

离子型配体构筑的 Cd(II) 荧光配合物及 Hirshfeld 表面分析*

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

1. 云南民族大学化学与环境学院 / 云南省手性功能物质研究与利用重点实验室, 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 4-羧基-1-(3-羧基苄基)吡啶-1-鎓氯化物(H_2LCl)作为有机配体, 利用常温挥发法, 在室温下与 Cd^{2+} 自组装构筑了一例结构新颖的配合物 $\{[Cd_2(L)_2Cl_2(H_2O)_4] \cdot 3H_2O\}$ (配合物 **1**)。通过单晶 X 射线衍射、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 **1** 的结构和性质进行了表征。研究表明, 该配合物结晶于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群, 双 Cd^{2+} 金属中心分别通过完全去质子化的配体连接, 形成了两条呈镜面对称的“S”形双链结构。丰富的分子间作用力如 $O \cdots H$ 氢键和 $\pi \cdots \pi$ 相互作用等帮助配合物形成了稳定的三维超分子结构。热重分析表明, 配合物具有良好的热稳定性。此外, 室温荧光测试表明配合物 **1** 具有较好的荧光发光能力。

关键词: 配合物; 晶体结构; 单晶培养; Hirshfeld 表面分析; 固体荧光

中图分类号: O614.81 文献标志码: A 文章编号: 2097-0137(2024)05-0099-07

Cd(II) fluorescence complex constructed with ionic ligands and Hirshfeld surface analysis

WANG Kaimin¹, GU Xiong¹, DENG Na¹, YANG Chongfu¹, YE Yanqing¹, SUN Weiqing¹, MA Yulu^{2,3}

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

Abstract: Using 4-carboxyl-1-(3-carboxybenzyl) pyridinium chloride (H_2LCl) as the organic ligand, a new complex $\{[Cd_2(L)_2Cl_2(H_2O)_4] \cdot 3H_2O\}$ was self-assembled at room temperature with Cd^{2+} through ambient temperature volatilization. The structure and properties of the complex **1** were characterized by single crystal X-ray diffraction, Hirshfeld surface and two-dimensional fingerprint, powder X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, and solid-state fluorescence. The study showed that the complex crystallized in the monoclinic $P2_1/c$ space group, with two Cd^{2+} metal centers connected by fully deprotonated ligands, forming two mirror-symmetrical "S" shaped double-chain structures. The

* 收稿日期: 2024-05-21 录用日期: 2024-06-19 网络首发日期: 2024-07-24

基金项目: 云南省科技厅基础研究项目(202401AT070039);
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);
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



ZR20240169

rich intermolecular forces such as $H\cdots H$ and $O\cdots H$ helped the complex form a stable three-dimensional supramolecular structure. Thermogravimetric analysis showed that the complex had a good thermal stability. In addition, room temperature fluorescence testing showed that the complex **1** also had a good fluorescence emission ability.

Key words: coordination polymer; crystal structure; single crystal cultivation; Hirshfeld surface analysis; solid state fluorescence

配位聚合物(CP, coordination polymer)是一种新型的结晶多孔材料,因其具有较大的比表面积、可调的孔径和几何形状、主客体相互作用以及潜在的功能化而引起了化学家和材料工程师的极大关注(潘梅等,2017;Lustig et al., 2017; 盘盈滢等, 2020;Hou et al., 2024)。CP的显著可调性和结构多样性源于其对无机结构单元和有机配体的选择。金属离子和有机配体的选择可以精细调节CP的理化性质。不同的金属离子可以为CP赋予特定的性质,例如催化活性或磁性。此外,选择具有不同长度、官能团和几何形状的有机配体可以对CP的孔径、形状、亲水性/疏水性等进行精细控制。虽然大量的配位聚合物已经被设计合成并应用,但是大部分都是采用的普通中性有机配体,而采用离子型配体来构筑的配合物被报道的数量仍较少(王凯民等,2022)。因为离子型配体的引入,其合成的配合物可能会具有一些独特的性质,这类材料已经被应用于磁性、传感、催化、气体储存与分离、药物传递等方面(Li et al., 2020; Xie et al., 2020; Zhou et al., 2021)。总体而言,离子型的配位聚合物的设计合成方法学的系统研究具有重要的科学意义和实用价值。

