

一个由双核 $\{Cd_2\}$ 簇构成的一维链状配位聚合物的合成、结构及荧光性质研究^①

马惠彦 张文洁 杨娜 李梦瑶 马晓红 李允伍

(聊城大学 材料科学与工程学院、山东省化学储能与新型电池技术重点实验室, 化学化工学院, 山东 聊城 252059)

摘要 以 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, H_3btpca 和 $4,4'$ - Me_2 - $2,2'$ - $bipy$ 为原料, 采用溶剂热方法合成得到了一个新颖的配合物 $[Cd(Hbtpca)(Me_2-2,2'-bipy)]_n$ (1). 并通过元素分析、红外光谱、粉末及单晶 X-射线衍射等对其组成和结构进行了测定和表征. 结构分析表明, 在配合物 (1) 中, 邻近的两个 $Cd(II)$ 离子通过两个去质子化的 $Hbtpc^{2-}$ 配体桥联, 形成一个双核 $\{Cd_2\}$ 簇次级结构单元. 这些双核 $\{Cd_2\}$ 簇通过配体 $Hbtpc^{2-}$ 进一步连接, 形成一个一维的链状结构. 另外, 还研究了配合物 (1) 的室温固体荧光性质.

关键词 配位聚合物; 溶剂热合成; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号 O641.4

文献标识码 A

0 引言

配位聚合物(简称配合物), 由于近年来在气体存储与分离^[1,2]、荧光^[3,4]、磁性^[5]、催化^[6]等各方面的广泛应用, 已成为多学科交叉的热点研究领域之一. 金属簇基配位聚合物作为配位聚合物的一个重要分支, 由于使用多金属簇作为次级结构单元(Secondary Building Units, 简称为 SBUs), 不仅可以得到丰富多彩的晶体结构, 而且还可以调节配合物的性能, 因此越来越受到人们的关注. 金属簇做为次级构筑单元, 最初被广泛的用于合成由羧酸构筑的第二代金属-有机孔材料中. 利用原位 SBUs 来构筑配合物的策略, 被称为“网状合成(Reticular Synthesis)”和“模块化学(Module Chemistry)”的策略, 大大简化了对目标产物结构和形成过程的理解, 是目前最为成功的合成策略之一^[7-9]. 目前, 被用于合成配合物的 SBUs 有多种, 其中研究最多、最具有里程碑意义的就是轮桨状(paddle-wheel)双核铜结构 $\{Cu_2(RCO_2)_4\}$ (HKUST-1)^[10]. 因此, 探索原位合成双核金属簇作为 SBUs 构筑新型配合物, 从而扩展双核结构的类型, 具有十分重要的意义.

在配合物的合成过程中, 有机配体对于配合物的结构和性质具有极其重要的影响. 本文借鉴 HKUST-1 的合成规律, 利用有机羧酸使金属更易于聚集成双核结构. 双核结构的成功例子大都集中于 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Mg(II)$ 等具有中间配位数的金属^[11,12], 很少获得具有高配位数的 $Cd(II)$ 离子配合物^[13]. 因此在使用含氮多羧酸配体原位成簇的过程中, 引入具有螯合作用的第二配体来阻断高配位点, 成功获得了双核 $\{Cd_2\}$ 簇为节点的配合物: $[Cd(Hbtpca)(Me_2-2,2'-bipy)]_n$ (1). 本文对配合物 (1) 进行了元素分析、红外光谱、粉末衍射、单晶衍射等基本表征和结构分析, 并进一步研究了其荧光性能.

1 实验部分

1.1 试剂与表征方法

本文中所有配体 H_3btpca 按参考文献的方法合成^[14]. 合成配体 H_3btpca 所使用的原料 4-吡啶甲酸,

① 收稿日期: 2018-07-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21771095); 山东省属高校优秀青年人才联合基金(ZR2017JL013)资助

通讯作者: 李允伍, 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 配位化学, E-mail: liyunwu@luc.edu.cn.

