

溶剂调控 Cd 基 MOFs 的合成及其 荧光性能研究

王 策*, 王征帆

(渭南师范学院化学与材料学院, 陕西 渭南 714099)

摘要:利用线型羧酸配体 1,4-二(4-羧基苯基)苯(H_2tpdc)构筑金属有机框架(MOFs)。基于单一配体策略,在溶剂热条件下成功构筑了 3 例无色透明晶体。其中化合物 $[Cd(tpdc)] \cdot 3DMF$ (化合物 1)是一种新型高穿插 MOFs,在 5 次穿插后孔隙率仍高达 57.5%。通过 X-射线单晶衍射仪对该化合物进行表征,并对其热稳定性及荧光性质进行研究。结果表明,该晶体属于单斜晶系,化合物 1 结晶在单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群;晶胞参数为: $a=0.15789$ nm, $b=2.4843$ nm, $c=2.6372$ nm;化合物的单晶结构中 Cd 离子采用三角十二面体配位构型。化合物 1 的最大发射峰位于 360 nm 处,相比配体 H_2tpdc 的固态荧光最大峰红移 34 nm。

关键词:金属有机框架;拓扑结构;溶剂调控;荧光性能

中图分类号:O482.31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)12-0169-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.031

Solvent-regulated synthesis of Cd-based MOFs and study on their fluorescence properties

WANG Ce*, WANG Zheng-fan

(College of Chemistry and Materials Science, Weinan Normal University, Weinan 714099, China)

Abstract: 1,4-Bis(4-carboxyphenyl) benzene [H_2tpdc], a linear benzene-carboxylic acid ligand, is used to construct metal-organic frames (MOFs). Based on the single ligand strategy, three examples of clear and colorless crystals are constructed under solvothermal conditions. Among them, $[Cd(tpdc)] \cdot 3DMF$ (compound 1) is a new type of high interpenetration MOFs, which has a high pore rate of 57.5% after five-fold penetration. It is characterized by means of X-ray excitation emission spectroscopy, and its thermal stability and fluorescence properties are studied. It is verified that this crystal belongs to the monoclinic system, and compound 1 crystallizes in the $P2_1/c$ space group of the monoclinic system. The cell parameters are as follows: $a=0.15789$ nm, $b=2.4843$ nm, $c=2.6372$ nm. In the single crystal structure of compound 1, Cd ion adopts the trigondodecahedral coordination configuration. The strongest emission peak of compound 1 locates at 360 nm, and the strongest fluorescence peak redshift of compound 1 is 34 nm compared with that of ligand H_2tpdc .

Key words: metal-organic frames; topological structure; solvent regulation; fluorescence property

金属有机框架(metal organic frameworks, MOFs)是一类具有无限网络结构的有序三维框架,也被称为多孔配位聚合物。经过 20 多年的发展,MOFs 在吸附分离^[1-2]、异相催化^[3-4]、能源气体储存^[5-6]、药物缓释^[7]等显示出诱人的应用前景。这类材料也展示了在发光^[8-9]、传感器^[10-11]方面的广泛应用。但合理设计并制备出新的 MOFs 以及相应更好的功能仍然是一个巨大的挑战。

配位聚合物的设计很大程度上受金属几何偏好等因素影响离子以及有机配体的大小和形状、金属配体比、模板、溶剂体系和温度。其中,在组装过程中使用的溶剂系统可以显著影响配位聚合物的结构。然而,配位聚合物的合理设计和合成仍有待进一

步研究。一般来说,通过选择配体^[12-13]、pH^[14-15]、溶剂^[16-18]、反应温度^[19-21]等因素可以控制金属或金属簇与有机配体生成的配位聚合物的结构和拓扑结构。其中溶剂的选择是一个关键因素,因为其结构大小和化学性质影响晶体的成核速度和最终结构,上述任何一个因素的微小变化都可能导致结构的维度、拓扑结构发生巨大变化。这使得很难准确预测它们的最终结构。因此,进一步探索 MOFs 的合成规律,以新颖拓扑结构配位聚合物的构筑、功能开发具有重要意义。

