

· 快递论文 ·

一种新型羟基铅配合物的合成及其荧光性质

江 雨¹, 孔令艳², 王 燕^{1*}

(1. 合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009;

2. 南京财经大学 食品科学与工程学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 以 3,5-吡唑二甲酸(H_3pdc)为配体, $Pb(NO_3)_2$ 为金属盐,在水热反应条件下通过调节 pH,合成了一种新的二维羟基 Pb 配合物—— $[Pb_2OH(pdc)(H_2O) \cdot H_2O]_n$ (**1**),其结构经 IR,元素分析和 X-射线衍射表征。**1** (CCDC: 1 469 184)属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群,晶胞参数 $a = 10.502(2) \text{ \AA}$, $b = 9.1765(2) \text{ \AA}$, $c = 10.602(2) \text{ \AA}$, $\beta = 97.417(7)^\circ$, $V = 1 013.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1 = 0.022 4$, $wR_2 = 0.045 8$, $S = 1.02$ 。每个不对称结构单元中具有两种不同配位环境的 Pb,在同一结构单元中,2 个 Pb 通过羟基 O 相连,相邻不对称结构单元通过配体连接 Pb (II) 形成二维网络结构。荧光发射光谱研究表明:在最大激发波长(264 nm)激发下,**1** 在 380 nm, 419 nm 和 440 nm 附近显示出较强的荧光性能。

关键词: 3,5-吡唑二甲酸; $Pb(NO_3)_2$; Pb 配合物; 合成; 晶体结构; 荧光性能

中图分类号: O614.4; O76

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.2016.10.16085

Synthesis and Photoluminescent Properties of A Novel Pb Complex with Hydroxyl Group

JIANG Yu¹, KONG Ling-yan², WANG Yan^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. School of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance & Economics, Nanjing 210023, China)

Abstract: A novel Pb(II) complex with hydroxyl group, $[Pb_2OH(pdc)(H_2O) \cdot H_2O]_n$ (**1**), was prepared by hydro-thermal reaction of 3,5-pyrazole-dicarboxylic acid (H_3pdc) with $Pb(NO_3)_2$. The structure was characterized by FT-IR, elemental analysis, and X-single diffraction. **1** (CCDC: 1 469 184) belongs to monoclinic system, space group $P2_1/n$ with $a = 10.502(2) \text{ \AA}$, $b = 9.1765(2) \text{ \AA}$, $c = 10.602(2) \text{ \AA}$, $\beta = 97.417(7)^\circ$, $V = 1 013.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1 = 0.022 4$, $wR_2 = 0.045 8$, $S = 1.02$. **1** have two different Pb(II) connected with O of hydroxyl group in the asymmetric structure unit of the complex, and the adjacent asymmetric units was connected by the ligands coordinated to the Pb (II) centers to form 2D network. The fluorescence property of **1** was investigated by FL. The result showed that **1** exhibited strong fluorescent property around 380 nm, 419 nm and 440 nm upon an excitation band at 264 nm.

Keywords: 3,5-pyrazole-dicarboxylic acid(H_3pdc); $Pb(NO_3)_2$; Pb(II) complex; synthesis; crystal structure; photoluminescent property

收稿日期: 2016-03-25; 修订日期: 2016-09-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51203040, 21401037); 江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20131006)

作者简介: 江雨(1990-),女,汉族,安徽涡阳人,硕士研究生,主要从事功能配合物研究。E-mail: jiangyu40511111@163.com

通信联系人: 王燕,副教授, Tel. 0551-62901450, E-mail: ywang@hfut.edu.cn

金属有机框架材料(MOFs)是由有机配体与金属离子在一定条件下进行自组装形成的多维有序网络结构^[1]。MOFs结构往往具有大的孔径尺寸范围(3.0~48.3 Å)、超高的比表面积和可调的内表面性质等优势,使其在化学传感、气体储藏、催化及药物缓释等不同领域有着广泛的应用^[2-4]。在构筑MOFs时,可以通过选择不同结构的配体、或改变金属离子的方法获得具有不同网络结构的化合物^[5]。

