

由 2-(4'-羧基苯基)咪唑-4,5-二羧酸构筑的 过渡金属配位聚合物的合成、结构及性质

鲁 雅¹ 管全银² 张敏芝² 赵国良^{*,1,2}

(¹ 浙江师范大学行知学院, 金华 321004)

(² 浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004)

摘要: 在溶剂热条件下, 由 2-(4'-羧基苯基)咪唑-4,5-二羧酸(H_4L , $C_{12}H_8N_2O_6$), 合成了 4 个配位聚合物 $\{[M(H_3L)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ ($M=Zn$ (**1**), Cd (**2**), Co (**3**)), $[Cd(H_2L)(H_2O)]_n$ (**4**)。用元素分析、红外光谱、热重分析和单晶 X 射线衍射对配合物进行了表征和结构分析。结构分析结果表明: **1~3** 是异质同晶。配体失去 1 个质子以 H_3L^- 的形式通过单齿和 N, O-双齿螯合的配位模式与中心金属离子配位, 构成一个略有变形的八面体结构。对于配合物 **4** 来说, 配体失去 2 个质子以 H_2L^{2-} 的形式分别通过单齿和 N, O-双齿螯合的配位方式与 Cd^{2+} 配位, 中心离子采取扭曲的七配位五角双锥配位模式, 并且通过配体苯环上羧基氧原子的双齿桥联作用连接 2 个中心离子, 形成四元环的双核结构; 同时呈现双节点(3, 6)-连接的二维拓扑网络(4.4.4)(4.4.4.4.4.5.6.6.6.6.6)。测定了产物的固体荧光光谱; 用 EtBr 荧光探针法研究了配体及配合物与 ct-DNA 的相互作用。

关键词: 2-(4'-羧基苯基)咪唑-4,5-二羧酸; 过渡金属配位聚合物; 晶体结构; 荧光光谱; DNA 作用

中图分类号: O614.24¹; O614.24²; O614.81²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)05-0855-10

DOI: 10.11862/CJIC.2019.105

Syntheses, Crystal Structures and Properties of Transition Metal Coordination Polymers Constructed by 2-(4'-Carboxyphenyl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylic Acid

LU Ya¹ GUAN Quan-Yin² ZHANG Min-Zhi² ZHAO Guo-Liang^{*,1,2}

(¹Xingzhi College, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

(²College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: Four transition metal coordination polymers of two series, $\{[M(H_3L)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ ($M=Zn$ (**1**), Cd (**2**), Co (**3**)) and $[Cd(H_2L)(H_2O)]_n$ (**4**), have been synthesized by solvothermal reaction from 2-(4'-carboxyphenyl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylic acid (H_4L , $C_{12}H_8N_2O_6$) and characterized by IR, EA, TG. Single crystal X-ray diffraction shows that **1~3** are heterogeneous. Every ligand loses one proton in the form of H_3L^- , and coordinates with the central metal ion by the coordination mode of monodentate and N, O-double-dentate chelate to form a slightly deformed octahedral structure. In complex **4**, every ligand loses two protons in the form of H_2L^{2-} , which coordinates with the central metal ion by the coordination mode of monodentate and N,O-double-dentate chelation. The central ion adopts a twisted seven-coordinate pentagonal double-cone coordination mode, and the two central ions are connected by the double-tooth bridging of the carboxyl oxygen atom on the ligand benzene ring to form a dinuclear structure of a four-membered ring, meanwhile they exhibit 2D structures with two-node (3,6)-connected frameworks with (4.4.4)(4.4.4.4.4.5.6.6.6.6.6) topology. The fluorescence spectra in the solid state and DNA binding properties of the polymers and ligand were investigated. CCDC: 1882051, **1**; 1882049, **2**; 1882052, **3**; 1882080, **4**.

Keywords: 2-(4'-carboxyphenyl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylic acid; transition metal coordination polymer; crystal structure; fluorescence spectra; DNA binding

收稿日期: 2018-12-06。收修改稿日期: 2019-03-21。

浙江省自然科学基金(No.LY12B01003)资助项目。

*通信联系人。E-mail: sky53@zjnu.cn

0 引言

随着对配位聚合物研究的系统化、深入化,各种结构新颖、性能优异的聚合物被不断地合成出来,并被发现在诸多领域有着诱人的潜在应用,如吸附与分离^[1-5]、化学催化^[6]与电催化^[7]、生物制药^[8-9]、超级电容器^[10]、OLEDs^[11]、非线性光学材料^[12]、荧光材料^[13-14]、磁性材料^[15-17]等。因此,配位聚合物受到广大化学家和材料学家的极大关注和重视。

然而,在构筑配位聚合物时,金属离子的选择通常是有限的,但配体的选择却是无限的。羧酸配体是一类非常重要的有机配体,这不但是因为羧酸类有机配体种类繁多,而且存在多个配位点且配位方式也多种多样。其中刚性芳香羧酸配体尤为突出,例如均苯三甲酸、3,4',5-联苯三羧酸、4,4'-二羧基对三联苯、1,3,5-三(4-羧基苯基)苯、3,3',5,5'-四羧基对三联苯等,这些配体往往容易形成结构对称又美观的配合物,因而成为科学工作者广泛研究的对象^[18-23]。

咪唑-4,5-二羧酸具有 N、O 两种配位原子和多个配位点,而且还可以通过调节 pH 值形成不同形式的阴离子,从而使其具有极强的配位能力和多种配位模式。在对咪唑-4,5-二羧酸配合物进行广泛研究之际,对咪唑-4,5-二羧酸进行化学修饰则更为关注。通过修饰,不仅保留了咪唑-4,5-二羧酸原有的多配位点,而且还由于取代基的引入,对相邻的羧基在空间构型上产生了一定的影响,提高了出现一些新的配位模式的几率,进而得到了一系列结构更为新颖,性能更为优良的配合物。

我们以具有刚性芳香羧基的 2-(4'-羧基苯基)咪唑-4,5-二羧酸(H₄L)为配体,合成了 4 个相应的钴、锌、镉配位聚合物并进行了有关表征和晶体结构分析;测定了室温下化合物的荧光光谱及与 DNA 的相互作用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氧化锌和氢氧化镉自制,配体按文献^[24]自制,氯化钴及溶剂等其余试剂均为分析纯且直接使用。产物中碳、氢、氮含量用德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪测定,金属含量用 EDTA 配位滴定法测定。其他仪器包括瑞士 Bruker 公司 AV 400 MHz 核磁共振波谱仪,美国 Nicolet 公司 NEXUS 670 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, KBr 压片,测定

