

4-(2-(4-咪唑)苯乙烯基)吡啶和三种芳香二羧酸的 Cd(II)配位聚合物的合成、结构及荧光性质

梁蕊* 王玉婷 郭永康 轩小鹏*

(河南师范大学化学化工学院, 河南省绿色化学介质与反应重点实验室, 新乡 453007)

摘要: 以 4-(2-(4-咪唑)苯乙烯基)吡啶(ISPE)为配体, 分别与间苯二甲酸(1,3-H₂BDC)、4,4'-联苯二甲酸(4,4'-H₂BPDC)和 4,4'-二苯乙烯二甲酸(4,4'-H₂STDC)及过渡金属盐 Cd(NO₃)₂·4H₂O 通过溶剂热自组装形成了 3 种配位聚合物晶体 [[Cd₂(ISPE)₂(1,3-BDC)₂]·DMF]_n (**1**)、[Cd(ISPE)(4,4'-BPDC)]_n (**2**)和[Cd(ISPE)₂(4,4'-STDC)(H₂O)₂]_n (**3**)。并用单晶 X 射线衍射、PXRD、红外光谱、元素分析、热重等对其进行了表征。单晶解析结果表明: 配位聚合物 **1** 是二维层状网格结构, 配位聚合物 **2** 是一个六重穿插的类金刚烷三维网格结构, 配位聚合物 **3** 是由一维网格结构通过氢键和分子间作用力堆积形成的三维网格结构。另外还研究了它们的室温固态荧光性能。

关键词: 配位聚合物; 4-(2-(4-咪唑)苯乙烯基)吡啶; 二羧酸; 晶体结构

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)080-1465-09

DOI: 10.11862/CJIC.2017.154

Syntheses, Structures and Fluorescent Properties of Cadmium Coordination Polymers with 4-(2-(4-Imidazole)styryl)pyridine and Three Aromatic Dicarboxylic Acids

LIANG Rui* WANG Yu-Ting GUO Yong-Kang XUAN Xiao-Peng*

(Henan Key Laboratory of Green Chemical Media and Reaction, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China)

Abstract: Three new coordination polymers, namely [[Cd₂(ISPE)₂(1,3-BDC)₂]·DMF]_n (**1**), [Cd(ISPE)(4,4'-BPDC)]_n (**2**) and [Cd(ISPE)₂(4,4'-STDC)(H₂O)₂]_n (**3**) have been synthesized by the solvothermal reaction of 4-(2-(4-imidazole)styryl)pyridine (ISPE), Cd(NO₃)₂·4H₂O and 1,3-benzenedicarboxylic acid (1,3-H₂BDC), 4,4'-biphenyldicarboxylic acid (4,4'-H₂BPDC) and 4,4'-stilbenedicarboxylic acid (4,4'-H₂STDC), respectively. These compounds were further characterized by single-crystal X-ray diffraction, PXRD, FT-IR spectroscopy, elemental analysis and TG. Complex **1** has a 2D layered structure. Complex **2** has six-fold interpenetrating 3D diamond structure. Complex **3** has 3D structure formed by stacking of 1D chains through hydrogen bonds and intermolecular forces. Fluorescence property in the solid state at room temperature was also studied. CCDC: 1528002, **1**; 1528003, **2**; 1528004, **3**.

Keywords: coordination polymers; 4-(2-(4-imidazole)styryl)pyridine; dicarboxylic acids; crystal structure

0 引 言

金属有机配位聚合物(MCPs)是由金属离子和有机配体通过配位键、氢键、静电作用、 π - π 等作用力,

自组装形成具有高度规整无限网络结构的配合物, 其具有结构可塑、孔隙率高、孔大小分配均匀等特点, 在催化、气体分离和存贮、分子识别、传感器等方面应用广泛^[1-3]。在设计合成新型功能性配位聚合物

收稿日期: 2017-03-02。收修改稿日期: 2017-05-10。

国家自然科学基金(No.21173069)资助项目。

*通信联系人。E-mail: hnsdlr@126.com

的过程中,人们越来越多的用到了混合配体,其中含氮杂环类-羧酸类配体的金属自组装最多^[48]。

吡啶类有机配体因配位种类繁多,配位模式灵活而成为使用最多的有机配体,他们可以和多种有机配体及金属离子共同构建金属有机配位聚合物。常见的如 4,4'-联吡啶^[9-11],二-(4-吡啶基乙烯)^[12-13]等已经得到大量研究。但是对于拥有 Donor- π -Acceptor 结构的 4-(2-(4-咪唑)苯乙烯基)吡啶(ISPE)研究还很少。D- π -A 结构是指电子给体(donor)通过共轭体系和电子受体(acceptor)相连成的分子结构。拥有 Donor- π -Acceptor(D- π -A)结构的分子一般可以产生强的分子内电荷跃迁,表现出独特的非线性光学性质,在光信息处理、光电子学、光通讯和光学限制器等多个领域得到了越来越广泛的应用^[14-16]。

在构建配位聚合物的过程中,有机配体长度不同,形成的配位聚合物空间也不同。这对于配位聚合物是否能够形成穿插结构及性质都有显著影响。芳香类刚性羧酸配体结构十分稳定,可以通过引入苯环或者碳链来改变配位点之间的距离。本文选择 3 种长度不同的芳香二羧酸配体间苯二甲酸(1,3-H₂BDC)、4,4'-联苯二甲酸(4,4'-H₂BPDC)和 4,4'-二苯乙烯二甲酸(4,4'-H₂STDC),与 ISPE 配体和 Cd(NO₃)₂·4H₂O 在相同反应溶剂、反应条件和物质的量之比下进行自组装反应,成功获得 3 种配位聚合物单晶,又通过元素分析、红外光谱、热重和荧光光谱对其结构和性质进行了表征。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

