

8-喹啉氧基乙酸铅(II)一维配位聚合物的合成、晶体结构和性质

王玉红^{*,1,2} 宋瑞峰¹ 徐孝文¹

(¹ 苏州科技学院化学生物与材料工程学院, 苏州 215009)

(² 江苏省环境功能材料重点实验室, 苏州 215009)

摘要: 采用水热法合成了一个新的一维铅(II)配位聚合物 $[\text{Pb}(\text{QOA})_2]_n$ (QOA=8-喹啉氧基乙酸根离子), 通过红外光谱、元素分析和 X-射线单晶衍射分析给予表征。该配位聚合物属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群。晶胞参数 $a=2.113\ 2(2)\ \text{nm}$, $b=1.189\ 86(7)\ \text{nm}$, $c=0.790\ 73(2)\ \text{nm}$, $\beta=99.081(3)^\circ$, $V=1.963\ 3(4)\ \text{nm}^3$, $Z=4$ 。固体 UV-Vis-NIR 漫反射光谱结果显示它的光学能隙约为 3.4 eV, 表明配合物具有潜在的半导体性质。固体荧光测定表明配合物表现出良好的荧光性质。

关键词: 水热合成; 晶体结构; 铅(II)配位聚合物; 8-喹啉氧基乙酸

中图分类号: O614.43*3

文献标示码: A

文章编号: 1001-4861(2014)06-1250-05

DOI: 10.11862/CJIC.2014.185

A Chain Lead(II) Coordination Polymer $[\text{Pb}(\text{QOA})_2]_n$ Based on 8-Quinolinic Acid Ligand: Synthesis, Crystal Structure and Properties

WANG Yu-Hong^{*,1,2} SONG Rui-Feng¹ XU Xiao-Wen¹

(¹ School of chemistry, biology and materials engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, Jiangsu 215009, China)

(² Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, Suzhou, Jiangsu 215009, China)

Abstract: The new one-dimensional Pb(II) coordination polymer $[\text{Pb}(\text{QOA})_2]_n$ (QOA=8-quinolinyl oxyacetate anion) was synthesized by hydrothermal method, and its structure is characterized by IR, elemental analysis and single crystal X-ray diffraction analysis. The crystal belongs to monoclinic system and space group $C2/c$ with unit cell parameters $a=2.113\ 2(2)\ \text{nm}$, $b=1.189\ 86(7)\ \text{nm}$, $c=0.790\ 73(2)\ \text{nm}$, $\beta=99.081(3)^\circ$, $V=1.963\ 3(4)\ \text{nm}^3$, $Z=4$. Solid UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectra results suggest the complex has the potential semiconductor property. The solid fluorescence spectra results exhibit the complex has good fluorescence property. CCDC: 939269.

Key words: hydrothermal synthesis; crystal structure; Pb(II) coordination polymer; 8-quinolyloxyacetic acid

近 20 年来, 配位聚合物在多相催化、气体吸附、分离、离子交换等领域显示了潜在的应用, 引起了人们极大的兴趣^[1-7], 但相关工作主要集中在 d 区过渡金属配位聚合物合成与应用方面^[2-3,8-9], 主族金属配位聚合物的设计合成相对较少。铅是一种主族有毒的重金属, 生物体系中的铅(II)模型配合物和配位螯合剂除去铅(II)的研究特别受到重视; 同时, 由于铅(II)

具有较大的半径, 易变的立体化学活性和灵活的配位环境, 为新型金属有机框架构建提供了独特的机会, 一些铅基配位聚合物相继报道^[10-13]。8-喹啉氧基乙酸(H_2QOA)是一种多齿 N/O 供给配体, 具有与多金属结合和形成氢键的能力, 与 d 区和镧系金属已构筑出有趣结构的配位聚合物^[14-17]。到目前为止, 8-喹啉氧基乙酸与铅(II)构筑配位聚合物的研究尚未见

收稿日期: 2013-05-15。收修改稿日期: 2013-12-26。

江苏高校优势学科建设工程资助项目和住房和城乡建设部科技计划(No.2010-k6-8)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: why691@126.com

文献报道。本文以 8-喹啉氧基乙酸为配体,首次合成了一个新的一维铅(II)配位聚合物 **1**,通过 X-射线单晶衍射确定了它的结构,并测定了它的固体紫外漫反射和荧光光谱,表征了其光学性质。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

