(O8A、O7A)形成的氢键沿  $a$  轴方向连接成 1 维链,又通过配体中未配位的羧基氧原子(O3)与第 3 个配体中已参加配位的羧基氧原子(O2C)形成的氢键以及与

此相同的 O2 与 O3B 形成的氢键作用向着 2 个方向在空间中无限延伸. 这样, 配合物的每个双核结构都通过氢键沿着 3 个不同的方向延伸, 最终构筑成 3

维超分子结构( 见图 3). 标题配合物中的氢键参数列于表 3 中.

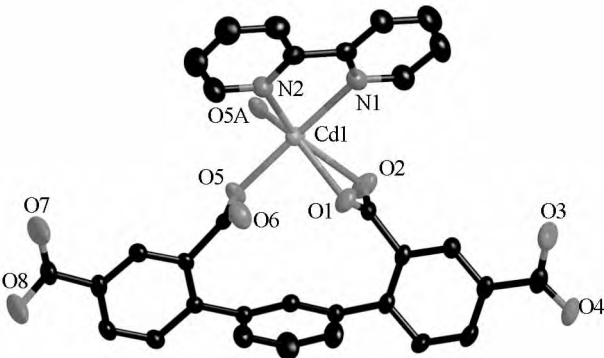


图 1 配合物中 Cd( II) 的配位环境图

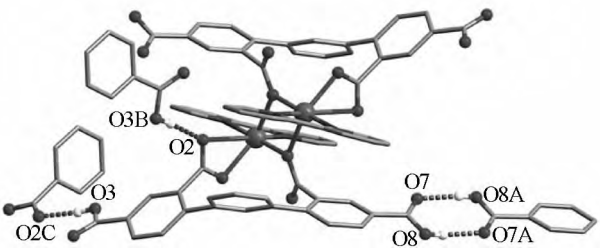


图 2 双核结构单元间的氢键

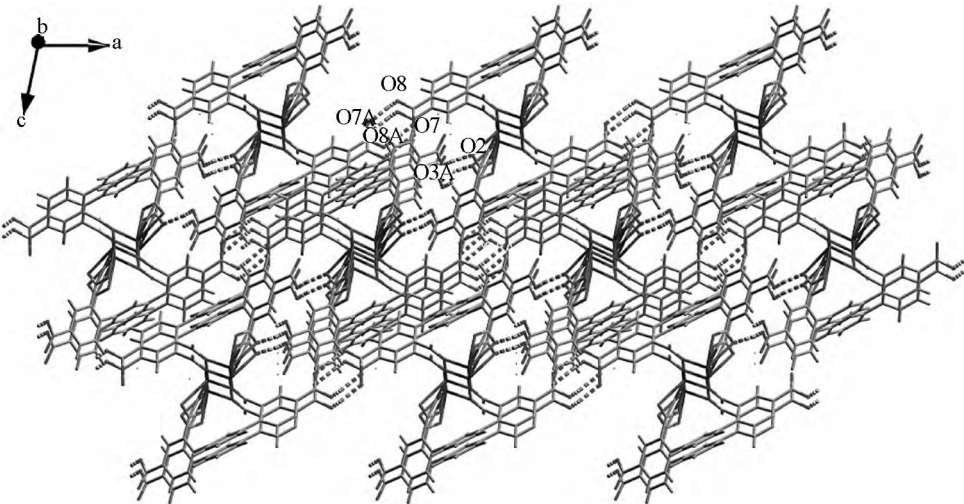


图 3 配合物的 3D 图( 为清晰起见, bipy 被删掉)

表 3 氢键的键长与键角 单位: 键长/nm; 键角/(°)

D	H...A	d(D H)	d(H...A)	D(D A)	<(DHA)
O(8A)—H...O(7)		0.185 7	0.082 7	0.267 6	170.75
O(3B)—H...O(2)		0.186 9	0.082 0	0.268 6	173.32

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: O3B:  $1/2 + x, 1.5 - y, -1/2 + z$ ; O8A:  $-x, 2 - y, -z$ .

2.2 配合物的红外光谱

用 KBr 压片法测定了标题化合物的红外光谱( 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , 见图 4), 在 1 371 ~ 1 593  $\text{cm}^{-1}$  范围内出现的特征吸收峰应归属于羰基的对称伸缩振动及反对称伸缩振动. 羧基基团的配位类型通常用反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰值的差值来判断. 当差值大于 200  $\text{cm}^{-1}$  时, 羧酸根以单齿形式配位; 当差值小于 200  $\text{cm}^{-1}$  时, 羧酸根以双齿形式配位<sup>[13]</sup>. 从图 4 可知标题配合物二者差值为 222 和 153  $\text{cm}^{-1}$ . 由此可知, 配体中羧基在标题配合物中同

时有单齿配位与双齿配位. 在 3 447  $\text{cm}^{-1}$  处出现强而宽的振动峰, 表明在该配合物中形成了氢键, 这与晶体结构分析结果一致.

