

两个二维镉金属配位聚合物的合成、晶体结构和荧光性质

郭海福^{*1} 雷佳眉^{1,2} 马德运¹

(¹肇庆学院化学化工学院, 肇庆 526061)

(²内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051)

摘要: 溶剂热条件下采用呋喃-2,5-二羧酸和六水合硝酸镉为原料, 合成出 2 个新的二维镉金属配位聚合物, $[\text{Cd}_2(\text{FDC})_2(\text{DMA})_2(\text{DMF})]_n$ (**1**) 和 $[\text{Cd}_3(\text{FDC})_3(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**2**) (H_2FDC =呋喃-2,5-二羧酸, DMA =*N,N*-二甲基乙酰胺, DMF =*N,N*-二甲基甲酰胺)。通过元素分析、红外光谱、差热分析、X-射线单晶衍射等方法对配合物进行了结构表征。结果显示, 配合物 **1** 和 **2** 均为二维网格状结构, 通过分子间的 C-H $\cdots$ O 氢键作用构筑成三维超分子结构。化合物 **1** 和 **2** 常温固态下的荧光发射峰分别为 501 和 476 nm, 相比配体的荧光光谱, 2 个化合物均发生了红移现象。

关键词: 溶剂热合成; 镉金属; 晶体结构; 表征; 荧光性质

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)12-2385-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.307

Syntheses, Crystal Structures and Fluorescent Properties of Two 2D Cadmium(II) Coordination Polymers

GUO Hai-Fu^{*1} LEI Jia-Mei^{1,2} MA De-Yun¹

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing, Guangdong 526061, China)

(²Chemical Engineering College, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Two new 2D cadmium(II) coordination polymers, $[\text{Cd}_2(\text{FDCA})_2(\text{DMA})_2(\text{DMF})]_n$ (**1**) and $[\text{Cd}_3(\text{FDC})_3(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**2**) (H_2FDC =2,5-furandicarboxylic acid, DMA =*N,N*-dimethylacetamide, DMF =*N,N*-dimethylformamide), have been successfully synthesized under solvothermal conditions and characterized by elemental analysis, IR-spectroscopy, thermogravimetric analysis, and single-crystal X-ray diffraction. The results reveal that both complexes **1** and **2** form 2D net structures, which are further linked to form 3D supramolecular structures via intermolecular C-H $\cdots$ O hydrogen bonding interactions. In solid state, **1** and **2** emit the intensely indigotin photoluminescence (501 and 476 nm) at room temperature. CCDC: 1412327, **1**; 1412328, **2**.

Key words: solvothermal syntheses; cadmium ions; crystal structure; characterization; photoluminescence

0 引言

金属有机配位聚合物是一种新型的晶体材料, 由金属离子与有机配体(一般为羧酸类或吡啶类)通过自组装相互连接构筑。该类材料具有结构可塑、稳定性高、性能独特等特点, 使其在异相催化、分子

识别、气体分离、气体储存、光电磁多功能材料、药物负载-缓释等领域存在潜在的应用价值^[1-9], 吸引了国内外许多化学工作者对其展开研究^[10-13]。目前研究的金属有机配位聚合物材料, 主要是以羧酸和吡啶类作为有机配体构筑而成^[14-15]。本文以呋喃-2,5-二羧酸和六水合硝酸镉为原料, 利用溶剂热法合成出 2 种

收稿日期: 2015-07-14。收修改稿日期: 2015-10-09。

广东省自然科学基金(No.2015A030310407), 粤西林产化工技术开发与应用研究中心项目(No. 2014KTSPT040)资助。

*通讯联系人。E-mail: guohaifu@zqu.edu.cn

新的二维镉金属配位聚合物 $[\text{Cd}_2(\text{FDC})_2(\text{DMA})_2(\text{DMF})]_n$ (**1**)和 $[\text{Cd}_3(\text{FDC})_3(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**2**),并分别采用元素分析,红外光谱,差热分析和 X-射线单晶衍射对化合物进行表征。此外,还探讨了 2 个化合物常温固态下的荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

呋喃-2,5-二羧酸,六水合硝酸镉均为化学纯;*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF),*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA),无水乙醇均为分析纯。

Vario EL III 元素分析仪,岛津 FTIR-8400S 型红外光谱仪,岛津 DTG-60H 热重差热综合热分析仪,Bruker SMART APEX II CCD diffractometer X-射线单晶衍射仪;日立 F-700 荧光光谱仪。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 1 的合成

