

混合配体构筑的 Cd(II)配合物的合成及其荧光性质*

王凯民¹, 顾雄¹, 杨冲福¹, 邓娜¹, 叶艳青¹, 周强¹, 马钰璐^{2,3}

1. 云南民族大学化学与环境学院, 云南昆明 650504

2. 昆明医科大学药学院 / 云南省天然药物药理重点实验室, 云南昆明 650500

3. 昆明医科大学现代生物医药产业学院, 云南昆明 650500

摘要: 采用含 N 刚性配体 4,4'-联吡啶(bpy)与两性离子配体 4-羧基-1-(3-羧基苄基)吡啶-1-鎓氯化物(H₂LCI)混合的模式, 利用液相扩散法, 在室温下与 Cd²⁺ 自组装构筑了一例结构新颖的配合物 $\{[Cd_{2.5}(L)_2(bpy)_2Cl(NO_3)(H_2O)_3] \cdot (NO_3) \cdot 2H_2O\}$ 。通过单晶 X 衍射、Hirshfeld 表面与二维指纹图、粉末 X 射线衍射、热重及固体荧光对配合物的结构及性质进行了分析。研究表明, 该配合物为 $[Cd(bpy)_2]$ 对称棒状单元与两条平行环链结构组成的一维梯子形链。借助丰富的分子间相互作用($\pi \cdots \pi$ 堆积、O—H \cdots O 及 C—H \cdots O 氢键)配合物的梯子形链平行互穿, 相互堆积, 最终形成稳定的三维超分子结构。此外, 由于 d¹⁰ 金属离子的存在, 配合物在 425 ~ 466 nm 波长范围内显示出与配体 H₂LCI 相似但强度增强的浅绿色荧光, CIE 色坐标为 (0.287 0, 0.334 6)。

关键词: 配合物; 晶体结构; 液相扩散; 分子间相互作用; 固体荧光

中图分类号: O614.81⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137 (2024) 03-0113-06

Synthesis and fluorescence properties of Cd (II) complexes constructed with mixed ligands

WANG Kaimin¹, GU Xiong¹, YANG Chongfu¹, DENG Na¹, YE Yanqing¹, ZHOU Qiang¹, MA Yulu^{2,3}

1. School of Chemistry & Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China

2. Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products / School of Pharmaceutical Sciences, Kunming Medical University, Kunming 650500, China

3. College of Modern Biomedical Industry, Kunming Medical University, Kunming 650500, China

Abstract: A novel coordination polymer $\{[Cd_{2.5}(L)_2(bpy)_2Cl(NO_3)(H_2O)_3] \cdot (NO_3) \cdot 2H_2O\}$ was constructed by self-assembly at room temperature using a mixture of N containing rigid ligand 4,4'-bipyridine (bpy), zwitterionic ligand 4-carboxyl-1-(3-carboxybenzyl)pyridin-1-onium chloride (H₂LCI) and Cd²⁺ using liquid phase diffusion method. The structures and properties of the coordination polymer were analyzed by single crystal X-ray diffraction, Hirshfeld surface and two-dimensional fingerprint, powder X-ray diffraction, thermogravimetry, and solid fluorescence. The results showed that the coordination polymer is a one-dimensional ladder shaped chain composed of $[Cd(bpy)_2]$ symmetric rod-shaped unit and two parallel ring chain structures. By abundant intermolecular interactions ($\pi \cdots \pi$ stacking interactions, O—H \cdots O, and C—H \cdots O hydrogen bonding), the ladder shaped chains pene-

* 收稿日期: 2023-12-01

录用日期: 2024-01-11

网络首发日期: 2024-01-29

基金项目: 国家自然科学基金(22065039); 云南省科技厅基础研究项目(202301AT070264);

昆明医科大学本科教学质量与教学改革工程一流课程项目(2022JXZ018)

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

trate parallel and stack with each other, ultimately forming a stable three-dimensional supramolecular structure. In addition, due to the presence of d^{10} metal ions, the coordination polymer exhibits a similar but enhanced light green fluorescence to the ligand H_2LCl in the wavelength range of 425-466 nm, with CIE coordinates is (0.287 0, 0.334 6).