研究了溶剂调控下 Cd 基金属有机框架的构筑,得到了 3 例无色透明晶体,通过 TOS 分析了 $[Cd(tpdc)] \cdot 3DMF$ (化合物 1)为五重穿插的 *dia* 拓

收稿日期:2023-01-01;修回日期:2023-10-07

基金项目:陕西省高校科协青年人才托举计划(20210608);渭南师范学院人才项目(2021RC24);陕西省教育厅科研计划项目(22JK0373);陕西省教育厅重点研究项目(19JS032)

作者简介:王策(1991-),男,博士,讲师,主要从事功能配合物研究,通讯联系人, wangce1214@163.com。

扑结构,进一步研究了其荧光性能。

1 材料试剂与仪器

硝酸铅(纯度 99%)、乙醇,国药集团化学试剂有限公司生产;1,4-二(4-羧基苯基)苯(纯度 98%),济南恒化科技有限公司生产;所有试剂均为分析纯,实验用水为超纯水(实验室自制)。用 KBr 压片法在 EQINOX55 傅里叶变换红外光谱仪上进行红外光谱测试。利用 UNICUBE 元素分析仪进行元素分析。利用 Bruker D8 QUEST X 射线单晶衍射仪进行晶体结构测试。利用日本理学 Rigaku RU200 (Cu-K α , $\lambda_1=0.154\ 059\ 8\ \text{nm}$, $\lambda_2=0.154\ 442\ 6\ \text{nm}$, $U=45\ \text{kV}$, $I=40\ \text{mA}$, 2θ 为 $2\sim 30^\circ$) 进行 X-射线粉末测试,模拟粉末衍射图谱由 Mercury4.0 计算生成。利用美国 TA-55 热重差、热综合热分析仪进行热重分析。利用 F7000 荧光仪进行荧光测试。

2 实验方法

2.1 合成方法

在室温下分别称取 H₂tpdc (34.7 mg, 0.1 mmol)、Cd(NO₃)₂·4H₂O (30.8 mg, 0.1 mmol) 溶解于 15 mL 的 DMF 溶液,搅拌至溶液完全溶解,转移至 25 mL 的水热反应釜中密封,在 110℃ 烘箱中恒温加热 3 d,然后自然冷却至室温。经 DMF 洗涤得到无色块状晶体 [Cd(tpdc)]·3DMF,产率为 60%~65%,产量为 18.3 mg。化合物 2 的合成方法与化合物 1 基本相同,仅将反应温度由 110℃ 升高至 150℃,DMF 洗涤得到大量无色块状晶体 [Cd(tpdc)(DMF)]·DMF(2),产率为 50%~65%,产量为 20.1 mg。化合物 3 的合成方法与化合物 2 基本相同,将溶剂替换为 CH₃CN,反应温度不变。反应后经 CH₃CN 洗涤得到大量无色块状晶体 [Cd₄(OH)₂(tpdc)₃]·3CH₃CN(3),产率为 70%~85%,产量为 24.9 mg。化合物 1~化合物 3 纯度经 PXRD 确认。

2.2 晶体结构解析

选取尺寸为 0.25 mm×0.15 mm×0.15 mm 的晶体,在 Bruker SMART APEX II 型单晶衍射仪上进行分析,在硅油保护下迅速上样,采用 Mo-K α 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 为衍射源,在室温 (293 K) 下,按劳艾群策略收集数据。数据还原后,先用帕特森法确定金属原子位置,然后用差值傅里叶法求出全部非氢原子坐标,并用理论加氢法得到氢原子位置,用全矩阵最小二乘法对所有非氢原子坐标和温度因子进行修正^[22-23]。结构解析工作用 SHELXTL-2014

