

研究快讯

# 配体导向二价金属-有机配位聚合物： 光致发光和不常见的无序\*

黄坤林, 陈 新, 彭大权  
(重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

关键词 无序, 配位聚合物, 吡啶二羧酸, 锌, 钴

中图分类号 O614. 81

文献标识码 A

文章编号 1672-6693(2008)01-0073-02

功能性金属-有机配位聚合物是有别于传统无机高分子(如分子筛、石英、半导体单晶硅等)和有机高分子(如橡胶、尼龙、纤维等)的一类基于活性有机配体和金属离子的新型高分子化合物(有机-无机杂化材料, 又称杂化高分子), 是近十年来材料化学家们高度重视的先进材料, 其在分子识别、溶剂吸附、非线性光学、催化、磁性、电导和储氢等方面的应用前景正在逐步被开发出来。与一般的吡啶二羧酸相比, 取代型吡啶二羧酸在构筑金属-有机杂化材料方面还没有被很好地开发。笔者的兴趣在于研究配体取代基的电子和空间效应对配位聚合物结构和性能的影响。鉴于 4,4'-联吡啶(4,4'-bpy)在配位化学里的良好表现, 拟在其限制的区域里, 研究配体取代基的空间效应。这里, 报道基于取代吡啶二羧酸的新研究结果(图 1)。

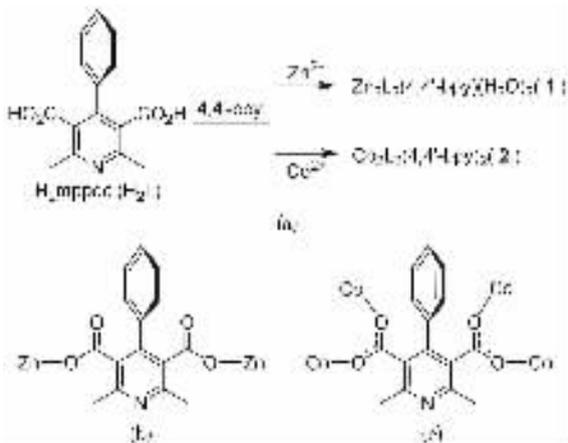


图 1 标题化合物的合成和配体的配位模式

化合物 1: 每个 Zn 中心为 ZnO<sub>3</sub>N 四面体配位模

式, 两个氧原子来自不同的羧酸配体, 一个来自水分子, N 原子来自 4,4'-bpy。每一个羧酸和 4,4'-bpy 都是双齿配位模式, 即各与两个不同的 Zn 离子配位(图 1 b)。羧酸配体桥连 Zn 形成 zigzag (ZnL)<sub>n</sub> 链, 4,4'-bpy 进而将 zigzag 链连接成纳米结构的一维(1-D)梯(横向原子核间距为 1.3 nm)。在该 1-D 纳米梯结构中, 羧酸配体是头对头排列。有趣的是, 该纳米梯通过 O5-H2...N1 氢键斜向(倾斜 41°)堆积成 2-D 超分子结构, 结构的隧道被配体的甲基和苯环所占据。O5-H1...O1 氢键进一步将上述 2-D 结构连接成 3-D 无限超分子结构, 该 3-D 结构中交替分布着两种不同的氢键螺旋(P 型和 M 型)。

X-射线测定化合物晶体结构时, 由于原子热振动, 原子或基团无序是很常见的现象。对于苯环来说, 如果存在无序现象, 至少应该涉及相互对称的 4 个碳原子。然而, 在化合物 1 的晶体结构中, 只有两个相邻的碳原子(C14, C15)无序, 而与其对称的另外两个碳原子(C11, C12)却意外地有序。研究其空间堆积结构发现, 原来是邻近的两个甲基取代基阻碍了 C11 和 C12 原子的无序振动(图 2)。

