

基于三吡啶烯烃配体的一维配位聚合物:合成、结构及光电性质

陈慧娴 刘春玉* 周璇 陈敏敏 倪春燕* 郎建平*

(苏州大学材料与化学化工学部, 苏州市资源分子精准转化重点实验室, 苏州 215123)

摘要: 在室温下, 用三吡啶烯烃配体 dipyrindin-2-yl-(4-(2-pyridin-4-yl-vinyl)-phenyl)-amine(ppvppa)与银盐溶液反应, 分别得到 3 个具有类似的一维链结构的配位聚合物 $[\text{Ag}(\text{ppvppa})\text{BF}_4]_n$ (**1**)、 $[\text{Ag}(\text{ppvppa})\text{PF}_6]_n$ (**2**)和 $[\text{Ag}(\text{ppvppa})\text{NO}_3]_n$ (**3**)。在溶剂热条件下, 用 ppvppa 与 Ni(II)反应, 得到另一个以辅助羧酸配体桥联的一维配位聚合物 $[\text{Ni}(\text{ppvppa})(2,3\text{-NDC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**)。对配合物 **1~4** 分别进行了元素分析、红外、热重、粉末 X 射线衍射、单晶 X 射线衍射等结构表征。配合物 **1~3** 呈现出由 ppvppa 连接 Ag(I)形成的阳离子一维双股链结构。配合物 **4** 呈现出由 2,3-NDC 配体桥联 2 个相邻的 $[\text{Ni}_2(\text{ppvppa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 单元形成的中性一维双股链结构。含有 Ag(I)的配合物 **1~3** 表现出良好的荧光性质, 而含 Ni(II)的配合物 **4** 没有荧光响应。选取配合物 **1** 和 **4** 作为代表, 研究了它们的光电响应性质。配合物 **1** 和 **4** 均表现出灵敏的阳极光电流响应, 且在多次循环后仍保持稳定且可重复, 其光电流值分别为 2 和 6 μA , 明显强于空白 ITO 电极的光电流响应。

关键词: 配位聚合物; 晶体结构; 荧光性质; 光电流响应

中图分类号: O614.122; O614.81*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)11-2038-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.228

One-Dimensional Coordination Polymers Based on a Tripyridine Olefin Ligand: Synthesis, Structures and Photoelectronic Properties

CHEN Hui-Xian LIU Chun-Yu* ZHOU Xuan CHEN Min-Min NI Chun-Yan* LANG Jian-Ping*

(Suzhou Key Laboratory of Precision Transformation of Resource Molecules, College of Chemistry,
Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract: The reactions of dipyrindin-2-yl-(4-(2-pyridin-4-yl-vinyl)-phenyl)-amine (ppvppa) with various silver(I) salts afforded three one-dimensional (1D) coordination polymers $[\text{Ag}(\text{ppvppa})\text{BF}_4]_n$ (**1**), $[\text{Ag}(\text{ppvppa})\text{PF}_6]_n$ (**2**) and $[\text{Ag}(\text{ppvppa})\text{NO}_3]_n$ (**3**). When analogous reactions of ppvppa with Ni(II) salt was carried out under solvothermal conditions, another 1D coordination polymer $[\text{Ni}(\text{ppvppa})(2,3\text{-NDC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**) was obtained. Complexes **1~4** were characterized by elemental analysis, infrared spectrum (IR), thermogravimetric analysis (TGA), powder X-ray diffraction (PXRD) and single crystal X-ray diffraction. Complexes **1~3** have similar 1D cationic chain structures in which the dimeric $[\text{Ag}(\text{ppvppa})]_2$ units are interconnected by ppvppa ligands. Complex **4** holds a double chain structure in which the $[\text{Ni}_2(\text{ppvppa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ units are interlinked by pairs of 2,3-NDC ligands. In the solid state, Ag(I)-based complexes **1~3** showed good luminescent properties while no luminescence was observed for Ni(II)-based complex **4**. Complexes **1** and **4** as representative samples showed relatively prompt, rapid anodic photocurrent responses, which were steady and reproducible after ten on/off cycles. The photocurrent values were calculated to be 2 μA for **1** and 6 μA for **4**, respectively, which were greater than that observed for a blank ITO electrode. CCDC: 1944469, **1**; 1944470, **2**; 1944471, **3**; 1944472, **4**.

