

对羟基苯基乙酸锌配位聚合物的合成、 晶体结构及荧光性质

路璐, 阿洛伍各, 王凤莲, 余小芳, 钟艳蓉, 景倩

(四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:利用柔性配体对羟基苯乙酸(H_2L)、刚性配体 4,4'-联吡啶(4,4'-bipy)与醋酸锌在水热条件下合成了 1 个新型柔性配位聚合物 $\{[Zn(HL)_2(4,4'-bipy)]_n \cdot nCH_3OH\}$ (1)。X-射线单晶衍射显示 1 通过两个对羟基苯乙酸羧基的连接构成双核金属 Zn 配位单元, 锌离子呈现为八面体的空间构型。1 通过 4,4'-联吡啶的桥连构筑成 1D 的链状结构, 链状结构又通过羧酸配体间氢键 O3-H3...O1、O6-H6...O7 和 O7-H7A...O2 构筑成二维超分子结构。同时, 配合物 1 与配体对羟基苯乙酸荧光相比, 荧光强度大大增强并发生了红移, 配合物 1 具有良好的荧光性能。

关键词:柔性配体; 一维链; XRD; 荧光

中图分类号: O614.121; O625.621

文献标志码: A

引言

配位聚合物(Coordination Polymers CPs)因为其特殊的网络拓扑结构以及作为功能材料潜在的应用已引起人们的关注^[1-4]。而柔性羧酸芳香配体因其配位能力强、配位方式多变、配位构型灵活, 可以通过改变实验条件实现结构多变配位聚合物的自组装。柔性羧酸聚合物中柔性配体的羧基与金属离子容易形成 C-O-M-O 的配位结构模式, 这样可以提高羧酸聚合物的多变性和稳定性。此外, 这样的羧基类型易于形成氢键相互作用, 可以产生许多有趣的结构与更高的维度^[5-9]。

另一方面, 大多数配位聚合物功能材料中不同的刚柔配位体的组合比单一配体更加容易形成复杂的结构框架。因此, 刚柔配体的混合使用是构建新的聚合物结构的一个很好的选择^[10-12]。

选择柔性芳香羧酸对羟基苯乙酸、刚性配体 4,4'-bipy 和醋酸锌盐利用水热法得到配位聚合物 $\{[Zn(HL)_2(4,4'-bipy)]_n \cdot nCH_3OH\}$ (1)。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

BRUKER SMART APEX CCD 单晶衍射仪, DX-2600 X-Ray 粉末衍射仪, Frontier Near/Mid-IR Std 型红外光谱仪, KBr 压片(扫描范围 4000~400 cm^{-1}), Elementar Vario EL cube 元素分析仪。

对羟基苯乙酸(H_2L)、 $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 、4,4'-bipy、甲醇、氢氧化钠及其它试剂均为分析纯, 使用前试剂未进一步纯化。

1.2 化合物 $\{[Zn(HL)_2(4,4'-bipy)]_n \cdot nCH_3OH\}$ (1) 的合成

将柔性配体 H_2L (0.075 g, 0.3 mmol)、刚性配体 4,4'-bipy (0.029 g, 0.15 mmol) 和 $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.066 g, 0.3 mmol) 溶于 20 mL 甲醇-蒸馏水的混合溶液 ($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{蒸馏水}} = 1:1$) 中, 室温下超声波振荡 0.5 h 使其均匀混合。

混合溶液用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调 pH 至 6.0 左右, 继续振荡 0.5 h。将调节后的混合溶液装入 25 mL

收稿日期: 2015-08-16

基金项目: 四川理工学院省级大学生创新创业训练计划项目(201510622034); 四川理工学院校级培育项目(2014PY01; 2015PY03)

作者简介: 路璐(1980-), 女, 山西长治人, 副教授, 硕士, 主要从事金属有机配位聚合物方面的研究, (E-mail) lulu2004770@163.com

内衬四氟乙烯的水热反应釜中,10 h 升温至 110 °C,恒温保持 48 h,以 5 °C/h 降至 25 °C,过滤用蒸馏水洗涤,得到无色小块状晶体,产率 66%。元素分析实验值(%):C 58.34, H 4.71, N 5.04;理论值(%):C 58.65, H 4.83, N 4.89。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