Key words: coordination polymer; crystal structure; liquid phase diffusion method; intermolecular interactions; solid state fluorescence

在近几年里, 基于金属节点和有机连接体的配合物因其迷人且可定制的结构性能而备受关注(潘梅等, 2017; Zhou et al., 2023)。配合物已显示出许多潜在的应用, 包括气体吸附和分离、能量存储和转换、发光、催化合成、生物医学等(盘盈滢等, 2020; Li et al., 2021; 陈飞等, 2022; 刘涛等, 2022; 董艳秋等, 2023)。作为配合物的一个子类, 具有带正电骨架的阳离子配合物能够进行一些特定的应用(王凯民等, 2022; Ma et al., 2023)。然而相对于普通常见的中性有机配体构筑的普通配合物而言, 阳离子配合物的设计和合成仍然是困难和具有挑战性的(王凯民等, 2023; Kusumoto et al., 2023)。该类配体在构筑配合物时条件更难摸索, 单晶培养更加困难, 因为金属离子、反离子、有机配体和溶剂的选择在阳离子配合物的构建中都起着重要作用。研究离子配体构筑配合物的方法, 并探究该类离子型配合物的性质具有重要的科学意义和实用价值。

本文采用含 N 刚性配体 4, 4'-联吡啶(bpy)与两性离子配体 4-羧基-1-(3-羧基苄基)吡啶-1-鎓氯化物(H_2LCl) (图 1)混合的模式, 在室温下通过液相扩散与 d^{10} 金属 Cd^{2+} 自组装, 构筑了 1 例结构新颖具有浅绿色荧光的配合物 $\{[Cd_{2.5}(L)_2(bpy)_2Cl(NO_3)(H_2O)_3] \cdot (NO_3) \cdot 2H_2O\}$ 。文章报道了配合物的合成方法; 利用单晶 X 衍射、Hirshfeld 表面与二维指纹图对其结构进行了分析; 并对其粉末 X 射线衍射、

热重、固体荧光及 CIE 色坐标进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验中所用的 H_2LCl 配体根据文献报道方法合成得到(Wang et al., 2016), 其余所用试剂如 bpy、 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 和 NaOH 等均为市售分析纯试剂, 未经纯化直接使用。粉末 X 射线衍射数据由理学 Ultima IV 型粉末衍射仪收集; 热失质量(TGA)数据由 Netzsch Sta 449F5 热重分析仪测得; C、H 和 N 的元素分析结果由 Elementar Vario ELIII 型元素分析仪测试得到; 荧光数据由日立 F-7000 型荧光仪收集得到。

1.2 配合物 $\{[Cd_{2.5}(L)_2(bpy)_2Cl(NO_3)(H_2O)_3] \cdot (NO_3) \cdot 2H_2O\}$ (1) 的合成

采用液相扩散法合成配合物 1。取 20 mL 玻璃试管, 加入 3 mL $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (92.4 mg, 0.3 mmol) 水溶液。在液面上方缓慢加入 10 mL H_2O /乙醇(体积比为 1:1)混合溶剂。在混合溶剂上方缓慢加入含有 H_2LCl (33.0 mg, 0.1 mmol)、bpy (44.4 mg, 0.2 mmol) 和 NaOH (8.0 mg, 0.2 mmol) 的 H_2O /乙醇(体积比为 1:5)的混合溶液 5 mL。采用橡皮塞密封玻璃试管, 将其放置于试管架。静置 1 周后在玻璃试管壁上得到配合物 1 无色颗粒状晶体, 产率 12.8%(基于 H_2LCl)。元素分析理论计算值(%): C 42.54, H 3.42, N 8.27; 实验值(%): C 42.26, H 3.47, N 8.21。

1.3 配合物晶体结构测试及解析

配合物 1 的单晶 X 衍射数据由 Bruker Smart AXS CCD 型 X-射线单晶衍射仪, 以 Mo-K α 为辐射源测试得到。单晶数据经吸收校正后, 用 Olex2 软件、SHELXS-2018/3 及 SHELXL-2018/3 程序进行结构解析及精修(Dolomanov et al., 2009)。采用全矩阵最小二乘法对非氢原子的坐

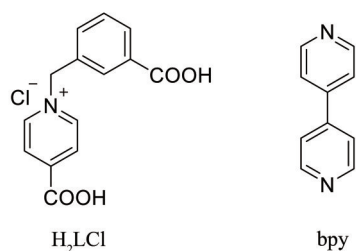


图 1 配体 H_2LCl 和 bpy 的结构

Fig. 1 Structure of H_2LCl and bpy

标和各向异性进行精修, 同时采用理论加氢法确定氢原子位置。结构中无序的溶剂分子采用 SQUEEZE 命令予以去除。配合物最终的分子式为 $C_{96}H_{92}Cd_5Cl_2N_{16}O_{38}$, 是通过单晶解析、热重和元素分析相结合的方式确定的。其晶体学和精修数据如表1所示, 部分键长、键角见表2。配合物1的CCDC号为2311341。