所使用的试剂均为分析纯。红外光谱:Nicolet nexus FT-IR 红外光谱仪,扫描范围是 4 000~400 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹;晶体结构:Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪;PXRD:Bruker D8 advance X 射线衍射仪,以 Cu K α (λ =0.154 18 nm)为辐射源,在加速电压为 40 kV,电流为 60 mA 的条件下进行扫描,扫描范围是 5°~50°(2 θ);荧光:日本 Hitachi FP-6500 荧光光谱仪;元素分析:德国 Flash EA112 元素分析仪;热重:德国 STA 449C 型综合热重分析仪。

1.2 配位聚合物的合成

配合物 **1** 的合成:依次把 Cd(NO₃)₂·4H₂O 15.5 mg (0.05 mmol)、ISPE 12.4 mg (0.05 mmol)、1,3-H₂BDC 8.3 mg(0.05 mmol)、H₂O/DMF(4 mL,1:3,V/V)混合溶剂装入硬质玻璃管中,加入 0.1 mol·L⁻¹ 的

NaOH 溶液 4 滴,混合均匀后将玻璃管密封并置于 100 °C 的烘箱中恒温 48 h,然后缓慢降至室温。得到橙黄色块状晶体 **1**。产率:43.5%(以金属 Cd 计算)。元素分析按 C₅₁H₄₁Cd₂N₇O₉ 计算值 (%):C 54.60,H 3.69,N 8.75;实测值(%):C 54.43,H 3.96,N 8.53。红外光谱 (KBr,cm⁻¹):3 422,1 664,1 603,1 553,1 524,1 431,1 384,1 307,1 062,964,833,748,721,550。

配合物 **2** 和 **3** 的合成:除分别用 4,4'-H₂BPDC 12.1 mg(0.05 mmol)、4,4'-STDC 13.4 mg(0.05 mmol)代替 1,3-H₂BDC 外,其它实验条件与配合物 **1** 的合成相同。配合物 **2** 为橙黄色块状晶体。产率:27.3%(以金属 Cd 计算)。元素分析按 C₃₀H₂₁CdN₃O₄ 计算值 (%):C 60.07,H 3.53,N 7.01;实测值(%):C 60.37,H 3.89,N 7.64。红外光谱(KBr,cm⁻¹):3 446,1 672,1 603,1 582,1 524,1 390,1 306,1 063,963,851,833,774,683,549。配合物 **3** 为橙黄色块状晶体。产率:16.7%(以金属 Cd 计算)。元素分析按 C₃₀H₂₁CdN₃O₄ 计算值 (%):C 63.41,H 4.43,N 9.24;实测值(%):C 64.01,H 4.96,N 10.32。红外光谱 (KBr,cm⁻¹):3 441,1 585,1 538,1 520,1 489,1 381,1 358,1 305,1 178,1 064,1 014,970,962,860,830,788,709,642,543。

1.3 晶体结构的测定

配合物 **1~3** 的晶体结构是在室温下以 φ - ω 变速扫描的方式测定收集数据,测试中采用的辐射源为石墨单色器的 Mo K α 射线 (λ =0.071 073 nm),收集时晶体参数和还原数据使用 SMART SAINT 软件^[17]来修正,衍射强度数据经过 SADABS 程序^[18]进行吸收校正和 LP 校正。晶体结构用 SHELX-97 软件包^[19]解出,然后用 F^2 的全矩阵最小二乘方法对所有非氢原子的坐标和各向异性的参数进行精修。主要晶体学数据列于表 1,主要键长和键角列于表 2。配合物 **3** 的氢键参数列于表 3。

CCDC:1528002,**1**;1528003,**2**;1528004,**3**。

2 结果与讨论

2.1 配位聚合物红外光谱分析

红外光谱采用溴化钾压片法在室温条件下测量,吡啶环配体内 C=N 伸缩振动强吸收峰可以判断 ISPE 配体是否参与配位^[20]。ISPE 配体未参与配位前,这个峰的位置在 1 598 cm⁻¹ 处,在配位聚合物 **1** 和 **2** 中,这个峰向高波数移动到 1 603 cm⁻¹,而在配位聚合物 **3** 中,由于吡啶环上的 N 原子形成了氢键,该吸收峰向低波数移至 1 586 cm⁻¹ 处。此外,3

表 1 配合物 1、2 和 3 的主要晶体学参数

Table 1 Crystallographic data and structural refinement summary for the complexes 1, 2 and 3

Complex	1	2	3
Empirical formula	C ₃₁ H ₄₁ Cd ₂ N ₇ O ₉	C ₃₀ H ₂₁ CdN ₃ O ₄	C ₄₈ H ₄₀ CdN ₆ O ₆
Formula weight	1 120.71	599.9	909.26
Crystal size / mm	0.22×0.21×0.20	0.21×0.20×0.19	0.22×0.21×0.20
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$Pbcn$	$P\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.214 7(4)	2.197 9(11)	0.743 5(4)
<i>b</i> / nm	1.510 2(5)	1.193 2(6)	1.662 1(10)
<i>c</i> / nm	1.710 2(6)	2.921 0(15)	1.825 2(11)
α / (°)	101.548(4)	90	113.431(6)
β / (°)	95.770(4)	90	96.113(7)
γ / (°)	101.563(4)	90	95.117(7)
<i>V</i> / nm ³	2.979 0(17)	7.660(7)	2.036(2)
<i>Z</i>	2	8	2
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.249	1.040	1.483
<i>F</i> (000)	1 128	2 416	932
<i>T</i> / K	296(2)	293(2)	293(2)
Reflection collected, unique	10 564, 10 564 (<i>R_{int}</i> =0.000 0)	6 701, 6 701 (<i>R_{int}</i> =0.000 0)	16 113, 7 138 (<i>R_{int}</i> =0.032 7)
GOF on <i>F</i> ²	1.091	1.040	1.064
Final <i>R</i> indices	<i>R</i> ₁ =0.045 5, <i>wR</i> ₂ =0.134 2	<i>R</i> ₁ =0.070 8, <i>wR</i> ₂ =0.204 6	<i>R</i> ₁ =0.049 2, <i>wR</i> ₂ =0.142 2
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.081 1, <i>wR</i> ₂ =0.142 5	<i>R</i> ₁ =0.102 2, <i>wR</i> ₂ =0.225 7	<i>R</i> ₁ =0.090 6, <i>wR</i> ₂ =0.172 0