2.1.1 晶体结构测定

选取大小为 0.22 × 0.18 × 0.15 mm、表面无明显裂纹且晶莹剔透的配位聚合物 1 的单晶,置于 BRUKER SMART APEX - II 型 CCD X - 射线单晶衍射仪上,在 296(2) K 时用 $Mo - K_{\alpha}$ (波长为 0.71073 Å) 射线,在 $1.78^{\circ} \leq \theta \leq 25.30^{\circ}$ 范围内收集数据。全部数据经 LP 因子和经验吸收校正,单晶结构用直接法解出,数据还原和结构解析分别用 SAINT 5.0 和 SHELXTL - 97 程序完成。全部金属原子以及非氢原子的坐标用直接法确定,全矩阵最小二乘法 F^2 精修各向异性参数。化合物 1 的主要晶体参数见表 1,其 CIF 数据 CCDC:1047118。

表 1 化合物 1 的晶体参数数据

Formula weight	555.89
Crystal system	Triclinic
Space group	P - 1
Crystal color	Colorless
a (Å)	9.945(6)
b (Å)	11.480(7)
c (Å)	12.701(8)
α (°)	65.744(9)
β (°)	89.207(10)
γ (°)	71.309(9)
V / Å ³	1240.6(13)
μ (mm ⁻¹)	1.040
Z	2
Dc (Mg/m ³)	1.488
F (000)	576.0
Reflections collected	6484
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	3753
R (int)	0.014
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0344
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0965
R_1 (all data)	0.0434
wR_2 (all data)	0.1042

$$* R = \sum (F_o - F_c) / \sum (F_o), ** wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum (F_o^2)^2 \}^{1/2}$$

2.1.2 配位聚合物 1 的晶体结构

配位聚合物 1 的键长和键角见表 2、表 3。X - 射线单晶衍射分析表明配位聚合物 1 为单斜晶系和 P - 1 空

间群。配位不对称单元中包含了 1 个晶体学独立的 Zn^{2+} 离子、2 个 HL^- 离子、1 个 4,4' - bipy 分子和 1 个游离的 CH_3OH 分子。配位聚合物 1 锌的配位环境为近似为八面体的空间配位结构(图 1)。Zn(II) 与来自 3 个不同对羟基苯乙酸的 O1、O2、O4 和 O5 原子构成一个平面位于八面体赤道上,Zn - O 的键长范围为 2.034(2) ~ 2.466(3) Å。来自 2 个 4,4' - bipy 的 N1 和 N2 位于八面体轴向位置,Zn - N 的键长分别为 2.181(3) Å 和 2.166(3) Å。

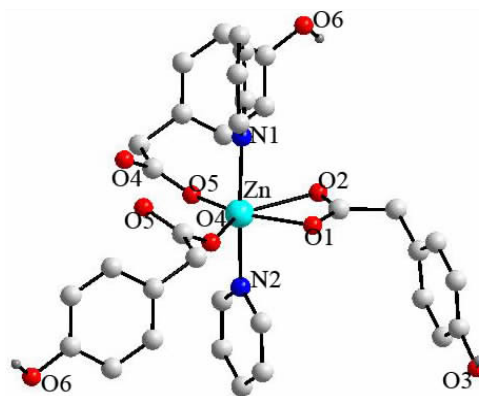


图 1 化合物 1 的配位环境图

配位聚合物 1 为双核配位聚合物,两个锌的配位环境相同。同时两个 Zn 通过羧酸配体羧基的相连构成 C - O - Zn - O 的结构模式(图 2),丰富了配位聚合物的配位模式。同时双核结构通过刚性配体 4,4' - 联吡啶的桥连将 2 个相邻的双核锌结构连接起来构筑为一维的直形链(图 3)。

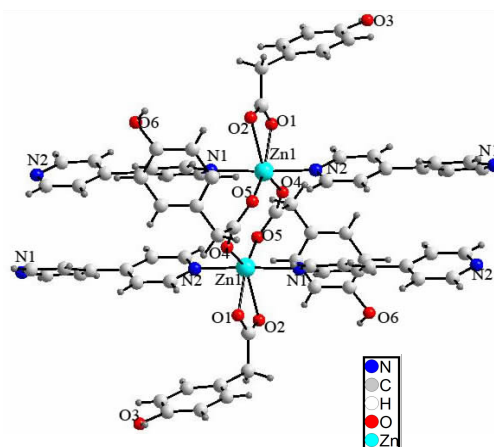


图 2 化合物 1 的双核结构图

另外,一维直形链又通过羧酸配体中的酚羟基与另外一个羧酸配体的羧基氧原子形成氢键 O3 - H3...O1 (2.784 Å),将一维链状结构拓展为 2D 网络结构(图 4)。同时,游离的甲醇分子与对羟基苯乙酸的羧基分别

