

硫酸镉无机层和原位反应生成的吡啶基四氮唑有机配体构筑的 两个层-柱状三维无机-有机杂化材料:合成和表征

钟地长¹ 卢文贯^{*2}

(¹ 赣南师范学院化学与化学工程学院, 赣州 341000)

(² 韶关学院化学系, 韶关 512005)

摘要: 以硫酸镉、叠氮化钠和 4-氰基吡啶或 3-氰基吡啶为反应物, 在水热条件下, 通过原位反应分别得到了 2 个基于硫酸根离子和 5-(4-吡啶基)四氮唑(4-Hptz)或 5-(3-吡啶基)四氮唑(3-Hptz)配体的, 具有三维层-柱状框架结构的无机-有机杂化材料, 即 $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{SO}_4)(4\text{-ptz})]_n$ (**1**) 和 $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)(3\text{-ptz})]_n$ (**2**)。通过元素分析、红外光谱、热重分析以及单晶和粉末 X-射线衍射分析对它们的组成和结构进行了表征。在配合物 **1** 和 **2** 的结构中, 每个镉(II)离子的配位数均为 6, 处于扭曲的八面体配位环境中, SO_4^{2-} 和 OH^- 阴离子连接镉(II)离子扩展形成碱式硫酸镉的二维无机阳离子层结构 $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{SO}_4)]_n^{n+}$ (**1**) 或 $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)]_n^{n+}$ (**2**), 相邻的二维无机阳离子层间再通过 4-ptz⁻ (**1**) 或 3-ptz⁻ (**2**) 进一步柱连接, 形成三维层-柱状结构的无机-有机杂化框架结构。室温下的固体荧光实验表明, 在 350 nm 的光激发下, 配合物 **1** 和 **2** 分别在 481 和 489 nm 处出现强烈的荧光发射。

关键词: 无机-有机杂化材料; 5-(吡啶基)四氮唑; 混合配体; 晶体结构; 荧光

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)06-1177-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.144

Syntheses and Characterization of Two Three-Dimensional Layered-Pillared Inorganic-Organic Hybrid Materials Constructed from Inorganic Cadmium Sulfate Layers and *in situ* Generated Organic 5-(Pyridyl)tetrazolate Ligands

ZHONG Di-Chang¹ LU Wen-Guan^{*2}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Gannan Normal University, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

(² Department of Chemistry, Shaoguan University, Shaoguan, Guangdong 512005, China)

Abstract: Hydrothermal reactions of CdSO_4 and NaN_3 with 4-cyanopyridine or 3-cyanopyridine yielded two three-dimensional layered-pillared inorganic-organic hybrid materials based on mixed ligands of sulfate and *in situ* synthesized 5-(4-pyridyl)tetrazolate(4-ptz⁻) or 5-(3-pyridyl)tetrazolate(3-ptz⁻), respectively, namely, $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{SO}_4)(4\text{-ptz})]_n$ (**1**) and $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)(3\text{-ptz})]_n$ (**2**), which have been structurally characterized by elemental analysis (EA), infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis (TGA), single-crystal and powder X-ray diffraction. In **1** and **2**, each Cd(II) ion is six-coordinated with a distorted octahedral coordination geometry, which are connected through SO_4^{2-} and OH^- , leading to an infinite two-dimensional cation layer structure of $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{SO}_4)]_n^{n+}$ (**1**) or $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)]_n^{n+}$ (**2**). These adjacent two-dimensional cation layers are further linked by 4-ptz⁻ (**1**) or 3-ptz⁻ (**2**) pillared ligands to form infinite three-dimensional layered-pillared inorganic-organic hybrid frameworks architecture of **1** and **2**, respectively. In addition, the results of photoluminescent measurements in the solid state at room temperature indicate that **1** and **2** all exhibit intense fluorescent emissions at $\lambda_{\text{max}}=481$ nm and 489 nm when excited at 350 nm, respectively. CCDC: 1046410, **1**; 1046411, **2**.

Key words: organic-inorganic hybrid materials; 5-(pyridyl)tetrazole; mixed-ligand; crystal structure; fluorescence