表 2 配合物 1、2 和 3 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for the complexes 1, 2 and 3

1					
Cd(1)-O(8) ⁱ	0.225 3(4)	Cd(1)-N(3)	0.226 1(4)	Cd(1)-N(4)	0.227 5(4)
Cd(1)-O(7) ⁱⁱ	0.227 6(4)	Cd(1)-O(2)	0.235 3(3)	Cd(1)-O(1)	0.240 5(4)
Cd(2)-N(6) ⁱⁱⁱ	0.225 3(12)	Cd(2)-O(3) ^{iv}	0.228 1(4)	Cd(2)-O(4) ⁱⁱ	0.228 7(5)
Cd(2)-O(6)	0.238 1(3)	Cd(2)-O(5)	0.238 8(4)		
O(8) ⁱ -Cd(1)-N(3)	94.93(15)	O(8) ⁱ -Cd(1)-N(4)	85.76(15)	N(3)-Cd(1)-N(4)	174.84(15)
O(8) ⁱ -Cd(1)-O(7) ⁱⁱ	124.61(13)	N(3)-Cd(1)-O(7) ⁱⁱ	89.72(16)	N(4)-Cd(1)-O(7) ⁱⁱ	85.69(16)
O(8) ⁱ -Cd(1)-O(2)	144.03(13)	N(3)-Cd(1)-O(2)	91.41(14)	N(4)-Cd(1)-O(2)	91.00(14)
O(7) ⁱⁱ -Cd(1)-O(2)	90.72(14)	O(8) ⁱ -Cd(1)-O(1)	89.27(12)	N(3)-Cd(1)-O(1)	93.64(14)
N(4)-Cd(1)-O(1)	91.49(14)	O(7) ⁱⁱ -Cd(1)-O(1)	145.56(13)	O(2)-Cd(1)-O(1)	54.97(12)
O(2)-Cd(1)-O(1)	54.97(12)	N(6) ⁱⁱⁱ -Cd(2)-O(3) ^{iv}	86.5(4)	N(6) ⁱⁱⁱ -Cd(2)-O(4) ⁱⁱ	93.6(4)
O(3) ^{iv} -Cd(2)-O(4) ⁱⁱ	126.50(13)	N(6) ⁱⁱⁱ -Cd(2)-N(1)	175.2(4)	O(3) ^{iv} -Cd(2)-N(1)	89.20(16)
O(4) ⁱⁱ -Cd(2)-N(1)	90.74(17)	N(6) ⁱⁱⁱ -Cd(2)-O(6)	94.5(6)	O(3) ^{iv} -Cd(2)-O(6)	141.84(15)
O(4) ⁱⁱ -Cd(2)-O(6)	91.57(14)	N(1)-Cd(2)-O(6)	87.57(15)	O(3) ^{iv} -Cd(2)-O(5)	87.16(14)
N(6) ⁱⁱⁱ -Cd(2)-O(5)	88.6(5)	O(4) ⁱⁱ -Cd(2)-O(5)	146.34(14)	N(1)-Cd(2)-O(5)	88.96(17)
2					
Cd(1)-N(1)	0.223 0(5)	Cd(1)-O(2)	0.231 4(4)	Cd(1)-O(3) ⁱⁱ	0.235 9(5)
Cd(1)-N(3) ⁱ	0.233 7(5)	Cd(1)-O(4) ⁱⁱ	0.236 0(6)	Cd(1)-O(1)	0.242 3(4)
N(1)-Cd(1)-O(2)	138.67(16)	N(1)-Cd(1)-N(3) ⁱ	104.17(18)	O(2)-Cd(1)-N(3) ⁱ	95.20(16)

