

一个由配位聚合链通过非共价作用构筑的多孔金属-有机骨架*

陈新, 黄坤林, 刘玺, 刘颜, 李荣, 彭大权, 孙宇阳

(重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

关键词: 多孔结构, 配位聚合物, 吡啶二羧酸, 锌

中图分类号: O614.81

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2007)04-0070-02

金属-有机多孔化合物是近 10 年来材料化学家们高度重视的类分子筛先进多孔材料(或杂化材料),其在分子识别、溶剂吸附、非线性光学、催化、磁性、超导和储氢等方面的应用前景正在被逐步地开发出来。由于在加热除去客体分子过程中骨架可能坍塌,所以没有溶剂分子的多孔固体更有应用价值。构筑多孔骨架的常见相互作用有配位键、氢键、 π - π 堆积等。与苯二甲酸相比,吡啶二甲酸不仅具有多样化的配位模式,而且也是形成氢键的优良供体或受体。文献已经报道了大量的金属-吡啶羧酸杂化材料,然而,取代基功能化的吡啶二甲酸在构筑多孔杂化材料方面还没有被开发。这里,笔者介绍一个新的金属-有机配位聚合物的合成和晶体结构(图 1)。

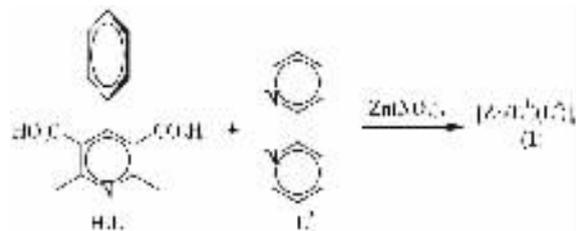


图 1 新化合物的合成

化合物 1 的合成 2,6-二甲基-4-苯基-吡啶-3,5-二甲酸(H_2L^1)、2,2'-联吡啶(L^2),六水合硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$),N,N'-二甲基苯胺按物质的量 1: 1: 1 在溶剂 N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)中混合溶解,然后密封于 23 mL 容积的聚四氟乙烯反应釜 75℃ 反应 3h。自然冷却至室温,固体用乙醇洗涤,

* 收稿日期: 2007-06-20

资助项目: 重庆市教委自然科学基金项目(No. KJ060802),重庆师范大学博士基金(No. 956201)

作者简介: 陈新(1970-),男,四川平昌人,高级实验师,研究方向为功能材料。

得无色晶体(基于配体的产率为65%)。室温下,取恰当大小的晶体置于Siemens Smart四圆X射线单晶衍射仪($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)收集数据。用SHELXTL 97程序包,全矩阵最小二乘法精修,直接法解析结构,所有非氢原子由傅立叶谱图确定。

单晶X-射线衍射实验数据揭示出化合物1属于三斜晶系, $P-1$ 空间群,晶胞参数: $a = 9.3820(13)$ $b = 12.0970(16)$ $c = 13.130(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 75.940(3)^\circ$ $\beta = 74.850(3)^\circ$ $\gamma = 72.670(2)^\circ$, $V = 1350.9(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{calc}} = 1.207 \text{ kg/m}^3$,所有衍射数据6962(其中独立衍射4666 [$R(\text{int}) = 0.0497$]), $GooF = 1.000$ [$I > 2\sigma(I)$] $R1 = 0.0840$, $wR2 = 0.2256$ 。分子量981.60,组成 $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_8\text{Zn}_2 = [\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{L}^2)]_2$,元素分析和红外光谱数据支持上述组成。实验还表明,化合物1不溶于水和一般的有机溶剂,如乙醇、丙酮、DMF等。

在化合物1的晶体结构中(图2),中心锌离子(Zn1)与6个非金属原子($\text{O1}; \text{O2}; \text{O3A}; \text{O4A}; \text{N2}; \text{N3}$)配位形成扭曲的八面体, Zn-O 和 Zn-N 键长介于 $2.031 \sim 2.350 \text{ \AA}$,与文献报道的键长数据一致。配体 L^1 ,以双齿模式分别与两个不同的Zn中心配位,其结构中,苯环(C_6H_5)与吡啶环扭曲成 49.77° (C2-C3-C10-C11),由于两个 COO- 基团对苯环的空间阻碍,该扭曲有利于配体结构的稳定; N1 原子没有参与配位。