2 结果与讨论

2.1 配合物晶体结构分析

单晶X射线衍射数据表明配合物1结晶于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群。其每个不对称单元中包含2.5个 Cd^{2+} 金属中心, 2个完全去质子化的 L^- 阴离子, 2个bpy分子, 1个配位 Cl^- 离子, 1个配位 NO_3^- 离子, 3个配位水分子, 1个游离 NO_3^- 离子和2个游离水分子。由图2a可知, Cd1采用7配位模式, 分别与2个来自于1个L的双齿螯合羧酸氧原子(O2, O3), 1个L的单齿桥连羧酸氧原子(O1), 1个配位 NO_3^- 的2个氧原子(O4, O5), 1个bpy的氮原子(N2)以及1个 Cl^- 配位。Cd2与1分子L的2个双齿羧酸氧原子(O8, O9), 1分子L的1个单齿羧酸氧原子(O10), 1个配位水的氧原子(O11)以及2分子bpy的2个氮原子(N3, N4)配位, 形成6配位构型。Cd3则与4个位于赤道平面不同水分子的氧原子(O13, O14, O13B, O14B)以及2个轴向bpy的N原子(N5, N5B)连接, 形成1个6配位的变形八面体。配合物中Cd—O的键长在0.225 7(2) ~ 0.258 7(2) nm之间, Cd—N的键长在0.236 3(2) ~ 0.227 3(2) nm之间, Cd—Cl的键长为0.236 8(2) nm。配合物中L的2个羧酸根采取不同的配位模式与金

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

参数	数据
相对分子质量	2 710. 84
晶系	Triclinic
空间群	$P\bar{1}$
a/nm	1. 105 36(9)
b/nm	1. 534 59(13)
c/nm	2. 008 97(17)
$\alpha/(\circ)$	102. 708 1(11)
$\beta/(\circ)$	105. 225 3(11)
$\gamma/(\circ)$	106. 912 1(11)
体积 V/nm^3	2. 979 4(4)
晶胞包含的分子数 Z	1
单晶测量密度 $(g \cdot cm^{-3})$	1. 471
吸光系数 μ/mm^{-1}	1. 001
单晶中电子数 $F(000)$	1 318. 0
衍射实验中收集的总衍射点数	42 838
独立衍射点数	16 771 [$R_{int} = 0. 026 7$]
基于 F^2 的全矩阵最小二乘法 S 值	1. 036
衍射点 R 值 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0. 034 9, wR_2 = 0. 106 6$
全部衍射点的 R 值	$R_1 = 0. 044 2, wR_2 = 0. 113 8$

属中心连接, 其苯环上的羧酸根采用 $\mu_1-\eta^1:\eta^1$ 单齿螯合模式, 吡啶环上的羧酸根则采用 $\mu_1-\eta^1$ 单齿桥连模式(图2a)。2个不同朝向的L先将Cd1与Cd2连接组成1个 $[Cd_2(L)_2]$ 环状结构, Cd1...Cd2距离为1.206 2 nm。相邻 $[Cd_2(L)_2]$ 环间再通过bpy桥连形成环与链形结构。同时Cd3与互成

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/ (\circ)
Cd(1)—O(1)	0. 232 1(2)	O(1)—Cd(1)—O(3)	114. 21(7)
Cd(1)—Cl(1)	0. 236 8(2)	N(2)—Cd(1)—O(3)	90. 22(7)
Cd(1)—N(2)	0. 227 3(2)	Cl(1)—Cd(1)—O(4)	84. 93(9)
Cd(2)—O(8)	0. 257 8(2)	N(3)—Cd(2)—N(4)	96. 07(8)
Cd(2)—N(3)	0. 227 4(2)	O(9)—Cd(2)—O(10)	92. 15(9)
Cd(3)—O(13)	0. 228 8(2)	N(5)—Cd(3)—N(5)B	180. 00(12)
Cd(3)—N(5)	0. 231 3(2)	O(13)—Cd(3)—N(5)	89. 45(8)