续表 2

N(1)-Cd(1)-O(3) ⁱⁱ	100.19(18)	O(2)-Cd(1)-O(3) ⁱⁱ	117.36(16)	N(3)i-Cd(1)-O(3) ⁱⁱ	86.48(17)
N(1)-Cd(1)-O(4) ⁱⁱ	90.7(2)	O(2)-Cd(1)-O(4) ⁱⁱ	96.55(19)	N(3)i-Cd(1)-O(4) ⁱⁱ	141.19(18)
O(3) ⁱⁱ -Cd(1)-O(4) ⁱⁱ	55.36(17)	N(1)-Cd(1)-O(1)	88.48(17)	O(2)-Cd(1)-O(1)	55.13(15)
N(3)i-Cd(1)-O(1)	89.45(16)	O(3) ⁱⁱ -Cd(1)-O(1)	171.10(16)	O(4) ⁱⁱ -Cd(1)-O(1)	127.15(17)
3					
Cd(1)-N(1)	0.228 7(7)	Cd(1)-O(1)	0.228 9(6)	Cd(1)-O(3)	0.231 4(6)
Cd(1)-N(4)	0.231 6(7)	Cd(1)-O(6)	0.234 0(6)	Cd(1)-O(5)	0.234 9(6)
N(1)-Cd(1)-O(1)	89.3(2)	N(1)-Cd(1)-O(3)	91.1(2)	O(1)-Cd(1)-O(3)	179.6(3)
N(1)-Cd(1)-N(4)	178.8(3)	O(1)-Cd(1)-N(4)	91.8(2)	O(3)-Cd(1)-N(4)	87.7(2)
N(1)-Cd(1)-O(6)	88.1(3)	O(1)-Cd(1)-O(6)	93.5(2)	O(3)-Cd(1)-O(6)	86.6(2)
N(4)-Cd(1)-O(6)	92.0(3)	N(1)-Cd(1)-O(5)	92.8(2)	O(1)-Cd(1)-O(5)	86.6(2)
O(3)-Cd(1)-O(5)	93.4(2)	N(4)-Cd(1)-O(5)	87.2(3)	O(6)-Cd(1)-O(5)	179.2(2)

Symmetry codes: ⁱ $x-1, y-1, z$; ⁱⁱ $-x+2, -y+2, -z$; ⁱⁱⁱ $x+2, y+1, z-1$; ^{iv} $x+1, y, z-1$ for **1**; ⁱ $x+1/2, -y+5/2, -z$; ⁱⁱ $x+2, -y+1, z-3/2$ for **2**.

表 3 配合物 3 氢键参数

Table 3 Hydrogen bond parameters for the complex 3

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{D-H}\cdots\text{A} / (^{\circ})$
O(5)-H(5W3)···O(2)	0.095 91	0.212 80	0.271 89	118.45
O(6)-H(6W3)···O(4)	0.096 00	0.192 67	0.271 70	137.98
O(5)-H(5W2)···N(6) ⁱ	0.096 02	0.201 84	0.281 86	139.53
O(6)-H(6W1)···N(3) ⁱⁱ	0.096 08	0.202 44	0.278 89	135.13

Symmetry codes: ⁱ $x, y-1, z$; ⁱⁱ $x, y+1, z$.

个配位聚合物在 $1\ 060\text{ cm}^{-1}$ 的峰说明了咪唑基团的存在, $1\ 242\sim 1\ 598\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰也说明了配位聚合物中含有 ISPE 配体^[21], $1\ 550\sim 1\ 618\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 314\sim 1\ 465\text{ cm}^{-1}$ 波数内的特征吸收峰则表明在 3 个配位聚合物中有羧基的存在。

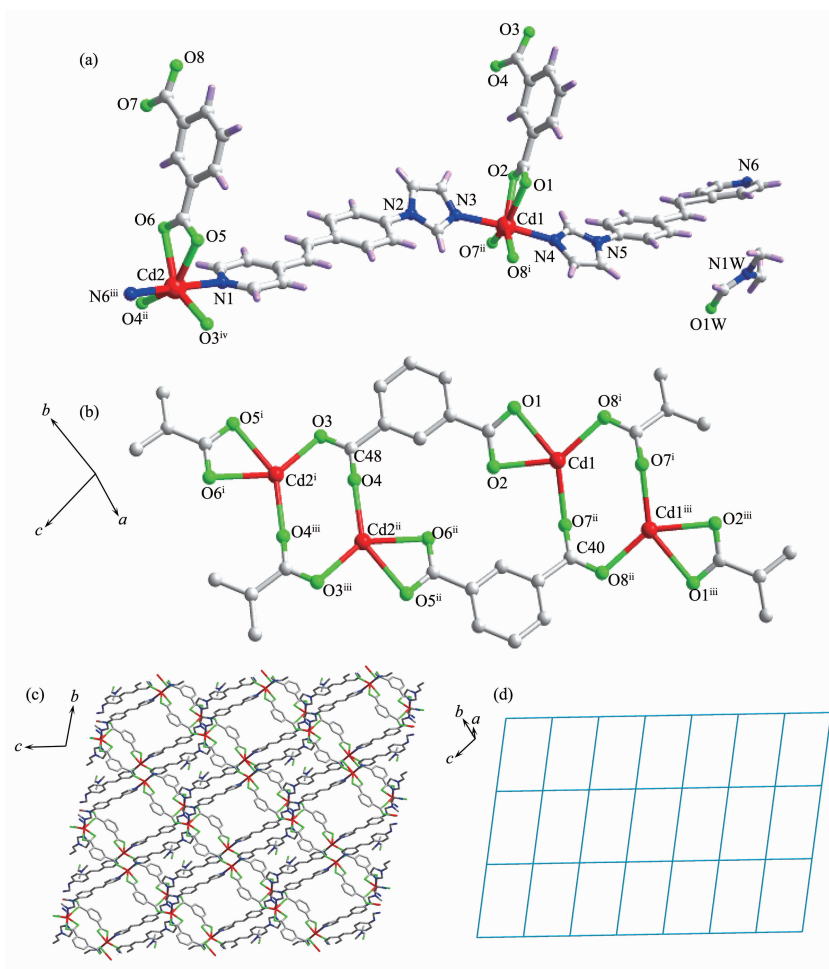
2.2 晶体结构

2.2.1 配合物 $[\text{Cd}_2(\text{ISPE})_2(1,3\text{-BDC})_2]\cdot\text{DMF}_n$ (**1**)

