# 2个具有四重穿插框架和 dia 网络的 5-羟甲基间苯二甲酸类 Zn(II)配位聚合物的合成、结构和荧光性质

徐中轩\* 李立凤 徐仕菲 陈雪婷 (遵义师范学院化学化工学院,遵义 563002)

**摘要:**在溶剂热条件下,5-羟甲基间苯二甲酸(5-(hydroxymethyl) isophthalic acid,H<sub>2</sub>HIPA)和锌离子分别与1,4-双(2-甲基-1氢-咪 唑-1-基)苯(1,4-bis(2-methyl-1*H*-imidazol-1-yl) benzene,1,4-BMIB)以及1,2-二(吡啶-4-基)乙烯(1,2-di(pyridin-4-yl)ethene,dpee)反 应得到2个三维的配位聚合物[Zn(HIPA)(1,4-BMIB)]<sub>n</sub>(1)和{[Zn(HIPA)(dpee]]·0.5dpee]<sub>n</sub>(2)。单晶衍射揭示在配合物1中,锌离子 中心呈现一个略微变形的四面体配位构型,而HIPA<sup>2-</sup>和1,4-BMIB 为简单连接体,构建出具有四重穿插和*dia* 网络的框架。在 2中,锌离子中心以五角双锥构型作为四连接节点分别连接2个HIPA<sup>2-</sup>和 dpee 配体,仍然是一个具有*dia* 网络的四重穿插框架。此外,dpee 不仅作为辅助配体参与构建配合物2,而且还以客体分子的形式存在。固体紫外-可见光谱显示1和2在紫外区有 强的吸收,同时固体荧光测试揭示它们具有蓝色荧光特征,分别在414和440 nm 附近有强的荧光发射峰。

关键词: 锌配合物; 5-羟甲基间苯二甲酸; 四重穿插结构; dia 网络; 荧光性质
中图分图号: 0614.24\*1
文献标识码: A
文章编号: 1001-4861(2020)11-2087-06
DOI:10.11862/CJIC.2020.230

# Two Zinc(II) Coordination Polymers with 4-Fold Interpenetration Frameworks and *dia* Nets Based on 5-(Hydroxymethyl) Isophthalic Acid: Syntheses, Crystal Structures and Fluorescence Properties

XU Zhong-Xuan\* LI Li-Feng XU Shi-Fei CHEN Xue-Ting (School of Chemistry and Chemical Engineering, Zunyi Normal College, Zunyi, Guizhou 563002, China)

**Abstract:** Under solvothermal condition, 5-(hydroxymethyl) isophthalic acid (H<sub>2</sub>HIPA) and Zn(II) ions reacted with 1,4-bis(2-methyl-1*H*-imidazol-1-yl) benzene (1,4-BMIB) and 1,2-di(pyridin-4-yl)ethene (dpee) to obtain two coordination polymers [Zn(HIPA)(1,4-BMIB)]<sub>n</sub> (1) and {[Zn(HIPA)(dpee)]  $\cdot 0.5$ dpee}<sub>n</sub> (2), respectively. Single crystal X-ray diffraction analyses reveal that Zn(II) center adopts a slightly distorted tetrahedral geometry in complex 1. And then, Zn(II) ions are further connected together by HIPA<sup>2-</sup> and 1,4-BMIB ligands to form a 3D framework with nano-channels, which is up to 1.2 nm×2.0 nm. For such a very empty framework, structural interpenetration is difficult to avoid. Further analysis finds that the whole framework of complex 1 is a 4-fold interpenetration structure. From a topological viewpoint, the Zn(II) ions are 4-connected nodes, whilst HIPA<sup>2-</sup> and 1,4-BMIB ligands are simple linkers. So, the whole framework of 1 is topologically represented as a 4-connected *dia* net. Although the Zn(II) center in complex 2 has a different pentagonal bipyramid model, the HIPA<sup>2-</sup> and dpee as simple linkers are connected by two Zn(II) centers, respectively. Therefore, the final framework of 2 is still a 4-fold interpenetration *dia* net like 1. Furthermore, the dpee not only participates in constructing the framework as auxiliary ligand, but also exists in complex 2 as guest molecule. UV-Vis spectra showed that complexes 1 and 2 had strong absorption spectra in ultraviolet

收稿日期:2020-05-04。收修改稿日期:2020-06-25。

国家自然科学基金(No.21761036)和贵州省自然科学基金(No.20181181)资助项目。

<sup>\*</sup>通信联系人。E-mail:xuzhongxuan4201@163.com

region, while solid fluorescence measurements revealed that they possessed blue fluorescence properties with emission peaks at about 414 and 440 nm, respectively. CCDC: 2000801, **1**; 2000802, **2**.