将 0.3 mmol 呋喃-2,5-二羧酸(H_2FDC , 0.046 8 g)、0.3 mmol 六水硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.092 6 g)放入容积为 23 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,加入 10 mL DMA 和 5 mL DMF,超声振荡 20 min,然后在 100 °C 恒温反应 72 h 后经 24 h 降至室温,得无色块状晶体。将产物用无水乙醇洗涤后烘干。元素分析按 $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{Cd}_2\text{N}_3\text{O}_{13}$ 计算值(%): C, 35.40; H, 3.75; N, 5.38; 实测值 (%): C, 35.28; H, 3.71; N, 5.59. IR(KBr, cm^{-1}): 3 450(s), 2 937(m), 1 664(m), 1 608(s), 1365(s), 1 107(w), 1 026(w), 819(w), 788(m),

646(w), 509(w)。

1.2.2 配合物 2 的合成

方法与配合物 **1** 的合成相同,只是将上述的混合溶剂改为 15 mL DMF,得无色晶体。元素分析按 $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Cd}_3\text{N}_4\text{O}_{20}$ 计算值(%): C, 32.44; H, 3.24; N, 5.05; 实测值(%): C, 32.31; H, 3.37; N, 5.07. IR(KBr, cm^{-1}): 3 460(s), 3 100(w), 2 927(w), 1 658(s), 1 590(s), 1 546(m), 1 377(vs), 1 259(w), 1 225(w), 1 102(w), 1 040(w), 967(w), 827(m), 787(m), 669(w), 619(w), 585(w), 495(w)。

1.3 晶体结构测试

选取大小合适的单晶 (**1**: 0.32 mm×0.28 mm×0.22 mm; **2**: 0.22 mm×0.20 mm×0.18 mm) 置于 Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验,在 296(2) K 用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),以 ω - θ 扫描方式在一定的 θ 范围内(**1**: 1.32°~25.19°; **2**: 1.45°~25.16°)收集单晶衍射数据。选取 $I>2\sigma(I)$ 的可观察点用于结构解析和修正 (**1**: 5 102; **2**: 6 148),全部强度数据均经过 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构解析和结构精修均采用 SHELXTL-97 软件完成^[16],用全矩阵最小二乘法对非氢原子坐标及其各向异性热参数精修到收敛,对配合物 **1**, $R=0.017\ 4$,对配合物 **2**, $R=0.060\ 4$ 。配合物(**1**和**2**)具体的晶体学数据见表 1。配合物 **1**和**2**的部分键长键角见表 2。氢键数据见表 3。

CCDC: 1412327, **1**; 1412328, **2**。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement details of **1** and **2**

Complexes	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{Cd}_2\text{N}_3\text{O}_{13}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Cd}_3\text{N}_4\text{O}_{20}$
Formula weight	780.29	1 107.81
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1$	$P2_1/n$
a / nm	0.968 75(3)	1.006 1(3)
b / nm	1.015 93(4)	1.869 8(6)
c / nm	1.551 63(6)	2.124 5(7)
$\beta / (^\circ)$	94.959 0(10)	91.806(5)
V / nm^3	1.521 37(10)	3.995(2)
Z	2	4
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.703	1.845
μ / mm^{-1}	1.462	1.666
Limiting indices	$-11 \leq h \leq 11; -11 \leq k \leq 12; -18 \leq l \leq 18$	$-11 \leq h \leq 11; -22 \leq k \leq 22; -25 \leq l \leq 23$

Continued Table 1

Reflections collected / unique	9 865 / 5 208	22 521/ 7 032
R_{int}	0.017 4	0.060 4
$F(000)$	776	2 192
Goodness-of-fit on F^2	1.082	1.017
$R_1(I > 2\sigma(I)), wR_2$	0.022 2, 0.058 6	0.100 4, 0.218 2
$R_1(\text{all data}), wR_2$	0.022 8, 0.059 0	0.110 9, 0.223 8

表 2 配合物1和2的部分键长 (nm)和键角 (°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°)