1 从结构上属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。在测定晶体 **1** 的结构时, ISPE 中的吡啶环和 1,3-BDC 中的苯环都存在无序现象, 在用 Diamond 软件画结构图和拓扑图时, 结合 ISPE 和 1,3-BDC 的实际结构, 我们删除了其中多余的原子。每个不对称单元包含 1 个 $[\text{Cd}_2(\text{ISPE})_2(1,3\text{-BDC})_2]$ 单元和 1 个 DMF 溶剂分子(图 1a), 其中 Cd(1) 原子采用六配位模式, 分别与来自于 2 个 ISPE 配体的 2 个 N 原子, 来自于 3 个 1,3-BDC 配体上的 4 个 O 原子配位, 形成八面体结构, Cd(2) 的配位环境与 Cd(1) 几乎一样, 也是采用八面体配位, 也是与来自于 3 个 1,3-BDC 配体上的 4 个 O 原子和 2 个 ISPE 配体的 2 个 N 原子配位, 但配位所形成的键长和键角与 Cd(1) 不同。在 **1** 中, 羧

基有 2 种配位方式: 顺反桥式配位和双齿螯合配位。

如图 1b 所示, 2 个配位环境完全相同的金属 Cd 原子通过 2 个顺反桥式配位的羧基连接形成环状双核结构(O(7)-C(40)-O(8) $124.3(5)^{\circ}$, O(4)-C(48)-O(3) $122.8(5)^{\circ}$)。其中反式配位的 C-O 键长比顺式配位的 C-O 键要略短(O(4)-C(48) $0.122\ 6(6)\text{ nm}$, O(3)-C(48) $0.126\ 6(6)\text{ nm}$, O(7)ⁱⁱ-C(40) $0.124\ 0(6)\text{ nm}$, O(8)ⁱⁱ-C(40) $0.125\ 7(6)\text{ nm}$)。Cd(1) 原子组成的双核单元和 Cd(2) 原子构成的双核单元通过 1,3-BDC 配体连接起来, 形成椭圆环状结构, 可以看出 1,3-BDC 配体的 2 个羧基采用的分别是桥式配位和双齿螯合配位。这些椭圆环互相连接形成一维链状结构, 这样的一维链又被 ISPE 配体连接, 其中同一个环上同一方向上的 2 个 ISPE 配体之间近似平行, 配体上吡啶环、苯环和咪唑环之间的距离分别为 $0.408\ 5$ 、 $0.380\ 6$ 、 $0.402\ 0\text{ nm}$, 存在 $\pi\cdots\pi$ 相互作用, 最终形成如图 1c 所示的二维网格结构, DMF 溶剂分子分布在该二维网格空隙中, 占据一定的孔隙体积。从拓扑角度分析, 将 Cd(1) 原子形成的双核结构和 Cd(2) 原子形成的双核结构均视为 4 连接节点, 该配



Symmetry codes: ⁱ $x-1, y-1, z$; ⁱⁱ $-x+2, -y+2, -z$; ⁱⁱⁱ $x+2, y+1, z-1$; ^{iv} $x+1, y, z-1$ in (a); ⁱ $x-1, y-1, z$; ⁱⁱ $-x+2, -y+2, -z$; ⁱⁱⁱ $x+2, y+1, z-1$ in (b)

图 1 配合物 **1** 的不对称单元 (a), 双核单元形成的椭圆环状结构 (b), 二维结构图 (c) 和拓扑结构 (d)

Fig.1 View of the coordination environment of Cd (a), elliptical ring formed by binuclear unit (b), 2D layer extending along the ac plane (c) in complex **1** and schematic view of the topological net of complex **1** (d)

位聚合物的拓扑结构能简化成图 1d 所示的(4,4)二维网格结构。已经报道的由 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、间苯二乙酸根(1,3-PDA)和 1,4-二(2-(4-吡啶)乙烯基)-苯(1,4-bpeb)合成的配位聚合物 $[\text{Zn}(1,3\text{-PDA})(1,4\text{-bpeb})]_n$ [22] 的结构与该结构很相似,但是在 $[\text{Zn}(1,3\text{-PDA})(1,4\text{-bpeb})]_n$ 中 1,3-PDA 上的 2 个羧基是通过桥式配位和单齿配位将双核单元连接在一起的。

2.2.2 配合物 $[\text{Cd}(\text{ISPE})(4,4'\text{-BPDC})]_n$ (**2**)

配合物 **2** 晶体属于正交晶系, $Pbcn$ 空间群。在测定晶体 **2** 的结构时, 4,4'-BPDC 中的苯环存在无序现象, 在用 Diamond 软件画结构图和拓扑图时, 结合 4,4'-BPDC 的实际结构, 我们删除了其中多余的原子。其不对称单元包含 1 个 $[\text{Cd}(\text{ISPE})(4,4'\text{-BPDC})]$ 单元, 在 **2** 中, Cd 原子采用六配位模式, 分别与来自于 2 个 4,4'-BPDC 配体的 4 个 O 原子和来

自于 2 个 ISPE 配体的 2 个 N 原子配位, 形成稍微扭曲的八面体构型(图 2a)。**2** 中羧基只有螯合配位一种配位模式。在 **2** 中, 每 10 个 Cd 原子和 6 个 ISPE 配体及 6 个 4,4'-BPDC 配体形成如图 2b 所示的类金刚烷笼状结构, 这种结构在三维配位聚合物中属于比较常见的结构。其中被 ISPE 配体连接的 Cd 原子之间距离为 1.705 75(6) nm, 被 4,4'-BPDC 配体连接的 Cd 原子之间的距离为 1.547 08(7) nm。这些笼状结构互相连接形成三维结构(图 2c)。该三维结构含有较大的空间, 和其他 5 个相同的这样的结构互相穿插, 形成六重穿插的三维配位聚合物。将每一个 Cd 原子视为 4 连接节点, **2** 的穿插拓扑结构如图 2d 所示。该结构与利用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,4-BDC 和 1,4-bpeb 合成的配位聚合物 $\{[\text{Zn}_2(1,4\text{-BDC})_2(1,4\text{-bpeb})_2] \cdot 0.5\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [19] 极为相似, 都是