Keywords: coordination polymers; crystal structures; fluorescence properties; photocurrent responses

收稿日期: 2019-08-02。收修改稿日期: 2019-09-12。

国家自然科学基金(No.21531006, 21773163)和苏州市资源分子精准转化重点实验室(No.SZS201905)资助项目。

*通信联系人。E-mail: 928483592@qq.com, chunyan89.ok@163.com, jplang@suda.edu.cn

0 引言

功能配位聚合物(CPs)因其结构的多样性,在储能^[1-3]、有机催化^[4-6]、传感器^[7-9]、光学器件^[10-12]、污染处理^[13-14]、电子器件^[15]等方面均展示出较好的应用前景,从而引起了科研工作者的广泛关注。近年来,对于功能配位聚合物的研究,已经从简单的设计合成和晶体结构表征,转向研究如何合成具有特定功能的配位聚合物材料^[16]。其中,通过对配体的设计从而调控所得配位聚合物的结构与性能是开展此类物质应用性研究的关键^[17]。

在众多芳香类有机配体中,多吡啶类配体常被用于组装配位聚合物,并展现出较好的光电性能^[18]。通过合理地引入不同的金属中心和不同的共轭芳香有机桥联配体,调节相应的结构模式,是构建新型功能化配位聚合物的非常有效的合成方法。根据文献报道,二吡啶胺类有机物因其出色的光电性质已被广泛应用于不同种类金属离子的检测^[19-21],而关于吡啶胺类配体构筑的配位聚合物及其在荧光检测或光催化方面的研究报道较少^[22]。因此,合成结构新颖的吡啶胺类配位聚合物并研究其物化性质和应用有一定的意义。

我们选取含有吡啶胺基团的三吡啶烯炔配体 dipyrindin-2-yl-4-(2-(2-pyridin-4-yl-vinyl)-phenyl)-amine (ppvppa)(图 1)与 Ag(I)/Ni(II)盐作为起始物,分别在室温或水热的条件下得到了 4 个具有一维链状结构的配位聚合物 $\{[Ag(ppvppa)]BF_4\}_n$ (**1**)、 $\{[Ag(ppvppa)]PF_6\}_n$ (**2**)、 $\{[Ag(ppvppa)]NO_3\}_n$ (**3**) 和 $\{[Ni(ppvppa)(2,3-NDC)(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**4**)。其中,配合物 **1~3** 结构类似,均属于阳离子型配位聚合物,而配合物 **4** 则为由辅助羧酸配体桥联的中性一维链状配合物。本文探究了配合物 **1~4** 的荧光性质,并以配合物 **1** 和配合物 **4** 作为代表,探究了其在光电流响应方面的应用。

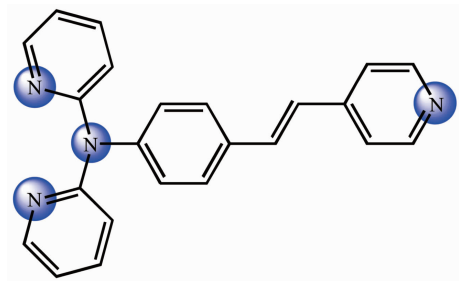


图 1 三吡啶烯炔类配体 ppvppa 的结构

Fig.1 Structure of tripyridine olefin ligand ppvppa

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

配体 ppvppa 按文献方法制备^[23],其他化学品和试剂均为直接购得,并未做进一步提纯处理。C、H、N 元素分析测试(EA)在 Carlo-Erba CHNO-S 分析仪上进行。红外光谱测试(IR)在 Nicolet iS-10 红外光谱仪上使用 KBr 压片测定。热重分析(TGA)测试在 TA SDT-600 热重分析仪上进行(加热速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。粉末 X 射线衍射(PXRD)在 PANalytical X'Pert PRO MPD (PW3040/60)系统($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\text{ }06\text{ nm}$)上完成,测试电压为 40 kV ,测试电流为 15 mA ,扫描范围为 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 。紫外-可见(UV-Vis)光谱在 Varian Cary-50 光谱仪上进行。荧光光谱在 HORIBA PTI QuantaMaster 40 荧光光谱仪上测定。光电流测试在 CHI-600B 电化学工作站上进行。

1.2 配合物的合成

配合物 $\{[Ag(ppvppa)]BF_4\}_n$ (**1**)、 $\{[Ag(ppvppa)]PF_6\}_n$ (**2**)和 $\{[Ag(ppvppa)]NO_3\}_n$ (**3**)的合成:将配体 ppvppa(7 mg , 0.02 mmol)和相应的银盐(0.02 mmol)(**1**: $AgBF_4$, 3.90 mg ; **2**: $AgPF_6$, 5.04 mg ; **3**: $AgNO_3$, 3.40 mg)分别溶于 2 mL 乙醇和 $2\text{ mL H}_2\text{O}$ 中。待溶解完全,将 ppvppa 的乙醇溶液加入到硬质玻璃管(长 20 cm ,内径 5 mm)中,再将对应银盐的水溶液沿玻璃管壁缓慢滴加到配体溶液上层,让两者缓慢接触,密封后避光静置 $4\sim 5\text{ d}$,得到淡黄色片状晶体。过滤收集晶体,用乙醚冲洗后在空气中晾干。

