

混合配体构筑的配位聚合物的合成、结构与荧光性质

王新萍 李莹莹 刘 勇 孙 静 刘 康* 王 磊

(青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266042)

摘要: 在溶剂热条件下, 利用 Cd(II)、Co(II) 在混配体系下合成出 3 个结构新颖的配位聚合物 $[\text{Cd}_3(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{bmimb})]_n$ (**1**), $[\text{Co}_3(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{bmimb})]_n$ (**2**) 和 $[\text{Cd}_2(1,2\text{-mbix})(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**3**) (pic=5-苯基间苯二甲酸; H_2bmimb =1,4-二((2-甲基咪唑)亚甲基)苯; 1,2-mbix=1,2-二((2-甲基咪唑)亚甲基)苯), 并通过单晶 X 射线衍射、红外光谱、热重分析、元素分析、粉末 X 射线衍射和荧光光谱等对配合物进行了表征。配合物 **1** 和 **2** 中金属离子 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 均与 pic 配体形成了三维阴离子骨架, 双质子化的双咪唑配体位于骨架中平衡骨架电荷。配合物 **3** 中, Cd^{2+} 金属中心与 pic、1,2-mbix 配体配位形成一维链, 链与链之间通过苯环间的 $\pi\cdots\pi$ 堆积形成二维层, 进而通过氢键形成三维超分子结构。配合物 **1** 和 **3** 表现出良好的荧光性质。

关键词: 溶剂热合成; 配位聚合物; 混合配体; 荧光性质

中图分类号: O614.24⁺2; O614.81⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)05-0823-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.104

Syntheses, Structures and Luminescence Properties of Coordination Polymers in Mixed-Ligand System

WANG Xin-Ping LI Ying-Ying LIU Yong SUN Jing LIU Kang* WANG Lei

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266042, China)

Abstract: Three novel coordination polymers, formulated as $[\text{Cd}_3(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{bmimb})]_n$ (**1**), $[\text{Co}_3(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{bmimb})]_n$ (**2**), $[\text{Cd}_2(1,2\text{-mbix})(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**3**) (H_2bmimb =1,4-bis((2-methyl-1*H*-imidazol-1-yl)methyl)benzene, 1,2-mbix=1,2-bis((2-methyl-1*H*-imidazol-1-yl)methyl)benzene, pic=5-phenylisophthalic acid), were synthesized by self-assembly of mixed ligands with Cd(II) and Co(II) under solvothermal conditions and characterized by means of single-crystal X-ray diffraction, X-ray powder diffraction, infrared spectra, thermogravimetric analysis and fluorescence spectra. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that complexes **1** and **2** possess 3D anionic frameworks, in which the protonated bis-imidazole ligands balance the charge of the frameworks. In complex **3**, the Cd^{2+} ions are linked by pic and 1,2-mbix ligands to generate a 1D chain structure. The adjacent chains are held together to form a 2D layer via $\pi\cdots\pi$ stacking and then a 3D supramolecular framework through hydrogen-bonding interactions. In addition, luminescence properties of complexes **1** and **3** in the solid state were characterized. CCDC: 1484791, **1**; 1484792, **2**; 1484793, **3**.

Keywords: solvothermal synthesis; coordination polymers; mixed-ligand; luminescence properties

配位聚合物(coordination polymers, CPs)是一系列由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键形成的具有无限网络结构的固态材料^[1-4]。近年来, CPs