收稿日期: 2014-02-01。收修改稿日期: 2015-03-18。

国家自然科学基金资助项目(No.21071099, 21363001)和广东省普通高校特色创新(自然科学类)项目(No.2014KTSCX169)。

*通讯联系人。E-mail: lwg@sgu.edu.cn; 会员登记号: S06N6397M1204。

0 引言

最近十多年来,四氮唑及其 5-取代衍生物因其极强的配位能力和灵活多变的配位模式引起了配位化学工作者的广泛兴趣,通过它们与过渡金属离子组装合成得到了大量结构新颖、性能独特的过渡金属-有机配位聚合物^[1-11]。通常,此类配位聚合物既可以通过四氮唑及其衍生物类有机配体和过渡金属离子在一定的条件下直接反应而合成得到^[1-5],也可以由叠氮化钠和氰基化合物在过渡金属离子的存在下通过原位反应合成得到^[1,5-10],并且这 2 种方法所得到的配位聚合物的结构可能相同也可能不同^[1,5]。如果在此类配体与过渡金属离子的反应体系中再引入刚性的芳香多羧酸或氮杂环羧酸作辅助配体,由于两种配体之间的协同配位作用,也已组装得到了大量结构新颖和性能独特的过渡金属-有机配位聚合物^[12-23]。在此类配体与过渡金属离子的反应体系中,如果再引入无机含氧酸根离子如硫酸根离子等作为第二配体,由于四面体的硫酸根离子具有极强的配位能力和灵活多变的配位模式^[24-30],硫酸根离子有可能把低维的四氮唑类金属-有机配位聚合物扩展,形成具有高维的、结构新颖和性能独特的过渡金属配位聚合物^[31-35]。

本文中我们以硫酸镉、叠氮化钠、4-氰基吡啶或 3-氰基吡啶作为反应物,在水热反应条件下,通过原位反应成功合成了 2 个基于硫酸根阴离子和 5-(4-吡啶基)四氮唑(4-Hptz)或 5-(3-吡啶基)四氮唑(3-Hptz)配体的,具有三维层-柱状框架结构的无机-有机杂化材料,即 $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{SO}_4)(4\text{-ptz})]_n$ (**1**)和 $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)(3\text{-ptz})]_n$ (**2**),通过元素分析、红外光谱以及单晶和粉末 X-射线衍射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也作了初步的研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

本实验所用的试剂均为市售分析纯试剂,未经处理直接使用。配合物的粉末 X-射线衍射(PXRD)图是用 Bruker D8 ADVANCE 型 X-射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$)测得;用 Nicolet 330 FTIR 红外光谱仪在 $4\ 000\sim 370\ \text{cm}^{-1}$ 范围内测得配合物的红外光谱数据(KBr 压片法);用 Vario EL CHNS-O 元素分析仪测得配合物中 C、H 和 N 的含量;配合物

的热重分析是在氮气氛围下,以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率用 Netzsch TG-209 热重分析仪测得;在室温下用 Shimadzu RF-5301PC 荧光光谱仪测得配合物的固体荧光光谱。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{SO}_4)(4\text{-ptz})]_n$ (**1**)的合成

将 $3\text{CdSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.256 g, 0.33 mmol), 4-氰基吡啶 (0.052 g, 0.5 mmol), NaN_3 (0.065 g, 1.0 mmol) 和 10 mL 蒸馏水混合搅拌 30 min, 然后转移到 25 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 密闭加热到 $160\ ^\circ\text{C}$ 并保持 72 h 后, 缓慢降至室温, 过滤并用蒸馏水充分洗涤得到的无色多面体块状晶体, 产率 62% (基于 $3\text{CdSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$)。元素分析按 $\text{Cd}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$ 计算值(%): C, 14.35; H, 1.40; N, 13.95; 测定值(%): C, 14.44; H, 1.42; N, 13.84。红外吸收峰(KBr 压片, cm^{-1}): 3 147 (s), 2 117 (s), 2 084 (s), 1 619 (s), 1433 (s), 1 379 (w), 1 134 (w), 1 066 (w), 984 (s), 849 (w), 756 (m), 710 (s), 611 (s), 532 (w), 463 (w), 418 (w)。

1.2.2 配合物 $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)(3\text{-ptz})]_n$ (**2**)的合成

配合物 **2** 的合成与 **1** 的合成相似, 仅以 3-氰基吡啶代替 4-氰基吡啶, 得到无色多面体块状晶体, 产率 57% (基于 $3\text{CdSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$)。元素分析按 $\text{Cd}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$ 计算值(%): C, 14.89; H, 1.04; N, 14.47; 测定值(%): C, 14.86; H, 1.14; N, 14.60。红外吸收峰(KBr 压片, cm^{-1}): 3 084 (s), 2 129 (w), 2 054 (w), 1 612 (m), 1 585 (m), 1 461 (m), 1 427 (s), 1 358 (m), 1 124 (s), 1 028 (m), 1 013 (m), 934 (w), 812 (m), 750 (m), 692 (s), 641 (m), 606 (m), 470 (w), 403 (w)。

1.3 晶体结构的测定

分别选取尺寸大小合适的单晶 (见表 1), 使用 Agilent Xcalibur Nova CCD 单晶衍射仪, 在 $150(2)\ \text{K}$ 下用石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)收集衍射强度数据, 并通过多重扫描用 CrysAlis PRO 程序作吸收校正。2 个配合物的晶体结构都采用直接法解得, 通过多轮差值 Fourier 合成法确定全部非氢原子, 并对全部非氢原子的坐标及各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。用理论加氢的方法得到吡啶基四氮唑配体上的全部氢原子, 羟基和配位水分子的氢原子则从差值 Fourier 图上找出。2 个配合物结构的解析和精修均使用 SHELXTL^[36]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列于表 2。

CCDC: 1046410, **1**; 1046411, **2**。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据
Table 1 Crystal structure parameters of 1 and 2