及 OLEX-2 程序包完成。化合物 1、2、3 的晶体学数据如表 1 所示。

表 1 化合物的晶体学数据表

化合物	化合物 1	化合物 2	化合物 3
分子式	C ₃₁ H ₃₇ N ₃ CdO ₇	C ₆₆ H ₄₈ Cd ₄ O ₁₇	C ₂₄ CdNO ₅
分子质量	676.05	1567.59	147.42
温度/K	100	293	293
晶系	单斜晶系	单斜晶系	三斜晶系
衍射波长/Å	1.54184	1.54184	1.54184
空间群	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> /Å	15.7789(4)	11.287(6)	7.842(4)
<i>b</i> /Å	24.8437(7)	16.135(9)	9.198(5)
<i>c</i> /Å	26.3720(4)	36.77(2)	17.287(10)
α /°	90	90	94.10(5)
β /°	96.5583(19)	95.267(14)	95.88(5)
γ /°	90	90	109.66(5)
<i>V</i> (单胞体积)/Å ³	10270.3(4)	6668(7)	1160.6(12)
单胞所含分子数	2	4	2
单胞中电子数	2618	3109	1310
单胞密度/(g·cm ⁻³)	0.836	1.562	0.422
μ (吸收系数)/mm ⁻¹	1.22	1.33	0.90
衍射点收集	71221	70496	12102
独立衍射点	20779	16487	5741
<i>R</i> _{int} 等效衍射点的等效性	0.036	0.112	0.072
全部衍射点的残差因子	0.174	0.056	0.149
权重因子	0.471	0.133	0.422
最佳吻合因子	1.08	1.11	1.23
孔隙率/%	58.1	21.8	19.4

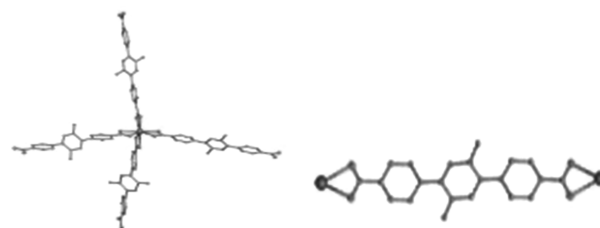
注:① $R_1 = \sum ||\Phi_o| - |\Phi_x|| / \sum |\Phi_o|$; ② $wR_2 = [\sum \omega(\Phi_o^2 - \Phi_x^2) / \sum \omega(\Phi_o^2)]^{1/2}$ 。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构描述

X-射线单晶衍射分析结果如图 1 所示,可见化合物 1 结晶在单斜晶系 *P2₁/c* 空间群。

化合物的单晶结构中 Cd 离子采用三角十二面体配位构型,分别与 4 个不同 tpdc²⁻ 羧酸基团中的 8 个不同的氧原子进行双齿螯合配位模式。对配体配



(a) 镉离子配位环境示意图

(b) dia 网框架示意图

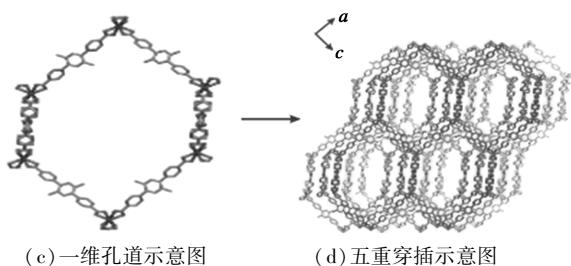


图1 化合物1的晶体结构图

位模式而言, tpdc^{2-} 分别采用 $\mu_2-\eta^2:\eta^2$ 整合模式连接 2 个 Cd^{2+} 离子。化合物 1 通过 tpdc^{2-} 羧基团拓展形成 *dia* 网络。每个 Cd^{2+} 离子以独立的连接节点连接 4 个不同的线性 tpdc^{2-} 羧酸拓展为四连接 *dia* 拓扑网络。基于单个 *dia* 拓扑网络内存在巨大的孔隙, 同时由于 Cd 作为单金属节点尺寸过小, 极易导致穿插的发生。对于整个拓扑结构而言, 化合物 1 为五重穿插网络, 5 个同样的 *dia* 网在晶体学 *b* 轴方向彼此互穿形成三维结构。尽管发生了五重穿插, PLATON 计算表明化合物 1 孔隙率仍高达 58.1%。这一高孔隙率主要源于化合物 1 在晶体学 *a* 方向上具有窗口尺寸为 $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$ 的正方形一维贯穿孔道。

