

两个基于四面体型配体的镉配合物的合成、晶体结构及性质

梁丽丽^{1,2} 徐 磊¹ 陈飞剑^{1,2} 司友琳² 陶兆林² 薛洪宝^{*2}

(¹ 南京大学化学化工学院配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

(² 蚌埠医学院化学教研室, 蚌埠 233030)

摘要: 用四面体构型的配体四[3-(羧基苯)氧甲基]甲烷(H_4L)与镉离子通过溶剂热法合成了结构不同的配合物 $[Cd_6L_3(DMA)_3(H_2O)]_n$ (**1**)和 $[Cd_2L(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ (**2**)(L =四[3-(羧基苯)氧甲基]甲烷)。化合物 **1** 属于三方晶系 $R\bar{3}$ 空间群。每个配体通过 4 个羧基连接了 4 个三核镉簇, 每个三核镉簇连接了 6 个苯甲酸, 形成双节点(4,6)-连接 *toc* 拓扑构型的三维骨架结构。配合物 **2** 属于单斜晶系 $C2/c$ 空间群。每个配体连接了 4 个镉原子, 仍保持四面体构型。镉原子由羧基沿着 *b* 轴连接成一维链, 链与链之间通过配体连接, 且 2 个相邻配体的苯环之间存在 π - π 堆积。此外, 对化合物 **1** 和 **2** 在室温下做了固态紫外和荧光性质的研究。

关键词: 镉配合物; 四[3-(羧基苯)氧甲基]甲烷; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)10-1993-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.210

Syntheses, Structures and Properties of Two Cadmium Complexes Constructed from a Flexible Tetrahedral Ligand

LIANG Li-Li^{1,2} XU Lei¹ CHEN Fei-Jian^{1,2} SI You-Lin² TAO Zhao-Lin² XUE Hong-Bao^{*2}

(¹State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(²Department of Chemistry, Bengbu Medical College, Bengbu, Anhui 233030, China)

Abstract: Two cadmium coordination polymers, $[Cd_6L_3(DMA)_3(H_2O)]_n$ (**1**) and $[Cd_2L(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ (**2**) (L =tetrakis[3-(carboxyphenyl)oxamethyl]methane acid) with different structures have been synthesized based on a tetrahedral ligand *L*. Compound **1** crystallizes in the trigonal space group $R\bar{3}$. The tetrahedral ligand connects four Cd_3 clusters through its four carboxylates and the Cd_3 clusters connect six benzoic rings to form a 4,6-connected 3-dimensional framework of the *toc* topology. Compound **2** crystallizes in the monoclinic $C2/c$ space group. Each ligand connects four cadmium atoms and the cadmium atoms are connected through carboxylates to form a chain along the *b* axis. The solid-state UV-Vis spectra and photoluminescent properties of **1** and **2** were investigated at room temperature. CCDC: 1030076, **1**; 1046165, **2**.

Key words: cadmium complex; tetrakis[3-(carboxyphenyl)oxamethyl]methane acid; crystal structure; luminescent property

随着金属有机配位聚合物的迅速发展以及合成、表征技术的提高, 通过有机配体与金属离子的配位自组装来构筑各种新型配位聚合物单晶及纳

米晶的研究成为当今化学、材料学领域的一个重要研究方向。此类课题的研究不仅有利于获得新颖结构的配位聚合物, 更重要的是其可能在光学^[1-2]、气

收稿日期: 2015-03-16。收修改稿日期: 2015-06-16。

安徽省自然科学基金(No.1308085QB24), 安徽省优秀青年人才基金重点项目(No.2013SQRL051ZD), 南京大学配位化学国家重点实验室开放课题资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hongbaoxueqhd@126.com 会员登记号: S06N3381M1508。

体存储与分离^[3-5]、化学传感^[6-8]、催化^[9-11]等领域展现出潜在的应用前景。金属有机配位聚合物的构筑需要把有机配体的形状及不同配位特征的配位原子与具有不同配位倾向性的金属离子综合考虑。有机配体的空间构型及刚柔性对所形成的配合物的结构及性能具有很大影响。柔性配体在形成配位键时具有一定的变形能力,有利于形成多种空间构型的配合物^[13]。含有多个苯环的四面体形状的柔性配体,在与金属离子配位时可产生不同的空间构型,从而容易构筑出多种结构新奇的配合物。我们曾经利用具有四面体构型的四[4-(羧基苯)氧甲基]甲烷与不同金属离子成功构筑了具有多种功能和不同结构的新型配合物^[14-16]。四[3-(羧基苯)氧甲基]甲烷(H_4L)也是具有四面体构型的柔性配体,其 4 个苯甲酸在不同配位环境中可绕着中心碳原子旋转不同的角度,并且由于空间角度不同,3 位羧基比 4 位羧基在配位时可能会产生更大的扭曲,从而形成具有不同空间构型的配合物。然而对它的研究还不多,目前只有几种构型的配合物被合成出来^[17-18]。本文报道由此配体与金属镉离子构筑的 2 个具有不同构型的配合物,并对其结构和性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