本文以柔性的吡啶鎓两性离子化合物4-羧基-1-(3-羧基苯基)吡啶-1-鎓氯化物(H_2LCl , 结构见图1)为配体与 $CdCl_2$ 合成得到了一例具有分离正负电荷中心,化学组成为 $\{[Cd_2(L)_2Cl_2(H_2O)_4]\cdot 3H_2O\}$ 的配合物。本文中就配合物**1**的合成条件、结构特征、Hirshfeld表面分析和荧光性质进行了分析。

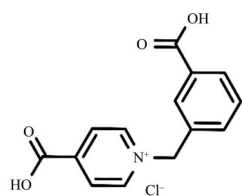


图1 配体 H_2LCl 的结构
Fig. 1 Structure of H_2LCl

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),其余所用试剂和溶剂均为市售分析纯,未经纯化直接使用。粉末X射线衍射数据由Bruker D8 ADVANCE A25X型粉末衍射仪收集;热失重(TGA)数据由Netzsch Sta 449F5热失重分析仪测得;荧光数据由日立F-7000型荧光仪收集得到;红外光谱数据通过FT-IR Thermo Nicolet Avatar 360红外光谱仪测得。

1.2 配合物**1** $\{[Cd_2(L)_2Cl_2(H_2O)_4]\cdot 3H_2O\}$ 的合成

采用常温挥发法合成配合物**1**。取25 mL烧杯,先后加入5 mL去离子水、 H_2LCl 配体(33.8 mg, 0.1 mmol)、氢氧化钠(8.0 mg, 0.2 mmol)和 $CdCl_2\cdot 2.5H_2O$ (46.7 mg, 0.2 mmol)。在磁力搅拌器上搅拌30 min后用滤纸过滤,用10 mL的烧杯收集澄清滤液,用带孔的聚四氟乙烯膜封口,静置4周后在烧杯的壁上得到配合物**1**无色颗粒状晶体,产率71.0% (基于 H_2LCl)。IR主要数据(KBr压片, cm^{-1}) ν : 3 432, 3 329, 3 125, 1 613, 1 454, 1 397, 1 164, 771。

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 $Mo-K\alpha$ 为辐射源测试得到。单晶数据经吸收校正后,用Olex2软件及SHELXL-2018/3程序进行结构解析及精修(Dolomanov et al., 2009; Sheldrick, 2015)。采用全矩阵最小二乘法对非氢原子的坐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(Spek, 2009)。配合物最终的分子式通过单晶解析和TGA表征相结合的方式予以确定。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2356655。

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	数据
分子式	C ₂₈ H ₃₄ Cd ₂ Cl ₂ N ₂ O ₁₅
相对分子质量	934.31
晶系	单斜
空间群	P2 ₁ /c
a/nm	2.053 1(5)
b/nm	1.580 9(4)
c/nm	1.145 3(3)
α/(°)	90
β/(°)	102.243(4)
γ/(°)	90
体积 V/nm ³	3.633 1(16)
晶胞包含的分子数 Z	4
单晶测量密度/(g·cm ⁻³)	1.609
吸光系数 μ/mm ⁻¹	1.375
单晶中电子数 F(000)	1 744.0
衍射实验中收集的总衍射点数	35 689
独立衍射点数	6 557 [R _{int} = 0.040 3]
基于 F ² 的全矩阵最小二乘法 S 值	1.104
衍射点 R 值 [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.074 3, wR ₂ = 0.202 9
全部衍射点的 R 值	R ₁ = 0.077 9, wR ₂ = 0.204 7

2 结果与讨论

2.1 配合物晶体结构分析

单晶 X 射线衍射分析表明, 配合物 1 结晶于单斜晶系 P2₁/c 空间群。每个不对称单元中包含 2 个 Cd²⁺ 离子, 2 个完全去质子化的 L⁻ 配体阴离子, 2