范围为 400~4 000 cm⁻¹),德国 Bruker 公司 APEX II CCD 单晶衍射仪,瑞士 METTLER-TOLEDO 公司 TGA/SDTA 851° 型热分析仪,英国 Edinburgh 公司的 FLSP 920 多功能型稳态/瞬态荧光光谱仪。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物{[M(H₃L)₂]·2H₂O}_n (M=Zn (1), Cd (2), Co (3))的合成

配合物 1 的合成:称取 0.029 8 g (0.3 mmol) Zn(OH)₂, 0.055 2 g (0.2 mmol) H₄L 放入 20 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,再加入 15 mL 去离子水,密封,在 120 °C 下反应 3 d,程序控温冷却至室温。过滤、洗涤、干燥,得到适合 X 射线单晶衍射实验的无色块状晶体 1,产率 38%(基于 Zn(OH)₂)。元素分析按 C₂₄H₁₈N₄O₁₄Zn 计算值(%):C 44.19, H 2.76, N 8.59, Zn 10.03;实测值(%):C 44.16, H 2.72, N 8.62, Zn 9.92。IR (KBr, cm⁻¹):3 414, 1 681, 1 585, 1 537, 1 446, 1 390, 1 296, 1 122, 979, 870, 725, 634, 555。

配合物 2 的合成:称取 0.043 8 g (0.3 mmol) Cd(OH)₂, 0.027 6 g (0.1 mmol) H₄L 放入 20 mL 的聚四氟乙烯不锈钢反应釜中,加入 10 mL 水/乙醇(4:1, V/V)混合溶剂,再用 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节 pH 值为 6~7 后密封,在 150 °C 下反应 3 d,程序控温冷却至室温。过滤、洗涤、干燥,得到适合 X 射线单晶衍射实验的黄色块状晶体 2,产率 42%(基于 Cd(OH)₂)。元素分析按 C₂₄H₁₈N₄O₁₄Cd 计算值(%):C 41.21, H 2.58, N 8.01, Cd 16.08;实测值(%):C 41.18, H 2.61, N 8.03, Cd 16.23。IR(KBr, cm⁻¹):3 415, 1 681, 1 587, 1 541, 1 473, 1 409, 1 294, 1 123, 1 041, 870, 740, 711, 634, 555。

配合物 3 的合成:用 CoCl₂·6H₂O(0.071 g, 0.3 mmol)代替 Zn(OH)₂,其他条件不变,采用配合物 1 的合成方法,得到适合 X 射线单晶衍射的棕色块状晶体 3,产率 37%(基于 CoCl₂·6H₂O)。元素分析按 C₂₄H₁₈N₄O₁₄Co 计算值(%):C 44.63, H 2.79, N 8.68, Co 9.13;实测值(%):C 44.60, H 2.77, N 8.71, Co 9.25。IR(KBr, cm⁻¹):3 430, 1 679, 1 598, 1 538, 1 471, 1 396, 1 295, 1 120, 979, 869, 728, 635, 565。

1.2.2 配合物[Cd(H₂L)(H₂O)]_n (4)的合成

配合物 4 的合成:称取 0.043 8 g (0.3 mmol) Cd(OH)₂, 0.055 2 g (0.2 mmol) H₄L 放入 20 mL 的聚四氟乙烯不锈钢反应釜中,再加入 15 mL 去离子水,密封,在 120 °C 下反应 3 d,程序控温冷却至室温。过滤、洗涤、干燥,得到适合 X 射线单晶衍射实

验的无色块状晶体 **4**, 产率 43%(基于 $\text{Cd}(\text{OH})_2$)。元素分析按 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7\text{Cd}$ 计算值 (%): C 35.59, H 1.98, N 6.92, Cd 27.78; 实测值(%): C 35.57, H 1.97, N 6.94, Cd 27.95。IR(KBr, cm^{-1}): 3 384, 1 701, 1 653, 1 587, 1 544, 1 485, 1 398, 1 277, 1 121, 978, 857, 794, 732, 663, 625, 568。

1.3 晶体结构测定及解析

将大小适宜的配合物单晶安装在 Bruker APEX II CCD 单晶 X 射线衍射仪上, 使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 以 ω 扫描方式在设定的 2θ 角度范围内收集衍射数据。衍射数

据用程序 SADABS^[25]进行经验吸收校正; 晶体结构用 SHELXS-97^[26]程序由直接法解出, 对所有非氢原子坐标及其各向异性温度因子用 SHELXL-97 程序^[27]进行全矩阵最小二乘法修正至收敛。水上的氢原子通过差值 Fourier 合成得到, 其余氢原子均为理论加氢。配合物的晶体学数据列于表 1, 配合物 **1** 与 **4** 的主要键长键角数据列于表 2、表 3。配合物 **2~3** 的主要键长键角见补充材料(Supporting Information)表 S1。

CCDC: 1882051, **1**; 1882049, **2**; 1882052, **3**; 1882080, **4**。

表 1 配位聚合物 **1~4** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for coordination polymers **1~4**

Complex	1	2	3	4
Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Zn}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Cd}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Co}$	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7\text{Cd}$
Formula weight	651.79	698.82	645.35	404.60
Temperature / K	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / nm	1.001 02(2)	1.000 03(3)	1.003 14(3)	0.859 26(2)
b / nm	1.376 72(3)	1.434 61(4)	1.369 40(4)	1.683 16(5)
c / nm	1.018 36(3)	1.033 27(2)	1.017 63(3)	0.891 90(2)
β / ($^\circ$)	115.111 0(10)	116.601 0(10)	115.194(2)	100.215 0(10)
V / nm^3	1.270 78(5)	1.325 47(6)	1.264 94(6)	1.269 48(6)
Z	2	2	2	4
D_c / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.703	1.751	1.694	2.117
Absorption coefficient / mm^{-1}	1.051	0.905	0.764	1.761
Crystal size / mm	0.384×0.319×0.117	0.323×0.264×0.188	0.327×0.239×0.121	0.302×0.254×0.122
$F(000)$	664	700	658	792
Reflection collected	11 550	12 150	12 652	19 888
Unique reflection (R_{int})	2 896 (0.037 2)	3 044 (0.040 7)	3 515 (0.065 3)	2 917 (0.020 8)
Observed reflection [$I>2\sigma(I)$]	2 245	2 305	2 065	2 781
θ range / ($^\circ$)	2.25~27.52	2.28~27.53	2.24~29.59	2.41~27.55
R, wR [$I>2\sigma(I)$]	0.033 3, 0.077 4	0.029 4, 0.069 6	0.051 0, 0.099 4	0.018 9, 0.048 8
R, wR (all data)	0.050 4, 0.084 4	0.044 2, 0.075 7	0.105 8, 0.115 4	0.020 1, 0.049 7
Goodness-of-fit (on F^2)	1.048	1.024	1.024	1.105
$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}}$ / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	300, -320	351, -431	359, -537	458, -567