表 2 配位聚合物 1 的部分主要键长(Å)和键角(°)

Zn1 - O1	2.132(2)	Zn1 - O2	2.466(3)	Zn1 - O4	2.050(3)
Zn1 - N1	2.181(3)	Zn1 - N2b	2.166(3)	Zn1 - O5c	2.034(2)
O1 - C1	1.269(4)	O2 - C1	1.254(4)	O2 - C1	1.254(4)
O4 - C9	1.247(4)	O5 - C9	1.263(3)	O6 - C14	1.365(5)
O7 - C27	1.411(7)	C21 - N1	1.346(4)	C17 - N1	1.341(4)
N2 - C25	1.337(4)	N2 - C24	1.345(4)		
O1 - Zn1 - O2	56.51(7)	O1 - Zn1 - O4	87.29(8)	O1 - Zn1 - N1	90.03(8)
O1 - Zn1 - N2b	90.06(9)	O1 - Zn1 - O5c	152.83(8)	O2 - Zn1 - O4	143.80(8)
O2 - Zn1 - N1	84.17(8)	O2 - Zn1 - N2b	90.70(8)	O2 - Zn1 - O5c	90.50(7)
O4 - Zn1 - N1	97.12(9)	O4 - Zn1 - N2b	89.10(9)	O4 - Zn1 - O5c	119.64(8)
N1 - Zn1 - N2b	173.78(8)	O5c - Zn1 - N1	90.10(8)	O5c - Zn1 - N2b	86.99(9)
Zn1 - O1 - C1	98.70(17)	Zn1 - O2 - C1	83.72(15)	Zn1 - O4 - C9	144.0(2)

配位聚合物 1 的对称代码:(i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+2, -y, -z+1$; (iii) $x, y+1, z$

表 3 配位聚合物 1 的部分氢键键长(Å)和氢键键角(°)

D - H...A	键长, Å			键角 D - H...A, deg
	D - H	H...A	D...A	
O3 - H3...O1	0.8200	1.9700	2.784(3)	169.00
O6 - H6...O7	0.8200	1.8900	2.704(5)	169.00
O7 - H7A...O2	0.8200	1.9400	2.749(4)	167.00

对称代码:(i) $1-x, 1-y, -z$; (ii) $x, 1+y, z$; (iii) $-1+x, y, 1+z$

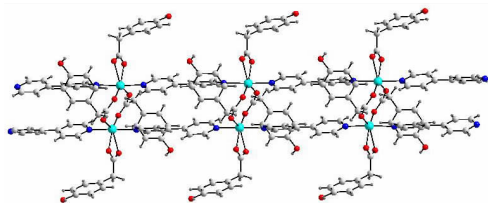


图 3 化合物 1 的一维直形链

形成氢键 $O6 - H6 \cdots O7$ 和 $O7 - H7A \cdots O2$, 两种键长分别为 $2.704(5) \text{ \AA}$ 和 $2.749(4) \text{ \AA}$, 通过氢键形成 2D 拓扑结构(图 5)。两种 2D 网络结构相互连接交叉构成三维超分子网络结构。

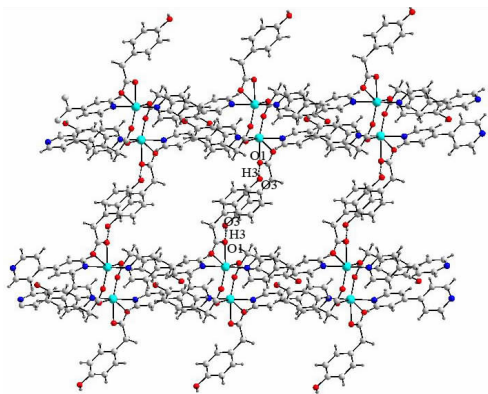


图 4 化合物 1 的二维网络结构

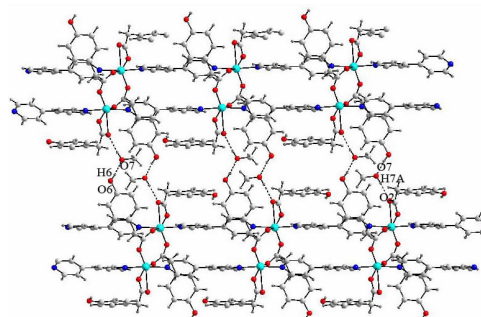


图 5 游离甲醇形成二维拓扑结构

基 O - H 的吸收峰, 3100 cm^{-1} 苯环上 C - H 的伸缩振动, $2500 \sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ 宽峰是羧基的伸缩振动吸收峰, 1610 cm^{-1} 、 1505 cm^{-1} 和 1376 cm^{-1} 处吸收峰对应为苯环的骨架伸缩振动峰。 1260 cm^{-1} 处中等强度吸收峰为 C - O 振动峰。