1					
Cd1-O2	0.225 4(3)	Cd1-O3 ⁱ	0.237 9(3)	Cd1-O4 ⁱ	0.234 8(3)
Cd1-O6	0.231 9(3)	Cd1-O8 ⁱⁱ	0.224 4(3)	Cd1-O9	0.227 7(4)
Cd2-O1	0.230 5(3)	Cd2-O5	0.239 6(3)	Cd2-O6	0.241 8(3)
Cd2-O7 ⁱⁱ	0.223 4(3)	Cd2-O10	0.223 6(4)	Cd2-O11	0.224 7(4)
O2-Cd1-O3 ⁱ	148.27(12)	O2-Cd1-O4 ⁱ	93.90(12)	O2-Cd1-O6	86.55(12)
O8 ⁱⁱ -Cd1-O2	124.22(13)	O2-Cd1-O9	88.31(18)	O4 ⁱ -Cd1-O3 ⁱ	55.06(11)
O6-Cd1-O3 ⁱ	94.74(12)	O9-Cd1-O3 ⁱ	95.21(17)	O8 ⁱⁱ -Cd1-O3 ⁱ	87.25(12)
O6-Cd1-O4 ⁱ	104.66(11)	O8 ⁱⁱ -Cd1-O4 ⁱ	141.78(13)	O9-Cd1-O4 ⁱ	86.28(15)
O8 ⁱⁱ -Cd1-O6	82.37(12)	O9-Cd1-O6	168.20(15)	O8 ⁱⁱ -Cd1-O9	91.79(16)
O1-Cd2-O5	88.41(12)	O1-Cd2-O6	82.43(11)	O7 ⁱⁱ -Cd2-O1	86.08(11)
O10-Cd2-O1	92.58(14)	O11-Cd2-O1	175.33(15)	O5-Cd2-O6	54.52(10)
O7 ⁱⁱ -Cd2-O5	168.99(12)	O10-Cd2-O5	96.77(13)	O11-Cd2-O5	91.97(13)
O7 ⁱⁱ -Cd2-O6	115.18(12)	O10-Cd2-O6	150.80(12)	O11-Cd2-O6	94.00(14)
O7 ⁱⁱ -Cd2-O10	93.00(14)	O7 ⁱⁱ -Cd2-O11	92.76(12)	O10-Cd2-O11	92.00(17)
2					
Cd1-O1	0.233 9(12)	Cd1-O2	0.251 5(10)	Cd1-O15 ⁱ	0.227 9(10)
Cd1-O18	0.229 6(14)	Cd1-O11	0.233 1(12)	Cd1-O5 ⁱⁱ	0.241 1(11)
Cd1-O4 ⁱⁱ	0.243 8(10)	Cd2-O12	0.217 8(11)	Cd2-O7	0.231 5(10)
Cd2-O14 ⁱ	0.238 0(12)	Cd2-O10 ⁱⁱ	0.238 6(10)	Cd2-O15 ⁱ	0.239 9(10)
Cd2-O9 ⁱⁱ	0.240 2(11)	Cd2-O6	0.259 8(9)	Cd3-O2	0.227 5(10)
Cd3-O6	0.225 7(9)	Cd3-O16	0.222 4(11)	Cd3-O17	0.235 2(17)
Cd3-O19	0.234 4(15)	Cd3-O20	0.234 0(18)		
O15 ⁱ -Cd1-O18	168.7(5)	O15 ⁱ -Cd1-O11	86.2(4)	O18-Cd1-O11	84.8(5)
O15 ⁱ -Cd1-O1	101.2(4)	O18-Cd1-O1	89.9(6)	O11-Cd1-O1	132.1(4)
O15 ⁱ -Cd1-O5 ⁱⁱ	92.4(4)	O18-Cd1-O5 ⁱⁱ	90.5(5)	O11-Cd1-O5 ⁱⁱ	141.8(4)
O1-Cd1-O5 ⁱⁱ	85.6(4)	O15 ⁱ -Cd1-O4 ⁱⁱ	90.7(4)	O18-Cd1-O4 ⁱⁱ	82.1(5)
O11-Cd1-O4 ⁱⁱ	88.0(4)	O1-Cd1-O4 ⁱⁱ	138.3(4)	O5 ⁱⁱ -Cd1-O4 ⁱⁱ	53.8(4)
O15 ⁱ -Cd1-O2	87.5(4)	O18-Cd1-O2	97.8(5)	O11-Cd1-O2	80.6(4)
O1-Cd1-O2	53.0(3)	O5 ⁱⁱ -Cd1-O2	137.5(3)	O4 ⁱⁱ -Cd1-O2	168.6(4)
O7-Cd2-O12	97.9(5)	O14 ⁱ -Cd2-O12	164.6(5)	O7-Cd2-O14 ⁱ	87.8(4)
O12-Cd2-O10 ⁱⁱ	88.7(5)	O7-Cd2-O10 ⁱⁱ	140.6(3)	O14-Cd2-O10 ⁱⁱ	96.0(4)
O12-Cd2-O15 ⁱ	111.1(4)	O7-Cd2-O15 ⁱ	124.1(3)	O14 ⁱ -Cd2-O15 ⁱ	54.6(4)
O10 ⁱⁱ -Cd2-O15 ⁱ	88.3(4)	O12-Cd2-O9 ⁱⁱ	99.3(5)	O9 ⁱⁱ -Cd2-O7	85.5(4)

