

Synthesis, Structure and Fluorescence of Two Coordination Polymers Based on 1-Triazole-4-Tetrazole Benzene

Xiaoyu Fang, Ning Wu, Xinyu Chen, Zheng Yan*

Jiaying University, Jiaying Zhejiang
Email: *yzheng158@163.com

Received: Jan. 25th, 2017; accepted: Feb. 14th, 2017; published: Feb. 20th, 2017

Abstract

Recently, porous coordination polymers (PCPs) have attracted great interest on account of their potential application in gas storage and separation, and as optoelectronic and magnetic materials. In this work, by utilizing the 1-Triazole-4-Tetrazole Benzene ligands with copper (I) salt and silver (I), we have successfully constructed two novel PCPs. Efforts have been focused on the exploration of self-assembly and the relationship between structures and properties.

Keywords

Porous Coordination Polymers (PCPs), 1-Triazole-4-Tetrazole Benzene Ligands, Copper (I) Salt, Silver (I), Self-Assembly

两个基于1-三氮唑-4-四氮唑苯的配位聚合物的合成、结构及荧光性

房小钰, 吴宁, 陈欣雨, 严政*

嘉兴学院, 浙江 嘉兴
Email: *yzheng158@163.com

收稿日期: 2017年1月25日; 录用日期: 2017年2月14日; 发布日期: 2017年2月20日

摘要

近年来, 多孔配位聚合物在气体储存、分离以及复合光、电、磁等多功能领域具有诱人的前景而备受关通讯作者。

文章引用: 房小钰, 吴宁, 陈欣雨, 严政. 两个基于 1-三氮唑-4-四氮唑苯的配位聚合物的合成、结构及荧光性[J]. 物理化学进展, 2017, 6(1): 17-25. <https://doi.org/10.12677/japc.2017.61003>

注。本文主要采用1-三氮唑-4-四氮唑苯有机配体分别与铜(II)、银(I)离子自组装得到2个新颖的配位聚合物, 并对其组装规律和构效关系进行探索。

关键词

多孔配位聚合物, 1-三氮唑-4-四氮唑苯有机配体, 铜, 银, 自组装

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

配位聚合物(coordination polymers, CPs), 也可称作金属-有机框架化合物(Metal-Organic Frameworks, 简称 MOFs), 目前已经被广泛应用于气体储存与分离、光催化、化学传感等领域对配位聚合物进入深入细致的研究, 不仅对各类学科化学的基础理论和基本概念有着重要的学术意义, 而且在材料的研究及开发也有着非常重要的应用意义[1]-[8]。目前已开发出的配位聚合物大多都有着结构多样、性能多样的优点, 其功能的多样性吸引了很多科学家的关注。由于这类配合物中金属与有机配合物的可调控配位关系, 可利用金属的多变的结构以及有机配体的对称结构的特点, 按照一定的设计思路来构筑各种结构和功能的金属有机配合物。

本文中, 利用铜、银离子分别与有机配体 1-(tetrazo-5-yl)-4-(triazol-1-yl)benzene(简称 HTTPB)进行自组装反应, 构筑得到二个配位聚合物 Cu (TTB) (配合物 1), Ag (TTB) (配合物 2), 二种配位聚合物均为三维结构。本文主要研究以上二种配位聚合物的合成方法、结构与性质。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

氯化铜、硝酸银、乙腈、氨水、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)以及有机配体: HTTPB 等试剂, 均为市售分析纯试剂。仪器主要用到的有 ME204E 电子天平、KQ2200DE 型数控超声波清洗器、DGG-9070A 电热恒温鼓风干燥箱、TH4-200 显微镜、GeminiE-X 射线双光源单晶衍射仪、DX-2600 型 X-射线粉末衍射仪、Agilent 640 型傅立叶变换红外光谱仪、F-4600 荧光光谱仪、其他玻璃仪器等。

