

由 MCl_2 ($M=Zn, Cd$) 与咪唑-4,5-二羧酸和 1,4-双(咪唑-1-基)丁烷 构筑的两个二重穿插二维配位聚合物的合成、结构和性质

刘宏文 卢文贯*

(韶关学院化学系, 韶关 512005)

摘要: 以 2:1:4 物质的量比的咪唑-4,5-二羧酸(H_3IDC), 1,4-双(咪唑-1-基)丁烷(bib)和 $ZnCl_2$ 或 $CdCl_2$ 为反应物, 在水热条件下分别得到了 1 个二重穿插的二维锌(II)配位聚合物 $\{[Zn_2(IDC)(bib)Cl] \cdot H_2O\}_n$ (**1**) 和 1 个二重穿插的二维镉(II)配位聚合物 $[Cd_2(HIDC)(bib)_{1.5}Cl_2]_n$ (**2**)。用元素分析、红外光谱以及单晶 X-射线衍射结构分析对它们的组成和结构进行了表征, 并对它们的热稳定性和荧光性质进行了初步的研究。

关键词: 配位聚合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.24*1; O614.24*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)09-1810-07

Synthesis, Structure and Properties of Two Two-Fold Interpenetrating 2D Coordination Polymers Constructed from MCl_2 ($M=Zn, Cd$) with Imidazole-4,5-dicarboxylic Acid and 1,4-Bis(imidazol-1-yl)butane

LIU Hong-Wen LU Wen-Guan*

(Department of Chemistry, Shaoguan University, Shaoguan, Guangdong 512005, China)

Abstract: Two-fold interpenetrating 2D Zinc(II) coordination polymer $\{[Zn_2(IDC)(bib)Cl] \cdot H_2O\}_n$ (**1**) and 2D cadmium(II) coordination polymer $[Cd_2(HIDC)(bib)_{1.5}Cl_2]_n$ (**2**) (H_3IDC =imidazole-4,5-dicarboxylic acid, bib =1,4-bis(imidazol-1-yl)butane) were obtained by the hydrothermal reactions of H_3IDC , bib and $ZnCl_2$ or $CdCl_2$ with 2:1:4 mole ratio, respectively. Their composition and structures were determined by elemental analysis, infrared spectroscopy, and single-crystal X-ray diffraction analysis. Their thermal stabilities and luminescent properties were investigated as well. CCDC: 772780, **1**; 772781, **2**.

Key words: coordination polymer; crystal structure; luminescent property

0 引 言

近年来, 配位聚合物由于其独特多变的结构特点以及在离子交换、气体储存与分离、催化和荧光传感等多方面的潜在应用^[1-5], 其设计和合成一直是人们研究的热点之一^[6-7]。在配位聚合物的设计和合成中, 选择合适的有机配体和金属离子, 在一定程度上可以合理地设计出具有预期结构和特定功能

的配位聚合物晶体材料^[8-9]。但是, 不同的金属离子与相同的配体进行组装时, 即使是在相同的反应条件下(如反应物配比、pH 值、温度等), 金属离子的电子构型、半径的大小等因素都会影响到最终形成配位聚合物的结构^[10-12]。在配体的选择方面, 咪唑-4,5-二羧酸(imidazole-4,5-dicarboxylic acid, H_3IDC)由于其骨架稳定、配位模式灵活多变等优点已广泛应用于配位聚合物的设计和合成中^[10-21]。另一方面, 在

收稿日期: 2010-12-03。收修改稿日期: 2011-03-31。

国家自然科学基金(No.21071099)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lwg@sgu.edu.cn

{M(II)/H₃IDC}体系中引入线型刚性有机胺配体,例如吡嗪、哌嗪或 4,4'-联吡啶等,往往能够组装得到很多结构新颖的配位聚合物^[10-12,16-19]。与吡嗪、哌嗪或 4,4'-联吡啶等刚性类配体类似,1,4-双(咪唑-1-基)丁烷(1,4-bis(imidazol-1-yl)butane, bib)也是一种非常重要的线型有机胺类配体,但由于亚甲基 sp^3 -C 原子的存在, bib 具有很高的柔韧性,可以采用不同的顺式或反式构型与金属离子配位,并且由于空间效应的影响往往能组装得到很多结构新奇、性能独特的穿插或非穿插结构的配位聚合物^[22-28]。我们在 {MCl₂/H₃IDC ($M=Zn, Cd$)} 体系中引入了 bib 配体(反应物配比为 4:2:1), 调节反应体系的 pH 值为 6, 在 170 °C 水热条件下,成功地获得了 2 个结构不同的二重穿插二维配位聚合物 {[Zn₂(IDC)(bib)Cl]·H₂O}_n (**1**)和 [Cd₂(HIDC)(bib)_{1.5}Cl₂]_n (**2**), 用红外、元素分析以及单晶 X-射线衍射表征了这 2 个配合物的结构,并研究了它们的热稳定性和荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

