

基于半刚性三角形羧酸配体构筑的配位聚合物的合成、结构及其荧光性质

周 莲* 铁生年 王志国

(青海大学新能源光伏产业研究中心, 西宁 810016)

摘要: 通过使用一个半刚性的多齿羧酸配体 3,3',3''-(((2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-triyl)tris(methylene))tris(oxy))tribenzoic acid (H_3L), 在溶剂热条件下合成了 4 个配位聚合物 $\{[Cd_3(L)_2(H_2O)_2] \cdot 5DMF \cdot 6H_2O\}_n$ (**1**), $\{[Co_3(L)_2(H_2O)_2] \cdot 2DMF \cdot 6H_2O\}_n$ (**2**), $\{[Mn_3(L)_2(H_2O)_2] \cdot 3DMF \cdot 6H_2O\}_n$ (**3**), $\{[Zn_3(L)_2(H_2O)_2] \cdot 5DMA \cdot 5H_2O\}_n$ (**4**), 并通过 X 射线单晶衍射, 热重分析对配合物结构进行了表征。4 个化合物都是同构的, 由沙漏型的 M_3 簇和 L^3 配体作为次级结构单元, 从而给出了一个金属-有机纳米笼的三维结构, 从拓扑学的观点看, 4 个配合物的结构可以看作是三节点的(3,3,6)-连接的网络。荧光光谱测试表明配合物 **1** 和 **4** 在激发波长为 272 nm 下, 在 385 nm 处显示了强的宽发射峰。荧光传感测试结果表明, 配合物 **1** 是一种潜在的确基苯类化合物的传感材料。

关键词: 配位聚合物; 半刚性羧酸配体; 晶体结构; 荧光

中国分类号: O614.24*2; O614.71*1; O614.81*2; O614.24*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)08-1480-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.221

Syntheses, Crystal Structures and Properties of Coordination Polymers Built from a Semi-rigid Tripod Carboxylic Acid

ZHOU Lian* TIE Sheng-Nian WANG Zhi-Guo

(New Energy (Photovoltaic) Industry Research Center, Qinghai University, Xining 810006, China)

Abstract: By using a semi-rigid multidentate carboxylate linker 3,3',3''-(((2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-triyl)tris(methylene))tris(oxy))tribenzoic acid (H_3L), four coordination polymers, namely, $\{[Cd_3(L)_2(H_2O)_2] \cdot 5DMF \cdot 6H_2O\}_n$ (**1**), $\{[Co_3(L)_2(H_2O)_2] \cdot 2DMF \cdot 6H_2O\}_n$ (**2**), $\{[Mn_3(L)_2(H_2O)_2] \cdot 3DMF \cdot 6H_2O\}_n$ (**3**), $\{[Zn_3(L)_2(H_2O)_2] \cdot 5DMA \cdot 5H_2O\}_n$ (**4**) were obtained and characterized by single crystal X-ray diffraction, thermogravimetric, elemental analysis, thermal analyses, IR spectra and fluorescence. Four compounds are isostructural with hourglass M_3 clusters and L^3 -ligands as secondary building units (SBUs) to form a pumpkin-shaped metalorganic nanocage, and possess a three-connected node (3,3,6)-connected 3D network. Compounds **1** and **4** exhibited strong photoluminescent emissions at room temperature with a peak at 385 nm, owing to a ligand-centered excited state. The emission intensities of the compound **1** varied upon contact with different solvents or analytes, exhibiting selective emission quenching responses towards nitroaromatics. CCDC: 1041419, **1**; 1041420, **2**; 1041421, **3**; 1041422, **4**.

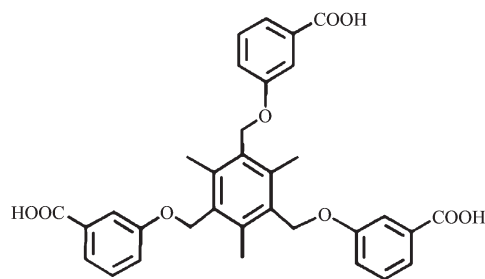
Key words: coordination polymer; semi-rigid carboxylate linker; crystal structure; luminescence

收稿日期: 2015-03-26。收修改稿日期: 2015-06-09。

国家自然科学基金项目(No.51463019), 青海省重点实验室发展专项资金(No.2014-Z-Y31), 青海大学综合实力提升工程“人才培养和创新团队建设”项目资助。

*通讯联系人。E-mail: zhoulianminai@126.com

功能配位聚合物(或金属有机骨架材料, MOFs) 由于具有丰富的结构多样性和在气体存储与分离、荧光、非线性光学、磁性及催化方面^[1,5]潜在的应用, 而成为当前研究的热点。为了制备具有新颖结构和性质的配位聚合物, 人们常采用的重要策略是设计能够与金属或簇核配位的多齿配体。在文献报道的各种各样的有机配体中, 多齿羧酸配体由于和金属具有丰富的配位模式, 而成为一种最佳的选择。刚性的羧酸配体如: terephthalic acid, 1,4-naphthalenedicarboxylic acid, biphenyl-3,4,3',4'-tetracarboxylic acid, 3,3',5,5'-biphenyltetracarboxylic acid 等, 被广泛地用来构筑刚性孔道 MOFs^[6-7]。最近几年, 柔韧的有机配体由于具有和金属有丰富的配位模式和有利于形成柔韧的骨架材料^[8-9]而被经常用来构筑 MOFs。近年来, 国内一些课题组^[10]使用了一个半刚性的含烷氧基的三角形配体 4,4',4''-(((2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-triyl)tris(methylene))tris(oxy))tribenzoic acid 来构筑了一些具有丰富拓扑结构和荧光性能的配位聚合物。为了更进一步理解柔性配体的配位方式和制备新的具有新颖结构和性质的配位聚合物, 我们合成了半刚性的三角形配体 3,3',3''-(((2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-triyl)tris(methylene))tris(oxy))tribenzoic acid(H₃L, 图 1), 探索了多种合成条件, 最终制备了 4 种新的配位聚合物, $[\text{Cd}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{DMF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Co}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Mn}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{DMF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Zn}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{DMA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**4**)。本文中我们报道它们的合成、结构、热分析和荧光性质及对硝基苯类化合物的传感性质。