2.2. 配合物的合成

2.2.1. 配合物 1 的合成

将 0.034 g CuCl₂ (0.2 mmol), 0.042 g HTTPB (0.2 mmol), 6 mL 乙腈, 2 mL 蒸馏水和 1 mL DMF 置于聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 盖紧釜盖后在 160°C 温度下恒温晶化 72 小时后冷却至室温。过滤, 无色棱片状大晶体, 即为配合物 1, 产率约为 60%。HTTPB + CuCl → Cu(TTB) + HCl, 注: 高温下, 二价铜可以被还原为一价铜。晶体学参数以及部分键长、键角见表 1 和表 2。

2.2.2. 配合物 2 的合成

配合物 2 的合成方法与配合物 1 类似, 将 0.034 g AgNO₃ (0.2 mmol), 0.042 g HTTPB (0.2 mmol), 10 mL 乙腈, 2 mL 氨水置于聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 160°C 温度下恒温下晶化 72 小时后冷却至室

Table 1. Crystallographic parameters of the complexes
表 1. 配合物的晶体学参数

参数	配合物 1	配合物 2
化学式	C ₉ H ₆ N ₇ Cu	C ₉ H ₆ N ₇ Ag
分子量	275.75	320.06
晶系	单斜	单斜
空间群	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
键长 a(Å)	9.6046(13)	8.5146(7)
键长 b(Å)	10.6901(11)	7.2297(8)
键长 b(Å)	9.0895(10)	15.9068(13)
键角 α(deg)	90	90
键角 β(deg)	93.121(10)	101.696(8)
键角 γ(deg)	90	90
晶胞体积 V(Å ³)	931.87(19)	958.87(15)
晶胞单元 Z	4	4
测量温度(K)	293(2)	293(2)
D _{calcd} (g·m ⁻³)	1.965	2.191
GOF	1.087	1.058
R ^{1a} [I > 2σ(I)]	0.0446	0.0414
wR ^{2b} [all data]	0.0795	0.0834

Table 2. Table of complex 1 and 2 partial bond length keys
表 2. 配合物 1 和 2 部分键长键角表

配合物 1		配合物 2	
Cu1-N1	2.086(2)	Ag1-N1	2.285(13)
Cu1-N4	2.103(2)	Ag1-N2	2.808(12)
Cu1-N5	2.072(2)	Ag1-N6	2.206(11)
Cu1-N7	1.975(2)	Ag1-N7	2.277(10)
N7-Cu1-N5	113.59(8)	N6-Ag1-N1	136.8(4)
N7-Cu1-N1	128.27(9)	N7-Ag1-N1	97.1(4)
N5-Cu1-N1	100.11(9)	N7-Ag1-N6	124.8(4)

温。过滤，得到无色短柱状大晶体，即为配合物 **2**，产率约为 51%。 $\text{HTTB} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}(\text{TTB}) + \text{HNO}_3$ 。其晶体学参数以及部分键长、键角见表 1 和表 2。

2.3. 晶体结构的测定

2.3.1. X-射线单晶衍射

晶体的 X-射线单晶衍射(XRD)数据采用 GeminiE-X 射线双光源单晶衍射仪测定。MoK α 辐射($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$)，单色器为石墨，数据通过 ω 扫描方式收集，同时进行 L_p 因子和经验吸收校正。金属原子

位置及部分其它非氢原子用直接法确定, 然后用差值傅立叶函数法和最小二乘法求出其余全部非氢原子坐标, 并用理论加氢法得到氢原子的位置。结构的修正用全矩阵最小二乘法。在 PC 微机上用 SHELXTL97 程序完成计算工作。两种配合物的晶体学参数以及部分键长、键角见表 1 和表 2。

2.3.2. X-射线粉末衍射

均采用 DX-2600 型 X-射线粉末衍射仪对配合物进行分析。

研究固态物质的性质, 首先必须保证这些物质的物相具有足够高的纯度。通常可以采用粉末 X 射线衍射法(powder X-ray diffraction, 简称 PXRD), 测量样品的粉末衍射花样, 并与标准粉末衍射图谱进行比较, 从而确定其物相纯度(phase purity)。粉末 X 射线衍射法的原理与应用可以参考有关专著。如果获得了单晶结构, 就可以利用计算机程序将其结构信息直接转化为粉末 X 射线图谱。这种模拟粉末 X 射线衍射图谱(stimulated powder X-ray diffraction pattern)可以作为有关化合物的标准粉末衍射图谱, 用它与粉末样品的 X 射线衍射花样进行比较, 就可以了解该粉末样品的物相纯度了。