Continued Table 2

O9 ⁱⁱ -Cd2-O14	95.4(4)	O10 ⁱⁱ -Cd2-O9 ⁱⁱ	55.1(4)	O15 ⁱ -Cd2-O9 ⁱⁱ	131.8(4)
O12-Cd2-O6	82.8(4)	O7-Cd2-O6	53.5.1(3)	O14 ⁱ -Cd2-O6	89.3(4)
O16-Cd3-O6	135.0(4)	O16-Cd3-O2	127.6(4)	O6-Cd3-O2	92.3(3)
O16-Cd3-O20	80.3(6)	O6-Cd3-O20	135.2(6)	O2-Cd3-O20	76.6(5)
O16-Cd3-O19	83.5(5)	O6-Cd3-O19	78.0(5)	O2-Cd3-O19	136.6(5)
O20-Cd3-O19	81.1(6)	O16-Cd3-O17	87.5(5)	O6-Cd3-O17	79.2(5)
O2-Cd3-O17	80.1(5)	O20-Cd3-O17	138.4(6)	O17-Cd3-O19	137.0(6)

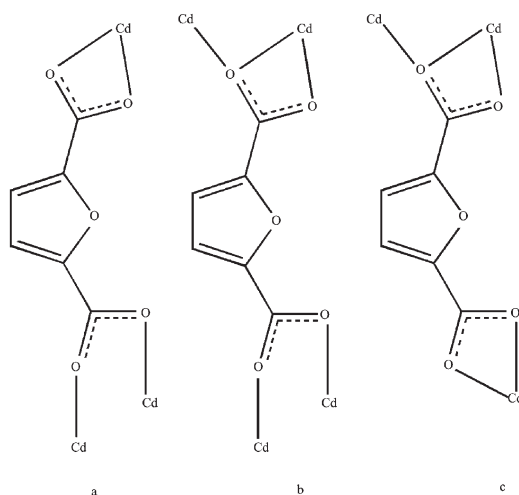
Symmetry code: ⁱ $x, 1+y, z$; ⁱⁱ $-1+x, y, z$ for **1**; ⁱ $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$; ⁱⁱ $-1+x, y, z$ for **2**

表 3 氢键数据

Table 3 Hydrogen bond geometries for **1** and **2**

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{D-H}\cdots\text{A} / (^{\circ})$
1				
C(4)-H(4)...O(4) ⁱⁱⁱ	0.093	0.241	0.3218(3)	145
C(9)-H(9)...O(4) ⁱ	0.093	0.251	0.3376(6)	154
C(24)-H(24B)...O(5) ^{iv}	0.096	0.256	0.3388(9)	145
2				
C(3)-H(3)...O(9) ⁱⁱⁱ	0.093	0.236	0.3176(2)	147
C(9)-H(9)...O(15) ^{iv}	0.093	0.256	0.3369(3)	146
C(10)-H(10)...(1) ^v	0.093	0.251	0.3342(2)	149
C(25)-H(25C)...O(7) ^{vi}	0.096	0.255	0.3404(1)	148

Symmetry code: ⁱ $x, 1+y, z$; ⁱⁱⁱ $1-x, 0.5+y, -z$; ^{iv} $1-x, 0.5+y, 1-z$ for **1**; ⁱⁱⁱ $-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z$; ^{iv} $-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$; ^v $0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$; ^{vi} $1-x, -y, 1-z$ for **2**.