	1	2
Empirical formula	Cd ₂ C ₆ H ₇ N ₅ O ₆ S	Cd ₂ C ₆ H ₅ N ₅ O ₅ S
Formula weight	502.03	484.01
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	0.761 70(4)	0.687 53(5)
<i>b</i> / nm	0.695 36(4)	0.711 57(4)
<i>c</i> / nm	1.150 23(6)	1.155 10(8)
α / (°)	90	82.995(5)
β / (°)	100.727(5)	86.235(6)
γ / (°)	90	86.647(5)
<i>V</i> / nm ³	0.598 58(6)	0.558 95(6)
<i>Z</i>	2	2
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	2.785	2.876
<i>F</i> (000)	476	456
Crystal size / mm	0.16×0.14×0.14	0.22×0.20×0.18
θ range for data collection / (°)	2.72 to 26.99	2.89 to 27.00
Absorption coefficient μ / mm ⁻¹	3.762	4.016
Reflections collected/unique	3 010 / 1 404 (<i>R</i> _{int} =0.039 0)	4527 / 2443 (<i>R</i> _{int} =0.034 7)
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	1 404 / 2 / 113	2 443 / 1 / 178
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.042	1.035
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.027 6, <i>wR</i> ₂ =0.053 0	<i>R</i> ₁ =0.034 9, <i>wR</i> ₂ =0.062 7
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.034 6, <i>wR</i> ₂ =0.058 0	<i>R</i> ₁ =0.051 1, <i>wR</i> ₂ =0.072 6
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	700 and -897	1 049 and -1 102

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 (°) of 1 and 2

1					
Cd(1)-O(1W)	0.223 0(4)	Cd(1)-O(2B)	0.229 9(3)	Cd(2)-N(1D)	0.232 0(3)
Cd(1)-O(3)	0.223 2(4)	Cd(1)-N(3)	0.243 7(4)	Cd(2)-N(1E)	0.232 0(3)
Cd(1)-O(4)	0.226 5(3)	Cd(2)-O(4)	0.222 0(2)	Cd(2)-O(1F)	0.244 5(2)
Cd(1)-O(2A)	0.229 9(3)	Cd(2)-O(4C)	0.222 0(2)	Cd(2)-O(1B)	0.244 5(2)
O(1W)-Cd(1)-O(3)	107.66(13)	O(1W)-Cd(1)-N(3)	85.42(15)	N(1D)-Cd(2)-N(1E)	180.0(2)
O(1W)-Cd(1)-O(4)	164.49(13)	O(3)-Cd(1)-N(3)	166.92(15)	O(4)-Cd(2)-O(1F)	73.93(10)
O(3)-Cd(1)-O(4)	87.84(13)	O(4)-Cd(1)-N(3)	79.08(14)	O(4C)-Cd(2)-O(1F)	106.07(10)
O(1W)-Cd(1)-O(2A)	90.10(7)	O(2A)-Cd(1)-N(3)	84.84(6)	N(1D)-Cd(2)-O(1F)	98.44(11)
O(3)-Cd(1)-O(2A)	94.91(7)	O(2B)-Cd(1)-N(3)	84.84(6)	N(1E)-Cd(2)-O(1F)	81.56(11)
O(4)-Cd(1)-O(2A)	88.52(7)	O(4)-Cd(2)-O(4C)	180.00(17)	O(4)-Cd(2)-O(1B)	106.07(10)
O(1W)-Cd(1)-O(2B)	90.10(7)	O(4)-Cd(2)-N(1D)4	93.78(12)	O(4C)-Cd(2)-O(1B)	73.93(10)
O(3)-Cd(1)-O(2B)	94.91(7)	O(4C)-Cd(2)-N(1D)	86.22(12)	N(1D)-Cd(2)-O(1B)	81.56(11)
O(4)-Cd(1)-O(2B)	88.52(7)	O(4)-Cd(2)-N(1E)	86.22(12)	N(1E)-Cd(2)-O(1B)	98.44(11)
O(2A)-Cd(1)-O(2B)	169.63(13)	O(4C)-Cd(2)-N(1E)	93.78(12)	O(1F)-Cd(2)-O(1B)	180.00(11)

