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_2 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-1H-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)]。(1)和{[Zn(HIPA)(dpee)]·0.5dpee}。(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HIPA²⁻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HIPA²⁻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 (H₂HIPA) 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)]_n (1) and {[Zn(HIPA)(dpee)]·0.5dpee}_n (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 HIPA²⁻ and 1,4-BMIB ligands to form a 3D framework with nanochannels, 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 HIPA²⁻ 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 HIPA²⁻ 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。

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_2 HIPA)来构建 $CPs^{[20]}$ 。作为一种新型的羧酸配体, H_2 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_2 HIPA 的 CPs 却非常罕见,其研究还处于起始阶段 $[^{21-22]}$ 。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-1H-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)分别与 H_2 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)]。 (1)和 $\{[Zn(HIPA)(1,4-BMIB)]$ 。 (1)和 $\{[Zn(HIPA)(1,4-BMIB)]$ 。 (1)

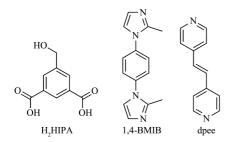


图 1 配体H₂HIPA、1,4-BMIB和dpee的结构 Fig.1 Structures of H₂HIPA, 1,4-BMIB and dpee $(dpee)] \cdot 0.5 dpee \}_n (2)$ 。下面就报道它们的合成过程、结构细节和荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

H₂HIPA参照之前的报道合成^[20],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, λ =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 ℃,升温速率 10 ℃·min⁻¹)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)], (1)的合成

将 Zn(NO₃)₂·6H₂O(0.045 g, 0.15 mmol)、H₂HIPA (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 H₂HIPA)。元素分析实测值(%,括号内为按 C₂₃H₂₀N₄O₅Zn 计算值):C 54.62(55.49),H 4.22(4.05),N 10.96(11.25)。 IR(KBr 压片,cm⁻¹):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}_n (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_2 HIPA)。元素分析实测值(%,括号内为按 $C_{23}H_{20}N_4O_3$ Zn 计算值): C 58.92(60.74), H 4.02(4.15), N 7.56(7.87)。IR(KBr 压片, cm⁻¹): 3 329w, 1 695w, 1 603s, 1 559m, 1 429m, 1 335s, 1 249m, 1 219m,

 $1.027 \,\mathrm{m}$, $1.002 \,\mathrm{w}$, $835 \,\mathrm{m}$, $785 \,\mathrm{w}$, $736 \,\mathrm{w}$, $550 \,\mathrm{m}_{\odot}$

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 $K\alpha$ 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^[23-25]。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 2

Complex	1	2
Empirical formula	$\mathrm{C_{23}H_{20}N_{4}O_{5}Zn}$	$C_{27}H_{22}N_3O_5Zn$
Formula weight	497.81	532.84
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	Ibca	$P2_1/n$
a / nm	1.734 35(10)	1.316 02(8)
<i>b</i> / nm	1.654 45(10)	1.347 27(7)
c / nm	1.620 30(9)	1.358 83(6)
β / (°)		100.781(5)
Volume / nm ³	4.649 3(5)	2.366 7(2)
Temperature / K	295.15	295.15
Z	16	4
$D_{\rm c}$ / (g • cm ⁻³)	1.422	1.495
μ / mm $^{-1}$	1.097	1.082
F(000)	2 048	1 096
$\theta_{\mathrm{min}},\theta_{\mathrm{max}}$ / (°)	4.233, 30.086	3.957, 30.448
Limiting indices	$-19 \le h \le 24, -22 \le k \le 22, -22 \le l \le 21$	$-17 \le h \le 18, -19 \le k \le 17, -19 \le l \le 19$
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 R 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 R indices (all data)	R_1 =0.059 9, wR_2 =0.147 5	R_1 =0.048 5, wR_2 =0.104 1
$(\Delta \rho)_{\text{max}}$, $(\Delta \rho)_{\text{min}}$ / $(e \cdot \text{nm}^{-3})$	541, -363	423, -467