材料的应用已推广到吸附、催化、光学、电学、磁性等领域, 引起人们的广泛关注^[5-10]。

有机配体在 CPs 的构筑中起到了十分重要的

收稿日期: 2016-11-03。收修稿日期: 2017-04-08。

国家自然科学基金(No.21601103, 51372125, 21571112)和山东省自然科学基金培养基金项目(No.ZR2016BP04)资助。

*通信联系人。E-mail: liukang82@126.com

作用,通过选择不同的柔性或刚性的有机配体可以得到不同的结构。刚性配体常用来支撑骨架主体结构,而柔性配体则可以在自组装的过程中通过对自身配位模式进行调节最后得到不同构型的骨架结构,两者不可或缺^[11-14]。配位聚合物的合成多选含羧酸配体或含氮配体,基于含羧酸配体构筑 CPs 是至今为止报道最多的。配体种类繁多多样,其中双羧酸配体被广泛的用到各类自组装过程中。自从 Yaghi 研究组通过 1,4-对苯二羧酸(BDC)和 Zn^{2+} 离子在 DEF 中合成出著名的 MOF-5 材料^[15],并发现其卓越的气体吸附能力后,人们在构筑具有网络结构的配位聚合物这一领域里投入了大量的努力,并取得了一定的进展^[16-17]。近年来 5-取代基(如硝基、羟基和氨基等)间苯二甲酸作为桥连配体被广泛研究,而 5-苯基间苯二甲酸的研究相对较少^[18-19]。苯基取代有机配体由于其更大的空间位阻和易于形成分子间 $\pi \cdots \pi$ 作用的特点为构筑新颖结构 CPs 材料增添了可能性。众所周知溶液中氮原子与过渡金属的键合能力比氧原子强。作为氮给体的有机连接体(如双咪唑配体)被广泛用来构筑包含氮-金属键的稳定 CPs 材料^[20-21]。羧酸类和含氮类配体共同构筑混配体体系不仅有利于增加结构的多样性,共同构筑起丰富多样的结构,还有利于将各自的特性引入产物中。郑兰荪研究组基于 1,4-二((2-甲基咪唑)亚甲基)苯(H_2bmimb)与不同羧酸配体合成出多种 $\text{Ag}(\text{I})$ CPs 材料,这些材料展现了三维互穿结构和二维层间互锁结构^[22]。郎建平研究组同样利用 H_2bmimb 配体分别与对苯二甲酸和间苯二甲酸构成混配体体系,与过渡金属 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 构筑出具有互穿结构和多链结构的 CPs 材料并研究其光催化降解有机染料性能^[23]。

本文选用 5-苯基间苯二甲酸(pic)分别与 1,4-二((2-甲基咪唑)亚甲基)苯(H_2bmimb)、1,2-二((2-甲基咪唑)亚甲基)苯(1,2-mbix)组成混配体体系,在溶剂热条件下得到 3 种结构新颖的配位聚合物 $[\text{Cd}_3(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{bmimb})]_n$ (**1**), $[\text{Co}_3(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{bmimb})]_n$ (**2**) 和 $[\text{Cd}_2(1,2\text{-mbix})(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**3**),并对其结构和性质进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氧化钾(AR)、四水硝酸镉(AR)、六水硝酸钴(AR)、5-苯基间苯二甲酸($\geq 98\%$)、配体 1,4-二((2-甲

基咪唑)亚甲基)苯($\geq 99\%$)、配体 1,2-二((2-甲基咪唑)亚甲基)苯($\geq 99\%$)均通过商品公司直接购买,所有试剂均未进一步提纯。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 IFS-66V/S 红外光谱仪上测试。热分析(TG-DTA)在氮气气氛下(氮气流速为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 使用 NETZSCH STA449C 热分析仪测试,温度范围 $30 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。粉末 X 射线衍射(PXRD)测试使用 D/MAX2550,用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154 \text{ 056 nm}$),工作电压为 40 kV ,管电流为 30 mA ,扫描速率为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围为 $4^\circ \sim 40^\circ$,温度为室温。固体荧光测试使用 Edinburgh FLS920 型荧光光谱仪,功率 450 W ,温度为室温,在试验过程中,晶体粉末被平整的粘在干净的玻璃片上,每次测试所用样品量均为 20 mg ,以玻璃片和胶的荧光作为参比进行测量。

1.2 实验过程

1.2.1 配合物 $[\text{Cd}_3(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{bmimb})]_n$ (**1**) 的合成

准确称取 7.0 mg 的 5-苯基间苯二甲酸(0.029 mmol), 7.0 mg 的 H_2bmimb (0.026 mmol) 和 15.0 mg 硝酸镉(0.050 mmol) 加入到玻璃管中,注入 1.2 mL 混合溶剂($V_{1,4\text{-二氧六环}}/V_{\text{水}}=1$),将抽真空烧结后的玻璃管放入程序化控温的烘箱中, 8 h 缓慢升到 $120 \text{ }^\circ\text{C}$,在此温度下恒温保持 83 h ,然后 13 h 后缓慢降到 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。打开玻璃管,过滤固体物质并用丙酮冲洗,得到无色晶体。基于 Cd 计算得到的产率约为 70% 。元素分析计算值(按 $\text{C}_{72}\text{H}_{52}\text{Cd}_3\text{N}_4\text{O}_{16}$ 计算, %): C 55.21 , H 3.35 , N 3.58 ; 实验值(%): C 55.05 , H 3.38 , N 3.74 。IR (KBr, cm^{-1}): $3\ 372, 1\ 615, 1\ 585, 1\ 383, 1\ 334, 1\ 164, 1\ 012, 925, 822, 785, 744, 649, 562$ 。