表 2 配位聚合物 **1** 的部分键长(nm)和键角($^\circ$)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) of coordination polymer **1**

Zn(1)-N(2)	0.210 10(16)	Zn(1)-O(1) ⁱⁱ	0.215 33(15)	Zn(1)-O(6)	0.213 03(14)
N(2) ⁱ -Zn(1)-N(2)	180.00(10)	O(6)-Zn(1)-O(1) ⁱⁱ	96.80(6)	N(2) ⁱ -Zn(1)-O(6)	100.61(6)
O(6) ⁱ -Zn(1)-O(1) ⁱⁱ	83.20(6)	N(2)-Zn(1)-O(6)	79.39(6)	N(2) ⁱ -Zn(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	85.92(7)
N(2) ⁱ -Zn(1)-O(6) ⁱ	79.39(6)	N(2)-Zn(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	94.08(7)	N(2)-Zn(1)-O(6) ^j	100.61(6)

续表 2

O(6)-Zn(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	83.20(6)	O(6)-Zn(1)-O(6) ⁱ	180.00(10)	O(6) ⁱ -Zn(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	96.80(6)
N(2) ⁱ -Zn(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	94.08(7)	O(1) ⁱⁱⁱ -Zn(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	180.00(9)	N(2)-Zn(1)-O(1) ⁱⁱ	85.92(7)

Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y, -z$; ⁱⁱ $x, -y+1/2, z+1/2$; ⁱⁱⁱ $-x+1, y-1/2, -z-1/2$.

表 3 配位聚合物 4 的部分键长(nm)和键角(°)

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of coordination polymer 4

Cd(1)-O(3) ⁱ	0.229 37(14)	Cd(1)-N(1)	0.234 83(15)	Cd(1)-O(1W)	0.227 15(15)
Cd(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	0.237 72(15)	Cd(1)-O(2) ⁱⁱ	0.234 27(15)	Cd(1)-O(6)	0.238 97(13)
O(1W)-Cd(1)-O(3) ⁱ	83.53(6)	O(1W)-Cd(1)-O(6)	82.39(6)	O(1W)-Cd(1)-O(2) ⁱⁱ	163.34(6)
O(3) ⁱ -Cd(1)-O(6)	82.22(5)	O(3) ⁱ -Cd(1)-O(2) ⁱⁱ	85.17(7)	O(2) ⁱⁱ -Cd(1)-O(6)	83.99(5)
O(1W)-Cd(1)-N(1)	86.71(5)	N(1)-Cd(1)-O(6)	70.88(5)	O(3) ⁱ -Cd(1)-N(1)	152.37(5)
O(1) ⁱⁱⁱ -Cd(1)-O(6)	160.67(5)	O(1W)-Cd(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	83.92(6)	N(1)-Cd(1)-O(2) ⁱⁱⁱ	84.68(5)
O(3) ⁱ -Cd(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	82.73(5)	O(6)-Cd(1)-O(2) ⁱⁱⁱ	145.92(5)	N(1)-Cd(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	121.87(5)

Symmetry codes: ⁱ $x+1, y, z$; ⁱⁱ $x, y, z-1$; ⁱⁱⁱ $-x+3, -y, -z+1$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

2.1.1 配合物 $[\text{M}(\text{H}_3\text{L})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Zn}$ (1), Cd (2), Co (3)) 的晶体结构

单晶 X 射线衍射分析表明配合物 1~3 为异质同晶,同属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,现以配合物 1 为代表进行结构分析。配合物 1 的分子结构如图 1 所示,其最小不对称单元包括 0.5 个 Zn^{2+} 离子,1 个 H_3L^- 离子和 1 个结晶水分子。中心金属离子为六配位,6 个配位原子分别是来自 4 个 H_3L^- 离子中的 4 个氧原

子 ($\text{O1}^{\text{ii}}, \text{O1}^{\text{iii}}, \text{O6}, \text{O6}^{\text{i}}, d_{\text{Zn-O}}: 0.213\ 03\ (14) \sim 0.215\ 33(15)\ \text{nm}$) 和 2 个氮原子 ($\text{N2}, \text{N2}^{\text{i}}, d_{\text{Zn-N}}=0.210\ 10(16)\ \text{nm}$), 构成一个略有变形的八面体结构,其键长数据与文献^[28-29]报道的相应配合物的较为接近。配体苯环上的 2 个羧基氧原子并未参与配位, H_3L^- 离子分别以单齿和 N, O-双齿螯合的配位模式与中心金属离子配位,在 bc 面上形成一个 4-连接的二维网状结构,从 c 方向看,显示为一维链结构,配体苯环上未参与配位的 2 个羧基氧原子暴露在链的两侧,如图 2 所示。