配体 H_4L 参考文献合成^[19],其它试剂均为市售分析纯试剂。红外光谱用 KBr 压片在 VECTOR-22 仪器上测量,测量范围 4000~400 cm^{-1} 。元素分析在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪上进行。X-射线粉末衍射(PXRD)在室温下 Bruker D8 Advance 仪器上以 $0.1^\circ \cdot s^{-1}$ 的速度收集 $5^\circ \sim 30^\circ$ 范围内数据($\lambda=0.154\ 178\ nm$, 40 kV, 40 mA)。热重分析在 TA-SDT 2960 仪器上氮气氛围下从室温到 700 $^\circ C$ 以 $10\ ^\circ C \cdot min^{-1}$ 的速率测量。荧光光谱室温下在 Fluoromax-4 荧光光谱仪上测量。固体紫外可见漫反射光谱在 Varian Cary 5000 UV-Vis 上测量,用硫酸钡压片校正。

1.2 配合物的合成

配合物 $[Cd_6L_3(DMA)_3(H_2O)]_n$ (**1**) 的合成:将配体 H_4L (15.4 mg, 0.025 mmol) 和 $Cd(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ (31 mg, 0.1 mmol) 均匀溶解在 5 mL 的 DMA- H_2O 混合溶剂中(3:2, V/V), 于 30 mL 反应釜中加热到 100 $^\circ C$, 反应 3 d。以 $5\ ^\circ C \cdot h^{-1}$ 的速度缓慢降至室温, 得到无色多面体形晶体, 产率:84%。配合物 **1** 的元素分析实验值(%) C, 47.75; H, 3.67; N, 1.48; 理论值(%) C,

47.78; H, 3.61; N, 1.50。主要红外光谱数据 (KBr, cm^{-1}): 3 492(w), 3 232(w), 3 066(w), 2 942(m), 2 886(w), 1 604(w), 1 540(s), 1 444(m), 1 392(s), 1 315(m), 1 288(w), 1 251(s), 1 116(m), 1 074(w), 1 026(s), 931(w), 885(s), 808(s), 767(s), 675(s), 592(m), 543(m), 478(w), 418(m)。

配合物 $\{[Cd_2L(H_2O)_4] \cdot 4H_2O\}_n$ (**2**) 的合成:将配体 H_4L (15.5 mg, 0.025 mmol) 和 $Cd(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ (30 mg, 0.1 mmol), 加入到 2 mL 乙腈和 4 mL H_2O 中, 滴加一滴 $4\ mol \cdot L^{-1}$ 盐酸, 超声分散。将混合物转移到 30 mL 聚四氟反应釜里面 130 $^\circ C$ 下反应 4 d, 以 $5\ ^\circ C \cdot h^{-1}$ 速率缓慢降至室温, 得到无色的条状晶体, 产率:81%。配合物 **2** 的元素分析实验值(%) C, 41.91; H, 3.87; 理论值(%) C, 41.92; H, 3.84。主要红外光谱数据 (KBr, cm^{-1}): 3 592(w), 3 076(w), 2 657(w), 2 568(w), 2 071(w), 1 953(w), 1 882(w), 1 689(s), 1 598(m), 1 535(m), 1 454(m), 1 390(m), 1 290(w), 1 249(w), 1 118(s), 1 035(s), 943(m), 873(m), 817(m), 767(s), 680(s), 615(w), 569(m), 501(w), 428(w)。

1.3 晶体结构的测定

选取单晶尺寸为 $0.22\ mm \times 0.20\ mm \times 0.18\ mm$ 的配合物 **1** 和尺寸为 $0.24\ mm \times 0.22\ mm \times 0.20\ mm$ 的配合物 **2**, 在 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上 296 K 下测量, 用 $Mo\ K\alpha$ 辐射($\lambda=0.071\ 073\ nm$), 以 φ - ω 扫描方式收集并进行 L_p 因子校正, 数据的还原和吸收校正用 SAINT 和 SADABS 程序^[20]。结构解析用 SHELXS-97^[21]和 Olex2^[22]程序。金属原子的位置和它们最初的配位环境用直接法解出, 其余的非氢原子坐标由随后的数轮差值傅立叶合成确定。用 SHELXL-97^[23]程序对非氢原子坐标及其各向异性温度因子进行最小二乘法精修。氢原子位置通过理论加氢确定。配合物的晶体数据及一些键长键角值分别列于表 1 和表 2 中。

CCDC: 1030076, **1**; 1046165, **2**。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

化合物 **1** 属于三方晶系 $R\bar{3}$ 空间群(No.148)。最小不对称单元包括: 2 个 Cd 原子 (其中 Cd1 占有率为 1, Cd2 占有率为 0.333, Cd3 占有率为 0.5, Cd4 占有率为 0.167), 1 个 L^4 配体, 1 个与 Cd1 配位的溶剂分子 DMA 和 1/3 个与 Cd2 配位的水分子, 如图 1。Cd1 与 6 个氧原子配位, 为扭曲的八面体几何构