所以通过图 1 和图 2 的模拟粉末和实测粉末图谱对比, 可以表明配合物 1 和配合物 2 具有足够高的纯度。

2.3.3. 配合物其他性质的表征

配合物的晶体学参数, 如表 1 所示。配合物 1 和 2 部分键长键角, 如表 2 所示。

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构分析

3.1.1. 配合物 1 结构分析

XRD 分析表明, 配合物 1 属于单斜 $P2_1/c$ 空间群。其配位环境图如图 3 和图 4 所示, 配合物 1 每个金属 Cu 原子都是四配位, 分别与四个来自 TTB 配体的 N 原子(N1、N4、N5、N7)进行配位, 其键长分别为(Cu1-N1), 2.086(2) Å; (Cu1-N4), 2.103(2) Å; (Cu1-N5), 2.072(2) Å; (Cu1-N7), 1.975(2) Å。

每个 TTB 配体与四个 Cu 原子连接, 其中, 三氮唑的 6 位点连接一个 Cu 原子, 四氮唑的 1、2、4 位点各连接一个 Cu 原子(图 5)。图 4 显示了配合物 1 的结构从一维到二维, 再到三维的一个演变过程。在其一维结构中, 一个配体的四氮唑上的 1、2 位点各自通过一个 Cu 原子桥连另一个四氮唑的 2、1 位点, 形成一个类似 1,4-环氧乙烷的六元环, 六元环上的两个 Cu 原子各自通过 6 位点连接一个配体 TTB, 这样四个 TTB 配体与两个 Cu 原子形成了一个类似蝴蝶结的一维面。而一维结构中配体 TTB 的位点 4 通过一

