

文章编号: 1000-5862(2014)03-0304-04

配合物 $[Zn(pda)(bpp)]_n$ 的合成、晶体结构与荧光性质

刘晓莉, 张美丽*

(延安大学化学与化工学院 陕西 延安 716000)

摘要: 在水热条件下利用间苯二乙酸、4,4'-二吡啶丙烷和硝酸锌反应生成配合物 $[Cd(pda)(bpp)]_n$ (1) (1,3-pda = 间苯二乙酸、bpp = 4,4'-二吡啶丙烷). 采用红外光谱、差热-热重、C H N 元素分析、荧光及单晶 X-射线衍射等手段对晶体结构进行了表征. 配合物属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$; 晶体学参数: $a = 0.853\ 4(9)\text{ nm}$, $b = 2.375\ 4(3)\text{ nm}$, $c = 1.062\ 8(1)\text{ nm}$; $\beta = 98.858(1)^\circ$, $V = 2.132\ 2(4)\text{ nm}^3$. 从 b 轴来看, 4,4'-二吡啶丙烷与 $Zn(II)$ 离子交替连接形成 1 维 Z 字链, 链与链之间再通过间苯二乙酸的支撑作用构成 2 维(4,4) 网格面. 同样的 2 个网格面进行反平行相互交错, 这可能与 4,4'-二吡啶丙烷的柔性有关. 荧光性质研究表明: 配合物 1 在 366 nm 处呈现较强的荧光发射($\lambda_{ex} = 300\text{ nm}$).

关键词: 配合物; 合成; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O 623.542

文献标志码: A

0 引言

近年来, 基于金属与有机配体间的超分子作用来设计和构筑具有导电、磁性、发光等性质的超分子化学体系已成为现代化学、材料科学等领域内非常活跃和充满前景的研究主题之一^[1-5]. 研究表明, 多元羧酸因其多种灵活的键合方式而被广泛用于构筑结构新颖、性能独特的 1 维、2 维和 3 维超分子配合物, 已有研究多集中在芳香系多元羧酸配合物, 其中较为突出的是刚性的多羧基苯配体均苯三甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸, 由于其能够与金属离子构筑出多种刚性和热稳定性良好且形式不同的配位聚合骨架, 因此被广泛研究^[6-9], 许多具有光、电、磁学性质的化合物已经被合成出来. 但是对均苯三甲酸、邻苯二乙酸、对苯二乙酸、间苯二乙酸的研究还很少^[10-11]. 事实上这些配体具有较好的柔性特点, 这为合成一些结构新颖的多维配合物提供了更加广泛的选择. 为了进一步研究间苯二乙酸的配位情况, 本文利用间苯二乙酸和 4,4'-二吡啶丙烷作为混合配体与过渡金属锌离子在水热反应条件下, 合成 2 维化合物 $[Zn(pda)(bpp)]_n$, 并对其结构和性质进行了表征.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

间苯二乙酸、硝酸锌、4,4'-二吡啶丙烷均为分析纯试剂. 晶体结构用 Siemens P4、Bruker SMART 1000 CCD 四圆单晶 X-射线衍射仪测定. 红外光谱使用 Nicolet 360 FTIR 红外光谱仪测定(KBr 压片), 元素分析用 PE-2400 Series II CHNS/O 元素分析仪测定. 热重分析用 NETZSCH STA 449C 热重分析仪测定. 荧光光谱用 Hitachi F-4500 分光光度计测定, DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱.

1.2 晶体结构的测定

用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶 X-衍射仪对选取的适当大小的晶体在室温下进行检测, 将晶体用经石墨单色器单色化的 $Mo\ K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\ 073\text{ nm}$), 以 ω 扫描方式, 收集衍射数据, 全部数据经 L_p 校正和吸收校正, 由直接法解出晶体结构. 全部非氢原子经 Fourier 合成及差值电子密度函数修正, 全部氢原子坐标从差值电子密度函数并结合几何分析获得. 全部的原子坐标、各向异性温度因子或者各向同性温度因子经最小二乘法修正至收敛. 所有计算均用 SHELXTL-97^[12] 程序包完成. 配合

收稿日期: 2014-03-20

基金项目: 陕西省教育厅专项基金(11JK0567) 和延安大学自然科学专项基金(YDZ2013-09) 资助项目.

