

基于 5-(4-(2,6-二(2-吡嗪基)-4-吡啶基)苯氧基)间苯二甲酸的 Mn(II)和 Ca(II)配位聚合物的合成与晶体结构

王桂仙^{1,2} 曹可利² 夏 艳² 冯云龙^{*2}

(¹ 丽水学院化学与化工学院, 丽水 323000)

(² 浙江师范大学物理化学研究所, 金华 321004)

摘要: 采用对苯二甲酸为模板剂, 溶剂热法合成了 2 个以 5-(4-(2,6-二(2-吡嗪基)-4-吡啶基)苯氧基)间苯二甲酸(H₂L)为配体的金属-有机配位聚合物: {[MnL]·0.5H₂O}_n (**1**), {[CaL(H₂O)₂]·H₂O}_n (**2**)。通过 X-射线单晶衍射, 元素分析和红外光谱进行了结构表征。结构分析表明, **1** 具有(3,3)-连接的不同手性型二维层面结构, 这些交替出现的单手性左旋型和右旋型二维平面通过配体的吡啶环与吡嗪环间 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用构成了三维超分子结构; **2** 是通过 L²⁻配体羧基桥连接相邻的 Ca(II)金属中心, 形成一条平行于 *b* 轴方向的一维链结构。研究了配位聚合物的热稳定性和 **2** 的荧光性质。

关键词: 配位聚合物; 5-(4-(2,6-二(2-吡嗪基)-4-吡啶基)苯氧基)间苯二甲酸; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.23+1; O614.71+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)12-2337-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.311

Syntheses and Crystal Structures of Mn(II) and Ca(II) Coordination Polymers Based on 5-(4-(2,6-Di(pyrazin-2-yl)pyridin-4-yl)phenoxy)isophthalic Acid

WANG Gui-Xian^{1,2} CAO Ke-Li² XIA Yan² FENG Yun-Long^{*2}

(¹Department of chemistry and chemical engineering, Lishui University, Lishui, Zhejiang 323000, China)

(²Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: Two new metal-organic coordination polymers {[MnL]·0.5H₂O}_n (**1**), {[CaL(H₂O)₂]·H₂O}_n (**2**) (H₂L=5-(4-(2,6-di(pyrazin-2-yl)pyridin-4-yl)phenoxy)isophthalic acid) have been synthesized under solvothermal reaction and characterized by single crystal X-ray diffraction analysis. **1** features a novel 3D supramolecular network built by different monochiral sheets with (3,3)-connected 2D net. **2** displays a 1D inorganic-chain linked by carboxylate oxygen atoms of L²⁻ with Ca(II) ions. Thermogravimetric analyses (TGA) have been measured for **1** and **2**. Luminescent properties of **2** were investigated. CCDC: 1059223, **1**; 1059224, **2**.

Key words: coordination polymer; 5-(4-(2,6-di(pyrazin-2-yl)pyridin-4-yl)phenoxy)isophthalic acid; crystal structure; luminescent property

0 引 言

金属-有机配位聚合物(MOCs)由于结构的多样性^[1-3],以及在气体储存、吸附与分离、催化、磁学、

光学等诸多领域潜在的应用价值^[4-11],一直受到科学家的广泛关注。配体是金属-有机配位聚合物骨架的重要组成部分,可简单分为刚性配体和柔性配体。与刚性配体不同的是,由于柔性配体的灵活性,

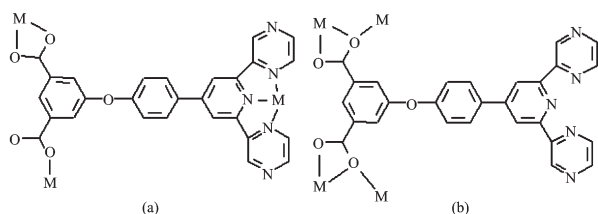
收稿日期:2015-04-22。收修改稿日期:2015-10-11。

国家自然科学基金(No.21173197)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:sky37@zjnu.cn;会员登记号:S06N0984M1401。

配体可以围绕其自身的一个或多个原子(如 C、N、O 等)发生自由旋转,可能会出现多种配位模式、产生多种空间构型,得到拓扑结构各不相同的结构,许多刚性配体难以得到的配位聚合物可以通过柔性配体制备而得到^[3]。