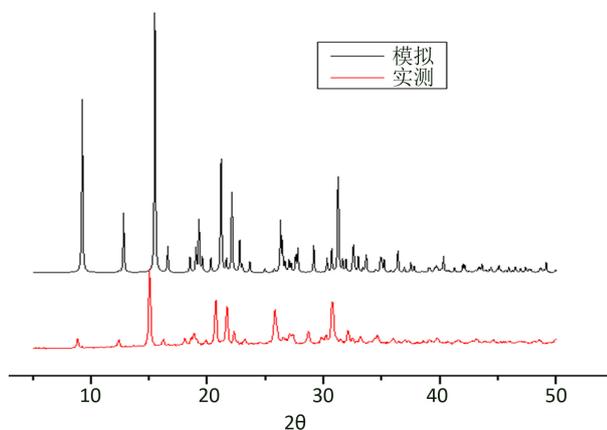


Figure 1. Powder diffraction pattern of complex 1

图 1. 配合物 1 粉末衍射图

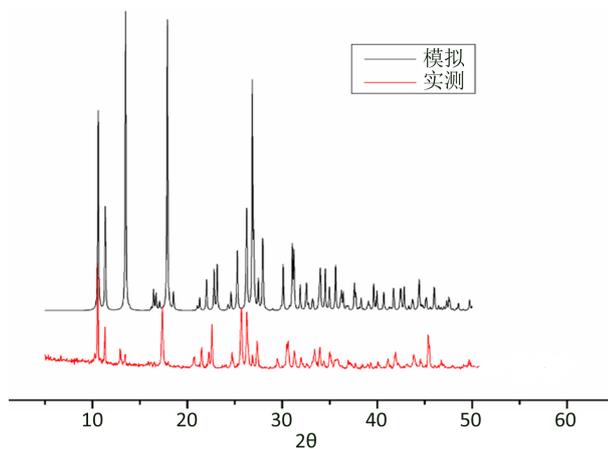


Figure 2. Powder diffraction pattern of complex **2**
图 2. 配合物 **2** 粉末衍射图

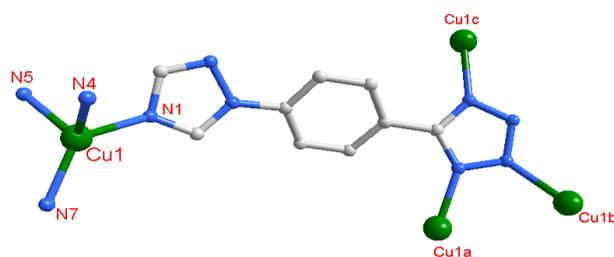


Figure 3. The coordination environment of **1**
图 3. 配合物 **1** 配位环境图

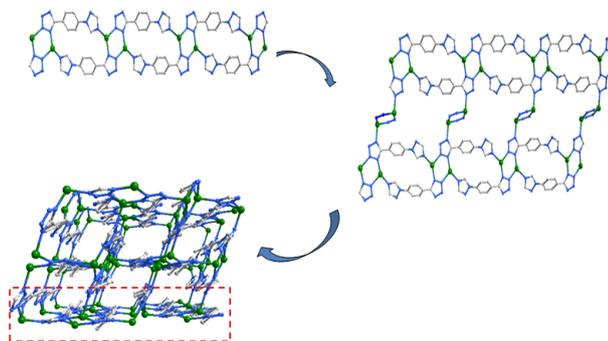


Figure 4. Crystal structure of **1**
图 4. 配合物 **1** 结构示意图

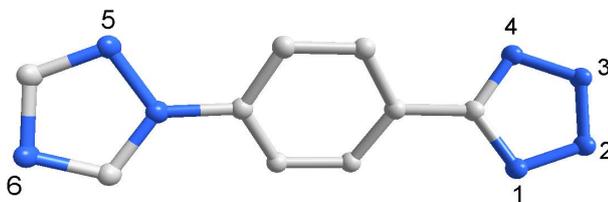


Figure 5. Schematic diagram of the coordinable sites on the TTB
图 5. TTB 上的可配位位点示意图

个与一维面相交(不垂直)的六元环桥连另一个配体的位点 4, 从而形成二维结构。六元环上的两个 Cu 原子在二维面上, 六元环上与二维面不同平面的 4 个 N 原子来自两个不同的配体, 配合物 **1** 的二维结构这

些通过配体空闲的 4 位点桥连另一个二维结构，由此拓展形成三维结构。

3.1.2. 配合物 2 结构分析

XRD 分析表明，配合物 2 属于单斜 $P2_1/c$ 空间群。其配位环境图如图 6 和图 7 所示，配合物 2 每个 Ag 原子都是四配位，分别与四个来自 TTB 配体的 N 原子(N1、N2、N6、N7)进行配位，其键长分别为 (Ag1-N1), 2.285(13) Å; (Ag1-N2), 2.808(12) Å; (Ag1-N6), 2.206(11) Å; (Ag1-N7), 2.277(10) Å。而每个 TTB 配体与四个 Ag 原子连接。与配合物 1 不同的是，三氮唑的 5、6 位点各连接一个 Ag 原子，而另外两个 Ag 原子连接在四氮唑的 1、2 位点上。配合物 2 的三维结构如图 7。一个配体的 2、5 位点各自通过一个 Ag 原子桥连另一个配体的 5、2 位点，而配体上的 6 位点继续通过一个 Ag 原子桥连下一个配体的 2 位点，由此形成一维结构。在配合物 2 一维结构中，配体上空闲的 5 位点往下通过一个 Ag 原子分别桥连两个配体的位点 6 和 2，而一维结构中只连接两个配体的 Ag 原子往下通过位点 5 又连接一个配体，由此延伸成为二维结构。和配合物 1 不同的是，配合物 2 中的二维结构只通过银原子桥连另一个二维结构，就完成二维到三维的转化，而配合物 1 却是通过配体四氮唑上的位点 4 从二维延伸到三维。