化合物 2 结晶在三斜晶系 $P-1$ 的空间群如图 2 所示。

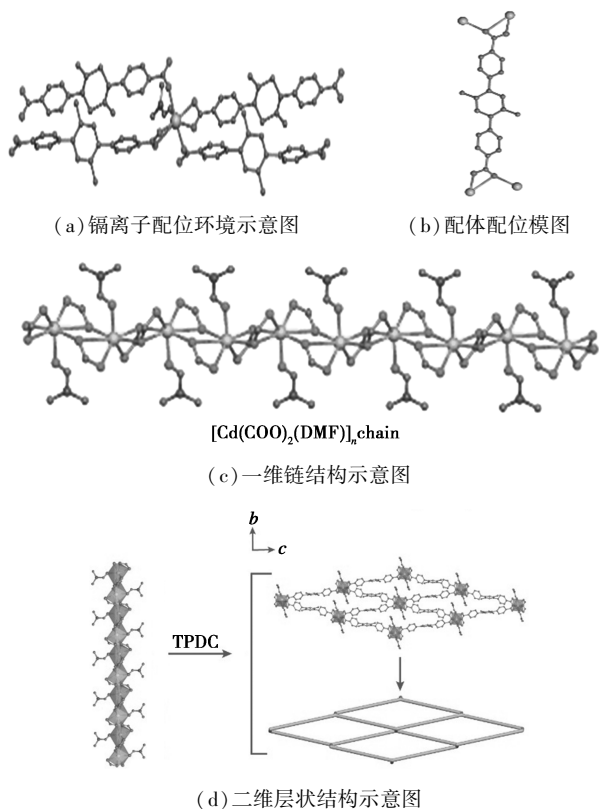


图2 化合物2的晶体结构图

在化合物单晶结构中 Cd^{2+} 离子采用帽三棱柱配位模式(通过 shape 软件计算分析), 配位的 6 个氧原子来自 4 个 tpdc^{2-} 羧酸配体, 以及 1 个 DMF 分子中的氧原子配位。其中 2 个配体采用双齿整合配位模式, 剩余 2 个配体采用单齿配位模式。对配体配位模式而言 tpdc^{2-} 分别采用 $\mu_4-\eta^2:\eta^1:\eta^2:\eta^1$ 模式连接 4 个不同的 Cd^{2+} 离子。其中含有 $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ 距离为 4.1609 \AA 或 3.7571 \AA , $\text{Cd}-\text{O}-\text{Cd}$ 角为 103.811° 的 Cd1 离子。基于上述配位模式 tpdc^{2-} 羧酸连接相邻的 2 个 Cd 离子形成双核单元 $[\text{Cd}(\text{COO})_2(\text{DMF})]$ 一维链。 tpdc^{2-} 通过羧基上的 2 个氧原子分别占据剩余的赤道平面位点, 进而通过 H_2tpdc 拓展为菱形二维层。

