

含咪唑基配体镉配位聚合物的合成、结构及荧光性质

钟开龙^{*1} 罗 莉²

(¹ 南京科技职业学院应用化学系, 南京 210048)

(² 南京大学化学化工学院配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210023)

摘要: 利用柔性含咪唑基配体 1,3,5-三(咪唑-1-甲基)苯(L)与硫酸镉在溶剂热条件下反应,通过反应条件控制得到了 2 个配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{L})(\text{EG})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot \text{EG} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) 和 $[\text{Cd}(\text{L})(\text{EG})(\text{SO}_4)]_n$ (**2**) (EG=乙二醇)。并利用元素分析、红外光谱、X 射线单晶衍射等方法对其进行了表征。配合物 **1** 中配体 L 连接 Cd(II) 形成一维链状结构,而配合物 **2** 中配体 L 与 Cd(II) 配位形成二维网状结构,并进一步通过硫酸根桥联形成三维结构。有趣的是,EG 分子在配合物 **1** 中连接链内的 2 个 Cd(II),而在配合物 **2** 中作为端基与 1 个 Cd(II) 配位,硫酸根离子在 **1** 中作为端基配位,而在 **2** 中则以桥联方式连接 2 个 Cd(II)。研究了配合物的荧光性质及其热稳定性。

关键词: 镉配合物; 配位聚合物; 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(2016)02-0275-05

DOI: 10.11862/CJIC.2016.035

Syntheses, Crystal Structures and Fluorescence Properties of Cadmium Coordination Polymers with 1,3,5-Tris(imidazol-1-ylmethyl)benzene

ZHONG Kai-Long^{*1} LUO Li²

(¹ Department of Applied Chemistry, Nanjing Polytechnic Institute, Nanjing 210048, China)

(² Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Two new coordination polymers, $[\text{Cd}(\text{L})(\text{EG})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot \text{EG} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Cd}(\text{L})(\text{EG})(\text{SO}_4)]_n$ (**2**) (EG=ethylene glycol), were solvothermally synthesized by reactions of flexible imidazole-containing ligand 1,3,5-tris(imidazol-1-ylmethyl)benzene (L) with cadmium sulfate under different reaction conditions. The complexes were characterized by elemental analysis, IR and single crystal X-ray diffraction. Ligand L links Cd(II) to form 1D chain in **1** while in **2** the ligand L coordinates with Cd(II) to give 2D network, which is further connected by sulfate anions to generate 3D structure. Interestingly, each EG connects two intra-chain Cd(II) atoms in **1** and acts as terminal ligand in **2**. The sulfate anion acts as terminal ligand in **1** and bridging one in **2**. The fluorescence properties of the complexes was investigated. CCDC: 1430130, **1**; 1430131, **2**.

Keywords: cadmium(II) complex; coordination polymers; crystal structure; fluorescence property

0 引 言

利用有机多齿配体与金属离子或金属簇通过配位作用连接形成的配位聚合物由于其结构多样,并在

光学、磁学、吸附与存储、识别与分离、催化等领域具有潜在的应用而受到人们的广泛关注^[1-3]。近年来,相关的研究报道较多,例如,已有的研究表明柔性含咪唑基配体 1,3,5-三(咪唑-1-甲基)苯(L)与过渡金属盐

收稿日期: 2015-10-08。收修改稿日期: 2015-11-19。

南京科技职业学院科研资金(No.NHKY-2013-10)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zklong76@163.com

反应可以得到笼状、管状以及一维、二维和三维等结构不同的配位化合物^[4-6]。然而,由于配位聚合物的组装过程受到反应温度、溶剂、pH 值等诸多因素的影响,使得目前人们还难以预测和控制配位聚合物的形成^[7-9]。这就促使人们要进行更加深入细致的研究工作,从而更好地理解配位聚合物的组装过程。另一方面,由于具有 d^{10} 过渡金属离子的配合物具有良好的发光等性能而成为人们研究和关注的重点^[10-13]。本文利用配体 1,3,5-三(咪唑-1-甲基)苯(L)与硫酸镉在溶剂热条件下反应,通过控制反应条件得到了 2 个配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{L})(\text{EG})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot \text{EG} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) 和 $[\text{Cd}(\text{L})(\text{EG})(\text{SO}_4)]_n$ (**2**) (EG=乙二醇),利用元素分析、红外光谱、X 射线单晶衍射等方法对其进行了表征,并研究了配合物的荧光性质及其热稳定性能。