图 1 H₃L 配体的结构Fig.1 Structure of H₃L

1 实验部分

1.1 试剂及测试仪器

试剂和材料均为商业化购得, 并未进一步纯化直接使用。C、H、N 元素分析测试使用 Elementar

Vario MICRO 元素分析仪。红外光谱 (FT-IR) 通过 KBr 压片法在 Bruker Vector 22 红外光谱仪上测试。热分析(TG-DTA)在氮气气氛中(氮气流速为 100 mL·min⁻¹) 使用 Perkin-Elmer 热分析仪测试, 温度范围 30~800 °C, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。粉末 X 射线衍射(PXRD)测试使用 Bruker D8 Advance, 用 Cu K α 辐射($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$), 温度为室温。固体荧光测试使用 Hitachi F-4600 光谱仪, 温度为室温。在传感实验中, 晶体被平整地粘在干净的玻璃片上, 每一次测试所用的样品量均为 20 mg, 以玻璃片和胶的荧光作为参比进行测量。

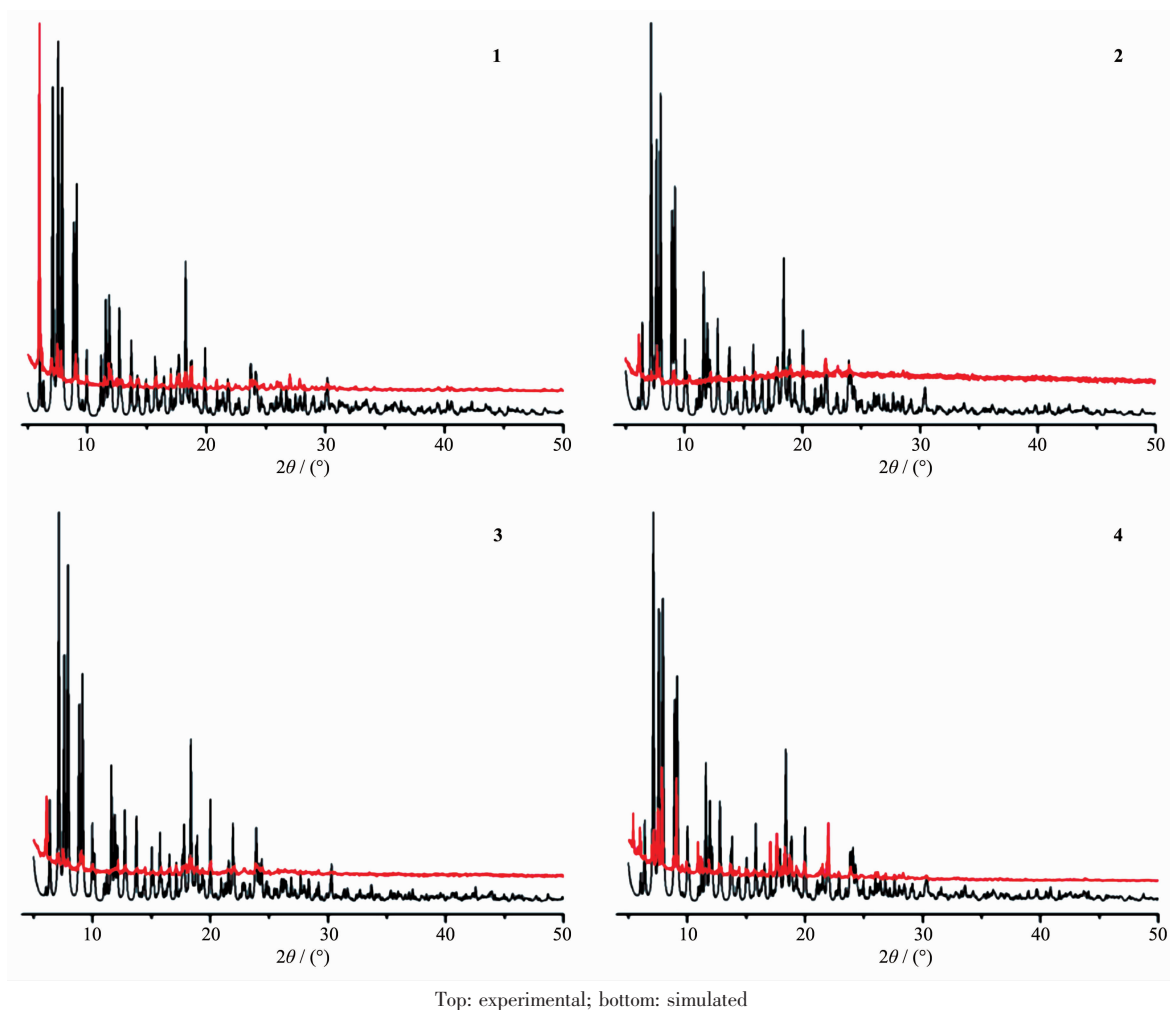
1.2 H₃L 配体及配合物的合成

1.2.1 3,3',3''-(((2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-triyl)tris(methylene))tris(oxy))tribenzoic acid (H₃L) 的合成

将 3-羟基苯甲酸甲酯 (2.28 g, 15.0 mmol), 1,3,5-tris(bromomethyl)-2,4,6-trimethylbenzene (1.95 g, 4.88 mmol), K₂CO₃ (3.32 g, 24.0 mmol) 和 0.15 g 18-冠-6 加入到 50 mL 的 THF 中, 高纯氩保护下 60 °C 搅拌 24h。后将混合物浓缩至约为 25 mL 后, 0 °C 下加入约 30 mL 的 Na₂CO₃(1%)水溶液。混合物搅拌约 5min 后抽滤, 分别用水和乙醚洗涤, 50 °C 下真空干燥得到白色固体。KOH (0.60 g, 10.76 mmol) 加入到 30 mL THF、30 mL 甲醇、30 mL 水的混合溶液中, 加入前面所得白色固体, 混合物在 80 °C 下回流约 48 h 后, 浓缩除去 THF 和甲醇, 冷却到室温后抽滤。滤液用 HCl(6 mol·L⁻¹)酸化至 pH=1, 出现大量白色胶体状沉淀。抽滤, 水洗后真空干燥得到白色产物 H₃L (1.86 g, 产率: 66.9%)。化合物的纯度由粉末 X 射线衍射(图 2)、单晶结构解析、元素分析等确定。元素分析理论值(按 C₃₃H₃₀O₉ 计算, %): C, 69.46; H, 5.30。实测值(%): C, 68.22; H, 5.49。¹H NMR(500 MHz, DMSO-d₆): δ 13.00 (s), 7.61 (s, 3H), 7.59 (d, 3H), 7.47 (t, 3H), 7.33(d, 3H), 5.19(s, 6H), 2.38(s, 9H)。