$\{[Ag(ppvppa)]BF_4\}_n$ (**1**): 产率: 6.50 mg , 58% (由 Ag 计算得到)。元素分析($\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{BF}_4\text{Ag}$),理论值(%): C, 50.68 ; H, 3.33 ; N, 10.28 ; 实验值(%): C, 51.72 ; H, 3.63 ; N, 9.68 。IR(KBr 压片, cm^{-1}): $3\text{ }424(\text{w})$, $3\text{ }032(\text{w})$, $1\text{ }593(\text{s})$, $1\text{ }567(\text{s})$, $1\text{ }508(\text{m})$, $1\text{ }469(\text{s})$, $1\text{ }430(\text{m})$, $1\text{ }365(\text{m})$, $1\text{ }329(\text{s})$, $1\text{ }270(\text{w})$, $1\text{ }218(\text{m})$, $1\text{ }197(\text{m})$, $1\text{ }180(\text{w})$, $1\text{ }154(\text{m})$, $1\text{ }065(\text{w})$, $1\text{ }015(\text{w})$, $976(\text{m})$, $856(\text{m})$, $834(\text{s})$, $772(\text{s})$ 。

$\{[Ag(ppvppa)]PF_6\}_n$ (**2**): 产率: 7.89 mg , 65% (由 Ag 计算得到)。元素分析($\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{PF}_6\text{Ag}$),理论值(%): C, 45.75 ; H, 2.98 ; N, 9.28 ; 实验值(%): C, 46.12 ; H, 3.61 ; N, 10.98 。IR(KBr 压片, cm^{-1}): $3\text{ }419(\text{w})$, $3\text{ }042(\text{w})$, $2\text{ }927(\text{w})$, $1\text{ }609(\text{s})$, $1\text{ }595(\text{s})$, $1\text{ }509(\text{s})$, $1\text{ }477(\text{m})$, $1\text{ }471(\text{m})$, $1\text{ }431(\text{w})$, $1\text{ }336(\text{s})$, $1\text{ }275(\text{w})$, $1\text{ }168(\text{w})$, $1\text{ }156(\text{w})$, $1\text{ }068(\text{m})$, $1\text{ }019(\text{w})$, $1\text{ }002(\text{s})$, $978(\text{m})$, $845(\text{s})$, $776(\text{m})$, $747(\text{m})$ 。

$\{[\text{Ag}(\text{ppvppa})]\text{NO}_3\}_n$ (**3**): 产率: 7.89 mg, 77% (由 Ag 计算得到)。元素分析($\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_3\text{Ag}$), 理论值(%): C, 53.04; H, 3.46; N, 13.45; 实验值(%): C, 54.25; H, 3.92; N, 12.64。IR(KBr 压片, cm^{-1}): 3 421(w), 3 036(w), 1 596(s), 1 509(s), 1 466(m), 1 431(w), 1 375(s), 1 336(s), 1 275(w), 1 168(w), 1 156(w), 1 046(m), 1 021(w), 1 003(s), 978(m), 845(s), 776(m)。

配合物 $\{[\text{Ni}(\text{ppvppa})(2,3\text{-NDC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**) 的合成: 将 ppvppa(7 mg, 0.02 mmol)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.6 mg, 0.02 mmol)、2,3- H_2NDC (3.44 mg, 0.02 mmol)、0.5 mL MeCN 和 1.5 mL H_2O 加到耐热玻璃管中, 密封后放入烘箱中。将此混合体系在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 36 h 后以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速率缓慢降温至室温, 得到绿色块状晶体 **4**。收集晶体, 用乙醚冲洗后在空气中晾干。产率: 10 mg, 67% (由 Ni 计算得到)。元素分析($\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_7\text{Ni}$), 理论值(%): C, 62.04; H, 4.43; N, 8.27; 实验值(%): C, 63.12; H, 4.23; N, 8.32。IR(KBr 压片, cm^{-1}): 3 387(w), 3 051(m), 1 631(s), 1 595(s), 1 565(s), 1 512(s), 1 477(m), 1 465(w), 1 430(s), 1 394(m), 1 322(s), 1 278(m), 1 218(s), 1 188(w), 1 153(s), 1 105(s), 1 051(s), 906(m), 869(s), 842(s), 822(s), 774(m)。

1.3 光电流测试

待测样品电极采用涂覆法制备^[23]。将样品研磨成粉末后均匀涂抹在 ITO 导电玻璃上(样品有效面积: 0.64 cm^2 , 0.8 $\text{cm}\times 0.8\text{ cm}$), 制成待测电极。采用三电极体系, 分别是负载样品的 ITO 导电玻璃作工作电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 铂电极作辅助电极。进行光电流测试所用电解质溶液为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