通信作者: 张美丽(1975-), 女, 陕西延安人, 副教授, 主要从事功能材料配合物合成的研究.

物的晶体学数据及相关参数列于表 1.

表 1 配合物 1 的晶体学数据与结构参数

Empirical formula	C ₄₆ H ₄₄ N ₄ O ₈ Zn ₂	<i>D_c</i> /(mg • m ⁻³)	1.420
Formula weight	911.59	<i>Z</i>	2
Crystal system	Monoclinic	<i>T</i> /K	291(2)
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Reflections collected	15 952
<i>a</i> /nm	0.853 4(9)	Reflections unique	3 973
<i>b</i> /nm	2.375 4(3)	<i>R</i> _{int}	0.023 9
<i>c</i> /nm	1.062 8(1)	R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	<i>R</i> ₁ = 0.027 1 <i>μR</i> ₂ = 0.064 4
β/(°)	98.858(1)	R indices(all data) ^b	<i>R</i> ₁ = 0.037 7 <i>μR</i> ₂ = 0.070 7
<i>V</i> /nm ³	2.132 2(4)	<i>F</i> (000)	944

a: $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; b: $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$.

表 2 配合物 1 的部分键长与键角

		键长/nm ,键角/(°)	
Zn(1)—O(4)	1.939(1)	Zn(1)—N(2)	2.038(2)
Zn(1)—O(1)	1.967(2)	O(4)—Zn(1) #3	1.939(1)
Zn(1)—N(1)	2.032(2)	N(2)—Zn(1) #4	2.038(2)
Zn(1)—O(4) #1	1.939(1)	Zn(1)—N(2) #2	2.038(2)
O(4) #1—Zn(1)—O(1)	99.9(6)	O(4) #1—Zn(1)—N(2) #2	110.1(7)
O(4) #1—Zn(1)—N(1)	107.6(6)	O(1)—Zn(1)—N(2) #2	106.8(7)
O(1)—Zn(1)—N(1)	115.7(7)	N(1)—Zn(1)—N(2) #2	115.6(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$; #2: $x - 1, y, z - 1$; #3: $-x + 3/2, y + 1/2, -z + 1/2$; #4: $x + 1, y, z + 1$.

2 结果与讨论

2.1 [Zn(pda) (bpp)]_n (1) 的晶体结构

晶体结构分析表明: 配合物 1 的基本结构单元由 1 个 Zn(II) 离子、1 个间苯二乙酸、1 个 4,4'-二吡啶丙烷组成. 2 个 4,4'-二吡啶丙烷的 2 个氮(N1、N2)、2 个间苯二乙酸的 2 个氧(O1、O4) 与 Zn(II) 形成了畸变的四面体构型,如图 1 所示. Zn—N 和 Zn—O 的键长范围分别为 0.203 2(2) ~ 0.203 8(2) nm和0.193 9(1) ~0.196 7(2) nm,这与标准 Zn—N 和 Zn—O 的键长相近.

在配合物 1 中 4,4'-二吡啶丙烷配体交替与金属 Zn^{II}离子配位,形成多条平行的 1 维 Z 字链,链与链之间再通过顺式间苯二乙酸的双单齿桥连支撑作用构成典型的 2 维(4,4') 网格结构. 这个(4,4') 网格是由 2 个间苯二乙酸、2 个 4,4'-二吡啶丙烷和 4 个金属 Zn^{II}离子组成. 基于 4 个金属 Zn^{II}离子为顶点,四方格边长为 1.228 5 nm 和 1.263 8 nm,对角线长为 1.872 1 nm 和 1.645 6 nm(见图 2). 有趣的是 2 个同样的 2 维(4,4') 网格面相互交叉展现了独特的交错 2 维面(见图 3),这可能与 4,4'-二吡啶丙烷具有多个—CH₂—,使其柔性加强有关. 进一步观察这

个(4,4') 2 维网格面,发现 4,4'-二吡啶丙烷、金属 Zn^{II}离子和间苯二乙酸能够形成 1 维螺旋链,螺距为 2.375 4 nm,且同时具有左手性和右手性 2 种手性相反的链(见图 2).