1.2.2 配合物 $[\text{Co}_3(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{bmimb})]_n$ (**2**) 的合成

配合物 **2** 的合成方法与 **1** 类似,仅将金属盐换为 14.0 mg 硝酸钴(0.050 mmol),得到红色晶体。基于 Co 计算得到的产率约为 60% 。元素分析计算值(按 $\text{C}_{72}\text{H}_{52}\text{Co}_3\text{N}_4\text{O}_{16}$ 计算, %): C 61.51 , H 3.73 , N 3.98 ; 实验值(%): C 61.63 , H 3.66 , N 3.89 。IR (KBr, cm^{-1}): $3\ 372, 1\ 620, 1\ 534, 1\ 463, 1\ 240, 1\ 113, 925, 828, 744, 562$ 。

1.2.3 配合物 $[\text{Cd}_2(1,2\text{-mbix})(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**3**) 的合成

配合物 **3** 的合成方法与 **1** 类似,仅将辅助配体换为 7.0 mg 的 1,2-mbix (0.026 mmol),得到无色晶体。基于 Cd 计算得到的产率约为 70% 。元素分析计算值(按 $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Cd}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$ 计算, %): C 52.45 , H 3.80 , N

5.56;实验值(%):C 52.35,H 3.64,N 5.35。IR (KBr, cm^{-1}):3 480,1 640,1 332,1 100,856,749,694。

1.3 晶体结构测定

分别选取大小为 0.27 mm×0.26 mm×0.24 mm (**1**)、0.28 mm×0.26 mm×0.24 mm (**2**)和 0.27 mm×0.24 mm×0.22 mm (**3**)的单晶,置于 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上。在常温下采用经石墨单色器单色化的钼靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),以 φ - ω 扫描方式收集单晶衍射数据。全部强度数据均经过

SADABS^[24]程序作半经验吸收校正。结构解析和精修通过 Olex2.0 软件调用 SHELX^[25]程序包进行。用 SHELXS 解析粗结构,用 SHELXL 对所有非氢原子坐标及其各向异性热参数基于 F^2 进行全矩阵最小二乘法修正至收敛。结构中绝大部分氢原子都是采用理论加氢的方法确定,只有配合物 **2** 中 H9A、H9B、H10A 和 H10B 氢原子是从差值傅立叶图上找到。配合物 **1~3** 的主要晶体学数据参见表 1。

CCDC:1484791,**1**;1484792,**2**;1484793,**3**。

表 1 配合物 **1~3** 的晶体学数据
Table 1 Crystal data for complexes **1~3**

	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{72}\text{H}_{52}\text{Cd}_3\text{N}_4\text{O}_{16}$	$\text{C}_{72}\text{H}_{52}\text{Co}_3\text{N}_4\text{O}_{16}$	$\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Cd}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$
Formula weight	1 564.36	1 405.96	1 007.60
T / K	293(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a / nm	0.971 08(3)	0.949 187(11)	1.004 65(3)
b / nm	1.992 42(8)	1.936 409(18)	1.169 71(4)
c / nm	1.687 32(7)	1.711 74(2)	1.751 71(6)
$\alpha / (^\circ)$	90	90	77.493(3)
$\beta / (^\circ)$	99.890(4)	101.938 9(12)	82.102(3)
$\gamma / (^\circ)$	90	90	86.617(2)
V / nm^3	3.216 1(2)	3.078 14(6)	1.989 70(12)
Z	2	2	2
$D_c / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.615	1.517	1.682
$F(000)$	1 564.0	1 442.0	1 012.0
R_{int}	0.036 3	0.019 6	0.028 0
GOF	1.061	1.146	1.056
$R_1^a, wR_2^b [I > 2\sigma(I)]$	0.027 5, 0.058 0	0.051 5, 0.140 8	0.036 2, 0.081 6
R_1, wR_2 (all data)	0.037 7, 0.064 3	0.061 9, 0.145 7	0.042 2, 0.086 2

