

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2017.11.015

具有开放骨架双核锌羧酸配合物的设计合成与结构表征^①

李会端

楚雄师范学院 化学与生命科学学院, 云南 楚雄 675000

摘要: 选择含氮的有机羧酸配体 1,3-di(3',5'-dicarboxylphenyl)pyridine ($C_{21}H_{13}NO_8$, H_4L), 与过渡金属锌在 DMA/ CH_3CN/H_2O 的混合溶剂热体系中配位组装, 合成了一例具有 3D 开放骨架结构的双核锌金属羧酸配位化合物—— $Zn_2(C_{21}H_9NO_8)(H_2O)$ (配合物 1). 用单晶 X-射线衍射分析确定了其晶体学结构, 配合物 1 结晶在正交晶系, $P2_12_12_1$ 空间群 (No. 19); 有机羧酸衍生物配体 H_4L 结构中的羧酸氧原子与金属锌整合配位形成 1 个双核锌的次级结构单元, 再通过有机配体的配位作用连接形成配合物 1 的三维开放骨架结构, 沿 y 轴方向具有空旷的孔道结构.

关键词: 有机羧酸配体; 溶剂热合成; 双核锌羧酸配合物; 超大孔道

中图分类号: O611.4; O641

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2017)11-0102-05

功能性官能团取代的有机羧酸配体和金属配位组装合成的金属羧酸配位化合物, 作为一类新兴多孔材料, 因其在能源气体吸附分离、不对称催化、磁学、荧光、化学传感等众多领域有潜在应用, 其设计合成、晶体结构和性质研究成为国际国内研究热点^[1-5]. 然而, 研究人员报道合成的大多数化合物在接受长时间 X 射线照射后结构坍塌而无法分析其晶体结构, 还有一部分材料在离开母液或客体分子交换脱除过程中主体骨架结构坍塌, 导致此类多孔材料在众多应用研究领域受限.

Yaghi O M, Eddaoudi M, Liu Y L 等研究人员通过选用四配位的金属中心和咪唑羧酸及其衍生物类配体合成具有类分子筛拓扑结构的 ZMOFs 系列配位化合物, 并开展了其在气体吸附分离领域的应用研究^[6-8]. Cohen S M 研究小组发表综述论文, 总结了后合成策略及功能性官能团的修饰改善配位化合物的孔道结构内表面的化学性质, 拓展其在立体化学催化、药物担载与缓释等领域的潜在应用^[9-10]. 如何提高合成晶体材料骨架的热稳定性和化学稳定性, 拓展其应用研究领域, 现有文献主要报道了 3 种合成策略: ① 使用咪唑和咪唑羧酸衍生物类配体合成具有类分子筛拓扑骨架结构的化合物^[11-12]; ② 后合成修饰嫁接一些功能性的官能团改进孔道内表面结构; ③ 设计合成多核金属中心的次级结构单元提高材料的稳定性^[13-15].

本研究选取吡啶基取代的均苯二羧酸衍生物配体和过渡金属锌在混合溶剂热体系中组装合成了一例具有开放骨架结构的双核锌羧酸配合物—— $Zn_2(C_{21}H_9NO_8)(H_2O)$ (配合物 1), 并完成了配合物 1 晶体结构解析和相关表征工作.

① 收稿日期: 2017-02-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(21643006); 国家公派访问学者项目(201608530002); 国家大学生创新创业训练项目(16449).

作者简介: 李会端(1983-), 女, 河北宁晋人, 副教授, 博士, 主要从事金属有机骨架的合成、晶体结构和性质研究.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

配合物 1 的单晶结构使用德国 Bruker Apex II QUAZR CCD 单晶衍射仪收集衍射数据, 结构表征使用 Rigaku D/MAX-2550 型 X-射线衍射仪测试. 化合物元素分析采用 Perkin-Elmer 3300DV ICP 和 elementer vario MICRO 元素分析仪. 红外光谱使用 Bruker IFS-66V/S 光谱仪抽真空测试.

1.2 配合物 1 的合成

1,3-di(3',5'-dicarboxylphenyl)pyridine 配体 ($C_{21}H_{13}NO_8$, H_4L) (0.1 mmol), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.2 mmol), N,N-二甲基乙酰胺 ($CH_3CON(CH_3)_2$, DMA), CH_3CN 和 H_2O (体积比为 1.0 : 0.50 : 0.25) 加入到 20 mL 的玻璃小瓶中, 超声混合均匀, 用锡纸密封后拧紧瓶盖, 放在 85 °C 的烘箱内反应 20 h 得无色透明四棱柱形状的配合物 1 的单晶体.