所用试剂均为分析纯。8-喹啉氧基乙酸按文献[18]的方法制备。

化合物的元素含量在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪(美国 PERKIN-ELMER 公司)测定;红外光谱利用 KBr 压片法在 170 SX (Nicolet) FT-IR 光谱仪(美国 NICOLET 公司)测定($4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$);TGA-DTA 热分析在 SDT 2960 型热分析仪上进行;粉末 X 射线衍射(PXRD)测定在 D/MAX-3C 衍射仪上进行,以 Cu K α ($\lambda=0.154\,06\text{ nm}$)为辐射光源,测试条件为 40 kV 和 30 mA;固态 UV-Vis 光谱用压片法在 Shimaduz 公司 UV-240 紫外可见分光光度计测定;固体荧光光谱在 Cary Eclipse 荧光光谱仪上测定;晶体衍射数据在 Rigaku Mercury CCD X 射线单晶衍射仪收集。

1.2 配合物 **1** 的合成

在硬质 Pyrex 玻璃管中加入 8-喹啉氧基乙酸(20.3 mg, 0.1 mmol)和三乙胺水溶液($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1.2 mL),振荡溶解,然后加入 $\text{Pb}(\text{Ac})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (41.1 mg, 0.1 mmol)和蒸馏水(2.8 mL),封管后放入电热恒温干燥箱中;缓慢升温至 150 $^{\circ}\text{C}$,恒温 75 h,以每 100 min 5 $^{\circ}\text{C}$ 的速率降至室温。得到适于 X-射线结构分析的黄色晶体配合物 **1**,产率:51%。红外光谱数据(KBr 压

片, cm^{-1}): 1 583.8, 1 504.2, 1 421.6, 1 315.2, 1 116.6, 757.9。元素分析理论值为($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pb}$)(%):C, 43.21; H, 2.64; N, 4.58; 实验值为(%):C, 42.99; H, 2.67; N, 4.59。

1.3 配合物的晶体结构测定

取大小为 $0.40\text{ mm}\times 0.16\text{ mm}\times 0.16\text{ mm}$ 的黄色单晶置于 Rigaku Mercury CCD X 射线单晶衍射仪上,用石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),在温度为 223(2) K 下,以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。在 $3.14^{\circ}<\theta<27.46^{\circ}$ 范围内共收集数据点 5 011 个,其中独立衍射点 2 221 个($R_{\text{int}}=0.033\,0$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测的衍射点 1 979 个。用 CrystalClear 程序包进行数据还原(Rigaku & MSC, 1999)。衍射数据经 Lp 因子校正和吸收因子校正(multi-scan),其中对 $I>2\sigma(I)$ 衍射点参加结构修正。晶体结构采用 SHELXL97 程序由直接法解出^[19],结构精修采用 SHELXL97 程序^[20],确定氢原子的方法是理论加氢,对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数对结构进行全矩阵最小二乘法修正。最终偏差因子 $R_1=0.022\,9$ 和 $wR_2=0.054\,1$ ($w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.024\,1P)^2+0.000P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$)。标题配合物的晶体学数据列于表 1,主要键长和键角列于表 2。

CCDC:939269。

2 结果与讨论

2.1 配合物 **1** 的红外光谱

化合物 **1** 的红外光谱如图 1 所示。1 583.8 与 1 421.6 cm^{-1} 的强吸收峰分别被指派为 COO- 的不对称吸收峰 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和对称吸收峰($\nu_s(\text{COO}^-)$)。配合物

表 1 配合物 **1** 的晶体数据和结构修正参数

Table 1 Crystal data and structure refinements for the complex **1**

Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pb}$	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2.069
Formula weight	611.56	$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	8.638
Temperature / K	223(2)	$F(000)$	1 168
Crystal size / mm	$0.40\times 0.16\times 0.16$	Reflections collected / unique	5 011 / 2 221
Crystal system	Monoclinic	R_{int}	0.033
Space group	$C2/c$	Completeness to $\theta=27.46^{\circ}$	98.40%
a / nm	2.113 2(2)	Limiting indices	$-25\leq h\leq 27, -15\leq k\leq 13, -10\leq l\leq 8$
b / nm	1.189 86(13)	GOF on F^2	0.973
c / nm	0.790 73(10)	Data / restraints / parameters	2 221 / 0 / 142
$\beta / (^{\circ})$	99.081(3)	Final R indices ($I>2\sigma(I)$)	$R_1=0.022\,9, wR_2=0.053\,5$
V / nm^3	1.963 3(4)	R indices (all data)	$R_1=0.026\,7, wR_2=0.054\,1$
Z	4	$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	1 080, -1 224