1 实验部分

所有化学试剂和药品均为直接购得,使用前未作进一步处理。溶剂在使用前用标准方法纯化。配体 L 按已报道方法制得^[4]。分析用仪器:Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪,Bruker Vector22 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片),SDT 2960 热分析仪,Aminco Bowman Series 2 荧光光谱仪,Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪。

1.1 配合物 $\{[\text{Cd}(\text{L})(\text{EG})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot \text{EG} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) 的合成

将配体 L(15.9 mg,0.05 mmol), $\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (46.2 mg,0.15 mmol),1,4-环己二酸 (8.4 mg,0.05 mmol) 和 NaOH (0.1 mol $\cdot \text{L}^{-1}$, 1 mL) 的 EG/ H_2O (12 mL, 1:3, V/V) 混

合溶液置于密封的反应釜中,于 150 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 3 d,然后冷却至室温,得到无色块状晶体。收率 40%。元素分析按 $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_9\text{SCd}$ 计算的理论值 (%):C,38.47;H,4.73;N,12.82。实验值 (%):C,38.50;H,4.74;N,12.84。IR (KBr, cm^{-1}):3 421(s),1 613(m),1 514(s),1 445(m),1 397(m),1 284(w),1 234(m),1 088 (s),1 050(s),969(w),937(m),831(m),753(s),656(s),636(m)。

1.2 配合物 $[\text{Cd}(\text{L})(\text{EG})(\text{SO}_4)]_n$ (**2**) 的合成

配合物 **2** 的合成方法和步骤基本与 **1** 相同,只是不添加 NaOH。收率 35%。元素分析按 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6\text{SCd}$ 计算的理论值(%):C,40.81;H,4.08;N,14.29。实验值 (%):C,40.83;H,4.09;N,14.31。IR (KBr, cm^{-1}):3 406(s),3 114(s),1 613(m),1 521(s),1 447(s),1 397(m),1 365(m),1 290(w),1 253(m),1 144(s),1 091(s),974(w),935(s),857 (m),754(m),737(m),659(m),626(m),602(m)。

1.3 配合物的晶体结构测定

分别选取大小为 0.30 mm $\times$ 0.20 mm $\times$ 0.20 mm (**1**) 和 0.30 mm $\times$ 0.20 mm $\times$ 0.15 mm (**2**) 的单晶,置于 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上,在 296 K 下用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)作为辐射源,分别收集衍射数据。2 个配合物的晶体结构均采用直接法,用 SHELXS-97 解出^[14a]。用 SHELXL-97^[14b]对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,水分子以外的氢原子通过理论加氢确定,并进行各向同性精修,而水分子上的氢原子从差值傅立叶图上直接找出。主要晶体学数据列于表 1,主要键长和键角列于表 2。

CCDC:1430130, **1**; 1430131, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complexes **1** and **2**

Compound	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{CdN}_6\text{O}_9\text{S}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CdN}_6\text{O}_6\text{S}$
Formula weight	655.98	588.91
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	0.895 00(9)	0.885 7(3)
b / nm	1.167 52(11)	1.002 1(3)
c / nm	1.317 30(13)	1.299 3(4)
$\alpha / (^{\circ})$	83.551(2)	82.284(5)
$\beta / (^{\circ})$	78.596(2)	84.145(6)
$\gamma / (^{\circ})$	72.927(3)	89.896(5)
V / nm^3	1.287 7(2)	1.136 9(6)
Z	2	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.692	1.720