2 晶体结构解析

2.1 结构测试

配合物 1 的晶体使用 Bruker Apex II QUAZR CCD 单晶衍射仪收集衍射数据. 在温度为 (23 ± 2) °C 的条件下用石墨单色器单色化的 $CuK\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071\ 073\ nm$), ω 扫描方式收集数据. 配合物 1 在 $2.33 < \theta < 24.31$ 范围内共收集到衍射点 3 398 个, 其中独立衍射点为 2 600 个 ($R_{int} = 0.047\ 2$). 运行 Process-auto 程序还原衍射数据, 使用 SHELXTL-97 程序对配合物 1 的晶体结构进行解析和精修. 结构解析和精修分别采用重原子法和全矩阵最小二乘法. 首先从差傅立叶图中确定 Zn 原子衍射峰位置, 再从残峰中确定咪唑羧酸和草酸配体中 O, N 和 C 原子衍射峰位置, 最后对所有原子做各项异性精修. 详细晶体学数据参看表 1.

表 1 配合物 1 的晶体学数据表

化学式	$Zn_2(C_{21}H_{13}NO_8)(H_2O)$	化学式	$Zn_2(C_{21}H_{13}NO_8)(H_2O)$
温度/K	296(2)	衍射指标	$-15 \leq h \leq 15, -18 \leq k \leq 18, -21 \leq l \leq 19$
波长/nm	0.071 073	衍射数据	6 495/5 682
晶系	正交	独立衍射数据	2 600 [$R(int) = 0.044\ 7$]
空间群	$P2_12_12_1$	数据完整度 $\theta = 25.10$	99.8 %
a/nm	1.307 53(7)	精修方法	全矩阵最小二乘法
b/nm	1.558 42(8)	总衍射数目/几何	6495/0/298
c/nm	1.796 22(9)	限制参数数目/参加参数数目	2.009
单胞体积/nm ³	3.660 1(3)	拟合优度 GOOF 值	$R_1 = 0.091\ 3$
Z	1	强度大于 2σ 的可观测衍射点的残差因子	$wR_2 = 0.271\ 1$
骨架密度/(mg · m ⁻³)	0.250	全部衍射点的残差因子	$R_1 = 0.100\ 1$
吸收系数/(mm ⁻¹)	0.336	残余电子密度的峰/谷最大值	$wR_2 = 0.275\ 2$ 2.474 和 $-0.773e \cdot \text{Å}^{-3}$
F(000)	276		
$\theta/^\circ$	1.73~25.10		

注: $^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. $^b wR_2 = [\sum [\omega(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [\omega(F_o^2)^2]]^{1/2}$.

2.2 结构描述

单晶 X-射线衍射分析结果表明配合物 1 结晶在正交晶系, $P2_12_12_1$ (No. 19), 化学式为 $Zn_2(C_{21}H_{13}NO_8)(H_2O)$. 配合物 1 的不对称结构单元中, 包含 2 个晶体学独立的 Zn 原子、1 个 H_4L 配体、1 个配位 H_2O 分子. Zn_1 原子分别和 4 个有机羧酸配体结构中的羧基氧原子 O_2, O_3, O_6, O_8 单齿配位, Zn_2 原子分别和 3 个有机羧酸配体和一个配位水分子结构中的 O_4, O_5, O_7 和 O_9 配位, 2 个 Zn 原子均形成四面体的配位构型. 由于 2 个配体结构中羧基氧原子的螯合配位作用, 使得金属 Zn 和 4 个配体羧基氧原子螯合配位, 形成 1 个双核锌的次级结构单元, 在拓扑结构分析中可以抽象成一个 4-连接四面体构型的拓扑学节点

(图 1(a)). 每个有机羧酸配体通过结构中的 4 个羧基氧原子分别和 4 个双核锌的次级结构单元配位连接, 由于配体结构中 2 个苯环扭曲形成的两面角, 因此整个配体可以抽象为一个非平面结构的 4-连接拓扑学节点(图 1(b)). 配合物 1 的拓扑结构见图 1(c).