由浓 H₂SO₄ 和 K₂Cr₂O₇ 氧化苯并咪唑制得 H₃IDC, bib 则按文献^[29]的方法合成得到。其余试剂为市售分析纯,未经处理直接使用。Vario EL CHNS-O 元素分析仪; Nicolet 330 FTIR 红外光谱仪(4 000~370 cm⁻¹, KBr 压片法); Netzsch TG-209 热重分析仪(空气氛,升温速率 10 °C·min⁻¹); Shimadzu RF-5301PC 荧光光谱仪。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 **1** 的合成

将 0.272 g ZnCl₂ (2.0 mmol), 0.156 g H₃IDC (1.0 mmol), 0.095 g bib (0.5 mmol) 和 8 mL H₂O 混合均匀,再用 4 mL 0.5 mol·L⁻¹ KOH 溶液调节混合液的 pH 值接近 6, 然后装入 25 mL 内衬聚四氟乙烯不锈钢的反应釜内,于 170 °C 下恒温反应 3 d, 然后以 5 °C·h⁻¹ 的速率降至室温,在釜底析出无色片状晶体,

用蒸馏水洗涤,自然干燥,产率 52%(以 ZnCl₂ 计)。元素分析计算值 C₁₅H₁₇ClN₆O₅Zn₂(%): C, 34.15; H, 3.25; N, 15.93; 测定值(%): C, 34.06; H, 3.48; N, 15.79。主要的红外吸收峰($\bar{\nu}$, cm⁻¹): 3 675(w), 3 491(w), 3 122(m), 2 946(w), 1 596(s), 1 562(s), 1 535(s), 1 479(s), 1 385(s), 1 291(s), 1 246(m), 1 112(s), 957(w), 840(w), 663(m)。

1.2.2 配合物 **2** 的合成

配合物 **2** 的合成与 **1** 的合成相似,仅以 0.456 g (2.0 mmol) 的 CdCl₂·2.5H₂O 代替 ZnCl₂, 得到浅棕色片状晶体,产率 45%(以 CdCl₂ 计)。元素分析计算值 C₂₀H₂₃Cl₂N₈O₄Cd₂(%): C, 32.67; H, 3.15; N, 15.24; 测定值(%): C, 32.65; H, 3.06; N, 15.13。主要的红外吸收峰($\bar{\nu}$, cm⁻¹): 3 434(w), 3 123(w), 2 938(w), 1 681(m), 1 581(s), 1 515(s), 1 486(s), 1 449(m), 1 239(m), 1 103(m), 1 089(m), 661(m)。

1.3 晶体结构的测定

在 293(2) K 下,分别选取尺寸为 0.30 mm×0.26 mm×0.22 mm (**1**)和 0.30 mm×0.28 mm×0.26 mm (**2**)的配合物单晶,在 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 φ - ω 扫描方式收集衍射强度数据。配合物 **1** 在 $2.29^\circ \leq \theta \leq 27.00^\circ$ 范围内共收集到 10 222 个衍射点,其中 4 401 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.070\ 8$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测点为 2 104 个;配合物 **2** 在 $1.76^\circ \leq \theta \leq 27.06^\circ$ 范围内共收集到 10 407 个衍射点,其中 5 289 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.029\ 4$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测点为 3 647 个。晶体结构采用直接法解得,并对全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。配合物 **1** 中晶格水分子上的氢原子,是根据它们与周围环境氧原子之间存在的氢键作用,由差值 Fourier 残余峰中确定得到,其它氢原子则用理论加氢的方法得到。所有的计算均使用 SHELXTL 程序完成。表 1 给出了配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据,部分键长及主要键角则列于表 2。

CCDC: 772780, **1**; 772781, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₆ O ₅ Zn ₂	C ₂₀ H ₂₃ Cl ₂ N ₈ O ₄ Cd ₂
Formula weight	527.54	735.16
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$