在形成MOFs的过程中,配体的选择至关重要。通常,配体主要为含羧基或氮杂环的有机配体,如吡啶、1,10-菲啰啉及吡唑羧酸类等^[6-8]。在众多有机配体中,3,5-吡唑二甲酸(H₃pdc)拥有吡唑环上的2个N和4个羧基O等多个配位点而倍受关注^[9]。H₃pdc不仅具有很好的螯合和桥联金属离子的能力,而且可以牢牢地键合金属离子^[10],曾有研究人员用其合成过渡金属(Ni, Cd, Cu)聚合物及稀土金属(Pr, Nd, Sm)配合物^[11-15]。金属离子同样对MOFs的性能有很大的影响。*p*电子构型的主族金属是继3*d*电子构型的过渡金属和4*f*电子构型的稀土金属后的第三类分立发光中心,是光学材料发展的新方向,其中Pb(II)的配合物以其丰富的配位结构及在离子交换和光学等领域中的应用前景,引起了广泛关注。据文献报道,仅有一例用H₃pdc配体在液相条件下合成的带有硝酸根的三维Pb配合物^[16],至今没有其它带有H₃pdc的二维Pb配合物的相关报道。

本文以H₃pdc为配体,Pb(NO₃)₂为金属盐,在水热反应条件下通过调节pH,合成了一种二维羟基Pb配合物——[Pb₂OH(pdc)(H₂O)·H₂O]_n(**1**),其结构经IR,元素分析,X-射线单晶衍射和X-射线粉末衍射表征。并对其热稳定性及荧光性进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet 67型傅里叶红外光谱仪(KBr压片);Vario ELc型元素分析仪;D/MAX2500V型X-射线粉末衍射仪;Smart APEX II CCD型X-射线单晶衍射仪;TG209型热重分析仪(氮气气氛,升温速率5℃·min⁻¹);F-2700型荧光分光光度计。

所用试剂均为分析纯。

1.2 合成

将Pb(NO₃)₂ 33.1 mg(0.1 mmol)和H₃pdc 15.6 mg(0.1 mmol)溶于乙腈/水(4 mL, V/V=1/1)中,搅拌使其溶解;用氨水调至pH 6~7,置于15 mL聚四氟乙烯反应釜中,于90℃反应3 d。以5℃·h⁻¹降至室温,过滤,滤饼干燥得无色透明晶体**1**;IR ν : 3 340(m), 3 221(s), 1 684(s), 1 582(s), 1 503(s), 1 344(s), 1 206(m), 1 049(m), 839(s), 784(s), 586(m) cm⁻¹; Anal. calcd for C₅H₆N₂O₇Pb₂: C 9.66, H 0.96, N 4.51, O 18.04, Pb 66.72; found C 9.51, H 0.94, N 4.44, O 17.76, Pb 65.72。

1.3 晶体结构测定

将单晶**1**(0.19 mm×0.21 mm×0.24 mm)置衍射仪,在296 K,以Mo-K α 射线(λ =0.071 073 Å)为辐射源,以 $\omega/2\theta$ 扫描方式在3.4°≤ θ ≤25.4°范围内共收集数据8 717个,其中1 827(*R*_{int}≥0.051)个数据适合于晶体解析。运用直接法解出晶体结构,用全矩阵最小二乘法对全部非氢原子及其各向异性温度因子进行修正,所有计算均通过SHELX-97程序完成^[17],**1**(CCDC: 1 469 184)晶体学参数见表1。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