三聚氰氨购自于百灵威化学试剂有限公司,碳酸氢钠,氢氧化钠,1,4-二氧六环购自于天津科密欧化学试剂有限公司.其他合成配合物(1)的试剂规格均为市售分析纯,且试剂在使用前未进行进一步纯化处理.

晶体结构测试及表征所使用仪器如下:Burker Smart-1000型 X-射线单晶衍射仪,Perkin-Elmer 2400型元素分析仪,Nicolet-5700 傅里叶变换型红外光谱仪(KBr 压片,扫描范围:4 000-400 cm⁻¹),Bruker D8 粉末衍射仪,Perkin Elmer LS-55 荧光分析仪.

1.2 配合物(1)的合成

将 H₃btpca (0.1 mmol, 0.046 2 g),Cd(NO₃)₂ · 4H₂O (0.10 mmol, 0.061 6 g),4, 4'-二甲基-2, 2'-联吡啶 (0.1 mmol, 0.018 4 g) 置于 20 mL 反应釜中,加入 12 mL DMF/H₂O (6/6, v/v) 的混合溶液,在 120°C 下加热 3 d 后,以 15°C/h 缓慢降至室温,得到无色块状晶体,产率:46%(基于 Cd).元素分析,计算值:C 52.35, H 5.33, N 14.80. 实验值:C 52.29, H 5.16, N 14.96. 红外光谱(KBr, cm⁻¹): 3 430 (vs), 2 950 (s), 1 721 (s), 1 532 (s), 1 304 (m), 1 188 (m), 1 040 (m), 945 (m), 840 (m), 791 (m).

1.3 配合物(1)的晶体数据及结构测定

表 1 配合物(1)的晶体学数据

名称	取值	名称	取值
Formula	C ₃₃ H ₄₀ CdN ₈ O ₆	V (Å ³)	1 618.4(2)
M _r	757.13	Z	2
Crystal system	Triclinic	ρ (g · cm ⁻³)	1.554
Space group	P-1	μ (m · m ⁻¹)	0.734
a (Å)	10.646 8(11)	T (K)	293(2)
b (Å)	11.673 9(9)	R _{int}	0.046
c (Å)	14.531 2(9)	R [I > 2σ(I)] ^a	R ₁ = 0.049 1 wR ₂ = 0.099 7
α (°)	93.976(5)	R (all data) ^b	R ₁ = 0.073 9 wR ₂ = 0.117 4
β (°)	102.005(7)	GOF	1.046
γ (°)	111.827(8)		

注:a: R₁ = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; b: wR₂ = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2$ ^{1/2}.

表 2 配合物(1)的部分键长和键角

键名	键长/Å 或键角/°	键名	键长/Å 或键角/°
Cd1-N1	2.343(4)	Cd1-O4 #1	2.362(3)
Cd1-N2	2.317(4)	Cd1-O5	2.442(4)
Cd1-O3 #1	2.559(4)	Cd1-O6	2.388(3)
Cd1-O4 #2	2.363(3)		
N1-Cd1-O3 #1	124.12(13)	O4 #1-Cd1-O3 #1	52.43(12)
N1-Cd1-O4 #1	175.31(11)	O4 #2-Cd1-O3 #1	124.32(12)
N1-Cd1-O4 #2	106.41(12)	O4 #1-Cd1-O4 #2	78.08(11)
N1-Cd1-O5	86.89(13)	O4 #2-Cd1-O5	136.84(14)
N1-Cd1-O6	96.60(13)	O4 #1-Cd1-O5	88.86(12)
N2-Cd1-N1	70.73(14)	O4 #1-Cd1-O6	82.41(12)
N2-Cd1-O3 #1	80.02(13)	O4 #2-Cd1-O6	83.98(12)
N2-Cd1-O4 #1	110.35(13)	O5-Cd1-O3 #1	72.47(15)
N2-Cd1-O4 #2	97.85(13)	O6-Cd1-O3 #1	109.46(12)
N2-Cd1-O5	125.16(14)	O6-Cd1-O5	53.37(13)
N2-Cd1-O6	167.26(12)		

注:对称操作: #1: -x, -y, -z+1; #2: x+1, y+1, z.