续表 1

a / nm	1.244 6(3)	1.059 6(2)
b / nm	1.112 0(2)	1.103 3(2)
c / nm	1.500 8(3)	1.192 2(2)
$\alpha / (^{\circ})$		76.863(3)
$\beta / (^{\circ})$	100.119(4)	82.995(3)
$\gamma / (^{\circ})$		65.862(3)
Volume / nm^3	2.044 6(8)	1.237 9(4)
Z	4	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.714	1.972
$F(000)$	1 064	722
Absorption coefficient $\mu (\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	2.516	1.979
Reflections collected / unique (R_{int})	10 222 / 4 401 (0.070 8)	10 407 / 5 289 (0.029 4)
Data / restraints / parameters	4 401 / 12 / 271	5 289 / 1 / 328
Goodness-of-fit on F^2	1.031	1.013
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.055\ 7$, $wR_2=0.118\ 7$	$R_1=0.037\ 6$, $wR_2=0.106\ 6$
R indices (all data)	$R_1=0.144\ 1$, $wR_2=0.146\ 5$	$R_1=0.066\ 7$, $wR_2=0.140\ 4$
Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	702 and -538	1 037 and -712

表 2 配合物 1 和 2 的部分键长及主要键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of complexes 1 and 2

1					
Zn(1)-N(1)	0.197 9(5)	Zn(1)-N(2A)	0.1985(4)	Zn(1)-N(3)	0.198 3(6)
Zn(1)-O(1)	0.215 4(4)	Zn(1)-O(4A)	0.219 9(4)	Zn(2)-O(3)	0.193 0(4)
Zn(2)-O(2)	0.193 3(4)	Zn(2)-N(6B)	0.195 8(5)	Zn(2)-Cl(1)	0.222 5(2)
O(1W)···O(4)	0.291 2(9)	O(1W)···O(4E)	0.288 8(10)	O(2W)···O(1W)	0.262 3(16)
O(2W)···Cl(1)	0.356 7(12)	C(12F)···Cl(1)	0.362 6		
N(1)-Zn(1)-N(2A)	128.1(2)	N(1)-Zn(1)-N(3)	115.3(2)	N(2A)-Zn(1)-N(3)	116.6(2)
O(1)-Zn(1)-O(4A)	170.39(17)	O(2)-Zn(2)-N(6B)	112.88(19)	O(3)-Zn(2)-O(2)	104.31(18)
O(3)-Zn(2)-N(6B)	106.8(2)	N(6B)-Zn(2)-Cl(1)	109.85(18)	O(3)-Zn(2)-Cl(1)	116.01(16)
O(2)-Zn(2)-Cl(1)	107.04(16)				
2					
Cd(2)-N(3)	0.225 8(5)	Cd(2)-N(2A)	0.227 4(4)	Cd(2)-N(6B)	0.232 3(5)
Cd(2)-O(4A)	0.243 7(4)	Cd(2)-Cl(1)	0.264 60(15)	Cd(2)-Cl(2)	0.278 22(17)
Cd(1)-N(7)	0.219 1(5)	Cd(1)-N(1)	0.222 3(4)	Cd(1)-O(1)	0.247 3(4)
Cd(1)-Cl(1)	0.253 31(16)	Cd(1)-Cl(2)	0.255 41(16)	C(12D)···Cl(1)	0.363 1
C(6E)···Cl(2)	0.353 8				
N(3)-Cd(2)-N(2A)	164.56(17)	N(6B)-Cd(2)-O(4A)	91.43(17)	N(6B)-Cd(2)-Cl(1)	89.59(13)
O(4A)-Cd(2)-Cl(2)	93.44(12)	Cl(1)-Cd(2)-Cl(2)	84.92(5)	N(7)-Cd(1)-N(1)	139.12(18)
O(1)-Cd(1)-Cl(1)	95.88(12)	O(1)-Cd(1)-Cl(2)	169.39(11)	Cl(1)-Cd(1)-Cl(2)	92.20(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: 1: A: $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; B: $x, y, z+1$; E: $-x+2, -y+2, -z+1$;

F: $-x+2, -y+1, -z+1$; 2: A: $-x+2, -y+1, -z$; B: $-x+1, -y+2, -z+1$; D: $x, y, z-1$; E: $-x+2, -y+1, -z+1$.