硫酸钠溶液。光源为 150 W 高压氙灯, 装有紫外反射镜片(波长范围: 200~400 nm), 并被放置在距离 ITO 样品 20 cm 处。光源强度为 40 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 采用手动光栅来控制样品电极照射时间, 照射时间间隔为 20 s。

1.4 晶体结构的测定

X 射线衍射使用的配合物 **1~4** 的单晶直接从上面合成中获得。配合物 **1~4** 的晶体学数据均是在 Agilent Technologies Gemini A Ultra CCD 上收集得到的, 均采用 Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 的强化 X 射线光源, 单晶测试的温度均为 293 K (**1~4**)。衍射数据以及晶胞参数是通过 CrysAlisPro Agilent Technologies (Version 1.171.36.32, 2013) 程序包还原得到的^[24], 所有的衍射数据都通过 L_p 因子和吸收校正(multi-scan)。随后通过全矩阵最小二乘法进行修正。配合物 **1~4** 的晶体结构均通过直接法在 SHELXL-2016 程序上解析得到^[25]。在配合物 **1~4** 中, 所有非氢原子均采用各向异性修正。所有氢原子均通过理论加氢固定在母体原子上。此外, 配合物 **1** 和 **4** 中因可能存在难以识别的溶剂分子, 采用 SQUEEZE 指令参与晶体结构的修正^[26], 其最终的分子式结合热重分析和元素分析共同确定。表 1 中列出了配合物 **1~4** 的主要晶体数据以及结构修正参数, 配合物主要的键长和键角列于表 S2 (Supporting information)。

CCDC: 1944469, **1**; 1944470, **2**; 1944471, **3**; 1944472, **4**。

表 1 配合物 **1~4** 的晶体学数据和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for complexes **1~4**

	1	2	3	4
Empirical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{BF}_4\text{Ag}$	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{PF}_6\text{Ag}$	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_3\text{Ag}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_7\text{Ni}$
Formula weight	545.09	603.25	520.29	677.31
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/n$	$C2/c$	$C2/c$	$P\bar{1}$
a/nm	1.124 17(7)	2.901 24(16)	2.947 60(2)	1.039 25(10)
b/nm	1.566 66(6)	1.076 00(6)	0.936 31(7)	1.199 45(15)
c/nm	1.391 92(9)	1.630 59(9)	1.893 14(16)	1.428 95(12)
$\alpha/ (^{\circ})$				79.532(9)
$\beta/ (^{\circ})$	98.767(6)	113.281(2)	126.252(4)	80.834(8)
$\gamma/ (^{\circ})$				69.012(10)
V/nm^3	2.422 8(2)	4.675 8(5)	4.213 4(6)	1.626 7(3)
$D_c/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.494	1.714	1.640	1.383

续表 1

<i>Z</i>	4	8	8	2
μ / mm^{-1}	0.879	0.998	0.993	0.651
<i>F</i> (000)	1 088	2 400	2 096	704
Total reflection	14 852	72 297	53 171	18 209
Unique reflection	6 368	5 817	4 877	8 972
<i>R</i> _{int}	0.022 5	0.057 5	0.153 1	0.159 3
<i>R</i> ₁ ^a	0.040 3	0.061 4	0.101 5	0.105 6
<i>wR</i> ₂ ^b	0.099 7	0.171 7	0.233 7	0.244 7
GOF ^c	1.008	1.010	1.150	0.876

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^b $wR_2 = [w \sum (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$; ^c $\text{GOF} = [\sum w (|F_o| - |F_c|)^2 / (n - p)]^{1/2}$, where *n* is the number of reflections and *p* is total number of parameters refined.

2 结果与讨论

2.1 合成与结构表征

配合聚合物 **1~3** 的合成方法类似,均为配体 ppvppa 的乙醇溶液和相应银盐的水溶液在室温下扩散生成,而配合物 **4** 则由 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 2,3- H_2NDC 和 ppvppa 配体在乙腈和水的混合溶液中通过溶剂热反应生成。常温下,在配合物 **1~3** 的合成体系中加入相应的羧酸辅助配体,但没有得到羧酸配位的结构。这可能是因为室温下羧酸辅助配体难以脱氢配位,因此温度对于能否将羧酸引入配位聚合物骨架是至关重要的。