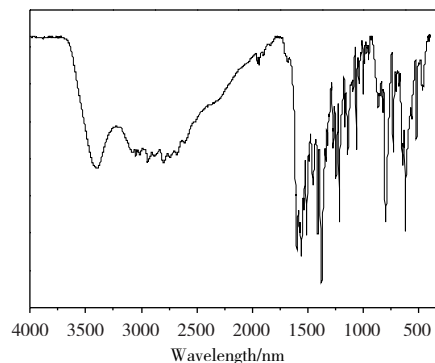


图 6 化合物 1 的红外光谱图

2.2 谱学分析

2.2.1 红外谱图分析

配位聚合物 1 的 FT - IR 红外光谱如图 6 所示。在 3410 cm^{-1} 附近的峰对应是柔性配体对羟基苯乙酸中羟

2.2.2 XRPD 粉末衍射图

图7为配位聚合物1的粉末衍射XRD图,通过比较配位聚合物1的实验测试图和理论模拟粉末X-射线图发现,理论图和实验实测图的峰形和位置几乎一致,与单晶数据模拟所得的理论衍射峰值吻合得较好,说明制备合成的样品是纯相,与元素分析结果相一致。

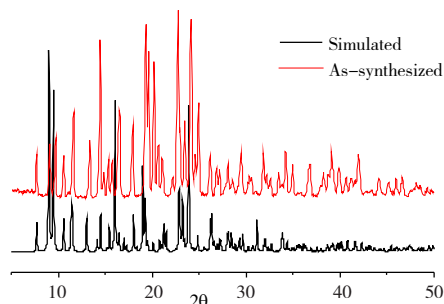


图7 化合物1的XRPD谱图

2.2.3 荧光性质谱图分析

d^{10} 过渡金属配位聚合物具有独特的电子构型和良好的发光性质,图8是配位聚合物1和对羟基苯乙酸在室温下测试的荧光发光谱图。 H_2L 用305 nm的激发光源进行激发,在365 nm处出现最大发射峰。配位聚合物1同样利用305 nm的激发光进行激发,测得配位聚合物1的最大发射峰为391 nm。配位聚合物1的发光与有机配体的发光峰形相类似,因此配位聚合物1的发光主要是基于配体的发光,即配位聚合物中有机羧酸配体内部电子的跃迁而产生,较大的红移荧光可以归为电荷迁移(LMCT/MLCT)机理。配位聚合物发光强度相对于配体有所增强,这可能是由于形成配位聚合物后,配位聚合物中辅助配体配位使得配位聚合物整体结构的刚性增强导致发光强度提高。

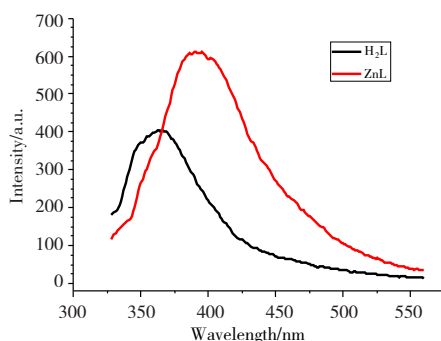


图8 化合物1的荧光光谱图

3 结束语

利用柔性配体对羟基苯乙酸、刚性配体4,4'-联吡啶与醋酸锌发生水热得到一种新型配位聚合物 $\{ [Zn$

$(HL)_2(4,4'-bipy)]_n \cdot nCH_3OH\}$,并通过X-射线单晶衍射、XRD粉末衍射、元素分析、红外光谱和荧光光谱等对其结构和性能进行了表征。配位聚合物1通过对羟基苯乙酸羧基和金属的连接构成C-O-Zn-O双核结构,再通过4,4'-联吡啶的桥连构筑形成一维直形链结构。一维直形链又通过不同氢键O-H...O等构筑成2D超分子网络结构,而二维结构再通过连接2D+2D→3D构成三维网络结构。配位聚合物1具有良好的荧光性能为合成发光配位聚合物材料奠定基础。