表 1 配合物 1~2 的晶体数据和结构精修参数

Table 1 Crystal data and refinement parameters for complex 1 and 2

Complex	1	2
Empirical formula	C ₁₁₁ H ₁₀₀ N ₃ O ₄₀ Cd ₆	C ₃₃ H ₃₆ O ₁₈ Cd ₂
Formula weight	2 790.33	945.42
Crystal system	Trigonal	Monoclinic
Space group	$R\bar{3}$	$C2/c$
<i>a</i> / nm	2.674 85(12)	2.785 7(3)
<i>b</i> / nm	2.674 85(12)	0.848 08(8)
<i>c</i> / nm	2.749 0(3)	1.860 26(18)
β / (°)	90	124.145(1)
<i>Z</i>	6	4
<i>V</i> / nm ³	17.034(2)	3.637 2(6)
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.632	1.726
<i>F</i> (000)	8 370	1 896
μ / mm ⁻¹	1.190	1.248
Reflections collected	30 727	12 043
Independent reflections	6 648	4 222
Observed reflections (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	5 114	3 562
<i>R_{int}</i>	0.020 5	0.022 1
GOF on <i>F</i> ²	1.087 3	1.050
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.078 1, 0.229 8	0.029 6, 0.081 4
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.096 8, 0.249 8	0.037 2, 0.085 7

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of complexes 1 and 2

Complex 1					
Cd1-O14 ⁱ	0.217 3(7)	Cd1-O11 ⁱ	0.237 7(6)	Cd3-O2 ^{vi}	0.211 5(7)
Cd1-O1 ⁱⁱ	0.224 1(8)	Cd2-O6	0.256 6(13)	Cd3-O8 ^{vii}	0.228 6(5)
Cd1-O9 ⁱⁱⁱ	0.231 7(7)	Cd2-O5 ^{iv}	0.227 5(8)	Cd3-O11 ^{ix}	0.229 7(7)
Cd1-O12 ⁱ	0.232 2(6)	Cd2-O5 ⁱ	0.227 5(8)	Cd2-O13 ⁱ	0.244(3)
Cd1-O8	0.250 7(6)	Cd2-O5 ^v	0.227 5(8)	Cd4-O6 ^x	0.231 1(11)
Cd3-O2 ⁱ	0.211 5(7)	Cd4-O6 ^{ix}	0.231 1(11)	Cd4-O6 ^{vi}	0.231 1(11)
Cd4-O6 ^{xii}	0.231 1(11)	Cd4-O6 ^{xiv}	0.231 1(11)		
O14 ⁱ -Cd1-O1 ⁱⁱ	90.4(4)	O14 ⁱ -Cd1-O11 ⁱ	144.7(3)	O9-Cd1-O8	53.0(2)
O14 ⁱ -Cd1-O9 ⁱⁱⁱ	98.2(3)	O1 ⁱⁱ -Cd1-O11 ⁱ	95.8(4)	O12-Cd1-O8	115.92(19)
O1 ⁱⁱ -Cd1-O9 ⁱⁱⁱ	139.9(3)	O9 ⁱⁱⁱ -Cd1-O11 ⁱ	99.2(2)	O11-Cd1-O8	78.6(2)
O14 ⁱ -Cd1-O12 ⁱ	95.6(3)	O12 ⁱ -Cd1-O11 ⁱ	53.3(2)	O9 ⁱⁱⁱ -Cd1-O12 ⁱ	92.2(3)
O1 ⁱⁱ -Cd1-O12 ⁱ	126.0(3)	O14-Cd1-O8	135.6(3)	O1-Cd1-O8	94.7(3)
O5 ^{iv} -Cd2-O5 ⁱ	119.53(9)	O5-Cd2-O6	123.3(5)	O2 ⁱ -Cd3-O8 ^{vii}	101.5(3)
O13-Cd2-O6	138.2(2)	O2 ^{vi} -Cd3-O2 ⁱ	180.0(3)	O8 ^{vii} -Cd3-O11 ^{xiii}	95.0(3)
O5 ^{iv} -Cd2-O13 ⁱ	94.0(4)	O2 ^{vi} -Cd3-O11 ^{xiii}	87.0(3)	O2 ⁱ -Cd3-O8 ^{viii}	78.5(3)
O5-Cd2-O6	53.1(4)	O8 ^{vii} -Cd3-O11 ^{ix}	85.0(3)	O6 ^x -Cd4-O6 ^{xi}	100.2(5)
O6-Cd2-O6	70.5(4)	O2 ^{vi} -Cd3-O11 ^{ix}	93.0(3)	O6 ^x -Cd4-O6 ^{xii}	180.0(5)
O5-Cd2-O6	84.1(4)	O11 ^{ix} -Cd3-O11 ^{xiii}	180.0(4)	O6 ^{xiv} -Cd4-O6 ⁱ	79.8(5)
O6 ^x -Cd4-O6 ^{xiv}	79.8(5)	O6 ^{ix} -Cd4-O6 ⁱ	100.2(5)	O6 ^{xi} -Cd4-O6 ⁱ	180.0(5)