本文选择 5-(4-(2,6-二(2-吡嗪基)-4-吡啶基)苯氧基)间苯二甲酸(H_2L)这一柔性配体,在对苯二甲酸模板剂作用下采用溶剂热法得到了 2 个新的金属-有机配位聚合物: $[[MnL]\cdot 0.5H_2O]_n$ (**1**), $[[CaL(H_2O)_2]\cdot H_2O]_n$ (**2**)。X-射线衍射表明 L^2 配体呈现不同的配位模式。



Scheme 1 L^2 ligand employs two different coordination modes in title MOCs

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

5-(4-(2,6-二(2-吡嗪基)-4-吡啶基)苯氧基)间苯二甲酸(H_2L)和对苯二甲酸(H_2tpa)购自济南恒化科技有限公司,使用时未进行纯化。意大利 CARLO ERBA 1106 元素分析仪;美国 NICOLET 公司的 NEXUS 870 傅立叶变换红外光谱仪,样品用 KBr 压片,波段范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;英国 EDINBURGH INSTRUMENTS 公司的 FS920 稳态荧光光谱仪;瑞士 METTLER TOLEDO 的 TGA/SDTA 851e 热重分析仪,采用 N_2 气氛,温度范围 $30\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;德国 Bruker Smart APEX II CCD 单晶衍射仪。

1.2 配位聚合物的合成

采用苯二甲酸(H_2tpa)为模板剂,热溶剂法合成。将反应物 $MnSO_4\cdot H_2O$ (0.20 mmol, 0.033 8 g), H_2L

(0.05 mmol, 0.025 7 g), H_2tpa (0.05 mmol, 0.008 3 g), NaOH (0.30 mmol, 0.012 g) 混合在 13 mL 蒸馏水, 2 mL 乙醇和 0.5 mL DMF 的溶液中,接着将反应混合物密封在 25 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内, 413 K 下晶化 72 h, 然后经过 3 d 的缓慢降温冷却到室温, 将反应釜内的物质过滤, 洗涤, 干燥, 得到配位聚合物 **1** 的浅黄色米粒状晶体, 产率 67.8% (基于配体 H_2L)。经元素分析测定, 配位聚合物的组成为 $C_{27}H_{16}MnN_5O_{5.5}$, 实验值 (理论值)(%): C, 58.57 (58.60); H, 2.89 (2.91); N, 12.63 (12.65)。主要红外光谱数据如下 (KBr, cm^{-1}): 3 421, 2 970, 1 610, 1 566, 1 375, 1 252, 1 036, 847, 727。用反应物 $Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ (0.20 mmol, 0.047 2 g) 代替 $MnSO_4\cdot H_2O$, 采用配位聚合物 **1** 的合成方法, 得到配位聚合物 **2** 的无色晶体, 产率 75.0% (基于配体 H_2L)。经元素分析测定, 配位聚合物的组成为 $C_{27}H_{21}CaN_5O_8$, 实验值 (理论值)(%): C, 55.54 (55.57); H, 3.58 (3.63); N, 11.96 (12.00)。主要红外光谱数据如下 (KBr, cm^{-1}): 3 386, 2 397, 1 604, 1 562, 1 375, 1 252, 1 033, 974, 839, 727。

1.3 配位聚合物晶体的 X-射线衍射

选择大小为 $0.30\text{ mm}\times 0.19\text{ mm}\times 0.11\text{ mm}$ 的聚合物 **1** 和 $0.34\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}\times 0.18\text{ mm}$ 的聚合物 **2** 的单晶, 在 Bruker Smart APEX II CCD 单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 $Mo\ K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071\,073\text{ nm}$) 分别收集晶体的衍射数据。晶体衍射数据使用 TEXSAN 程序还原, L_p 因子校正和经验吸收校正, 单晶结构解析采用 SHELXS 97^[12] 程序, 结构精修采用 SHELXL 97^[13] 程序。配合物的结构由直接法解出, 全部非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行修正。所有氢原子采用几何加氢得到。配位聚合物的晶体学数据和结构精修参数列于表 1 中。主要的键长和键角列于表 2。

CCDC: 1059223, **1**; 1059224, **2**。

表 1 配位聚合物的晶体学参数和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure parameters

Complex	1	2
Empirical formula	$C_{27}H_{16}MnN_5O_{5.5}$	$C_{27}H_{21}CaN_5O_8$
Formula weight	553.39	583.57
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	$P2_1/c$	$Pnna$

