

三维超分子化合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8)$ 的合成、晶体结构及荧光光谱

王丽媛, 范瑞清*, 陈红, 孙存发, 杨玉林

哈尔滨工业大学化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要 以醋酸锌和 3,3',4,4'-联苯四羧酸(H₄BPTC)为原料,采用水热法合成了一个三维超分子化合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8)$ (1)。通过红外光谱、元素分析和 X 射线单晶衍射对其结构进行了表征, X 射线单晶衍射分析结果表明,该超分子化合物属于三斜晶系, PT 空间群,晶胞参数 $a=0.6548(1)$ nm, $b=0.7939(2)$ nm, $c=0.9681(2)$ nm, $\alpha=76.29(3)^\circ$, $\beta=87.75(3)^\circ$, $\gamma=86.43(3)^\circ$, $Z=1$, $R_1=0.0665$, $wR_2=0.1833$, $\text{GOF}=1.021$ 。并通过荧光光谱研究了 1 在溶液和固态时的发光性能,在室温 DMSO 溶液中,当激发波长为 316 nm 时,化合物 1 在 399 nm 处有一强发射峰,呈现蓝紫色荧光,在室温固态时,该化合物的发射峰发生明显红移,在 525 nm 处有一宽谱带发射峰,呈现绿色荧光,这可以归因于在固态化合物 1 的分子中存在氢键和 $\pi-\pi$ 堆积的相互作用,可以明显降低分子中基态与激发态之间的能量差距,从而使发射峰红移。(CCDC 号: 808857)

关键词 超分子化学; 氢键; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3298-04

引言

超分子化学是基于分子间的非共价键相互作用而形成的分子聚集体的化学,它主要研究分子之间的弱相互作用及它们协同生成的分子聚集体的结构与性能^[1]。非共价键的弱相互作用包括静电作用、氢键、范德华力或 $\pi-\pi$ 堆积等,其中氢键和 $\pi-\pi$ 堆积起主要作用。超分子化合物也因其具有新颖的结构引起了人们广泛的关注。超分子化合物通常具有蜂窝状、网状、层状、链状、螺旋状及分子锁等明确的微观结构,同时它在光学、催化、磁性材料、导体、半导体、非线性光学材料和分子识别等领域的潜在应用也使其成为研究的热点^[2-4]。3,3',4,4'-联苯四羧酸作为一种有机多羧酸化合物是构筑超分子体系的较好配体,因为它既是氢键的给予体又是氢键的接受体,在不同 pH 条件下可以完全或部分去质子化,这使得它具有多种配位形式,同时 3,3',4,4'-联苯四羧酸又具有较大共轭体系和刚性平面结构,这使得它与金属形成的超分子化合物具有很好的荧光性能,同时芳香环使 $\pi-\pi$

堆积成为可能,有利于形成超分子化合物^[5-9]。金属锌离子属于 d^{10} 构型的过渡金属,与芳香多齿有机配体自组装形成的金属超分子化合物多数具有较好的荧光性质,可以作为很好的光学材料^[10, 11]。

本文以 3,3',4,4'-联苯四羧酸与醋酸锌在溶剂水作用下的通过多重氢键和 $\pi-\pi$ 堆积作用相互连接,合成了三维超分子化合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8)$ (1),并通过 X 射线单晶衍射、红外光谱和元素分析对其进行了结构的表征,通过荧光光谱研究了该化合物在室温溶液和固态时的发光性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯。应用 Rigaku R-AXIS RAPID IP X 射线单晶衍射仪上收集单晶数据,应用 Perkin-Elmer 2400LS(C, H 元素)做元素分析;应用 Avatar-360 型红外光谱仪测定红外光谱,使用 FluoroMax-4 型荧光光谱仪测定荧光光谱。

收稿日期: 2011-03-14, 修订日期: 2011-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21071035, 20971031), 中国博士后基金项目(65204), 黑龙江省自然科学基金重点项目(ZD201009)和哈尔滨市科技创新人才基金项目(2010RFQXG017)资助

作者简介: 范瑞清, 女, 1972 年生, 哈尔滨工业大学化学系副教授

* 通讯联系人 e-mail: fanruiqing@hit.edu.cn

1.2 化合物 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{BPDC}$ (1) 的合成

按物质的量比 1 : 2 将醋酸锌和 3,3',4,4'-联苯四羧酸放入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜 (25 mL), 加入 8 mL 去离子水, 室温下搅拌 15 min, 得到白色浑浊溶液, 封口, 置于 165 °C 烘箱中反应 6 天, 冷却, 过滤至试管中, 一周后得到红棕色块状晶体。产物用去离子水洗涤, 干燥, 产率 50%, IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3 300(br), 1 700(vs), 1 560(s), 1 380(vs), 1 300(vs), 1 090(w), 783(m), 652(w) cm^{-1} 。元素分析实验值(理论值%): C 39.40%(39.43%); H 1.25%(1.23%)。