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

2 结果与讨论

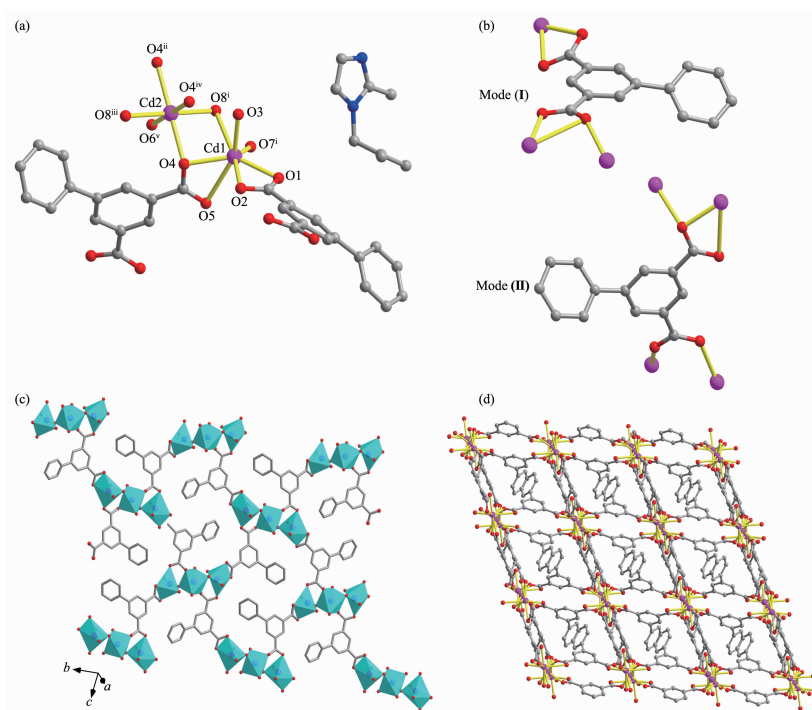
2.1 晶体结构

2.1.1 配合物 $[\text{Cd}_3(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{bmimb})]_n$ (**1**)

X 射线单晶衍射分析结果显示:配合物 **1** 属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群。如图 1a 所示,该配合物的不对称结构单元包括 1.5 个晶体学独立的 Cd(II), 2 个 pic 分子, 半个游离的 bmimb 配体分子。此配合物的中心 Cd1 原子采用 $\{\text{CdO}_7\}$ 的配位模式, 其中参与配位的 7 个氧原子分别来自于 4 个不同的羧酸配体分子, Cd2 原子采用 $\{\text{CdO}_6\}$ 的配位模式, 其中参与配位的 6 个氧原子分别来自于 6 个不同的羧酸

配体分子(Cd-O 0.204 8(19)~0.247 9(2) nm)。

配合物 **1** 中, pic 配体分子采用 2 种配位模式, pic 配体分子 **I** 中的一个羧基采用双齿螯合模式, 另一个羧基采用双齿螯合-桥连配位模式(图 1b), pic 配体分子连接 3 个相邻的 Cd 原子, 使得 Cd1...Cd1 之间的距离是 0.953 3 nm, Cd1...Cd2 之间的距离是 0.345 7 nm; pic 配体分子 **II** 中的一个羧基采用双齿桥连模式, 另一个羧基采用双齿螯合-桥连配位模式, pic 配体分子连接 4 个相邻的 Cd(II), Cd1...Cd1 之间的距离是 0.971 0 nm, Cd1...Cd2 之间的距离是 0.345 7 nm。相邻的 Cd 通过 pic 配体分子 **I** 形成一个四方格子二维层(图 1c), 通过 pic 配体分子



Hydrogen atoms have been omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ 1/2+x, 3/2-y, 1/2+z; ⁱⁱ 1-x, 2-y, 1-z; ⁱⁱⁱ 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z

图 1 配合物 **1** 的结构: (a) Cd(II)离子的配位环境; (b) 配合物 **1** 中 pic 配体的 2 种配位模式; (c) 2D 层多面体示意图; (d) 3D 阴离子骨架

Fig.1 Structure of complex **1**: (a) Coordination environment of the Cd(II) ion; (b) Two coordination modes of pic in **1**, (c) Polyhedral representation of the 2D layer; (d) 3D anionic framework

II 形成了一个三维阴离子骨架(图 1d), 双质子化的双咪唑配体位于骨架中平衡骨架电荷。

2.1.2 配合物 $[\text{Co}_3(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{bmimb})]_n$ (**2**)

