

四个 Cd(II)配位聚合物:辅助配体对晶体结构以及荧光性能的影响

张书泉^{*1} 张建汉² 辜家芳¹

(¹ 福州大学至诚学院,福州 350002)

(² 三明学院,三明 365004)

摘要: 采用溶剂热的方法,将配位模式丰富的多羧酸有机配体 5-(2-硝基-4-羧基苯氧基)-间苯二甲酸(H₃ncpoi)与 Cd²⁺离子以及不同的辅助配体原位组装而成 4 个新的配位聚合物晶体:[Cd(Hncpoi)(2,2'-bpy)(H₂O)]_n (**1**), [[Cd₂(Hncpoi)₂(bpyp)(H₂O)₄·3H₂O]_n (**2**), [[Cd₂(Hncpoi)₂(azpy)(H₂O)₂·2H₂O]_n (**3**), [[Cd₂(Hncpoi)₂(dpe)(H₂O)₂·2H₂O]_n (**4**), 其中 H₃ncpoi 为 5-(2-硝基-4-羧基苯氧基)-间苯二甲酸,2,2'-bpy 为 2,2'-联吡啶,bpyp 为 1,4-二-吡啶基-4-亚甲基-哌嗪,azpy 为 4,4'-偶氮吡啶,dpe 为 1,2-二-(4-吡啶基)乙烯。对 4 个配合物进行了 X 射线单晶衍射、粉末衍射、元素分析、热重、荧光光谱等表征。X 射线单晶结构分析表明,配合物 **1,2** 具有一维链状结构,而配合物 **3,4** 则具有二维(4,4)格子层状结构,一维链和二维层之间通过分子间作用力连接成三维超分子结构。进一步研究表明,辅助配体的构型、配位方式等对晶体结构具有决定性作用。与此同时,对几个配合物的荧光光谱进行分析,发现不同的辅助配体对配合物的荧光性能有着显著的影响。

关键词: 配位聚合物; 晶体结构; 荧光光谱; 辅助配体

中图分类号: O641.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)02-0237-10

DOI: 10.11862/CJIC.2018.039

Four Cadmium-Organic Coordination Polymers: Influence of Secondary Ligands to Crystal Structure and Luminescent Properties

ZHANG Shu-Quan^{*1} ZHANG Jian-Han² GU Jia-Fang¹

(¹ Zhicheng College, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

(² School of Resources and Chemical Engineering, Sanming University, Sanming, Fujian 365004, China)

Abstract: Four cadmium-organic coordination polymers, namely [Cd(Hncpoi)(2,2'-bpy)(H₂O)]_n (**1**), [[Cd₂(Hncpoi)₂(bpyp)(H₂O)₄·3H₂O]_n (**2**), [[Cd₂(Hncpoi)₂(azpy)(H₂O)₂·2H₂O]_n (**3**), [[Cd₂(Hncpoi)₂(dpe)(H₂O)₂·2H₂O]_n (**4**), have been solvothermally constructed from multi-carboxylic organic ligand 5-(2-Nitro-4-carboxyphenoxy)-isophthalic acid (H₃ncpoi), Cd²⁺ ions, and different auxiliary ligands: 2,2'-bipyridyl(2,2'-bpy), 1,4-bis-(4-pyridylmethyl)piperazine (bpyp), 4,4'-azopyridine (azpy) and 1,2-di(4-pyridyl)ethylene(dpe), respectively. These complexes were further characterized by single-crystal X-ray diffraction, PXRD, elemental analysis, and TG. Single-crystal X-ray diffraction showed that complexes **1** and **2** exhibit 1D chain-like structure, and complexes **3** and **4** are 2D (4,4) grid layered structure. 1D chains or 2D layers of these complexes further assemble to 3D supramolecular architectures via intermolecular interactions. The coordination modes and configurations of secondary ligands have a crucial influence to the crystal structures of these complexes. Meanwhile, the photoluminescent properties of these complexes were also studied. The results showed that there are close relationship between the secondary ligands and photoluminescence properties of these coordination polymers. CCDC: 1566879, **1**; 1566880, **2**; 1566881, **3**; 1566882, **4**.

Keywords: coordination polymer; crystal structure; photoluminescence spectrum; secondary ligand

收稿日期: 2017-08-07. 收修改稿日期: 2017-11-30.

国家自然科学基金(No.51502290)和福建省教育厅科研基金(No.JB14222, JAT170544)资助项目。

*通信联系人。E-mail: sqzhang@fzu.edu.cn

金属有机配位聚合物材料是一类由金属离子或金属离子团簇为结构节点,以有机配体为连接器,通过配位作用、氢键作用、 π - π 作用、静电作用等作用力组装而成的高度有序的网络结构的配位配合物。结构可设计性是金属有机配位聚合物最大的特点之一^[1-2],通过选择不同配位模式的金属离子或不同构型的、不同官能团的有机配体,可以很容易地实现对配合物晶体结构的设计合成,从而得到具有不同性质(例如不同孔洞大小,不同光学性能等)的配位聚合物材料。因此,这类材料从研发至今,被相当广泛地应用在了如气体吸附与分离^[3]、检测器^[4]、药物储存与定向释放^[5]、环境污染治理^[6]、能源^[7]等诸多领域。在众多调控配位聚合物结构的方法之中,通过辅助配体进行结构调节是目前研究较多的、相对简单、可控性强的一种方法^[8-10]。吡啶类配体是目前研究较多的辅助配体,因为其配位模式可预测性强,结构类型丰富多样,并且能与多种金属离子进行配位作用。如 Nagaraja 等^[8]通过调节不同构型的吡啶类辅助配体,实现了对配合物的穿插结构的控制。辅助配体不仅对配位聚合物晶体结构的调节具有重要作用,其对于配位聚合物的性能也具有较深的影响^[11-13]。如 Farha 及 Hupp 等^[11]通过调节桥联型吡啶类配体的长度,合成了一系列结构相似,但孔洞大小不同的配位聚合物材料,实现了对配合物吸附性能的调控。因此,辅助配体对于配位聚合物晶体结构的设计合成,乃至对配合物的性能有着重要的作用,因此值得我们对此进行更广泛,更深入的研究。