续表 2

Complex 2					
Cd1-O1 ⁱ	0.222 3(2)	Cd1-O10 ⁱⁱ	0.227 5(2)	Cd1-O4	0.256 4(2)
Cd1-O2 ⁱⁱⁱ	0.235 2(2)	Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	0.224 7(2)	Cd1-O6 ⁱⁱ	0.233 7(3)
O1 ⁱ -Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	112.10(10)	O1 ⁱ -Cd1-O10 ⁱⁱ	137.54(9)	O3 ⁱⁱⁱ -Cd1-O10 ⁱⁱ	92.33(11)
O1 ⁱ -Cd1-O6 ⁱⁱ	88.84(10)	O3 ⁱⁱⁱ -Cd1-O6 ⁱⁱ	153.67(12)	O10 ⁱⁱ -Cd1-O6 ⁱⁱ	81.35(10)
O1 ⁱ -Cd1-O2 ⁱⁱⁱ	89.86(7)	O3 ⁱⁱⁱ -Cd1-O2 ⁱⁱⁱ	83.86(8)	O10 ⁱⁱ -Cd1-O2 ⁱⁱⁱ	128.25(8)
O6 ⁱⁱ -Cd1-O2 ⁱⁱⁱ	80.30(9)	O1-Cd1-O4	86.27(8)	O3-Cd2-O4	53.23(7)
O10-Cd2-O4	81.40(9)	O6-Cd2-O4	148.41(10)	O2-Cd2-O4	130.82(8)

Symmetry codes: ⁱ x, y, z ; ⁱⁱ $1-y, 1+x-y, z$; ⁱⁱⁱ $1/3-x+y, 5/3-x, 1/3+z$; ^{iv} $2-y, 1+x-y, z$; ^v $1-x+y, 2-x, z$; ^{vi} $1-x, 1-y, -z$; ^{vii} $-1/3+y, 1/3-x+y, 1/3-z$; ^{viii} $4/3-y, 2/3+x-y, -1/3+z$; ^{ix} $1+x-y, x, -z$; ^x $2-y, 1-x+y, z$; ^{xi} $2-x, 2-y, -z$; ^{xii} $y, 1-x+y, -z$; ^{xiii} $-x+y, 1-x, z$; ^{xiv} $1-x+y, 2-x, z$ for **1**; ⁱ $0.5+x, 1.5-y, 0.5+z$; ⁱⁱ x, y, z ; ⁱⁱⁱ $2-x, 1-y, 2-z$ for **2**

型,其中 5 个氧原子来自 3 个羧基,1 个氧原子来自溶剂分子 DMA。Cd1-O 键长范围在 0.217 3 (7)~0.250 7(6) nm。Cd3 与来自 6 个 L⁺配体的 6 个氧原子配位,呈中心对称构型,3 个 Cd3-O 键长分别为 0.211 5(7),0.228 6(5),0.229 7(7) nm,为稍微倾斜的正八面体构型。Cd1 和 Cd3 之间通过 2 个 μ_3 -O 桥键

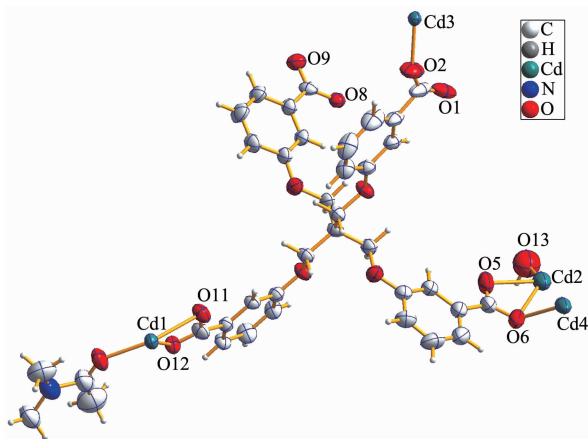
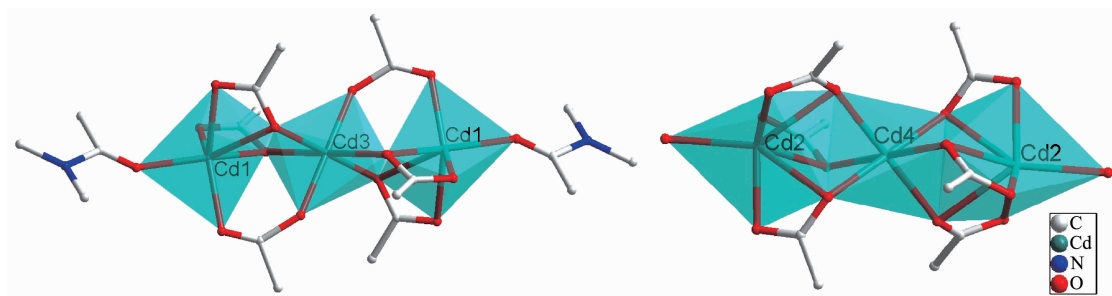


图 1 配合物 1 的最小不对称结构单元图(椭球率 30%)