续表 1

θ range / (°)	1.58~27.55	1.59~27.76
Collected reflections	10 884	9 640
Unique reflections	5 865	5 254
Observed reflection ($I > 2\sigma(I)$)	5 098	4 672
R_{int}	0.067 6	0.026 1
$F(000)$	670	596
μ / mm ⁻¹	0.991	1.103
R_1	0.059 3	0.043 0
wR_2	0.148 3	0.120 0

表 2 配合物 1 和 2 的部分键长和键角

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

1					
Cd(1)-N(1)	0.226 5(4)	Cd(1)-N(3)	0.232 4(3)	Cd(1)-N(5)	0.227 2(4)
Cd(1)-O(1)	0.233 1(3)	Cd(1)-O(5)	0.234 3(3)	Cd(1)-O(1W)	0.233 4(3)
N(1)-Cd(1)-N(5)	170.10(12)	N(1)-Cd(1)-N(3)	89.05(12)	N(5)-Cd(1)-N(3)	94.66(13)
N(1)-Cd(1)-O(1)	93.73(13)	N(5)-Cd(1)-O(1)	95.06(12)	N(3)-Cd(1)-O(1)	95.25(10)
N(1)-Cd(1)-O(1W)	85.72(13)	N(3)-Cd(1)-O(1W)	93.56(12)	N(5)-Cd(1)-O(1W)	84.90(12)
O(1)-Cd(1)-O(1W)	171.16(11)	O(1W)-Cd(1)-O(5)	125.64(14)	O(5)-Cd(1)-O(5)	77.64(12)
N(1)-Cd(1)-O(5)	89.48(12)	N(3)-Cd(1)-O(5)	176.51(10)	N(5)-Cd(1)-O(5)	87.30(10)
O(1)-Cd(1)-O(5)	81.69(9)	O(1W)-Cd(1)-O(5)	89.49(11)		
2					
Cd(1)-N(5)	0.232 4(3)	Cd(1)-N(1)	0.232 7(3)	Cd(1)-O(1)	0.234 0(3)
Cd(2)-N(3)	0.223 6(3)	Cd(2)-O(3) ⁱ	0.228 6(4)	Cd(2)-O(5)	0.241 2(4)
N(5)-Cd(1)-N(1)	89.32(11)	N(5)-Cd(1)-N(1) ⁱ	90.69(11)	N(5)-Cd(1)-O(1)	87.86(12)
N(5)-Cd(1)-O(1) ^v	92.14(12)	N(1)-Cd(1)-O(1)	92.13(12)	N(1)-Cd(1)-O(1) ^v	87.88(12)
N(3)-Cd(2)-O(3) ⁱ	89.53(12)	N(3)-Cd(2)-O(3) ⁱⁱ	90.47(12)	N(3)-Cd(2)-O(5)	89.07(15)
N(3)-Cd(2)-O(5) ^{iv}	90.93(15)	O(5)-Cd(2)-O(3)	98.96(16)	O(3) ⁱⁱ -Cd(2)-O(5)	81.04(15)

Symmetry codes: ⁱ $x+1, y, z-1$; ⁱⁱ $-x+1, -y+2, -z+2$; ^{iv} $-x+2, -y+2, -z+1$; ^v $-x, -y+2, -z+2$ for **2**.