1.3 晶体结构测定

温度 293(2)K, 选择尺寸为 0.40 mm × 0.28 mm × 0.19 mm 的单晶, 用 Rigaku R-AXIS RAPID IP X 射线单晶衍射仪, 使用经石墨单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\ 073$ nm)收集衍射强度数据, 采用 ω 扫描方式, 在 $3.00^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$ 范围内共收集 4 815 个衍射点, 其中 3 641 个独立衍射点($R_{\text{int}} = 0.061\ 6$), 用 SHELXTL 97 程序^[12]完成结构解析和修正, 采用直接法对全部非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正。结果表明, 该晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数 $a = 0.654\ 8(1)$ nm, $b = 0.793\ 9(2)$ nm, $c = 0.968\ 1(2)$ nm, $\alpha = 76.29(3)^\circ$, $\beta = 87.75(3)^\circ$, $\gamma = 86.43(3)^\circ$, $Z = 1$, $R_1 = 0.066\ 5$, $wR_2 = 0.183\ 3$, $V = 0.487\ 8(5)$ nm^3 , $\text{GOF} = 1.021$ 。

2 结果与讨论

2.1 化合物 1 的晶体结构

化合物 1 的基本结构单元见图 1。单晶 X 射线衍射分析表明晶体 1 属于 $P\bar{1}$ 空间群、三斜晶系。化合物 1 的结构单元中锌离子为六配位状态, 六个配位水分子与锌离子形成一个 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 分子内还有一个游离的 3,3',4,4'-联苯四羧酸阴离子 $[\text{H}_2\text{BPTC}]^{2-}$ 。

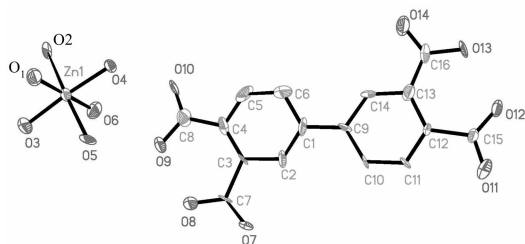


Fig. 1 Crystal structure of compound 1

All hydrogen atoms are omitted for clarity

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 通过赤道面配位水分子的氢原子与 $[\text{H}_2\text{BPTC}]^{2-}$ 的氧原子形成的氢键连接起来, 并通过氢键形成二维层状结构[图 2(a)], 邻近的二维层状结构又通过轴向配位水分子的氢原子与 $[\text{H}_2\text{BPTC}]^{2-}$ 的氧原子形成的氢键连接起来, 并且每个 $[\text{H}_2\text{BPTC}]^{2-}$ 与邻近的两个 $[\text{H}_2\text{BPTC}]^{2-}$ 之间还形成层错的面对面 $\pi-\pi$ 堆积作用[图 2(b)], 进而拓展形成三维开放框架结构, 面对面 $\pi-\pi$ 堆积的层间最小距离为 0.342 1 nm。

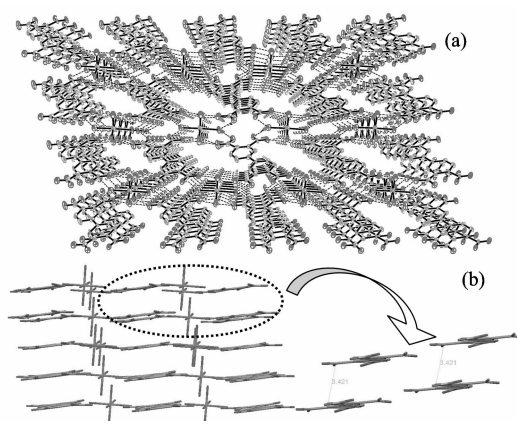


Fig. 2 (a) Hydrogen bonding interactions between the complex molecules and (b) packing diagram for compound 1

通过研究化合物 1 的三维超分子结构图(图 2)可知, 溶剂水分子可以通过与有机配体或金属离子的相互作用来影响化合物形成的过程, 利用溶剂分子与金属离子不同的配位能力和溶剂体积的大小, 可组装出不同结构和功能的超分子化合物。并且当选取的有机配体的空间位阻太大或者配体不能满足金属离子配位的几何要求时, 可以通过溶剂分子的配位使金属离子的配位达到饱和, 这表明水的配位竞争对化合物的形成有很大的影响。化合物的主要键长键角数据列于表 1 中。