Fig.1 Asymmetric unit of complex 1 with 30% probability ellipsoids

和 1 个 -O-C-O- 相连。Cd1 通过 Cd3 原子中心对称形成三核镉簇。Cd1...Cd3 的距离为 0.34625 (1) nm, Cd1-O-Cd3 键角为 95.520(3)°, 如图 2。Cd2 是七配位的多面体几何构型,与来自 3 个 L⁺配体的 6 个氧原子配位和 1 个来自配位水分子的氧原子配位。Cd2-O 键长范围在 0.227 5(8)~0.256 6(13) nm。Cd4 同 Cd3 一样也是六配位的八面体几何构型,与来自 6 个 L⁺配体的 6 个氧原子配位,键长为 0.2311(11) nm。Cd2 通过 Cd4 中心对称形成三核镉簇。Cd2 和 Cd4 之间通过 3 个 μ_3 -O 桥键相连,Cd2...Cd4 的距离为 0.346 6(3) nm,Cd2-O-Cd4 键角为 90.343(3)°。Cd1 三核簇和 Cd2 三核簇都连接了 6 个苯甲酸,6 个苯环围绕在三核簇周围,形成花状构型,如图 3a。从拓扑的角度出发,三核镉簇可以看作是 6-连接的节点。配体 H₄L 是完全脱质子的,其 4 个支链之间的夹角(羧基碳原子-中心碳原子-羧基碳原子)在 73.050(1)°~141.692(1)°范围内,如图 3b。每个配体的 4 个苯甲酸分别通过双齿桥连配位(μ_3 - η^1 : η^2)和双齿配位(μ_2 - η^1 : η^1)的模式连接了 3 个 Cd1 三核簇和 1 个 Cd2 三核簇,形成了复杂的三维开放骨架结构。



Hydrogen atoms have been omitted for clarity

图 2 配合物 1 中 Cd1 三核簇和 Cd2 三核簇的配位环境

Fig.2 Coordination environments of Cd1 cluster and Cd2 cluster

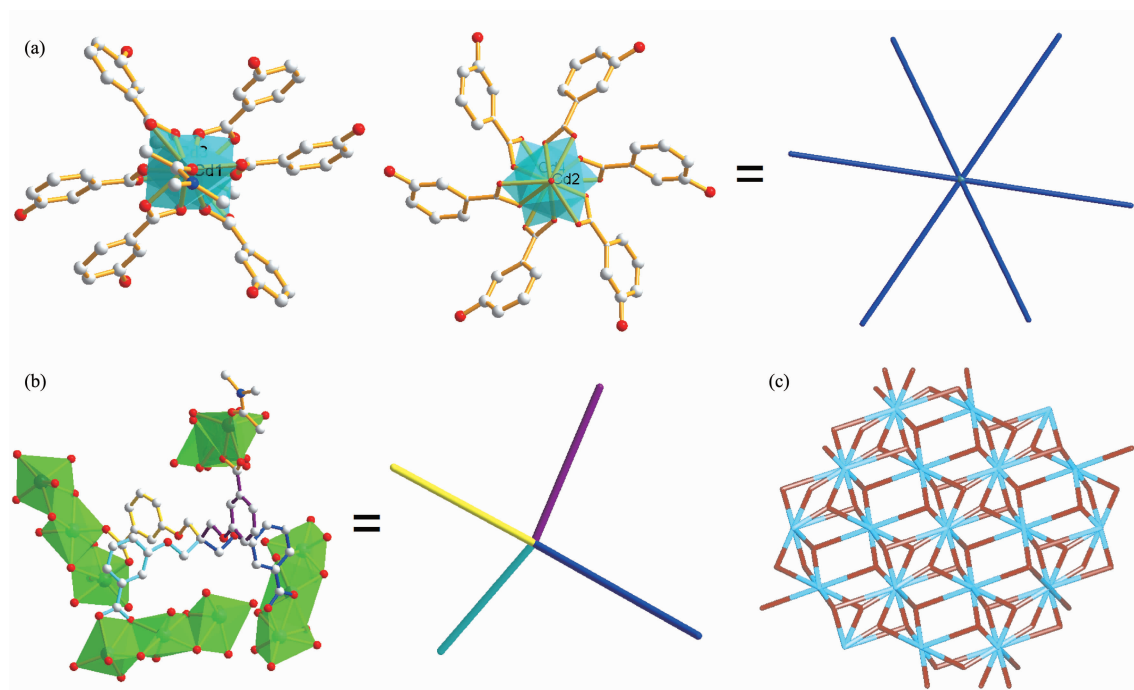


图3 (a) 配合物 **1** 中 6 连接的 Cd1 三核簇和 Cd2 三核簇; (b) 每条支链连接了三核镉的四连接的配体; (c) 4,6-连接的 *toc* 拓扑结构

Fig.3 (a) Views of 6-connecting Cd1 and Cd2 trinuclear cluster; (b) 4-connecting L^4 nodes with each arm connects Cd_3 cluster; (c) schematic representation of the *toc* topology with different nodes discriminated by colors