1.2.2 配合物 1~4 的合成

在溶剂热条件下, 我们成功制备了配合物 1~4。以 $[\text{Co}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**2**) 为例简述化合物 1~3 的合成方法: 将 CoCl₂·6H₂O(0.1 mmol, 0.023 g) 和 H₃L(0.05 mmol, 0.03 g)溶解在 3 mL 的 DMF/H₂O (2:1, V/V)中, 搅拌后将混合物转移到 10 mL 玻璃釜套中并密封, 100 °C 下静置 3 d 后, 冷却至室温, 得到紫色块状晶体。晶体用 DMF 洗 3 次, 在室温下干燥进行表征。产率: 56%(基于 H₃L 配体)。与 **2** 不同



Top: experimental; bottom: simulated

图 2 配合物 1~4 的粉末衍射图

Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of compounds 1~4

的是,合成配合物 4 的溶剂为 DMA/H₂O(2:1, V/V), 其余条件相同。

1:元素分析理论值(按 C₈₁H₁₀₅N₅Cd₃O₃₁ 计算, %): C, 49.08; H, 5.33; N, 3.53。实测值 (%): C, 48.75; H, 5.44; N, 3.08。IR(KBr, cm⁻¹): 3 422(w), 2 928(w), 1 655(m), 1 598(w), 1 567(s), 1 436(m), 1 392(s), 1 314(w), 1 281(w), 1 236(s), 1 106(m), 1 007(s), 988(m), 804(w), 768(s), 683(w)。

2:元素分析理论值(按 C₇₂H₈₄N₂Co₃O₂₈ 计算, %): C, 53.97; H, 5.28; N, 1.75。实测值 (%): C, 53.46; H, 5.12; N, 1.84。IR(KBr, cm⁻¹): 3 425(w), 2 930(w), 1 657(m), 1 598(w), 1 567(s), 1 438(s), 1 395(s), 1 314(w), 1 282(w), 1 237(s), 1 109(m), 1 007(s), 986(s), 796(w), 767(s), 683(w)。

3:元素分析理论值(按 C₇₅H₉₁N₃Mn₃O₂₉ 计算, %): C, 54.15; H, 5.51; N, 2.52。实测值 (%): C, 53.89; H,

5.51; N, 3.08。IR data(KBr, cm⁻¹): 3 420(w), 2 928(w), 1 662(s), 1 599(w), 1 560(s), 1 437(s), 1 393(s), 1 313(w), 1 282(w), 1 238(s), 1 126(w), 1 007(s), 979(w), 804(w), 767(s), 682(w)。

4:元素分析值(按 C₈₆H₁₁₃N₅Zn₃O₃₀ 计算, %): C, 54.56; H, 6.01; N, 3.69。实测值(%): C, 54.77; H, 5.73; N, 3.25。IR(KBr, cm⁻¹): 3 421(w), 2 929(w), 1 655(w), 1 600(w), 1 559(s), 1 436(s), 1 392(s), 1 313(w), 1 281(w), 1 237(s), 1 125(m), 1 007(s), 987(m), 804(w), 766(s), 682(w)。

1.3 单晶 X-射线测定

配合物 1~4 的单晶衍射数据在 Bruker Smart APEX II CCD 单晶衍射仪上收集, 使用石墨单色器, Mo K α 辐射($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 测量温度为 296 K。数据还原和吸收校正分别用 SAINT 和 SADABS 程序进行^[1]。结构用 SHELXS-97 程序使用直接法粗

解,用SHELXL-97 程序使用全矩阵最小二乘法精修^[12]。所有的非氢原子均进行各向异性精修,所有的氢原子的位置通过理论加氢方式获得并用跨式模型精修。孔道中的水分子处于无序状态,结构解析时我们用 PLATON/SQUEEZE 程序滤去^[13]。最终的

分子式结合单晶结构、元素分析和热重数据确定。化合物 **1~4** 的结果列于表 1。化合物 **1** 的部分键长键角值列于表 2。

CCDC:1041419,**1**;1041420,**2**;1041421,**3**;1041422,**4**。

表 1 配合物 **1~4** 的晶体结构参数

Table 1 Crystallographic data for compounds **1~4**

Compound	1	2	3	4
Empirical formula	C ₈₁ H ₁₀₅ N ₃ Cd ₃ O ₃₁	C ₇₂ H ₈₄ N ₂ Co ₃ O ₂₈	C ₇₅ H ₉₁ N ₃ Mn ₃ O ₂₉	C ₈₆ H ₁₁₃ N ₃ Zn ₃ O ₃₀
Formula weight	1 981.95	1 602.23	1 663.34	1 804.91
Crystal system	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Space group	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
<i>a</i> / nm	3.892 44(15)	3.861 03(8)	3.864 8(2)	3.876 30(18)
<i>b</i> / nm	3.892 44(15)	3.861 03(8)	3.864 8(2)	3.876 30(18)
<i>c</i> / nm	5.995 2(3)	5.942 1(3)	5.984 4(3)	5.947 1(2)
<i>V</i> / nm ³	78.664(8)	76.714(4)	77.413(7)	77.387(6)
<i>Z</i>	36	36	36	36
θ range / (°)	2.20~21.75	2.22~18.64	2.22~27.41	2.21~18.64
μ / mm ⁻¹	0.777	0.632	0.489	0.885
<i>F</i> (000)	27 288	25 020	24 804	25 344
Reflections collected	156 882	153 818	211 187	154 236
Independent reflections	17 191	16 780	16 937	16 919
<i>R</i> _{int}	0.087 8	0.059 0	0.097 5	0.073 3
<i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.051 2, 0.135 1	0.047 7, 0.162 7	0.042 3, 0.106 5	0.055 8, 0.146 4
<i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b (all data)	0.062 5, 0.136 2	0.066 6, 0.165 5	0.055 6, 0.107 3	0.081 4, 0.148 4
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.090	1.040	1.051	1.078