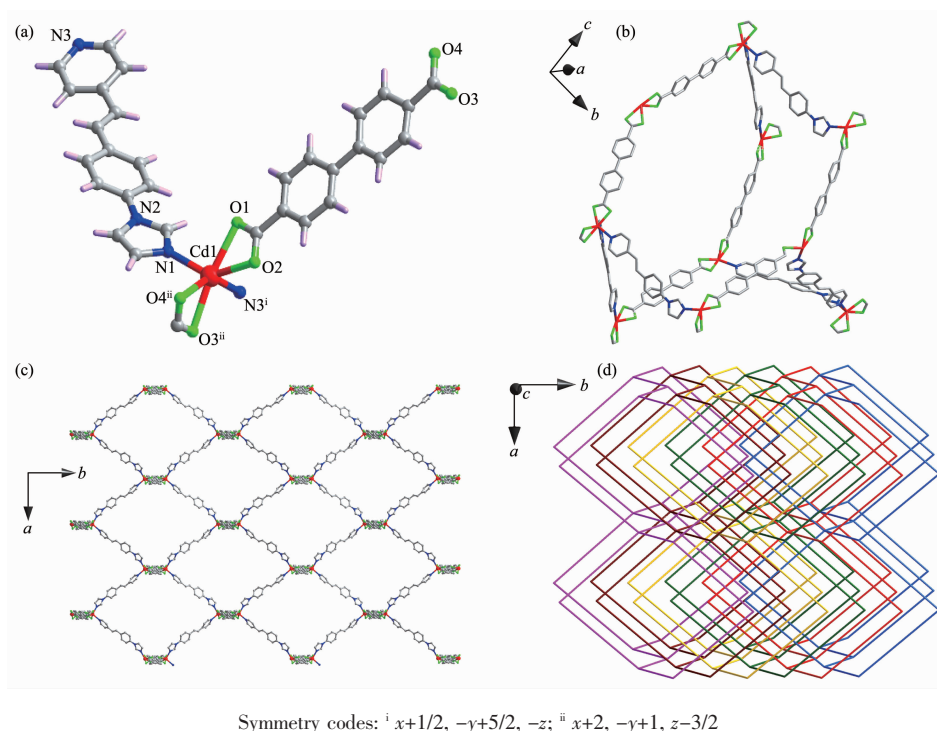


图 2 配合物 **2** 的不对称单元 (a), 类金刚烷笼状结构 (b), 单层结构 (c) 和六重穿插拓扑图 (d)

Fig.2 View of the coordination environment of Cd in complex **2** (a), an adamantane type unit (b), coordination sphere of Cd in *ab* plane (c) and six-fold interpenetrating topological of **2** (d)

少见的六重穿插的结构,在类金刚烷类配位聚合物中属于穿插程度较高的金刚烷结构。

2.2.3 配合物 $[\text{Cd}(\text{ISPE})_2(4,4'\text{-STDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**3**)

配合物 **3** 在结构上属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。

它的不对称单元如图 3a 所示, 每个不对称单元含有 1 个 $[\text{Cd}(\text{ISPE})_2(4,4'\text{-STDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ 单元。Cd 原子采用六配位模式, 分别与来自于 2 个 ISPE 配体的 2 个 N 原子和来自于 2 个 4,4'-STDC 配体的 2 个 O

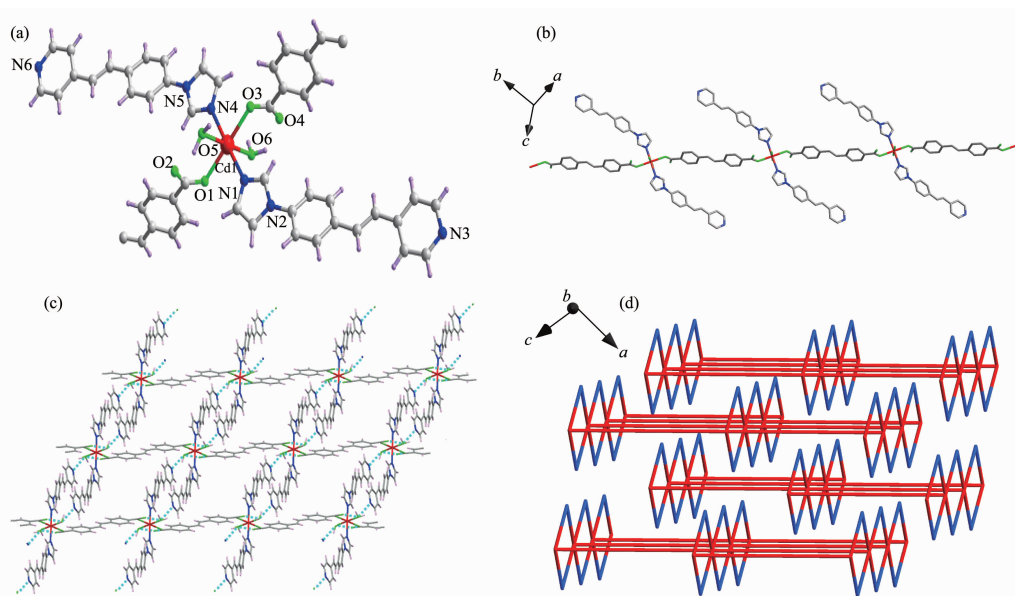


图 3 配合物 **3** 的不对称单元 (a), 一维链状结构 (b), 氢键链接形成的二维网格结构 (c), 拓扑图 (d)