晶体结构解析表明:**1**属单斜晶系,*P*₂₁/*n*空间群,主要键长和键角见表2。其不对称单元是由2个Pb,1个pdc³⁻,1个羟基,1个配位水分子和1个结晶水分子组成,Pb1和Pb2的配位环境不同(图1)。Pb1配位数为5,相邻配位原子分别是吡唑N1,羧基O4,相邻配体羧基O2ⁱ,1个配位水分子中的O6和1个羟基O1。Pb2配位数为4,相邻配位原子分别是吡唑N2和羧基O2,邻配体羧基O5ⁱⁱ,羟基O1。其Pb1—O键长2.258(5)~2.854(5) Å, Pb1—N1键长2.386(5) Å, Pb2—O键长2.292(5)~2.640(5) Å, Pb2—N2键长2.374(5) Å。且O—Pb1—O键角为80.1(5)~140.64(18)°, O—Pb2—O键角为83.37(18)~141.39(18)°, Pb1和Pb2通过羟基O相连,这些数据 and 文献报道的含铅氮的配合物结果一致^[18]。此外,**1**最显著的特点是吡唑上质子化的羧基起到了桥联Pb和相邻配体的作用,并通过分子间氢键堆积成二维层状结构(图2)。

表 1 1 的晶体学参数

Table 1 Crystal data and refinement details of 1	
Comp	1
Formula	C ₅ H ₆ N ₂ O ₇ Pb ₂
Formula weight	620.50
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	10.502(2)
<i>b</i> /Å	9.176(5)
<i>c</i> /Å	10.602(2)
α /°	90.00
β /°	97.417(7)
γ /°	90.00
<i>V</i> /Å ³	1 013.2(3)
<i>Z</i>	4
ρ /g·cm ⁻³	4.068
μ /mm	33.213
<i>F</i> (000)	1 080
Reflections collected/unique	8 717, 1 827
Observed data[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1 541
<i>N</i> _{ref} , <i>N</i> _{par}	1 827, 155
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ , <i>S</i>	0.022 4, 0.045 8, 1.02
$\Delta\rho_{\max}(\Delta\rho_{\min})/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.01(−1.40)

表 2 1 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths and bond angles of 1			
Bond	Length/Å	Bond	Angle/(°)
Pb1—O1	2.258(5)	O1—Pb1—O4	140.64(18)
Pb1—O4	2.854(5)	O1—Pb1—O6	80.1(5)
Pb1—O6	2.670(3)	O1—Pb1—O2 ^c	87.20(19)
Pb1—N1	2.386(5)	O4—Pb1—O6	87.8(3)
Pb1—O2 ^a	2.431(5)	Pb1—O1—Pb2	129.9(2)
Pb2—O5 ^b	2.403(5)	O1—Pb2—O5 ^d	90.04(19)
Pb2—O1	2.292(5)	O1—Pb2—O2	141.39(18)
Pb2—O2	2.640(5)	O5 ^d —Pb2—O2	83.37(18)
Pb2—N2	2.374(5)		
N1—N2	1.343(8)		

Symmetry codes: ^a1/2 − *x*, −1/2 + *y*, 3/2 − *z*; ^b1/2 + *x*, 1/2 − *y*, −1/2 + *z*; ^c1 − *x*, −*y*, 2 − *z*; ^d−1/2 + *x*, 1/2 − *y*, −1/2 + *z*

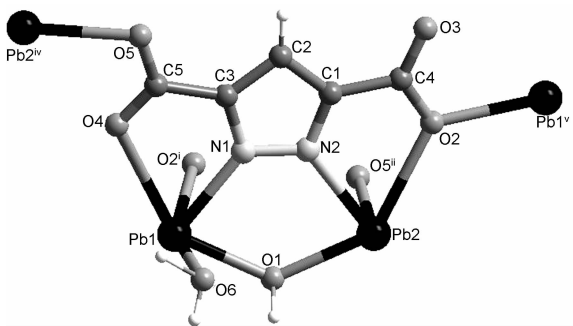


图 1 Pb1 和 Pb2 的配位环境

Figure 1 Coordination environment of Pb1 and Pb2

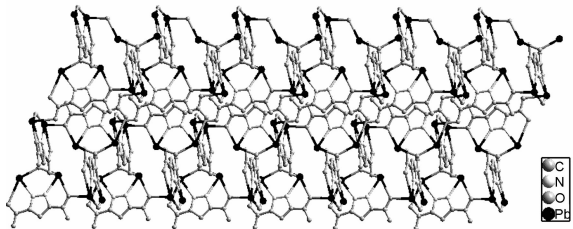


图 2 1 的二维网状结构图(O6 和 H 原子省略)