Keywords: zinc(II) complex; 5-(hydroxymethyl) isophthalic acid; 4-fold interpenetration structure; dia net; fluorescence property

配位聚合物(coordination polymers, CPs)是由有 机配体与金属离子或簇利用配位键形成的晶态材 料。其精致的结构和在催化、分离、气体吸附、磁性 以及荧光等方面的应用,成为了化学、材料学和物 理学等领域的研究热点[1-5]。经过多年发展,虽然大 量不同结构的功能化CPs已被合成出来,但得到特 定结构的CPs仍然是一个挑战。这是由于CPs合成 过程中,配体、金属离子、温度、pH值、溶剂体系以及 抗衡离子等诸多因素会影响最终结构,成功筛选到 构筑目标结构的反应条件是非常困难的[6-12]。在这 些因素中,配体在合成CPs时发挥了关键作用,一直 备受关注[13-16]。在CPs领域,芳香羧酸类化合物以其 丰富的配位模式和刚性的骨架,成为构建CPs的高 效有机配体[17-18]。此外,在羧酸化合物与金属离子 反应时,引入一些氮杂环化合物作为辅助配体参与 构建 CPs, 也是获得结构多样性 CPs 的有效手段 之一[19]。

在前期工作中,我们已经尝试用5-羟基间苯二 甲酸(5-(hydroxymethyl) isophthalic acid, H<sub>2</sub>HIPA)来 构建 CPs<sup>[20]</sup>。作为一种新型的羧酸配体,H<sub>2</sub>HIPA具 备芳香羧酸的优点,理应合成出结构各异的 CPs。 然而,基于 H<sub>2</sub>HIPA 的 CPs却非常罕见,其研究还处 于起始阶段<sup>[21-22]</sup>。这里,我们继续之前的研究,利用 氮杂环辅助配体 1,4-双(2-甲基-1氢-咪唑-1-基)苯 (1,4-bis(2-methyl-1*H*-imidazol-1-yl) benzene,1,4-BMIB)以及 1,2-二(吡啶-4-基)乙烯(1,2-di(pyridin-4yl)ethene, dpee)分别与 H<sub>2</sub>HIPA 和 Zn(II)构建 CPs(图 1)。在相似的溶剂热条件下,合成了 2种不同的配 合物,也就是[Zn(HIPA)(1,4-BMIB)]<sub>a</sub>(1)和{[Zn(HIPA)





Fig.1 Structures of H<sub>2</sub>HIPA, 1,4-BMIB and dpee

(dpee)] • 0.5 dpee }, (2)。下面就报道它们的合成过程、 结构细节和荧光性质。

### 1 实验部分

报

#### 1.1 试剂和仪器

H<sub>2</sub>HIPA参照之前的报道合成<sup>100</sup>,其它的试剂和 溶剂为分析纯,购自上海安耐吉化学有限公司,没 有进一步纯化,直接使用。粉末X射线衍射(PXRD) 和热失重分析(TGA)分别在Rigaku MiniFlex600粉末 衍射仪(电压40 kV,电流15 mA,以Cu K $\alpha$ 为辐射源,  $\lambda$ =0.154 056 nm,收集范围5.00°~50.00°)和Netzsch STA 449F5热重分析仪(氮气气氛下测试,测试范围 为室温至800 °C,升温速率10 °C·min<sup>-1</sup>)上获得。红 外光谱和C、H、N含量分别在FTIR650型红外光谱 仪和Perkin-Elmer 240C型元素分析仪上得到。固体 紫外-可见吸收谱和荧光发射谱分别在Shimadzu UV-3600 Plus分光光度仪和FL7000光谱仪上收集。

#### 1.2 配合物[Zn(HIPA)(1,4-BMIB)]<sub>n</sub>(1)的合成

将 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(0.045 g, 0.15 mmol)、H<sub>2</sub>HIPA (0.021 g, 0.10 mmol)、1, 4-BMIB(36 mg, 0.15 mmol)、 N,N-二甲基乙酰胺(DMA, 3 mL)、乙醇(1 mL)和水(1 mL)的混合物加入 23 mL的聚四氟乙烯反应釜内胆 中。室温下搅拌 5 min 后,在 120 ℃条件下反应 48 h,过滤得到无色块状晶体。经乙醇洗涤,干燥后产 率为 45%(基于配体 H<sub>2</sub>HIPA)。元素分析实测值(%, 括号内为按 C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Zn 计算值): C 54.62(55.49),H 4.22(4.05), N 10.96(11.25)。 IR(KBr 压片, cm<sup>-1</sup>): 3 422 m, 1 630s, 1 566m, 1 503s, 1 417w, 1 355s, 1 305w, 1 163m, 1 145w, 1 088w, 1 002w, 773w, 736w, 668w, 536w。