配合物 **1~4** 均对空气稳定,且不溶于水和常见的有机溶剂如甲醇、乙醇、乙腈和二氯甲烷等,其元素分析和化学式相符。在 **1~4** 的红外光谱中,3 050 cm^{-1} 附近的中等强度峰以及 1 650~1 450 cm^{-1} 范围内的强峰和中等强度峰表明有机配体中吡啶基团的存在。在配合物 **4** 中,1 631 cm^{-1} 处的强峰归因于其羧酸辅助配体中 C=O 双键的伸缩振动。**1~4** 的结构进一步通过单晶 XRD 衍射得到证实。**1~4** 的 X 射线粉末衍射(PXRD)峰与由单晶衍射数据得到的模拟峰保持一致,说明 **1~4** 的宏量相样品中没有杂质,均为纯相(图 S1)。在空气条件下,对配合物 **1~4** 进行了热分析测试(25~800 $^{\circ}\text{C}$)。如图 S2 所示,配合物 **1~3** 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 之前保持稳定,随后发生分解。配合物 **4** 在 42~158 $^{\circ}\text{C}$ 之间发生了脱溶剂化反应,对应于 2 个晶格水分子以及 1 个配位水分子的离去(实测值:7.9%,理论值:8.0%),而有机部分的分解范围在 294~474 $^{\circ}\text{C}$ 之间。综上所述,配合物 **1~4** 都具有良好的热稳定性,其中含银配合物 **1~3** 的热稳定性要强于含镍的配合物 **4**,这可能是由于后者结构中含有

易离去的配位水分子所致。

2.2 晶体结构

2.2.1 配合物 **1~3** 的晶体结构

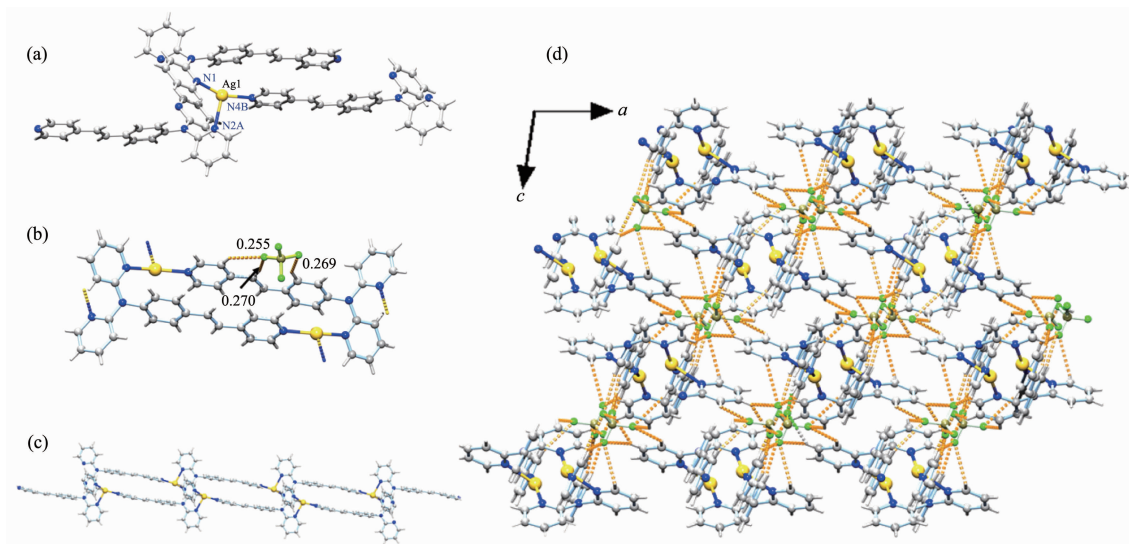
配合物 **1** 属于单斜晶系 $P2_1/n$ 空间群,配合物 **2** 和 **3** 则属于单斜晶系 $C2/c$ 空间群。它们的结构十分类似,其不对称单元均由 1 个 $[\text{Ag}(\text{ppvppa})]$ 单元及 1 个相应的阴离子构成。其中 Ag(I) 离子采用平面三角形配位的方式,分别与来自于 ppvppa 配体上 3 个不同的 N 原子配位(图 2a)。每 2 个 Ag(I) 中心由 2 个 ppvppa 配体桥联,形成中心对称的二聚体片段 $[\text{Ag}(\text{ppvppa})]_2$,而这样的二聚体片段由于具有不饱和的配位位点,导致其继续向外延伸,形成一维双股链结构(图 2b,c)。配合物 **1~3** 中,Ag1 和 N1 以及 N4 原子的配位键长在 0.223 nm 左右,与文献中三配位的 Ag-N 键长类似^[27],而 Ag1 与 N2 原子的配位键长则约为 0.245 nm,略长于文献中报道的 Ag-N 平均键长,这可能是由于配体 ppvppa 的位阻效应导致^[28]。此外,这些一维链之间与无机阴离子通过氢键作用而形成三维网状结构(图 2d)。其中,配合物 **1** 中,阴离子 BF_4^- 中的 F 原子和阳离子一维链中位于苯环以及双键上的 H 原子之间均存在弱的氢键作用(0.255、0.269 和 0.270 nm)。配合物 **2** 中,阴离子 PF_6^- 和阳离子一维链中位于苯环上的 H 原子之间存在相互作用(0.261、0.262、和 0.266 nm)。配合物 **3** 中,阴离子 NO_3^- 和阳离子框架同样存在氢键作用(0.240、0.229 和 0.246 nm)。