Continued Table 2

2					
Cd(1)-O(2)	0.223 0(4)	Cd(2)-O(3D)	0.227 9(5)	Cd(3)-O(1)	0.226 5(4)
Cd(1)-O(1)	0.225 6(4)	Cd(2)-O(3A)	0.227 9(5)	Cd(3)-O(1G)	0.226 5(4)
Cd(1)-O(5A)	0.230 7(4)	Cd(2)-O(1)	0.229 4(4)	Cd(3)-O(4H)	0.230 8(5)
Cd(1)-N(5)	0.234 8(5)	Cd(2)-O(1E)	0.229 4(4)	Cd(3)-O(4A)	0.230 8(5)
Cd(1)-N(1B)	0.241 8(4)	Cd(2)-N(3C)	0.232 0(5)	Cd(3)-N(2B)	0.233 1(5)
Cd(1)-N(4C)	0.249 4(4)	Cd(2)-N(3F)	0.232 0(5)	Cd(3)-N(2F)	0.233 1(5)
O(2)-Cd(1)-O(1)	112.31(15)	O(3D)-Cd(2)-O(3A)	180.000(1)	O(1)-Cd(3)-O(1G)	180.0(2)
O(2)-Cd(1)-O(5A)	166.65(16)	O(3D)-Cd(2)-O(1)	85.66(15)	O(1)-Cd(3)-O(4H)	86.40(14)
O(1)-Cd(1)-O(5A)	78.96(16)	O(3A)-Cd(2)-O(1)	94.34(15)	O(1G)-Cd(3)-O(4H)	93.60(14)
O(2)-Cd(1)-N(5)	86.33(17)	O(3D)-Cd(2)-O(1E)	94.34(15)	O(1)-Cd(3)-O(4A)	93.60(14)
O(1)-Cd(1)-N(5)	160.27(16)	O(3A)-Cd(2)-O(1E)	85.66(15)	O(1G)-Cd(3)-O(4A)	86.40(14)
O(5A)-Cd(1)-N(5)	83.48(17)	O(1)-Cd(2)-O(1E)	180.0(3)	O(4H)-Cd(3)-O(4A)	180.00(18)
O(2)-Cd(1)-N(1B)	84.28(15)	O(3D)-Cd(2)-N(3C)	89.68(17)	O(1)-Cd(3)-N(2B)	86.26(14)
O(1)-Cd(1)-N(1B)	88.32(14)	O(3A)-Cd(2)-N(3C)	90.32(17)	O(1G)-Cd(3)-N(2B)	93.74(14)
O(5A)-Cd(1)-N(1B)	89.09(16)	O(1)-Cd(2)-N(3C)	85.88(15)	O(4H)-Cd(3)-N(2B)	92.18(17)
N(5)-Cd(1)-N(1B)	100.42(16)	O(1E)-Cd(2)-N(3C)	94.12(15)	O(4A)-Cd(3)-N(2B)	87.82(17)
O(2)-Cd(1)-N(4C)	96.84(15)	O(3D)-Cd(2)-N(3F)	90.32(17)	O(1)-Cd(3)-N(2F)	93.74(14)
O(1)-Cd(1)-N(4C)	86.60(14)	O(3A)-Cd(2)-N(3F)	89.68(17)	O(1G)-Cd(3)-N(2F)	86.26(14)
O(5A)-Cd(1)-N(4C)	90.80(17)	O(1)-Cd(2)-N(3F)	94.12(15)	O(4H)-Cd(3)-N(2F)	87.82(17)
N(5)-Cd(1)-N(4C)	84.69(16)	O(1E)-Cd(2)-N(3F)	85.88(15)	O(4A)-Cd(3)-N(2F)	92.18(17)
N(1B)-Cd(1)-N(4C)	174.84(16)	N(3C)-Cd(2)-N(3F)	180.0(2)	N(2B)-Cd(3)-N(2F)	180.0(3)

Symmetry codes: A: $-x+1, y+1/2, -z$; B: $-x+1, -y, -z$; C: $-x, -y, -z$; D: $-x, -y, z+1$; E: $x, y, z-1$; F: $x-1, y, z$ for **1**; A: $x+1, y, z$; B: $-x, -y, -z+1$; C: $-x, -y+1, -z+1$; D: $-x, -y+1, -z$; E: $-x+1, -y+1, -z$; F: $x+1, y, z-1$; G: $-x+1, -y, -z$; H: $-x, -y, -z$ for **2**.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

2.1.1 配合物 $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{SO}_4)(4\text{-ptz})]_n(\mathbf{1})$ 的晶体结构

单晶结构分析结果表明,配合物 $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{SO}_4)(4\text{-ptz})]_n(\mathbf{1})$ 属单斜晶系, $P2_1/m$ 空间群。在配合物**1**的结构中,含有2种具有不同配位环境,但都呈现出6配位扭曲八面体构型的Cd(II)离子Cd(1)和Cd(2)。如图2a所示,Cd(1)与来自3个不同 $\mu_5\text{-SO}_4^{2-}$ 阴离子(图1c)的3个氧原子O(3)、O(2A)和O(2B),1个 $\mu_3\text{-}$

OH⁻阴离子的氧原子O(4),1个配位水分子O(1W),以及1个 $\mu_3\text{-(4-ptz)}^-$ 配体(图1a)的吡啶氮原子N(3)配位,形成了6配位的扭曲八面体配位环境,其中N(3)、O(3)、O(4)和O(1W)位于赤道平面,O(2A)和O(2B)占据轴向位置,轴向的O(2A)-Cd(1)-O(2B)键角为169.63(13)。Cd(2)也处于6配位的八面体配位几何构型中,它与来自2个不同 $\mu_5\text{-SO}_4^{2-}$ 阴离子(图1c)的2个氧原子O(1B)和O(1F),2个不同 $\mu_3\text{-OH}^-$ 阴离子的氧原子O(4)和O(4C),以及2个不同 $\mu_3\text{-(4-ptz)}^-$ 配体(图1a)的2个四氮唑氮原子N(1D)和N(1E)配位,其