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

表 2 配合物 **1** 的部分键长(nm)、键角值(°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for **1**

Cd1-O1	0.229 4(3)	Cd1-O2	0.247 3(3)	Cd1-O6 ⁱⁱⁱ	0.218 6(3)
Cd1-O9 ⁱ	0.209 0(3)	Cd1-O1WA	0.214 0(7)	Cd1-O1WB	0.260(7)
Cd2-O2	0.228 1(3)	Cd2-O5 ⁱⁱⁱ	0.225 1(3)	Cd2-O8 ⁱⁱ	0.223 0(3)
Cd2-O10	0.226 3(4)	Cd2-O14 ^{iv}	0.230 8(3)	Cd2-O17 ⁱ	0.236 2(3)
Cd3-O11	0.222 1(3)	Cd3-O14 ^{iv}	0.228 3(3)	Cd3-O15 ^{iv}	0.260 8(3)
Cd3-O17 ⁱ	0.251 8(3)	Cd3-O18 ⁱ	0.230 0(3)	Cd3-O2WA	0.217 0(6)
Cd3-O2WB	0.223 0(5)				
O9 ⁱⁱ -Cd1-O1WA	101.40(16)	O9 ⁱⁱ -Cd1-O6 ⁱⁱⁱ	110.61(13)	O1WA-Cd1-O6 ⁱⁱⁱ	90.00(2)
O9 ⁱⁱ -Cd1-O1WB	95.90(16)	O1WA-Cd1-O1WB	9.00(3)	O6 ⁱⁱⁱ -Cd1-O1WB	85.00(2)
O9 ⁱⁱ -Cd1-O1	134.56(13)	O1WA-Cd1-O1	105.90(14)	O6 ⁱⁱⁱ -Cd1-O1	105.14(13)
O1WB-Cd1-O1	114.70(14)	O9 ⁱⁱ -Cd1-O2	97.73(12)	O1WA-Cd1-O2	158.60(14)
O6 ⁱⁱⁱ -Cd1-O2	92.42(12)	O1WB-Cd1-O2	166.20(15)	O1-Cd1-O2	53.02(11)
O8 ⁱⁱ -Cd2-O5 ⁱⁱⁱ	94.50(12)	O8 ⁱⁱ -Cd2-O10	92.16(12)	O5 ⁱⁱⁱ -Cd2-O10	170.68(12)
O8 ⁱⁱ -Cd2-O2	101.20(11)	O5 ⁱⁱⁱ -Cd2-O2	87.88(12)	O10-Cd2-O2	84.44(13)
O8 ⁱⁱ -Cd2-O14 ^{iv}	92.03(12)	O5 ⁱⁱⁱ -Cd2-O14 ^{iv}	88.55(12)	O10-Cd2-O14 ^{iv}	97.73(12)

续表 1

O2-Cd2-O14 ^{iv}	166.53(11)	O8 ⁱⁱⁱ -Cd2-O17 ⁱ	167.05(12)	O5 ⁱⁱⁱ -Cd2-O17 ⁱ	91.38(12)
O10-Cd2-O17 ⁱ	83.45(12)	O2-Cd2-O17 ⁱ	90.52(11)	O14 ^{iv} -Cd2-O17 ⁱ	76.58(11)
O2WA-Cd3-O11	94.60(12)	O2WA-Cd3-O2WB	2.00(3)	O11-Cd3-O2WB	95.10(10)
O2WA-Cd3-O14 ^{iv}	150.10(14)	O11-Cd3-O14 ^{iv}	101.47(13)	O2WB-Cd3-O14 ^{iv}	151.60(11)
O2WA-Cd3-O18 ⁱ	95.30(15)	O11-Cd3-O18 ⁱ	139.03(12)	O2WB-Cd3-O18 ⁱ	93.40(13)
O14 ^{iv} -Cd3-O18 ⁱ	89.05(12)	O2WA-Cd3-O17 ⁱ	131.40(16)	O11-Cd3-O17 ⁱ	90.79(12)
O2WB-Cd3-O17 ⁱ	129.20(14)	O14 ^{iv} -Cd3-O17 ⁱ	73.96(11)	O18 ⁱ -Cd3-O17 ⁱ	53.97(12)
O2WA-Cd3-O15 ^{iv}	102.90(16)	O11-Cd3-O15 ^{iv}	90.28(12)	O2WB-Cd3-O15 ^{iv}	105.10(14)
O14 ^{iv} -Cd3-O15 ^{iv}	52.42(11)	O18 ⁱ -Cd3-O15 ^{iv}	125.70(11)	O17 ⁱ -Cd3-O15 ^{iv}	125.36(11)

