DOI:10. 19431/j. cnki. 1673-0062. 2018. 06. 009

4,4'-二(1-咪唑基)苯硫醚构筑的镉配合物: 合成、晶体结构和性质研究

徐 涵,管必聪,严志成

(黄山学院化学化工学院,安徽黄山245041)

摘 要:在水热反应条件下,合成了一个新的镉配合物 Cd(BIDPT)₂(NO₃)₂ · (H₂O)₂ (BIDPT =4,4'-二(1-咪唑基)苯硫醚),经元素分析、红外、热重、单晶衍射表征了化 合物.配合物为三斜晶系, P-1 空间群,分子量 Mr = 909.24, a = 0.816 4(9) nm, b =1.156 8(1) nm, c = 1.179 3(1) nm, $\alpha = 112.737(1)^{\circ}, \beta = 107.481(1)^{\circ}, \gamma = 92.233(2)^{\circ}, V =$ 0.964 4(2) nm³, $Z = 1, D_{c} = 1.559$ g/cm³, $F(000) = 458, S = 1.074, R_{1} = 0.059$ 8, $\omega R_{2} =$ 0.191 2.配合物中镉离子通过 4,4'-二(1-咪唑基)苯硫醚配体桥联成 8 字型一维链结 构.对配合物的热稳定性以及荧光进行了测试,硝基苯化合物对配合物的荧光性质有 不同程度的淬灭作用.镉配合物对 2,4,6-三硝基苯酚的检测具有很好的灵敏性. 关键词:4,4'-二(1-咪唑基)苯硫醚;镉配合物;荧光 中图分类号:0626 文献标志码;A 文章编号:1673-0062(2018)06-0060-05

A Cadmium Complex Assembled with 4,4'-bis(imidazol-l-yl) diphenyl Thioether:Synthesis, Crystal Structure and Properties

XU Han, GUAN Bicong, YAN Zhicheng

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, Huangshan, Anhui 245041, China)

Abstract: A new coordination compound Cd(BIDPT)₂(NO₃)₂ · (H₂O)₂(BIDPT = 4,4'-bis(imidazol-l-yl) diphenyl thioether) was prepared by solvothermal synthesis and characterized by elemental analysis, IR, TG and X-ray crystallography. The compound crystallizes in triclinic crystal system, space group *P*-1 with *Mr* = 909.20, *a* = 0.816 4(9) nm, *b* = 1.156 8(1) nm, *c* = 1.179 3 (1) nm, α = 112.737 (1)°, β = 107.481 (1)°, γ = 92.233(2)°, *V*=0.964 4(2) nm³, *Z* = 1, *D_c* = 1.559 g/cm³, *F*(000) = 458, *S* = 1.074,

基金项目:安徽省 2018 年高校自然科学研究重大、重点项目(KJ2018A0409);2018 年国家级大学生创新创业训练计划 项目(201810375012;201810375039);黄山学院 2017 年省级质量工程教学研究一般项目(2017jyxm0441) 作者简介:徐 涵(1980-),女,副教授,硕士,主要从事配合化学方面的研究.E-mail:xuhannju@163.com

收稿日期:2018-07-01

 $R_1 = 0.059 \ 8, \omega R_2 = 0.191 \ 2.$ In the title compound, six Cd^{II} ion are connected by BIDPT to form a 8 shape one-dimensional chain. Complex shows luminescence and its luminescence could be quenched by a series of nitroaromatic explosives. Importantly, it exhibits very highly sensitive and selective detection of picric acid compared to other nitroaromative explosives.

key words:4,4'-bis(imidazol-l-yl) diphenyl thioether; cadmium complex; fluorescence