在配合物 1~3 中,存在大量的分子内与分子间氢键,包括水分子与配体的羧基氧原子和咪唑环上

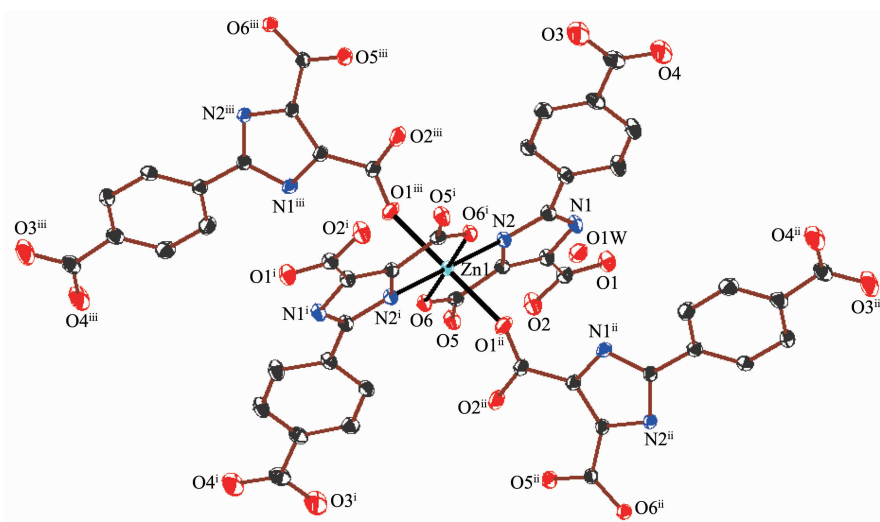
Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y, -z$; ⁱⁱ $x, -y+1/2, z+1/2$; ⁱⁱⁱ $-x+1, y-1/2, -z-1/2$

图 1 配合物 1 的 30% 椭圆率分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex 1 with 30% probability ellipsoids

氮原子之间、配体咪唑环上相邻的 2 个羧基之间以及配体苯环上羧基之间的氢键。这些氢键的相互作用,一方面使得配合物的结构更加稳定,另一方面使得配合物最终形成了三维网络结构,如图 3。配合物 **1** 的氢键信息见表 4, 配合物 **2~3** 的氢键信息见

表 S2。

2.1.2 配合物 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**4**) 的晶体结构

单晶 X 射线衍射分析表明配合物 **4** 属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 分子结构如图 4 所示, 其最小不对称单元中含有 1 个 Cd^{2+} 离子, 1 个 H_2L^{2-} 离子和 1 个

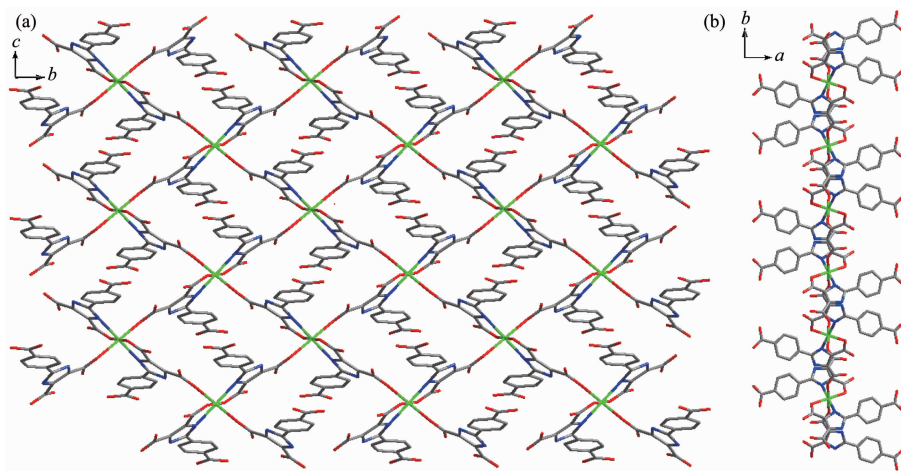


图 2 配合物 **1** 在 bc 面上的二维网状结构 (a) 和一维链图 (b)

Fig.2 Two dimensional framework on bc plane (a) and 1D chain (b) of **1**

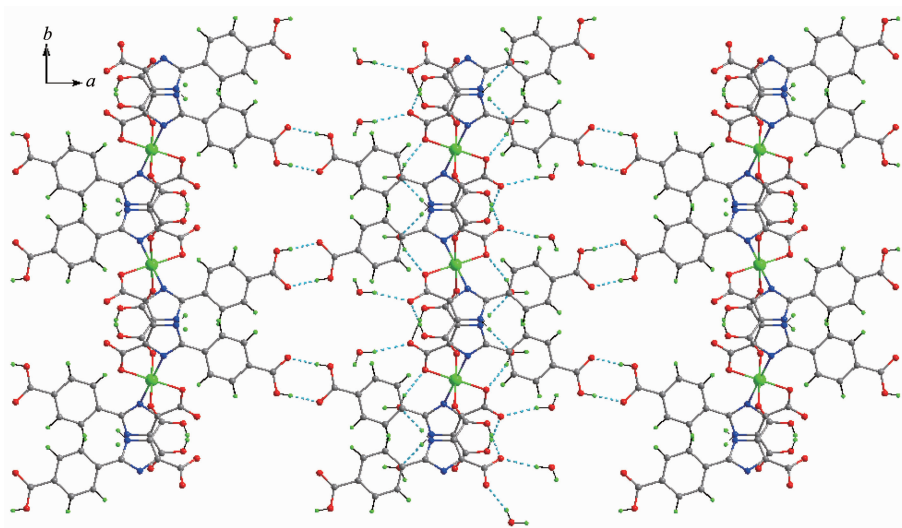


图 3 配合物 **1** 由氢键沿 c 轴方向连成的三维结构

Fig.3 Three dimension framework for **1** viewed along c axis

表 4 配位聚合物 **1** 的氢键参数

Table 4 Hydrogen bond parameters of coordination polymer **1**

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
N(1)-H(1A)···O(1W) ⁱ	0.086	0.197	0.282 2(2)	174.0
O(3)-H(3B)···O(4) ⁱⁱ	0.082	0.179	0.261 0(2)	176.4
O(1W)-H(1WA)···O(5) ⁱⁱⁱ	0.091	0.222	0.308 9(2)	160.4
O(1W)-H(1WB)···O(6) ^{iv}	0.086	0.207	0.290 4(2)	163.4
O(2)-H(2A)···O(5)	0.082	0.167	0.249 0(2)	178.7

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

配位水分子。 Cd^{2+} 离子采取扭曲的七配位的五角双锥配位模式,分别与4个 H_2L^{2-} 离子中的5个氧原子($\text{O1}^{\text{iv}}, \text{O2}^{\text{iv}}, \text{O2}^{\text{ii}}, \text{O3}^{\text{v}}, \text{O6}$, $d_{\text{Cd-O}}=0.227\ 15\ (15)\sim 0.238\ 97\ (13)\ \text{nm}$)和1个氮原子(N2 , $d_{\text{Cd-N}}=0.234\ 83\ (15)\ \text{nm}$),以及1个配位水分子上的氧原子(O1W , $d_{\text{Cd-O}}=0.227\ 15\ (15)\ \text{nm}$)配位,其键长与文献^[29]报道的锰配合物的相应键长接近。每个 H_2L^{2-} 离子分别有3种方式即羧基单