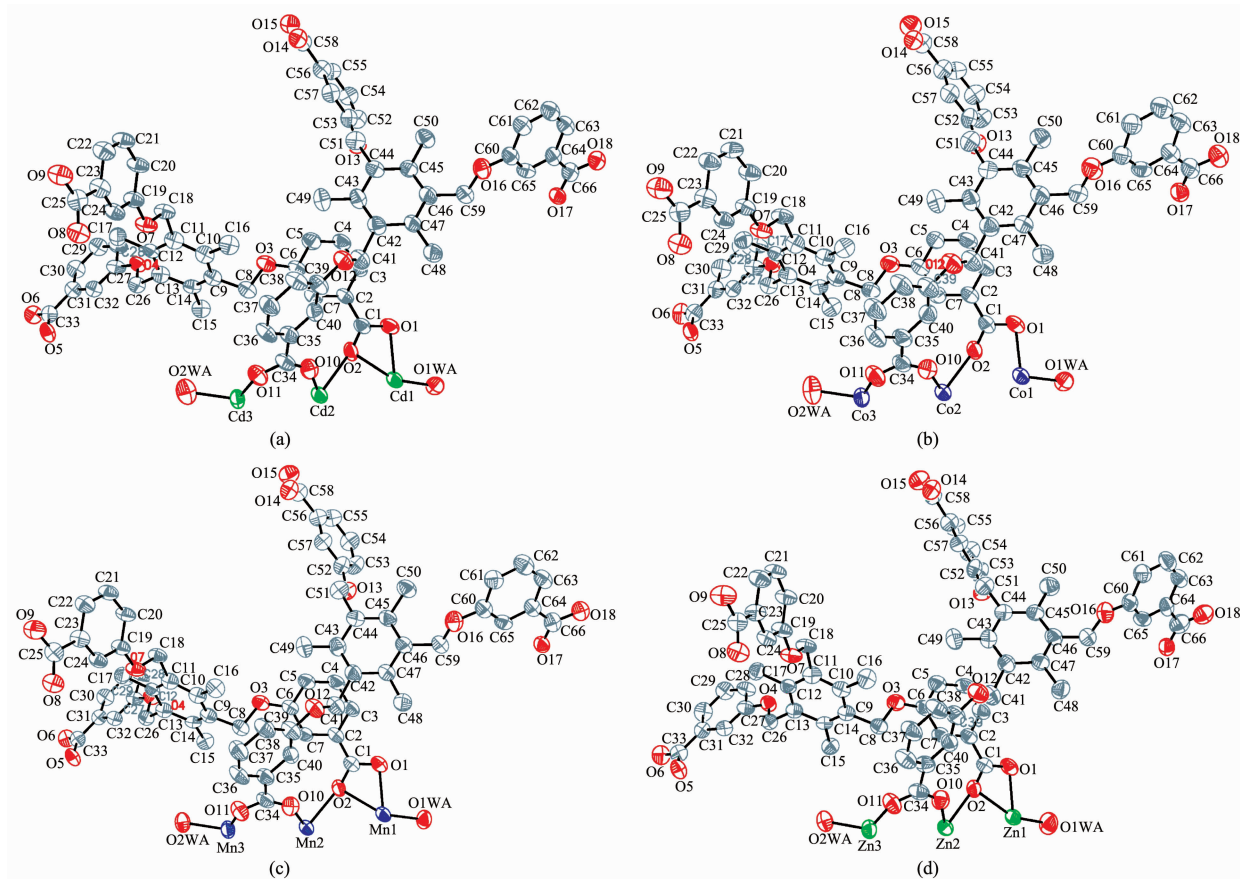
Symmetry codes: ⁱ -y, -x, 1/2+z; ⁱⁱ -x+y, -x, z; ⁱⁱⁱ y, x, 1/2-z; ^{iv} 2/3-y, 1/3-x, -1/6+z; ^v -y, x-y, z; ^{vi} 1/3-y, 2/3-x, 7/6+z; ^{vii} x-y, -y, 0.5-z; ^{viii} 2/3-x, 1/3-x+y, 5/6-z

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

X-射线单晶衍射分析结果表明配合物 **1**~**4** 骨架结构相似,属于三方晶系的 $R\bar{3}c$ 空间群。这 4 个化合物只是在孔道中溶剂分子上有很小的差别,即为同构型的配合物。因此,这里以配合物 **1** 为例来

描述它们的结构。其最小不对称单元包括:3 个晶体学独立的 Cd(II)阳离子,2 个 L³-阴离子,2 个配位水分子。如图 3、4(a)所示,Cd1 阳离子是扭曲的三角双锥几何配位构型,分别通过 1 个水分子和来自 3 个 L 配体的 4 个羧基氧原子配位。Cd1-O 的键长范围是 0.209 0(3)~0.247 3(3) nm。Cd2 阳离子是八面体配位构型,分别通过来自 6 个不同配体 L 的 6 个羧



Thermal ellipsoid at the 50% probability

图 3 配合物 **1** (a)、**2** (b)、**3** (c)和 **4** (d)的分子结构

Fig.3 Molecular structures of complexes **1** (a), **2** (b), **3** (c) and **4** (d)