0 引 言

金属配位聚合物是由金属离子或金属离子团 簇为结构节点,与有机配体通过配位作用、π-π作 用、氢键作用、静电作用等组装的高度有序的无限 网络结构的配位配合物.通过选择不同构型、不同 官能团的有机配体,以及不同配位模式的金属离 子,可以很容易实现对配合物晶体结构的设计合 成.这类材料在气体的吸附与分离、磁性、能源、环 境污染治理等方面都具有潜在的应用价值^[1-3].影 响配位聚合物结构的因素有金属离子、有机配体、 配体比例、溶剂、pH 值、反应温度等因素^[4-6].咪唑 类配体是目前研究较多的辅助配体,由于其结构 类型丰富多样,配位模式可预测性强,并且能与多 种金属离子进行配位作用.化学工作者已经成功 地使用这类配体合成了许多超分子化合物.

本文采用半刚性的 V 型 4,4'-二(1-咪唑基) 苯硫醚为配体,在水和甲醇组成的反应介质中,与 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 反应,用水热法合成了新的配 合物 $Cd(BIDPT)_2(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_2$,并对其进行 元素分析、红外、热重、单晶衍射等相关表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Cd(NO₃)₂ · 4H₂O, 甲醇, 以上试剂为分析 纯,且使用前未进一步纯化.4,4'-二(1-咪唑基)苯 硫醚为实验室合成.

FTIR 仪(VECTOR-22 Bruker 公司), Bruker Smart Apex CCD 衍射仪(Bruker 公司), TGA-7 型热 分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司), PERkin Elmer 240C elementalAnalyzery 元素分析仪、Bruker D8 ADVANCE 型 X-射线粉末衍射仪(Cu K α , λ = 0.154 178 nm).

1.2 4,4'-二(1-咪唑基)苯硫醚的合成

将 CuI (0.8 g,0.4 mmol),4,4'-二溴二苯硫醚 (1.72 g,5 mmol),咪唑(1.7 g,25 mmol)和 K₂CO₃ (3.45 g,25 mmol)和无水 DMF(30 mL)的混合物

在氮气保护下加热至 150 °C,保持温度搅拌反应 72 h.然后将混合物冷却至室温,减压蒸馏除去有 机溶剂 DMF,残余物溶入到 200 mL 的 CHCl₃ 中, 并用水洗涤以除去多余的咪唑和 K₂CO₃.有机相 用无水 MgSO₄干燥,过滤,减压除去有机溶剂.残 余物经柱层析(洗脱液为体积比 5 : 1 的乙酸乙 酯和甲醇)分离,得白色粉末状产物 4,4'-二(1-咪 唑基)苯硫醚(产率 84%).¹ HNMR (DMSO-d, 500 MHz,25 °C): δ :8.29 (s,2H),7.77 (s,2H), 7.70 (d,4H),7.50 (d,4H),7.13 (s,2H).

1.3 Cd(BIDPT)₂(NO₃)₂ · (H₂O)₂的合成

将溶有 Cd (NO₃)₂ · 4H₂O (30.8 mg, 0.1 mmol),4,4'-二(1-咪唑基)苯硫醚(34.0 mg, 0.1 mmol)和6 mL 的甲醇/H₂O(体积比为1:1) 的混合物装入以聚四氟乙烯为内衬的不锈钢反应 釜中,在120 ℃条件下反应3 d,自然降温至室温 后,开釜得到无色棒状晶体,产率为30%(基于 Cd 计算).IR 主要吸收峰(KBr 固体压片 ν / cm⁻¹):3 341(s,br),1 638(s),1 554(s),1 420 (s),1 389(m),1 286(m),768(m),702(m),608 (m) cm⁻¹.配合物(C₃₆H₃₂CdN₁₀O₈S₂)的元素分析 理论值:C,47.51;N,15.40;H,3.52.实验值:C, 47.45;N,15.31;H,3.40.