本文采用 5-(2-硝基-4-羧基苯氧基)-间苯二甲酸(H_3ncpoi)为主配体,由于该配体属于多羧酸半刚性有机配体,具有较丰富的配位方式,有可能得到结构丰富多样的配位聚合物进行研究^[14-16]。此外采用 d^{10} 金属 Cd 作为配位聚合物的金属中心,是因为 Cd 对含氮、含氧的有机配体具有很强的配位能力,并且其配合物通常具有较好的荧光性能^[17-18]。选取 H_3ncpoi 为主配体, Cd 为金属中心后,采用溶剂热的合成方法,将 H_3ncpoi 、 Cd^{2+} 以及多种类型的吡啶类辅助配体(例如螯合型,刚性桥联型以及柔性桥联型)进行自组装,得到了 4 个新的配位聚合物 $[Cd(Hncpoi)(2,2'-bpy)(H_2O)]_n$ (**1**), $[Cd_2(Hncpoi)_2(bpy)(H_2O)_4 \cdot 3H_2O]_n$ (**2**), $[Cd_2(Hncpoi)_2(azpy)(H_2O)_2 \cdot 2H_2O]_n$ (**3**), $[Cd_2(Hncpoi)_2(dpe)(H_2O)_2 \cdot 2H_2O]_n$ (**4**)。通过对它们的结构与性能表征和分析,研究了辅助配体对于配合物结构以及荧光性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

本文所使用的试剂均为分析纯。用 Rigaku Mercury CCD 单晶衍射仪进行单晶结构数据收集。用 PE 公司的 PerkinElmer Spectrum One 傅立叶变换红外光谱仪测量红外光谱,采用 KBr 压片,波数范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。用 Elemental 公司的 Vario EL III 元素分析仪测得 C、H、N 元素的含量。用 Edinburgh 仪器公司的 FLS920 荧光光谱仪测得荧光光谱。用 Netzsch 公司的 STA499C 综合热分析仪测得热重-差示扫描热分析曲线(TG-DSC)。用 RIGAKU 公司的 DMAX2500 粉末衍射仪测得粉末衍射曲线(XRD),工作条件: Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\,06\text{ nm}$),加速电压 30 kV , 电流 15 mA , 扫描范围 $2\theta=5^\circ \sim 50^\circ$ 。

1.2 配合物的合成

1.2.1 $[Cd(Hncpoi)(2,2'-bpy)(H_2O)]_n$ (**1**) 的合成

将称取的 0.035 g 配体 H_3ncpoi (0.1 mmol), 0.016 g 配体 $2,2'-bpy$ (0.1 mmol) 和 0.123 g $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.4 mmol) 加入 10 mL 去离子水和 2 mL 乙腈的混合溶液,搅拌 30 min ,然后放入不锈钢高压反应釜中的聚四氟乙烯内管中,密封后在烘箱内 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温反应 3 d ,然后将烘箱内的温度以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速率降至室温,得黄色块状晶体。将得到的黄色晶体用去离子水洗涤,自然晾干(产率 83%)。元素分析按 $C_{25}H_{17}O_{10}N_3Cd$ 计算值(%): C, 47.52 ; H, 2.71 ; N, 6.65 。测试值(%): C, 47.55 ; H, 2.69 ; N, 6.64 。IR(KBr, cm^{-1}): $3\,458\text{s}$, $1\,673\text{s}$, $1\,621\text{s}$, $1\,570\text{s}$, $1\,452\text{s}$, $1\,371\text{s}$, $1\,302\text{s}$, $1\,214\text{s}$, $1\,142\text{w}$, $1\,073\text{w}$, 976m , 916w , 865w , 807w , 779m , 729m , 630w 。

1.2.2 $\{[Cd_2(Hncpoi)_2(bpy)(H_2O)_4] \cdot 3H_2O\}_n$ (**2**) 的合成

合成方法与配合物 **1** 相似,只不过将辅助配体 $2,2'-bpy$ 替换成 bpy 。配合物 **2** 产率 73% 。元素分析按 $C_{46}H_{48}O_{25}N_6Cd_2$ 计算值(%): C, 42.18 ; H, 3.69 ; N, 6.42 。测试值(%): C, 42.26 ; H, 3.68 ; N, 6.44 。IR(KBr, cm^{-1}): $3\,394\text{s}$, $1\,710\text{s}$, $1\,623\text{s}$, $1\,554\text{s}$, $1\,369\text{s}$, $1\,250\text{s}$, $1\,135\text{w}$, $1\,014\text{w}$, 971w , 910w , 813m , 778m , 714m , 632m 。

1.2.3 $\{[Cd_2(Hncpoi)_2(azpy)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (**3**) 的合成

合成方法与配合物 **1** 相似,只是将辅助配体 $2,2'-bpy$ 替换成 $azpy$ 。配合物 **3** 产率 71% 。元素分析按 $C_{20}H_{15}O_{11}N_3Cd$ 计算值(%): C, 41.01 ; H, 2.58 ; N, 7.17 。测试值(%): C, 41.10 ; H, 2.58 ; N, 7.14 。IR(KBr, cm^{-1}): $3\,449\text{m}$, $3\,080\text{w}$, $2\,918\text{w}$, $1\,695\text{s}$, $1\,618\text{s}$, $1\,564\text{s}$, $1\,373\text{m}$,

1 302s, 1 245s, 1 196s, 1 125m, 1 028w, 972s, 905w, 780m, 730m, 605w, 561m。

1.2.4 $\{[\text{Cd}_2(\text{Hncpoi})_2(\text{dpe})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**) 的合成

合成方法与配合物 **1** 相似, 只是将辅助配体 2, 2'-bpy 替换成 dpe。配合物 **4** 产率 80%。元素分析按 $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{Cd}$ 计算值(%): C, 43.13; H, 2.76; N, 4.79。测试值(%): C, 43.21; H, 2.77; N, 4.75。IR(KBr, cm^{-1}): 3 423m, 2 956w, 1 687s, 1 615s, 1 552s, 1 356m, 1 305s, 1 235s, 1 201s, 1 118m, 985s, 909w, 786m, 725m, 557m。

1.3 晶体结构的测试

配合物 **1~4** 的晶体结构是在室温下, 以石墨

单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)作为入射光源, 用 Rigaku Mercury CCD 单晶衍射仪以 φ - ω 变速扫描的方式进行数据收集。晶体结构的解析采用 SHELXS-97 软件包^[19], 之后基于 F^2 用全矩阵最小二乘法对所有非氢原子的坐标和各向异性参数进行精修至收敛。所有氢原子通过理论加氢得到。配合物 **1~4** 主要的晶体学数据列于表 1, 部分键长键角列于表 2。