齿、羧基三齿桥连、N,O-双齿螯合的配位方式与中心金属离子配位,并且通过配体苯环上羧基氧原子的双齿桥联作用连接2个 Cd^{2+} 离子,形成四元环的双核结构。这种四元环的双核结构连接了6个配体,同时每个配体又连接了3个四元环的双核结构,拓扑分析表明它是一个双节点(3,6)-连接的二维拓扑网络,如图5所示,拓扑长符号为(4.4.4)

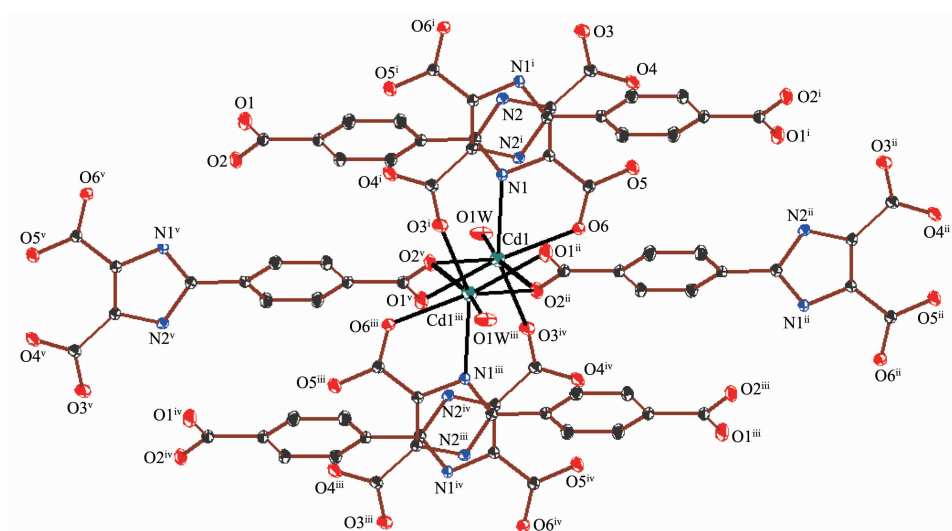


图4 配合物4的椭球率30%分子结构图

Fig.4 Molecular structure of complex 4 with 30% probability ellipsoids

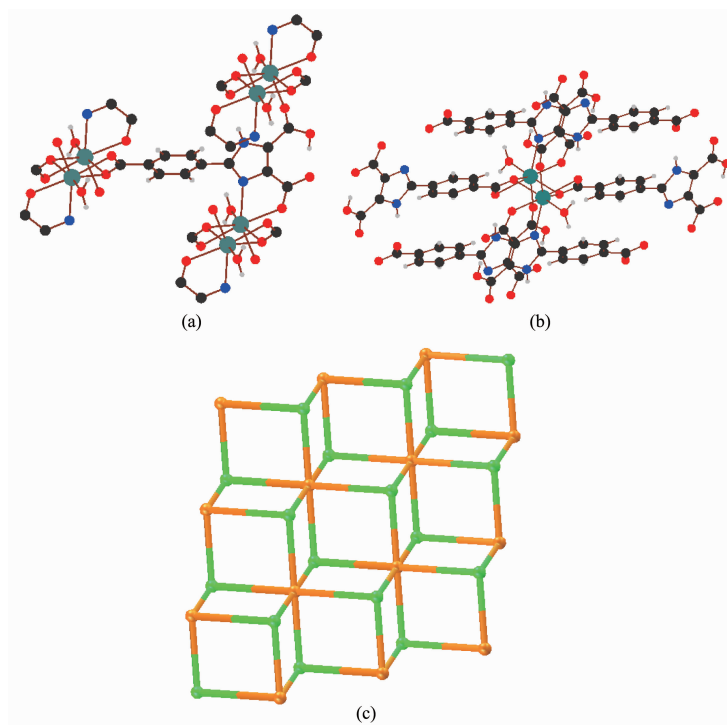


图5 配合物4的3-连接点(a)、6-连接点(b)和二维(3,6)-连接拓扑图(c)

Fig.5 3-connected (a), 6-connected(b) and 2D (3,6)-topological connected(c) for 4

(4.4.4.4.4.5.6.6.6.6.6)。

从 c 方向上看,配位水暴露在一维链的两侧,这些配位水与配体咪唑环上未配位的羧基氧原子之间

存在着丰富的 O-H...O 氢键(表 5),这些氢键使得一维链扩展为最终的三维结构(图 6)。

表 5 配合物 4 的氢键参数

Table 5 Hydrogen bond parameters of complex **4**

D–H⋯A	<i>d</i> (D–H) / nm	<i>d</i> (H⋯A) / nm	<i>d</i> (D⋯A) / nm	∠DHA / (°)
N(2)–H(2A)⋯O(1) ⁱ	0.086	0.203	0.288 4(2)	172.5
O(1W)–H(1WA)⋯O(6) ⁱⁱ	0.087	0.194	0.280 42(19)	172.3
O(1W)–H(1WB)⋯O(4) ⁱⁱⁱ	0.085	0.196	0.279 6(2)	167.9
O(4)–H(4B)⋯O(5)	0.082	0.163	0.244 6(2)	176.6

Symmetry codes: ⁱ $-x+2, -y, -z+1$; ⁱⁱ $x, -y-1/2, z+1/2$; ⁱⁱⁱ $x+1, -y-1/2, z+1/2$.