1) 对称操作: (B) $-x, -y+2, -z+2$ 。

180°的 2 个 bpy 连接, 形成 $[\text{Cd}(\text{bpy})_2]$ 连接单元。而后 $[\text{Cd}(\text{bpy})_2]$ 连接单元利用 bpy 将两条平行上述环与链形结构桥连, 形成梯子形一维链(图 2b)。为简化分析, 轴向 $[\text{Cd}(\text{bpy})_2]$ 连接单元可视为连接 2 个 $[\text{Cd}_2(\text{L})_2]$ 环的棒状结构, Cd1 简化为 3 连接节点, Cd2 则可看成 4 连接节点, 最终可得到

如图 2b 中红线所示简化结构。而后相邻梯子形链间相互平行穿插, 形成 1D→2D 的互穿层状结构(图 2c), 互穿后的 2D 层间又通过 L 吡啶环间的 $\pi\cdots\pi$ 作用相互平行堆积最终构成该配合物的三维超分子结构(质心-质心间距离为: 0.371 4 nm)(图 2d)。

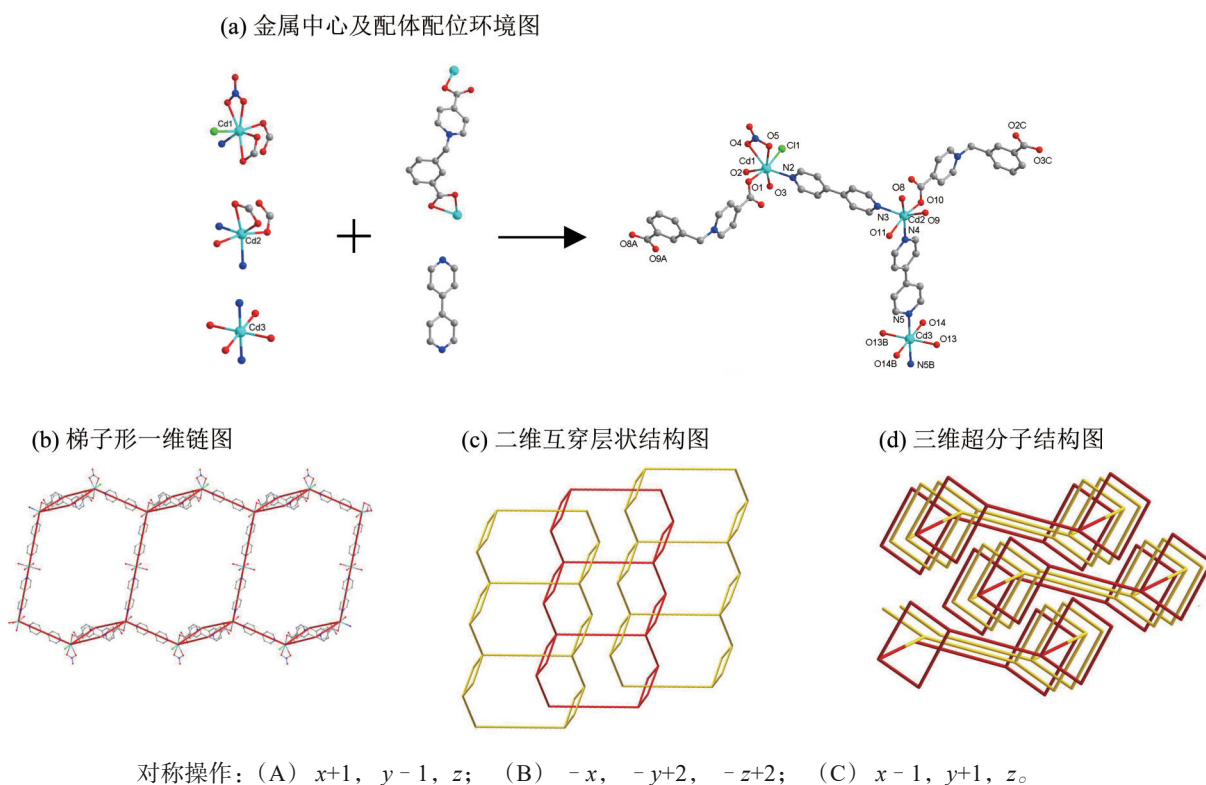


图 2 配合物 1 的晶体结构图

Fig. 2 Crystal structure diagram of coordination polymer 1

2.2 Hirshfeld 表面与二维指纹图分析

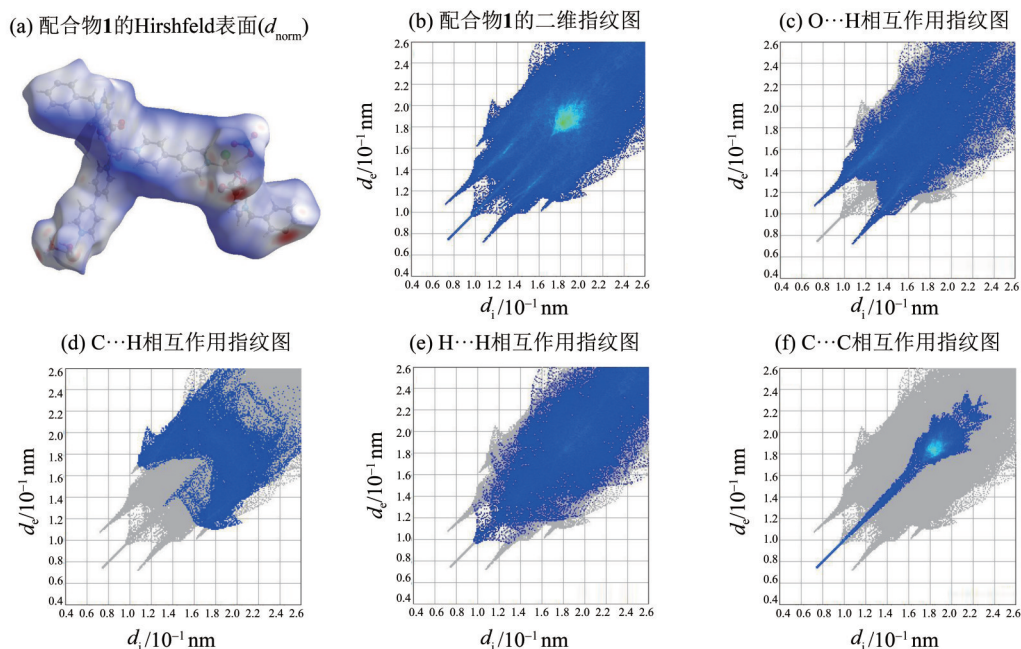
为了深入了解配合物 1 晶体结构中存在的分子间作用, 采用 CrystalExplorer 3.1 进行了 Hirshfeld 表面和二维指纹图绘制与分析。在其 Hirshfeld 表面 d_{norm} 图(图 3a)中红色区域表示强相互作用, 灰色区域表示中等强度的相互作用, 蓝色区域表示弱或没有相互作用。