参考文献:

- [1] Lu L, Wu X R, Liu J Q, et al. Synthesis, luminescence and gas absorption of a new polythreading coordination polymer[J]. *Inorg Chem Comm*, 2014, 46(8): 268-272.
- [2] Lu L, Wang J, Wu W P, et al. The Effect of Carboxylic Geometry on Two Cu(II) Complexes[J]. *Synth React Inorg M*, 2014, 44(3): 393-396.
- [3] Pang L Y, Yang G P, Jin J C, et al. A Rare 1D + 1D → 3D Luminescent Dense Polymer as Multifunctional Sensor to Nitro Aromatic Compounds, Cu^{2+} , and Bases [J]. *Cryst Growth & Des*, 2014, 14(6): 2954-2961.
- [4] Lu L, Wang F M, Wang J, et al. Structure and magnetism of a new 2D trinuclear Mn(II) polymer[J]. *J Coord Chem*, 2014, 67(13): 2271-2279.
- [5] Wang H, Yang W, Sun Z M. Mixed-Ligand Zn-MOFs for Highly Luminescent Sensing of Nitro Compounds[J]. *Chem Asian J*, 2013, 8(5): 982-989.
- [6] Zhang S R, Du D Y, Qin J S, et al. A fluorescent sensor for highly selective detection of nitroaromatic explosives based on a 2D, extremely stable, metal-organic framework[J]. *Chem A Europ J*, 2014, 20(13): 3589-3594.
- [7] Nagarkar S S, Desai A V, Ghosh S K. Stimulus-responsive metal-organic frameworks[J]. *Chem Asian J*, 2014, 9(9): 2358-2376.
- [8] Lu L, Wang T, He L X, et al. Syntheses, structures and luminescence properties of two-dimensional supramolecular complexes containing a flexible carboxylate ligand[J]. *J Chem Res*, 2014, 38(1): 1-4.
- [9] Wang J, Lu L, Ma A Q, et al. Assistant Effect on Modulating the Two Mn(II) Complexes[J]. *Russ J Coord Chem*, 2015, 41(9): 618-623.
- [10] Lv L L, Yang J, Zhang H M, et al. Metal-Ion Exchange,

- Small-Molecule Sensing, Selective Dye Adsorption, and Reversible Iodine Uptake of Three Coordination Polymers Constructed by a New Resorcin[4]arene-Based Tetracarboxylate[J]. *Inorg Chem*, 2015, 54 (4): 1744-1755.
- [11] Qin J S, Zhang S R, Du D Y, et al. A microporous anionic metal-organic framework for sensing luminescence of lanthanide(III) ions and selective absorption of dyes by ionic exchange[J]. *Chem A Europ J*, 2014, 20(19): 5625-5630.
- [12] Wang J, Lu L, Wu W P, et al. A New 2D Mn(II) Coordination Polymer Constructed from Carboxylate and N-Donor Coligand: Synthesis, Structure and Magnetism [J]. *Russ J Coord Chem*, 2014, 40(3): 149-153.

Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Property of Zinc (II) Coordination Polymer with Flexible 4-Hydroxyphenylacetic Acid

LU Lu, A LUO Wuge, WANG Fenglian, YU Xiaofang, ZHONG Yanrong, JING Qian

(School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: A new Zn – based complex with chemical formulae $\{ [Zn(HL)_2(bipy)]_n \cdot nCH_3OH \}$ (1) (HL = *p*-hydroxyphenylacetic acid, bipy = 4,4'-bipyridine), has been synthesized. Single-crystal X-ray diffraction reveals that compound 1 has a dinuclear Zn(II) unit linking by two carboxylate groups. Zn^{2+} ion is coordinated by six donor atoms and has the structure of octahedron. The 1D chain structure of the compound 1 is built through 4,4'-bipy bridging. 1D chains are extended via the O3-H3...O1, O6-H6...O7 and O7-H7A...O2 hydrogen bonds between carboxylate ligand into a 2D supramolecular structures. Furthermore, compared with ligand *p*-hydroxyphenylacetic acid, the luminescence intensity of compound 1 increases greatly and the red shift occurs. The results show that compound 1 has good fluorescence properties.

Key words: Flexible ligand; 1D chain; XRD; photoluminescence