 1.4 Cd(BIDPT)₂(NO₃)₂・(H₂O)₂ 晶体结构的 测定

晶体衍射数据在 Bruker Smart Apex II CCD 衍射仪测得,以石墨单色化的 Mo Ka (λ = 0.071 073 nm)辐射为光源,收集的数据通过 SADABS^[7]做吸收校正,晶体结构运用 SHELXTL 程序采用直接法解出.非氢原子的坐标是在以后 的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的,基于 F²以 最小二乘法对全部非氢原子的坐标以及各向异性 参数进行精修.所有碳上的氢原子均根据理论加 氢获得.配合物中存在的残留的溶剂水分子通过 PLATON 程序中的 SQUEEZE 命令滤除.配合物的 晶体学数据列于表 1,部分键长和键角列于表 2.

Tuble 1 orgsun und structure remainder of the cost and polymer								
经验式	$\rm C_{36}H_{32}CdN_{10}O_8S_2$	经验式	$C_{36}H_{32}CdN_{10}O_8S_2$					
相对分子质量	909.24	计算密度/(g・cm ⁻³)	1.559					
<i>T</i> /K	293(2)	晶体线性吸收系数/(mm ⁻¹)	0.739					
$\lambda ~(Mo~Ka)/nm$	0.071 073	单胞中的电子数目/个	458					
晶系(空间群)	三斜(P-1)	θ 范围/ (°)	1.94~27.52					
晶胞体积/nm ³	0.964 4(2)	对最小二乘法 F ² 的拟合优度	1.094					
晶胞参数	$a = 0.816 4(9) \text{ nm}; \alpha = 112.737(1)^{\circ}$	收集/独立衍射点数(R _{int})	8345/4300(0.029 8)					
	$b = 1.156 \ 8(1) \text{ nm}; \beta = 107.481(1)^{\circ}$	最终残差因子值[<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	$R_1 = 0.055 \ 6, wR_2 = 0.180 \ 2$					
	$c = 1.179 \ 3(1) \text{ nm}; \gamma = 92.233 \ (2)^{\circ}$	残差因子值[所有数据]	$R_1 = 0.059 \ 8, wR_2 = 0.191 \ 2$					
单胞分子数/个	1	最高/低残余电子密度/(e・nm ³)	2695,-1 090					

表 1 标题配合物的晶体学数据和精修参数 Table 1 Crystal data and structure refinment of the coordination polymer

表 2 标题配合物的主要键和键角 Table 2 Selected bond lengths and bond angles of the coordination polymer

			L.L. I.A.		1-1-1-4
化学键	键长/nm	化学键	键长/nm	化学键	键长/nm
Cd(1)-N(1)	0.229(2)	$Cd(1) - N(1)^{\#1}$	0.229(2)	$Cd(1)-N(4)^{#2}$	0.232(2)
$Cd(1)-N(4)^{#3}$	0.232(2)	$Cd(1)-O(3)^{\#1}$	0.239(2)	Cd(1)-O(3)	0.239(2)
化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)
$N(1)-Cd(1)-N(1)^{#1}$	180.0(8)	$N(1)-Cd(1)-N(4)^{#2}$	87.5(7)	$N(1)^{#1}$ -Cd (1) -N $(4)^{#2}$	92.5(7)
$N(1)-Cd(1)-N(4)^{#3}$	92.5(7)	$N(1)^{#1}$ -Cd (1) -N $(4)^{#3}$	87.5(7)	$N(4)^{#2}$ -Cd(1)-N(4) ^{#3}	180.0(1)
$N(1)-Cd(1)-O(3)^{\#1}$	84.0(7)	$N(1)^{#1}$ -Cd (1) -O $(3)^{#1}$	96.0(7)	$N(4)^{#2}$ -Cd(1)-O(3) ^{#1}	96.6(8)
$N(4)^{#3}$ -Cd (1) -O $(3)^{#1}$	83.4(8)	N(1)-Cd(1)-O(3)	96.0(7)	$N(1)^{#1}$ -Cd (1) -O (3)	84.0(7)
$N(4)^{#2}$ -Cd(1)-O(3)	83.4(8)	$N(4)^{#3}$ -Cd(1)-O(3)	96.6(8)	$0(3)^{#1}$ -Cd (1) -O (3)	180.0

对称码:#1:2-x,1-y,-z;#2:1-x,1-y,1-z;#3:1+x,y,-1+z.