结果表明, 配合物中强相互作用主要来源于配位水氢原子与硝基氧原子或羧基氧原子间的 $\text{O}\cdots\text{H}$ 相互作用。为更好地定量分析配合物中的相互作用, 进行了二维指纹图谱分析, 结果如图 3b 所示, 其中各种类型的分子间相互作用 $\text{O}\cdots\text{H}$ 、 $\text{C}\cdots\text{H}$ 、 $\text{H}\cdots\text{H}$ 、 $\text{C}\cdots\text{C}$ 的详细指纹图分别如图 3c~f 所示。在指纹图谱中一对边缘尖峰为 $\text{O}\cdots\text{H}$ 氢键相互作用, 占 Hirshfeld 表面分子间相互作用的 27.9%; 指纹图两翼为 $\text{C}\cdots\text{H}$ 氢键相互作用, 占比为 14.0%; 指纹图中部以 $\text{H}\cdots\text{H}$ 相互作用及

$\text{C}\cdots\text{C}$ 相互作用为主, 即 $\pi\cdots\pi$ 相互作用, 分别占比 33.8% 及 10.7%。指纹图表 $\pi\cdots\pi$ 堆积和 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键对于配合物 1 三维超分子结构的形成和结构的稳定性起到重要作用。

2.3 粉末 X 射线衍射和热重分析

为保证性质测试, 采用单晶培养的方法大批量地合成了配合物 1 粉晶, 为检测粉晶纯度, 在室温下进行了粉末 X 射线衍射(PXRD)测试。结果显示配合物 1 主要实测衍射峰的位置与其单晶 X 射线衍射数据模拟衍射峰的基本一致, 且未出现杂峰(图 4a), 表明批量合成的粉晶样品是单晶结构所代表的材料, 并且具有高纯度和结晶度, 可用于后续的性质研究。