用 Topos4 拓扑软件分析, 三核镉簇可以看作是 6-连接的节点, 而配体可以看作是 4-连接的节点。配合物 **1** 可简化为双节点(4,6)-连接的 *toc* 网络结构, Schläfli 符号为 $\{4^6 6^2\}_3 \{4^6 6^8\}_2$, 如图 3c。由于配体的支链长度较短加上三核镉的连接点较多致使整个三维骨架没有形成孔道, 几乎为密堆积结构, PLATON^[24]程序计算 **1** 的晶体结构表明每个单胞中可接受的溶剂总体积为 0.576 nm^3 , 孔隙率仅为 3%。

化合物 **2** 属于单斜晶系 $C2/c$ 空间群(No.15)。最小不对称单元包括: 1 个晶体学上独立的 Cd 原子, $1/2$ 个 L^4 配体, 2 个配位水分子和 2 个溶剂水分子(其中 1 个位置无序, 占有 2 个位置, 占有率分别是 0.7 和 0.3), 如图 4。中心镉原子与 6 个氧原子配位, 为变形八面体构型, 其中 4 个氧原子来自 3 个配体的 3 个羧基, 2 个氧原子来自 2 个配位水分子。Cd-O 键长范围在 $0.222 \text{ 3(2)} \sim 0.256 \text{ 4(2)} \text{ nm}$ 。配体 H_4L 是完全脱质子的, 每个配体连接 6 个 Cd 原子, 其中 2 个羧基以双齿配位的模式各连接 2 个 Cd 原子, 另 2 个羧基以双齿螯合的模式各连接 1 个 Cd 原子, 如图 5a。配体的 4 个支链在形成配合物时变形不大, 仍然接近正四面体构型, 配位后变形幅度比在

配合物 **1** 中小的多, 其 4 个支链之间的夹角(羧基碳原子-中心碳原子-羧基碳原子) 在 $105.629(2)^\circ \sim 111.406(2)^\circ$ 范围内。镉原子通过羧基沿着 *b* 轴连接成一维链, 如图 5b, 链与链之间通过配体连接。2 条链之间相邻的 2 个配体的苯环间存在 $\pi-\pi$ 堆积, 如图 6a。相邻的 2 个配体的苯环反向平行, 其面心距离为 $0.368 \text{ 78(3)} \text{ nm}$, 2 个苯环之间的垂直距离为 $0.342 \text{ 04(1)} \text{ nm}$ 。每个配体的 4 个苯环中沿着 *b* 轴的 2 个苯环存在 $\pi-\pi$ 堆积, 这些 $\pi-\pi$ 堆积弱作用增强了整个骨架的稳定性, 如图 6b^[25]。

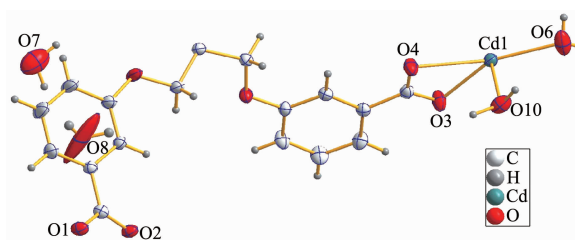


图4 配合物 **2** 的最小不对称结构单元图(椭球率 30%)

Fig.4 Asymmetric unit of complex **2** with 30% probability ellipsoids

2.2 荧光光谱和固体紫外

由锌、镉等金属离子构筑的配合物通常具有荧光性质, 可能在发光材料及在小分子传感方面具有

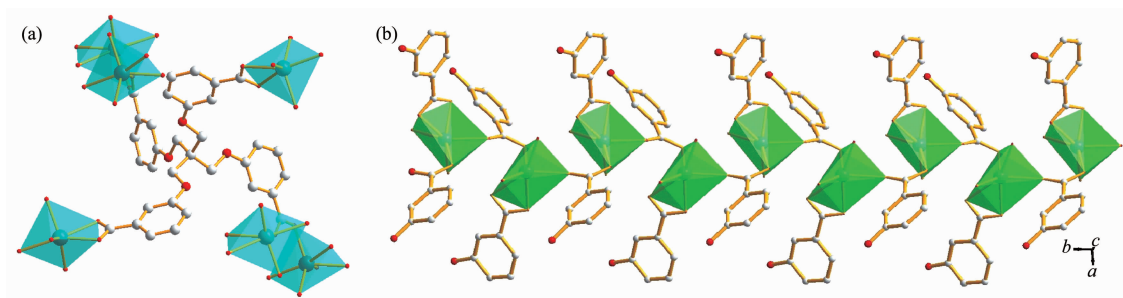


图 5 (a) 配合物 **2** 中每个配体连接了 6 个 Cd 原子; (b) 镉原子沿着 *b* 轴由羧基连成一维链

Fig.5 (a) Each L^+ ligand connects six cadmium atoms; (b) the cadmium atoms are connected into a chain through carboxylates