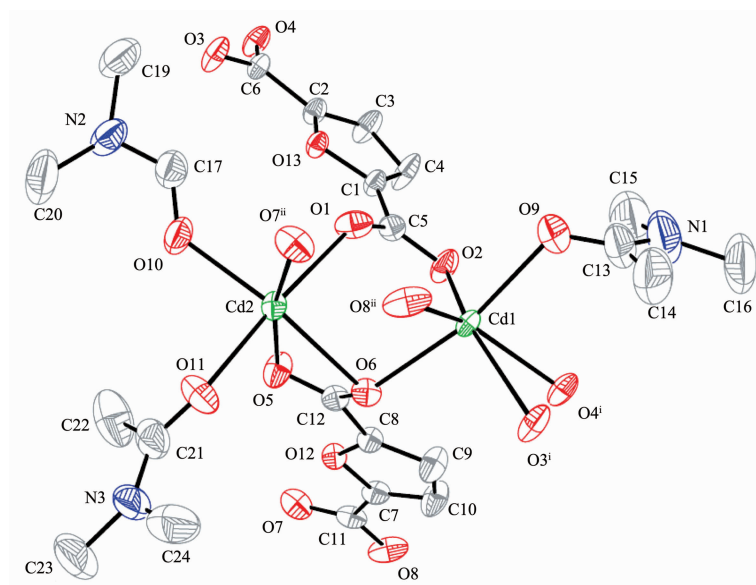
Scheme 1 Coordinate modes of FDC²⁻ ligand in compounds **1** and **2**

2 结果与讨论

2.1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体结构

配合物 **1** 的晶体结构如图 1 所示, 不对称结构单元中包含 2 个 Cd^{II} 阳离子, 2 个 FDC²⁻ 羧基阴离

子, 2 个 DMA 辅助配体和 1 个 DMF 辅助配体。2 个 Cd^{II} 金属离子均为六配位的扭曲八面体构型; Cd1 分别与来自 4 个 FDC²⁻ 配体上的 5 个羧基 O 原子和来自 1 个 DMA 配体上的 O 原子(O9)配位; 而 Cd2 分别与来自 3 个 FDC²⁻ 配体上的 4 个羧基 O 原子, 1



All H atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ $x, 1+y, z$; ⁱⁱ $-1+x, y, z$

图 1 化合物 **1** 的分子结构图(30%椭球几率)

Fig 1 Molecular structure of **1** with numbering scheme and 30% thermal ellipsoids

个 DMA (O11)和 1 个 DMF(O10)上的 O 原子配位(图 1)。在配位聚合物结构中,FDC²⁻配体采取两种配位模型(Scheme 1a, b):一种是羧酸氧为螯合(O3 和 O4)以及桥连模式 (O1 和 O2);一种是羧酸氧为桥连(O7 和 O8)和桥连螯合模式(O5 和 O6)。基于羧酸配体上述两种连接方式,Cd^{II} 阳离子被连接成二维网络结构(图 2a)。而 DMA 和 DMF 辅助配体置于二维结构的上下部位。Cd-O 键长和 O-Cd-O 键角的范围分别为 0.223 4(3)~0.241 8(3) nm 和 54.52(10)°~175.33(15)°,与其他类似的镉配合物相似^[17-18],在合理范围之内。二维网络结构通过 C-H...O 氢键作用进一步构筑成三维超分子结构(图 2b, 表 3)。

配合物 **2** 属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 不对称结构单元中包含 3 个 Cd^{II} 阳离子, 2 个 FDC²⁻ 羧基阴离子, 4 个 DMF 辅助配体 以及 1 个配位水分子(图 3)。3 个 Cd^{II} 离子通过羧基氧原子连接形成六元环状金属簇中心, 其中 Cd1 和 Cd2 为七配位的五角双锥构型; Cd1 分别与来自 4 个 FDC²⁻ 配体上的 6 个羧基 O 原子和来自 1 个 DMF 配体上的 O 原子 (O20) 配位; Cd2 分别与来自 4 个 FDC²⁻ 配体上的 7 个羧基 O 原子配位; 而 Cd3 为六配位的扭曲八面体构型: 分别与来自 2 个 FDC²⁻ 配体上的羧基氧原子, 来自 3 个不同 DMF 分子上的氧原子以及 1 个水分子配位。在配位聚合物结构中, FDC²⁻ 配体采取两种配位模型