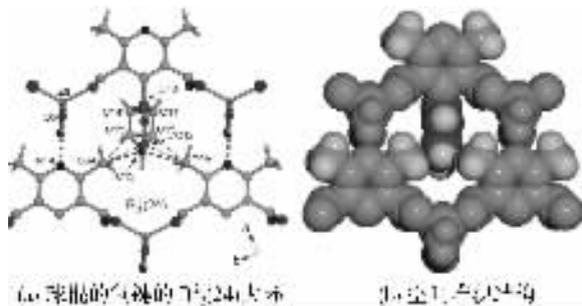


图 2 新化合物 1 的无序结构

\* 收稿日期 2007-07-26

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 黄坤林( 1966- ), 男, 重庆涪陵人, 副教授, 博士, 研究方向为有机合成化学和功能配合物化学。

化合物 2 :每个 Co( 钴 )离子为  $\text{CoO}_4\text{N}_2$  扭曲八面体配位模式 ,4 个 O 原子来自不同的羧酸配体 ,N 原子来自不同的 4,4'-bpy。每个羧酸配体采取四齿方式与不同的金属离子配位( 图 1c ) ,形成 2-D 层状结构 ,而 4,4'-bpy 进一步将 2-D 结构桥连成 3-D 骨架。以 Co 为节点 ,该骨架具有  $4^2 \cdot 6^{10} \cdot 8^3$  拓扑特点( 图 3 )。值得注意的是 ,该 3-D 结构中 ,羧酸配体是头对尾( head-to-tail )排列。

从上述结构分析可以看出 ,4,4'-bpy 可能起到模板作用( 或结构导向作用 ) ,在其有限的空间里 ,取代的羧酸配体以头对头排列构筑了一维纳米梯( 化合物 1 ) ,而头对尾排列构筑了三维  $4^2 \cdot 6^{10} \cdot 8^3$  拓扑结构( 化合物 2 ) ,所以羧酸配体的取代基在结构中也同样起到结构导向作用 ,而且其空间效应导致了不常见的无序现象( 图 2 )。初步热重分析表

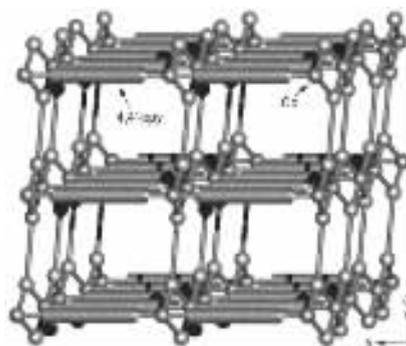


图 3 化合物 2 的 3-D  $4^2 \cdot 6^{10} \cdot 8^3$ ( Co ) 拓扑结构

明 ,化合物 1 在 300 °C 内稳定 ,而化合物 2 的热稳定性达 380 °C ,这也支持其稳定的 3-D 结构。荧光分析表明 ,化合物 1 在 447 nm 处有最大发射峰( 激发波长 350 nm ) ,鉴于其好的热稳定性 ,化合物 1 是潜在的光致蓝光固体材料。

## Ligand-directed Metal( II ) Coordination Polymers : Photoluminescence and Unusual Disorder

HUANG Kun-lin , CHEN Xin , PENG Da-quan

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

**Abstract** 2,6-dimethyl-4-phenylpyridine-3,5-dicarboxylic acid(  $\text{H}_2\text{mppdc}$  ,  $\text{H}_2\text{L}$  ) is employed in coordination chemistry. Two metal-organic coordination polymers with a general formula of  $\text{M}_2\text{L}_2(4,4'\text{-bpy})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-2x}$  (  $\text{M} = \text{Zn}$  or  $\text{Co}$  ,  $x = 1$  or  $2$  ) are assembled from  $\text{H}_2\text{L}$  , 4,4'-bipyridine , zinc and cobalt salt under hydrothermal conditions , and characterized by single-crystal X-ray diffraction analyses. Of the crystal structures of title compounds , L ligands , limited in the environment from 4,4'-bipyridine , arrays in head-to-head and head-to-tail modes which are corresponding to the 1-D ( 1 ) and 3-D ( 2 ) polymeric structures respectively. Interesting disorders occur in the crystal lattice of compound 1. And compound 2 has a 3-D  $4^2 \cdot 6^{10} \cdot 8^3$  topology. Solid-state  $\text{H}_2\text{L}$  and 1 have expected photoluminescence at room temperature.

**Key words** disorder ; coordination polymer ; pyridinedicarboxylic acid ; zinc ; cobalt

( 责任编辑 欧红叶 )