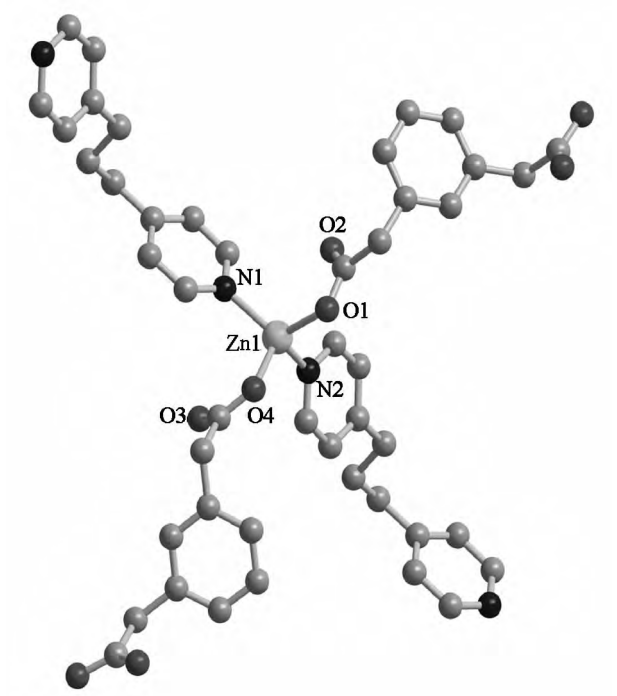
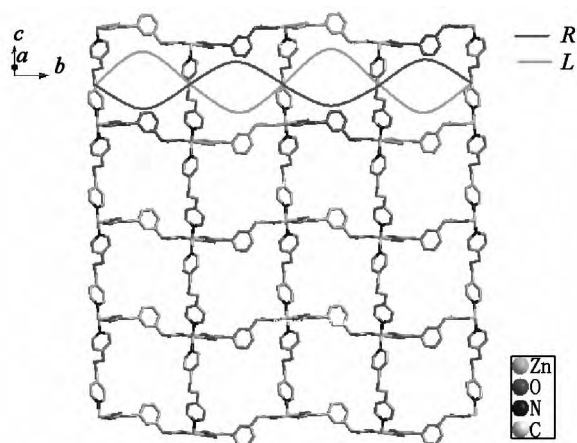


图 1 配合物 1 的晶体结构示意图



红线为右螺旋链, 绿线为左螺旋链

图2 配合物1的2维(4 \times 4)网格结构图

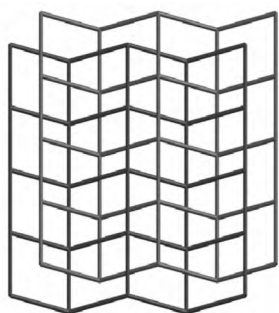


图3 2个(4 \times 4)网格面相互交错

2.2 配合物1的红外光谱

图4为配合物1的红外光谱图, 3 030 cm^{-1} 归属为苯环氢的吸收峰; 1 536, 1 392 cm^{-1} 处的强红外吸收峰分别为羧基反对称和对称伸缩振动峰, 这与间苯二乙酸配体的羧基特征吸收峰是不相同的, 因为间苯二乙酸配体的羧基反对称和对称伸缩振动峰分别为 1 702, 1 520 cm^{-1} , 说明间苯二乙酸配体的羧基参与了配位, 这与晶体结构解析结果相一致。