X 射线单晶衍射分析结果显示: 配合物 **2** 属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群。如图 2a 所示, 该配合物的不对称结构单元包括 1.5 个晶体学独立的 Co(II), 2 个 pic 分子, 半个游离的 bmimb 配体分子。此配合物的中心 Co1 原子采用 $\{\text{CoO}_6\}$ 的配位模式, 其中参与配位的 4 个氧原子分别来自于 4 个不同的 pic **II** 配体分子, 2 个氧原子来自 pic **I**; 此配合物的中心 Co2 原子采用 $\{\text{CoO}_6\}$ 的配位模式, 其中参与配位的 3 个氧原子分别来自于 2 个不同的 pic **II** 配体分子, 另外 3 个氧原子来自 2 个 pic **I** 配体分子(Co-O 0.200 4(3)~0.219 7(2) nm)。

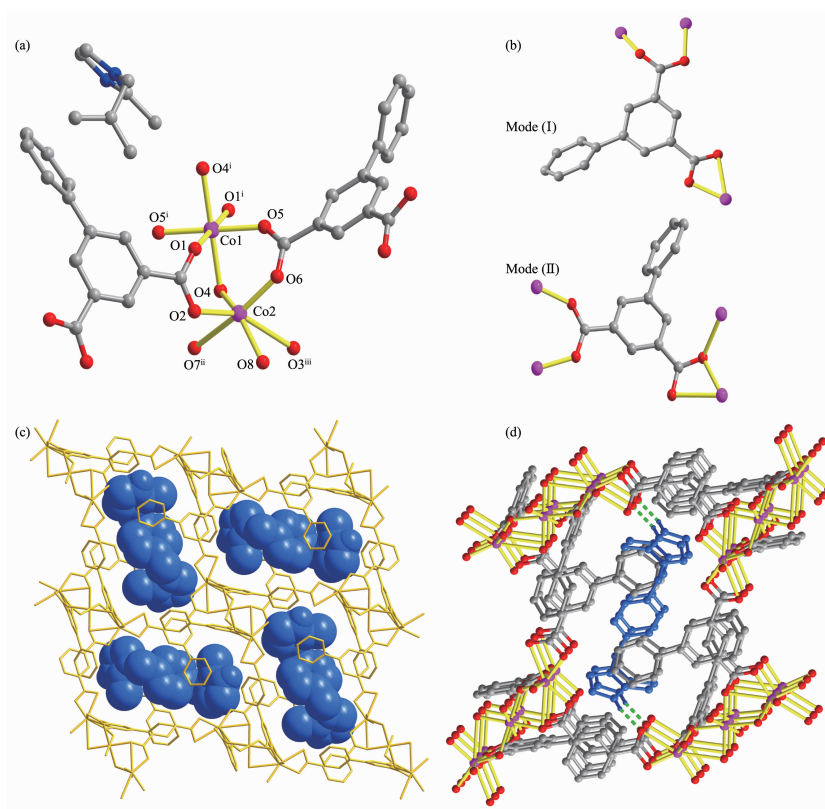
配合物 **2** 中, pic 分子采用 2 种配位模式, pic **I** 中的一个羧基采用双齿螯合模式, 另一个羧基采用双齿桥连配位模式(图 2b), pic 配体分子连接 3 个 Co 原子, 使得 Co1...Co2 之间的距离是 0.328 3 nm, Co2...Co2 之间的距离是 0.946 6 nm; pic(II)中的一个羧基采用双齿桥连模式, 另一个羧基采用双齿螯

合-桥连配位模式, pic 配体分子连接 4 个 Co 原子。相邻的 Co 通过 pic **II** 配体形成了三核钴簇继而形成了一个一维链结构, 通过 pic **I** 配体形成了一个三维阴离子骨架(图 2c), 双质子化的双咪唑配体位于骨架中平衡骨架电荷(图 2d)。

2.1.3 配合物 $[\text{Cd}_2(1,2\text{-mbix})(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**3**)

X 射线单晶衍射分析结果显示: 配合物 **3** 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。如图 3a 所示, 该配合物的不对称结构单元包括 2 个晶体学独立的 Cd(II), 2 个 pic 分子, 1 个 1,2-mbix 配体分子和 2 个配位水分子。此配合物的中心 Cd1 原子采用 $\{\text{CdNO}_6\}$ 的配位模式, 其中参与配位的 5 个氧原子分别来自于 3 个不同的 pic 配体分子, 另一个氧原子来自水分子, 一个氮原子来自于 1,2-mbix 配体分子; 与 Cd1 类似, 此配合物的中心 Cd2 原子采用 $\{\text{CdNO}_6\}$ 的配位模式, 其中参与配位的 5 个氧原子分别来自于 3 个不同的 pic 配体分子, 另一个氧原子来配位水分子, 一个氮原子来自于 1,2-mbix 配体分子(Cd-O 0.220 4(3)~0.286 6(2) nm)。