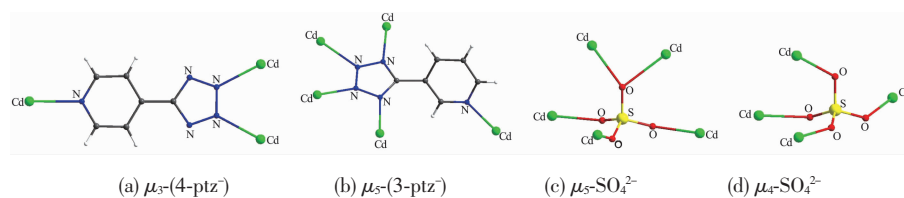
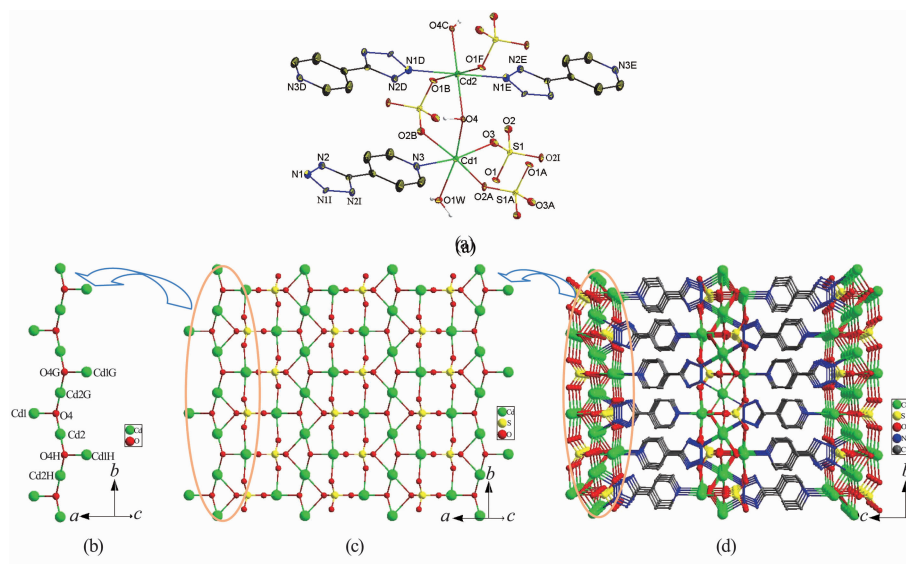


图1 在配合物**1**和**2**中4-ptz⁻、3-ptz⁻和SO₄²⁻的配位模式图

Fig.1 Coordination modes of 4-ptz⁻, 3-ptz⁻ and SO₄²⁻ observed in **1** and **2**

中 N(1D)、N(1E)、O(4)和 O(4C)位于赤道平面,O(1F)和 O(1E)占据轴向位置,O(1F)-Cd(2)-O(1B)轴向键角为 $180.00(11)^\circ$ 。Cd-O 和 Cd-N 的键长值分别在 $0.2230(4)\sim 0.2445(2)$ nm 和 $0.2320(3)\sim 0.2437(4)$ nm 的范围内,与文献报道的 Cd(II)配位聚合物的键长值相符^[31-32,34]。沿 *b* 轴,这些 Cd(II)离子通过 μ_3 -OH⁻阴离子相互连接形成了一维 $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_n^{3n+}$ 无机链(图

2b)。沿 *ab* 平面,一维 $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_n^{3n+}$ 无机链又通过 μ_5 - SO_4^{2-} 阴离子(图 1c)相互连接形成了碱式硫酸镉的二维无机层结构 $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{SO}_4)]_n^{n+}$ (图 2c)。最后,相邻的二维无机层 $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{SO}_4)]_n^{n+}$ 再通过 μ_3 -(4-ptz⁻)有机配体进一步相互连接,形成了配合物 **1** 的三维层-柱状结构的无机-有机杂化框架结构(图 2d)。



Thermal ellipsoids are drawn at the 50% level; All hydrogen atoms were omitted for clarity except for those bonded to OH⁻ anions and coordinated water molecules in (a); Symmetry codes: A: $-x+1, y+1/2, -z$; B: $-x+1, -y, -z$; C: $-x, -y, -z$; D: $-x, -y, -z+1$; E: $x, y, z-1$; F: $x-1, y, z$; I: $x, -y+1/2, z$; G: $-x, y+1/2, -z$; H: $-x, y-1/2, -z$