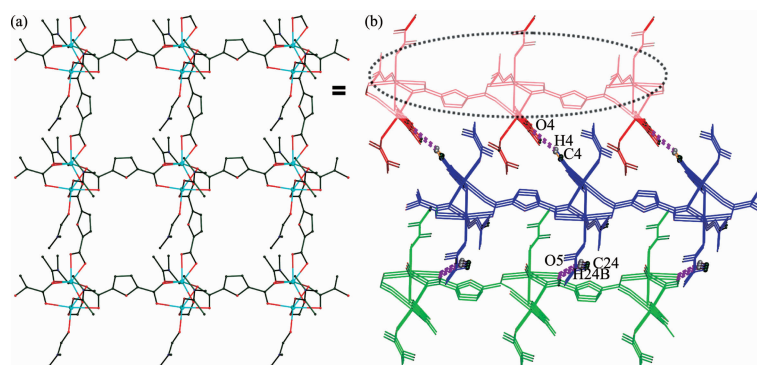
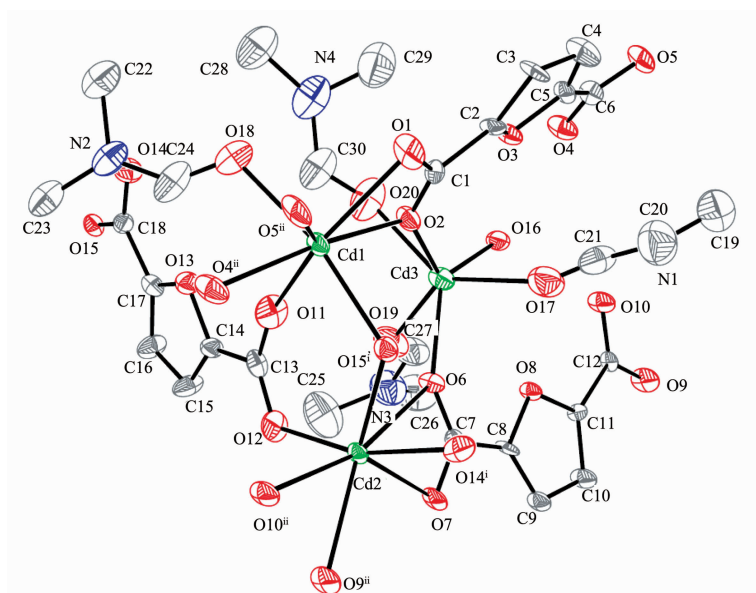


图 2 (a)化合物 **1** 的二维网络结构图; (b)通过 C-H...O 氢键作用(虚线)形成三维超分子结构图

Fig.2 (a) View of the 2D net structure of **1**; (b) View of the 3D supramolecular structure of **1** formed by C-H...O hydrogen bonding interactions (dashed line)



All H atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; ⁱⁱ -1+x, y, z

图 3 配合物 **2** 分子结构图(30%椭圆几率)

Fig.3 Molecular structure of **2** with numbering scheme and 30% thermal ellipsoids

(Scheme 1b, c):一种是羧酸氧为螯合(O4 和 O5)以及桥连螯合模型 (O1 和 O2); 一种是羧酸氧为桥连(O11 和 O12)和桥连螯合模型(O14 和 O15)。

基于羧酸配体上述两种连接方式, Cd^{II} 阳离子被连接成二维网络结构 (图 4a)。 Cd-O 键长和 O-

Cd-O 键角的范围分别为 0.218(3)~0.259(2) nm 和 53.0(9)°~168.4(9)°, 与其他类似的镉配合物相似^[17-19], 在合理范围之内。二维网络结构通过 C-H...O 氢键作用进一步构筑成三维超分子结构(图 4b, 表 3)。