CCDC: 1566879, **1**; 1566880, **2**; 1566881, **3**; 1566882, **4**。

表 1 配合物 **1~4** 的晶体学和精修参数

Table 1 Crystallographic and structure refinement data for complexes **1~4**

Complex	1	2	3	4
Formula	$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{N}_3\text{Cd}$	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_{12.5}\text{N}_3\text{Cd}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_{11}\text{N}_3\text{Cd}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{Cd}$
Formula weight	631.83	654.87	585.76	584.77
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	1.018 24(10)	1.034 33(18)	0.939 4(3)	0.927 3(5)
b / nm	1.261 85(16)	1.181 4(2)	0.962 2(3)	0.960 2(5)
c / nm	1.270 67(18)	1.249 1(3)	1.396 3(4)	1.423 1(7)
$\alpha / (^{\circ})$	114.503(3)	108.569(10)	96.847(1)	96.541(3)
$\beta / (^{\circ})$	107.073(2)	112.768(7)	104.977(1)	104.091(3)
$\gamma / (^{\circ})$	100.690(2)	101.577(8)	114.660(3)	113.979(7)
V / nm^3	1.328 6(3)	1.239 1(4)	1.070 4(6)	1.091(1)
Z	2	2	2	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.579	1.755	1.817	1.782
μ / mm^{-1}	0.882	0.956	1.090	1.069
Reflection measured	14 277	11 854	10 183	8 356
Unique reflection	6 038	5 541	4 817	4 909
Reflection with $I > 2\sigma(I)$	5 406	4 442	4 431	4 690
Goodness-of-fit on F^2	1.100	1.064	1.048	1.050
R_{int}	0.021	0.031	0.030	0.016
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.044 9, 0.130 1	0.036 9, 0.114 7	0.038 7, 0.104 4	0.026 0, 0.072 8

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

表 2 配合物 **1~4** 的部分键长(nm)和键角($^{\circ}$)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for complexes **1~4**

1					
Cd2-O4 ⁱ	0.228 8(3)	Cd2-N3	0.230 3(3)	Cd2-O10	0.231 6(3)
Cd2-O1	0.233 8(3)	Cd2-N2	0.234 1(4)	Cd2-O2	0.253 9(3)
Cd2-O3 ⁱ	0.264 0(3)				
O4 ⁱ -Cd2-N3	138.26(11)	O4 ⁱ -Cd2-O10	95.34(12)	N3-Cd2-O10	90.12(11)
O4 ⁱ -Cd2-O1	83.15(10)	N3-Cd2-O1	137.48(10)	O10-Cd2-N2	159.16(12)

续表 2

O10-Cd2-O2	94.21(10)	N3-Cd2-O3 ⁱ	89.20(10)	O10-Cd2-O1	95.77(11)
O1-Cd2-N2	104.15(13)	O1-Cd2-O2	53.14(9)	O10-Cd2-O3 ⁱ	76.75(12)
O4 ⁱ -Cd2-N2	93.09(12)	O4 ⁱ -Cd2-O2	135.97(10)	N2-Cd2-O2	92.89(11)
O1-Cd2-O3 ⁱ	133.16(10)	N3-Cd2-N2	71.10(12)	N3-Cd2-O2	84.49(10)
O4 ⁱ -Cd2-O3 ⁱ	52.47(10)	N2-Cd2-O3 ⁱ	93.59(13)		
2					
Cd1-O4 ⁱ	0.221 1(3)	Cd1-O10	0.233 3(3)	Cd1-O2	0.237 0(3)
Cd1-O1	0.241 8(3)	Cd1-O11	0.233 1(3)	Cd1-N2	0.233 4(3)
O4 ⁱ -Cd1-O11	90.90(12)	O11-Cd1-N2	92.14(11)	O10-Cd1-O2	85.65(13)
O10-Cd1-O1	86.02(13)	O4 ⁱ -Cd1-O10	88.88(14)	O10-Cd1-N2	88.58(14)
N2-Cd1-O2	89.73(10)	N2-Cd1-O1	144.27(10)	O11-Cd1-O10	179.24(12)
O4 ⁱ -Cd1-O2	144.30(11)	O4 ⁱ -Cd1-O1	89.79(10)	O2-Cd1-O1	54.66(9)
O4 ⁱ -Cd1-N2	125.42(11)	O11-Cd1-O2	94.11(12)	O11-Cd1-O1	93.26(11)
3					
Cd1-N1	0.225 7(3)	Cd1-O4 ⁱ	0.227 4(2)	Cd1-O1 ⁱⁱ	0.249 4(2)
Cd1-O3 ⁱ	0.250 8(2)	Cd1-O1	0.225 8(2)	Cd1-O10	0.230 6(3)
N1-Cd1-O1	118.72(9)	O1-Cd1-O10	100.49(9)	O4 ⁱ -Cd1-O1 ⁱⁱ	82.29(9)
O4 ⁱ -Cd1-O3 ⁱ	54.35(8)	N1-Cd1-O4 ⁱ	144.32(9)	O4 ⁱ -Cd1-O10	92.95(10)
O10-Cd1-O1 ⁱⁱ	175.23(7)	O10-Cd1-O3 ⁱ	82.26(9)	O1-Cd1-O4 ⁱ	90.91(8)
N1-Cd1-O1 ⁱⁱ	83.87(9)	N1-Cd1-O3 ⁱ	94.44(9)	O1 ⁱⁱ -Cd1-O3 ⁱ	94.68(8)
N1-Cd1-O10	99.97(10)	O1-Cd1-O1 ⁱⁱ	79.92(8)	O1-Cd1-O3 ⁱ	145.25(8)
4					
Cd1-N1	0.224 9(2)	Cd1-O4 ⁱⁱ	0.228 2(2)	Cd1-O1	0.249 8(2)
Cd1-O3 ⁱⁱ	0.250 4(2)	Cd1-O1 ⁱ	0.225 5(2)	Cd1-O10	0.230 8(2)
N1-Cd1-O1 ⁱ	118.45(7)	O1 ⁱ -Cd1-O10	99.01(7)	O4 ⁱⁱ -Cd1-O1	82.76(7)
O4 ⁱⁱ -Cd1-O3 ⁱⁱ	54.39(6)	N1-Cd1-O4 ⁱⁱ	144.34(7)	O4 ⁱⁱ -Cd1-O10	91.70(8)
O10-Cd1-O1	174.28(6)	O10-Cd1-O3 ⁱⁱ	81.96(7)	O1 ⁱ -Cd1-O4 ⁱⁱ	91.33(6)
N1-Cd1-O1	83.80(7)	N1-Cd1-O3 ⁱⁱ	94.57(7)	O1-Cd1-O3 ⁱⁱ	95.87(7)
N1-Cd1-O10	101.61(8)	O1 ⁱ -Cd1-O1	79.78(6)	O1 ⁱ -Cd1-O3 ⁱⁱ	145.66(6)

Symmetry codes: ⁱ 1+x, y, z for **1**, **2**; ⁱ 1+x, 1+y, z; ⁱⁱ 1-x, 2-y, -z for **3**; ⁱ 2-x, 2-y, -z; ⁱⁱ 1-x, 1-y, -z for **4**.