Fig.3 View of the coordination environment of Cd in complex **3** (a), 1D chain (b), 2D net constructed through hydrogen bond (c) and topological net of complex **3** (d)

原子及来自于 2 个水分子的 2 个 O 原子配位,形成八面体构型。

3 的不对称单元之间相互连接,形成一维链状结构(图 3b)。如图 3c 所示,在 **3** 中,每个水分子提供 2 个氢键,其中一个氢键由 1 个在水分子上的 O 原子与该 Cd 原子上连接的 4,4'-STDC 羧基上未成键的 O 原子形成,另一个氢键则是在水分子上的 O 原子与其它一维链上未配位的吡啶环上的 N 原子之间形成,这些一维链之间通过氢键连接形成二维网络结构。这些二维网络结构之间通过复杂的分子间非共价键作用力堆积形成该配位聚合物的三维网络结构。从拓扑角度分析,将有氢键生成的 N 原子

视为 2 连接节点,Cd 原子视为 6 连接节点,**3** 的拓扑结构可以简化成如图 3d 所示,可以看出这些二维网格之间交错排列形成该配位聚合物的三维网络结构。

2.3 配位聚合物的纯度分析

对 3 个配位聚合物进行了粉末 XRD 测试,并将测试结果与 Mercury 软件拟合出的理论衍射图对比来测定配位聚合物的纯度。图 4 是 **1**、**2**、**3** 粉末衍射的测试图和拟合图。通过对比发现,3 个配位聚合物测试所得的 XRD 衍射图峰位与模拟图峰位一致,这证明 3 个配位聚合物具有很高的纯度。部分峰强度的变化可能是由于晶体的各向异性造成的。

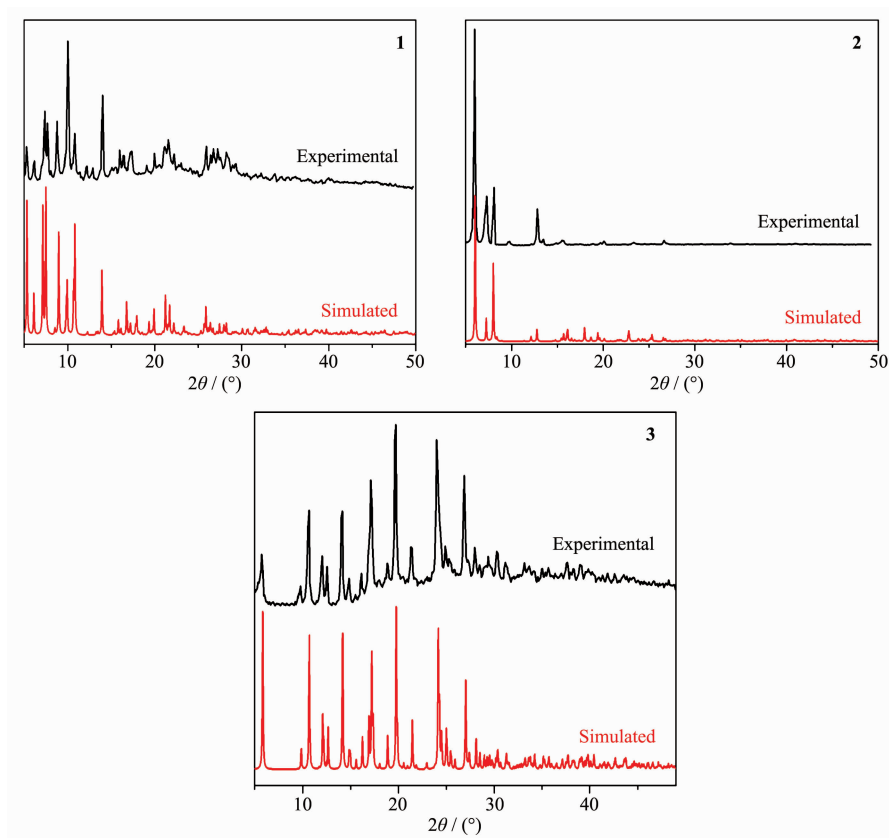


图 4 配合物 **1**~**3** 的粉末 XRD 对比图

Fig.4 Experimental and simulated PXRD patterns for **1**~**3**

2.4 配位聚合物的荧光性能

图 5 是在室温条件下 **1**、**2** 和 **3** 的荧光图谱。以波长为 374 nm 的光激发配位聚合物 **1**, 在 452 和 469 nm 处发射出较强的光, 配位聚合物 **2** 在 382 nm 的光激发下在 455 和 467 nm 处发射出较强的荧光, 配位聚合物 **3** 的最大激发波长则是在 417 nm 处, 在此波长激发下得到最大发射波长为 454 nm。**3**

个配位聚合物均有较好的荧光性质, 配位聚合物 **1** 中 452 nm 处、配位聚合物 **2** 中 455 nm 处及配位聚合物 **3** 的荧光应该是由 ISPE 配体内 π - π 跃迁引起的, 469 nm(**1**)和 467 nm(**2**)处的峰则可能是由于电子从金属转移至配体引起的。