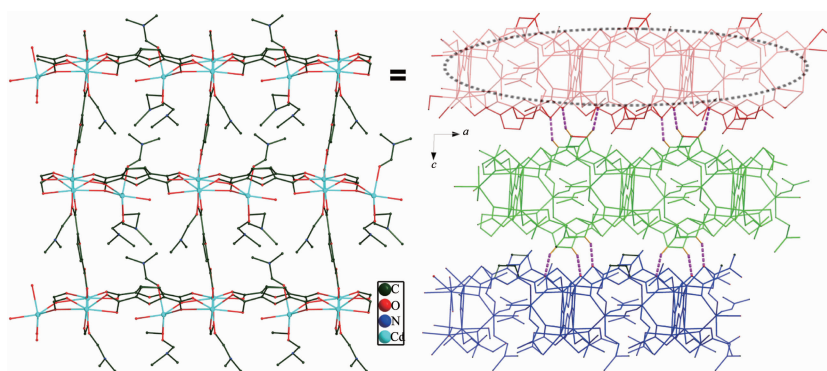


图 4 (a)化合物 **2** 的二维网络结构图;(b)通过 C-H...O 氢键作用(虚线)形成三维超分子结构图

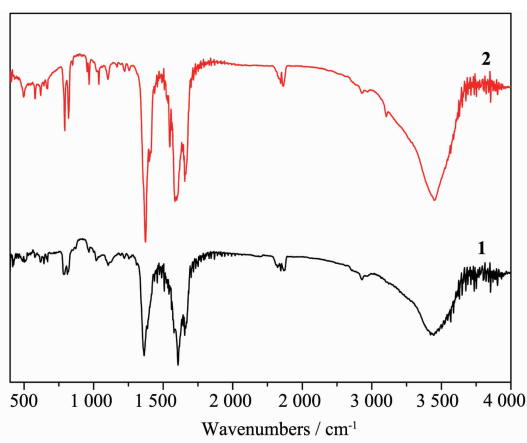
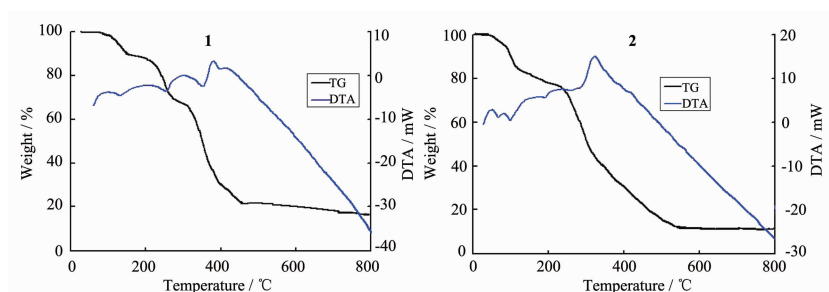
Fig.4 (a) View of the 2D net structure of **2**; (b) View of the 3D supramolecular structure of **2** formed by C-H...O hydrogen bonding interactions (dashed line)

2.2 配合物的红外(IR)以及热失重-差热(TG-DTA)分析

红外光谱中, 化合物 **1** 和 **2** 分别在 3 450 和 3 460 cm⁻¹ 的值归为水分子 $\nu(\text{O-H})$ 的伸缩振动峰; 化合物 **1** 在 2 937 cm⁻¹, **2** 在 3 100 和 2 927 cm⁻¹ 的值均归为辅助配体上甲基 $\nu(\text{CH}_3)$ 的伸缩振动峰。 **1**

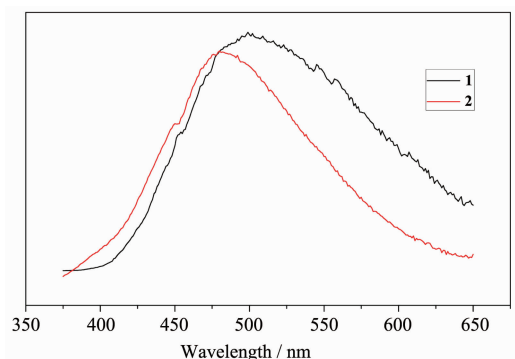
对应 1 608 和 1 365 cm⁻¹ 的强峰, **2** 对应 1 658 和 1 377 cm⁻¹ 的强峰, 可归为羧基 $\nu(\text{-COO-})$ 不对称和对称的伸缩振动峰(图 5)。

在 25~800 °C 范围内, 氮气流速为 100 mL·min⁻¹ 气氛下, 升温速率为 10 °C·min⁻¹ 条件下分别对配合物 **1** 和 **2** 进行了热失重-差热分析, 结果如图 6 所

图 5 配合物 **1** 和 **2** 的红外光谱图Fig.5 IR spectra of **1** and **2**图 6 配合物 **1** 和 **2** 的失重-差热图Fig.6 Thermogravimetric curves for complexes **1** and **2**

2.3 配合物 **1** 和 **2** 的荧光性质

常温固态下, 分别在 382 和 346 nm 的波长激发下, 化合物 **1** 和 **2** 的荧光发生光谱最大值分别为 501 和 476 nm(图 7)。相比于配体 H_2FDC 在 410 nm 处的最大发射峰^[20], 化合物 **1** 和 **2** 的最大发射峰明显发生红移。这种现象可归于镉金属离子与有机配体之间的电荷转移激发导致(LMCT)^[21]。配体 FDC^{2-} 有

图 7 配合物 **1** 和 **2** 的荧光光谱图Fig.7 Solid-state emission spectra of **1** and **2** at room temperature