个配位 Cl⁻ 离子, 4 个配位水分子, 和 3 个游离水分子。Cd1 中心具有六配位的变形八面体几何构型, 其赤道平面由来自 1 个配位水分子及 2 个 L⁻ 的 4 个氧原子 O6、O1、O3A 和 O4A 占据, 轴向位置由 Cl⁻ 离子 Cl1 和来自配位水分子的氧原子 O5 构成。Cd2 虽也为变形八面体配位构型, 但其赤道平面由 Cl2 和来自 2 个 L⁻ 的 3 个氧原子 O7、O8 和 O9B 构成, 轴向位置则由来自不同配位水的 2 个氧原子 O11 和 O12 构成(图 2a)。L⁻ 的两个羧酸根在配合物中采取不同的模式与金属配位, 吡啶环上的羧酸根为单齿桥连 μ₁-η¹ 模式, 苯环上的羧酸根则表现为单齿螯合 μ₁-η¹:η¹ 模式。相邻的 Cd1 或 Cd2 间通过 L⁻ 桥联, 形成两条呈镜面对称的“S”形双链(图 2b)。在这两条链中 Cd1⋯Cd1 和 Cd2⋯Cd2 间的距离分别为 1.003 8 和 0.996 7 nm。而后基于 Cd1 的一维链间通过配位水和 L⁻ 羧酸根间的 O—H⋯O 氢键, 以及吡啶环/亚甲基和 L⁻ 羧酸根间的 C—H⋯O 氢键, 相互作用形成二维层。其中 O5—H5A⋯O2、O5—H5A⋯O3、O5—H5B⋯O2、C4—H4⋯O1 和 C7—H7A⋯O2 氢键的键长分别为 0.251、0.203、0.238、0.253 和 0.259 nm。同时, 基于 Cd2 的一维链间由配位水和羧酸根间的 O—H⋯O 氢键扩展为与 Cd1 平面对称的二维层(图 2c)。其中 O11—H11A⋯O7、O11—H11A⋯O10 和 O11—H11B⋯O10 氢键的键长分别为 0.200、0.256 和 0.243 nm。最终 Cd1 层和 Cd2 层间相互交错排列, 并通过配位水和羧酸根间的 O12—H12A⋯O4 氢键(键长 0.212 nm) 组装为配合物 1 的三维超分子结构(图 2d)。值得注意的是, 由于构成该配合物所用的配体 H₂LCl 属于吡啶鎓两性离子配体, 其主体结构带正电荷, 而带负电荷的 Cl⁻ 游离在外。因此由其构成的配合物 1 延续了该特点, 在最终的骨架中具有分离的正负电荷, 正电荷主要集中于吡啶环

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)	0.227 7(8)	O(1)—Cd(1)—Cl(1)	92.0(2)
Cd(1)—Cl(1)	0.254 3(3)	O(1)—Cd(1)—O(5)	83.4(3)
Cd(1)—O(3)A	0.233 9(6)	O(1)—Cd(1)—O(4)A	169.9(3)
Cd(2)—Cl(2)	0.251 6(4)	O(12)—Cd(2)—Cl(2)	97.7(3)
Cd(2)—O(7)	0.237 4(7)	O(7)—Cd(2)—O(8)	54.8(2)
Cd(2)—O(9)B	0.223 0(9)	O(9)B—Cd(2)—O(8)	174.5(3)

