

Cd(II)配位聚合物的合成及其对有毒阴离子的选择性识别*

王凯民¹, 李仕义¹, 邓娜¹, 李立凤¹, 叶艳青¹, 孙蔚青¹, 马钰璐²

1. 云南省手性功能物质研究与利用重点实验室 / 云南民族大学化学与环境学院, 云南昆明 650504
2. 云南省天然药物药理重点实验室 / 昆明医科大学药学院 / 昆明医科大学现代生物医药产业学院, 云南昆明 650500

摘要: 采用 5-(1-氧代异吲哚-2-基)间苯二甲酸(H₂oia)和(1*E*,2*E*)-1,2-双(1-(吡啶-4-基)亚乙基)肼(bpeh)共同作为有机配体,利用溶剂热法,在 100 °C 下与 Cd²⁺ 自组装构筑了 1 例结构新颖的配合物 {[Cd(oia)(bpeh)_{0.5}(NMP)(H₂O)]_n}。通过单晶 X 射线衍射、粉末 X 射线衍射、热重、电镜及固体荧光对配合物 1 的结构和性质进行了表征。研究表明,该配合物为去质子化的 oia²⁻ 和含 N 配体 bpeh 与七配位的 Cd²⁺ 连接形成的一维梯子形链状结构。此外,荧光选择性实验表明该配合物能同时检测水环境中 MnO₄⁻ 和 Cr₂O₇⁻ 阴离子。

关键词: 配位聚合物; 晶体结构; 荧光识别; 重铬酸根检测; 高锰酸根检测

中图分类号: O614.81+2 文献标志码: A 文章编号: 2097-0137(2025)05-0019-06

Synthesis of Cd(II) coordination polymer and its selective recognition of toxic anions

WANG Kaimin¹, LI Shiyi¹, DENG Na¹, LI Lifeng¹, YE Yanqing¹, SUN Weiqing¹, MA Yulu²

1. Yunnan Key Laboratory of Chiral Functional Substance Research and Application / School of Chemistry & Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China
2. Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products / School of Pharmaceutical Sciences / College of Modern Biomedical Industry, Kunming Medical University, Kunming 650500, China

Abstract: Using 5-(1-oxoisindolin-2-yl)isophthalic acid (H₂oia) and (1*E*,2*E*)-1,2-bis(1-(pyridin-4-yl)ethylidene)hydrazine (bpeh) as organic ligands, a novel coordination compound {[Cd(oia)(bpeh)_{0.5}(NMP)(H₂O)]_n} was self-assembled with Cd²⁺ at 100 °C using the solvothermal method. The structure and properties of this compound were characterized through single crystal X-ray diffraction, powder X-ray diffraction, thermogravimetry, SEM, EDS and solid-state fluorescence analysis. Results revealed that the complex constitutes a 1D ladder chain structure formed by the deprotonated oia²⁻ and the N-containing ligand bpeh that are connected to the seven-coordinated Cd²⁺ centers. Furthermore, selective fluorescence experiments demonstrated that this coordination compound can simultaneously

* 收稿日期: 2025-03-08

录用日期: 2025-03-22

网络首发日期: 2025-06-17

基金项目: 云南省科技厅基础研究项目(202401AT070039); 昆明医科大学 2022 年度本科教学质量与教学改革工程一流课程项目(2022JXZ018); 云南省本科教育教学改革研究项目(JG2023001)

作者简介: 王凯民(1984 年生), 男; 研究方向: 功能配位聚合物; E-mail: 041684@ymu.edu.cn

通信作者: 马钰璐(1989 年生), 女; 研究方向: 功能配位聚合物; E-mail: mayulu@kmmu.edu.cn

全文阅读



ZR20250045

detect MnO_4^- and Cr_2O_7^- anions in aqueous environments.