挑选具有合适大小及外观的配合物(1)的单晶,置于 Bruker Smart-1000 CCD 衍射仪上,石墨单色化的 Mo-K α ($\lambda=0.710\ 73\ \text{\AA}$) 辐射为光源,晶体的测试在室温 (298 K) 下进行. 数据还原采用 Saint 软件,使用 multi-scan SADABS 进行吸收校正,结构解析及精修由 Shelxtl 程序包完成^[15,16],配合物的初始结构均由直接法解出. 使用 Full-matrix 及最小二乘法 F^2 (full-matrix least-squares refinement based on F^2) 对所有非 H 原子的坐标和各向异性参数进行精修,使用 Fourier 加氢的方法对碳原子进行加氢,并进行各向异性精修. 配合物(1)的晶体学数据见表 1,主要的键长及键角列于表 2.

2 结果与讨论

2.1 配合物(1)的晶体结构分析

X-射线单晶衍射分析表明,配合物(1)属于三斜晶系, $P-1$ 空间群,是一个由双核镉 $\{\text{Cd}_2\}$ 簇作为次级结构单元构筑的一维链状结构. 配合物(1)的不对称单元中含有一个晶体学独立的 Cd(II)离子,一个 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶分子,一个单质子化的 Hbtpca $^{2-}$ 配体. 如图 1(b)所示,Cd(II)分别与来自于两个不同 Hbtpca $^{2-}$ 配体上的四个单齿 O 原子配位,与第三个 Hbtpca $^{2-}$ 配体上一个双齿配位的 O 原子配位,同时与一个 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶分子上的两个 N 原子配位,形成一个七配位结构. Hbtpca $^{2-}$ 配体通过一个去质子化的羧基螯合两个 Cd(II)形成双核镉 $\{\text{Cd}_2\}$ 簇,同时通过另一个去质子化的羧基连接第三个 Cd(II),第三个质子化的羧基没有发生配位,像划船时的轮桨一样朝向外面. 正是因为未去质子的这个羧基的作用,阻断了配合物(1)的进一步向外延伸,使得配合物(1)没有形成更高维度的结构,从而得到一维的链状结构. 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶采取经典的螯合配位模式. Cd-O 及 Cd-N 的键长键角值均处在文献报道的正常范围内,如表 2 所示. $\{\text{Cd}_2\}$ 双核通过联吡啶的螯合及 Hbtpca $^{2-}$ 的进一步连接,形成一个一维的链状结构,如图 2 所示.

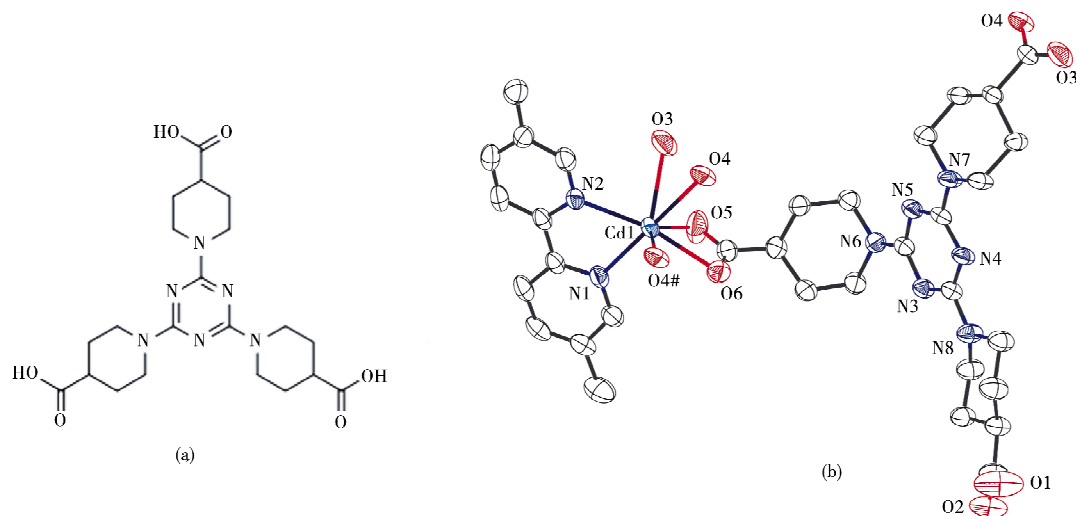


图 1 (a)本文中所使用的 H_3btpca 配体结构;(b)配合物(1)的配位环境(H原子省略)