### 1.3 配合物 {[Zn(HIPA) (dpee)] · 0.5dpee}<sub>n</sub> (2) 的 合成

合成条件与1相似,只是用 dpee 替代1,4-BMIB。得到无色块状晶体,产率为30%(基于配体 H<sub>2</sub>HIPA)。元素分析实测值(%,括号内为按 C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Zn计算值):C 58.92(60.74),H 4.02(4.15), N 7.56(7.87)。IR(KBr 压片, cm<sup>-1</sup>): 3 329w, 1 695w, 1 603s, 1 559m, 1 429m, 1 335s, 1 249m, 1 219m,  $1\ 027m$ ,  $1\ 002w$ , 835m, 785w, 736w,  $550m_{\circ}$ 

#### 1.4 配合物结构测定

配合物1和2衍射数据在Rigaku 003型单晶衍 射仪上以Mo Kα射线(λ=0.071 073 nm)为辐射源分 别获得。然后用Rigaku OD 2015软件还原数据,在 Olex2-1.2软件中用SHELXT-2017和SHELXL-2017 程序对配合物进行结构解析和精修<sup>[23-25]</sup>。非氢原子 坐标及其热参数通过全矩阵最小二乘法修正,晶体 学数据见表1,部分键长和键角见表S1(Supporting information)。

CCDC:2000801,1;2000802,2°

## 表1 配合物1和2的晶体参数和结构精修细节

Table 1	Crystallographic parameters and structure refinement details for 1 and	nd 2
---------	--	------

Complex	1	2
Empirical formula	$\mathrm{C_{23}H_{20}N_4O_5Zn}$	$C_{27}H_{22}N_{3}O_{5}Zn$
Formula weight	497.81	532.84
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	Ibca	$P2_{1}/n$
<i>a</i> / nm	1.734 35(10)	1.316 02(8)
<i>b</i> / nm	1.654 45(10)	1.347 27(7)
<i>c</i> / nm	1.620 30(9)	1.358 83(6)
β / (°)		100.781(5)
Volume / nm <sup>3</sup>	4.649 3(5)	2.366 7(2)
Temperature / K	295.15	295.15
Ζ	16	4
$D_{\rm c}$ / (g·cm <sup>-3</sup> )	1.422	1.495
$\mu$ / mm $^{-1}$	1.097	1.082
F(000)	2 048	1 096
$ heta_{ m min}, heta_{ m max}$ / (°)	4.233, 30.086	3.957, 30.448
Limiting indices	$-19 \leqslant h \leqslant 24, -22 \leqslant k \leqslant 22, -22 \leqslant l \leqslant 21$	$-17 \leqslant h \leqslant 18, -19 \leqslant k \leqslant 17, -19 \leqslant l \leqslant 19$
Reflection collected, unique	14 397, 3 175	26 894, 6 368
Data, restraint, parameter	3 175, 3, 161	6 368, 1, 335
GOF	1.089	1.035
Final <i>R</i> indices $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1$ =0.028 3, $wR_2$ =0.144 7	$R_1$ =0.034 5, $wR_2$ =0.097 8
Final <i>R</i> indices (all data)	$R_1$ =0.059 9, $wR_2$ =0.147 5	$R_1 = 0.0485, wR_2 = 0.1041$
$(\Delta \rho)_{\rm max}, (\Delta \rho)_{\rm min} / ({\rm e} \cdot {\rm nm}^{-3})$	541, -363	423, -467

### 2 结果与讨论

### 2.1 配合物1和2的晶体结构

单晶结构解析证实1结晶于正交的*lbca*空间 群,不对称单元由半个Zn(II)中心、半个去质子的 HIPA<sup>2-</sup>和半个1,4-BMIB配体组成。如图2a所示, Zn(II)中心采用四面体的配位模式分别与2个羧基O 以及2个咪唑N配位,导致每个Zn(II)中心同时连接 2个HIPA<sup>2-</sup>配体和2个1,4-BMIB配体。按照上述连 接方式,Zn(II)中心、HIPA<sup>2-</sup>和1,4-BMIB配体一起形 成一个具有蜂窝状纳米孔道的三维框架(图2b)。纳 米通道孔径达到了2.0 nm×1.2 nm,在如此空旷的框 架中,结构穿插是难以避免的。进一步分析可发现 配合物1的框架是由4个独立网络形成的四重穿插 结构(图2c)。在框架中,Zn(II)中心为四连接的节点, HIPA<sup>2-</sup>和1,4-BMIB配体为简单连接体,达到一个四 连接的*dia*网络(图2d)<sup>[26]</sup>。