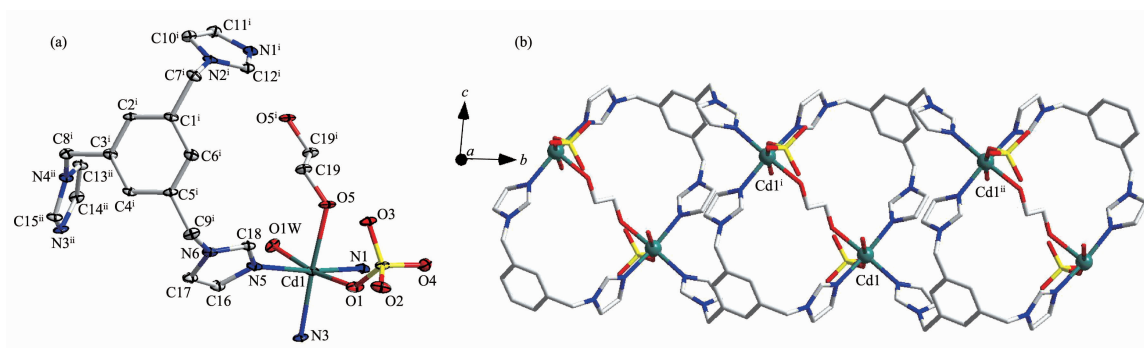
2 结果与讨论

2.1 晶体结构

晶体结构解析结果显示配合物 **1** 和 **2** 的结构完全不同,表明反应条件对配合物形成和结构有很大影响。另外,反应中添加了 1,4-环己二酸,但产物中并没有出现 1,4-环己二酸。配合物 **1** 的结构如图 1a 所示。中心 Cd(II)离子为六配位,与 3 个配体 L 上的 3 个氮原子以及分别来自 1 个硫酸根离子、1 个乙二醇分子和 1 个水分子上的氧原子配位,形成变形八面体配位构型。从表 2 数据可以看出,Cd-N 和 Cd-O 键长及 Cd(II)周围键角均属于正常范围。在该配合物中,每个配体 L 连接 3 个 Cd(II)离子,而每个 Cd(II)同样连接 3

个 L 配体形成一维链状结构,而 EG 分子则连接链内的 2 个 Cd(II)离子(图 1b)。

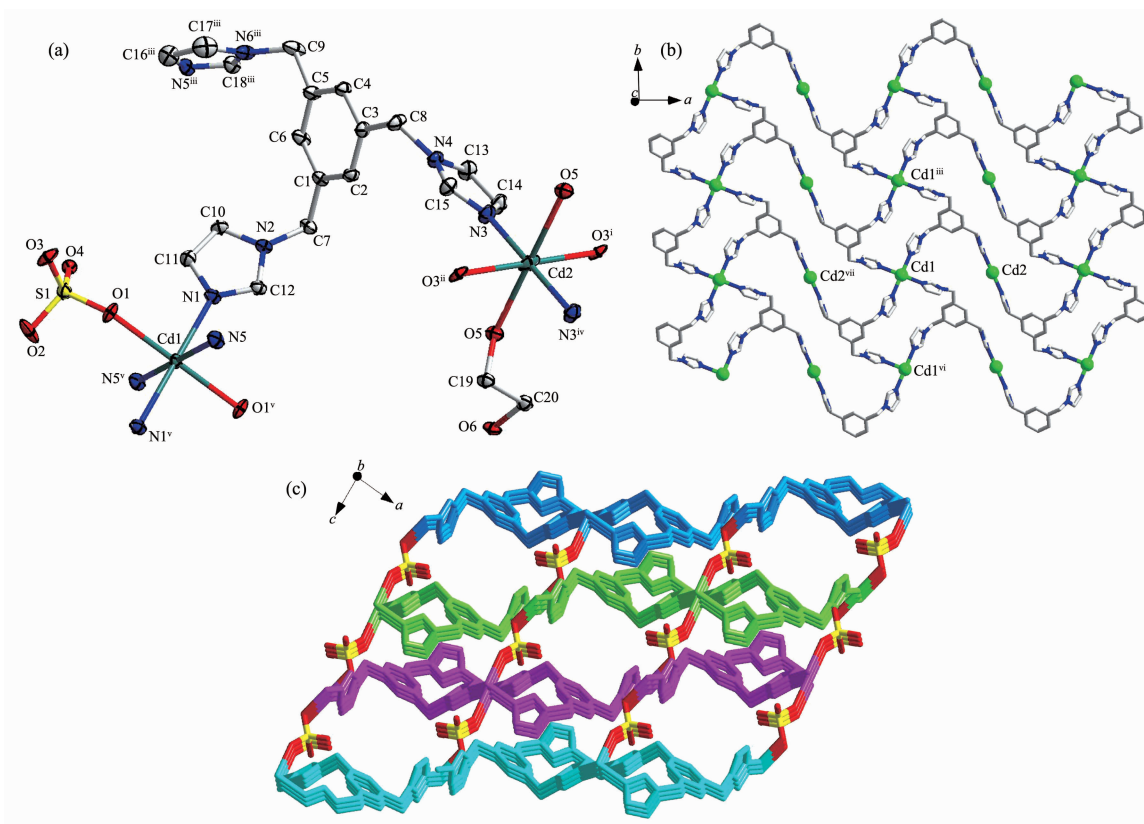
通过改变反应条件得到了结构不同的配合物 **2**。如图 2a 所示,配合物 **2** 中存在 2 个均为六配位变形八面体配位构型但配位环境不同的 Cd(II)离子,其中 Cd1 与来自 4 个配体 L 上的 4 个氮原子以及 2 个硫酸根离子的 2 个氧原子配位,而 Cd2 则与来自 2 个配体 L 上的 2 个氮原子、2 个硫酸根离子的 2 个氧原子及 2 个乙二醇分子上的 2 个氧原子配位。另外,每个配体 L 连接 2 个 Cd1 和 1 个 Cd2 形成二维网状结构(图 2b),该二维网进一步通过硫酸根离子的桥联作用连接形成配合物 **2** 的三维结构(图 2c)。值得注意的是,EG 分子在配合物 **1** 中连接链内的 2 个 Cd(II),而在配



Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level in (a); Hydrogen atoms and non-coordinated solvent molecules omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ 1-x, -y, 2-z; ⁱⁱ 1-x, 1-y, 2-z

图 1 (a) 配合物 **1** 中 Cd(II) 离子的配位环境图; (b) 配合物 **1** 的一维链状结构图

Fig.1 (a) Coordination environment around Cd(II) in **1**; (b) 1D chain structure of **1**



Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level in (a); Hydrogen atoms and EG molecules are omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ 1+x, y, -1-z; ⁱⁱ 1-x, 2-y, 2-z; ⁱⁱⁱ x, 1+y, z; ^{iv} 2-x, 2-y, 1-z; ^v -x, 2-y, 2-z; ^{vi} x, -1+y, z; ^{vii} -2+x, y, 1+z

图 2 (a) 配合物 **2** 中 Cd(II) 离子的配位环境图; (b) 配合物 **2** 中 Cd(II) 与 L 连接形成的二维结构;

(c) 由硫酸根离子桥联二维层而形成的配合物 **2** 的三维结构

Fig.2 (a) Coordination environment around Cd(II) in **2**; (b) 2D network of **2** formed by L and Cd(II);

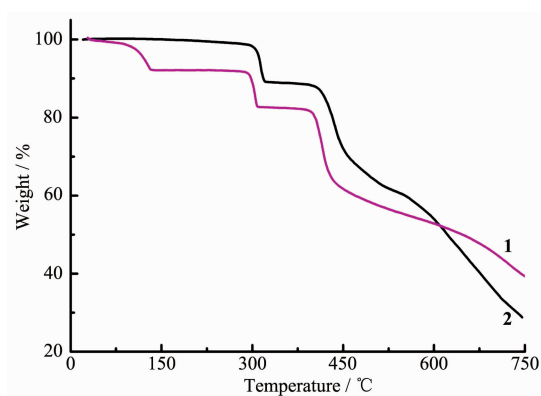
(c) 3D structure of **2** formed by linkage of SO_4^{2-}

合物 **2** 中作为端基与 1 个 Cd(II) 配位, 而硫酸根离子在 **1** 中作为端基配位, 在 **2** 中则以桥联方式连接 2 个 Cd(II)。