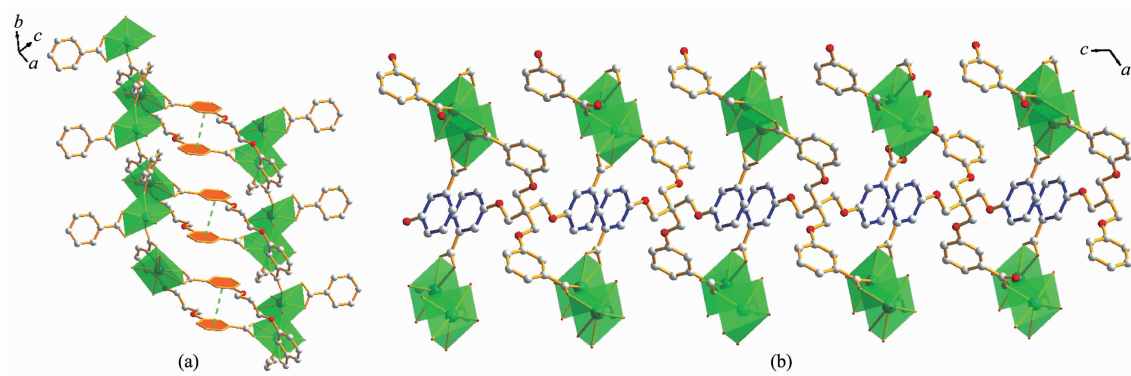


图 6 (a) 配合物 **2** 中连接一维镉链的相邻配体苯环之间存在 π - π 堆积; (b) 每个配体中有 2 个苯环间存在 π - π 堆积

Fig.6 (a) Interplane π - π stacking interaction of compound **2**; (b) two benzene rings of each ligand exist π - π stacking interactions

应用价值。室温下,测量了配合物 **1** 和 **2** 的固态粉末及配体 H_4L 的荧光光谱,如图 7a。当以 280 nm 波长的光源激发时,配合物 **1** 的最大发射光谱为 385 nm,配合物 **2** 的最大发射光谱为 408 nm,配体的发射峰在 410 nm ($\lambda_{ex}=330$ nm) 处,配合物与配体有类似的发射峰。因此配合物 **1** 和 **2** 的荧光光谱可归于

配体之间的 π - π^* 电子转移。配合物 **1** 中 25 nm 的蓝移可能是由于配体的配位及去质子化引起的^[26]。此外,配合物 **1** 和 **2** 的荧光强度都要稍弱于配体,这可能是由于配体在配位时的荧光减弱造成的。

配合物 **1,2** 及配体 H_4L 的室温下的固体紫外光谱如图 7b 所示。图中配体和配合物 **1,2** 在 300~

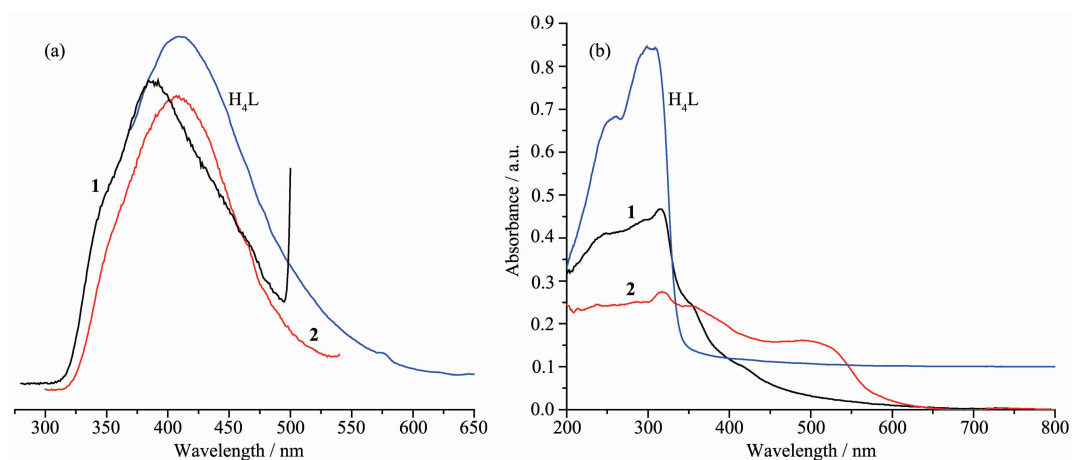


图 7 (a) 配合物 **1, 2** 和配体 H_4L 的固体荧光光谱; (b) 配合物 **1, 2** 和配体 H_4L 的固体紫外光谱

Fig.7 (a) Photoluminescence spectra of **1, 2** and the free H_4L in the solid state at room temperature;

(b) Solid UV-Vis spectra of **1, 2** and the free H_4L in the solid state at room temperature

400 nm 之间都出现了紫外吸收峰,表明通常情况下这些化合物可能具有半导体性质。配体 H_4L 在 306 nm 处有最大吸收峰,可归属于配体中苯环之间的 π - π 电子转移。配合物 **1** 和 **2** 最大吸收峰的位置与配体基本一致,强度弱了一些,应该是配体与金属离子的配位所致。配合物 **2** 在 520 nm 处的微小吸收可能归因于不同金属离子形成 M-O 键之后其 π - π 跃迁能量不同^[27]。