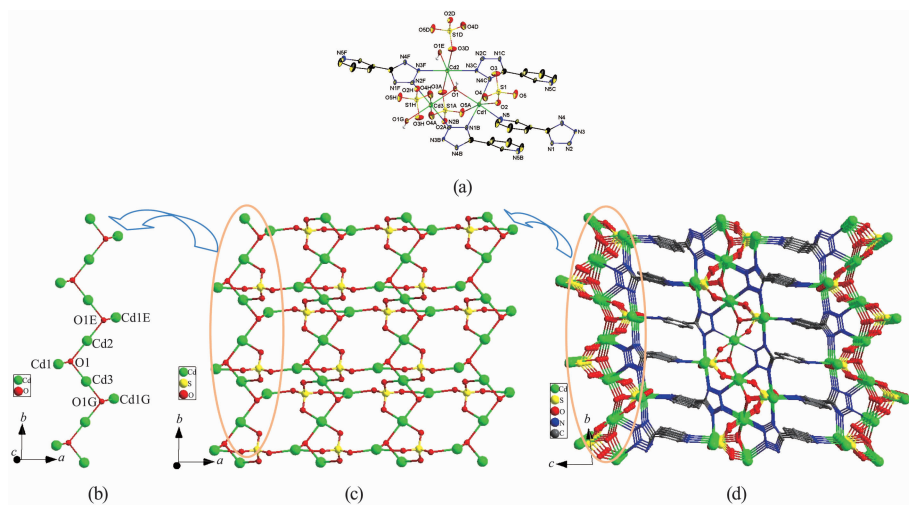
图 2 配合物 **1** 的镉(II)离子配位环境图(a), $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_n^{3n+}$ 一维无机链结构图(b), $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{SO}_4)]_n^{n+}$ 二维无机层结构图(c)和三维层-柱状无机-有机杂化框架结构图(d)

Fig.2 Coordination environment of Cd(II) ions(a), the 1D inorganic chain of $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_n^{3n+}$ (b), the 2D inorganic layer structure of $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{SO}_4)]_n^{n+}$ (c), and the 3D layered-pillared organic-inorganic hybrid framework structure(d) in **1**

2.1.2 配合物 $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)(3\text{-ptz})]_n(\mathbf{2})$ 的晶体结构

单晶结构分析结果表明,配合物 $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)(3\text{-ptz})]_n(\mathbf{2})$ 属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。在配合物 **2** 的结构中含有 3 种具有不同配位环境,但都呈现出 6 配位扭曲八面体构型的 Cd(II)离子 Cd(1)、Cd(2)和 Cd(3)。如图 3a 所示,Cd(1)与来自 2 个不同 μ_4 - SO_4^{2-} 阴离子(图 1d)的 2 个氧原子 O(2)和 O(5A),1 个 μ_3 -OH⁻阴离子的氧原子 O(1),2 个不同 μ_5 -(3-ptz⁻)配体(图 1b)的 2 个四氮唑氮原子 N(1B)和 N(4C),以及 1 个 μ_5 -(3-ptz⁻)配体(图 1b)的吡啶氮原子 N(5)配位,形成了 6 配位的扭曲八面体配位环境,其中 N(5)、O(1)、O(2)和 O(5A)位于赤道平面,N(1B)和 N(4C)占据轴向位置,轴向的 N(1B)-Cd(1)-N(4C)键角为 $174.84(16)^\circ$ 。Cd(2)和 Cd(3)都分别与来自 2 个不同 μ_4 - SO_4^{2-} 阴离子(图

1d)的 2 个氧原子,2 个不同 μ_3 -OH⁻阴离子的 2 个氧原子,以及 2 个不同 μ_5 -(3-ptz⁻)配体(图 1b)的 2 个四氮唑氮原子配位,形成了 6 配位的扭曲八面体配位环境。围绕 Cd(1)、Cd(2)和 Cd(3)的 Cd-O 和 Cd-N 键长分别在 $0.2230(4)\sim 0.2308(5)$ nm 和 $0.2320(5)\sim 0.2494(4)$ nm 范围内,其 Cd-N 和 Cd-O 的键长值均在合理的范围内^[31-32,34]。与配合物 **1** 一致,这些 Cd(II)离子通过与 μ_3 -OH⁻阴离子的相互连接作用,沿 *b* 轴形成了一维 $[\text{Cd}_2(\text{OH})]_n^{3n+}$ 无机链(图 3b)。沿 *ab* 平面,一维 $[\text{Cd}_2(\text{OH})]_n^{3n+}$ 无机链又通过 μ_4 - SO_4^{2-} 阴离子(图 1d)的相互连接形成了碱式硫酸镉的二维无机层结构 $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)]_n^{n+}$ (图 3c)。最后,这些相邻的二维无机层 $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)]_n^{n+}$ 再通过 μ_5 -(3-ptz⁻)有机配体进一步相互连接而形成了配合物 **2** 的具有三维层-柱状结



Thermal ellipsoids are drawn at the 50% level; All hydrogen atoms were omitted for clarity except for those bonded to OH^- anions in (a); Symmetry codes in: A: $x+1, y, z$; B: $-x, -y, -z+1$; C: $-x, -y+1, -z+1$; D: $-x, -y+1, -z$; E: $-x+1, -y+1, -z$; F: $x+1, y, z-1$; G: $-x+1, -y, -z$; H: $-x, -y, -z$