2 结果与讨论

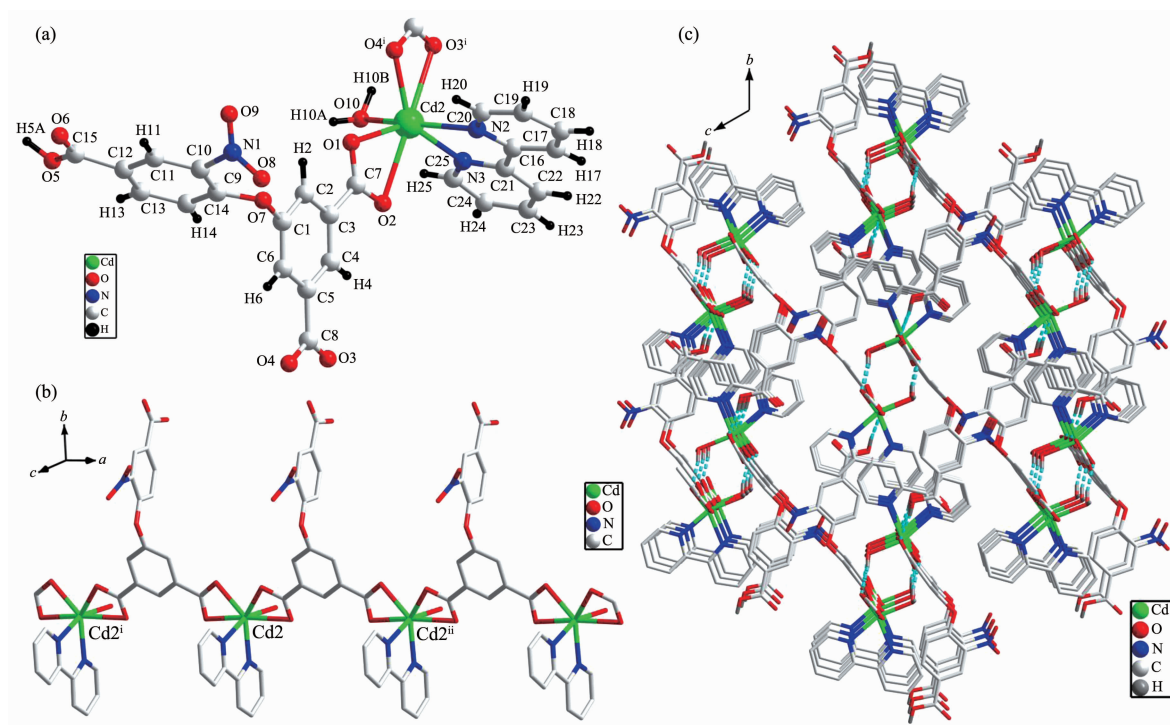
2.1 晶体结构分析

2.1.1 [Cd(Hncoi)(2,2'-bpy)(H₂O)]_n (**1**)的晶体结构

配合物 **1** 结晶于三斜晶系的 $P\bar{1}$ 空间群, X 射线单晶衍射数据表明, 它的不对称单元中包含有一个晶体学独立的 Cd(II)离子, 1 个部分脱质子的 Hncoi²⁻配体, 1 个 2,2'-bpy 配体和 1 个配位水分子。如图 1a 所示, 配合物 **1** 中的 Cd(II)离子采取扭曲的五角双锥配位构型, 该构型由来自 2 个不同 Hncoi²⁻配体螯合配位的羧基上的 4 个氧原子, 2 个

来自螯合配位的 2,2'-bpy 的吡啶氮原子和 1 个配位水分子构成。其中 Cd-N 键长在 0.230 1~0.234 9 nm 范围, 而 Cd-O 键长在 0.229 1~0.263 7 nm 之间。配体 Hncoi²⁻通过 $\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^2$ 的配位模式连接 2 个不同的 Cd²⁺离子。

如图 1b 所示, 配体 Hncoi²⁻通过间苯二甲酸基团上的羧基的螯合配位, 连接 2 个相邻的 Cd(II)离子, 形成一条金属-有机链状聚合物结构。配体 Hncoi²⁻上的 2-硝基-4-苯甲酸基团上的羧基并没有脱质子, 排布在一维链的一侧, 而螯合配位的 2,2'-联吡啶排布在链的另一侧(图 1b)。链与链之间又通



Blue dash lines represent the hydrogen bonds; Symmetry codes: $^i 1+x, y, z$ in (a); $^i 1+x, y, z$; $^ii x-1, y, z$ in (b)

图 1 (a) 配合物 **1** 的不对称单元; (b) 配合物 **1** 中的一维链结构; (c) 沿 a 轴方向观察的配合物 **1** 的通过氢键作用连接起来的三维超分子结构

Fig.1 (a) Asymmetric unit of **1**; (b) 1D chain-like structure of **1**; (c) 3D supramolecular framework of **1** constructed by hydrogen bonds viewed from a axis

过未配位的羧基氧原子和另一配体的配位羧基氧原子 ($O5 \cdots O2^i$ 0.261 1 nm, Symmetry codes: $^i x, 1+y, z$) 以及配位水与配位羧基氧原子之间的氢键作用 ($O10 \cdots O4^{ii}$ 0.268 9 nm, Symmetry codes: $^{ii} -x, y, 1-z$) 连接起来, 成为一个三维超分子结构(图 1c)。