2.3 热重分析与粉末 X-射线衍射

热稳定性是衡量金属有机配位聚合物性能的重要性因素之一。对配合物 **1** 和 **2** 做了氮气下的从室温到 700 °C 的热稳定曲线,如图 8a。对 **1**,其热重

曲线在 400 °C 之内没有明显失重,表明与镉原子配位的溶剂分子不能除掉,继续升温则有很大失重,整个骨架开始坍塌,整个化合物骨架可稳定到 400 °C。配合物 **2** 在 100 °C 之内有 4% 的微小失重,之后又有 3% 缓慢的微量失重,可能是溶剂水分子缓慢的失去(理论值 7.6%),整个骨架一直稳定到 380 °C 才开始分解。配合物 **1** 的热稳定性比配合物 **2** 更好一些,应该是其配位构型差异造成。配合物 **1** 和 **2** 的粉末 X-射线衍射如图 8b,测量峰的位置与通过单晶衍射拟合的位置一致,表明化合物 **1** 和 **2** 都是纯相并且在空气中具有很好的稳定性。

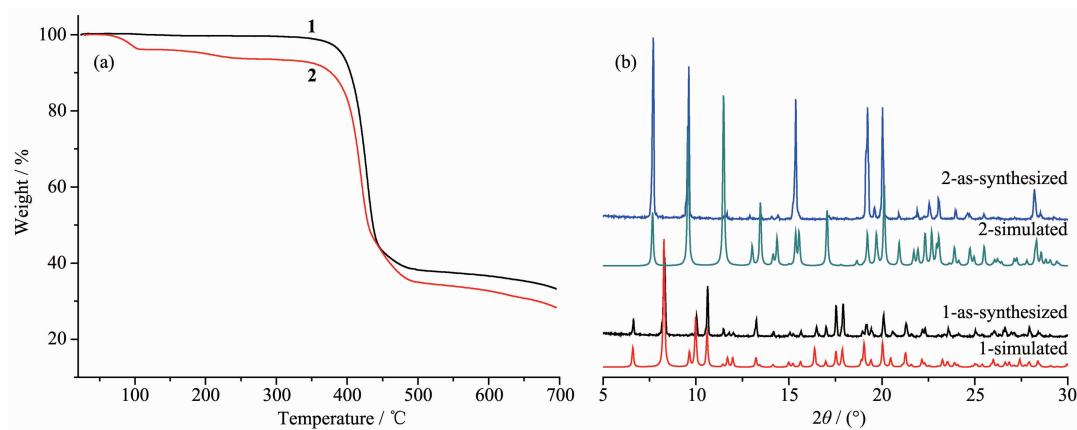


图 8 (a) 配合物 **1** 和 **2** 的热重曲线; (b) 配合物 **1** 和 **2** 的粉末 X-射线衍射

Fig.8 (a) TGA curves for **1** and **2** under nitrogen; (b) PXRD patterns of **1** and **2**

参考文献:

- [1] Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**:1330-1352
- [2] Cui Y, Xu H, Yue Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**:3979-3982
- [3] Barea E, Montoro C, Navarro J A. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, **43**:5419-5430
- [4] He Y B, Zhou W, Qian, G D, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, **43**:5657-5678
- [5] Voorde B V, Bueken B, Denayer J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:5766-5788
- [6] Chen B, Wang L, Xiao Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,**48**:500-503
- [7] Zhang M, Feng G, Song X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**:7241-7244
- [8] Hu Z C, Deibert B J, Li J. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:5815-5840
- [9] Yoon M, Srirambalaji R, Kim K. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:1196-1231
- [10] Dhakshinamoorthy A, Garcia H. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:5750-5765
- [11] Liu J, Chen L, Cui H. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:6011-6061
- [12] Zhang J P, Zhang Y B, Lin J B, et al. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**:1001-1033
- [13] Schneemann A, Bon V, Schwedler I, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:6062-96
- [14] Liang L L, Zhang J, Ren S B, et al. *CrystEngComm*, **2010**, **12**:2008-2010
- [15] Liang L L, Ren S B, Zhang J, et al. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**:7723-7726
- [16] Liang L L, Ren S B, Zhang J, et al. *CrystEngComm*, **2010**, **12**:2669-2771
- [17] Yuan W B, Li H F, Guo Z G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**,**14**:366-369
- [18] CAO Cheng(曹成), WEI Tai-Bao(魏太保), ZHANG Qin-Sheng(张勤生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**:2530-2534

- [19]Kim H, Suh M P. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**:810-812
- [20]*Software Packages SMART and SAINT*, Siemens Analytical X-ray Instrument Inc., Madison:WI, **1996**.
- [21]Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [22]Dolomanov O, Puschmann H. *OLEX2*, **2009**.
- [23]Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [24]Spek A L. *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**,**36**:7-13
- [25]Janiak C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:3885-3896
- [26]Cui Y, Yue Y, Chen B, et al. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:1126-1162
- [27]Yam V V W, Lo K K W. *Chem. Soc. Rev.*, **1999**,**28**:323-334