2 结果和讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物 Cd(BIDPT)₂(NO₃)₂ · (H₂O)₂ 属三 斜晶系, P-1 空间群.X-射线单晶体结构表明,配合 物的不对称单元中包含1个晶体学独立的 Cd²⁺离 子, 2个L 配体, 2个硝酸根离子以及2个晶格水 分子(图1).配位中心 Cd²⁺与两个O原子和4个 N原子配位而形成八面体六角双锥的结构,两个 Cd²⁺之间通过 BIDPT 链连接(图2), Cd—N 键的 键长范围为0.229(2)~0.232(2) nm 其中 Cd—O 键的键长为0.239(2) nm.



图 1 标题配合物分子的结构图(椭球几率 50%) Fig.1 Molecular structure of the title complex (probability of ellipsoid is 50%)



图 2 标题配合物的一维链状结构 Fig.2 One dimensional chain structure of the title complex

第32卷第6期

2.2 配合物的热重分析

为了考察配合物的热稳定性,在 25~700 ℃ 的温度范围内对化合物进行了热重分析(图 3). 热重分析显示从室温到 170 ℃内没有失重,说明 该化合物具有较好的热稳定性,配合物从 170 ℃ 开始失重,到 300 ℃失重 18%,对应失去了分子中 的晶格水和配位的硝酸根离子(计算值:17.6%), 随后保持到 410 ℃开始急剧失重,此时配合物的 骨架开始坍塌.



Cd(BIDPT)₂(NO₃)₂・(H₂O)₂ 的粉末 X 射 线衍射分析

图 4 为 配 合 物 Cd (BIDPT)₂ (NO₃)₂ · (H₂O)₂ 的粉末 XRD 图谱, 配合物实验测定的 PXRD 图和它的单晶结构分析模拟的 PXRD 图能 很好的吻合, 证实了所合成的配合物是均一的纯 相, 并且在室温下稳定.



2.4 配合物的荧光光谱以及对硝基苯类化合物 的识别

d¹⁰电子构型的金属配合物一般都具有荧光

性质,因此在室温下测试了配合物的固体荧光,如 图 5 所示,配合物的最大发射峰为 403 nm.配合物 的荧光性质使得它们在荧光检测方面具有潜在应 用,因此需要测试其在有机溶剂中的荧光强度的 变化,具体操作如下:将 1 mg 的配合物充分研磨 后浸入 DMF 中超声分散 2 h,然后静置 3 d 获得 稳定的悬浮液.



选择 2,4,6-三硝基苯酚 (PA),4-硝基甲苯 (NT),硝基苯(NB),1,3-二硝基苯(1,3-DNB),二 硝基苯(1,4-DNB)和 2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT) 六种硝基苯类化合物作为研究对象.首先将硝基苯 化合物配成 5 mmol/L 的 DMF 溶液,然后监测滴定 过程中体系荧光强度的变化(如图 6 所示).



图 6 5 mmol/L 的 PA 滴定配合物的荧光光谱 Fig.6 Concentration-dependent luminescence quenching of the title complex after adding different concentration of mmol/L PA

随着 2,4,6-三硝基苯酚的加入,配合物悬浮 液的荧光强度急剧下降,仅加入 60 μL 的 2,4,6-三硝基苯酚的 DMF 溶液时,配合物的悬浮液的荧 光强度下降到起始荧光强度的 18.7%,对 2,4,6-三硝基苯酚的检测限可以达到 0.002 5 mmol/L, 说明配合物对 2,4,6-三硝基苯酚的检测具有很好 的灵敏性.而其它五种硝基苯类化合物对悬浮液 的荧光强度影响很小,淬灭程度最大的 1,3-DNB 的荧光强度仅下降了 7.56%.上述结果表明配合 物对这六种硝基苯类化合物中的 2,4,6-三硝基苯 酚具有非常好的选择性.