Key words: Coordination polymer; crystal structure; fluorescence recognition; detection of dichromate ion; detection of permanganate ion

随着人口爆炸和工业发展,生物和环境系统受到环境污染的直接影响。其中,水污染物通常包括细菌、重金属、阴离子、有机物等(Yu et al., 2020)。尤其是,水中重金属污染物以含氧羟基阴离子的形态存在,如 MnO_4^- 和 Cr_2O_7^- 等,其严重危害性已引起了社会各界的广泛关注。这类阴离子因具备强烈的氧化性,能够轻易渗透人体细胞,对人类健康构成重大威胁,包括诱发癌症、导致畸形以及引发基因突变等严重后果,故而成为了人们深切关注的焦点(Sun et al., 2018; Kaur et al., 2022; 赵大勇等, 2022)。因此,对于水环境中的 MnO_4^- 和 Cr_2O_7^- 的存在进行快速、灵敏且同步的检测显得尤为重要。发光金属配位聚合物(CPs)作为一种迅速崛起的传感器材料,是通过有机连接体与金属阳离子(或簇)之间形成的配位键实现自组装而构筑的(潘梅等, 2020; Lu et al., 2024; 王凯民等, 2024)。近些年的研究表明,CPs已经在检测阳离子、阴离子、爆炸物、抗生素残留、农药残留、生物标志物等方面展示出优异的性能(王凯民等, 2022; 王凯民等, 2023; Zhang et al., 2024; Jia et al., 2024)。因而继续开发基于配位聚合物的荧光检测材料很有必要。

本文以5-(1-氧代异吲哚-2-基)间苯二甲酸(H_2oia)和(1*E*,2*E*)-1,2-双(1-(吡啶-4-基)亚乙基)肼(bpeh)为配体与 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 合成得到了1例新颖的梯子形链状配位聚合物,化学组成为 $\{[\text{Cd}(\text{oia})(\text{bpeh})_{0.5}(\text{NMP})(\text{H}_2\text{O})]_n\}$ (图1)。本文中就对配合物1的合成条件、结构特征、形貌和荧光识别性质进行了测试分析。

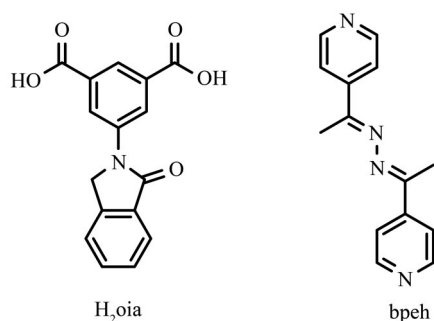


图1 配体 H_2oia 和bpeh的结构

Fig. 1 Structure of H_2oia and bpeh

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验所用试剂及溶剂均为市售分析纯,未经纯化直接使用。元素分析通过Vario ELIII型元素分析仪测试得到;傅里叶变换红外光谱(FTIR)使用Nicolet Avatar 330型红外光谱仪在波长 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内测得,粉末X射线衍射谱图由Bruker D8 ADVANCE A25X型粉末衍射仪收集得到;热失重(TGA)数据由NETZSCH STA 449F5热失重分析仪测试得到;荧光光谱数据在日立F-7000型荧光仪上收集得到。扫描电镜(SEM)和能量色散X射线光谱(EDS能谱)分析照片通过带能谱仪的JSM6700-F型扫描电子显微镜获得。

1.2 配合物 $\{[\text{Cd}(\text{oia})(\text{bpeh})_{0.5}(\text{NMP})(\text{H}_2\text{O})]_n\}$ (1)的合成

将 H_2oia 6.3 mg (0.02 mmol)、bpeh 5.0 mg (0.02 mmol)和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 15.4 mg (0.05 mmol)置于5 mL小玻璃瓶中,加入1 mL N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和0.1 mL去离子水,密封后置于 $100\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中,恒温加热5 d,自然冷却至室温,得到配合物1无色棒状晶体,产率37.0%(基于 H_2oia)。元素分析(w/%, $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{CdN}_4\text{O}_7$),理论计算值:C, 52.23%;H, 4.23%;N, 8.70%。实验值:C, 51.50%;H, 4.32%;N, 8.58%。FTIR主要数据(KBr压, cm^{-1}) ν : 3 395(m), 2 025(w), 1 686(s), 1 639(s), 1 571(s), 1 453(m), 1 415(m), 1 369(s), 1 304(m), 1 219(w), 1 153(w), 1 097(w), 834(m), 775(m), 734(m), 644(w), 576(w)。