2.5 配位聚合物的热重分析

图 6 是在 10 °C·min⁻¹ 的升温速率下, 氮气气氛

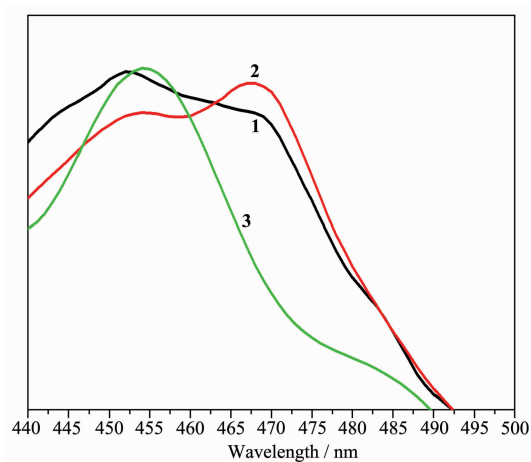


图 5 配合物 1~3 的荧光谱图

Fig.5 Emission spectra of 1~3 in the solid state at room temperature

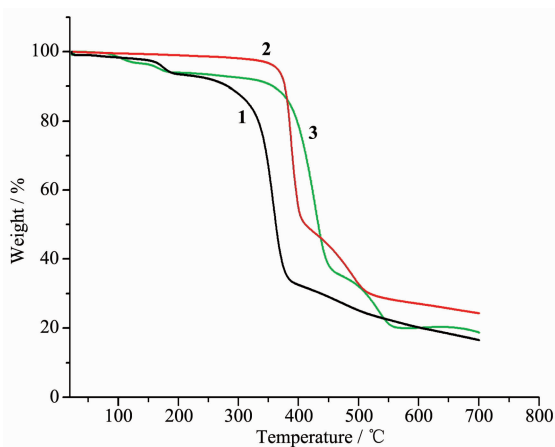


图 6 配合物 1~3 的热重曲线

Fig.6 Thermogravimetric curves of 1~3 in the N₂ atmosphere

中配位聚合物 1~3 的热重曲线图。由图可知, 135 °C 时配位聚合物 1 中的溶剂分子开始失去, 当温度升高到 183 °C 时趋于平稳, 失重率为 6.63% (理论值: 6.52%), 此时晶体骨架仍然稳定。从 365 °C 开始配位聚合物 1 中配体开始分解, 此时晶体骨架开始坍塌, 热重曲线出现骤降, 第一阶段的失重率为 43.79%。随着温度升高, 配位聚合物 1 继续分解, 分解后残渣占起始物质的 22.98%, 估计为 CdO (理论值: 22.80%); 370 °C 时配位聚合物 2 中配体开始分解, 继续加热至 410 °C 二次分解, 分解后残渣重量占起始重量的 22.00%, 可认为是 CdO (理论值: 21.3%); 配位聚合物 3 第一个失重阶段从 90 °C 开始, 失去的是水分子, 失重率为 4.50% (理论值: 3.96%), 320 °C 时配体开始分解, 分解后残渣占起始

重量的 13.44%, 应为 CdO (理论值: 13.96%)。

3 结 论

通过溶剂热的方法以 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、ISPE 配体分别与 1,3-BDC、4,4'-BPDC 和 4,4'-STDC 在混合溶剂中进行自组装, 形成了 3 个配位聚合物。单晶 X 射线衍射解析结果表明, 1 是二维层状网格结构, 2 是一个六重穿插的类金刚烷三维网格结构, 3 是由一维链状结构通过氢键和分子间作用力堆积形成的三维网格结构。荧光光谱分析显示 3 个配位聚合物都表现出了良好的光学性能, 而且热重分析表明 3 个配位聚合物有较好的热稳定性。

参考文献:

- [1] Dybtsev D N, Chun H, Yoon S H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*:32-33
- [2] Kesanli B, Cui Y, M. Smith R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*:72-75
- [3] Ruben M, Rojo J, Romero-Salguero F J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*:3644-3662
- [4] Chang Y C, Wang S L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*(24): 9848-9851
- [5] Ma S, Sun D, Ambrogio M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*(7):1858-1859
- [6] Tanaka D, Nakagawa K, Higuchi M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*:3914-3918
- [7] GU Wen-Jun (顾文君), GU Jin-Zhong (顾金钟). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2017**, *33*(2):227-236
- [8] HU Sheng (胡升), ZHOU Chang-Xia (周长侠). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2016**, *32*(6):115-122
- [9] Nagarathinam M, Vittal J J. *Chem. Commun.*, **2008**, *8*(4):438-440
- [10] Tsaggeos K, Masiera N, Niwicka A, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*(5):2187-2194
- [11] DENG Ji-Hua (邓记华), ZHONG Di-Chang (钟地长), MEI Guang-Quan (梅光泉). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**, *29*(1):175-179
- [12] Yang S Y, Deng X L, Jin R F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*(2):558-561
- [13] Friscic T, Macgillivray L R. *Chem. Commun.*, **2003**, *11*:1306-1307
- [14] Zyss J, Ledoux I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*(48):11956-11962
- [15] Denning R G. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*(1):19-28
- [16] Taki M, Wolford J L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(3):712-713

- [17]Krause L, Herbst I R, Stalke D. *J. Appl. Crystallogr.*, **2015**, **48**(6):1907-1913
- [18]Sheldrick G M. *SADABS*, University of Göttingen, Germany, **2000**.
- [19]Sheldrick G M. *Acta Crystallogr.*, **2015**, **71**(71):3-8
- [20]Bellamy L J. *Infrared Spectra of Complex Molecules*. 2nd Ed. London: Methuen, **1958**:139
- [21]LIU Dao-Fu (刘道富), DING Ai-Min (丁爱民), XUE Zao-Ming (薛照明), et al. *Chin. J. Synth. Chem.* (合成化学), **2006**, **14**(4):378-379
- [22]LIU Dong (刘东). *Thesis for the Doctorate of Soochow University* (苏州大学博士论文). **2011**.