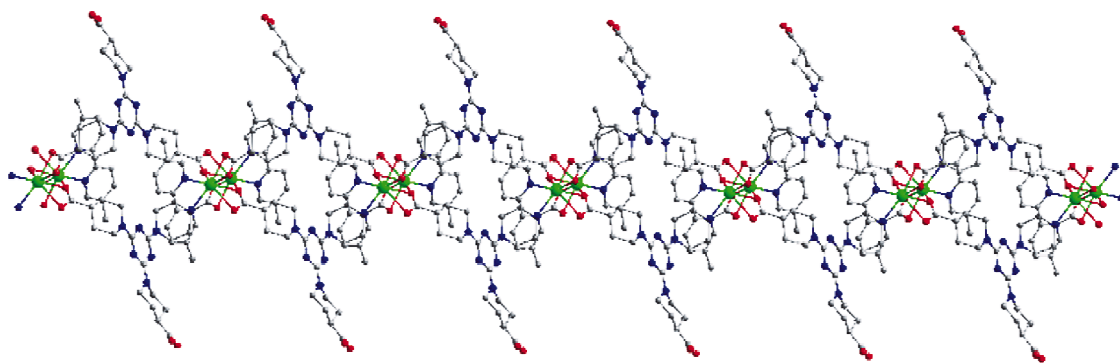


图 2 配合物(1)形成的一维链状结构(H原子省略)

2.2 配合物(1)的粉末衍射(PXRD)和荧光分析

对配合物(1)的样品进行了粉末衍射测试,其结果如图3(a)所示.从图中可以看出,配合物(1)的模拟PXRD图谱与合成的图谱具有很好的相似度,这表明合成的配合物(1)晶态具有比较高的纯度.结合单晶X射线衍射,样品属于三斜相,分别在 6.3° , 8.26° , 9.54° , 11.18° , 17.46° , 19.76° , 24.24° 出现强的衍射峰,分别对应 $(0,0,1)$, $(0,1,0)$, $(0,1,-1)$, $(0,1,1)$, $(1,0,2)$, $(1,-2,2)$, $(2,-2,2)$ 晶面.利用合成出的固体晶态配合物(1)测试其荧光性质,如图3(b)所示.由图可见,配合物(1)的荧光激发峰位置在332 nm,其荧光发射峰在389 nm.相对自由配体H₃btpca而言(438 nm)^[14],其荧光发射峰位置发生了蓝移.配体H₃btpca的荧光发射可以归结为分子内 $\pi \rightarrow \pi^*$ 或者 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁,而配合物(1)发射峰位置的蓝移可以归结为配体到配体的电荷转移(LLCT)的结果^[3,4].