考虑到热稳定性是配合物是否具有应用潜力的一项重要指标, 在 N_2 保护下对配合物 1 进行了热重分析(TGA), 结果如图 4b 所示。60~125 °C 间,



d_i 、 d_j 和 d_{norm} 分别代表Hirshfeld表面上的点到表面内部、外部原子的最近距离和标准距离;图(a)中的红色部分代表计算所得的标准距离 d_{norm} 小于总的范德华半径,蓝色部分则代表计算所得的标准距离 d_{norm} 大于总的范德华半径,白色部分则介于两者之间。

图3 配合物1的Hirshfeld表面 d_{norm} 图与二维指纹图

Fig. 3 View of the Hirshfeld surfaces mapped with d_{norm} and the 2D fingerprint plots of coordination polymer 1

配合物1质量减少6.58%,可归因于5个游离和配位水分子的失去(理论值6.65%)。241 °C开始,配合物质量急剧下降,其骨架结构坍塌分解,直至436 °C后质量逐渐趋于稳定,说明配合物1的热稳定性较好。

2.4 固体荧光分析

由于具有 d^{10} 电子层金属离子的配合物具有较好的荧光特征,因此在室温下对配合物进行了荧光测试,并与有机配体bpy和 H_2LCl 的进行了对比。结果如图5a及5b所示,配体bpy在370 nm左右具有最强荧光发射信号, H_2LCl 则在425~

500 nm间呈现两个发射峰,均为淡绿蓝色荧光,色坐标CIE分别为(0.143 7, 0.230 6)和(0.168 7, 0.236 0),对应于有机配体 $\pi^* \rightarrow \pi$ 及 $\pi^* \rightarrow n$ 的电子跃迁。配合物1则在425~466 nm间显示出浅绿色的宽荧光发射,CIE色坐标为(0.287 0, 0.334 6)。与配体相比,配合物1最强荧光发射峰的位置与 H_2LCl 相似,峰型略有不同,峰强有所增强。由于 Cd^{2+} 难以被氧化还原,因此配合物的荧光主要来自配体间的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 及 $\pi^* \rightarrow n$ 跃迁,由于金属与配体配位后结构中的共轭程度增大,配合物的荧光强度较配体相比增强。