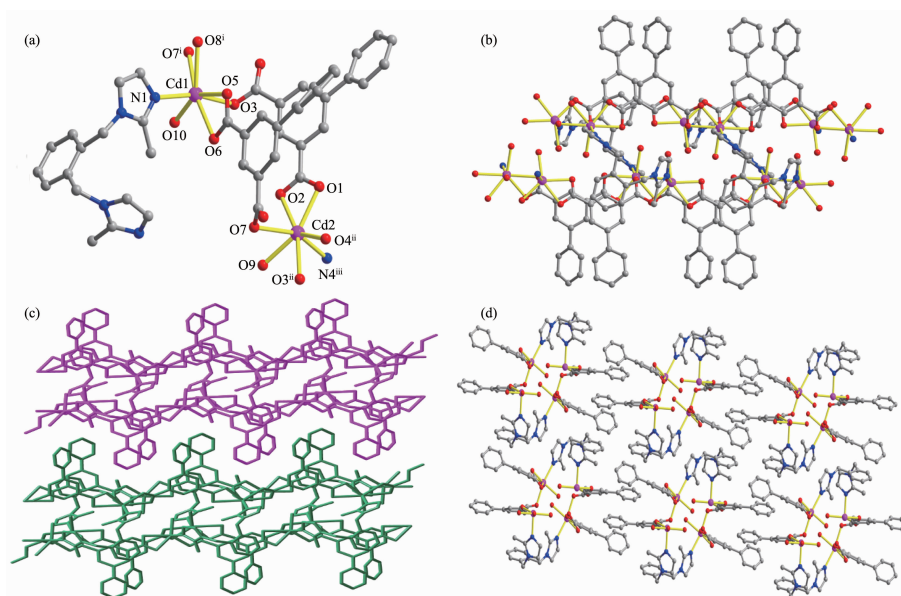
配合物 **3** 中, pic 配体分子采用 2 种不同的配



Hydrogen atoms have been omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ $-x, 1-y, 1-z$; ⁱⁱ $-1+x, y, z$; ⁱⁱⁱ $1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$

图 2 配合物 **2** 的结构: (a) Co(II)离子的配位环境; (b) 配合物 **2** 中 pic 配体的 2 种配位模式; (c) 3D 骨架孔道堆积图; (d) 3D 氢键结构

Fig.2 Structure of complex **2**: (a)Coordination environment of the Co(II) ion; (b) Two coordination modes of pic in **2**; (c) Filled pores stack of the 3D framework; (d) View of the 3D H-bonded architecture



Hydrogen atoms have been omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ $1+x, y, z$; ⁱⁱ $-1+x, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x, -y, 1-z$

图 3 配合物 **3** 的结构: (a) Cd(II)离子的配位环境; (b) 一维链结构; (c) 二维堆积层; (d) 三维超分子结构

Fig.3 Structure of complex **3**: (a) Coordination environment of the Cd(II) ion; (b) 1D chain; (c) 2D stacked layer; (d) 3D supramolecular structure

位模式, *pic* 配体分子 **I** 采用单齿配位和双齿螯合模式连接 3 个镉离子, *pic* 配体分子 **II** 采用双齿螯合和双齿桥连模式连接 4 个 Cd 离子, *pic* 配体分子 **I** 和 **II** 连接 Cd1 和 Cd2 形成一维双链, *pic* 配体分子位于双链的同一侧, 2 个相邻的双链通过 1,2-*mbix* 配体分子连接形成了一个一维多链结构 (图 3b), 链与链之间通过苯环间的 $\pi \cdots \pi$ 堆积形成二维层 (图 3c), 其中 C9、C10、C11、C12、C13 和 C14 构成 π 平面, π 平面质心坐标分别为 0.657 1(8)、0.123 3(1)、-0.060 1(2) 和 0.342 8(2)、-0.123 3(1)、0.060 1(2), π 平面质心间距为 0.383 2 nm, 2 个 π 平面二面角为 0.000(233)°。然后二维层通过氢键形成三维超分子结构 (图 3d)。