示。化合物 **1** 存在 3 个阶段的失重; 第一阶段发生在 80~160 °C 之间, 归于失去 1 个配位的 DMF 分子(计算值 9.37%, 实测值 9.45%), 第二阶段为 190~300 °C 之间, 归于失去 2 个配位的 DMA 分子(计算值 22.33%, 实测值 23.04%); 当温度超过 300 °C 后, 有机配体分解, 结构发生坍塌。

化合物 **2** 存在 2 个阶段的失重(图 6b): 第一阶段发生在 60~230 °C 之间, 归于失去 1 个配位水分子和 4 个 DMF 配体(计算值 28.02%, 实测值 28.34%); 当温度超过 230 °C 后, 有机配体分解, 结构发生坍塌。化合物 **1** 和 **2** 的最终失重质量分数分别为 82.98%(计算值 83.55%)和 87.94%(计算值 88.41%)。

一个共轭的五元环, 通过氧原子与镉金属离子配位并形成共轭效应, 从而有利于电子在金属离子和配体间相互转移从而增强发射效应。

3 结 论

本文以呋喃-2,5-二羧酸和六水合硝酸镉为原料, 溶剂热条件下合成了 2 个新的配位聚合物: $[Cd_2(FDC)_2(DMA)_2(DMF)]_n$ (**1**)和 $[Cd_3(FDC)_3(DMF)_4(H_2O)]_n$ (**2**)。化合物 **1** 和 **2** 均为二维网络状结构, 通过 C-H...O 氢键作用进一步构筑成三维超分子结构。分别采用元素分析, 红外吸收光谱, 差热分析和 X-射线单晶衍射表征其结构。此外, 还探讨了化合物 **1** 和 **2** 在常温固态下的荧光性质, 最大发射峰分别为 501 和 476 nm。

参考文献:

- [1] XUE Ming (薛 铭), CHEN Si-Ru (陈思如), GUO Li-Jia (郭莉佳), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化

- 学学报), **2012**,**33**(9):1889-1894
- [2] YIN Ming-Cai(尹明彩), LI Ming(李明), YUAN Liang-Jie(袁良杰), et al. *Chinese J. Lumin.*(发光学报), **2005**,**26**(14): 448-453
- [3] XUE Ming(薛 铭), LI Yang-Xue(李阳雪), HUANG Lin(黄麟), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2011**,**32**(3):515-518
- [4] YANG Xiao-Jing(杨骁婧), BAO Song-Song(鲍松松), ZHENG Li-Min(郑丽敏). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(3):621-627
- [5] LIU Guang-Xiang(刘光祥). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(9):1914-1920
- [6] NA Li-Yan(那立艳), JIANG Hui-Ming(姜慧明), YANG Bao-Ling(杨宝灵), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2007**,**28**(8):1437-1439
- [7] CHEN Chi(陈驰), PANG Jun(庞军), HAN Shuang(韩爽), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**,**28**(1): 189-194
- [8] Horcajada P, Chalati T, Serre C, et al. *Nat. Mater.*, **2010**,**9**: 172-178
- [9] Rocca J D, Liu D M, Lin W B. *Acc. Chem. Res.*, **2011**,**44** (10):957-968
- [10] Du M, Zhang Z H, Wang X G, et al. *CrystEngComm*, **2008**,**10**:1855-1865
- [11] Ma J F, Liu J F, Xing Y, et al. *Dalton Trans.*, **2000**:2403-2407
- [12] Eddaoudi M, Moler D B, Li H L, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**,**34**:319-330
- [13] Xuan W M, Zhu C F, Liu Y, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**:1677-1695
- [14] LI Xiu-Mei(李秀梅), QU Xiu-Jun(曲秀君), NIU Yan-Ling(牛艳玲), et al. *J. Tonghua Teachers College*(通化师范学院学报), **2010**,**31**(4): 34-35
- [15] Carlos C C, Adriana E R, Adrián P H, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2013**,**639**(7):1122-1128
- [16] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Determination*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [17] You Z L, Zhu H L, Liu W S. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**,**630**:1617-1622
- [18] Michaelides A, Skoulika S, Siskos M G. *Chem. Commun.*, **2004**,**21**:2418-2419
- [19] QIN Liang(覃亮), MA De-Yun(马德运), LU Kuan(路宽). *Chinese J. Struct. Chem.*(结构化学), **2012**,**31**(9):1235-1240
- [20] Sen R, Mal D, Brandao P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**13**(12):5272-5281
- [21] Dias A B, Viswanathan S. *Chem. Commun.*, **2004**,**21**:1024-1025