$$R_1=\sum(|F_o|-|F_c|)/\sum|F_o|; wR_2=[\sum w(|F_o|^2-|F_c|^2)^2/\sum w(F_o^2)]^{1/2}.$$

表 2 配合物 1 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for the complex 1

Pb1-O1	0.259 9(3)	Pb1-O1 ⁱ	0.259 9(3)	Pb1-O1 ⁱⁱ	0.268 2(3)
Pb1-O1 ⁱⁱⁱ	0.268 2(3)	Pb1-O2	0.268 2(3)	Pb1-O2 ⁱ	0.268 2(3)
O1-Pb1 ⁱⁱ	0.268 2(3)				
O1-Pb1-O1 ⁱ	75.01(13)	O1-Pb1-O1 ⁱⁱ	63.12(10)	O1 ⁱ -Pb1-O1 ⁱⁱ	113.59(7)
O1-Pb1-O1 ⁱⁱⁱ	113.59(7)	O1 ⁱ -Pb1-O1 ⁱⁱⁱ	63.12(10)	O1 ⁱⁱ -Pb1-O1 ⁱⁱⁱ	176.25(12)
O1-Pb1-O2	49.62(8)	O1 ⁱ -Pb1-O2	84.63(10)	O1 ⁱⁱ -Pb1-O2	101.94(8)
O1 ⁱⁱⁱ -Pb1-O2	76.26(9)	O1-Pb1-O2 ⁱ	84.63(9)	O1 ⁱ -Pb1-O2 ⁱ	49.62(8)
O1 ⁱⁱ -Pb1-O2 ⁱ	76.26(9)	O1 ⁱⁱⁱ -Pb1-O2 ⁱ	101.94(8)	O2-Pb1-O2 ⁱ	124.28(14)

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

1 中, 羧基的特征峰($\nu_{\text{C=O}}$ 1 760 cm^{-1})和 ν_{OH} 的特征峰(3 200~2 500 cm^{-1})消失, 出现了羧酸盐特有的反对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和对称伸缩振动 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的特征峰, 表明配体的羧酸脱掉质子以酸根的形式参与配位。在 1 700 cm^{-1} 附近没有配体羰基峰出现, 表明配体羧基上的质子已全部脱掉, 说明了 8-喹啉氧基乙酸根离子配位到铅离子后发生了振动位移, 根据 COO^- 不对称吸收峰 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 与对称吸收峰 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的数值大小($\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 162.2 \text{ cm}^{-1}$), 可推测出配合物 1 中 8-喹啉氧基乙酸根离子存在双齿螯合配位模式^[21]。

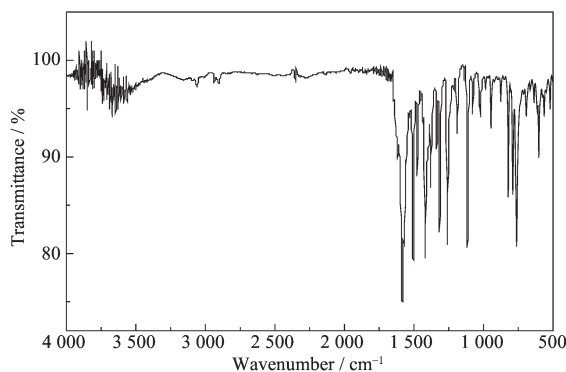


图 1 配合物 1 的红外光谱

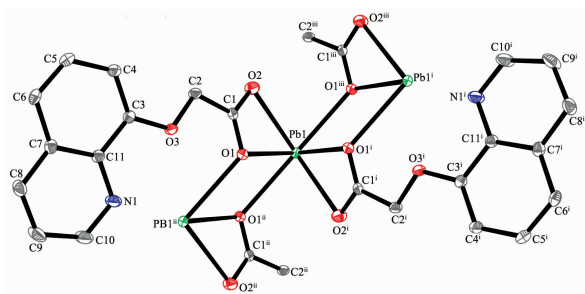
Fig.1 Infrared spectrum of the complex 1