化合物 3 结晶在单斜晶系 $P2_1/c$ 的空间群如图 3 所示。

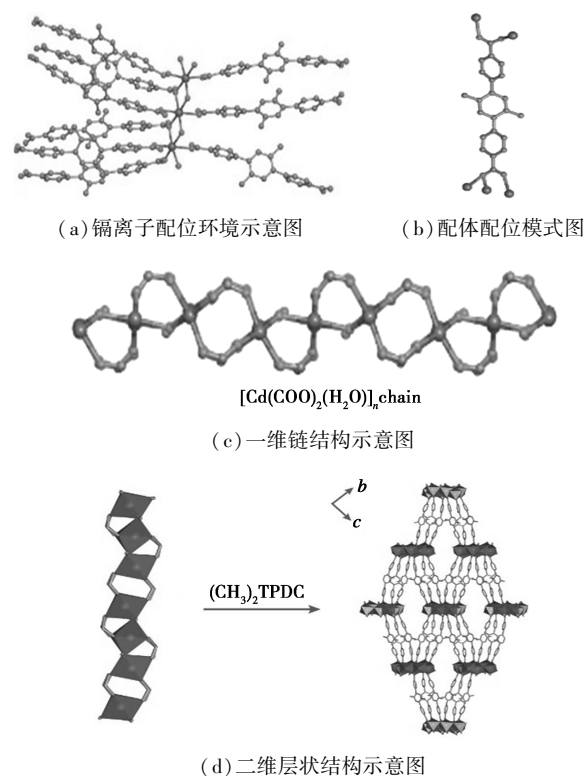


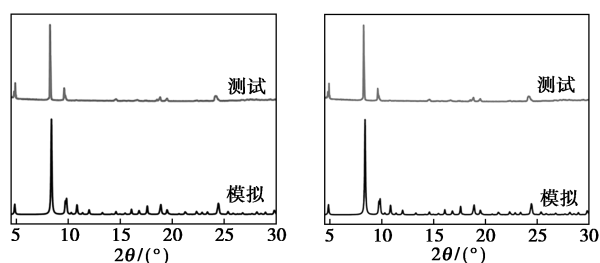
图3 化合物3的晶体结构图

在化合物单晶结构中 Cd1、Cd2、Cd3 与 Cd4 均采用八面体配位模式, 进行单齿配位的 4 个氧原子来自 4 个不同 tpdc^{2-} 羧酸配体, 以及 2 个 OH^- 离子中的氧原子单齿配位, 其中 $\text{Cd1}-\text{OH}$ 距离为 $[2.226(14) \sim 2.237(14) \text{ \AA}]$, 羟基位于八面体 $\text{CdO}_4(\text{OH})_2$ 单元内的反式位置; 其中 $\text{Cd2}-\text{OH}$ 距离为 $[2.371(4) \sim 2.422(10) \text{ \AA}]$, $\text{Cd3}-\text{OH}$ 距离为 $[2.294(4) \sim 2.428(10) \text{ \AA}]$, $\text{Cd4}-\text{OH}$ 距离为 $[2.359(4) \sim$

2.430(10) Å]。对配体配位模式而言, tpdc^{2-} 配体采用 $\mu_4-\eta^2:\eta^1:\eta^2:\eta^1$ 模式连接 5 个 Cd^{2+} 离子。基于上述配位模式, tpdc^{2-} 羧酸连接相邻的 2 个 Cd 离子形成双核单元 $[\text{Cd}(\text{COO})_2]$ 一维链。而 tpdc^{2-} 羧基上 2 个氧原子占据 Cd^{2+} 离子剩余的轴向位点, 进而通过 H_2tpdc 拓展为菱形二维层。

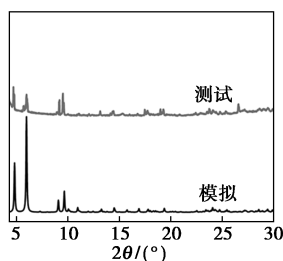
3.2 X 射线粉末衍射分析

化合物 1~化合物 3 的 X 射线粉末衍射分析结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 测量结果与模拟的衍射峰基本一致, 只是由于晶体的各向异性导致各峰强度的差异。化合物 1~化合物 3 用于后续的性质表征与测试。



(a) 化合物 1

(b) 化合物 2



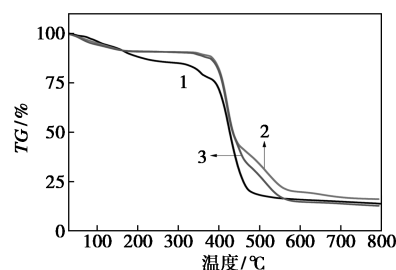
(c) 化合物 3

图 4 化合物 1~化合物 3 的 XRD 谱图

3.3 热稳定性分析

化合物 1~化合物 3 的热重分析结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 化合物 1 在 25~390℃ 温度范围内, 第 1 阶段出现约 22.7% 的失重, 失重比与理论值(23.1%)相当, 归因于配合物结构中的 3 个客体 DMF 分子的释放; 第 2 个阶段为在 350~500℃ 温度范围内, 失重率为 27.4% (理论值为 28.2%), 归因于配合物结构中由配体的燃烧导致结构框架坍塌造成的。随后进一步升温, 表明最终产物是 CdO 。化合物 2 在 25~200℃ 温度范围内。第 1 阶段出现约 9.6% 的失重, 失重比与理论值(8.9%)相当, 减重为 9.6%, 归因于配合物结构中的 1 个客体 DMF 分子的释放; 第 2 个阶段为在 400~570℃ 温度范围内失重率为 54.4% (理论值为 55.2%), 这归因于配