1.3 配合物晶体结构测试及解析

选取大小合适的配合物1单晶,在Bruker APEX-II CCD型X-单晶衍射仪上用经石墨单色器处理后的 $\text{Mo-K}\alpha$ 为辐射源,采取 $\omega/(2\theta)$ 的方式收集衍射点。衍射数据经吸收校正后,用Olex2软件的SHELXL-2018/2和SHELXT-2018/2程序进行结构解析和数据精修。非氢原子的坐标和各向异性采用全矩阵最小二乘法进行修正。晶体学衍射点数据和结构精修参数如表1所示,部分键长、键角见表2。配合物1的CCDC号为2369361。

表1 配合物1的晶体学参数和精修数据
Table 1 Crystallography and refinement parameters of the coordination polymer 1

指标	配合物
分子式	C ₂₈ H ₂₇ CdN ₄ O ₇
相对分子质量	643.93
晶系	三斜晶系
空间群	<i>P</i> -1
<i>a</i> /nm	1.011 95(5)
<i>b</i> /nm	1.197 26(6)
<i>c</i> /nm	1.287 62(7)
α /(°)	105.876(2)
β /(°)	108.001(2)
γ /(°)	106.203(2)
体积 <i>V</i> /nm ³	1.309 52(12)
晶胞包含的分子数 <i>Z</i>	2
单晶测量密度/(g·cm ⁻³)	1.633
吸光系数 μ /mm ⁻¹	0.890
单晶中电子数/ <i>F</i> (000)	654.0
衍射实验中收集的总衍射点数	23 940
独立衍射点数	6 029 [<i>R</i> _{int} = 0.038 8]
基于 <i>F</i> ² 的	1.059
全矩阵最小二乘法 <i>S</i> 值	
衍射点 <i>R</i> 值 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.036 6, <i>wR</i> ₂ = 0.088 5
全部衍射点的 <i>R</i> 值	<i>R</i> ₁ = 0.043 3, <i>wR</i> ₂ = 0.093 4

2 结果与讨论

2.1 配合物晶体结构和形貌分析

单晶X射线衍射结果表明,配合物1属于三斜晶系,*P*-1空间群,每个不对称结构单元包含1个Cd²⁺离子,1个完全去质子化的oia²⁻配体阴离子,0.5

个bpeh配体,1个配位NMP分子和1个配位水分子,配位环境图如图2a所示。Cd²⁺离子以七配位的方式与来自2个不同oia²⁻的4个氧原子(O1、O2、O3A和O4A)、1个bpeh配体的氮原子(N2),1个配位NMP的氧原子(O6)和1个水分子的氧原子(O7)配位,形成1个变形五角双锥几何构型(图2b)。其中Cd—O的键长在0.262 3(2)~0.230 1(2) nm范围内,Cd—N的键长为0.229 7(3) nm。羧酸配体oia²⁻通过2个均以单齿螯合 $\mu_1-\eta^1:\eta^1$ 模式配位的羧酸根与2个Cd²⁺中心连接成一维直链,2条对称平行的直链间通过含N配体bpeh连接,构成配合物1沿*a*轴延伸的一维梯子形链状结构(图2c)。在该梯子形链中由oia²⁻配体隔开的Cd···Cd间的距离为1.011 95 nm,而由bpeh配体隔开的Cd···Cd间的距离为1.576 69 nm。这些一维梯子形链间通过丰富的分子间氢键(O—H···O和C—H···O)相互作用扩展为三维超分子结构(图2d)。其中O7—H7A···O1、O7—H7B···O4、C16—H16A···O3、C27—H27B···O3和C28—H28A···O2氢键的键长分别为0.187、0.194、0.248、0.257和0.241 nm。利用扫描电子显微镜观察所得配合物产物,可观察到配合物晶体的大小、形态元素分布。通过分析图3a的扫描电镜照片,发现该配合物晶体为大小不一的四棱柱棒状结构,长度最长可达到400 μ m。由EDS能谱(图3b)可看出配合物中有镉、碳、氮、氧元素存在,且在配合物晶体中均匀分布。