2 结果与讨论

2.1 合成

最近, Zhang 等通过合成一系列 $\{\text{Cd(II)}/\text{H}_3\text{IDC}\}$ 配

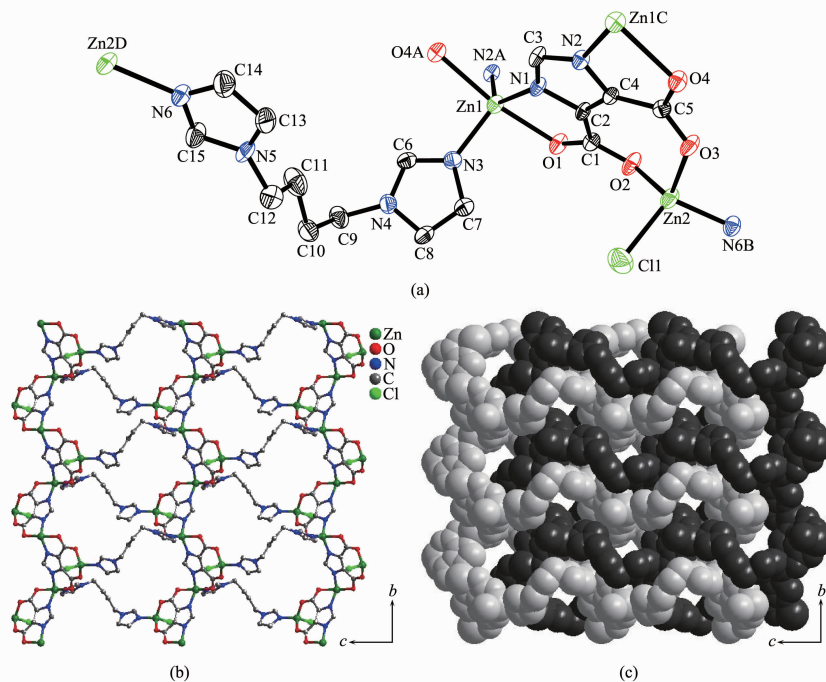
位聚合物, 较系统地研究了反应温度、反应物配比等多个方面对最终形成产物的影响^[4]。结果表明, 在 $\{\text{Cd(II)}/\text{H}_3\text{IDC}\}$ 的水/溶剂热体系中, H_3IDC 可以在不同的 $\text{Cd(II)}/\text{H}_3\text{IDC}$ 配比条件下脱去不同数目的质子,

能分别得到含 H_2IDC^- 、 HIDC^{2-} 和 IDC^{3-} 的配位聚合物^[14]。因此,通过改变反应体系的 pH 值^[12,14],或调节反应物的配比^[11-12,14,18],可以对 H_3IDC 的去质子化程度进行调控,直至最终调控形成产物的结构。在本文中,我们重点考察了以 KOH 溶液调节反应体系的 pH 值为 6^[12,18],在 170 °C 的水热反应温度条件下,通过调节 $\{\text{MCl}_2/\text{H}_3\text{IDC}/\text{bib}(\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd})\}$ 体系中的反应物配比来考察 H_3IDC 的脱质子化程度,直至对配位聚合物结构的影响^[11,18]。一系列的平行实验结果表明,当调节 $\{\text{MCl}_2/\text{H}_3\text{IDC}/\text{bib}(\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd})\}$ 体系中的反应物配比为 2:2:1 时,分别得到了 H_3IDC 都仍有一个羧基质子并未脱去的 HIDC^{2-} 二维层配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{HIDC})(\text{bib})_{0.5}]_n$ (**3**)^[28] 和三维层-柱状金属-有机框架配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{HIDC})(\text{bib})_{0.5}]_n$ (**4**)^[27], 配合物 **3** 和配合物 **4** 互为超分子异构体。因此,在反应物配比为 2:2:1 的 $\{\text{MCl}_2/\text{H}_3\text{IDC}/\text{bib}(\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd})\}$ 体系中, H_3IDC 要形成完全去质子化的 IDC^{3-} 需要在较高的 pH 值条件下反应,或者是适当增大 MCl_2 在 $\{\text{MCl}_2/\text{H}_3\text{IDC}/\text{bib}(\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd})\}$ 体系中的比例,通过过量的 MCl_2 来进一步破坏的 HIDC^{2-} 的电离平衡,使 HIDC^{2-} 最终形成 IDC^{3-} ^[14,18],才有可能在 $\{\text{MCl}_2/\text{H}_3\text{IDC}/\text{bib}(\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd})\}$ 体系中得到完全去质子化的 IDC^{3-} 配位聚合物。据此,我们将 $\{\text{MCl}_2/\text{H}_3\text{IDC}/\text{bib}(\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd})\}$ 体系中的反应物配比调节至 4:2:1 后再进行实验,分别得到了 H_3IDC 完全去质子化的二重穿插二维配位聚合物 $[\text{Zn}_2(\text{IDC})(\text{bib})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ (**1**),以及在结构中含 HIDC^{2-} 的二重穿插二维配位聚合物 $[\text{Cd}_2(\text{HIDC})(\text{bib})_{1.5}\text{Cl}_2]_n$ (**2**)。可见,在 $\{\text{CdCl}_2/\text{H}_3\text{IDC}/\text{bib}\}$ 体系中, H_3IDC 要形成完全去质子化的 IDC^{3-} 配位聚合物需要在较高的 pH 值条件下反应^[12,16-17]。