3.2. 荧光分析

室温下，如图 8 配体 TTB 在激发波长 330 nm 的光照射下最大荧光发射峰位于 450 nm，配合物 1 在激发波长 330 nm 的光照射下最大荧光发射峰位于 515 nm；同样在室温下，配合物 2 在激发波长 330 nm 的光照射下最大荧光发射波长位于 410 nm。依据文献报道的唑类 d10 金属配合物发光波长范围和机理[9][10]，配合物 1 中的荧光，应该归属于金属到配体的电荷跃迁 MLCT(Cu→TTB)；而配合物 2 的发光机理归属于配体内的 $\pi \cdots \pi$ 跃迁三重激发态 $3[\pi-\pi^*]$ 。这种差异可能来源于配合物中的金属原子的配位环境不同，从而导致金属离子基态能级有所差异，从而导致发射光谱不同。

4. 结论

本文选用 TTB 这种含氮多齿配体，与 Cu 和 Ag 离子进行配位反应，获得了两种有趣的三维配合物。同一主族的元素，具有一些相似的化学性质，但作为不同的元素，必然有一些差异。解析它们的晶体结构和构，并对他们的结构和性质进行较为深入的比较和研究，具有较大的意义。

配合物 1 和 2 都属于单斜 $P2_1/c$ 空间群，其中的金属离子 Cu 和 Ag 都是正一价，且都是四配位。就配合物 1、2 而言，不同的是，配体参与配位的位点不一样(见图 9)，并且它们在结构上也有很大差异。首先 Cu^+ 离子半径比 Ag^+ 的离子半径小很多，并且配合物 1 和 2 体系中不同的溶剂分子对各自的体系有不同的诱导作用，使得两者的配位习性有很大差异。另外两个体系的 pH 值不同，配合物 1 的反应体系接近中性(其溶剂为乙腈、水和 DMF)，而配合物 2 反应体系为碱性(其溶剂为乙腈和氨水)。