2.2 粉末X射线衍射和热重分析

为了满足性质测试要求,采用1.2中的方法大批量地合成了配合物1,并在室温下对配合物1进行了粉末X射线衍射(PXRD)测试以检查样品的纯度。配合物的实测PXRD谱图和根据单晶结构数据模拟出的理论PXRD谱图如图4所示。从图4中可以看出,配合物1的实测衍射峰的位置与理论衍射

表2 配合物1的部分键长和键角¹⁾

Table 2 Selected bond lengths and angles of coordination polymer 1

化学键	键长/nm	化学键	键角/(°)
Cd(1)—O(1)	0.230 1(2)	O(1)—Cd(1)—O(2)	52.76(7)
Cd(1)—O(2)	0.262 3(2)	O(1)—Cd(1)—O(3)A	134.57(7)
Cd(1)—O(3)A	0.245 69(19)	O(1)—Cd(1)—O(4)A	80.20(7)
Cd(1)—O(4)A	0.232 3(2)	O(3)A—Cd(1)—O(2)	171.61(7)
Cd(1)—O(7)	0.234 2(2)	O(4)A—Cd(1)—O(2)	132.92(7)
Cd(1)—N(2)	0.229 7(3)	N(2)—Cd(1)—O(4)A	146.02(8)

1)对称操作,A: -1+x,+y,+z。

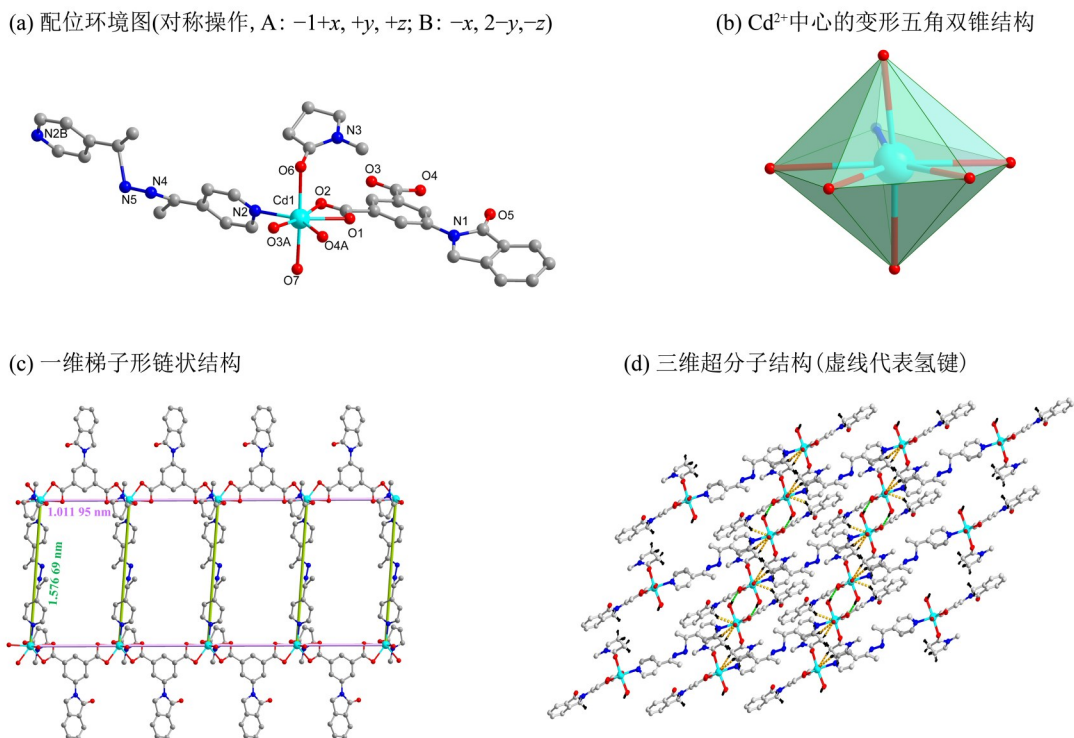


图2 配合物1的晶体结构图

Fig. 2 Crystal structure diagram of complex 1

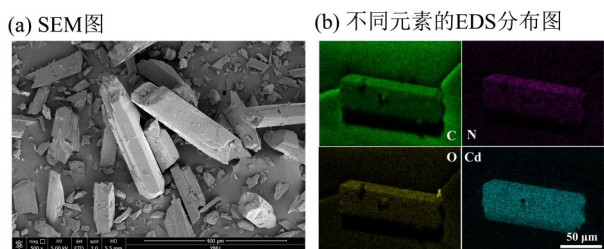


图3 配合物1的形貌分析图

Fig. 3 The morphology analysis of complex 1

峰的位置基本一致,且未出现明显杂峰,这表明合成的批量配合物1是其单晶结构代表的晶体材料,且纯度较高,能够用于后续性质测试。

在升温速率为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 N_2 气氛保护下、测试温度范围为 $20\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,对配合物进行了热失重(TGA)分析,TGA曲线如图5所示。