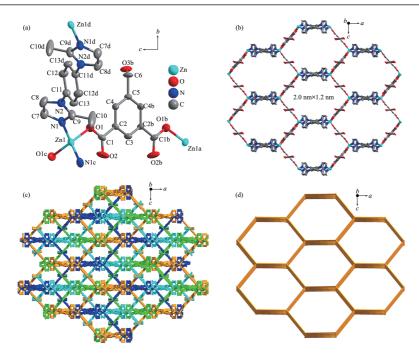
2 结果与讨论

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 Ibca 空间群,不对称单元由半个 Zn(II)中心、半个去质子的 HIPA²⁻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 HIPA²⁻配体和 2 个 1,4-BMIB 配体。按照上述连接方式, Zn(II)中心、HIPA²⁻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, $HIPA^2$ -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)[26]。

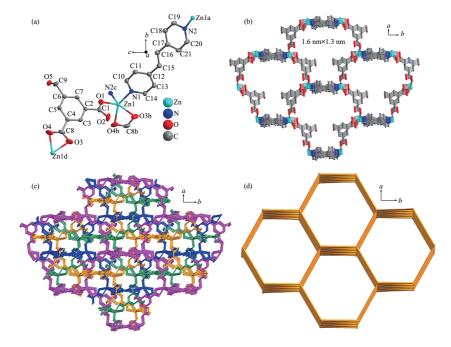
配合物 2 结晶于单斜的 P2₁/n 空间群。每个不对称单元由一个 Zn(II)中心、一个去质子的 HIPA²⁻、一个 dpee 配体和半个作为客体分子的 dpee 组成。Zn(II)中心采用五角双锥构型,与来自 2 个 HIPA²⁻配体的 3 个羧基 O 以及 2 个吡啶 N 配位(图 3a)。HIPA²⁻和 dpee 配体将 Zn(II)中心连接在一起,同样得到一个具有纳米通道的三维框架(图 3b)。在框架中,通道的孔径为 1.6 nm×1.3 nm,与配合物 1 一样,结构穿插同样不可避免,也是一个四重穿插的 dia 型网络结



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



 $\text{Symmetry codes: a: } 0.5+x, \ 1.5-y, \ -0.5+z; \ \text{b: } -0.5+x, \ 0.5-y, \ -0.5+z; \ \text{c: } -0.5+x, \ 1.5-y, \ 0.5+z; \ \text{d: } 0.5+x, \ 0.5-y, \ 0.5+x, \ 0.5-y, \ 0.5+x, \ 0.5-y, \ 0.5+x, \ 0.5-y, \ 0.5-x, \ 0.5-x,$

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)[26]。

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,HIPA²⁻、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 d¹⁰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 H₂HIPA 和 dpee 也做了荧光测试。发现在 362 和 342 nm 激发光作用下, H₂HIPA 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^[4]。

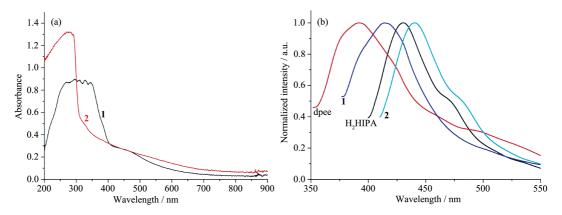


图4 配合物1和2的固体紫外-可见吸收谱 (a)以及1、2、H₂HIPA和 dpee 的固态荧光发射谱 (b)

Fig.4 Solid UV-Vis spectra of 1 and 2 (a), and fluorescent emission spectra of 1, 2, H₂HIPA and dpee (b)

3 结 论

 H_2 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)]。(1) 和 {[Zn(HIPA)(dpee)]·0.5dpee}。(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_2 HIPA 在构建不同结构的配合物时具有好的合成前景。

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

参考文献:

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