合物结构中由配体的燃烧导致结构框架坍塌造成的。随后进一步升温, 表明最终产物是 CdO 。化合物 3 在 25~200℃ 温度范围内, 第 1 阶段出现约 9.6% 的失重, 失重比与理论值(8.9%)相当, 减重为 9.6%, 归因于配合物结构中的 3 个客体 CH_3CN 分子的释放; 第 2 个阶段为在 400~570℃ 温度范围内, 失重率为 52.3% (理论值为 51.6%), 归因于配合物结构中由配体的燃烧导致结构框架坍塌造成的。随后进一步升温, 表明最终产物是 CdO 。

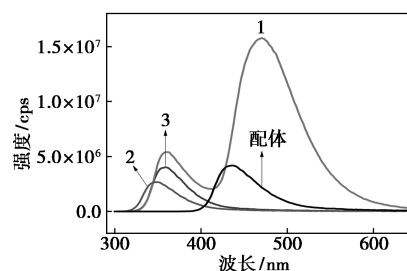


1—化合物 1; 2—化合物 2; 3—化合物 3

图 5 化合物 1~化合物 3 的热重曲线

3.4 荧光光谱分析

化合物 1~化合物 3 及配体的荧光发射光谱如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 与配体相比, 化合物 1 表现出单一的窄蓝色发射光谱。在 280 nm 激发下, 化合物 1 的发射光谱最大值位于 480 nm, 与自由配体 H_2tpdc 的发射光谱最大值相似, 分布在配体内 $\pi-\pi^*$ 或 $n-\pi^*$ 跃迁中。化合物 2 和化合物 3 的光致发光相似, 分别在 345 nm 和 360 nm 处发光最大。化合物 2 和化合物 3 的红移发射归因于配体-金属电荷转移。化合物 1~化合物 3 的荧光发射光谱如图 7 所示。从图 7 中可以看出, CIE 图中化合物 1~化合物 3 的可视化颜色均为蓝色, 色度坐标分别为 (0.195, 0.135)、(0.163, 0.226) 和 (0.216, 0.219)。



1—化合物 1; 2—化合物 2; 3—化合物 3

图 6 化合物 1~化合物 3 及配体的
固态荧光发射光谱

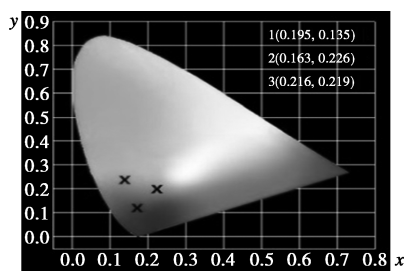


图 7 化合物 1~化合物 3 的荧光发射光谱

4 结论

在溶剂热条件下成功构筑 3 例化合物 [Cd(tpdc)]·3DMF(1)、[Cd(tpdc)(DMF)]·DMF(2)、[Cd₄(OH)₂(tpdc)₃]·3CH₃CN(3), 通过对比发现, 提高反应温度有利于合成出大孔化合物。其中化合物 1 是一种新型高穿插 MOFs, 在 5 次穿插后孔隙率仍高达 57.5%。如此大的孔隙率在高穿插型 *dia* 拓扑结构中较为少见。在 450℃ 能够保持较高的热稳定性。进一步测试了化合物 1 的荧光, 其应该来源于配体 $\pi^*-\pi$ 和/或 $n-\pi^*$ 电子跃迁。