从图5中可以看出,在TGA曲线上有2个明显的质量损失发生,其中 $20\sim 168\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间未见明显分解,因此配合物在使用过程中能够保持稳定;第1次质量损失发生在 $169\sim 254\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,质量损失率为 18.12% ,对应于1分子配位水及1分子配位NMP的失去(理论值 18.19%),第2次质量损失发生于 $366\text{ }^{\circ}\text{C}$,配合物结构开始坍塌,直至 $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右分解完全,质量趋于稳定,说明配合物1具有较好的热稳定性。

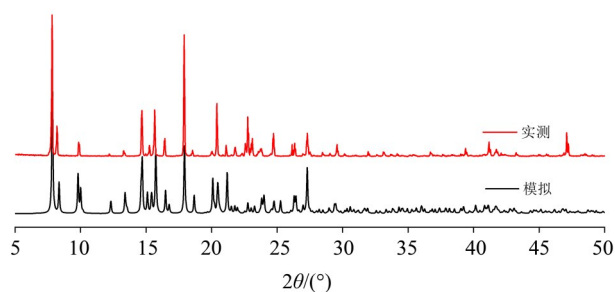


图4 配合物1的PXRD图

Fig. 4 The PXRD patterns of coordination polymer 1

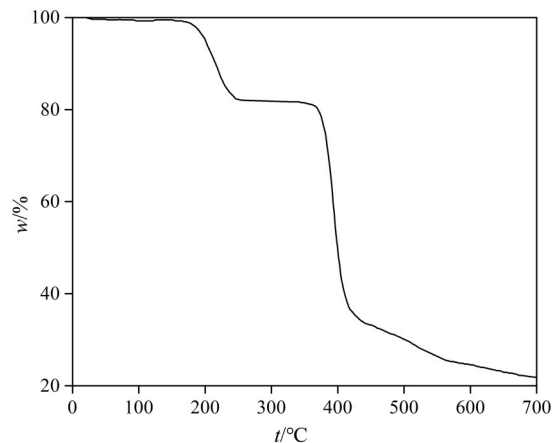


图5 配合物1的TGA图

Fig. 5 The TGA diagram of coordination polymer 1

2.3 荧光分析

由于 d^{10} 金属离子与具有共轭结构的有机配体配位后形成的配合物具有良好的荧光特征,有望成为潜在的荧光材料。因此在室温下以273 nm波长作为激发光源对固态的有机配体 H_2oia 进行了荧光性质测试,同时在345 nm的激发光作用下测试了固态**1**、固态配合物**1**和配合物**1**-水混悬液的荧光。结果如图6所示,配体 H_2oia 在417 nm处有最强荧光发射峰;bpeh、配合物**1**和配合物**1**-水混悬液则分别在466、482和472 nm处有最强荧光发射。配合物**1**的荧光峰峰型和峰位置与bpeh配体的相似、略有红移、峰强有所增强。由于 Cd^{2+} 的 d^{10} 构型难被氧化还原,所以配合物**1**的荧光峰主要归因于bpeh配体吡啶环的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁。另外,与固态配合物**1**相比,配合物**1**-水混悬液的荧光发生了蓝移,主要归因于溶剂效应(Yu et al., 2020)。