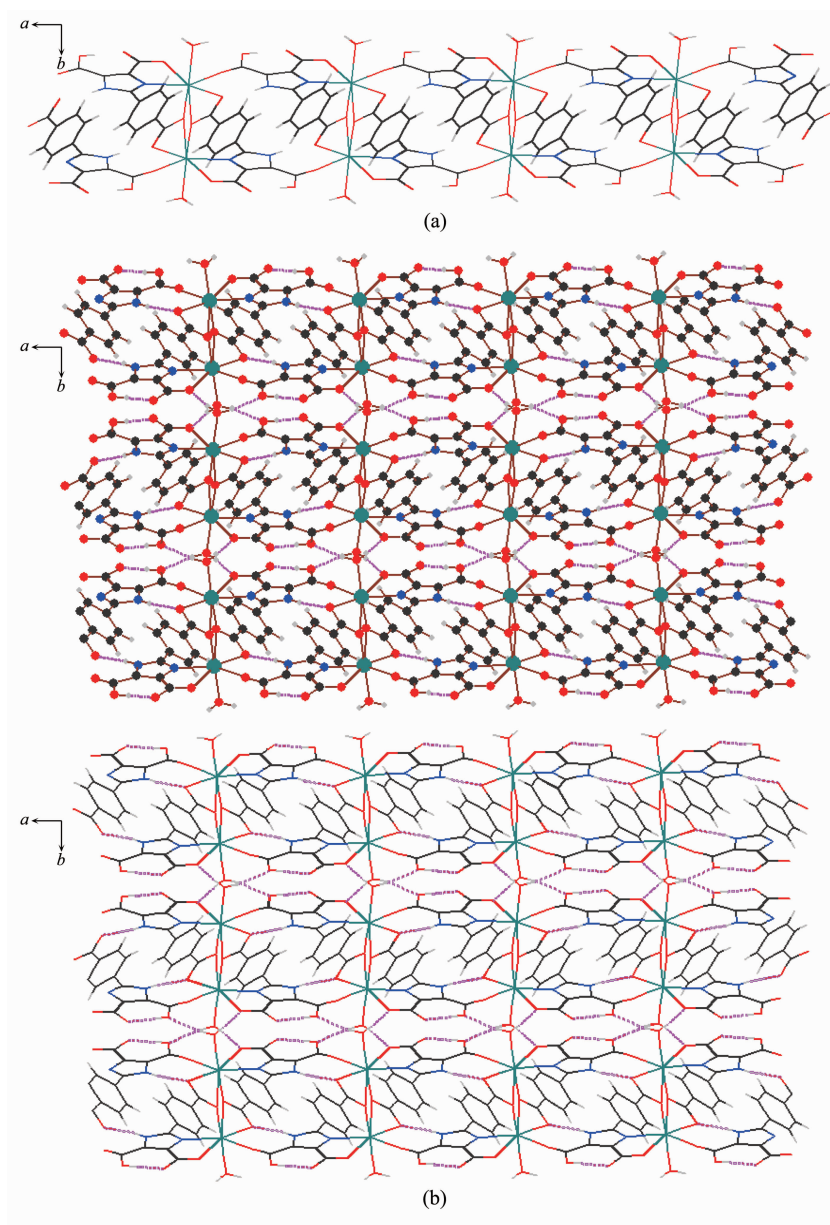


图6 (a) 配合物 **4** 在 c 方向上的一维链; (b) 由氢键沿 c 轴方向连成的三维结构

Fig.6 (a) One dimensional chain of **4** viewed along *c* axis; (b) 3D framework formed by hydrogen bonds viewed along *c* axis

2.2 红外光谱(IR)

配合物 **1**~**3**、**4** 分别具有相似的红外光谱图,在 $3\,430\sim 3\,380\text{ cm}^{-1}$ 范围内均出现了宽的吸收带,这主要归因于分子中配位水和结晶水的 O-H 伸缩振动,表明配合物中有水存在。在 $1\,650\sim 1\,681\text{ cm}^{-1}$ 附近均有较强的尖峰出现,表明有未配位的羧基存在,与配体($1\,716\text{ cm}^{-1}$)相比发生了 $30\sim 50$ 左右波数的红移,这是由于未配位的羧基形成了较强的氢键所致。自由配体中咪唑环上 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 的伸缩振动位于 $1\,618\text{ cm}^{-1}$ 处,在配合物中位移到 $1\,585\sim 1\,598\text{ cm}^{-1}$ 处且与配位羧基的不对称伸缩振动(ν_{as})相重合,导致振动峰变得宽大;羧基的对称伸缩振动(ν_{s})出现在 $1\,384\sim 1\,397\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,274\sim 1\,294\text{ cm}^{-1}$ 处;这说明配体中的羧基氧原子与咪唑环上的氮原子参与了配位^[29]。另外,配合物 **4** 在 663 cm^{-1} 处出现了配位水的振动峰而配

合物 **1**~**3** 则没有^[30]。所有这些与晶体结构分析的结果是一致的。

2.3 热重分析(TG)

配合物的热分解情况相似度较高,现以 **1** 和 **4** 为例来讨论。图 7 为配合物的热重(TG)曲线,从图中可知:配合物 **1** 在 $82\sim 127\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间有一个失重台阶,质量损失为 5.74% ,与失去结晶水的理论值相吻合(理论失重 5.52%);从 $201\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后配体逐渐氧化分解,至 $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右基本分解完全,推断残余物可能是 ZnO ,最终残留量为 12.30% (理论值: 12.48%)。配合物 **4** 的第一个失重台阶出现在 $118\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,失重率 4.59% ,相当于失去 1 个配位水(理论值 4.45%),从 $258\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后配体逐渐氧化分解,至 $428\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右基本分解完全,最终残留量为 31.57% ,与残留物 CdO 的理论值 31.74% 比较接近。

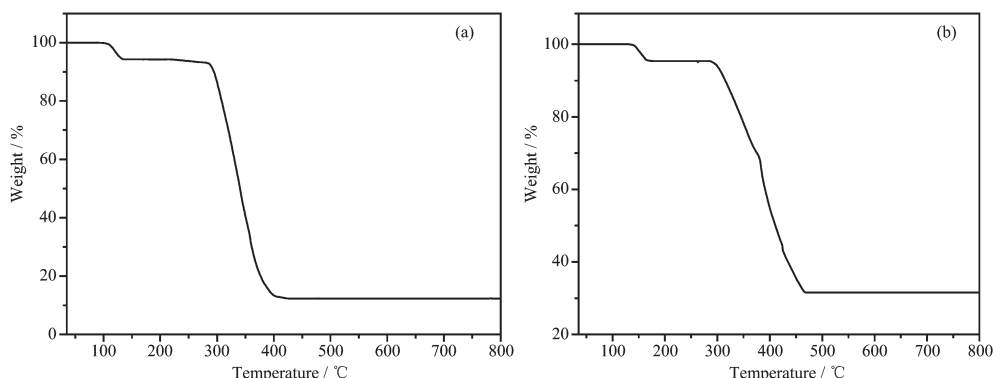


图 7 配合物 **1** (a)和 **4** (b)的热重曲线

Fig.7 TG curves of complexes **1** (a) and **4** (b)