2.2 晶体结构

2.2.1 配合物 1 的结构

配合物 $[\text{Zn}_2(\text{IDC})(\text{bib})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ (**1**) 是 1 个 μ_2 -bib 连接 $\text{Zn}(\text{II})$ - μ_3 - IDC^{3-} 链具有二重穿插结构的二维配位聚合物。在它的不对称结构单元中包含 2 个锌离子 $\text{Zn}(1)$ 和 $\text{Zn}(2)$, 1 个 μ_3 - IDC^{3-} , 1 个反式 μ_2 -bib, 1 个单齿配位的氯离子 $\text{Cl}(1)$, 以及 2 个占有率均为 0.5 的晶格水分子 $\text{O}(1\text{W})$ 、 $\text{O}(2\text{W})$ 。如图 1a 所示, $\text{Zn}(1)$ 与 1 个来自 μ_2 -bib 的氮原子 $\text{N}(3)$ 和 2 个来自 2 个不同的 μ_3 - IDC^{3-} 的羧基氧原子 $\text{O}(1)$ 和 $\text{O}(4\text{A})$ 及 2 个氮原子 $\text{N}(1)$ 和 $\text{N}(2\text{A})$ 配位形成了扭曲的三角双锥配位环境,其中 $\text{N}(1)$ 、 $\text{N}(2\text{A})$ 和 $\text{N}(3)$ 位于赤道平面, $\text{O}(1)$



Symmetry codes: A $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; B $x, y, z+1$; C $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; D $x, y, z-1$; Thermal ellipsoids were drawn at the 30% level, and the hydrogen atoms were omitted for clarity

图 1 (a) 配合物 **1** 中锌(II)离子的配位环境和 μ_3 - IDC^{3-} 及 μ_2 -bib 配体的桥联模式图, (b) 二维网状结构图, (c) 二重穿插的二维结构图

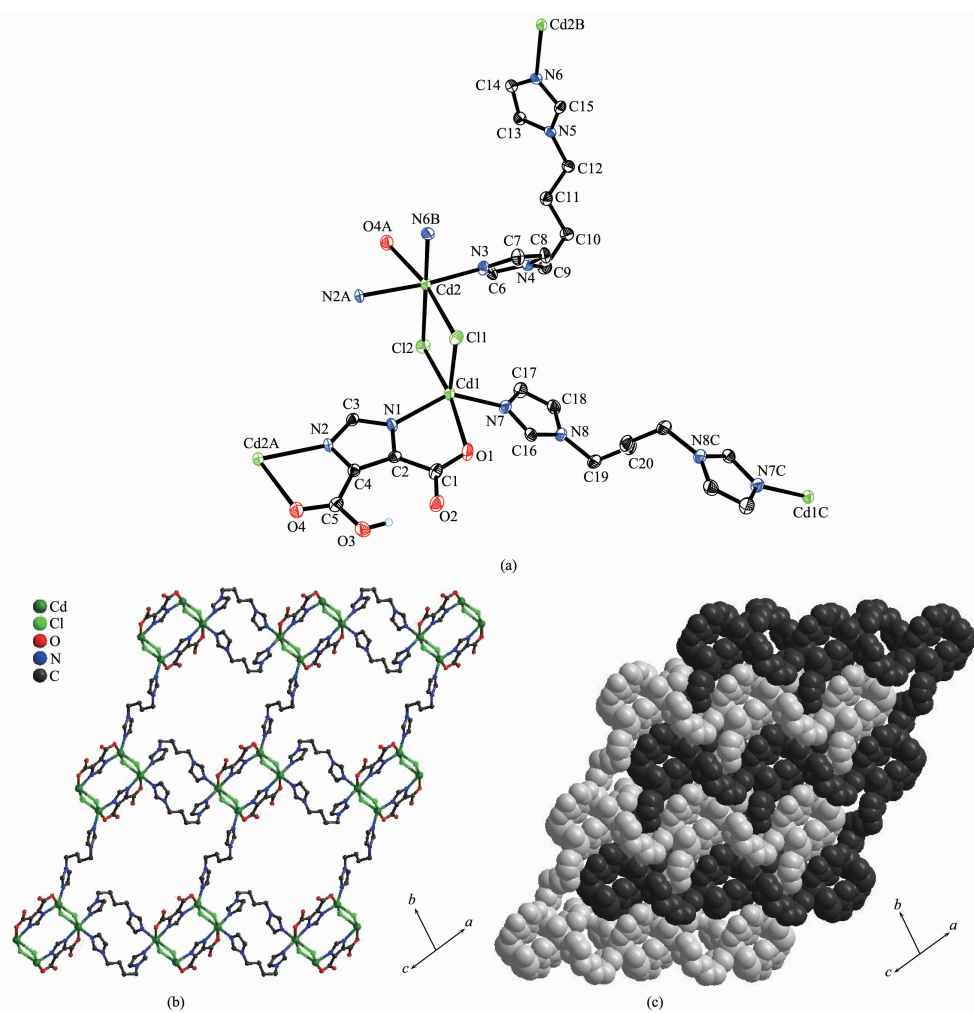
Fig.1 (a) Coordination environment of $\text{Zn}(\text{II})$ ion and bridging modes of μ_3 - IDC^{3-} and μ_2 -bib, (b) 2D network structure, (c) Two-fold interpenetrating 2D network in complex **1**