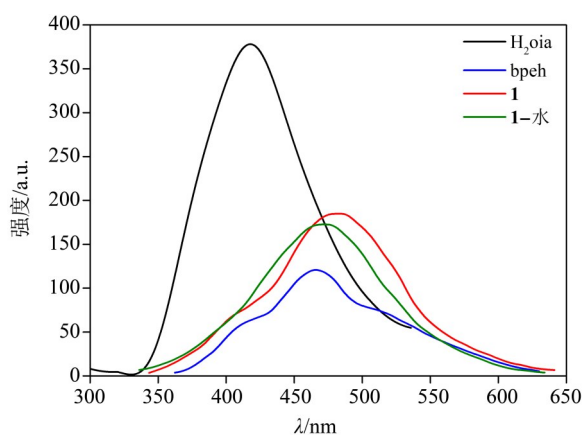


图6 配合物**1**及配体的荧光发射光谱
Fig. 6 Fluorescence emission spectra of coordination polymer **1** and ligands

2.4 阴离子检测分析

为了探究配合物**1**作为潜在发光材料在水中检测阴离子的能力,我们用其对不同的阴离子进行了荧光传感实验。将10 mg磨细的配合物**1**分散于10 mL去离子水,超声30 min,并浸泡7 d,得到配合物**1**-水混悬液,加入1 μ L浓度为1.0 mol/L的不同阴离子的钾盐($Cr_2O_7^{2-}$ 、 MnO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^-),超声混匀5 min稳定后,进行荧光检测。结果如图7所示,大多阴离子对配合物**1**的荧光强度没有明显的影响;但加入 $Cr_2O_7^{2-}$ 后,配合物荧光发生明显猝灭,荧光强度接近于0;与

MnO_4^- 接触后,配合物荧光同样发生了猝灭,但猝灭程度低于 $Cr_2O_7^{2-}$ 。 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 MnO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 和 Br^- 对配合物**1**的荧光猝灭率分别为96.8%、83.5%、6.2%、5.5%、4.7%、3.1%、3.5%、2.8%、3.1%和2.6%。上述结果表明配合物**1**在水相中能够选择性识别 $Cr_2O_7^{2-}$ 和 MnO_4^- 。

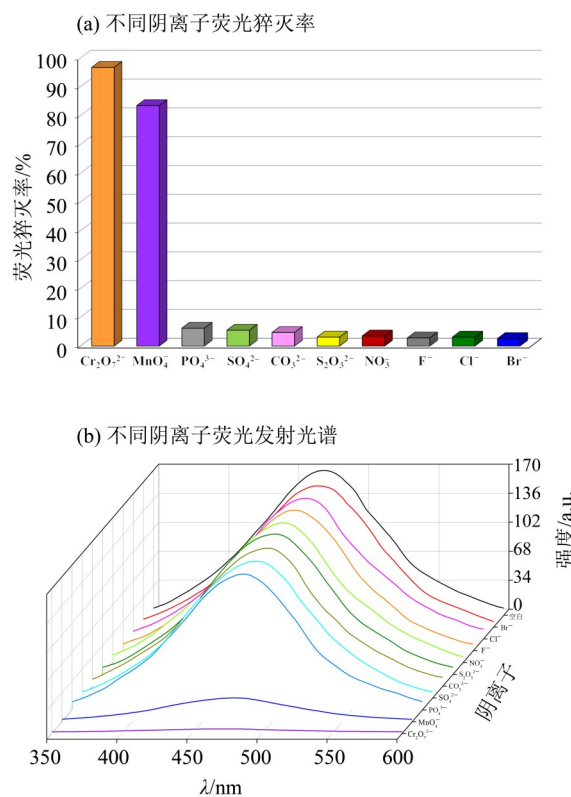


图7 配合物**1**荧光检测阴离子实验
Fig. 7 Fluorescence sensing anion experiment for coordination polymer **1**