2.2 配合物 1 的晶体结构

配合物 1 为一维链状配位聚合物。图 2 为配位聚合物 1 的分子结构图, 一维链状结构见图 3。配合物 1 中, Pb^{2+} 采取六配位的几何构型, 每个 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子与 4 个 QOA 配体上的 6 个羧基氧原子配位, 其中 2 个 QOA 配体上的羧基以双齿螯合配位 (O1 和 O2 、 O1^i 和 O2^i), 剩余 2 个 QOA 配体各以 1 个羧基氧原子(O1^{ii} 和 O1^{iii})配位。相邻的 2 个 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子通过 2 个 QOA 配体上羧基氧的 $\mu_2\text{-O}$ 原子桥联作用, 沿 a 轴方

向连接成一维链状结构配位聚合物 (图 3), 相邻的 Pb 与 Pb 之间的距离为 0.450 03 nm。围绕 $\text{Pb}(\text{I})$ 离子的键角从 $49.62(8)^{\circ}$ 变化到 $176.25(12)^{\circ}$ 。键角 O1^{iii} - Pb1 - O1^{ii} 大小为 $176.25(12)^{\circ}$, 表明 O1^{iii} 、 Pb1 与 O1^{ii} 近似在同一直线上。在 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子配位环境中, 所有配位氧原子均在以 Pb1 离子为中心球体的一侧, 因此 Pb^{2+} 是典型的半定向六配位模式。如果考虑 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子与喹啉氮原子的弱配位作用 ($\text{Pb} \cdots \text{N}$ 距离为 0.289 8 nm), Pb^{2+} 则为典型的全定向七配位模式。

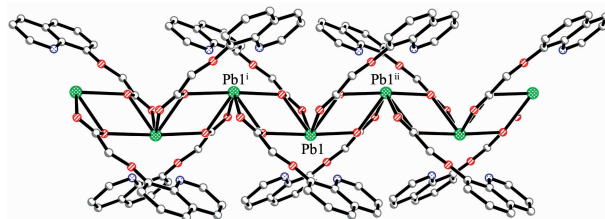
在配位聚合物 1 中, 每个去质子化的 QOA 配体



Ellipsoids are at the probability level of 30% and Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ $-x+1, y, -z+3/2$; ⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z+1$; ⁱⁱⁱ $x, -y+1, z+1/2$

图 2 配合物 1 的分子结构图

Fig.2 A view of molecular structure of the complex 1



Symmetry codes: ⁱ $-x+1, y, -z+3/2$; ⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z+1$

图 3 配合物 1 的一维链状结构

Fig.3 Perspective view of the 1D chain structure of the complex 1

的羧基,不仅作为 Pb(II)离子的双齿配体,也是相邻 Pb(II)离子的单齿配体。其中,桥联原子 O1ⁱⁱ、O1ⁱⁱⁱ 和 O1ⁱ、O1ⁱⁱⁱ 分别把相邻的 Pb1、Pb1ⁱⁱ 和 Pb1、Pb1ⁱ 连接起来,形成 Pb1-O1-Pb1ⁱⁱ-O1ⁱⁱ 和 Pb1-O1ⁱ-Pb1ⁱ-O1ⁱⁱⁱ 2 个四元环 Pb₂O₂, 构成一维链状结构,如图 3 所示。Pb1-O1ⁱ 与 Pb1ⁱ-O1ⁱⁱⁱ 的键长为 0.259 9(3) nm, Pb1-O1ⁱⁱⁱ 与 Pb1ⁱ-O1ⁱ 的键长为 0.268 2(3) nm; O1ⁱ-Pb1-O1ⁱⁱⁱ 和 O1ⁱ-Pb1ⁱ-O1ⁱⁱⁱ 的键角 63.12(10)°, Pb1-O1ⁱ-Pb1ⁱ 和 Pb1ⁱ-O1ⁱⁱⁱ-Pb1 的键角为 116.88 (9)°, 说明 Pb1、O1ⁱⁱⁱ、Pb1ⁱ 和 O1ⁱ 组成了 1 个平行四边形 Pb₂O₂。所有的对等平行四边形 Pb₂O₂ 在 Pb(II)离子的连接下无限延伸。桥连的羧基氧原子的键长为 O1-Pb1 0.259 9(3) nm、O1-Pb1ⁱⁱ 0.268 2(3) nm, 平均键长小于非桥连的羧基氧原子键长 O2-Pb1 0.268 2(3) nm, 结果与文献报道的双氧原子桥连形成的 Pb₂O₂ 环一致^[22-25]。