2.4 荧光性质

配合物的发光机理有 3 种:一是金属离子微扰配体发光,二是配体微扰金属离子发光,三是电荷转移跃迁发光^[31]。对于咪唑-4,5-二羧酸类金属配合物来说,一般是金属离子微扰配体发光,但也有少数电

荷转移跃迁发光的例子^[32]。

到目前为止,还未发现有关咪唑-4,5-二羧酸类配体本身具有较强荧光性质的报道,我们自行设计合成的配体 2-(4'-羧基苯基)咪唑-4,5-羧酸在室温下表现出了一定的荧光性能。图 8(a)是配体在室温下

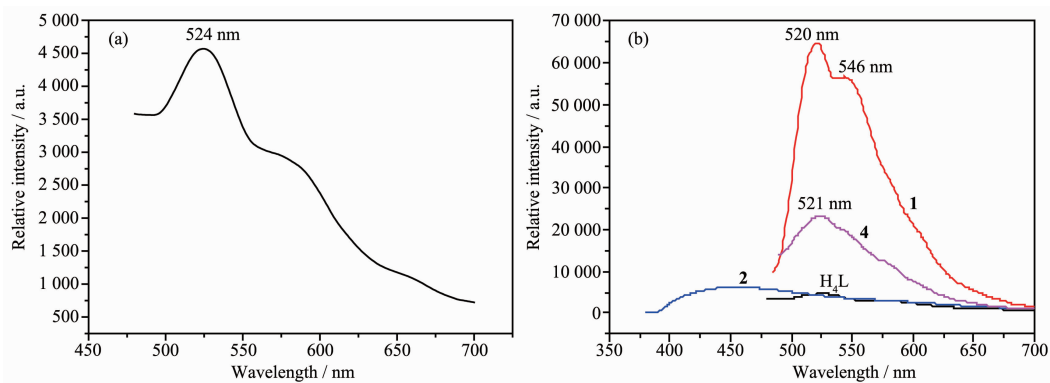


图 8 (a) 配体 H_4L 及(b) 配合物 **1**, **2** 和 **4** 的荧光光谱图

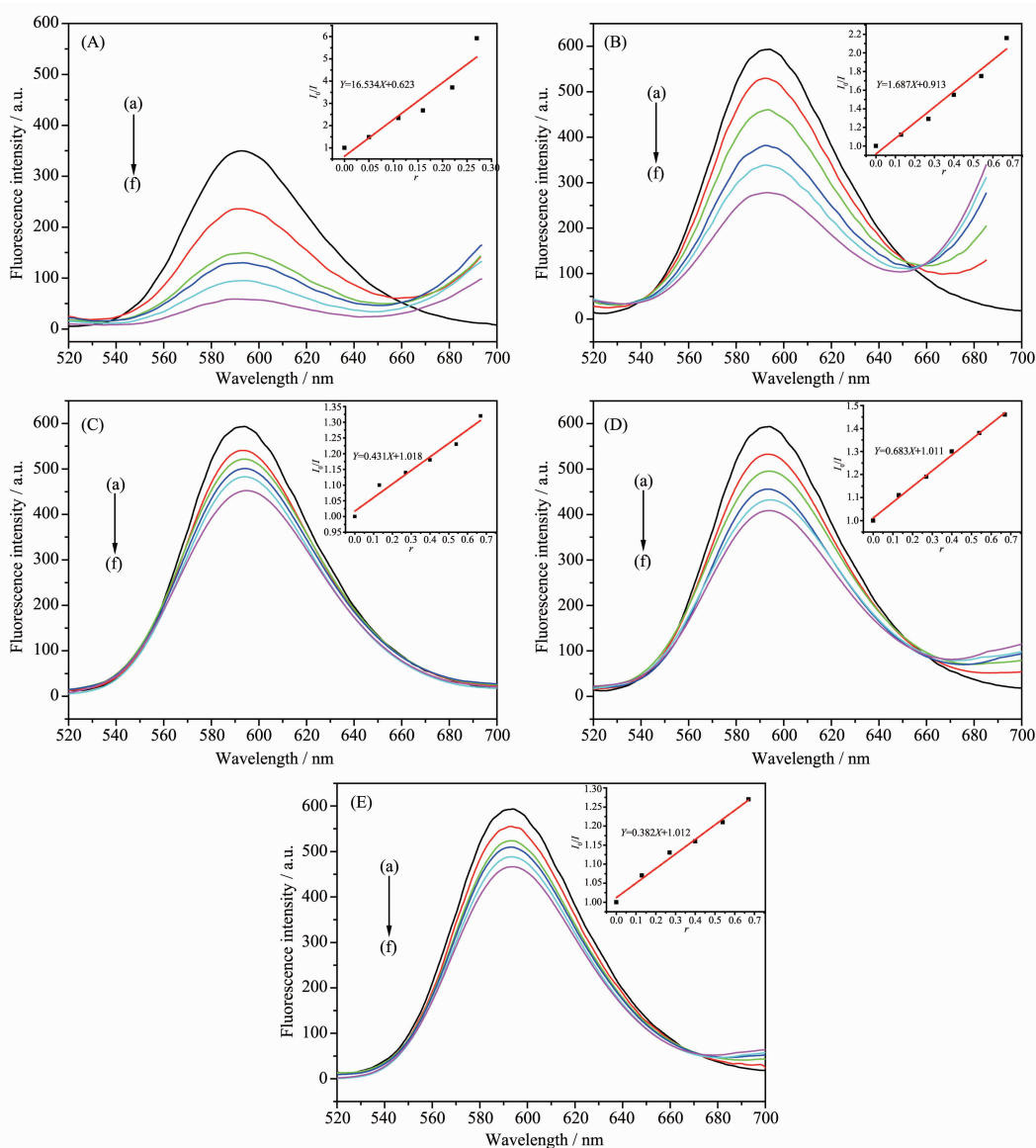
Fig.8 Fluorescence spectra for (a) ligand H_4L and (b) complexes **1**, **2** and **4**