2.2.2 配合物 **4** 的晶体结构

配合物 **4** 属于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群,其不对称单元包含半个 $[\text{Ni}_2(\text{ppvppa})_2(2,3\text{-NDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 结构。在配合物 **4** 中, Ni(II) 离子与 2 个来自不同羧酸分子的 O 原子,来自 2 个 ppvppa 配体的 3 个 N 原子,以及

1 个水分子配位,呈现出八面体配位构型(图 3a)。在 4 中,每一对 Ni(II)通过 2 个 ppvppa 配体桥联,并结

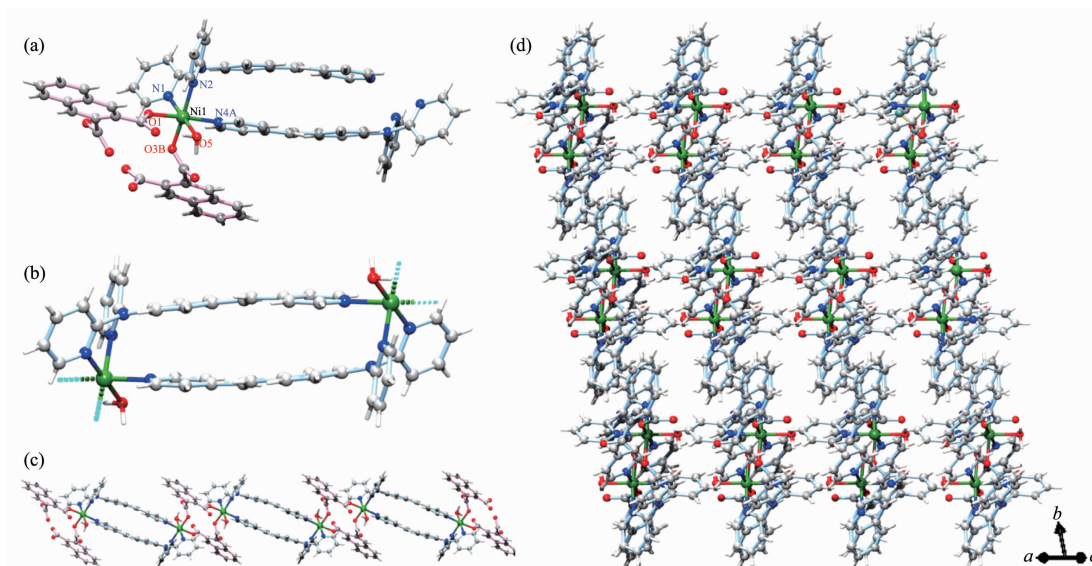
合 2 分子水形成二聚体 $[\text{Ni}_2(\text{ppvppa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 结构单元,再通过 2 个 2,3-NDC 桥联形成一维双股链结构



Atom color codes: C, gray; H, white; N, blue; Ag, yellow; B, olive; F, light green

图 2 配合物 1 的晶体结构: (a) 配合物 1 中银原子的配位模式图(Symmetry codes: A: $x, y+1, z$; B: $-x+1, -y+1, -z$); (b) 配合物 1 中的二聚体 $[\text{Ag}(\text{ppvppa})_2]$ 结构及其和阴离子 BF_4^- 之间的弱作用关系图; (c) 配合物 1 中的一维链结构; (d) 配合物 1 中一维链由阴离子 BF_4^- 桥联形成的三维结构图

Fig.2 Crystal structure of complex 1: (a) View of the coordination environment of Ag in 1 (Symmetry codes: A: $x, y+1, z$; B: $-x+1, -y+1, -z$); (b) View of the dimeric $[\text{Ag}(\text{ppvppa})_2]$ structure in 1 and the weak interactions between $[\text{Ag}(\text{ppvppa})_2]$ and BF_4^- group; (c) View of the 1D double-stranded chain of 1; (d) View of the 3D H-bound structure of 1 constructed by 1D $[\text{Ag}(\text{ppvppa})_n]$ chains and bridging BF_4^- groups



Atom color codes: C, gray; H, white; N, blue; Ni, dark green; O, red

图 3 配合物 4 的晶体结构: (a) 配合物 4 中镍原子的配位模式图(Symmetry codes: A: $-x+1, -y, -z+1$; B: $-x+2, -y, -z+2$); (b) 配合物 4 中的二聚体 $[\text{Ni}_2(\text{ppvppa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 结构; (c) 配合物 4 中的一维链结构; (d) 配合物 4 中的一维链堆积图