2.3 配合物 1 的 UV-Vis-NIR 漫反射光谱

测定了配位聚合物 1 的 UV-Vis-NIR 漫反射光谱,根据 UV-Vis-NIR 漫反射光谱数据,计算入射光子能量 E 对应的 Kubelka-Munk 函数,即 $F=\alpha/S=(1-$

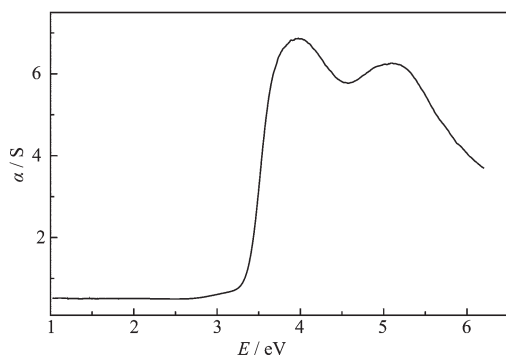


图 4 配合物 1 的紫外可见漫反射光谱

Fig.4 Optical diffuse reflectance spectrum of the complex 1

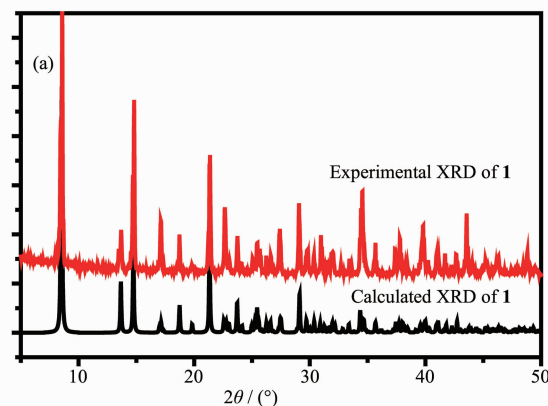


图 6 (a) 配合物 1 的粉末 X-射线图(实验值与模拟值), (b) 配合物 1 的 TGA-DTA 热分析曲线

Fig.6 (a) Experimental and simulated power X-ray direction patterns of the complex 1, (b) TGA-DTA curves of the complex 1

$R_{\infty})^2/R_{\infty}^{[26]}$, 式中, R_{∞} 是对试样为无限厚(透射为零)时的反射率。将 K-M 函数 F 对入射光的能量 $E(\text{eV})$ 作图,得到了配位聚合物 1 的 F-M 函数对 $E(\text{eV})$ 的曲线(图 4)。配合物 1 的光学能隙约为 3.4 eV,表明配合物 1 具有潜在的半导体性质。

2.4 配合物 1 的固体荧光光谱

图 5 为室温在 350 nm 波长的光激发下,测定的配合物 1 和配体的固体荧光光谱。从图中可以看出,配体的固体荧光光谱归因于喹啉基团的荧光发射峰。配合物 1 在 397 nm 附近出现一个窄的荧光发射最高峰,于 600~670 nm 范围出现了一个宽的发射峰。前者可归因于配体到金属的荷移跃迁,进一步表