1) 对称操作: (A) 1-x, 1/2+y, 1/2-z; (B) -x, 1/2+y, 1/2-z。

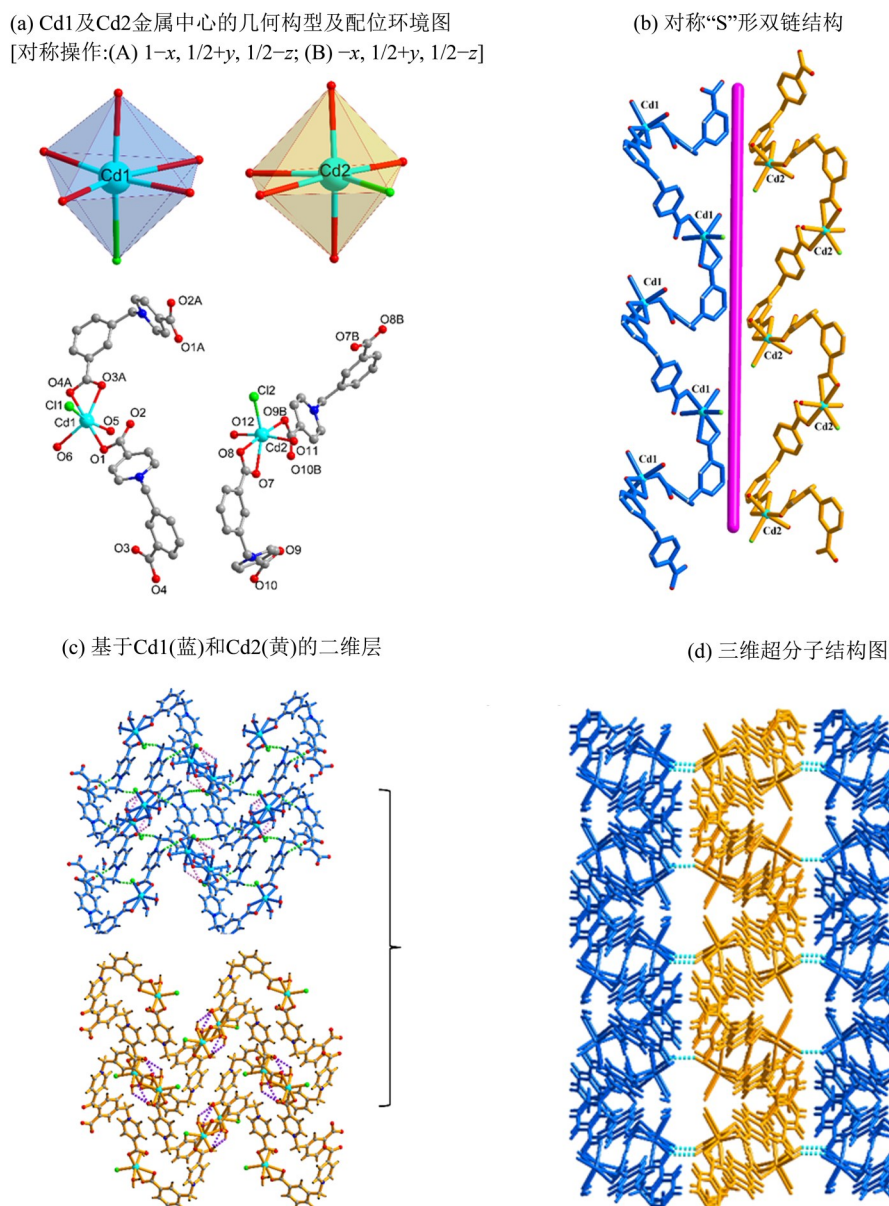


图2 配合物1的晶体结构图

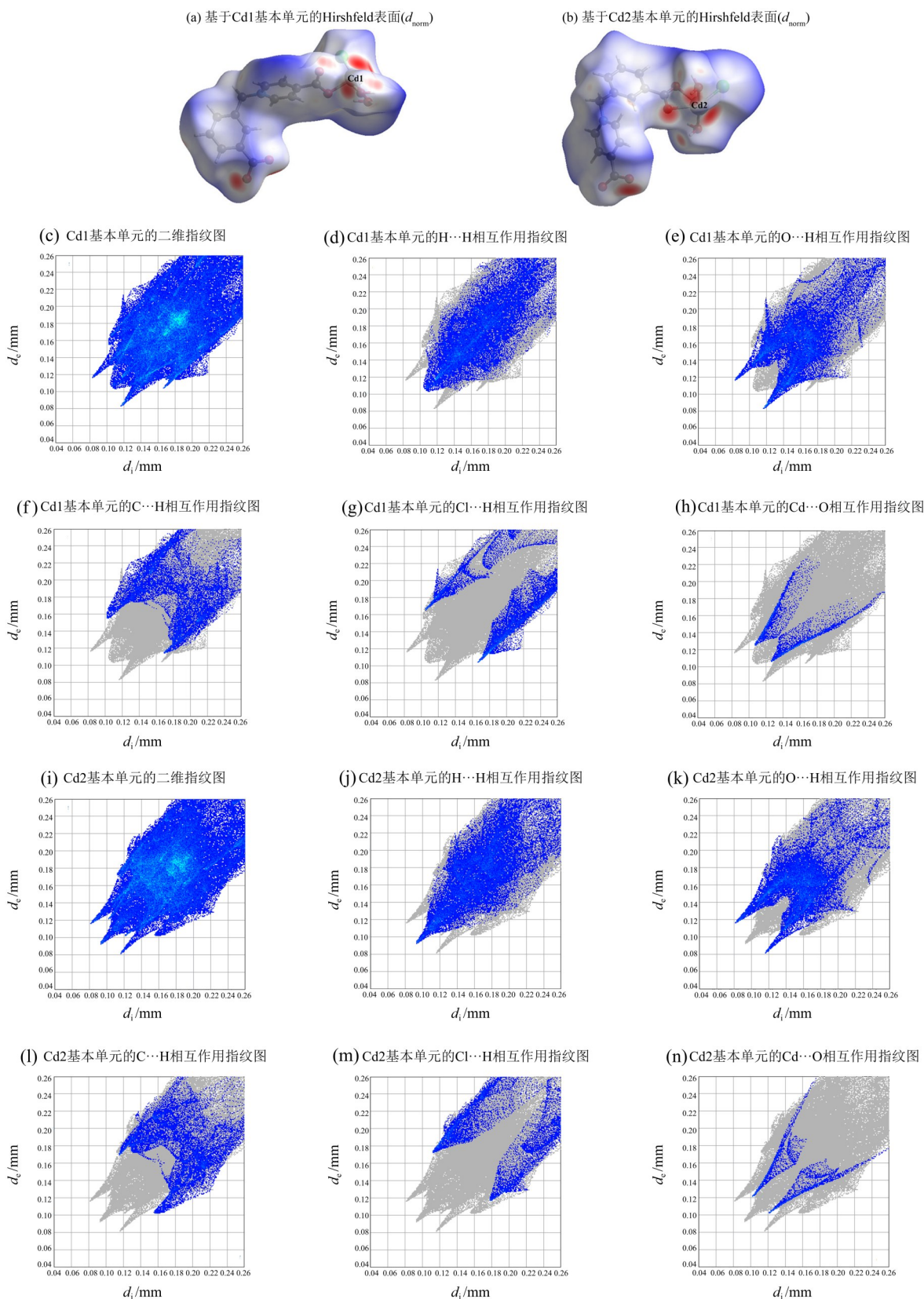
Fig. 2 Crystal structure diagram of complex 1