和 O(4A) 占据轴向位置, O(1)-Zn(1)-O(4A) 键角为 $170.4(2)^\circ$ 。Zn(2) 与 1 个来自 μ_2 -bib 的氮原子 N(6), 1 个氯离子 Cl(1) 和 2 个来自相同 μ_3 -IDC³⁻ 的羧基氧原子 O(2) 和 O(3) 配位, 围绕 Zn(2) 的键角在 $104.3(2)^\circ \sim 116.0(2)^\circ$ 范围内, 呈略出微扭曲的四面体配位环境。沿 *b* 轴方向, 每个 μ_3 -IDC³⁻ 配体连接 3 个 Zn(II) 离子形成了 $\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-IDC})\text{Cl}]_n\}$ 一维之字形链状结构, 一维链再通过 μ_2 -bib 配体中的 2 个氮原子 (N(3) 和 N(6)) 以反式方式分别连接 Zn(1) 和 Zn(2) 离子, 沿 *bc* 平面形成了 $\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-IDC})(\mu_2\text{-bib})\text{Cl}]_n\}$ 二维网状结构 (图 1b)。由于高柔韧性的 μ_2 -bib 连接 $\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-IDC})\text{Cl}]_n\}$ 链形成的 $\{[\text{Zn}_2(\mu_3\text{-IDC})(\mu_2\text{-bib})\text{Cl}]_n\}$ 二维层内空腔较大, 致使 2 个二维层中的 μ_2 -bib 可以相互穿越空腔而形

成了更为稳定的二重穿插二维层 (图 1c)。晶格水分子 O(1W) 和 O(2W) 分布在二重穿插的二维层之间。晶格水分子 O(1W) 与 O(2W) 之间, O(2W) 与 Cl(1) 之间, 以及 O(1W) 与来自于 μ_3 -IDC³⁻ 配体的 O(4) 之间形成了众多的氢键 (表 2), 它们进一步稳定了二重穿插的二维层。相邻的二重穿插二维层之间的 C(12)-H 与 Cl(1) 也形成了氢键 (表 2), 进而形成了三维超分子结构。

2.2.2 配合物 2 的结构

配合物 $[\text{Cd}_2(\text{HIDC})(\text{bib})_{1.5}\text{Cl}_2]_n$ (2) 也是 1 个具有二重穿插结构的二维配位聚合物。在它的不对称结构单元中包含 2 个镉离子 Cd (1) 和 Cd (2), 1 个 μ_2 -HIDC²⁻, 1 个顺式 μ_2 -bib 和 0.5 个反式 μ_2 -bib, 以及 2 个以桥联模式配位的氯离子 Cl(1) 和 Cl(2)。如图 2a



Symmetry codes: A $-x+2, -y+1, -z$; B $-x+1, -y+2, -z+1$; C $-x+1, -y, -z+1$; Thermal ellipsoids were drawn at the 30% level, and the hydrogen atoms were omitted for clarity except for those bonded to oxygen atoms of μ_2 -HIDC²⁻

图 2 (a) 配合物 2 中镉(II)离子的配位环境和 μ_2 -HIDC²⁻ 及 μ_2 -bib 配体的桥联模式图, (b) 二维网状结构图和 (c) 二重穿插的二维结构图

Fig.2 (a) Coordination environment of Cd(II) ion and bridging modes of μ_2 -HIDC²⁻ and μ_2 -bib, (b) 2D network structure, (c) Two-fold interpenetrating 2D network in complex 2