2.2 PXRD 和热重分析

图 3 为配合物 **1~3** 的 XRD 图与根据单晶结构

模拟的 XRD 图。两者基本吻合, 证明所合成的配合物是纯相, 没有杂相。

在氮气环境下对 3 种配合物进行了热重分析和热稳定性研究。由图 5 可明显看出配合物 **1** 比较稳定, 出现失重现象的温度为 310 °C, 当温度继续升高时, 有机配体开始分解使骨架开始坍塌。与配合物 **1** 类似, 配合物 **2** 的结构骨架坍塌也出现在 310 °C 左右。配合物 **3** 的结构骨架坍塌出现在 230 °C 左右, 在加热过程中共出现 2 次失重, 具体分析如下: 在 93~185 °C 温度范围内出现第一次失重, 且其失重 3.61%。失去配位水分子 (计算值: 3.57%)。当温度继续升高时, 配合物 **3** 出现第二次失重, 且其失重值 28.73%, 与失去配体 1,2-*mbix* 的理论值 (26.80%) 符合。当温度持续升高时, 配合物 **3** 结构骨架坍塌。

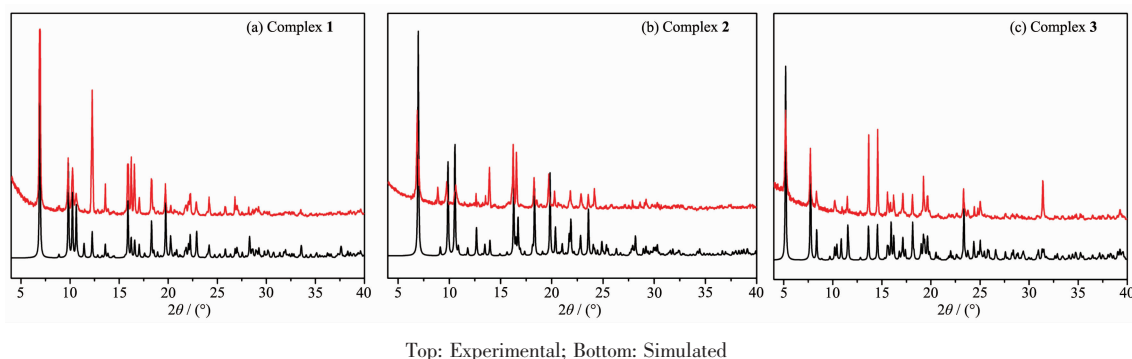


图 4 配合物 **1~3** 的粉末 XRD 衍射图

Fig.4 Powder XRD patterns of complexes **1~3**

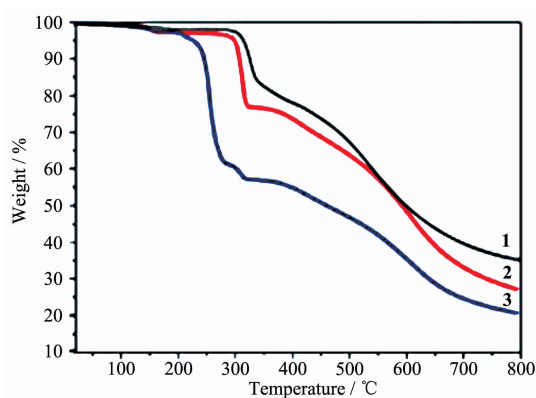


图 5 配合物 **1~3** 在氮气气氛下的热重分析曲线

Fig.5 Thermogravimetric analysis curves of complexes **1~3** in flowing nitrogen

2.3 荧光分析

最近, 由于在化学发光传感器和发光二极管 (LEDs) 中的潜在应用, 基于 d^{10} 的配位聚合物成为潜

在的光敏材料^[26-27]。因此, 新型 Cd(II) 配位聚合物的合成可以成为一种获得新型发光材料的有效方法。室温下, 配合物 **1** 和 **3** 的固体荧光光谱见图 6 ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$)。1,4-*bmimb*, 1,2-*mbix* 配体, *pic* 配体的荧光发射谱带分别在 457 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$)、338 nm ($\lambda_{\text{ex}} =$