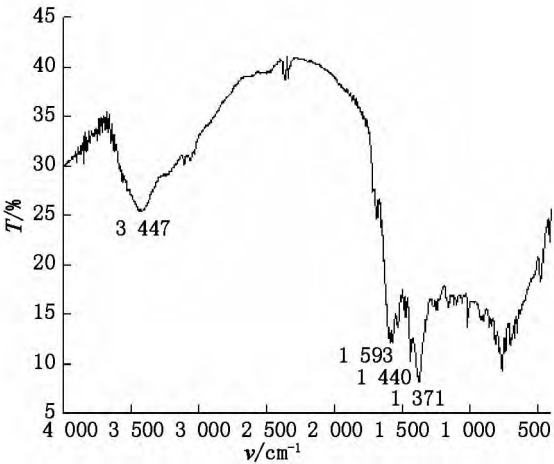


图 4 标题配合物的红外光谱

### 2.3 配合物的荧光光谱

室温下,在荧光分光光度仪上记录了配体和配合物的固态发射光谱(见图5)。配体的发射峰出现在410 nm( $\lambda_{em}=327$  nm),配合物的发射峰出现在371 nm( $\lambda_{em}=377$  nm)。相比配体,配合物的荧光发射峰发生了明显蓝移。许多芳香类化合物自身没有明显的发光性,但当它们与Cd(II)配合后,发光性能增强了很多。这种变化可能归功于当这些配体与Cd(II)配合后,增加了配体的刚性,因而减少了非辐射的能量损失。分析结果显示该配合物具有良好的荧光性能,可成为有前途的发光材料。

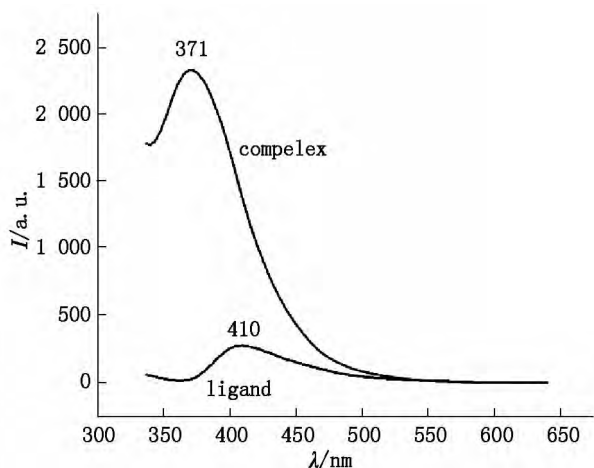


图5 标题配合物的荧光光谱

## 3 结论

将1,3-二(2',4'-二羧基苯基)苯、氧化镉和2,2'-联吡啶通过水热反应合成了配合物 $\{Cd(H_2dtca) \cdot (bipy)\}$ ,对其进行了元素分析、红外光谱等表征,并测定了其单晶结构。在标题配合物的结构中,1,3-二(2',4'-二羧基苯基)苯中的1个羧基与金属镉进行双齿配位,另外1个羧基与另1个金属镉进行单齿配位形成双核结构单元 $\{Cd(H_2dtca)(bipy)\}$ ,再在氢键作用下拓展形成3维网状超分子体系,荧光光谱分析表明该配合物具有良好的荧光性能。

## 4 参考文献

[1] Fan Yang, Li Bao. Structure and magnetism of heptanuclear complex self-assembled by the encapsulation of hexacyanoferrate with copper(II) cations of tridentate ligands [J]. Inorg Chem Commun 2011, 14(9): 1341-1343.