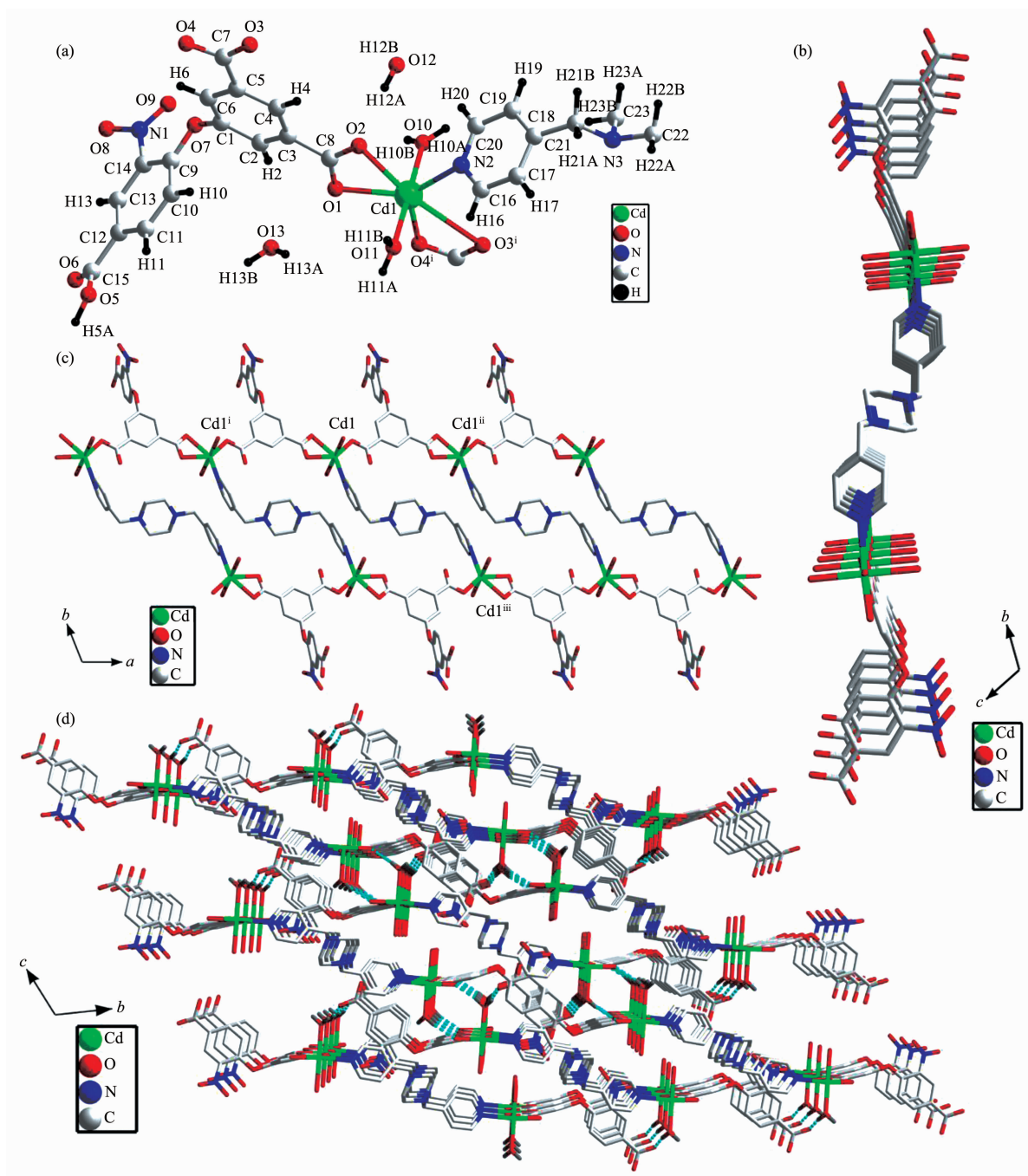
2.1.2 $\{[Cd_2(Hnpoi)_2(bppy)(H_2O)_4] \cdot 3H_2O\}_n$ (**2**) 的晶体结构

配合物 **2** 结晶于三斜晶系的 $P\bar{1}$ 空间群, X 射线单晶衍射数据表明, 它的不对称单元中包含有 1 个晶体学独立的 Cd(II) 离子, 1 个部分脱质子的 Hnpoi²⁻ 配体, 半个 bppy 配体, 2 个配位水与 2 个晶格水分子。其中 1 个晶格水分子处于对称面上, 占有率为 50%。如图 2a 所示, 配合物 **2** 中的 Cd(II) 离子采取扭曲的八面体配位构型, 该构型由 1 个 Hnpoi²⁻ 配体螯合配位的羧基上的 2 个氧原子, 1 个来自于另外一个 Hnpoi²⁻ 配体单齿配位的羧基氧原子, 1 个来自 bppy 的吡啶氮原子和 2 个配位水分子构成。其中 Cd-N 键长为 0.233 4 nm, 而 Cd-O 键长在 0.220 9 ~ 0.241 8 nm 之间。配体 Hnpoi²⁻ 通过 $\mu-\kappa^1:\kappa^2$ 的配位模式连接 2 个不同的 Cd(II) 离子。

如图 2b, c 所示, 在配合物 **2** 中, Cd(II) 离子之间首先通过配体 Hnpoi²⁻ 上的间苯二甲酸基团, 沿着 a 轴的方向, 连接成一个一维链状结构。然后两条相邻的一维链之间又通过配体 bppy 相连, 成为一个一维的双链结构。相邻的一维双链之间又通过配位水和羧基之间的氢键作用力 ($O11 \cdots O1^i$ 0.281 5 nm, $O11 \cdots O6^{ii}$ 0.271 7 nm, Symmetry codes: $^i 1-x, -y, -z$, $^{ii} x, y-1, z$) 连成一个三维的超分子结构(图 2d)。

2.1.3 $\{[Cd_2(Hnpoi)_2(azpy)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (**3**) 和 $\{[Cd_2(Hnpoi)_2(dpe)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (**4**) 的晶体结构

配合物 **3** 和配合物 **4** 都结晶于三斜晶系的 $P\bar{1}$ 空间群, 通过 X 射线单晶衍射分析表明, 2 个配合物的结构十分相似, 仅仅是更变了含氮类桥联配体的种类, 属于异质同晶, 所以我们在这里选取配合物 **3** 为代表, 对其结构进行描述。如图 3a 所示, 配合物 **3** 的不对称单元中包含有 1 个晶体学独立的 Cd(II) 离子, 1 个部分脱质子的 Hnpoi²⁻ 配体, 1 个 azpy 配体和 1 个配位水分子。配合物中 Cd(II) 离子采取扭曲的八面体配位构型, 由 1 个 Hnpoi²⁻ 配体上螯合配位的羧基上的 2 个氧原子, 2 个来自另外 2 个不同



Blue dash lines represent the hydrogen bonds; Symmetry codes: ⁱ 1+x, y, z in (a); ⁱ 1+x, y, z; ⁱⁱ x-1, y, z; ⁱⁱⁱ 2-x, -y-1, 1-z in (c)