配合物2结晶于单斜的P2<sub>1</sub>/n空间群。每个不 对称单元由一个Zn(II)中心、一个去质子的HIPA<sup>2-</sup>、 一个dpee配体和半个作为客体分子的dpee组成。 Zn(II)中心采用五角双锥构型,与来自2个HIPA<sup>2-</sup>配 体的3个羧基O以及2个吡啶N配位(图3a)。HIPA<sup>2-</sup> 和dpee配体将Zn(II)中心连接在一起,同样得到一个 具有纳米通道的三维框架(图3b)。在框架中,通道 的孔径为1.6 nm×1.3 nm,与配合物1一样,结构穿插 同样不可避免,也是一个四重穿插的dia型网络结



Symmetry codes: a: 0.5-x, 1-y, -0.5+z; b: 0.5-x, y, 1-z; c: x, 1-y, 1.5-z; d: 1.5-x, 1.5-y, 1.5-z

- 图 2 配合物 1 结构示意图: (a) Zn(II)中心的配位环境; (b) 具有蜂窝状纳米孔道的三维框架; (c) 沿着 b 轴方向的四重穿插结构; (d) 4-连接的 dia 网络
- Fig.2 Schematic illustrations of 1: (a) Coordination environment of Zn(II) center (Ellipsoid probability level: 30%);
  (b) 3D framework with honeycomb-like nanochannel; (c) 4-Fold-interpenetrating structure along b axis;
  (d) 4-Connected dia net



Symmetry codes: a: 0.5+x, 1.5-y, -0.5+z; b: -0.5+x, 0.5-y, -0.5+z; c: -0.5+x, 1.5-y, 0.5+z; d: 0.5+x, 0.5-y, 0.5+z; d: 0.5+x, 0.5+y, 0.5+y; 0.5+

图 3 配合物 2 的结构示意图: (a) Zn(II)中心的配位环境; (b) 具有纳米孔道的三维框架; (c) 四重穿插的三维结构; (d) 4-连接的 *dia* 网络

Fig.3 Schematic illustrations of **2**: (a) Coordination environment of Zn(II) atoms (Ellipsoid probability level: 30%); (b) 3D framework with nanochannel; (c) 4-Fold-interpenetrating 3D structure; (d) 4-Connected *dia* net 构(图 3c 和 3d)<sup>[26]</sup>。

从以上结构描述可发现,1和2中Zn(II)离子都 是四连接中心,HIPA<sup>2-</sup>、1,4-BMIB以及dpee为简单 连接体,最终都形成*dia*网络。这是由金属离子和 有机配体的特征决定的。此外,尽管在配合物1和2 的合成过程中,羧酸配体、金属离子、溶剂体系和温 度都是相同的,但Zn(II)中心配位模式、晶胞体积、晶 系和空间群等都不同,应归因于辅助配体结构的不 一样。

### 2.2 PXRD 和TGA 表征

为了检验配合物的相纯度和热稳定性,对所合成的1和2进行了PXRD和TGA测试。PXRD测试 结果显示,实验所得XRD图与晶体结构模拟所得的 非常吻合,证实宏量制备产物是单晶结构代表的纯 相(图S3)。在TGA测试过程中,配合物1从室温到 391℃之间的曲线几乎呈一条直线,说明化合物在 此温度区间非常稳定。391℃后,配合物开始分解, 急剧的失重发生,失重现象持续到实验结束。配合 物2在室温至320℃之间也没有明显的失重现象, 320℃后,曲线急剧下降,配合物开始分解,失重现 象也持续到实验结束(图S4)。

### 2.3 配合物的固体紫外-可见吸收谱和荧光发射谱

1 和 2 的紫外-可见吸收光谱如图 4a 所示。从 红外区到可见光区,配合物 1 和 2 的吸收强度逐渐 增加,在紫外区的 200~400 nm 和 200~313 nm 处,分 别各有一个强的吸收峰。其特征吸收峰应是配体 或配体与金属离子之间的π-π\*电子转移导致的。

锌、镉等d<sup>10</sup>类型金属离子的荧光特质是令人感 兴趣的研究对象。因此,我们对配合物1和2进行 了荧光测试。在波长330和380 nm激发光作用下, 1和2分别在414和440 nm出现最大发射峰。为进 一步理解配合物荧光形成机理,对配体H<sub>2</sub>HIPA和 dpee也做了荧光测试。发现在362和342 nm激发 光作用下,H<sub>2</sub>HIPA和dpee分别在430和392 nm处 有最大发射峰。相对于配体发射光谱,配合物1发 生了明显的蓝移,而配合物2则发生了红移现象(图 4b)。锌离子非常稳定,难于被氧化和还原,配合物1 和2的荧光特征应归因于配体间的*n-π*\*或*π-π*\*相 互作用<sup>I4</sup>。