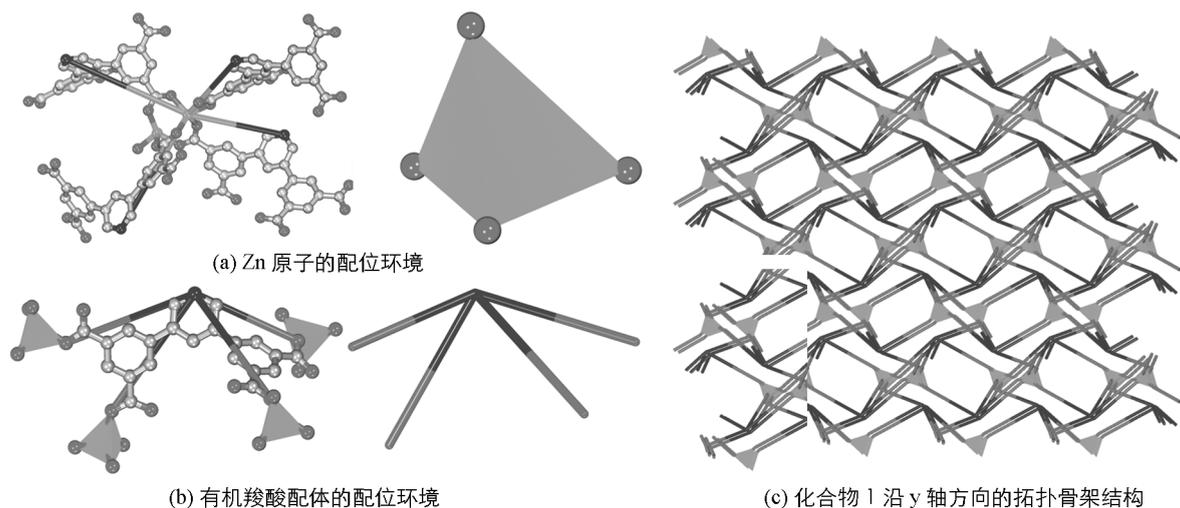


图 1 配合物 1 的拓扑结构分析

配合物 1 的三维结构见图 2, 过渡金属 Zn 通过有机羧酸配体结构中羧基氧原子的配位连接作用形成配合物 1 的三维开放骨架结构, 配合物 1 沿 y 轴方向可以分别观察到 $0.6467 \text{ nm} \times 0.4866 \text{ nm}$ 和 $1.0209 \text{ nm} \times 0.2107 \text{ nm}$ 两种不同孔径尺寸的 1D 螺旋孔道结构. PLATON 软件计算结果显示, 配合物 1 的每个单胞中, 溶剂分子可占有体积为 1.9936 nm^3 , 孔隙率高达 54.5%. 双核金属锌的次级结构单元稳定了配合物 1 的晶体学骨架结构, 为其在能源气体吸附及分离等领域的潜在应用性质开发提供了可能性.

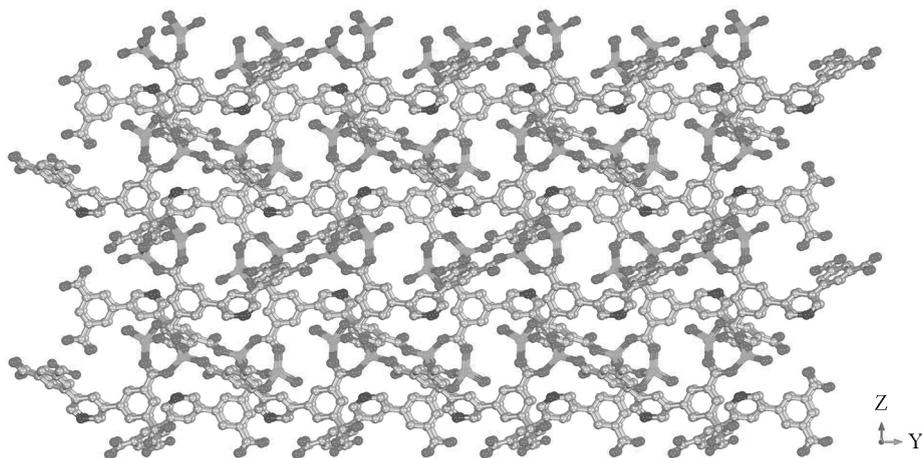
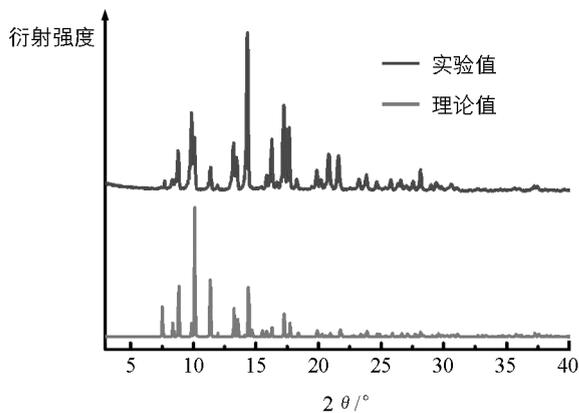