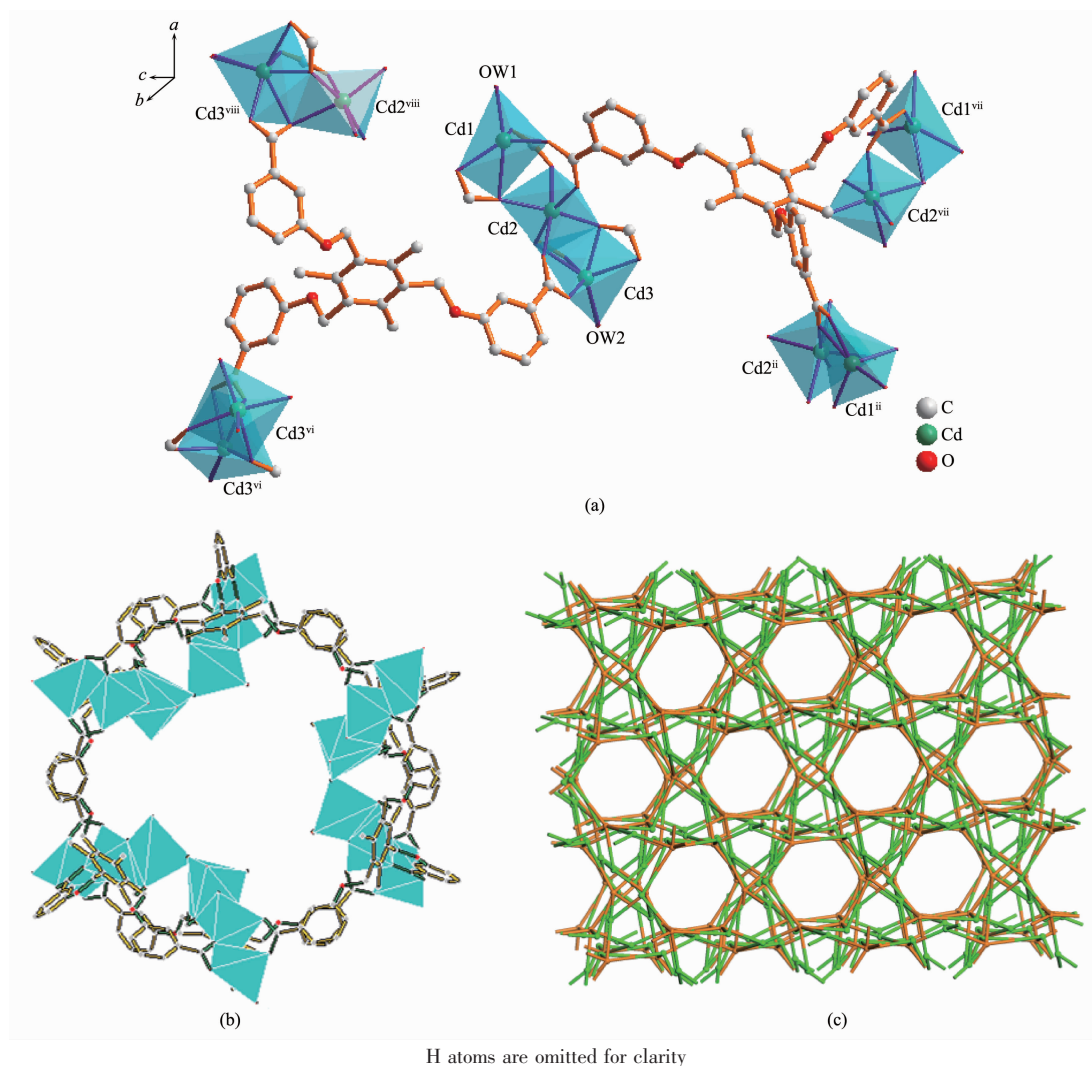


图 4 (a) 配合物 **1** 中配体 L 和 Cd^{2+} 离子配位模式和配位构型; (b) 配合物 **1** 的 c 方向的纳米笼; (c) 简化拓扑
Fig.4 (a) Coordination modes of L ligands and the coordination geometries of Cd^{2+} cations in **1**; (b) A single
pumpkin-shaped metalorganic nanocage; (c) Topological views of the 3D framework

基氧原子配位。 Cd2-O 的键长范围是 $0.223\ 0(3)\sim 0.236\ 2(3)\ \text{nm}$ 。 Cd3 阳离子是扭曲八面体配位构型, 分别通过来自 3 个不同配体 L 的 5 个羧基氧原子配位和 1 个水分子配位。 Cd3-O 的键长范围是 $0.217\ 0(6)\sim 0.260\ 8(3)\ \text{nm}$ 。这些键长与已经报道的文献中的键长相似^[14]。3 个 Cd 阳离子通过 6 个脱质子的羧基以双齿桥联/螯合桥联的方式连接, 形成典型扭曲沙漏型的金属次级构建单元(SBUs, secondary building units) $\text{Cd}_3(\text{COO})_6$ 。 $\text{Cd}_3(\text{COO})_6$ SBUs 的轴向的顶端由参与配位的溶剂 H_2O 分子占据。

配合物 **1** 的结构由沙漏型的 Cd_3 簇和 L^3 -配体作为次级结构单元。每个 L^3 -配体作为 1 个三角形节点和 3 个 Cd_3 簇单元配位, 而每一个 Cd_3 簇单元和 6 个 L^3 -配体相连接。从而形成了一个金属-有机纳

米笼的三维结构, 如图 4(b)所示。配合物的结构在 c 方向有 1 个孔道, 孔道尺寸约为 $0.52\ \text{nm}\times 0.52\ \text{nm}$ (计算时考虑了氢原子的范德华半径, 测量时用突出的 2 个氢原子间的距离)。孔道在 ab 平面上堆积形成蜂窝状的形状。剩余的空腔被无序的客体分子所占据。用 PLATON^[13]程序计算其晶体结构表明, 每个单胞中可接受的溶剂总体积为 $77.387\ \text{nm}^3$, 孔隙率为 35.18% 。

从拓扑学的观点看, 配合物 **1~4** 的结构可以看作是三节点的(3,3,6)-连接的网络, 点符号为: $\{4.6^2\}\{4^2.6\}\{4^3.6^3.8^9\}$, 如图 4(c)所示。其中将 2 个拥有不同配位模式的 L^3 -配体分别看作是 3 连接的节点, Cd_3 簇为 6 连接节点。

配合物 **1~4** 的结构存在着 2 种晶体学独立的

完全脱质子 L^3 配体, 由于配体中心苯环 2,4,6 位的 3 个甲基和羧基与烷氧基处于间位, 从而使得结构具有较大的位阻, 故其配位模式和构型相对于其它文献报道的多齿柔性配体较单一。它们分别采取图 5 所示的 *cis,cis,cis*-构型(L_A)和 *cis,trans,trans*-构型(L_B)。2 种模式的 2 个苯甲酸长臂的夹角在 120° 左右, 且每个处于间位的羧基与之对应的苯甲酸长臂间的夹角也在 120° 左右。

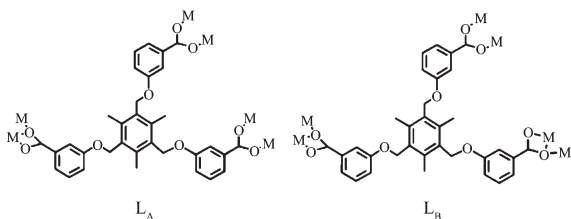


图 5 配体 L 在配合物 1~4 中的配位几何构型和配位模式

Fig.5 Coordination modes of L in 4

配合物 1~4 的结构和最近报道的 $[(Cd_3TBTC_2(DMA)_2(H_2O)_2) \cdot 2DMA \cdot 2H_2O]_n$ [15] 非常相似, 几个化合物都具有金属-有机纳米笼的三维网络结构。它们的不同处在于 $Cd_3(COO)_6$ SBUs 的轴向的顶端参与配位的溶剂分子, 在配合物 1~4 中 $Cd_3(COO)_6$ SBUs 的轴向的顶端由参与配位的溶剂 H_2O 分子占据。而文献的配合物中被 DMA, 配位的溶剂 H_2O 分子占据。但值得注意的是, 配合物 1~3 是在 $M(NO_3)_2-H_3L$ -DMF- H_2O 体系中合成的, 配合物 4 却是和文献报道的配合物合成体系一样, 在 $M(NO_3)_2-H_3L$ -DMA- H_2O 中得到的。这些结果启示我们, 在合成条件上的微小的不同可以影响到配位聚合物的结构。