所示, $\text{Cd}(1)$ 与 1 个来自反式 μ_2 -bib 的氮原子 $\text{N}(7)$ 、1 个来自 μ_2 -HIDC²⁻ 的氮原子 $\text{N}(1)$ 和 1 个氧原子 $\text{O}(1)$, 以及 2 个氯离子 $\text{Cl}(1)$ 和 $\text{Cl}(2)$ 配位形成了略微扭曲的三角双锥配位环境。其中, $\text{N}(1)$, $\text{N}(7)$ 和 $\text{Cl}(1)$ 位于赤道平面, 而 $\text{O}(1)$ 和 $\text{Cl}(2)$ 占据轴向位置。 $\text{Cd}(2)$ 与来自 2 个不同顺式 μ_2 -bib 的氮原子 $\text{N}(3)$ 和 $\text{N}(6\text{B})$, 来自同 1 个 μ_2 -HIDC²⁻ 的羧基氧原子 $\text{O}(4)$ 和氮原子 $\text{N}(2\text{A})$, 以及 2 个桥联模式配位的氯离子 $\text{Cl}(1)$ 和 $\text{Cl}(2)$ 配位形成了配位数为 6 的扭曲八面体配位环境。沿 101 平面, μ_2 -HIDC²⁻ 连接 $\text{Cd}(1)$ 和 $\text{Cd}(2)$ 子形成了 1 个 $[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-HIDC})]^{2+}$ 单元, 每个 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子再通过 $\text{Cl}(1)$ 和 $\text{Cl}(2)$ 桥连接另 1 个 $[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-HIDC})]^{2+}$ 单元中的 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子形成了 $[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-HIDC})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ “砖”, 2 个顺式 μ_2 -bib 中的 2 个氮原子把相邻 $[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-HIDC})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ “砖”中的 $\text{Cd}(2)$ 连接在一起形成了 $\{[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-HIDC})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2(\mu_2\text{-bib})_2\}_n$ 一维链状结构, 相邻一维链中的 $\text{Cd}(1)$ 再通过反式 μ_2 -bib 中的 2 个氮原子相互连接形成了 $\{[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-HIDC})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2(\mu_2\text{-bib})_3\}_n$ 二维层结构(图 2b)。与 **1** 相似, 由于 μ_2 -bib 的高柔韧性, 致使 $\{[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-HIDC})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2(\mu_2\text{-bib})_3\}_n$ 二维层内的空腔较大, 2 个相邻二维层结构中的 μ_2 -bib 可以相互穿越空腔而形成了更为稳定的二重穿插二维层结构(图 2c)。相邻的二重穿插二维层之间再通过 $\text{C}(12)\text{-H}$ 与 $\text{Cl}(1)$ 和 $\text{C}(6)\text{-H}$ 与 $\text{Cl}(2)$ 的氢键作用(表 2)形成了三维超分子结构。

2.3 热稳定性和荧光性质

在气氛下的热重分析结果表明, 配合物 **1** 从 50 °C 开始失重, 130 °C 之前有 3.8% 的失重出现, 失去的是晶格水分子(计算值 3.4%)。继续升温时, 失水后的化合物后从 360 °C 开始第二步急剧失重, 到达 530 °C 之前有略 30.2% 的失重出现, 这是 IDC³⁻ 和 bib 配体的逐渐分解。配合物 **2** 则稳定到 290 °C 时才开始急剧失重, 到达 460 °C 之前有略 46.1% 的失重出现, 这可能是 HIDC²⁻ 和 bib 配体的逐渐分解。

室温下, 测试了配合物 **1** 和 **2** 在固态下的荧光性质(图 3)。当在 380 nm 波长的光源下激发时, 配合物 **1** 和 **2** 均在略 438 nm 处出现荧光发射峰。 H_3IDC 配体的荧光性质显示, 在 280~480 nm 范围激发时, 固态配体 H_3IDC 没有明显的荧光发射峰^[12,14,17-19], 而在室温下, 当用 380 nm 的光激发时, 固态 bib 配体在 436 nm 处出现明显的发射峰^[22-24]。因此, 配合物 **1** 和 **2** 在 438 nm 峰处出现的荧光发射峰都应归属于自由配体 bib 内的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁^[22-24,27-28]。

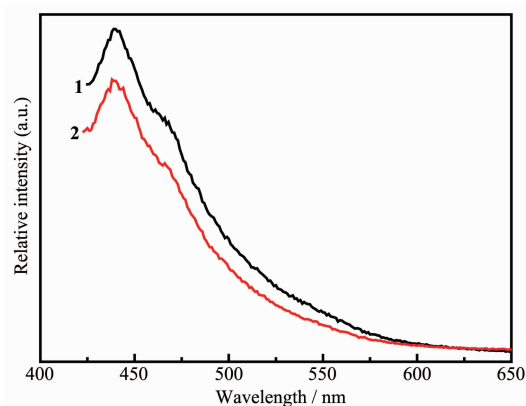


图3 室温下配合物 **1** 和 **2** 的固体荧光光谱

Fig.3 Solid-state fluorescent emission spectrum of complexes **1** and **2** at room temperature