3 结论

采用羧酸和吡啶混合配体利用溶剂热法,在100 $^{\circ}C$ 下与 Cd^{2+} 自组装构筑了一例结构新颖的配合物 $\{[Cd(oia)(bpeh)_{0.5}(NMP)(H_2O)]_n\}$ 。在该配合物中,处于变形五角双锥几何构型中心的 Cd^{2+} 采用七配位的模式由去质子化的 oia^{2-} 和含N配体bpeh连接,形成沿a轴延伸的一维梯子形链,并借助于丰富的分子间氢键作用形成稳定的三维超分子结构。性质研究表明该配合物在 MnO_4^- 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 阴离子荧光检测材料方面具有潜在应用价值。

参考文献:

- 潘梅, 朱诚逸, 王政, 2020. 长余辉发光——闪耀人生的那颗夜明珠[J]. 发光学报, 41(9): 1087.
- 王凯民, 顾雄, 邓娜, 等, 2024. 三例基于5-(二甲基氨基)间苯二甲酸的锌(II)/铜(II)配合物的合成、晶体结构、Hirshfeld表面分析和荧光性质[J]. 无机化学学报, 40(7): 1397-1408.
- 王凯民, 李立凤, 石明凤, 等, 2022. 基于两性离子配体构筑的Eu(III)配位聚合物的晶体结构和对呋喃西林的检测[J]. 无机化学学报, 38(9): 1843-1852.
- 王凯民, 赵雄, 白旭玲, 等, 2023. 基于镉(II)配位聚合物对呋喃妥因的荧光传感性能[J]. 无机化学学报, 39(8): 1587-1596.
- 赵大勇, 李素敏, 王伟, 等, 2022. 某高锰酸钾生产企业遗留重金属污染调查分析与健康风险评估[J]. 广东化工, 49(14): 104-107.
- JIA F, JIANG W, ZHANG S, et al, 2024. Applications of metal-organic frameworks-based sensors for aqueous pollutants: A review [J]. J Environ Chem Eng, 12(4): 112925.
- KAUR H, WALIA S, KARMAKAR A, et al, 2022. Water-stable Zn-based metal-organic framework with hydrophilic-hydrophobic surface for selective adsorption and sensitive detection of oxo-anions and pesticides in aqueous medium [J]. J Environ Chem Eng, 10(1): 106667.
- LI Y, CHAI B L, XU H, et al, 2022. Temperature- and solvent-induced reversible single-crystal-to-single-crystal transformations of Tb^{III}-based MOFs with excellent stabilities and fluorescence sensing properties toward drug molecules [J]. Inorg Chem Front, 9(7): 1504-1513.
- LU X, JAYAKUMAR K, WEN Y, et al, 2023. Recent advances in metal-organic framework (MOF)-based agricultural sensors for metal ions: A review [J]. Microchim Acta, 191(1): 58.
- SHELDRICK G M, 2015. Crystal structure refinement with SHELXL [J]. Acta Crystallogr C Struct Chem, 71(Pt 1): 3-8.
- SUN X, YAO S, YU C, et al, 2018. An ultrastable Zr-MOF for fast capture and highly luminescence detection of Cr₂O₇²⁻ simultaneously in an aqueous phase [J]. J Mater Chem A, 6(15): 6363-6369.
- YU H, FAN M, LIU Q, et al, 2020. Two highly water-stable imidazole-based In-MOFs for sensing Fe³⁺, Cr₂O₇²⁻/CrO₄²⁻ in a water environment [J]. Inorg Chem, 59(3): 2005-2010.
- ZHANG X, HUANG T, GAO Y, et al, 2024. Functional modification engineering of metal-organic frameworks for the contaminants detection in food [J]. Coord Chem Rev, 516: 215990.

(责任编辑 张冰)