Figure 2 View of the two-dimensional layer of 1 with H atoms and O6 atoms omitted

2.2 表征

(1) X-射线粉末衍射(XRD)

图 3 为 1 的 XRD 图。由图 3 可见,实验测得 XRD 谱图与模拟 XRD 谱图的主要衍射峰位置基本一致,相对峰强度的差别主要源于晶体在粉末样品中的取向不同。表明 1 的晶体粉末为纯相。

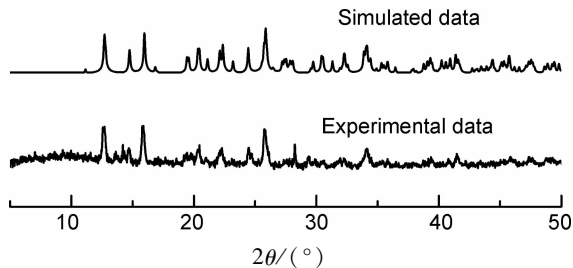


图 3 1 的 XRD 图

Figure 3 Power XRD spectra of 1

(2) IR

1 的 IR 谱图见图 4。由图 4 可以看出,1 在 3 000 ~ 3 500 cm⁻¹处又强又宽的峰为 O—H 的伸缩振动峰,表明 1 中含有水分子;1 683 cm⁻¹处的强吸收峰为 C = O 的伸缩振动峰,1 340 ~ 1 590 cm⁻¹处吸收峰为吡唑环的骨架振动吸收峰,与晶体解析的结果是相一致。

2.3 热重分析

1 的 TG 曲线见图 4。由图 4 可见,**1** 在 35 ~ 400.5 °C 发生第一步失重,失重率约为 8.59%,对应失去 2 个水分子和 1 个羟基(理论值 8.54%);第二步是配体完全分解转化为 Pb 金属的过程,失重温度为 400.5 ~ 900 °C,失重率约 26.84%(理论值为 24.74%)。