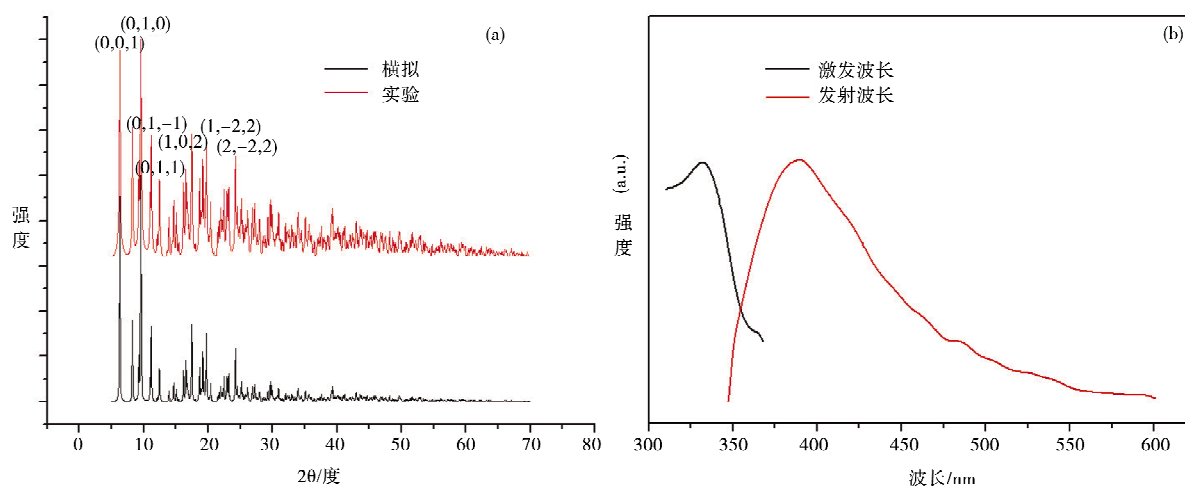


图3 配合物(1)的(a)粉末衍射图,(b)固体荧光光谱

3 结论

本文采用溶剂热方法合成得到了一个新颖的配合物 $[\text{Cd}(\text{Hbtpca})(\text{Me}_2\text{-}2,2'\text{-bipy})]_n$ (1).通过元素分析、红外光谱、粉末及单晶X-射线衍射等对其组成和结构进行了测定和表征.结构分析表明,在配合物(1)中,邻近的两个Cd(II)离子通过两个Hbtpc²⁻配体桥连,形成一个双核{Cd₂}簇次级结构单元.这些双核{Cd₂}簇通过配体Hbtpc²⁻进一步连接,形成一个一维的链状结构.另外,配合物(1)的室温固体荧光表明其在389 nm具有发射峰,是由于配体到配体的电荷转移(LLCT)引起的.

参 考 文 献

- [1] Li J R, Sculley J, Zhou H C. Metal-organic frameworks for separations[J]. Chem Rev, 2012, 112(2): 869-932.
- [2] Li Y W, Yan H, Hu T L, et al. Two microporous Fe-based MOFs with multiple active sites for selective gas adsorption[J]. Chem Commun, 2017, 53(15): 2394-2397.
- [3] Cui Y J, Yue Y F, Qian G D, et al. Luminescent functional metal-organic frameworks[J]. Chem Rev, 2012, 112(2): 1126-1162.
- [4] Lan Y Q, Jiang H L, Li S L, et al. Mesoporous metal-organic frameworks with size-tunable cages: selective CO₂ uptake, encapsulation of Ln³⁺ cations for luminescence, and column-chromatographic dye separation[J]. Adv Mater, 2011, 23(43): 5015-5020.
- [5] Zeng Y F, Hu X, Liu F C, et al. Azido-mediated systems showing different magnetic behaviors[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38(2): 469-480.
- [6] Cui Y, Lee S J, Lin W B. Interlocked chiral nanotubes assembled from quintuple helices[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(20): 6014-6015.
- [7] Eddaoudi M, Moler D, Li H L, et al. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks[J]. Acc Chem Res, 2001, 34(4): 319-330.
- [8] Ockwig N W, Delgado-Friedrichs O, O'Keeffe M, et al. Reticular chemistry: occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks[J]. Acc Chem Res, 2005, 38(3): 176-182.
- [9] O'Keeffe M, A Peskov M, Ramsden S J, et al. The reticular chemistry structure resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets[J]. Acc Chem Res, 2008, 41(12): 1782-1789.

- [10] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H, et al. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [J]. *Science*, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [11] Seo J S, Whang D, Lee H, et al. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis[J]. *Nature*, 2000, 404(6781): 982-986.
- [12] Yang K C, Chang C C, Yeh C S, et al. Steric and solvent effects on the CO_2 fixation of magnesium compounds[J]. *Organometallics*, 2001, 20(1): 126-137.
- [13] Duan W Z, Huo Y M, Han Y F, et al. Synthesis, crystal structure and thermal stability properties of two Cadmium coordination compounds[J]. *J Liaocheng Univ (Nat Sci)*, 2014, 27(4): 42-48.
- [14] Zhao X L, He H Y, Hu T P, et al. Interpenetrating polyhedral MOF with a primitive cubic network based on supermolecular building blocks constructed of a semirigid C_3 -symmetric carboxylate ligand[J]. *Inorg Chem*, 2009, 48(17): 8057-8059.
- [15] Sheldrick G M. SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement[M]. Göttingen, Germany: University of Göttingen, 1997.
- [16] Sheldrick G M. SHELXS97, Program for Crystal Structure Solution[M]. Göttingen, Germany: University of Göttingen, 1997.