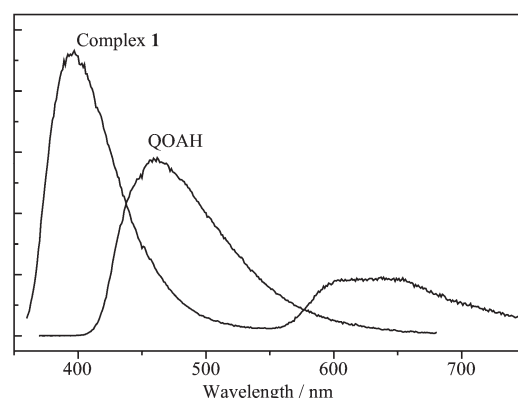


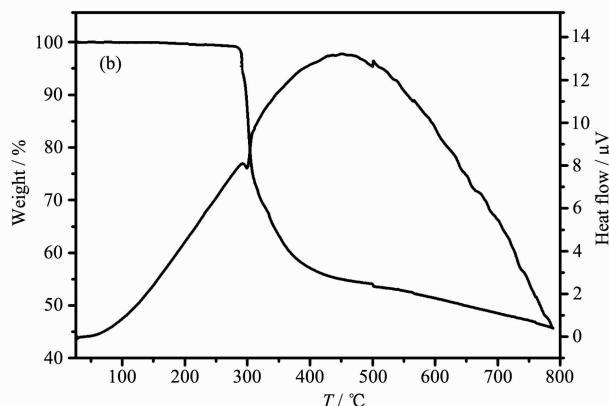
图 5 配合物 1 与配体的荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectra of the complex 1 and the ligand QOAH

明了喹啉基团与 Pb(II)的弱配位作用;后者可归因于 $[\text{Pb}_2(\mu\text{-O})_2]$ 作用,与 UV-Vis-NIR 漫反射光谱一致。

2.5 配合物 1 的粉末 X-射线和热稳定性分析

如图 6a 所示,粉末 X-射线的实验结果表明配合物 1 的实验值和晶体数据拟合值较好地吻合,说明合成得到的大量样品是纯样品。通过 TGA-DTA 热分



析研究了化合物 **1** 的热稳定性(图 6b), 在 30~800 °C 温度范围内, 氮气流为 100 mL·min⁻¹, 以升温速率为 10 °C·min⁻¹ 研究了配合物 **1** 的失重情况。在 294 °C 以前, 配合物 **1** 是稳定的。继续升温, 开始失重, 失重速率快, 294~800 °C 温度范围内失重了 54.2%, 在 302.5 °C 时观察到 DTA 曲线上存在 1 个吸热峰。45.8% 的残余物应为 PbO 和单质碳的混合物。

参考文献:

- [1] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:2334-2375
- [2] DU Mao(杜淼), BU Xian-He(卜显和). *Progress in Chemistry* (化学进展), **2009**, **21**:2458-2464
- [3] Férey G, Serre C. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1380-1399
- [4] Takashi U, Nobuhiro Y, Susumu K. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1228-1236
- [5] Deng H, Doonan C J, Furukawa H, et al. *Science*, **2010**, **327**:846-850
- [6] Ohara K, Kawano M, Inokuma Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:30-31
- [7] Xie Z G, Ma L Q, Kathryn E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:922-923
- [8] Min K S, Suh M P. *Chem. Eur. J.*, **2001**, **7**:303-313
- [9] Bradshaw D, Prior T J, Cussen E J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:6106-6114
- [10] Yang J, Li G D, Cao J J, et al. *Chem. Eur. J.*, **2007**, **13**:3248-3261
- [11] Fan S R, Zhu L G. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:6785-6793
- [12] Yang J, Ma J F, Liu Y Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:6542-6555
- [13] Zhang L, Qin Y Y, Li Z J, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:8286-8293
- [14] Wang Y H, Song R F, Zhang F Y. *J. Mol. Struct.*, **2005**, **752**:104-109
- [15] Cheng X N, Zhang W X, Chen X M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:15738-15739
- [16] Fan J, Wang Z H, Yin X, et al. *CrystEngComm*, **2010**, **12**:216-225
- [17] WANG Yu-Hong(王玉红), ZHAO Kai-Yan(赵凯元), DU Juan(杜鹃). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005**, **21**:511-514
- [18] Koelsch C F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, **53**:304-305
- [19] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, Germany, University of Göttingen, **1997**.
- [20] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, Germany, University of Göttingen, **1997**.
- [21] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th Ed. New York: John Wiley & Sons, **2009**.
- [22] Foreman M R St J, Plater M J, Skakle J M S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:1897-1903
- [23] Zhao Y H, Xu H B, Fu Y M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**:3566-3576
- [24] Foreman M R St J, Gelbrick T, Hursthouse M B, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, **3**:234-238
- [25] Shahverdizadeh G H, Soudi A A, Morsali A, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, **361**:1875-1884
- [26] Wendlandt W W, Hecht H G. *Reflectance Spectroscopy*. New York: Interscience Publishers, **1966**.