荧光淬灭常数可以通过 Stern-Volner(SV)方 程: $I_0/I = 1 + K_{sv}[Q]$,其中 K_{sv} 是荧光淬灭常数, [Q]是被检测物的浓度, I_0 和I分别是起始和加入 悬浮物后悬浮液的荧光强度.对于2,4,6-三硝基 苯酚,在低浓度范围内配合物的 SV 曲线是线性 的(R=0.991),且 K_{sv} 为1.56×10⁴(图7),数值已 与文献报道的有机聚合物相当,郑和根课题组锌 配合物的 K_{sv} 为2.4×10^{4[8]},镉配合物的 K_{sv} 为 6.4×10^{3[9]}.高淬灭常数以及低检测线可以很容易 的检测痕量的2,4,6-三硝基苯酚.





3 结 论

将硝酸镉和4,4'-二(1-咪唑基)苯硫醚混合, 水热法合成了一个新的六核配合 Cd(BIDPT)₂(NO₃)₂. (H₂O)₂,并对其进行了结构分析和表征. 镉离子 通过4,4'-二(1-咪唑基)苯硫醚配体桥联成8字 型一维链结构. 硝基苯化合物对配合物的荧光性 质有不同程度的淬灭作用对2,4,6-三硝基苯酚的 检测具有很好的灵敏性.

参考文献:

- [1] LI X J, CHEN X Y, JIANG F L. The dynamic response of a flexible indium based metal-organic framework to gas sorption [J]. Chemical communication, 2016, 52 (11): 5577-5580.
- [2] ZHOU X, PENG J L. Tuning the structures and Zn(II) of lanthanide complexes with two phenylimidazophenanthrolines by acetonitrile hydrolysis[J].CrystEngComm, 2017, 19(43):6533-6539.
- [3] WANG Q, JIANG J J, ZHANG M X, et al. A homochiral porous metal-organic framework for highly enantioselective heterogeneous asymmetric catalysis [J]. Journal of the American chemical society, 2005, 127(25):8940-8941.
- [4] 徐涵.由芳香羧酸和 4,4'-二(1-咪唑基)苯砜为配体 构筑的两个配合物的合成、晶体结构及荧光性质[J]. 无机化学学报,2016,32(8):1481-1486.
- [5] CHEN S S, CHEN Z H, FAN J.Synthesis and characterization of metal complexes with mixed 4-imidazole-containing tripodal ligand and varied dicarboxylic acid[J]. Crystal growth & design, 2012, 12(4):2315-2326.
- [6] RACHURI Y, PAMAR B, SURESH E. Three-dimensional Co(II)/Cd(II) metal-organic frameworks: luminescent Cd-MOF for detection and adsorption of 2,4,6-Trinitrophenol in the aqueous phase[J].Crystal growth & design, 2018,18(5):3062-3072.
- [7] LI S J, ZHANG D C, HUANG Z L, et al. Molecular and crystal structure of 4-(2-(4-Dimethy aminophenyl) ethenyl)-1-methypyridinium tetraphenylborate [J]. Chinese Journal of structural chemistry, 2000, 19(4):263-266.
- [8] SHI Z Q,GUO Z J,ZHENG H G.Two luminescent Zn(II) metal-organic frameworks for exceptionally selective detection of picric acid explosives [J]. Chemical communications, 2015, 51(39):8300-8303.
- [9] CHEN S G, SHI Z Z, QIN L, et al. Two new lumnescent Cd(II)-metal-organic frameworks as bifunctional chemosensors for detection of cations Fe^{3+} , Anions CrO_4^{2-} , and $Cr_2O_7^{2-}$ in aqueous soluction [J]. Crystal growth & design, 2017, 17(1):67-62.

(责任编辑:周泉)