- [2] 张杰鹏, 韩正波, 陈小明. 原位羟基化2,2'-联吡啶类配体及其新颖的铜(I)和混价铜(I,II)超分子构筑的合成[J]. 无机化学学报 2004, 20(10): 1213-1216.
- [3] Zhuo Xin, Zhang Li, Liu Chao, et al. Synthesis and crystal structures of copper complex with the bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic acid [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry 2011, 27(9): 1727-1732.
- [4] Mei Chongzhen, Shan Wenwen, Liu Bingtao. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a 1D Cu(II) coordination polymer:  $[Cu(bipy)(H_2bptc)]_n$  constructed by a tetracarboxylic acid [J]. Chinese J Struct Chem, 2011, 30(8): 1173-1177.
- [5] 张美丽, 王敏. 稀土配合物 $[Pr(1,3-pda)_{0.5}(nbca)_2 \cdot (H_2O)_2]$ 的合成及结构研究[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版 2013, 37(6): 599-602.
- [6] 张有明, 张勤生, 林奇, 等. Zn(II), Cu(II), Co(II)与3,5-二硝基苯甲酸-咪唑三元超分子配合物的合成、晶体结构及性质[J]. 高等学校化学学报 2011, 32(9): 2181-2186.
- [7] Wu Gang, Wang Xiaofen, Wei Hao, et al. Synthesis, structure and luminescent property of cadmium(II) complex of sulphosalicylic acid [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry 2011, 27(2): 382-386.
- [8] Tian Jing, Dong Lina, Zhao Kai, et al. Synthesis and crystal structure of binuclear cadmium and manganese complexes with 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid and aromatic N-containing ligands [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry 2012, 28(1): 113-118.
- [9] 张静, 朱钦磊, 黄如丹, 等. 由氢键构筑的 $[Cu_2(ETU)_6]SO_4 \cdot 3H_2O$ 超分子网络的合成与晶体结构[J]. 高等学校化学学报 2006, 27(11): 2039-2041.
- [10] Sheldrick G M. SHELXL-97 program for crystal structure refinement [M]. University of Goettingen, Germany, 1997.
- [11] Chen Xiaoming, Liu Gaofeng. Double-stranded helices and molecular zippers assembled from single-stranded coordination polymers directed by supramolecular interactions [J]. Chem Eur J 2002, 20(8): 4811-4817.
- [12] 张丽, 牛淑云, 金晶, 等. 以芳香族多羧酸为配体的Ni(II)配位超分子的研制及光诱导下的表面电子行为[J]. 物理化学学报 2009, 25(6): 1161-1166.
- [13] Euan K Brechin, Alasdair Graham, Andrew Parkin, et al. Structural studies of heptanuclear cobalt complexes and larger oligomers based on heptanuclear fragments [J]. J Chem Soc, Dalton Trans 2000: 3242-3246.

(下转第200页)

[13] 丁立稳, 汤建萍, 杨书武, 等. HPD-300 大孔树脂吸附纯化荔枝黄酮特性研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2013, 37(1): 74-78.

[14] 肖转泉, 刘艳, 陈金珠, 等. 氢化诺卜基甲酸及其酯类化合物的质谱解析 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2013, 37(4): 345-348.

## The Study on Chemical Constituents and Acetylcholinesterase Inhibitory Activity of Petroleum Ether Extracts from Leaves of *Chimonanthus grammatus*

LING Qing, ZOU Zheng-rong\*

(College of Life Sciences, Jiangxi Normal University, Protection and Utilization of Jiangxi Province  
Key Laboratory of Subtropical Plant Resources, Nanchang Jiangxi 330022, China)

**Abstract:** The petroleum ether extracts from leaves of *C. grammatus* were extracted from by ethanol extraction and liquid-liquid extraction, identified by GC-MS, and its AChE inhibitory activity were evaluated with the improved Ellman colorimetry. The petroleum ether extracts from leaves of *C. grammatus* contain 33 kinds of compounds, the major compounds include Spiro [2, 3] hexan-4-one, 5, 5-diethyl-6-methyl is highest (61.311%) and Ledene oxide-(II) (2.042%). However, the inhibition rate of AChE changed very obviously from  $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  to  $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ , which shows some inhibition activity. According to the result, it shows that petroleum ether fraction owns certain extent inhibition activity, which provides the experimental and theoretical basis to the further study on *C. grammatus*.

**Key words:** the leaves of *Chimonanthus grammatus*; components of petroleum ether; GC-MS analysis; anticholinesterase activity

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第 190 页)

## The Synthesis and Characterization of a Supramolecular Compound { Cd( H<sub>2</sub>dtca) ( bipy) }

SU Yong-chao, GAO Lou-jun\*, WANG Ji-jiang

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Key Laboratory of Chemical  
Reaction Engineering, Yan'an University, Yan'an Shanxi 716000, China)

**Abstract:** A new supermolecular compound { Cd<sub>2</sub>( H<sub>2</sub>dtca)<sub>2</sub>( bipy)<sub>2</sub> } [H<sub>2</sub>dtca = 1, 3-di(2', 4'-dicarboxyphenyl) - benzene, bipy = 2, 2'-bipyridine] was synthesized hydrothermally and characterized by means of elemental analysis, IR and single crystal X-ray diffraction. Complex crystallizes in monoclinic space group *P21/n*,  $a = 1.604\ 06(7) \text{ nm}$ ,  $b = 1.037\ 30(4) \text{ nm}$ ,  $c = 1.720\ 97(7) \text{ nm}$ ;  $\beta = 101.803\ 0(10)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $\mu R_1 = 0.034\ 2$ ,  $\mu R_2 = 0.079\ 5$ . The crystal structure of compound revealed that one 1, 3-di(2', 4'-dicarboxyphenyl) benzene ligand links two Cd<sup>II</sup> ions to form a symmetrical dimer, and the binuclear units form a 3D supramolecular structure under the action of the hydrogen bonds. The luminescence property in solid state of complex have been further studied and discussed in this paper.

**Key words:** Cd(II) complex; supramolecular compound; crystal structure; luminescence property

(责任编辑: 刘显亮)