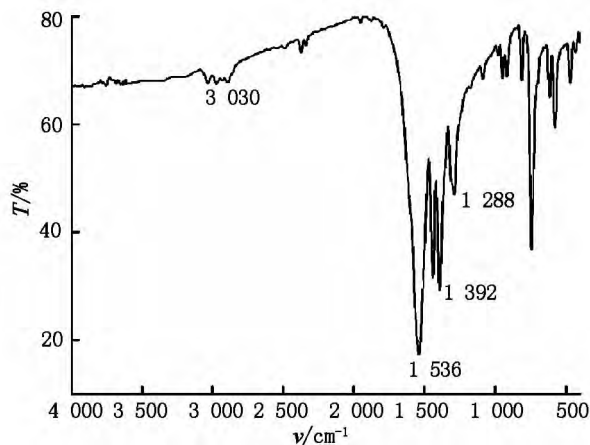


图4 配合物1的红外光谱

2.3 配合物1的荧光性质

图5为配合物1固体荧光光谱图。为了进一步

说明问题, 对自由间苯二乙酸配体的固态荧光光谱图也进行了检测。结果表明, 间苯二乙酸在 367 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$) 的荧光并不强, 而配合物1在 352 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$) 有一定的增强, 并发生了蓝移。这可能是金属与配体、配体与配体之间发生电荷转移所致, 也可归属为分子内配体间的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁。

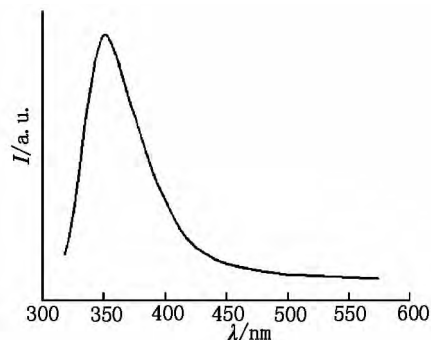


图5 配合物1的固态荧光光谱

2.4 配合物1的X-粉末衍射和热重分析

室温下对配合物1晶体样品进行X-粉末衍射扫描得图6, 由图6可以看出该样品的相态是比较纯的。在空气气氛中测定了配合物1的热分解过程(见图7)。配合物1从室温到 430 $^{\circ}\text{C}$ 之间几乎没有失重, 说明该配合物不含结晶水或配位水, 这与晶体结构解析相一致。在 450 $^{\circ}\text{C}$ 以上配合物1开始骨架塌陷分解, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 左右曲线趋向平缓, 配合物基本上被氧化生成 ZnO 。

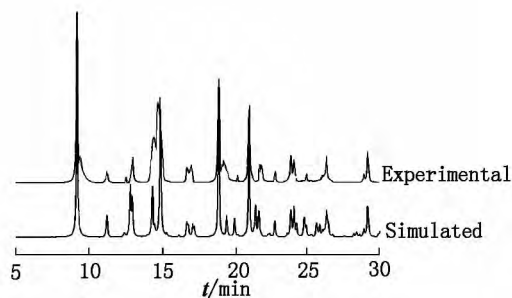


图6 配合物1的X-粉末衍射图

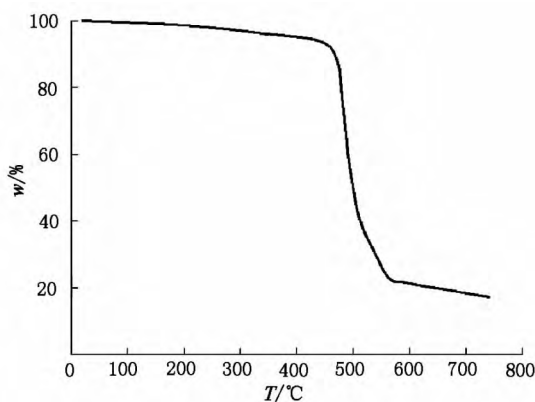


图7 配合物1的热重分析图

3 结论

间苯二乙酸和过渡金属 Zn(II) 借助于 4,4'-二吡啶丙烷合成了配合物 [Zn(pda)(bpp)]_n (1), 该晶体结构是 4,4'-二吡啶丙烷与 Zn(II) 原子形成 1 维 Z 字链, 链与链再通过间苯二乙酸的桥连支撑形成典型的 (4,4) 网格结构, 同样的 2 维网格面相互交错构成交叉式 2 维面. 由于配合物 1 中采用了 2 种柔性配体, 可以形成螺旋链, 且在该配合物内同时存在 2 种异手性螺旋链. 同时, 室温下检测了固态配合物 1 和间苯二乙酸配体的荧光性能, 结果表明配合物 1 的荧光强度有所提高, 波峰发生了蓝移, 这可归属为配合物分子内 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁.