续表 1

a / nm	1.010 90(10)	1.865 93(6)
b / nm	2.703 7(3)	1.391 15(5)
c / nm	0.924 17(8)	2.179 28(8)
$\beta / (^{\circ})$	105.196(6)	
V / nm^3	2.437 6(4)	5.657 0(3)
Z	4	8
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.508	1.370
μ / mm^{-1}	0.594	0.279
$F(000)$	1 128	2 416
$\theta_{\min}, \theta_{\max} / (^{\circ})$	2.09, 25.00	1.44, 27.62
Reflections collected	32 580	88 706
Unique reflections (R_{int})	4 221 (0.089 4)	6 542 (0.106 8)
Data with $[I > 2\sigma(I)]$	3 031	3 735
Parameters refined	352	389
$R, wR [I > 2\sigma(I)]$	0.100 1, 0.215 9	0.077 1, 0.218 1
R, wR (all data)	0.130 9, 0.226 2	0.139 3, 0.278 5
Goodness-of-fit on F^2	1.109	1.051
$(\Delta\rho)_{\max}, (\Delta\rho)_{\min} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	1 048, -443	801, -449

表 2 配位聚合物的主要键长(nm)和键角($^{\circ}$)Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$)

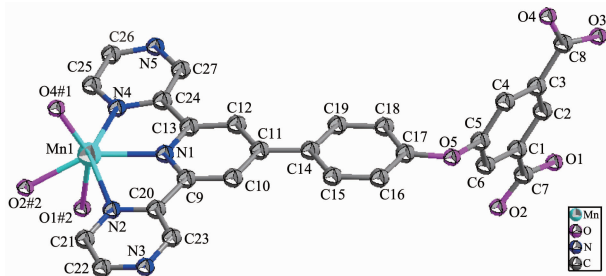
1					
Mn(1)-O(1)#2	0.236 8(5)	Mn(1)-O(4)#1	0.207 3(4)	Mn(1)-N(2)	0.231 7(6)
Mn(1)-O(2)#2	0.217 5(5)	Mn(1)-N(1)	0.221 3(5)	Mn(1)-N(4)	0.227 8(5)
O(4)#1-Mn(1)-O(2)#2	91.72(18)	O(4)#1-Mn(1)-O(1)#2	146.69(18)	N(1)-Mn(1)-N(4)	71.77(17)
O(2)#2-Mn(1)-N(1)	151.44(19)	N(1)-Mn(1)-O(1)#2	97.97(17)	O(2)#2-Mn(1)-N(2)	94.8(2)
O(2)#2-Mn(1)-N(4)	114.0(2)	N(2)-Mn(1)-O(1)#2	92.50(19)	N(4)-Mn(1)-N(2)	142.21(18)
O(4)#1-Mn(1)-N(2)	101.29(19)	O(4)#1-Mn(1)-N(1)	115.10(18)	O(2)#2-Mn(1)-O(1)#2	56.71(17)
N(1)-Mn(1)-N(2)	71.44(17)	O(4)#1-Mn(1)-N(4)	101.78(18)	N(4)-Mn(1)-O(1)#2	84.23(17)
2					
Ca(1)-O(1)	0.235 4(3)	Ca(2)-O(2)	0.241 4(3)	Ca(2)-O(3)#1	0.230 5(4)
Ca(1)-O(4)#2	0.237 8(4)	Ca(1)-O(1W)	0.240 4(4)	Ca(2)-O(1)	0.291 7(4)
Ca(2)-O(2W)	0.240 5(4)	Ca(1)-O(3)#2	0.282 4(3)		
O(1)-Ca(1)-O(1)#1	86.49(19)	O(3)#3-Ca(2)-O(2)	109.40(13)	O(1W)-Ca(1)-O(3)#3	72.13(12)
O(1)#1-Ca(1)-O(4)#2	115.34(14)	O(2W)-Ca(2)-O(2)	82.25(14)	O(3)#2-Ca(1)-O(3)#3	166.53(15)
O(1)-Ca(1)-O(3)#3	68.90(12)	O(2W)#4-Ca(2)-O(1)	126.49(12)	O(3)#3-Ca(2)-O(2W)#4	165.73(13)
O(1)-Ca(1)-O(1W)#1	173.03(13)	O(2)-Ca(2)-O(1)	47.28(11)	O(2W)#4-Ca(2)-O(2W)	91.5(2)
O(4)#2-Ca(1)-O(1W)#1	84.44(17)	O(2)-Ca(2)-O(1)#4	136.08(11)	O(2W)-Ca(2)-O(2)#4	84.14(14)
O(1)-Ca(1)-O(1W)	91.08(15)	O(1)-Ca(1)-O(4)#2	90.69(17)	O(1)-Ca(2)-O(1)#4	165.82(17)
O(4)#3-Ca(1)-O(3)#2	137.29(12)	O(4)#3-Ca(1)-O(1W)	84.44(17)	O(2)#4-Ca(2)-O(2)	160.5(2)
O(1W)-Ca(1)-O(3)#2	118.01(12)	O(4)#2-Ca(1)-O(4)#3	144.8(3)	O(2W)-Ca(2)-O(1)	65.01(13)
O(3)#3-Ca(2)-O(3)#1	82.24(18)	O(1)-Ca(1)-O(3)#2	100.90(12)	O(3)#3-Ca(2)-O(1)#4	101.12(12)
O(3)#3-Ca(2)-O(2W)	94.71(13)	O(4)#2-Ca(1)-O(1W)	71.18(14)	O(2W)-Ca(2)-O(1)#4	126.49(12)
O(3)#3-Ca(2)-O(2)#4	85.62(14)	O(1W)#1-Ca(1)-O(1W)	92.1(2)		