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) of compound 1

Parameter	Value	Parameter	Value
Zn(1)—O(3)	0.203(1)	Zn(1)—O(4)	0.204(1)
Zn(1)—O(5)	0.203(1)	Zn(1)—O(1)	0.213(1)
Zn(1)—O(2)	0.209(1)	Zn(1)—O(6)	0.214(1)
O(3)—Zn(1)—O(4)	175.2(7)	O(4)—Zn(1)—O(2)	89.5(4)
O(4)—Zn(1)—O(5)	87.8(4)	O(3)—Zn(1)—O(5)	90.1(5)
O(4)—Zn(1)—O(1)	91.6(5)	O(3)—Zn(1)—O(1)	92.8(5)
O(5)—Zn(1)—O(1)	91.0(5)	O(4)—Zn(1)—O(6)	88.8(5)
O(2)—Zn(1)—O(6)	90.4(5)	O(5)—Zn(1)—O(6)	90.0(5)
O(3)—Zn(1)—O(2)	92.6(4)	O(2)—Zn(1)—O(1)	88.6(4)
O(2)—Zn(1)—O(5)	177.2(5)	O(3)—Zn(1)—O(6)	86.9(5)
O(1)—Zn(1)—O(6)	179.0(6)		

2.2 化合物 1 的红外光谱

在化合物 1 的红外光谱中(如图 3), 3 300 cm^{-1} 处的宽谱带吸收可归属为配位水中羟基的特征吸收峰, 而游离水中羟基的吸收峰在 3 400 cm^{-1} 左右, 化合物 1 的特征吸收峰向低频移动了近 100 cm^{-1} , 这主要是由于水与锌离子配位分子间氢键使羟基吸收峰红移。1 700 cm^{-1} 可归属为羧基的特征吸收峰, 1 090 cm^{-1} 可归属为 C—O 的伸缩振动。783 cm^{-1} 归属为芳香环上的 C—H 键的伸缩振动吸收峰。

2.3 化合物 1 的 DMSO 溶液荧光光谱

在室温下, 测定了化合物 1 在 DMSO 溶液中 ($[M] = 10^{-4}$) 的荧光光谱(图 4)。以 316 nm 作为最大激发波长时,

化合物在室温 DMSO 溶液中呈现蓝紫色荧光, 最大发射峰波长为 399 nm, 可以归属于分子内 3,3',4,4'-联苯四羧酸的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁荧光发射。