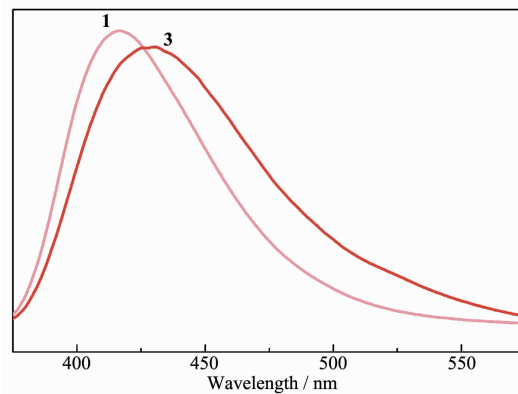


图 6 配合物 **1** 和 **3** 的荧光光谱图

Fig.6 Fluorescence spectra of complexes **1** and **3**

290 nm)、443 nm($\lambda_{\text{em}}=375$ nm),这些可以归因于配体内部的 $\pi^*-\pi$ 和 π^*-n 跃迁。如图所示,在350 nm激发时,配合物**1**和**3**分别在416和430 nm处出现了较强的荧光发射峰。与自由的pic配体相比,**1**和**3**的发射峰分别蓝移了27 nm和13 nm,这可能是由于金属和配体的相互作用,或者是分子间的相互作用,如 $\pi\cdots\pi$ 堆积、层与层之间的简单叠加等。配合物的荧光性能研究表明,配合物**1**和**3**可以作为潜在的荧光材料。

3 结 论

在溶剂热条件下,利用Cd(II)、Co(II)在混配体体系下合成出3个结构新颖的配位聚合物 $[\text{Cd}_3(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{bmimb})]_n$ (**1**), $[\text{Co}_3(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{bmimb})]_n$ (**2**)和 $[\text{Cd}_2(1,2\text{-mbix})(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**3**)。配合物**1**和**2**中金属离子 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 均与pic配体形成了三维阴离子骨架,双质子化的双咪唑配体位于骨架中平衡骨架电荷。配合物**3**中, Cd^{2+} 金属中心与pic、1,2-mbix配体配位形成一维链,链与链之间通过苯环间的 $\pi\cdots\pi$ 堆积形成二维层,进而通过氢键形成三维超分子结构。另外对配合物**1**和**3**的进行了荧光光谱分析,这两种配合物都表现出良好的荧光性质。

参考文献:

- [1] Clearfield A. *Prog. Inorg. Chem.*, **1998**,**47**:371-510
- [2] Eddaoudi M, Moler D B, Li H, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, **34**:319-330
- [3] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. *Nature*, **2003**, **423**:705-714
- [4] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. *Science*, **2005**, **309**:2040-2042
- [5] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:2334-2375
- [6] Hamilton T D, Papaefstathiou G S, MacGillivray L R. *J. Solid State Chem.*, **2005**,**178**:2409-2413
- [7] Férey G, Serre C, Devic T, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,**40**: 550-562
- [8] ZHOU Lian(周莲), TIE Sheng-Nian(铁生年), WANG Zhi-Guo(王志国). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**,**31**:1480-1488
- [9] ZHONG Kai-Long(钟开龙), LUO Li(罗莉). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2016**,**32**:275-279
- [10] HUANG Chu-Ting(黄楚婷), WU Xiao-Feng(吴小峰), LI Guang-Hua(李光华), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2015**,**36**:1661-1666
- [11] Wang H Y, Wu Y, Leong C F, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**,**54**: 10766-10775
- [12] Aijaz A, Saudo E C, Bharadwaj P K. *Cryst. Growth Des.*, **2011**,**11**:1122-1134
- [13] Cao X Y, Mu B, Huang R D. *CrystEngComm*, **2014**,**16**:5093-5102
- [14] Raja D S, Luo J H, Wu C Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, **13**:3785-3793
- [15] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. *Science*, **2002**,**295**:469-472
- [16] Rowsell J L, Millward A R, Park K S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:5666-5667
- [17] Rowsell J L, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:1304-1315
- [18] Wang X L, Luan J, Lin H Y, et al. *Polyhedron*, **2014**,**71**: 111-118
- [19] Wang X L, Mu B, Lin H Y, et al. *Sci. Chi. Chem.*, **2013**,**56**: 557-566
- [20] Zhu A X, Lin J B, Zhang J P, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**: 3882-3889
- [21] Sun Y X, Sun W Y. *CrystEngComm*, **2015**,**17**:4045-4063
- [22] Liu F J, Sun D, Hao H J, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**: 379-382
- [23] Lü C N, Chen M M, Zhang W H, et al. *CrystEngComm*, **2015**,**17**:1935-1943
- [24] *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [25] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [26] Cui Y J, Yue Y F, Qian G D, et al. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**: 1126-1162
- [27] He K H, Song W C, Li Y W, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**:1064-1068