Symmetry codes: #1: $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; #2: $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ for **1**; #1: $-x+1/2, -y+1, z$; #2: $x, -y+1/2, -z+1/2$; #3: $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; #4: $x, -y+3/2, -z+1/2$ for **2**.

2 结果与讨论

2.1 配位聚合物 1 的晶体结构

配位聚合物 **1** 属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 其最小不对称单元包括 1 个晶体学独立的 Mn(II) 离子, 1 个去质子化的 L^2 -配体和 0.5 个结晶水分子。如图 1 所示, Mn(II) 金属中心与来自 1 个配体 L^2 -的 3 个氮原子(Mn-N 0.221 3(5)~0.231 7(6) nm), 另外 2 个配体的 3 个羧基氧原子(Mn-O 0.207 3(4)~0.236 8(5) nm) 配位, 形成扭曲的六配位八面体几何构型。



Thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level; H atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: #1: $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; #2: $-x+2, y+1/2, -z+1/2$

图 1 配位聚合物 **1** 的 Mn(II) 配位环境图

Fig.1 View of the coordination environment of the center Mn(II) in **1**

配体 L^2 -以首尾连接的方式连接相邻的 2 个 Mn(II) 金属中心形成一条平行于 b 轴的二重右手螺旋链(图 2c), 螺旋间距为 2.703 7(3) nm。相邻的螺旋链通过配体 L^2 -的 2 个羧基氧原子桥链形成平行于 ab 平面的右旋型的二维平面(图 2a), 而其相邻的二维面则为左手型平面。层与层之间通过 L^2 -配体的吡啶环和吡嗪环间 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用 (质心距为 0.360 6 nm) 形成三维网络结构, 故整个结构中存在

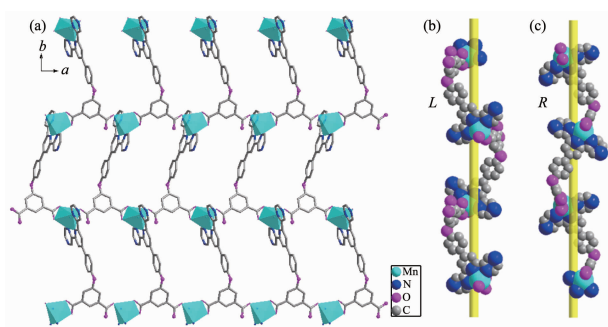


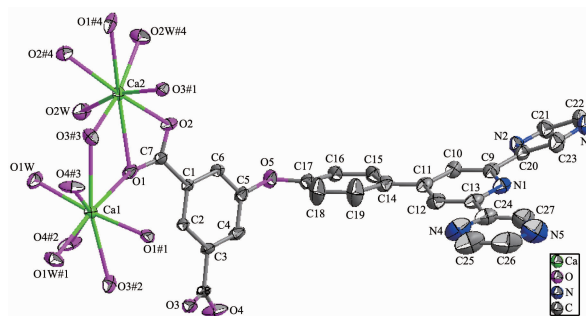
图 2 配位聚合物 **1** 的二维平面结构图及两种不同类型的螺旋链

Fig.2 Drawing of the 2D framework in **1** and its two different types of helical chains