Fig.3 Crystal structure of complex 4: (a) View of the coordination environment of Ni in 4 (Symmetry transformation: A: $-x+1, -y, -z+1$; B: $-x+2, -y, -z+2$); (b) View of the dimeric $[\text{Ni}_2(\text{ppvppa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ structure in 4; (c) View of the double-stranded chain of 4

(图 3b,c)。在配合物 **4** 的晶体结构中,原料 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的 NO_3^- 未出现在晶体结构中,而辅助羧酸配体 2,3- H_2NDC 则脱去 2 个 H,成为配位阴离子。在配合物 **4** 中,Ni-O 键的键长在 0.206 5(6)~0.208 3(6) nm 之间,Ni-N 键的键长在 0.209 1(6)~0.212 4(6) nm 之间。

2.3 配合物 1~4 的荧光性质

二吡啶胺类的有机物及其配位聚合物因其出色的荧光性质已被用于不同金属离子的检测。我们测试了固体配合物 **1~4** 和 ppvppa 配体在室温下的荧光性质。通过分析(图 4),我们发现配体 ppvppa 的最大发射波长为 435 nm,其激发波长为 370 nm。而配合物 **1~3** 的最大发射波长分别为 465、447 和 449 nm,其激发波长均为 420 nm。而配合物 **4** 在室温下则不具有荧光。

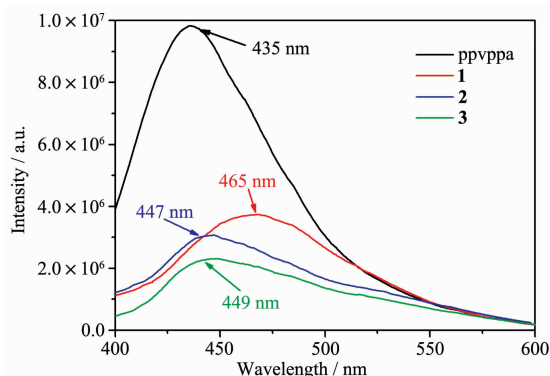


图 4 固体 ppvppa 和配合物 **1~3** 的荧光发射图

Fig.4 Luminescent emission spectra of ppvppa and complexes **1~3** in solid state

配体 ppvppa 的发射荧光可归因于配体中 $\pi-\pi^*$ 电子转移跃迁(ILCT),而配合物 **1~3** 的荧光可归因于配体与金属之间发生的 MLCT 或 LMCT 的电子迁移或 $\pi-\pi^*$ 电子转移跃迁^[29]。与配体 ppvppa 相比,配合物 **1~3** 的最大发射峰均出现了不同程度的红移现象,这可能是由于配体与金属离子配位后使得 HOMO-LUMO 能级差缩小而导致的^[30]。

在室温下测定了配合物 **1~4** 的固体紫外漫反射光谱。以 BaSO_4 作为参考标准。它们的能带值(E_g)依据紫外漫反射谱,通过 Kubelka-Munk 方法得到^[31]。如图 5 所示,通过切线与横坐标交点,我们确定了配合物 **1~4** 的能隙值(E_g)分别为 2.56 eV (**1**)、2.62 eV (**2**)、2.53 eV (**3**)和 2.63 eV (**4**)。通常能隙值较小,利于电子激发跃迁。配合物 **1~4** 的能隙值均小于 3.4 eV,这表明它们均具有半导体性质,能被紫外或可见光

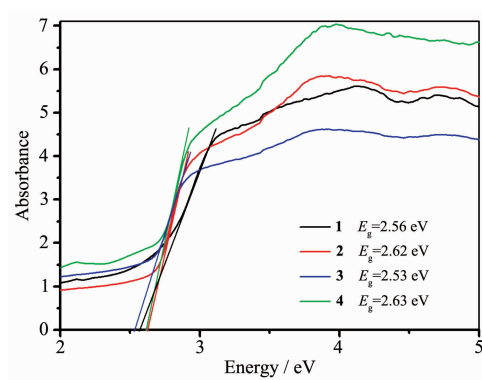


图 5 配合物 **1~4** 的固体紫外漫反射光谱

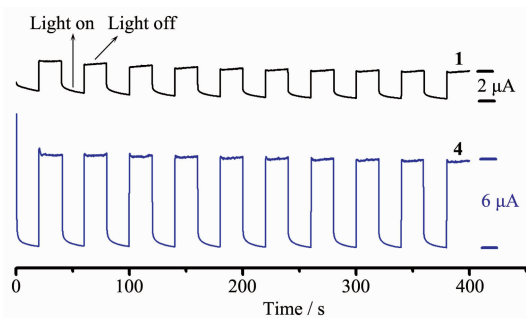
Fig.5 UV diffuse reflection spectra of complexes **1~4** in solid state