配体 L^1 和Zn中心通过配位键形成一维(one-dimensional, 1-D)的配位聚合链(图2)。链与链通过2,2'-联吡啶之间的 $\pi-\pi$ 相互作用(两个吡啶环之间的距离约 3.352 \AA ,属于较强的非共价作用)组

装成二维平面结构, L^1 的吡啶环都位于该平面的两侧(图3)。一般来说,由于取代基(或拖尾)的空间效应,配合物中的孔穴往往被取代基占据。然而,在标题化合物结构中相邻的二维平面相互之间通过堆积形成有趣的三维多孔结构(沿 a 轴方向),结构中 L^1 的吡啶环起到柱撑的作用,直径约 4 \AA 的隧道里没有客体分子或拖尾基团。

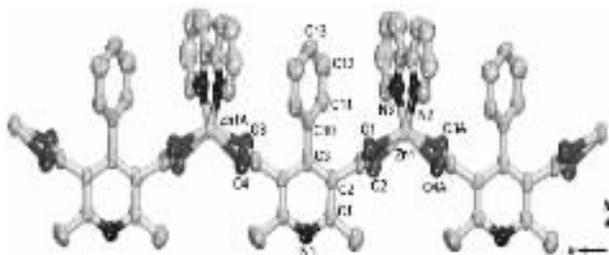


图2 新化合物1的晶体结构

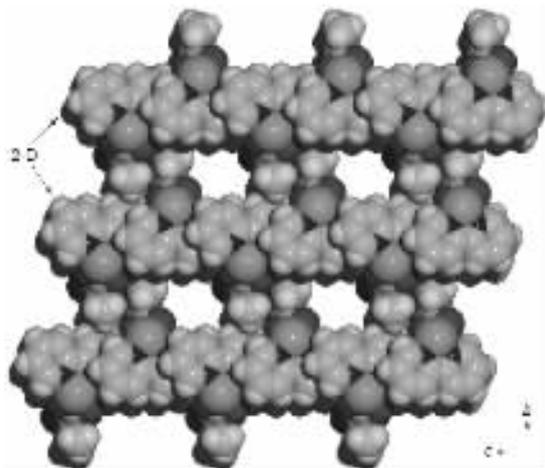


图3 多孔3-D金属-有机开放结构

A Porous Metal-organic Framework Assembled from Polymeric Chains Through Noncovalent Interactions

CHEN Xin HUANG Kun-lin LIU Xi LIU Yan, LI Rong PENG Da-quan SUN Yu-yang

(College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract: The title compound $[\text{Zn}(\text{mppdc})(2,2\text{-bpy})]_2$ (1), is synthesized via the reaction of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ with 2,6-dimethyl-4-phenylpyridine-3,5-dicarboxylic acid (H2mppdc) and 2,2'-bipyridyl (2,2'-bpy), and characterized by single crystal X-ray diffraction, elemental analysis and infrared spectra. The complex crystallizes in triclinic system, space group $P-1$ with $a = 9.3820(13)$ $b = 12.0970(16)$ $c = 13.130(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 75.940(3)^\circ$ $\beta = 74.850(3)^\circ$ $\gamma = 72.670(2)^\circ$, $V = 1350.9(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_8\text{Zn}_2$, $M = 981.60$, $D_c = 1.207 \text{ g/cm}^3$, $F(000) = 504$ and $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.940 \text{ mm}^{-1}$. The final $R = 0.0840$ and $wR = 0.2256$ for 4666 observed reflections with $I > 2\sigma(I)$, and $R = 0.1284$ and $wR = 0.2455$ for all data. X-ray diffraction studies reveal that the title compound has an interesting 3-D porous architecture with 4 \AA void channels.

Key words: porous architecture; coordination polymer; zinc; pyridinedicarboxylic acid

(责任编辑 欧红叶)