交替排列的左右型螺旋层, 不显示手性。每个 L^2 -配体通过 3 个氮原子和 3 个羧基氧原子与 3 个中心金属 Mn(II) 相连, 因此可看作一个 3-连接点, 每个金属中心 Mn(II) 离子连接 3 个配体, 也可看成是一个 3-连接点, 因此该晶体具有 (3,3)-连接的二维层面结构。

2.2 配位聚合物 2 的晶体结构

配位聚合物 **2** 属正交晶系, $Pnna$ 空间群。最小不对称单元中存在 2 个晶体学独立的半- Ca(II) 离子, 1 个去质子化的 L^2 -配体, 2 个配位水分子和 1 个结晶水分子。如图 3 所示, Ca(II) 金属中心与来自 4 个 L^2 -配体的 6 个羧基氧原子(Ca(II)-O 0.235 4(3)~0.282 4(3) nm), 2 个配位水分子 (Ca(II)-O (1W)



Thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level; H atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: #1: $-x+1/2, -y+1, z$; #2: $x, -y+1/2, -z+1/2$; #3: $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; #4: $x, -y+3/2, -z+1/2$

图 3 配位聚合物 **2** 的 Ca(II) 配位环境图

Fig.3 View of the coordination environment of the center Ca(II) in **2**

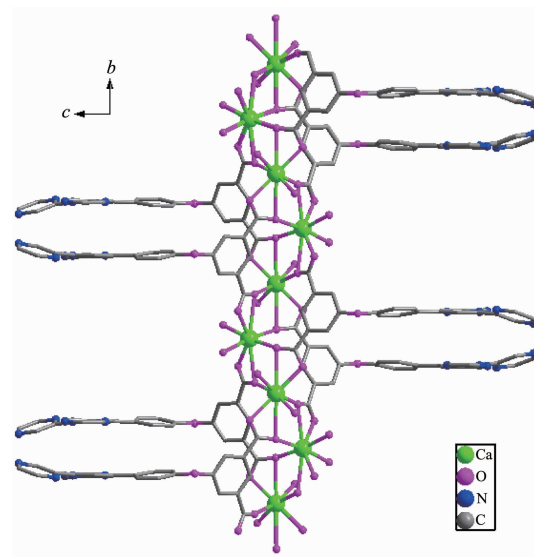


图 4 配位聚合物 **2** 平行于 b 轴方向的一维链状图

Fig.4 1D chain along b axis in **2**

0.240 4(4) nm)配位,形成八配位的扭曲双帽三角棱柱构型;Ca(2)金属中心与 4 个 L^2 -配体的 6 个羧基氧原子(Ca(2)-O 0.230 5(4)~0.291 7(4) nm),2 个配位水分子(Ca(2)-O(2W) 0.240 5(4) nm)配位,形成八配位的四方反棱柱构型。配体中的羧基完全去质子化,并采取相同的螯合桥连($\mu^2-\eta^2:\eta^1$)配位模式与中心金属 Ca(II)配位,而配体的氮原子均没有配位。如图 4 所示,相邻的中心金属通过配体羧基桥相连,形成一条平行于 b 轴方向的一维链。

2.4 配位聚合物 2 的荧光性质

配体 H_2L 和配位聚合物 2 的固态荧光分析在室温下测定,其发射光谱如图 5 所示。自由配体 H_2L 在 350 nm 波长下激发,在 540 nm 处显示出绿色荧光。配位聚合物 2 在 388 nm 激发条件下表现出较强的蓝色荧光,最大发射峰在 450 nm 处。配位聚合物 2 的发射峰相对于自由配体 H_2L 发生了蓝移现象^[14],且荧光强度有所增强。这可能是由于配体与金属的配位作用使得配位聚合物刚性增加,减少了能量传递的损失^[15],配体向金属的电荷转移(LMCT)则可能引起的配位聚合物的荧光发射峰向短波方向移动,即发生了蓝移现象。