激发,从而具有一定的光电流响应^[32]。

2.4 配合物 1 和 4 的光电流响应

配合物 **1~3** 结构相似,均含平面三角形配位构型 Ag(I) 中心的阳离子型一维链配位聚合物,因此选取配合物 **1** 为银配合物的代表,选取配合物 **4** 为镍配合物的代表,探究它们的光电流响应。

配合物 **1** 和 **4** 的光电流响应如图 6 所示,在周期为 20 s 的氙灯重复照射下,配合物 **1** 和 **4** 均表现出稳定、迅速的阳极光电流响应。经过数分钟 10 个循环的照射,它们的光电流响应没有明显衰减,响应非常迅速,拥有很好的重现性。配合物 **1** 和 **4** 光电流强度分别为 2 和 6 μA ,相较于空白 ITO 电极的光电流响应(0.7 μA)均有较大的提高^[23]。



Condition: applied voltage: 0.70 V vs SCE; electrolyte: 0.1 mol · L⁻¹ NaSO₄ solution; UV energy density: 40 mW · cm⁻²

图 6 配合物 **1** 和 **4** 的光电流响应

Fig.6 Photocurrent responses of complexes **1** and **4**

3 结 论

基于三吡啶基烯烃配体 ppvppa,通过室温扩散和溶剂热的方法合成了 4 个一维链结构的配位聚合物。配合物 **1~3** 的结构相似,均属于阳离子型一维链状配位聚合物,且具有良好的荧光性质,而配合物

4 不具有荧光性质。以配合物 **1** 和 **4** 为代表,探究了其光电流性质。它们在氙灯照射下均表现出良好的阳极光电流响应,其反应迅速,稳定且可重复,光电流响应值分别为 2 和 6 μA ,明显强于空白 ITO 电极的光电流响应,表明其在光电器件或光催化方面具有潜在的应用价值。

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

参考文献:

- [1] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**: 1477-1504
- [2] Zhang H D, Deria P, Farha O K, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2015**,**8**:1501-1510
- [3] Kaye S S, Dailly A, Yaghi O M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:14176-14177
- [4] Chen L N, Li H Q, Zhan W W, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:31059-31066
- [5] Li F L, Shao Q, Huang X Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**,**57**:1888-1892
- [6] Kanoo P, Matsuda R, Sato H, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**: 10735-10737
- [7] Song X Z, Song S Y, Zhao S N, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**,**24**:4034-4041
- [8] Yang S Y, Deng X L, Jin R F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**:558-561
- [9] Nath N K, Runevski T, Lai C Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**:13866-13875
- [10] Shi Y X, Zhang W H, Abrahams B F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**,**58**:9453-9458
- [11] Yeung M C L, Yam V W W. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**,**44**: 4192-4202
- [12] McQuade D T, Pullen A E, Swager T M. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**:2537-2574
- [13] Wang X, Zhang M M, Hao X L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**13**:3454-3462
- [14] Wen T, Zhang D X, Zhang J. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**:12-14
- [15] Weng W, Chen P N, He S S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**:6140-6169
- [16] Liu C Y, Xu L Y, Ren Z G, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, **17**:4826-4834
- [17] Seki T, Tokodai N, Omagari S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**,**139**:6514-6517
- [18] Pang J, Tao Y, Freiberg S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**: 206-212
- [19] Toal S J, Trogler W C. *J. Mater. Chem.*, **2006**,**16**:2871-2883
- [20] Yang W Y, Schmider H, Wu Q G, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:2397-2404
- [21] Pang J, Marcotte E J P, Seward C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**:4042-4045
- [22] Chen M M, Zhou X, Li H X, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2015**, **15**:2753-2760
- [23] Wang J F, Liu S Y, Liu C Y, et al. *Dalton Trans.*, **2016**,**45**: 9294-9306
- [24] *CrysAlisPro*, Ver. 1.171. 37.31, Agilent Technologies UK Ltd. Yarnton, England, **2013**.
- [25] Sheldrick G M. *Struct. Chem.*, **2015**,**71**:3-8
- [26] Spek A L. *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**,**36**:7-13
- [27] Su C Y, Cai Y P, Chen C L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:8595-8613
- [28] WANG Yan(王岩), CHEN Fei-Fei(陈飞霏), HU Xiao-Shuang(胡晓双), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(2):225-235
- [29] LIANG Chu-Xin(梁楚欣), LIU Zheng(刘铮), LIANG Qiu-Qun(梁秋群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(7):1130-1138
- [30] Wenger O S. *Chem. Rev.*, **2013**,**113**:3686-3733
- [31] Wang C, Xie Z G, deKrafft K E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:13445-13454
- [32] Xu L Y, Yang W, Liu C F, et al. *CrystEngComm*, **2018**,**20**: 4049-4057