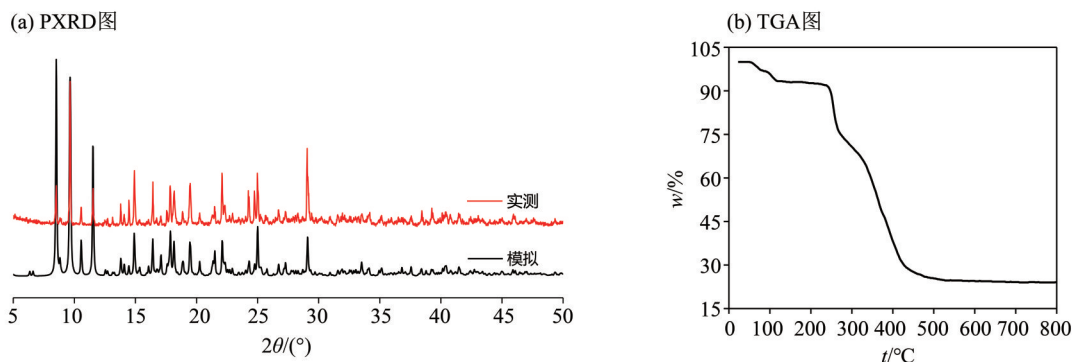


图4 配合物1的基本性质

Fig. 4 Basic properties of coordination polymer 1

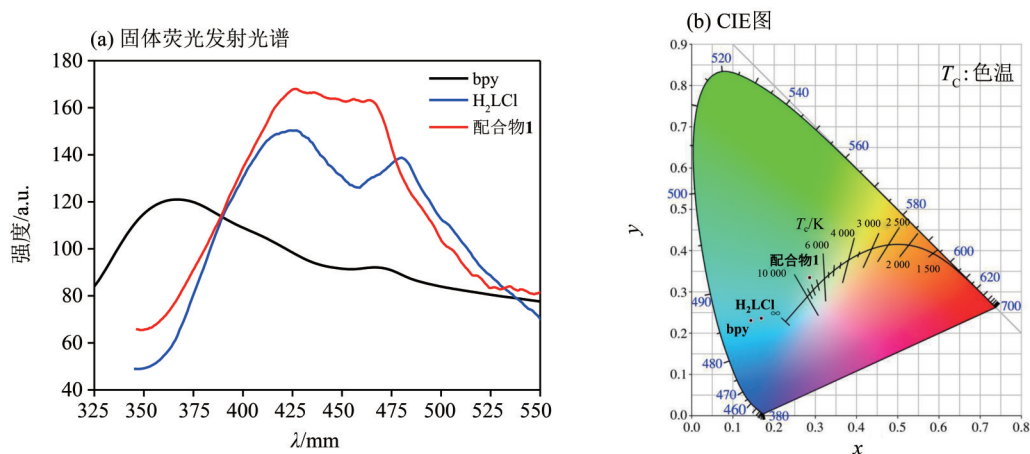


图5 配合物1及配体的固体荧光发射及CIE图

Fig. 5 Solid state fluorescence emission diagram and Chromaticity coordinate (CIE) of coordination polymer 1

3 结论

采用液相扩散法, 利用含N刚性配体bpy与两性离子配体 H_2LCl 混合的模式与 Cd^{2+} 自组装得到了1例结构新颖的配合物 $\{[Cd_{2.5}(L)_2(bpy)_2Cl(NO_3)(H_2O)_3] \cdot (NO_3) \cdot 2H_2O\}$ 。该配合物的结构为对称棒

状单元 $[Cd(bpy)_2]$ 将两条平行环链形链桥连构成的梯子形一维链。借助于弱相互作用 $\pi \cdots \pi$ 堆积、 $O-H \cdots O$ 、 $C-H \cdots O$ 氢键, 配合物的梯子形链平行互穿, 相互堆积, 最终形成稳定的三维超分子结构。室温荧光测试表明配合物1具有较好的荧光发光能力。

参考文献:

- 陈飞, 陶晟, 刘宁, 等, 2022. CNN型双核Cu(I)配合物室温催化固定 CO_2 的直接羧基化反应[J]. 有机化学, 42(8): 2471-2480.
- 董艳秋, 赵雄, 白旭玲, 等, 2023. Cd(II)配位聚合物的合成及其对六价铬含氧酸根离子的荧光识别[J]. 中山大学学报(自然科学版)(中英文), 62(5): 181-186.
- 刘涛, 张清鑫, 郭鸿波, 等, 2022. 金属卟啉类化合物在电催化还原反应的应用[J]. 中国科学: 化学, 52(8): 1306-1320.
- 潘梅, 韦张文, 徐耀维, 等, 2017. 配位超分子自组装[J]. 化学进展, 29(1): 47-74.
- 盘盈滢, 胡茜, 林晓明, 等, 2020. 核壳结构金属-有机骨架及其衍生物在锂离子电池负极材料中的应用[J]. 化学通报, 83(10): 883-890.
- 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.
- DOLOMANOV O V, BOURHIS L J, GILDEA R J, et al, 2009. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program[J]. J Appl Cryst, 42(2): 339-341.
- LI G, YANG S L, LIU W S, et al, 2021. Photoinduced versus spontaneous host-guest electron transfer within a MOF and chromic/luminescent response[J]. Inorg Chem Front, 8(22): 4828-4837.
- MA Y L, WANG S Y, GUO J R, et al, 2023. Sensitive fluorescent detection of phosmet and chlortetracycline in animal-derived food samples based on a water-stable Cd(II) chain-based zwitterionic metal-organic framework[J]. Anal Chim Acta, 1280: 341850.
- KUSUMOTO S, ATOINI Y, MASUDA S, et al, 2023. Woven, polycatenated, or cage structures: Effect of modulation of ligand curvature in heteroleptic uranyl ion complexes[J]. Inorg Chem, 62(20): 7803-7813.
- WANG K M, DU L, MA Y L, et al, 2016. A dual-functional cadmium(II) coordination polymer as a luminescent sensor for selective sensing of iron(III) ions and detecting the temperature[J]. Transition Met Chem, 41(5): 573-580.
- ZHOU J E, XU Z H, LI Y L, et al, 2023. Oxygen-deficient metal-organic framework derivatives for advanced energy storage: Multiscale design, application, and future development[J]. Coord Chem Rev, 494: 215348.

(责任编辑 张冰)