图 3 配合物 **2** 的镉(II)离子配位环境图(a), $[\text{Cd}_2(\text{OH})]_n^{3n+}$ 一维无机链结构图(b), $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)]_n^{4n+}$ 二维无机层结构图(c)和三层次-柱状无机-有机杂化框架结构图(d)

Fig.3 Coordination environment of Cd(II) ions(a), the 1D inorganic chain of $[\text{Cd}_2(\text{OH})]_n^{3n+}$ (b), the 2D inorganic layer structure of $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)]_n^{4n+}$ (c), and the 3D layered-pillared organic-inorganic hybrid framework structure(d) in **2**

构的无机-有机杂化框架结构(图 3d)。

2.2 粉末 X-射线衍射、热稳定性和荧光性质

室温下测得了所得配合物 **1** 和 **2** 的粉末 X-射线衍射(PXRD)图。如图 4 所示,配合物 **1** 和 **2** 实验测定的 PXRD 图和它们的单晶结构分析模拟的 PXRD 图都能很好地吻合,证实了所合成的配合物 **1** 和 **2** 都是均一的纯相,并且在室温下稳定。

在氮气氛下的热重分析结果(图 5)表明,配合物 **1** 在加热时首先失去配位水,在约 260 $^{\circ}\text{C}$ 时配位水完全脱除(实验值 3.65%,计算值 3.58%)。继续升温,

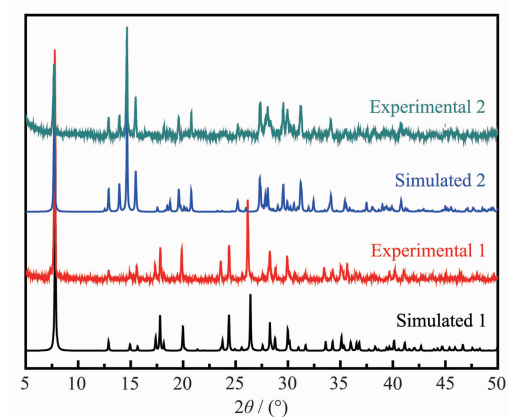


图 4 配合物 **1** 和 **2** 测定的和模拟的粉末 X-射线衍射图

Fig.4 Simulated and experimental powder X-ray diffraction patterns of **1** and **2**

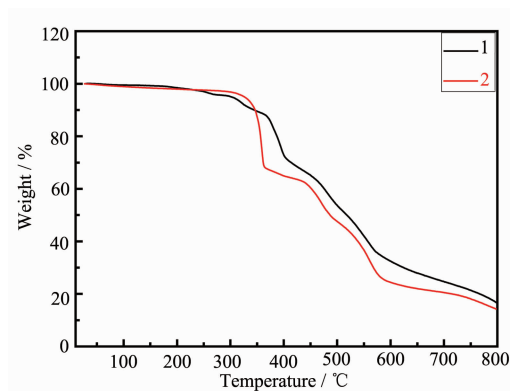


图 5 配合物 **1** 和 **2** 的热重分析图

Fig.5 Thermogravimetric analysis curves of **1** and **2**

在约 460 $^{\circ}\text{C}$ 之前失重为 33.00%,则归属为配合物中有机 4-ptz-配体和羟基 (OH^-) 的分解(计算值为 32.47%)。高于 460 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度区间则是 CdSO_4 开始分解。配合物 **2** 在室温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 范围内分两步失重(图 5):加热至约 290 $^{\circ}\text{C}$ 时开始失重,到约 380 $^{\circ}\text{C}$ 时有 33.40%的失重,归属于有机配体 3-ptz-和羟基 (OH^-) 的分解(计算值 33.68%),继续升温时 CdSO_4 开始分解。

室温下测试了配合物 **1** 和 **2** 在固体粉末状态下的荧光性质。如图 6 所示,在 350 nm 波长的光源下激发时,配合物 **1** 和 **2** 分别在 481 和 489 nm 处出现较强的荧光发射峰。根据文献报道,在室温下以

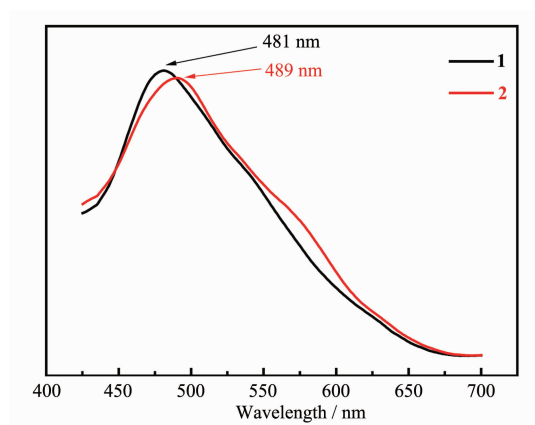


图 6 室温下配合物 **1** 和 **2** 的固体荧光光谱图

Fig.6 Solid-state fluorescent emission spectra of complexes **1** and **2** at room temperature ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)