4 参考文献

- [1] Deng Hexiang, Doonan C J, Furukawa H, et al. Multi-variate metal-organic frameworks [J]. Science, 2010, 327: 846-850.
- [2] Perry J J, Perman J A, Zaworotko M J. Design and synthesis of metal-organic framework using metal as supermolecular building blocks [J]. Soc Rev, 2009, 38: 1400-1417.
- [3] Li Lianjie, Wang Xinlong, Shao Kuizhan, et al. A novel luminescent 3D metal-organic framework possessing 3-fold interpenetrating (3,5)-connected net [J]. Inorg Chem Commun, 2012, 26: 42-45.
- [4] Zhao Fanghua, Che Yunxia, Zheng Jimin. Unprecedented 3D host-framework based on a Ni⁵⁺ cluster with helical chains as guest: synthesis, structure and magnetic property [J]. Cryst Growth Des, 2012, 12: 4712-4715.
- [5] Kustaryono D, Kerbellec N, Calvez G, et al. New family of porous lanthanide-containing coordination [J]. Cryst Growth Des, 2010, 10(2): 775-781.
- [6] Grzesiak A L, Uribe F J, Ockwig N W, et al. Polymer-induced heteronucleation for the discovery of new extended solids [J]. Matzger, Angew Chem, Int Ed, 2006, 45: 2553-2556.
- [7] Xiao Dongrong, Wang Enbo, An Haiyan, et al. A Bridge between pillared-layer and helical structures: a series of three-dimensional pillared coordination polymers with multi-form helical chains [J]. Chem Eur J, 2006, 25: 6528-6541.
- [8] Qi Yanfei, Li Yangguang, Wang Enbo, et al. From chain to network: design and analysis of novel organic-inorganic assemblies from organically functionalized zinc-substituted polyoxovanadates and zinc-organoamine subunits [J]. Inorg Chem, 2007, 46: 3217-3130.
- [9] Chen Jianxin, Liu Shixiong, Gao Enqing. Syntheses, structures and fluorescence of three novel 3D coordination polymers [Cd₃(TMA)₂(H-PRZ)(H₂O)₃(OH)]·H₂O, Cd₂Na₂(TMA)₂(H₂O)₄ and [Cd₂Co(TMA)₂(H₂O)₄]·2H₂O (TMA = trimesic acid, PRZ = piperazine) [J]. Polymhedron, 2004, 23(11): 1877-1888.
- [10] 张美丽, 任宜霞, 王记江, 等. 超分子化合物 { [Mn₂(pda)(phen)₄(H₂O)₂]·2H₂O·2ClO₄⁻ } 的构筑及表征 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2010, 34(3): 221-226.
- [11] Zhou Youfu, Wang Ruihu, Wu Benlai, et al. Syntheses, structures and luminescent properties of chain-like Zn(II) and Cd(II) complexes of 1,3-phenylenediacetate ligand [J]. J Mol Struct, 2004, 697: 73-79.
- [12] Sheldrick G M. SHELXTL-97 program for crystal structure refinement [M]. Germany: University of Getting, 1997.

The Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence Properties of the Compound [Zn(pda)(bpp)]_n

LIU Xiao-li, ZHANG Mei-li*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000, China)

Abstract: The compound [Zn(pda)(bpp)]_n (1) has been hydrothermally synthesized and characterized by means of elemental analysis, IR, TG-DSC and fluorescence, single crystal X-ray diffraction. The results show that the compound is monoclinic, with space group $P2_1/n$, $a=0.8534(9)$ nm, $b=2.3754(3)$ nm, $c=1.0628(1)$ nm; $\beta=98.858(1)^\circ$, $V=2.1322(4)$ nm³. Along the crystallographic b axis, the bpp ligands bridge the Zn^{II} centers to form parallel zigzag chains, which are interconnected to each other through the 1,3-pda ligands to result in the infinite (4,4) layer. Two independent (4,4) layers are interpenetrating to each other in an anti-parallel fashion. The corrugated nature of the layer may be attributed to the backbone flexibility of bpp. The photoluminescence properties of compound 1 was also investigated and it shows intense photoluminescence properties at 352 nm ($\lambda_{ex}=300$ nm).

Key words: compound; synthesis; crystal structure; photoluminescence properties

(责任编辑: 刘显亮)