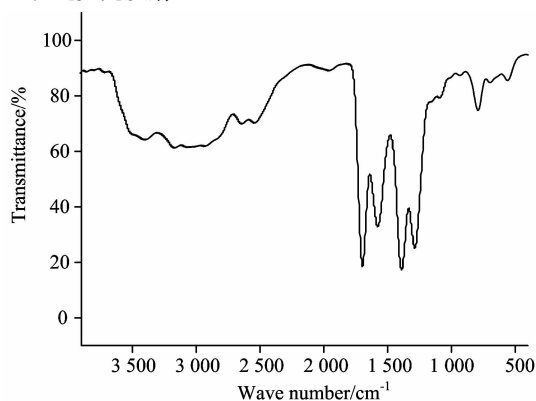


Fig. 3 IR spectra of compound 1

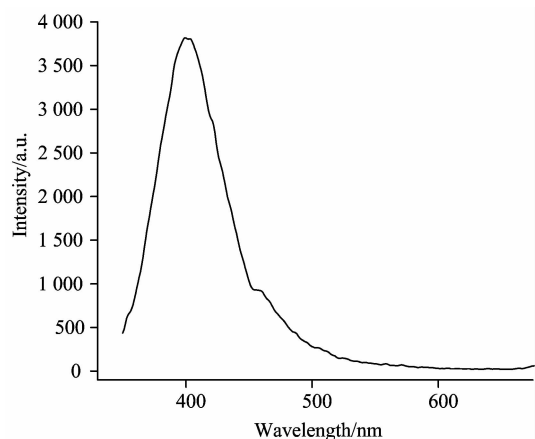


Fig. 4 Liquid-state(DMSO) photoluminescence spectra of compound 1

2.4 化合物 1 和 H₄BPTC 的固体荧光光谱

在室温测定了化合物 1 和 H₄BPTC 的固态荧光光谱(如图 5 所示)。

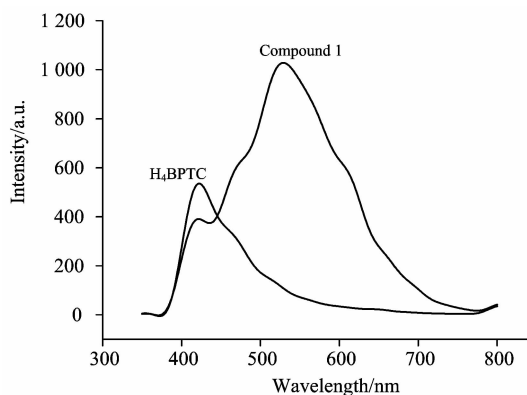


Fig. 5 Solid-state photoluminescence spectra of compound 1 and H₄BPTC

以 320 nm 作为最大激发波长时, 化合物 1 的最大发射峰波长为 525 nm, 呈现绿色荧光; 3,3',4,4'-联苯四羧酸呈现紫色荧光, 最大发射峰波长为 421 nm, 这都可以归属于分子内 3,3',4,4'-联苯四羧酸的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁荧光发射。化合物 1 的固态荧光发射与在 DMSO 溶液的荧光发射相比红移近 125 nm, 这可以归因于在固态化合物 1 的分子中存在氢键和 $\pi-\pi$ 堆积的相互作用, 可以明显降低了分子中基态与激发态之间的能量差距, 从而使发射峰红移。化合物 1 的固态荧光发射与 3,3',4,4'-联苯四羧酸的固态荧光发射相比红移近 104 nm, 这归因于在固态化合物 1 中的金属离子微扰了分子内 3,3',4,4'-联苯四羧酸的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁^[13]。

3 结 论

以醋酸锌和 3,3',4,4'-联苯四羧酸为原料采用水热法合成了一种具有良好荧光性质的三维超分子化合物 1。X 射线单晶衍射分析表明, 化合物 1 是通过氢键和 $\pi-\pi$ 堆积作用的协同效应将其构筑单元 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{H}_2\text{BPTC}]^{2-}$ 之间连接形成了稳定的三维超分子结构。通过对化合物 1 的固态和溶液荧光性能的研究, 该化合物可以作为一种新型的荧光材料。

References

- [1] GUO Ying-chen, SUN Ru-zhong, QIAO Zhan-ping, et al(郭应臣, 孙汝中, 乔占平, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2009, 25(8): 1447.
- [2] WEI You-huan, TAN An-zhi, CHEN Zi-lu, et al(韦友欢, 谭安治, 陈自卢, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2006, 22(2): 273.
- [3] LI Ya-juan, SONG Hui-hua, WANG Ji-ye, et al(李亚娟, 宋会花, 王继业, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2007, 65(21): 2401.
- [4] Cheng X H, Jin J. Chin. J. Chem., 2010, 28(10): 1957.
- [5] Cheng Lin, Gou Shaohua, Zhang Liming. Solid State Sciences, 2010, 12(12): 2163.
- [6] Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. Eur. J. Inorg. Chem., 2005, 2005(17): 3418.
- [7] Xiao W M, Zhang N, Deng S J, et al. Z. Anorg. Allg. Chem., 2009, 635(11): 1511.
- [8] Liu G X, Zhu K, Chen H, Huang R Y, et al. Z. Anorg. Allg. Chem., 2009, 635(1): 156.
- [9] Wang X L, Bi Y F, Liu G C, et al. Crys. Eng. Comm., 2008, 10(3): 349.
- [10] Yang C, Wang M S, Cai L Z, et al. Inorganic Chemistry Communications, 2010, 13(9): 1021.
- [11] Gou L, Han Z X, Hu H M, et al. Inorganica Chimica Acta, 2010, 363(11): 2590.

[12] Fan R Q, Zhang Y J, Yin Y B, et al. *Synthetic Metals*, 2009, 159(11): 1106.

[13] Zhang X C, Xu L, Liu W G, et al. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2010, 31(9): 2598.

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Property of 3D Supramolecular Compound $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8)$

WANG Li-yuan, FAN Rui-qing*, CHEN Hong, SUN Cun-fa, YANG Yu-lin

Department of Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

Abstract A supramolecular compound $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8)$ (1) was synthesized with 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid (H_4BPTC) and $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Its structure was determined by single crystal X-ray diffraction, IR and element analysis. The crystal belongs to triclinic system with space group and the cell parameters are: $a=0.65484(13)$ nm, $b=0.79388(16)$ nm, $c=0.96812(19)$ nm, $\alpha=76.29(3)^\circ$, $\beta=87.75(3)^\circ$, $\gamma=86.43(3)^\circ$, $Z=1$, $R_1=0.0665$, $wR_2=0.1833$, and GOF = 1.021. We have studied the luminescence property of compound 1, The compound 1 has blue-purple luminescence in solutions of DMSO and green luminescence in the solid state at room temperature. In the solid state, the emission frequencies for complex 1 are red-shifted compared with their emission maximum peaks in solutions of DMSO. This red-shift of emission energy from solution to solid is likely to be caused by the intermolecular interaction in the solid state that effectively decreases the energy gap.

Keywords Supramolecular chemistry; Hydrogen bond; Crystal structure; Luminescence properties

(Received Mar. 14, 2011; accepted Jul. 2, 2011)

* Corresponding author