250~450 nm 范围的光激发时,固体 4-Hptz 或 3-Hptz 配体都在 350 nm 附近处出现较弱的荧光发射峰,归属于配体中心的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁所致^[5,8-9,13,22]。中性的 4-Hptz 或 3-Hptz 配体失去质子与 Cd(II)配位后刚性增强,其辐射跃迁的概率增大,因此与 4-Hptz 或 3-Hptz 配体的发光性质相比,配合物 **1** 和 **2** 的荧光显著增强和明显红移,它们应归属于配体到 Cd(II)离子的电荷转移跃迁(LMCT)^[5,8-9,13,22]。

3 结 论

以硫酸镉、叠氮化钠与 4-氰基吡啶或 3-氰基吡啶为反应混合物,在水热反应条件下成功合成了 2 个基于硫酸根和 4-ptz-或 3-ptz-配体(原位反应生成)的 Cd(II)配位聚合物,即 $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{SO}_4)(4\text{-ptz})_n]_n$ (**1**) 和 $[\text{Cd}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)(3\text{-ptz})_n]_n$ (**2**)。2 个 Cd(II)配位聚合物都是通过 4-ptz-或 3-ptz-配体柱连接碱式硫酸镉二维无机层,形成具有三维层-柱状框架结构的无机-有机杂化材料。室温下的固体荧光实验表明,在 350 nm 的光激发下,配合物 **1** 和 **2** 分别在 481 和 489 nm 处出现强的荧光发射。

参考文献:

[1] Xue X, Wang X S, Wang L Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**: 6544-6546
[2] Tao J, Ma Z J, Huang R B, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**: 6133-6135
[3] He X, Lu C Z, Yuan D Q. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:6760-5766
[4] Pachfule P, Banerjee R. *Cryst. Growth Des.*, **2011**,**11**:5176-5181

[5] Chang C C, Huang Y C, Huang S M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**:3825-3828
[6] Mautner F A, Gspan C, Gatterer K, et al. *Polyhedron*, **2004**, **23**:1217-1224
[7] Wang X S, Tang Y Z, Huang X F, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**:5278-5285
[8] Tang Y Z, Wang G X, Ye Q, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**:2382-2386
[9] Yang Y T, Zhao F H, Che Y X, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**,**14**:1855-1859
[10] Nasani R, Saha M, Mobin S M, et al. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**:9944-9954
[11] Zhong D C, Lin J B, Lu W G, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**: 8656-8658
[12] Liu D S, Huang X H, Huang C C, et al. *J. Solid State Chem.*, **2009**,**182**:1899-1906
[13] Song W C, Pan Q H, Song P C, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**:4890-4892
[14] Song W C, Tao J, Hu T L, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**: 11955-11959
[15] Yang E C, Liu Z Y, Wu X Y, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**:8629-8631
[16] Liu D S, Sui Y, Wang T W, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**: 5301-5306
[17] Liu D S, Chen W T, Huang J G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**,**36**:174-178
[18] Xiang J, Luo Y. *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**,**37**:12-16
[19] LU Wen-Guan(卢文贯), LIU Hong-Wen(刘宏文), YIN Xu-Guang(殷旭光), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2013**,**34**(12):2691-2698
[20] Liu Z Y, Zou H A, Hou Z J, et al. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**: 15716-15725
[21] Zhong D C, Lu W G, Deng J H. *CrystEngComm*, **2014**,**16**: 4633-4640
[22] Calahorra A J, Salinas-Castillo A, Fairen-Jimenez D, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**,**427**:131-137
[23] Zheng Y, Wang S H, Wu S F, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**,**53**:20-22
[24] Deng H, Qiu Y C, Liu Y H, et al. *Chem. Commun.*, **2008**, 2239-2241
[25] GE Gen-Wu(戈根武), LIU Mei-Pin(刘美玘), NI Zhi-Gang(倪志刚), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2011**,**32**(3):644-649
[26] ZHANG Deng(张登), LÜ Yun(吕赞), XU Xin(许新), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**28**(6):1298-1304
[27] Ju W W, Zhang D, Zhu D R, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**: 13373-13379

- [28]Wang W H, Tian H R, Zhou Z C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**:2567-2571
- [29]Xiang H, Lu W G, Zhang W X, et al. *Dalton Trans.*, **2013**, **42**:867-870
- [30]WANG Hong-Xiang (万洪祥), JU Wei-Wei (鞠伟伟), ZHANG Yu(张宇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**,**30**(1):85-92
- [31]Yao Y L, Xue L, Che Y X, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**:606-610
- [32]Liu D S, Huang G S, Huang C C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**:5117-5127
- [33]Wang T W, Liu D S, Huang C C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**:3429-3435
- [34]Paul A K, Sanyal U, Natarajan S. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**:4161-4175
- [35]Darling K, Ouellette W, Prosvirin A, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**:2662-2672
- [36]Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.