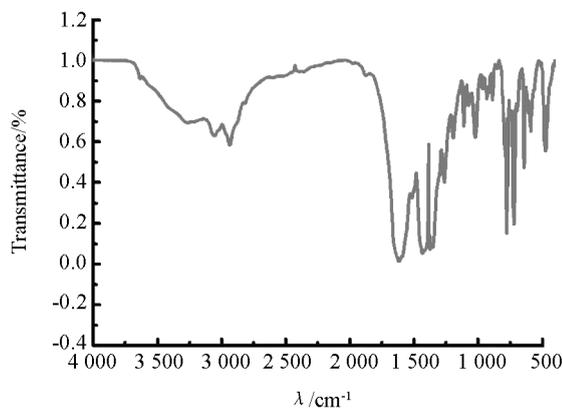
图 2 配合物 1 的开放骨架结构

3 单晶结构表征

图 3(a)所示的 PXRD 显示配合物 1 的实验粉末 X-射线衍射谱图和根据单晶结构理论拟合谱图的衍射峰位置一致, 表明合成产物纯度较高, 衍射峰的强度不同是由于晶面取向不同所致. 图 3(b)所示的红外光谱在 3500 cm^{-1} 以上高波数段吸收峰归属于配位水分子结构中的 O—H 的伸缩振动, $3200 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 归属于配体结构中的 N—H, C—H 伸缩振动, 有机羧酸配体结构中吡啶和苯环等芳香环的特征伸缩振动吸收峰则出现在 $1800 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 波数区间内, 相应基团的特征弯曲振动吸收峰出现在更低波数区间内. 配合物 1 的元素分析测定结果和根据单晶结构理论拟合结果基本一致, 详见表 2.



(a) x-射线衍射谱图



(b) 红外光谱图

图 3 化合物 1 的实验和理论拟合 X-射线粉末衍射谱图和红外光谱图

表 2 配合物 1 的元素分析结果

元素分析	电感耦合等离子分析/%		有机元素分析/%	
	Zn	C	H	N
实验结果	23.62	45.73	2.18	2.61
理论分析	23.69	45.68	2.01	2.54

4 荧光性质测试

配合物 1 的荧光测试结果见图 4, 选用 410 nm 波长激发, 在 375~800 nm 波长范围内扫描有机配体 H₄L 和配合物 1 的荧光发射光谱. 对有机配体激发扫描测试结果在 563 nm 处出现一个较强的宽的荧光发射峰; 配合物 1 在 555 nm 处出现类似的荧光发射峰. 配合物 1 的荧光发射强度增加且主峰位置相对于配体出现少许蓝移, 可归属为配体的去质子化过程以及金属配位效应降低了 HOMO-LUMO 能隙; 两者荧光发射峰形状类似, 可见配合物 1 的荧光性质是由配体结构内部发生的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 电子跃迁所致.

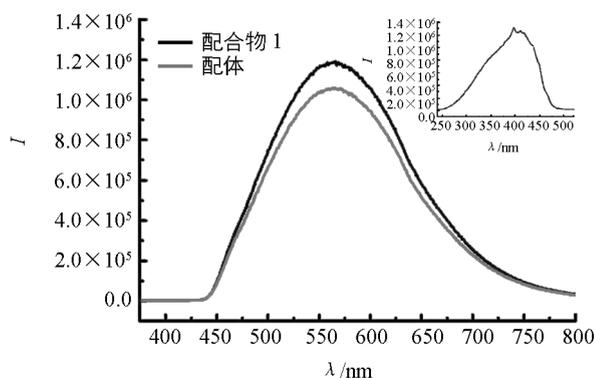


图 4 化合物 1 的荧光光谱

5 结论

在 DMA/CH₃CN/H₂O 的混合溶剂热体系中, 本研究使用有基羧酸配体 1,3-di(3',5'-dicarboxylphenyl)pyridine (C₂₁H₁₃NO₈, H₄L,)与过渡金属锌配位合成了一例具有三维开放骨架的配位化合物 1——Zn₂(C₂₁H₉NO₈)(H₂O). 单晶 X-射线单晶衍射分析结果显示有机羧酸配体通过结构中的羧基氧原子和锌原子配位形成了 1 个双核锌的次级结构单元, 每个有机配位作为 1 个 4-连接的拓扑学节点在 3 个方向上的配位连接形成配合物 1 的三维开放骨架结构, 沿 y 轴方向可观察到一维孔道结构. 双核金属锌的次级结构单元稳定了配合物的主体骨架, 有益于进一步开发其在气体吸附等领域的潜在应用研究.