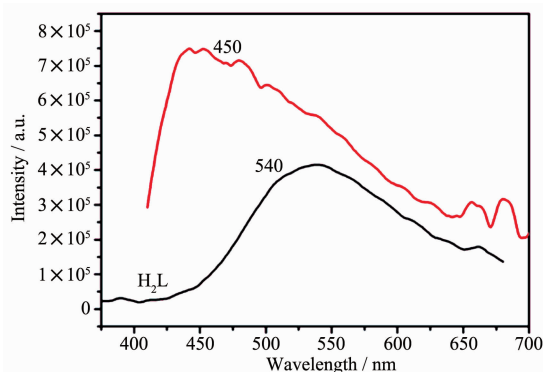


图 5 配体 H_2L 和配位聚合物 2 的荧光发射谱图

Fig.5 Solid-state emission spectra for H_2L and 2 at room temperature

2.5 配位聚合物的热稳定性分析

配位聚合物的热重曲线如图 6 所示。配位聚合物 1 在 40 °C 时即开始分解,在 40~210 °C 温度范围内,配位聚合物总失重 6.39%,对应可能失去晶格水分子(理论值 5.63%)。当温度达到 450 °C 时,出现第二次明显失重,可能是由于有机配体的分解,温度高于 700 °C 后,配位聚合物失重逐渐趋于平缓。配位聚合物 2 在 40 °C 就开始分解,在 40~220 °C 温度范围内,配位聚合物出现第一次明显的失重,失重

14.31%,可能对应失去配位聚合物中的晶格水和配位水分子(理论值 13.58%)。接着热重曲线出现一段平台,表明在失去水分子之后,配位聚合物的比较稳定,骨架较为牢固,当温度达到 530 °C,配位聚合物的骨架开始坍塌,在 530~650 °C 温度范围内,失重较快,之后失重比较缓慢,由于条件限制,热重分析只能做到 1 000 °C,无法观察到最终失重平台的出现。

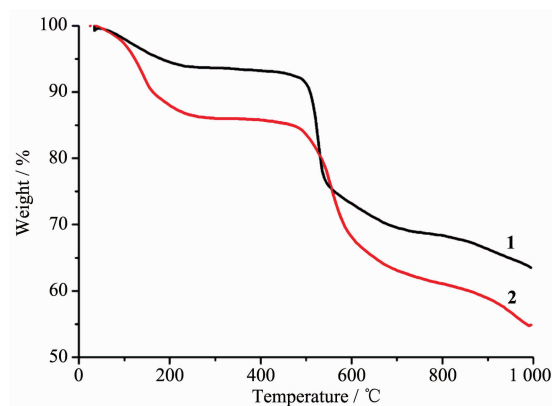


图 6 配位聚合物 1 和 2 的热重曲线图

Fig.6 Thermal analysis curves for the coordination polymers 1 and 2

3 结 论

首次以 5-(4-(2,6-二(2-吡嗪基)-4-吡啶基)苯氧基)间苯二甲酸(H_2L)为配体在溶剂热条件下得到了两个配位聚合物。单晶衍射分析表明,配位聚合物 1 是通过单手性的左旋型和右旋型二维平面交替构成的二维层状结构;在配位聚合物 2 中,相邻的金属中心通过 L^2 配体首尾连接,形成一条平行于 b 轴的一维链。配位聚合物 2 的发射峰相对于自由配体 H_2L 发生了蓝移,且荧光强度有所增强。

参考文献:

- [1] Zhao S N, Su S Q, Song X Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**13**:2756-2765
- [2] Chen J, Feng Y L, Jiang Z G, et al. *CrystEngComm*, **2011**, **13**:6071-6076
- [3] Lin Z J, Lu J, Hong M C, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**: 5867-5895
- [4] You Y, Yang H, Chuang J W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**:3757-3761
- [5] Miyata K, Konno Y, Nakanishi T, et al. *Angew. Chem.*, **2013**, **125**:6541-6544

- [6] Sumida K, Stück D, Mino L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**:1083-1091
- [7] Bradshaw D, Claridge J B, Cussen E J, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2005**, **38**:273-282
- [8] Herm Z R, Swisher J A, Smit B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**:5664-5667
- [9] Zheng S T, Mao C Y, Wu T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:11936-11939
- [10] Eslava S, Papageorgiou A C, Beaumont S K, et al. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**:5174-5178
- [11] Ma Z, Moulton B. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, **255**:1623-1641
- [12] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [13] Sheldrick G M. *SHELXTL 97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [14] Zhan C H, Jiang M X, Feng Y L, et al. *CrystEngComm*, **2010**, **12**:420-424
- [15] Cao K L, Zhang Y P, Cai Y N, et al. *J. Solid State Chem.*, **2014**, **215**:34-42