图4 配合物1和2的固体紫外-可见吸收谱 (a)以及1、2、H<sub>2</sub>HIPA和 dpee 的固态荧光发射谱 (b) Fig.4 Solid UV-Vis spectra of 1 and 2 (a), and fluorescent emission spectra of 1, 2, H<sub>2</sub>HIPA and dpee (b)

# 3 结 论

H<sub>2</sub>HIPA 作为主配体,在辅助配体1,4-BMIB 和 dpee 的存在下与锌离子组装得到2个三维的配合 物 [Zn(HIPA) (1,4-BMIB)]<sub>n</sub> (1) 和 {[Zn(HIPA) (dpee)] · 0.5dpee}<sub>n</sub> (2)。结构分析揭示配合物1和2都具有四 连接的 dia 网络和四重穿插的框架,这应该归因于 配体的结构和金属离子特征。此外不同辅助配体 的引入,有助于得到不同结构的CPs。所以,作为一 种新型的有机配体,H<sub>2</sub>HIPA 在构建不同结构的配合 物时具有好的合成前景。

#### 参考文献:

[1] Li J R, Sculley J, Zhou H C. Chem. Rev., 2012,112:869-932

Supporting information is available at http://www.wjhxxb.cn

- [2] Yoon M, Srirambalaji R, Kim K. Chem. Rev., 2012,112:1196-1231
- [3] Zhang W, Xiong R G. Chem. Rev., 2012,112:1163-1195
- [4] Cui Y, Yue Y F, Qian G D, et al. Chem. Rev., 2012,112:1126-1162
- [5] Zhang T, Jin Y H, Shi Y S, et al. Coord. Chem. Rev., 2019,

380:201-229

- [6] Chen T F, Han S Y, Wang Z P, et al. Appl. Catal. B, 2019, 259:118047
- [7] Lu L, Wu B Y, Shi W, et al. Inorg. Chem. Front., 2019, 6: 3456-3467
- [8] Ganguly S, Mukherjee S, Dastidar P, et al. Cryst. Growth Des., 2016,16:5247-5259
- [9] Sun Y X, Sun W Y. Chin. Chem. Lett., 2014,25:823-828
- [10]Deng W T, Shen Z B, Su L J, et al. Cryst. Growth Des., 2018, 18:587-591
- [11]Zhao Y, Wang L, Fan N N, et al. Cryst. Growth Des., 2018, 18:7114-7121
- [12]Zhao Y, Yang X G, Lu X M, et al. Inorg. Chem., 2019,58: 6215-6221
- [13]Zhu X F, Wang S T, Han H T, et al. Cryst. Growth Des., 2018,18:225-229
- [14]Aulakh D, Islamoglu T, Bagundes V F, et al. Chem. Mater., 2018,30:8332-8342
- [15]Yu L L, Wang X M, Chen M L, et al. Cryst. Growth Des., 2018,18:280-285
- [16]LI Xiu-Mei(李秀梅), YANG Jia-Qi(杨佳琦), PAN Ya-Ru(潘

亚茹), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2020, 36(4):730-736

[17]Evans J D, Coudert F. J. Am. Chem. Soc., 2016,138:6131-6134

报

- [18]LIN Xing-Ye(林星烨), YANG Ming-Xing(杨明星), CHEN Li-Juan(陈丽娟). Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2020,36(4):643-650
- [19]Corma A, García H, Xamena F X L I. Chem. Rev., 2010,110: 4606-4655
- [20]Xu Z X, Ma Y L. Chin. J. Struct. Chem., 2017,36(7):1193-1198
- [21]Kanoo P, Matsuda R, Sato H, et al. Inorg. Chem., 2013,52: 10735-10737
- [22]Liu Q F, Liu W, Cao Y P, et al. Inorg. Nano-Met. Chem., 2017,47:65-68
- [23]Dolomanov O V, Bourhis L J, Gildea R J, et al. J. Appl. Cryst., 2009,42:339-341
- [24]Sheldrick G M. Acta Crystallogr. Sect. C, 2015, C71:3-8
- [25]Speck A L. Acta Crystallogr. Sect. C, 2015, C71:9-18
- [26]Aexandrov E V, Blatov V A, Kochetkov A V, et al. CrystEngComm, 2011,13:3947-3958