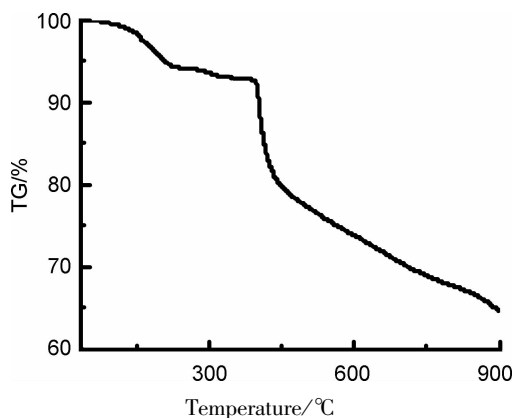


图 4 **1** 的 TG 曲线

Figure 4 TG curve of **1**

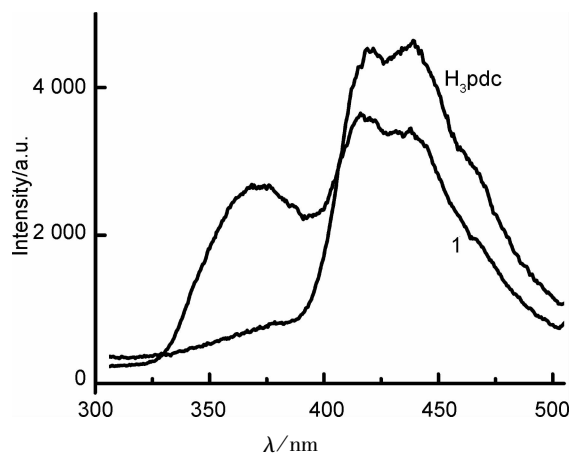


图 5 配体和 **1** 的固体荧光图谱

Figure 5 Solid-state emission spectra of ligand and **1**

2.4 荧光分析

在室温条件下测定配体和 **1** 的固态荧光发射光谱,结果见图 5。激发波长为 264 nm,自由配体的发射峰在 419 nm 和 440 nm 处出现一个双峰,380 nm 处有一个极弱发射峰,这主要是由配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所致。激发波长同样为 264 nm 时,**1** 的发射峰在 417 nm 和 438 nm 处出现双峰,且强度相对较弱,与配体相比发生了 2 nm 蓝移;**1** 的发射峰与配体在 380 nm 处极弱峰相比发生 15 nm 的蓝移,且强度明显增强,这可能是由配体到金属的电荷跃迁(LMCT)所致^[19-20]。

3 结论

在水热反应条件下,通过调节 pH,合成了一种新的二维铅配合物 $[\text{Pb}_2 \text{OH}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ 。该配合物的每个不对称单元中有两个配位模式不同的 Pb,分别为 4 配位和 5 配位,相邻结构单元间通过配体中的羧基氧桥联,形成二维网状空间结构。研究表明:pH 的升高对配合物的结构具有很大影响,使得羟基参与配位,降低 Pb 的配位数,为低维铅配合物的合成提供了新的思路。荧光分析结果表明,在激发波长为 264 nm 时,其发射峰与自由配体相比发生了一定蓝移,这可能是由配体到金属的电荷跃迁所致。

参考文献

- [1] Shultz A M, Sarjeant A A, Farha O K, *et al.* Post-synthesis modification of a metal-organic framework to form metallosalen-containing MOF materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(34): 13252 – 13255.
- [2] Huxford R C, Della Rocca J, Lin W. Metal-organic frameworks as potential drug carriers[J]. *Curr Opin Chem Biol*, 2010, **14**(2): 262 – 268.
- [3] Ma L, Wu C D, Wanderley M M, *et al.* Single-crystal to single-crystal cross-linking of an interpenetrating chiral metal-organic framework and implications in asymmetric catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(44): 8244 – 8248.
- [4] 刘鸿,李创海,廖亚四. 7-[2-[1-(8-羟基喹啉-7-亚甲基)]苯并咪唑基]-8-羟基喹啉及其金属配合物的合成与荧光性能[J]. *合成化学*, 2015, **23**(12): 1120 – 1123.
- [5] Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks(MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites[J]. *Chem Rev*, 2012, **112**(2): 933 – 969.
- [6] Alisir S H, Sariboga B, Topcu Y, *et al.* A new photoluminescent and antibacterial polymeric silver(I) complex generated from pyridine-2, 3-dicarboxylic acid[J]. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2013, **23**(5): 1061 – 1067.
- [7] Yang Y, Ni X L, Sun T, *et al.* A highly selective and sensitive fluorescent chemosensor for Hg^{2+} based on a pyridine-appended π -conjugated ligand[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**: 47000 – 47004.
- [8] Liu C B, Tang X H, Ding Y, *et al.* Hydrothermal syntheses and structures of lanthanide coordination polymers with 5-aminoisophthalate and 1,10-phenanthroline