参考文献:

- [1] EDDAOUDI M, MOLER D B, LI H L, et al. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks [J]. *Acc Chem Res*, 2001, 34(4): 319-330.
- [2] YAGHI O M, O'KEEFFE M, OCKWIG N W, et al. Reticular Synthesis and the Design of New Materials [J]. *Nature*, 2003, 423(12): 705-714.
- [3] ZHOU H C, LONG J R, YAGHI O M. Introduction to Metal-Organic Frameworks [J]. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 673-674.

- [4] LI M, LI D, O'KEEFFE M, et al. Topological Analysis of Metal-Organic Frameworks with Polytopic Linkers and/or Multiple Building Units and the Minimal Transitivity Principle [J]. *Chem Rev*, 2013, 114(2): 1343–1370.
- [5] 董 森, 董文飞, 黄玉明, 等. 金属有机框架 NH_2 -MIL-88 增强过氧化氢氧化鲁米诺化学发光法检测过氧化氢 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2017, 39(3): 134–136.
- [6] PHAN A, DOONAN C J, URIBE-ROMO F J, et al. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks [J]. *Acc Chem Res*, 2010, 43(1): 58–67.
- [7] LIU Y L, KRAVTSOV V C, LARSEN R, et al. Molecular Building Blocks Approach to the Assembly of Zeolite-Like Metal-Organic Frameworks (ZMOFs) with Extra-Large Cavities [J]. *Chem Commun*, 2006(14): 1488–1490.
- [8] CADIAU A, BELMABKHOUT Y, ADIL K, et al. Hydrolytically Stable Fluorinated Metal-Organic Frameworks for Energy-Efficient Dehydration [J]. 2017, 356(6339): 731–735.
- [9] TANABEA K K, COHEN S M. a Postsynthetic Modification of Metal-Organic Frameworks—a Progress Report [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(2): 498–519.
- [10] COHEN S M. Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal-Organic Frameworks [J]. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 970–1000.
- [11] WANG S, ZHAO T, LI G H, et al. From Metal-Organic Squares to Porous Zeolite-Like Supramolecular Assemblies [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(51): 18038–18041.
- [12] 李会端. 开放骨架稀土羧酸配合物的合成与结构表征 [J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2014, 39(9): 21–25.
- [13] WANG D M, ZHAO T, CAO Y, et al. High Performance Gas Adsorption and Separation of Natural Gas in Two Microporous Metal-Organic Frameworks with Ternary Building Units [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(63): 8648–8650.
- [14] WANG J, LUO J H, ZHAO J, et al. Assembly of Two Chiral Flexible Metal-Organic Frameworks with Stepwise Gas Adsorption and Highly Selective CO_2 Adsorption [J]. *Cryst Growth Des*, 2014, 14(5): 2375–2380.
- [15] WANG J, LUO J H, LUO X L, et al. Assembly of a Three-Dimensional Metal-Organic Framework with Copper (I) Iodide and 4-(Pyrimidin-5-yl) Benzoic Acid: Controlled Uptake and Release of Iodine [J]. *Cryst Growth Des*, 2015, 15(2): 915–920.

Construction and Characterization of an Open-Framework Binuclear Zinc Carboxylate

LI Hui-duan

Department of Chemistry and Life Science, Chuxiong Normal University, Chuxiong Yunnan 675000, China

Abstract: The construction, crystal structure and properties of multinuclear metal carboxylate frameworks and their potential applications have attracted considerable attention worldwide. In this study, a novel open-framework binuclear zinc carboxylate, $\text{Zn}_2(\text{C}_{21}\text{H}_9\text{NO}_8)(\text{H}_2\text{O})$ (compound 1), was constructed from 1, 3-di(3', 5'-dicarboxylphenyl)pyridine (H_4L) with the transition metal zinc under $\text{DMA}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ mixed solvothermal conditions. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that compound 1 crystallized in the orthorhombic space group $\text{P}2_12_12_1$ (No. 19). The oxygen atoms in carboxylate chelated with Zn to form a secondary building unit (SBU) featuring binuclear zinc, and these SBUs were constructed by H_4L further into the open-frameworks of compound 1 featuring extra-large channels along y axis.

Key words: organic carboxylate; solvothermal synthesis; binuclear zinc carboxylate frameworks; extra-large channel