Synthesis, Structure and Luminescent Property of A 1D Chain Coordination Polymer Constructed by $\{\text{Cd}_2\}$ Clusters as SBUs

MA Hui-yan ZHANG Wen-jie YANG Na LI Meng-yao MA Xiao-hong LI Yun-wu

(School of Materials Science and Engineering, Shandong Provincial Key Laboratory of Chemical Energy Storage and Novel Cell Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract A novel coordination polymer, $[\text{Cd}(\text{Hbtpca})(\text{Me}_2\text{-}2,2'\text{-bipy})]_n$ (1) ($\text{H}_3\text{btpca} = 1, 1', 1''$ - (benzene-1, 3, 5-triyl)tripiperidine-4-carboxylic acid; $\text{Me}_2\text{-}2,2'\text{-bipy} = 4, 4'$ -Dimethyl-2, 2'-bipyridyl), has been synthesized by reaction of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_3btpca , and $\text{Me}_2\text{-}2, 2'\text{-bipy}$ under solvothermal synthesis condition. Structural analysis reveals that two adjacent $\text{Cd}(\text{II})$ ions are bridged by two Hbtpca^{2-} ligands to form a dinuclear $\{\text{Cd}_2\}$ cluster as SBU (secondary building unit), which are further linked by Hbtpca^{2-} ligands to yield a 1D chain structure. Compound (1) was characterized by elemental analysis, IR (infrared spectroscopy), as well as powder and single-crystal X-ray diffraction analysis. Moreover, the solid-stage photoluminescence properties of (1) have been well investigated.

Key words coordination polymer; solvothermal synthesis; crystal structure; photoluminescence properties

(上接第 93 页)

1-D Cd Complexes based on Sulfur-decorated Aromatic Carboxylic Acids: Syntheses, Structures and Fluorescence Sensing Properties

CHEN Zhi-wei MI Xiu-na WANG Yu-hao YU Yu-e WANG Su-na

(Shandong Provincial Key Laboratory of Chemical Energy Storage and Novel Cell Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng, 252059, China)

Abstract Two new one-dimensional complexes, namely, $[\text{Cd}(\text{L1})(5, 5'\text{-dmbpy})]_n$ (1), $[\text{Cd}(\text{L2})(\text{dibp})]_n$ (2) ($\text{H}_2\text{L1} = 2, 2'$ -[benzene-1, 3-diylbis(methanediylsulfanediyl)]dibenzoic acid, $\text{H}_2\text{L2} = 2, 2'$ -[benzene-1, 4-diylbis(methanediylsulfanediyl)]dibenzoic acid, $5, 5'\text{-dmbpy} = 5, 5'$ -DiMethyl-2, 2'-dipyridyl, $\text{dibp} = 1, 3$ -bis[(1H-imidazol-1-yl)methyl]benzene), have been solvothermally synthesized and fully characterized. The fluorescence measurements reveal that each complex exhibits selectivity and sensitivity towards Fe^{3+} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions in DMF. For complex 1, the binding constants to Fe^{3+} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions were 2.72×10^4 and $3.59 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$, respectively. And the detection limits were 1.34 and 4.90 μM , respectively. For complex 2, the binding constants to Fe^{3+} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions were 5.23×10^4 and $1.56 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$, respectively. The detection limits were 2.09 and 5.86 μM , respectively. Furthermore, the sensing mechanism was investigated and discussed in details.

Key words metal-organic frameworks (MOFs); fluorescence sensing; Fe^{3+} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$