- [J]. *J Chem Crystallogr*, 2010, **41**(2): 198 – 203.
- [9] Shi F N, Yang T H. Diverse structures of manganese (II) complexes based on 3,5-pyrazoledicarboxylic acid from discrete molecules to polymers [J]. *Inorg Chim Acta*, 2014, **412**: 79 – 87.
- [10] Yang T H, Silva A R, Shi F N. Six new 3d-4f heterometallic coordination polymers constructed from pyrazole-bridged $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ dinuclear units [J]. *Dalton Trans*, 2013, **42**(38): 13997 – 14005.
- [11] Song L, Li L, Yang T, *et al.* A three-dimensional coordination polymer based on 3,5-pyrazoledicarboxylic acid (H_3Pdc) [$\text{Cd}_2(\text{HPdc})_{1.5}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$] $_n$ [J]. *Russ J Coord Chem*, 2015, **41**(6): 368 – 371.
- [12] Xie C Z, Liu Y Z, Su Q J, *et al.* A dinuclear nickel (II) complex with dissimilar bridges; Synthesis, crystal structure, and magnetic characterization [J]. *J Coord Chem*, 2010, **63**(5): 801 – 808.
- [13] Xie C Z, Li R F, Wang L Y, *et al.* Self-assembly and magnetic characterization of two Cu II complexes constructed by 2,2'-bipyridine and 3,5-pyrazoledicarboxylic acid with different structures [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Chemie*, 2010, **636**(3-4): 657 – 661.
- [14] Yang T H, Ferreira R A S, Carlos L D, *et al.* Crystal structure, topology, tiling and photoluminescence properties of 4d-4f hetero-metal organic frameworks based on 3, 5-pyrazoledicarboxylate [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(15): 7818 – 7825.
- [15] Zou G D, Wang Z P, Song Y, *et al.* Syntheses, structures and photocatalytic properties of five new praseodymium-antimony oxochlorides; From discrete clusters to 3D inorganic-organic hybrid racemic compounds [J]. *Dalton Trans*, 2014, **43**(26): 10064 – 10073.
- [16] Bentiss F, Roussel P, Drache M, *et al.* Thermal evolution and crystal structure of a polymeric complex: $\text{Pb}_3(3,5\text{-dicarboxylatopyrazole})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *J Mol Struct*, 2004, **707**(s1-3): 63 – 68.
- [17] Sheldrick G M. SHELX Applications to macromolecules [J]. *Nato Asi*, 1998, **507**: 401 – 411.
- [18] Gabriel C, Vangelis A A, Raptopoulou C P, *et al.* Structural-spectrochemical correlations of variable dimensionality crystalline metal-organic framework materials in hydrothermal reactivity patterns of binary-ternary systems of Pb (II) with (a) cyclic (poly) carboxylate and aromatic chelator ligands [J]. *Cryst Growth Des*, 2015, **15**(11): 5310 – 5326.
- [19] 陶峰, 陈林提, 程美令, 等. 基于 3,4-吡唑二甲酸为配体的两个过渡金属配合物的合成结构及荧光性质 [J]. *无机化学学报*, 2014, **30**: 2105 – 2110.
- [20] Wang S, Zhang R C, Wang J J, *et al.* Solvothermal synthesis, crystal structure and photoluminescent property of a novel 3D [$\text{Ca}_2(\text{HCOO})_2(\text{nds})(\text{H}_2\text{O})_2$] $_n$ [J]. *Chem Res Chin Univ*, 2014, **30**(1): 9 – 12.

《合成化学》约稿函

尊敬的各位专家学者:

《合成化学》自 1993 年创刊以来,在各位专家学者的支持下得到了快速发展。于 2008 年和 2011 年两次入选“中文核心期刊要目总览(化学类)”。2003 年以来被连续收录为“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊)。为了进一步提升《合成化学》的学术质量和影响力,特向各位专家学者约稿。编辑部将采取以下鼓励性措施:

- 1、对于学术质量较高的研究论文进行网络优先出版,并全额免除版面费。
- 2、对于排队出版的快递论文、研究简报、制药技术及综合评述类文章,版面费均有所降低。
- 3、以上措施适用于 2016 年 6 月 1 日起所投稿件,未尽事宜,可来电来函咨询。

诚盼各位专家学者踊跃投稿!

投稿网址: <http://hchxcioc.com>, Tel. 028-85255007, E-mail: hchx@cioc.ac.cn