以最大激发波长 467 nm 作为激发光波长的固态荧光发射光谱图,从图中可以看出,配体在 524 nm 出现一个明显的发射峰,表明配体本身能发出一定强度的绿色荧光。图 8(b)是配体与配合物 **1**、**2** 和 **4** 在室温下的固态荧光发射光谱图,激发光波长均为 467 nm。从图中可以看出,配合物 **1** 在 520 nm 处出现了荧光发射峰,相对于配体而言发生了一定程度的蓝移,发绿光,而且强度大大增强;配合物 **2** 在 455 nm 处出现一个荧光发射峰,与配体相比发生了较大程度的蓝移,发蓝色荧光,强度略有增强;配合物 **4** 在 521 nm 处出现了一个荧光发射峰,发绿光,相对于配体而言发生了略微的蓝移,强度则显著增

加;配合物 **3** 在室温下没有检测到荧光。从测试结果来看, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的引入对于配体的荧光有不同程度的增强作用,而 Co^{2+} 离子的引入则对配体的荧光有猝灭作用,这说明标题配合物是金属离子微扰配体发光。

2.4 配体、配合物与 DNA 作用

图 9 是化合物(配体和 4 个配合物)与 DNA 浓度的比值 r 分别为:0,0.05,0.11,0.16,0.22,0.27 的情况下,化合物对 EB-DNA 复合体系的荧光猝灭图。由图可见,在 590 nm 处,EB-DNA 体系能发出强烈的荧光,随着所加的化合物浓度的增加,EB-DNA 复合体系的荧光发生了不同程度的猝灭。根据实验



(A) H_4L , (B) Complex **1**, (C) Complex **2**, (D) Complex **3**, (E) Complex **4**; a~f: $r=c_{\text{compound}}/c_{\text{DNA}}=0, 0.05, 0.11, 0.16, 0.22, 0.27$, respectively

图 9 化合物对 DNA-EB 复合体系的荧光猝灭图

Fig.9 Influence of compounds on fluorescence spectra of EB-DNA system

数据,结合 Stem-Volmer 方程^[33],算出这 5 个化合物与 DNA 作用的猝灭常数 K_{sq} 分别为 16.534, 1.687, 0.431, 0.683, 0.382。其大小定量地反应了化合物与 DNA 插入作用的强弱。通过比较结合常数我们可以看出,配体的插入作用明显强于配体,即配体分子的平面性好于配合物。

3 结 论

以 2-(4'-羧基苯基)咪唑-4,5-二羧酸为配体,合成了 2 个系列 4 种过渡金属配位聚合物,用元素分析、红外光谱、热重分析对配合物进行了表征,通过 X 射线单晶衍射方法测定了配合物的晶体结构。配体与配合物的荧光光谱测定结果表明标题配合物是中心金属离子微扰配体发光, Zn^{2+} 与 Cd^{2+} 对配体的发光有敏化作用,其中锌离子更为突出;而 Co^{2+} 离子则对配体的发光有猝灭作用。根据配体和配合物与 DNA 作用的结合常数大小比较,配体与 DNA 的作用明显强于所有配合物,是因为配体的平面性好于配合物。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Samaddar P, Son Y S, Tsang D C W, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**,**368**:93-114
- [2] Chen B L, Ockwig N W, Millward A R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:4745-4749
- [3] Choi H S, Suh M P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,**48**(37): 6865-6869
- [4] Lan A J, Li K H, Wu H H, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**(15): 7165-7173
- [5] Semerci F, Soyul M S, Keskin S, et al. *Polyhedron*, **2013**,**50**(1):314-320
- [6] Hwang I H, Jo Y D, Kim H Y, et al. *Polyhedron*, **2012**,**42**(1):282-290
- [7] Liao P Q, Shen J Q, Zhang J P. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, **373**:22-48
- [8] Efthimiadou E K, Karaliota A, Psomas G. *J. Inorg. Biochem.*, **2010**,**104**:455-466
- [9] Ma Z B, Moulton B. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**,**255**:1623-1641
- [10] Zheng S S, Xue H G, Pang H. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, **373**:2-21
- [11] Bizzarri C, Spuling E, Knoll D M, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**,**373**:49-82
- [12] Shan X C, Ibrahim A O, Zhou Y F, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**,**22**:149-153
- [13] Guo H D, Guo X M, Batten S R, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(3):1394-1401
- [14] Zhao J, Wang X L, Shi X, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**(11): 3198-3205
- [15] Chen P K, Qi Y, Che Y X, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**: 720-724
- [16] Chang X H, Qin J H, Ma L F, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**(6):4649-4657
- [17] Mereacre V, Baniodeh A, Powell A K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(6):15335-15337
- [18] Fu Y, Su J, Yang S H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**,**11**(6):2243-2249
- [19] Du Y, Thompson A L, Russell N, et al. *Dalton Trans.*, **2010**, **39**:3384-3395
- [20] Wong-Foy A G, Lebel O, Matzger A L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**(51):15740-15741
- [21] Lim C S, Schnobrich J K, Wong-Foy A G, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**(11):5271-5275
- [22] Nelson A P, Farha O K, Mulfort K L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(2):458-460
- [23] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(42):13850-13851
- [24] GUAN Quan-Yin(管全银). *Thesis for the Master of Zhejiang Normal University*(浙江师范大学硕士论文). **2013**.
- [25] Scheldrick G M. *SADABS: Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- [26] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [27] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [28] WU Da-Lin(武大令), ZHANG Min-Zhi(张敏芝), WU Xiao-Yong(吴小勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(5):973-980
- [29] YAN Shi-Cheng(严世承), WU Da-Lin(武大令), ZHANG Min-Zhi(张敏芝), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(6):1110-1120
- [30] Kazuo Nakamoto, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Beijing: Chemistry Industry Press, **1986**.
- [31] XIE Yan(谢彦). *Thesis for the Master of Huanan Normal University*(华南师范大学硕士论文). **2005**.
- [32] WANG Wen-Yue(王文月). *Thesis for the Master of Zhengzhou University*(郑州大学硕士论文). **2011**.
- [33] Lakowicz J R, Weber G. *Biochemistry*, **1973**,**12**(21):4161-4170