氮原子上, 而负电荷则主要集中于金属中心变形八面体结构单元上。

2.2 Hirshfeld表面与二维指纹图分析

单晶结构分析可知丰富的分子间氢键相互作用对配合物1三维超分子结构的形成至关重要, 为了深入了解其结构中存在的相互作用及比例, 采用CrystalExplorer 3.1进行了Hirshfeld表面和二维指纹图分析。配合物1中基于Cd1或Cd2基本单元的Hirshfeld表面(d_{norm})分别如图3a和图3b所示, 其中红色区域对应于强相互作用, 灰白色区域对应于中等强度相互作用, 此时分子间接触正好为范德华半径, 蓝色区域对应于较弱或没有相互作用

用。 d_{norm} 图分析表明, 以Cd1为中心的基本单元中强相互作用主要来源于金属中心与羧基氧原子间的配位键, 以及羧基氧原子与配位水或吡啶环氮原子间的 $\text{O}\cdots\text{H}$ 相互作用。而以Cd2为中心的基本单元中强相互作用除金属中心与羧基氧原子间的配位键外, 主要来自于羧基氧原子与配位水氢原子间的 $\text{O}\cdots\text{H}$ 相互作用。Cd1基本单元中各种类型的相互作用 $\text{O}\cdots\text{H}$ 、 $\text{C}\cdots\text{H}$ 、 $\text{H}\cdots\text{H}$ 、 $\text{Cl}\cdots\text{H}$ 和 $\text{Cd}\cdots\text{O}$ 的详细指纹图如图3c所示。在指纹图中, 中部主要为 $\text{H}\cdots\text{H}$ 相互作用(即 $\pi\cdots\pi$ 相互作用)占比29.5%(图3d); 处于下角的一对尖峰为 $\text{O}\cdots\text{H}$ 氢键相互作用, 占比25.4%(图3e); 两翼为 $\text{C}\cdots\text{H}$ 及 $\text{Cl}\cdots\text{H}$ 相



d_i 、 d_e 、 d_{norm} 分别代表Hirshfeld表面上的点到表面内部、外部最近距离和标准距离; 图a和b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; c~h: 基于Cd1基本单元的二维指纹图; i~n: 基于Cd2基本单元的二维指纹图。

图3 配合物1的Hirshfeld表面与二维指纹图

Fig. 3 The Hirshfeld surfaces mapped with d_{norm} and the 2D fingerprint plots of complex 1