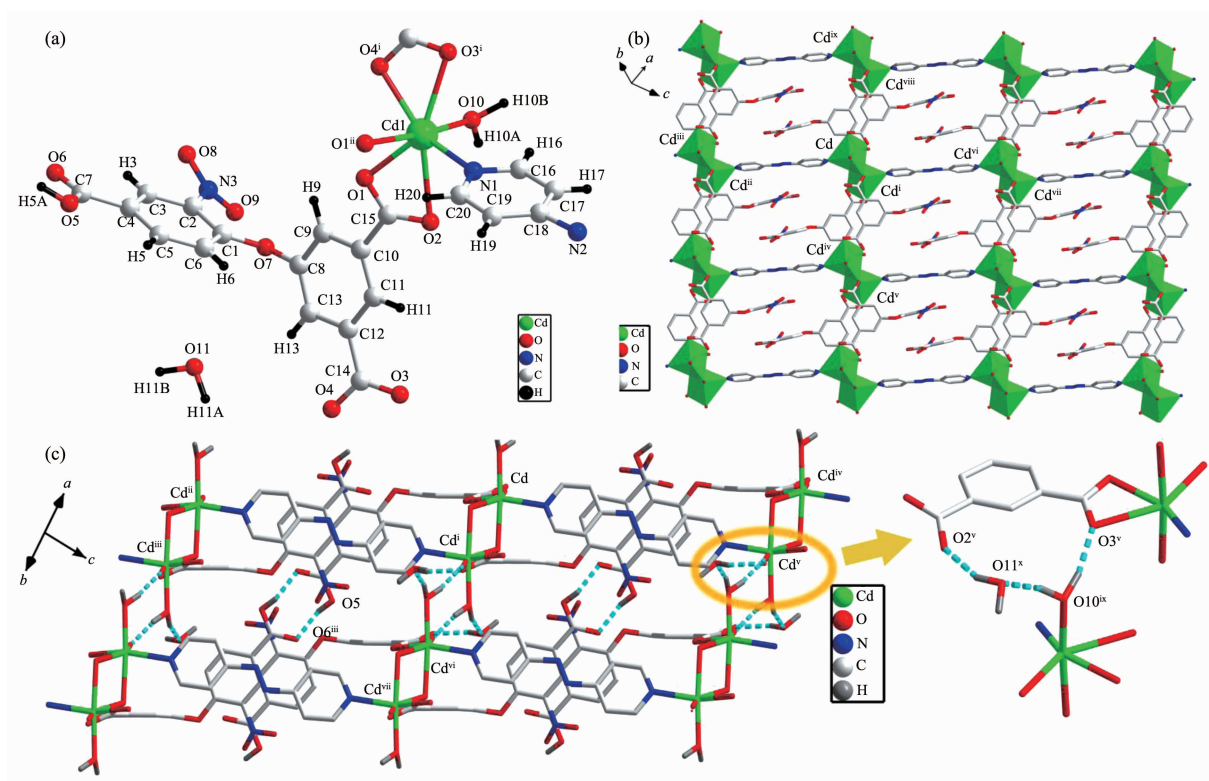
图 2 (a) 配合物 **2** 的不对称单元; (b), (c) 分别从 *a* 轴方向和 *c* 轴方向观察的配合物 **2** 中的一维双链结构;

(d) 沿 *a* 轴方向观察的配合物 **2** 中通过氢键作用连接起来的三维超分子结构

Fig.2 (a) Asymmetric unit of **2**; (b), (c) 1D double chain of **2** viewed along *a* and *c* axis, respectively; (d) 3D supramolecular framework of **2** constructed by hydrogen bonds viewed from crystallographic *a* axis

Hncoi²⁻配体上螯合配位的羧基上单原子桥配位的氧原子, 1个来自 azpy 的吡啶氮原子和 1个配位水分子构成。其中 Cd-N 键长为 0.225 8 nm, 而 Cd-O 键长在 0.225 9~0.250 8 nm 之间。配体 Hncoi²⁻通过 $\mu_3\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{:}\kappa^2$ 的配位模式连接 3 个不同的 Cd²⁺离子。

在配合物 **3** 中, Cd(II)离子首先通过单原子桥配位的羧基连接成一个双核的 [Cd₂(COO)₄] 次级构筑单元(SBU)。如图 3b 所示, 双核 Cd(II)的 SBUs 之间通过 Hncoi²⁻配体上的间苯二甲酸基团和 azpy 配体连接成一个(4,4)连接的二维网格。而在该配合物中配位



Blue dashed lines represent the hydrogen bonds; the picture inserted in the right of (c) represent the enlarged view of yellow circle in (c); Symmetry codes: ⁱ 1+x, 1+y, z; ⁱⁱ 1-x, 2-y, -z in (a); ⁱ 1-x, 2-y, -z; ⁱⁱ 1+x, y, 1+z; ⁱⁱⁱ 2-x, 2-y, 1-z; ^{iv} 2-x, 3-y, -z; ^v 1+x, 1+y, z; ^{vi} -x, 2-y, -z-1; ^{vii} x-1, y, z-1; ^{viii} x-1, y-1, z; ^{ix} -x, 1-y, z in (b); ⁱ 1-x, 2-y, -z; ⁱⁱ 1+x, y, 1+z; ⁱⁱⁱ 2-x, 2-y, 1-z; ^{iv} x-1, y, z-1; ^v -x, 2-y, -z-1; ^{vi} x, y-1, z; ^{vii} 1-x, 1-y, -z; ^{viii} 2-x, 1-y, 1-z; ^{ix} x, y, z-1; ^x x, 1+y, z-1 in (c)

图3 (a) 配合物 **3** 的不对称单元; (b) 配合物 **3** 中由双核 Cd(II)簇通过配体 Hncpoi²⁻和 azpy 连接而成的(4, 4)格子的二维层状结构; (c) 沿[110]方向观察的配合物 **3** 的通过氢键连成的三维超分子结构

Fig.3 (a) Asymmetric unit of **3**; (b) 2D (4,4) grid layered structure of **2**; (c) 3D supramolecular framework of **3** constructed by hydrogen bonds view along [110] direction

水分子,游离水分子,以及羧酸之间存在着大量氢键作用力($O10 \cdots O3^i$ 0.275 4 nm, $O10 \cdots O11^{ii}$ 0.276 5 nm, $O11 \cdots O2^{iii}$ 0.278 6 nm, $O5 \cdots O6^{iv}$ 0.262 7 nm, Symmetry codes: ⁱ -x, 2-y, -z; ⁱⁱ x, 1+y, z; ⁱⁱⁱ -x, 1-y, -z; ^{iv} 2-x, 1-y, 1-z)。而相邻的二维层状结构之间,正是通过这些氢键作用力连接成一个三维超分子结构(图 3c)。

2.1.4 辅助配体对配合物晶体结构的影响

在配合物 **1~4** 的晶体结构中,我们可以发现多羧酸配体 H₃ncpoi 全部都是部分脱质子形成 Hncpoi²⁻离子,配体结构中的 2-硝基-4-羧基苯氧基上的羧基并未脱质子,因此不参与配位。这可能是因为硝基是一个强的吸电子基团,受其影响,2-硝基-4-羧基苯氧基的羧基上电子云密度较低,从而减弱了该羧基的配位能力。在此,我们可以将配体 H₃ncpoi 简化为一个间苯二甲酸基团,在这 4 个配合物中,该配体起到的是同一种作用:桥联作用(**1** 和 **2** 中桥联