2.2 热重分析

配合物 **1** 和 **2** 的热重测试结果如图 3 所示。配合

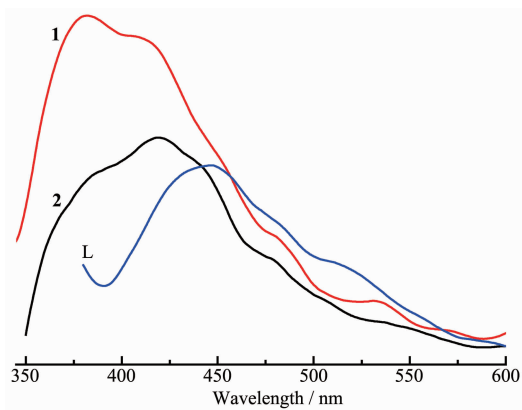
物 **1** 在 380 °C 开始分解之前有两步失重, 其中第 1 步在 130 度之前失去 8% 的重量, 对应于游离的乙二醇和水分子的失去 (理论值 12.2%), 第 2 步在 280~310 °C 之间的 9.3% 失重则对应于配位的乙二醇和水分子的失去 (理论值 7.5%)。配合物 **2** 只在 285~325 °C 之间

图3 配合物 **1** 和 **2** 的热重曲线Fig.3 TG curves of **1** and **2**

观测到 11.0% 的失重, 对应于配位的乙二醇分子的失去(理论值 10.5%), 表明配合物 **2** 中没有游离的溶剂分子存在, 配合物在 390 °C 开始分解。

2.3 荧光性质

由于含 d^{10} 金属离子配合物可能有良好的发光性能^[10-13], 因此, 测试了配合物 **1** 和 **2** 的荧光光谱, 结果如图 4 所示, 配合物 **1** 和 **2** 分别在 382 和 420 nm 处呈现出最大发射峰(激发波长均为 350 nm), 相比于配体 L 的 442 nm 处的最大发射峰, 配合物的最大发射峰都发生了蓝移, 这主要是由于配合物中配体与金属离子之间配位作用的结果^[15-16]。

图4 配合物 **1** 和 **2** 以及配体 L 的荧光光谱图Fig.4 Fluorescence spectra of **1** and **2** together with ligand L in the solid state at room temperature

3 结 论

本文利用 1,3,5-三(咪唑-1-甲基)苯(L)配体, 通过控制反应条件成功合成了 2 个分别具有一维链状和 三维框架结构的配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{L})(\text{EG})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot \text{EG} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) 和 $[\text{Cd}(\text{L})(\text{EG})(\text{SO}_4)]_n$ (**2**)。研究结果表明在该体系中反应条件对配合物形成和结构有重要影响。而且, 配合物 **1** 和 **2** 有良好的发光性能。

参考文献:

- [1] Férey G. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*:191-214
- [2] Jiang H L, Liu B, Lan Y Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*:11854-11857
- [3] Du M, Li C P, Chen M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*:10906-10909
- [4] Fan J, Gan L, Kawaguchi H, et al. *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*:3965-3973
- [5] Hua J A, Zhao Y, Kang Y S, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*:11524-11532
- [6] Li Y L, Hua J A, Zhao Y, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, *214*:188-194
- [7] Long L S. *CrystEngComm*, **2010**, *12*:1354-1365
- [8] Zhao X L, Sun W Y. *CrystEngComm*, **2014**, *16*:3247-3258
- [9] Sun Y X, Sun W Y. *CrystEngComm*, **2015**, *17*:4045-4063
- [10] Cui Y J, Yue Y F, Qian G D, et al. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*:1126-1162
- [11] He K H, Song W C, Li Y W, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*:1064-1068
- [12] Chen L, Zhang L, Li S L, et al. *CrystEngComm*, **2013**, *15*:8214-8221
- [13] Zhao X L, Wang P, Cui P P, et al. *J. Coord. Chem.*, **2014**, *67*:3854-3862
- [14] (a) Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
(b) Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [15] Liu G Z, Li S H, Li X L, et al. *CrystEngComm*, **2013**, *15*:4571-4580
- [16] Fu H R, Wang F, Zhang J. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*:4668-4673