互作用, 分别占比为 14.7%(图 3f)及 12.5%(图 3g); 中部两侧为 $\text{Cd}\cdots\text{O}$ 相互作用, 即 Cd^{2+} 与配体羧基氧原子间的配位作用, 占比 3.8%(图 3h)。 Cd^{2+} 基本单元中各种相互作用的贡献及指纹图如图 3i 所示。与前类似, $\text{H}\cdots\text{H}$ (即 $\pi\cdots\pi$) 相互作用集中于中部, 占比 29.7%(图 3j); $\text{O}\cdots\text{H}$ 氢键相互作用分布于下角的一对尖峰, 占比 24.0%(图 3k); $\text{C}\cdots\text{H}$ 及 $\text{Cl}\cdots\text{H}$ 相互作用处于两翼, 分别占比为 13.2% (图 3l) 及 13.9%(图 3m); $\text{Cd}\cdots\text{O}$ 配位作用在中部两侧, 占比 3.0%(图 3n)。指纹图分析表面 $\text{O}\cdots\text{H}$ 氢键和 $\pi\cdots\pi$ 相互作用占据主导地位, 对于配合物 **1** 三维超分子结构的形成起到重要作用。

2.3 粉末 X 射线衍射和热重分析

为满足性质测试的样品量的要求, 采用 1.2 中的单晶培养方法大批量地合成了配合物 **1**。采用粉末 X 射线衍射 (PXRD) 测试检验样品的纯度。结果表明大批量合成的配合物 **1** 的实测衍射峰位置与其单晶 X 射线衍射数据模拟衍射峰的主要低角度峰基本一致 (图 5)。表明我们合成出来的配合物 **1** 是一种纯相的晶体材料, 能够用于后续性质测试。

为探究配合物 **1** 的热稳定性, 在 N_2 气氛下, 升温速率为 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 对配合物 **1** 进行了热失重 (TGA) 分析 (图 4b)。80~215 $^\circ\text{C}$ 间, 配合物 **1** 质量损失 13.8%, 可归因于 3 个游离水分子和 4 个配位水分子 (理论值 13.49%)。290 $^\circ\text{C}$ 开始, 配合物 **1** 开始其骨架结构坍塌分解, 直至 700 $^\circ\text{C}$ 后质量逐渐趋于稳定, 说明配合物 **1** 的热稳定性较好。

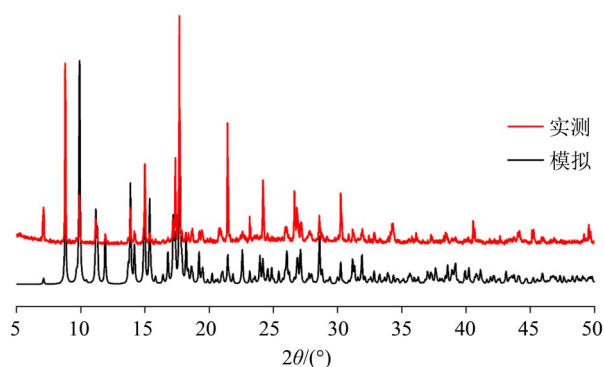


图 4 配合物 **1** 的 PXRD 图

Fig. 4 The PXRD diagram of coordination polymer **1**

2.4 固体荧光分析

由于具有 d^{10} 金属离子 Cd^{2+} 的配合物具有良好的荧光特征, 因此在室温下对配合物 **1** 和有机配体 H_2LCl 进行了荧光性质测试。结果如图 6 所示, 配