2.2 热分析

这里我们以配合物 1 为例来说明 4 个配合物的热分析结果。如图 6 所示, 配合物 1 在 $50 \sim 140^\circ C$

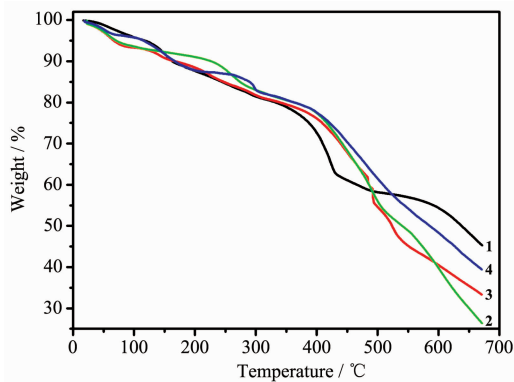


图 6 配合物 1~4 在氮气气氛下的 TGA 图

Fig.6 TGA curves of 1~4

失重约 6.55%, 这可归于客体水分子和配位水分子的失去 (Calcd. 7.27%)。在 $140 \sim 386^\circ C$ 时, 失重约 18.12%, 这可归于客体 DMF 分子的失去 (Calcd. 18.43%)。温度超过 $400^\circ C$ 时, 配合物 1 开始慢慢以热分解的形式失去它的配体 L, 最终得到未知残留物。

2.3 固体荧光性质

具有 d^{10} 电子的过渡金属和共轭有机配体共同组成的配位聚合物, 由于它们的优秀的荧光性质和在光捕获和化学传感等领域 [4-5,16] 的潜在应用, 成为了人们当前研究的热点。因此, 我们测量了配合物 1,4 和自由配体 L 在室温下的固体荧光。如图 7 所示。配合物 1,4 在激发波长为 272 nm 下, 在 385 nm 处显示了强的宽发射峰, 配体 L 在 293 nm 激发下也显示了较强的荧光。因此, 配合物 1,4 的发射可归于配体到金属间的电荷转移 [4,16]。和它同构的配合物 2,3 在相同条件下却没有观测到发射峰, 这可能是由于顺磁性的金属离子或是再吸收的影响 [17]。配合物 1,4 的发射峰位置相对于配体 L 蓝移了约 38 nm, 主要原因可以归于羧基和金属间的配位所致, 由于与金属离子配位, 使得配体的构型扭转从而限制了电子的弛豫跃迁 [17]。

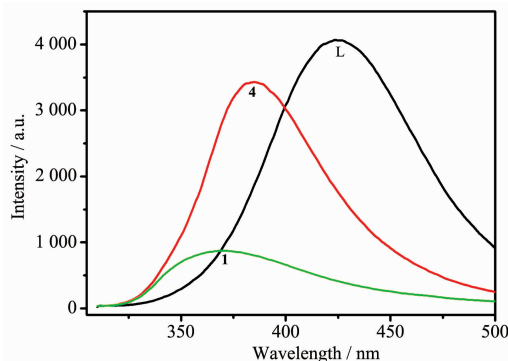


图 7 配合物 1,4 和自由配体 L 在室温下的固体荧光光谱($\lambda_{ex}=272$ nm)

Fig.7 Emission spectra of 1, 4 and the free H_3L ligand in the solid state at room temperature ($\lambda_{ex}=272$ nm)

为了研究配合物 1,4 的荧光对有机溶剂是否有依赖性, 选用配合物 1 进行了测试。将配合物 1 的样品浸泡在不同极性的溶剂 (DMF, 乙醇, THF, CH_2Cl_2 , 甲苯, 对二甲苯等) 或溶液中, 然后测试它们的荧光光谱, 发现其最大发射峰的位置并没有发生移动, 这就表明配合物 1 的荧光发射波长显示了非溶剂依赖, 但是它们的发射强度却发生了变化, 如图 8 所示。当在接触到硝基芳香化合物如: 硝基苯

(NB), 2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)和 1,3-二硝基苯(1,3-DNB)时,化合物的荧光强度大幅的减弱。这些结果表明,配合物 **1** 是一种潜在硝基苯类化合物的传感材料,类似于其它已报道的 MOFs 传感材料^[18]。

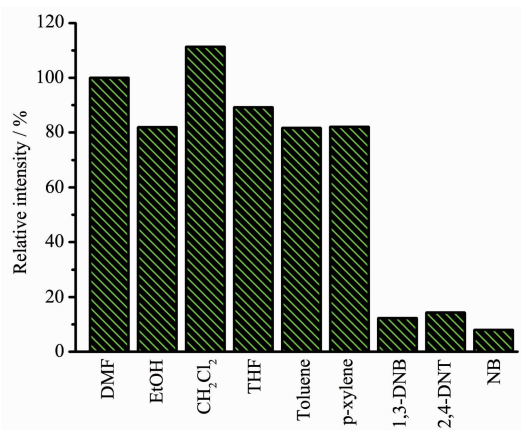


图 8 配合物 **1** 在不同溶剂或溶液($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, DMF)浸泡 2 min 后室温下的荧光淬灭或增强($\lambda_{\text{ex}}=272 \text{ nm}$)

Fig.8 Fluorescence quenching or enhancement of **1** after it is immersed into different solvents or solutions ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, DMF) for 2 min at room temperature ($\lambda_{\text{ex}}=272 \text{ nm}$)

为了更进一步研究配合物 **1** 对硝基芳香化合物的传感性质,我们对其进行了对不同浓度的 NB, 2,4-DNT, 1,3-DNB 和 NB 蒸汽的传感实验,如图 9、10 所示。将配合物 **1** 的样品浸泡在不同浓度 NB, 2,4-DNT, 1,3-DNB (从 $10^{-6} \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂为 DMF) 的溶液中,之后分别测试其荧光,发现其强度会随着 NB, 2,4-DNT, 1,3-DNB 浓度的增大而逐渐减弱,其中 NB 的降低最明显,降幅也最大,从 $10^{-6} \sim$