2 个相邻的单原子 Cd(II)中心,而在 **3** 和 **4** 中桥联 2 个相邻的双核 Cd(II)SBU),将金属离子中心连接成一条一维 Cd-间苯二羧酸链状结构。因此,配合物 **1~4** 从 1D 单链到 1D 双链,再到 2D(4,4)层状结构的多样性,主要是受到辅助配体的影响。在本文中,我们有选择性的采用了 3 类配体:螯合型的配体(2,2'-bpy),柔性桥联作用的配体(bpy),以及刚性桥联作用的配体(azpy, dpe)。从 **1** 的结构中,我们可以看到螯合型的 2,2'-bpy 可以视为一个端基配体,它基本不具备桥联能力,并且由于其占据了 Cd 离子的 2 个配位点,且分子体积较大,限制了 Cd-间苯二羧酸链通过主配体 H₃ncpoi 向多维方向的扩展,因此,形成了一个 1D 单链结构。对于刚性的桥联配体 azpy 和 dpe 来说,它们可以同时与相邻的 2 条 Cd-间苯二羧酸链上的 Cd²⁺离子配位形成 2D(4,4)格子层状结构,而 2-硝基-4-羧基苯氧基恰好能够填充在(4,4)

格子的空隙之中(图 3b)。与此形成对比的是,柔性的桥联配体 bpyp 虽然也起到了桥联作用,将相邻的两条链连接起来,但是由于配体柔性较大,在晶体结构中呈现为 Z 字构型,使两条链之间的空隙变得很狭窄(图 2c)。所以在此结构中 2-硝基-4-羧基苯氧基团无法被容纳在 1D 双链的内部,而只能排在双

链的两侧,从而阻碍了 1D 双链向更高维度结构的扩展。

2.2 X 射线粉末衍射

配合物 1~4 的粉末衍射图见于图 4,对比单晶衍射数据的拟合结果与实验测试结果,吻合得很好,说明合成的配合物 1~4 为纯相。

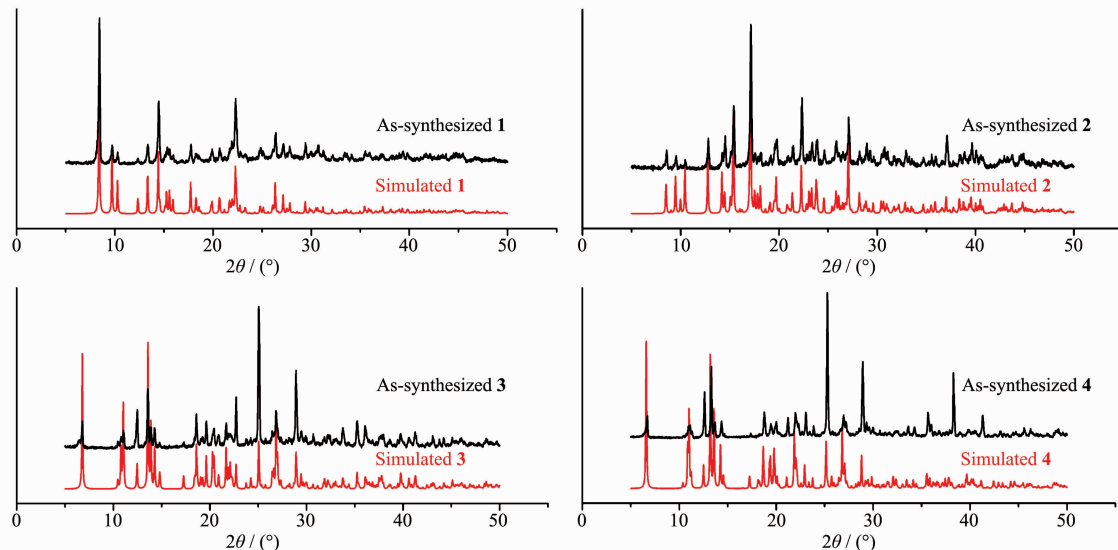


图 4 配合物 1~4 的 X 射线粉末衍射图

Fig.4 PXRD patterns of complexes 1~4

2.3 热重分析

配合物 1~4 在 N_2 气氛下的热重分解过程如图 5 所示。配合物 1 在 30~165 $^{\circ}C$ 之间失重 2.97%, 对应于失去 1 个配位水分子 (理论值 2.85%), 继续加热, 到 200 $^{\circ}C$ 左右开始失去配位的 2,2'-联吡啶配体, 伴随着 2,2'-联吡啶的失去, 骨架开始逐渐坍塌。配合物 2 在 30~100 $^{\circ}C$ 之间失重 4.06%, 对应于失去 1.5 个晶格水分子 (理论值 4.12%), 继续加热, 到 160 $^{\circ}C$ 左右又失重 5.38% 对应于失去 2 个配位水分子 (理

论为 5.50%), 继续加热到 260 $^{\circ}C$ 左右, 骨架开始迅速坍塌。配合物 3 在 30~166 $^{\circ}C$ 之间失重 5.98%, 对应于失去 1 个配位水分子和 1 个晶格水分子 (理论值 6.15%), 继续加热到 340 $^{\circ}C$, 骨架开始迅速坍塌。而配合物 4 在 160 $^{\circ}C$ 左右失重 6.14%, 对应于失去 1 个配位水分子和 1 个晶格水分子 (理论值 6.16%), 骨架在 320 $^{\circ}C$ 左右开始逐渐坍塌。

2.4 荧光光谱

2.4.1 配合物的荧光光谱

在研究配合物 1~4 的结构的同时, 也对常温下其固体的发光性能进行了测试。为研究发光机理, 同时测试了配体 H_3ncpoi , bpyp, 2,2'-bpy, azpy 和 dpe 的常温固体荧光发射谱, 与配合物的发射光谱列于图 6。自由配体 H_3ncpoi 的发光在蓝光区, 最大发射波长为 448 nm ($\lambda_{ex}=360$ nm)。配合物 2 在 420 nm 光的激发下, 在 450~650 nm 之间表现出 1 个宽峰发射, 最大发射峰位于 534 nm。相比与配体 H_3ncpoi 与 bpyp ($\lambda_{ex}=360$ nm, $\lambda_{em}=441$ nm) 发生了十分明显的红移, 这可能是由于在配合物中发生了从配体 (H_3ncpoi 或 bpyp) 到金属 Cd(II) 中心的电荷跃迁 (LMCT)^[20-21]。配合物 1、3 和 4 表现出了相似的荧光发射, 都是用波