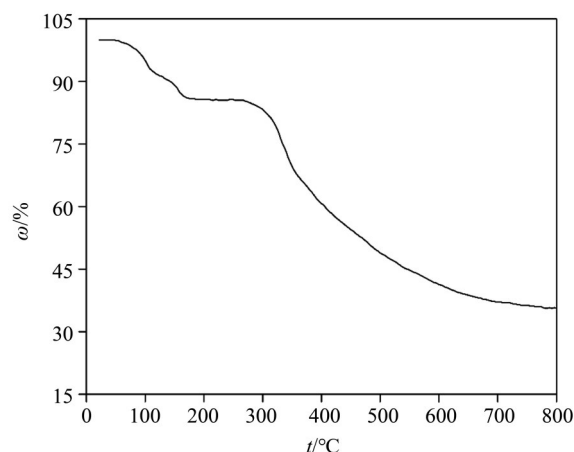


图 5 配合物 **1** 的 TGA 图

Fig. 5 The TGA diagram of coordination polymer **1**

体 H_2LCl 在 275 nm 的激发光作用下分别在 426 和 487 nm 处产生了两个荧光发射峰。与配体相似, 在 281 nm 激发波长下, 配合物 **1** 分别在 387 和 468 nm 处具有双发射峰。和配体的荧光发射峰相比, 配合物 **1** 的荧光发射峰有一定的蓝移。室温荧光测试表明配合物 **1** 具有较好的荧光发光能力。

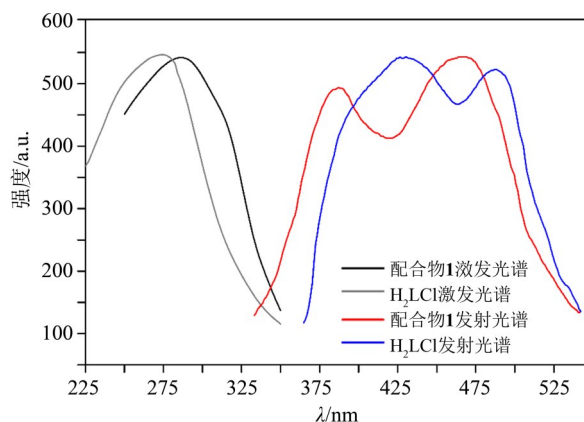


图 6 配合物 **1** 及配体的固体荧光发射光谱

Fig. 6 Solid state fluorescence emission spectra of coordination polymer **1** and ligands

3 结 论

采用常温挥发法利用含两性离子配体 H_2LCl 与 Cd^{2+} 自组装得到了一例结构新颖的配合物 $\{[\text{Cd}_2(\text{L})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ 。X 射线单晶衍射测试结果显示, 该配合物结晶于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群, 双 Cd^{2+} 金属中心均呈现为变形八面体构型, 但与相邻原子连接方式略有不同。两个金属中心分别通过完全去质子化的配体连接, 形成了两条呈镜面对称的“S”形双链结构, 而后通过丰富的分子间氢键相互作用构成了三维超分子结构。Hirshfeld

表面分析表明, 配合物中起主导作用的分子间相互作用为O \cdots H氢键和 $\pi\cdots\pi$ 相互作用。性质研究

表明, 配合物1热稳定性良好, 且在发光材料方面具有潜在应用价值。

参考文献:

- 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.
- 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.
- HOU Y L, YANG C, YANG Z, et al, 2024. Building robust metal-organic frameworks with premade ligands [J]. Coord Chem Rev, 505: 215690.
- LI Z, CAI W, YANG X, et al, 2020. Cationic metal-organic frameworks based on linear zwitterionic ligands for Cr₂O₇²⁻ and ammonia sensing [J]. Cryst Growth Des, 20(5): 3466-3473.
- LUSTIG W P, MUKHERJEE S, RUDD N D, et al, 2017. Metal-organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications[J]. Chem Soc Rev, 46(11): 3242-3285.
- SHELDRICK G M, 2015. Crystal structure refinement with SHELXL [J]. Acta Crystallogr C Struct Chem, 71(Pt 1): 3-8.
- SPEK A L, 2015. PLATON SQUEEZE: A tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors [J]. Acta Crystallogr C Struct Chem, 71(Pt 1): 9-18.
- WANG K M, DU L, MA Y L, et al, 2016. Multifunctional chemical sensors and luminescent thermometers based on lanthanide metal - organic framework materials [J]. CrystEngComm, 18(15): 2690-2700.
- XIE B P, CHAI J W, FAN C, et al, 2020. Water-stable silver-based metal-organic frameworks of quaternized carboxylates and their antimicrobial activity [J]. ACS Appl Bio Mater, 3(12): 8525-8531.
- ZHOU T, LIU S, WANG S, et al, 2021. Dual-function lanthanide-organic frameworks based on a zwitterionic ligand as a ratiometric thermometer and a selective sensor for nitroaromatic explosives [J]. Ind Eng Chem Res, 60(31): 11760-11767.

(责任编辑 张冰)