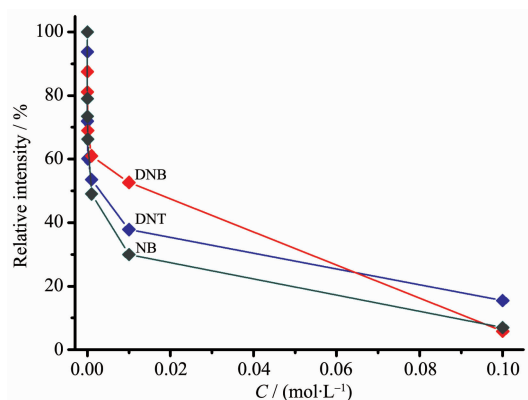
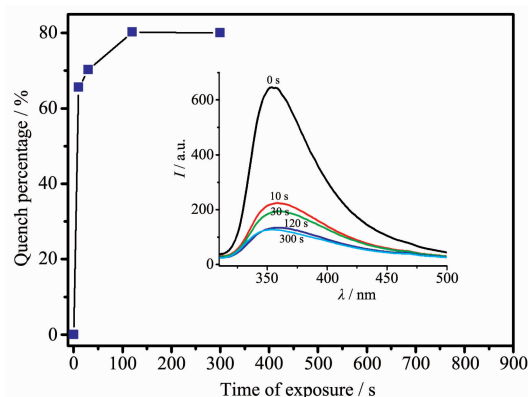


图 9 室温下配合物 **1** 在不同浓度 NB, DNB, DNT(溶剂为 DMF)中荧光强度的变化

Fig.9 Fluorescence intensity changes of **1** with different concentrations of NB, DNB, DNT in DMF at room temperature

$10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低约 71%, 而 2,4-DNT 和 1,3-DNB 分别约为:57%和 44%。当三者浓度都达到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,NB 和 1,3-DNB 迅速地淬灭了配合物 **1** 的荧光。



Insets: Corresponding fluorescent spectra upon exposure to NB vapor at the specified times

图 10 室温下配合物 **1** 在 NB 饱和蒸汽中随不同时间的荧光淬灭反应($\lambda_{\text{ex}}=272 \text{ nm}$)

Fig.10 Fluorescent quenching response of **1** upon exposure to saturated vapor of NB at room temperature for the specified times ($\lambda_{\text{ex}}=272 \text{ nm}$)

在室温下,配合物 **1** 放在 NB 饱和蒸汽($\text{ca. } 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[19])中 10 s 后其荧光淬灭 65%。在 2 min 以后其淬灭百分比达到了不变值:80%,这表明配合物 **1** 在 NB 饱和蒸汽中其荧光淬灭速度很快。众所周知,MOFs 对硝基芳香化合物的荧光淬灭反应是靠扩散控制的。因此减小配合物 **1** 的晶体尺寸会导致更快的反应。

3 结 论

通过使用一个半刚性的含烷氧基的三角形羧酸配体 3,3',3''-(((2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-triyl)tris(methylene))tris(oxy))tribenzoic acid (H_3L), 成功合成了 4 个新的配位聚合物。配合物 **1~4** 具有相同的构型, 其结构由沙漏型的 M_3 簇和 L^3 配体作为次级结构单元。每一个 L^3 配体作为一个三角形节点和 3 个 M_3 簇单元配位, 而每一个 M_3 簇单元和 6 个 L^3 配体相连接, 从而给出了一个金属-有机纳米笼的三维结构。从拓扑学的观点看,配合物 **1~4** 的结构可以看作是三节点的(3,3,6)-连接的 3D 网络。配合物 **1,4** 在室温激发状态下, 显示了强的荧光性质。荧光传感测试结果表明,配合物 **1** 类似于其它已报道的 MOFs 传感材料,也是一种潜在的硝基苯类化

合物的传感材料。

参考文献:

- [1] (a)Eddaoudi M, Moler D B, Li H L, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**,**34**(4):319-330
(b)Lim D W, Yoon J W, Ryu K Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**124**:9952-9955
- [2] (a)Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**:724-781
(b)Wang C, Xie Z G, DeKrafft K E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(34):13445-13454
- [3] (a)Kurmoo M. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**:1353-1379
(b)Sato O, Tao J, Zhang Y Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,**46**(13):2152-2187
(c)Zhang M, Bosch M, Gentle T, et al. *CrystEngComm*, **2014**, **16**:4069-4083
- [4] (a)Cui Y, Yue Y, Qian G, et al. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:1126-1162
(b>Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**:1330-1352
- [5] Krenol E, Leong K, Farha O K, et al. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:1105-1125
- [6] (a)Tan C R, Yang S H, Champness N R, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**:4487-4489
(b)Lin X, Telepeni I, Blake A J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(6):2159-2171
- [7] (a)Xue Y S, Jin F Y, Zhou L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**(12):6158-6164
(b)Zhou L, Zhang J, Li Y Z, et al. *CrystEngComm*, **2013**,**15**:8989-8997
- [8] (a)Zhang J P, Kitagawa S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(3):907-917
(b)Thallapally P K, Tian J, Kishan M R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(50):16842-16843
- [9] (a)Qu L L, Zhu Y L, Zhang J, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**:824-831
(b)Liang L L, Ren S B, Zhang J, et al. *Dalton Trans.*, **2010**, **39**:7723-7726
(c)Xue Y S, He Y B, Ren S B, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**:10195-10199
- [10](a)Zhang J, Xue Y S, Li Y Z, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**:8215-8221
(b)Zhan C, Zou C, Kong G Q, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**13**(4):1429-1437
(c)Ma C H, Wu Y, Zhang J, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**:5166-5169
- [11]SMART and SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [12]Sheldrick G M. *Acta Cryst.*, **2008**,**A64**:112-122
- [13](a)Spek A L. *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**,**36**:7-13
(b)Spek A L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, The Netherlands, **2006**.
- [14]Dai J C, Wu X T, Fu Z Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**(6):1391-1396
- [15]LIN Zu-Jin(林祖金), LIN Xi(林熙), CAO Rong(曹荣). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2012**,**70**:2012-2015
- [16](a)Lakowicz J R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd Ed. Berlin:Springer, **2006**.
(b)Valeur B. *Molecular Fluorescence: Principles and Application*. Weinheim: Wiley-VCH, **2002**.
- [17]Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**:1330-1352
- [18](a)Lan A, Li K, Wu H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**(13):2334-2338
(b)Pramanik S, Zheng C, Zhang X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(12):4153-4155
(c)Guo M, Sun Z M. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:15939-15946
(d)Xue Y S, He Y B, Zhou L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:4525-4530
- [19]Fang Q, Geng J, Liu B, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**,**15**(43):11507-11514