3 结论

在相同的条件下, 以刚性的咪唑-4,5-二羧酸(H_3IDC)和高柔韧性的 1,4-双(咪唑-1-基)丁烷(bib)为配体, 分别与 ZnCl_2 或 CdCl_2 反应, 成功地获得了 2 个结构不同的二重穿插二维配位聚合物 $\{[\text{Zn}_2(\text{IDC})(\text{bib})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) 和 $[\text{Cd}_2(\text{HIDC})(\text{bib})_{1.5}\text{Cl}_2]_n$ (**2**), 对它们的组成和结构进行了表征, 并初步研究了它们的热稳定性和荧光性质。配合物 **1**、**2** 和 $[\text{Zn}(\text{HIDC})(\text{bib})_{0.5}]_n$ (**3**)^[28] 及 $[\text{Cd}(\text{HIDC})(\text{bib})_{0.5}]_n$ (**4**)^[27] 的合成实验说明, 即使在相同的水热反应条件下(反应物配比、pH 值、温度等), 不同的金属离子, 或相同的金属离子但不同的反应物配比^[18] 等都能够对最终形成的配位聚合物结构产生深远的影响。

参考文献:

- [1] Sava D F, Kravtsov V C, Nouar F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*:3768-3770
- [2] Wong-Foy A G, Matzger A J, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*:3494-3495
- [3] Pan L, Parker B, Huang X Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*:4180-4181
- [4] Bao S S, Ma L F, Wang Y, et al. *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*: 2333-2343
- [5] Chen B L, Wang L B, Xiao Y Q, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*:500-502
- [6] Suh M P, Cheon Y E, Lee E Y. *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*:1007-1026
- [7] Lee J Y, Farha O K, Roberts J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*:1450-1459
- [8] Rowsell J L C, Yaghi O M. *Micropor. Mesopor. Mater.*,

- 2004,73**:3-14
- [9] Lin X, Jia J H, Zhao X B, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006,45**:7359-7361
- [10] Wang Y L, Yuan D Q, Bi W H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005,5**:1849-1855
- [11] Lu J Y, Ge Z H. *Inorg. Chim. Acta*, **2005,358**:828-833
- [12] Lu W G, Jiang L, Feng X L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006,6**:564-571
- [13] ZHANG Xian-Fa(张现发), GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006,22**(1):139-141
- [14] Fang Q R, Zhang X M. *Inorg. Chem.*, **2006,45**:4801-4810
- [15] Sun Y Q, Yang G Y. *Dalton Trans.*, **2007**:3771-3781
- [16] Gu J Z, Lu W G, Jiang L, et al. *Inorg. Chem.*, **2007,46**:5835-5837
- [17] Lu W G, Jiang L, Feng X L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008,8**:192-199
- [18] Lu W G, Jiang L, Feng X L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008,8**:986-994
- [19] GU Jin-Zhong(顾金忠), GAO Zhu-Qing(高竹青), DOU Wei(窦伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009,25**(5):920-923
- [20] Alkordi M H, Liu Y L, Larsen R W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008,130**:12639-12640
- [21] Gurunatha K L, Uemura K, Maji T K. *Inorg. Chem.*, **2008,47**:6578-6580
- [22] Li S L, Lan Y Q, Ma J F, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008,8**:675-684
- [23] Liu Y Y, Ma J F, Yang J, et al. *Inorg. Chem.*, **2007,46**:3027-3037
- [24] Wen L L, Lu Z D, Lin J G, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007,7**:93-99
- [25] Yang J, Ma J F, Liu Y Y, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**:1208-1215
- [26] Yang J, Ma J F, Liu Y Y, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**:2174-2180
- [27] Liu W L, Ye L H, Liu X F, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008,11**:1250-1252
- [28] LIU Hong-Wen(刘宏文), LU Wen-Guan(卢文贯). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010,26**(3):529-532
- [29] GUO Sheng-Jin(郭生金), ZHAO Shu-Wei(赵树伟), HOU Hui-Li(侯慧莉). *J. Jinzhong Teachers College (Jinzhong Shifan Gaodeng Zhuanke Xuexiao Xuebao)*, **2001,18**(1):26-27