参考文献

- [1] Chen K J, Madden D G, Mukherjee S, *et al.* Synergistic sorbent separation for one-step ethylene purification from a four-component mixture[J]. *Science*, 2019, 366: 241–246.
- [2] Shen J, He X, Ke T, *et al.* Simultaneous interlayer and intralayer space control in two-dimensional metal-organic frameworks for acetylene/ethylene separation[J]. *Nature Communication*, 2020, 11: 6259–6269.
- [3] Lisa S, Philip M S, Alexander U, *et al.* Substantial turnover frequency enhancement of MOF catalysts by crystallite downsizing combined with surface anchoring[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(5): 3203–3211.
- [4] Zhang Y, Jiao L, Yang W, *et al.* Rational fabrication of low-coordinate single-atom Ni electrocatalysts by MOFs for highly selective CO₂ reduction[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60: 7607–7611.
- [5] Lu Y, Zhang S, Dai S, *et al.* Ultrasensitive detection of electrolyte leakage from lithium-ion batteries by ionically conductive metal-organic frameworks[J]. *Matter*, 2020, 5: 21.
- [6] Xu X Y and Yan B. Intelligent Molecular searcher from logic computing network based on Eu(III) functionalized UMOFs for environmental monitoring[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(23): 1700247.
- [7] Yang J, Zhang F, Lu H, *et al.* Hollow Zn/Co ZIF particles derived from core-shell ZIF-67@ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(37): 10889–10893.
- [8] Wang C, Yin Z, Ma W M, *et al.* Near sunlight continuous broadband white-light emission by single-phase Zn(II)-1,3,5-benzenetricarboxylate MOF[J]. *Dalton Transaction*, 2019, 48: 14966–14970.
- [9] Wang C, Yin Z, Cheng Z, *et al.* A series of anionic MOF with cluster-based, pillared-layer and rod-spacer motifs: Near-sunlight white-light emission and selective dye capture[J]. *Crystengcomm*, 2020, 22(5): 878–887.
- [10] Zhang X, Lin R B, Wang J, *et al.* Optimization of the pore structures of MOFs for record high hydrogen volumetric working capacity[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): 1907995.
- [11] Tian T, Zeng Z, Vulpe D, *et al.* A sol-gel monolithic metal-organic framework with enhanced methane uptake[J]. *Nature Materials*, 2017, 17(2): 174–179.
- [12] Zarekarizi F, Joharian M, Morsali A, Pillar-layered MOFs: Functionality, interpenetration, flexibility and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 19288–19329.
- [13] Mohamed E, Jaheon K, Nathaniel R, *et al.* Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage[J]. *Science*, 2002, 295: 469–472.
- [14] Huelsenbeck L, Luo H X, Verma P, *et al.* Generalized approach for rapid aqueous MOF synthesis by controlling solution pH[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(10): 6787–6795.
- [15] Sen R, Saha D, Koner S, *et al.* pH-tuned modulation of 1D chain to 3D metal-organic framework; Synthesis, structure and their useful application in the heterogeneous claisen-schmidt reaction[J]. *Chempluschem*, 2015, 80(3): 591–598.
- [16] Wang T, Zhang C, Ju Z, *et al.* Solvent-induced synthesis of cobalt(II) coordination polymers based on a rigid ligand and flexible carboxylic acid ligands: Syntheses, structures and magnetic properties[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(15): 6926–6935.
- [17] Zhu X, Liu X G, Li B L, *et al.* Solvent-controlled assembly of supramolecular isomers: 2D(4,4) network, 1D ribbons of ring, and both 2D(4,4) networks and 1D ribbons of rings polycatenated in a 3D array[J]. *Crystengcomm*, 2009, 11(6): 997–1000.
- [18] Sahu J, Ahmad M and Bharadwaj P K, Structural diversity and luminescence properties of coordination polymers built with a rigid linear dicarboxylate and Zn(II)/Pb(II) ion[J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(6): 2618–2627.
- [19] Wang M M, Meng X X, Song F, *et al.* Reversible structural transformation induced switchable single-molecule magnet behavior in lanthanide metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(72): 10183–10186.
- [20] Zhang J, Liang J, Wang Y, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of temperature-induced two metal-organic frameworks-based electrodes for supercapacitor[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(1): 460–467.
- [21] Han D F, Huang K, Li X L, *et al.* Temperature-induced structural diversity of metal-organic frameworks and their applications in selective sensing of nitrobenzene and electrocatalyzing the oxygen evolution reaction[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(58): 33890–33897.
- [22] Sheldrick G M. A short history of SHELX[J]. *Acta Crystallogr A*, 2008, 64: 112–122.
- [23] Oleg V D, Luc J. B, Richard J. G, *et al.* OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program[J]. *Appl Cryst*, 2009, 42: 339–341. ■