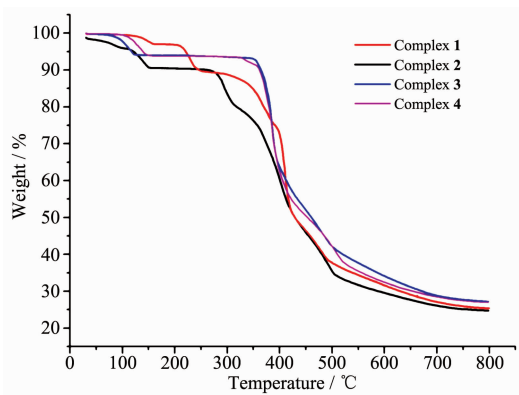


图 5 配合物 1~4 的热重曲线

Fig.5 TGA curves for complexes 1~4

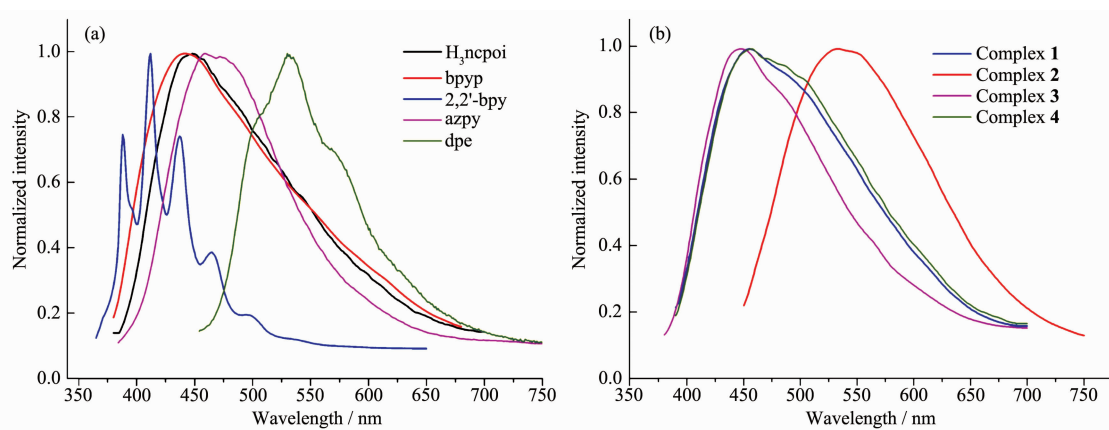


图6 所用配体 (a)以及配合物 1~4 (b)的常温固体荧光发射光谱

Fig.6 Emission spectra of the ligands (a) used in this work and complexes 1~4 (b) in the solid state at room temperature

长为 360 nm 的光来激发,并分别在 455、445 与 455 nm 表现出最大发射峰,并在 475~520 nm 存在着 1 个稍弱的肩峰。这 3 个配合物的最大发射峰的波长位置和配体 H_3ncpoi 十分相似,只是有微小的红移,所以这些发射峰可以归因于金属干扰下的配体自身的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电荷跃迁。

2.4.2 辅助配体对配合物荧光性能的影响

从图 6 中还可以发现配合物 1、3 和 4 的荧光发射峰虽然有着相似的峰形,但是它们的半峰宽有所差异,分别为 145、128 和 159 nm,这可能是与这几个配合物所选用的第二配体有关。第二配体参与配位不仅对配合物的结构会产生直接的影响,并且对其荧光性能也能起到调节的作用。对比配合物 3 和 4 的荧光发射(图 6b),这 2 个配合物为异质同晶,但是它们的发光现象却有所差别,配合物 3 发射光为比较纯粹的蓝光,而配合物 4 的发光却更接近绿光,表现为蓝绿光发射。这可能是因为第二配体也对配合物的荧光作出了贡献,配合物 3 中的 azpy 的发射峰最大值位于 465 nm,而配合物 4 中 dpe 的最大发射峰位于 534 nm,并在 505 和 570 nm 处有 2 个肩峰。所以配合物的发射谱中的肩峰可能是由辅助配体的自身发光所造成的,由于第二配体的发光波长的不同,导致配合物的肩峰位置和强度的不同,最后导致配合物的发射峰的峰形与半峰宽的差别。

3 结 论

本文通过溶剂热法,将 5-(2-硝基-4-羧基苯氧基)-间苯二甲酸(H_3ncpoi)与硝酸镉,以及不同的吡啶类辅助配体在水/乙腈混合溶液中进行原位自组装,而得到了 4 个配位聚合物材料。X 射线单晶衍射分

析表明,配合物 1 为一维链状结构,配合物 2 为一维双链结构,异质同晶的配合物 3 和 4 表现为 2 维 (4,4) 格子的层状结构。这些一、二维基础结构之间通过氢键作用力,连接成了三维超分子结构。对 1~4 的晶体结构进行深入研究发现,辅助配体的配位方式与空间构型对不同晶体结构的生成具有决定性的作用。此外对配合物 1~4 的粉末衍射,热重,及荧光性能进行了表征,分析结果表明辅助配体的类型不仅与配合物的晶体结构密切相关,还对配合物的荧光性能有着较深的影响。

参考文献:

- [1] Ma L, Falkowski J M, Abney C, et al. *Nat. Chem.*, **2010**,**2**: 838-846
- [2] Lu W, Wei Z, Gu Z Y, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:5561-5593
- [3] Hu T L, Wang H, Li B, et al. *Nat. Commun.*, **2015**,**6**:7328
- [4] Dau P V, Kim M, Cohen S M. *Chem. Sci.*, **2013**,**4**:601-605
- [5] Liu J, Bao T Y, Yang X Y, et al. *Chem. Commun.*, **2017**,**53**: 7804-7807
- [6] Bobbitt N S, Mendonca M L, Howarth A J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**:3357-3385
- [7] Wang L, Han Y, Feng X, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, **307**:361-381
- [8] Singh D, Nagaraja C M. *Cryst. Growth Des.*, **2015**,**15**:3356-3365
- [9] Zhan G, Zhong W, Wei Z, et al. *Dalton Trans.*, **2017**,**46**: 8286-8297
- [10] Zhang J Y, Shi J X, Chen L Y, et al. *CrystEngComm*, **2017**, **19**:1738-1750
- [11] Farha O K, Malliakas C D, Kanatzidis M G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**:950-952

- [12]Seo J, Matsuda R, Sakamoto H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:12792-12800
- [13]Maji T K, Uemura K, Chang H C, et al. *Angew. Chem.*, **2004**,**116**:3331-3334
- [14]Su S, Wang S, Song X, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**:4772-4779
- [15]Liu G Z, Li X L, Xin L Y, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**:5315-5321
- [16]Zhao S N, Su S Q, Song X Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**13**:2756-2765
- [17]WANG Da-Wei(王大伟), WANG Tao(王滔), YAN Long(闫桐), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(8):1443-1449
- [18]LIANG Rui(梁蕊), WANG Yu-Ting(王玉婷), GUO Yong-Kang(郭永康), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(8):1465-1473
- [19]Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [20]Chen X L, Zhang B, Hu H M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**:3706-3712
- [21]Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. *Chem. Eur. J.*, **2006**,**12**:2680-2691