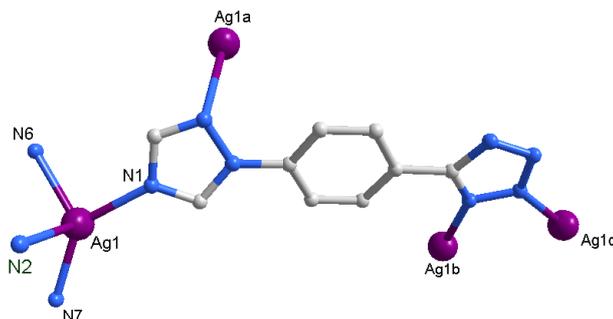


Figure 6. The coordination environment of 2
图 6. 配合物 2 配位环境图

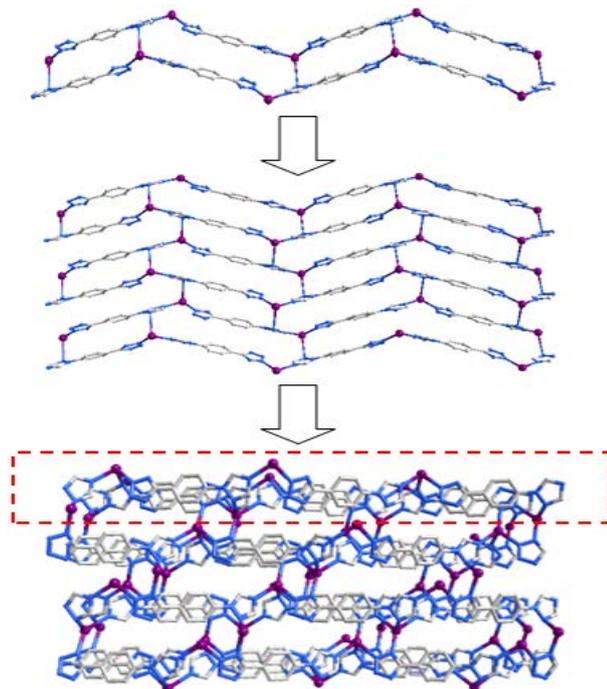


Figure 7. Crystal structure of 2
图 7. 配合物 2 的晶体结构示意图

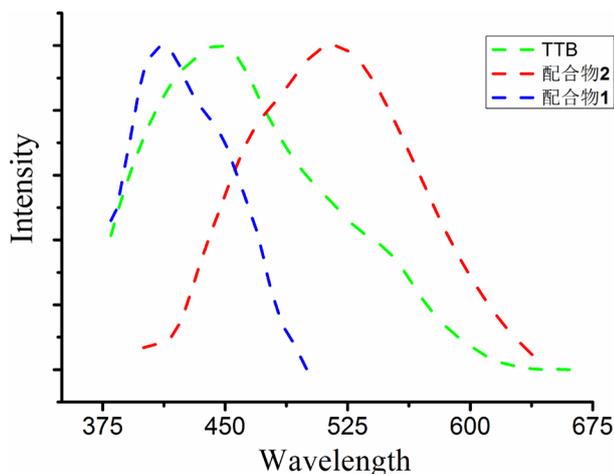


Figure 8. Solid-state fluorescence spectra of ligands TTB, complex 1 and complex 2
图 8. 配体 TTB, 配合物 1 和配合物 2 的固体荧光光谱

在图 9 中, 我们很明显发现两种配合物在配位环境上的区别。在配合物 1 中, 配体三氮唑的位点 6 连接一个铜原子, 四氮唑上的 1、2、4 位各连接一个铜原子。而配合物 2 中, 配体四氮唑的位点 4 没有参与配位, 而是三氮唑上的位点 5 连着一个银原子。

从图 10 所呈现出来的两种配合物中配体的配位模式和扭曲程度的差异进行考察, 可能存在这样一种规律: 当反应体系碱性较弱(配合物 1)时, 配体四氮唑上脱去质子的速度较慢, 配体与金属离子的配位较慢, 配体上各位点长时间受金属离子的牵引, 使得配体的扭曲程度比强碱性体系(配合物 2)的大, 进而导致结构上的差异。

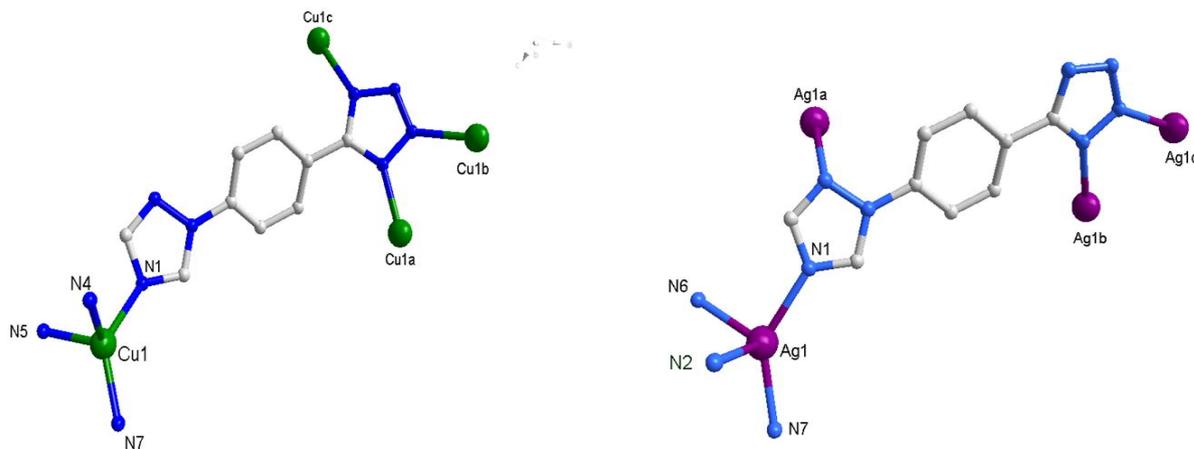


Figure 9. Coordination pattern comparison of complex 1 (left) and complex 2 (right)
图 9. 配合物 1 (左)和配合物 2 (右)配位模式对比

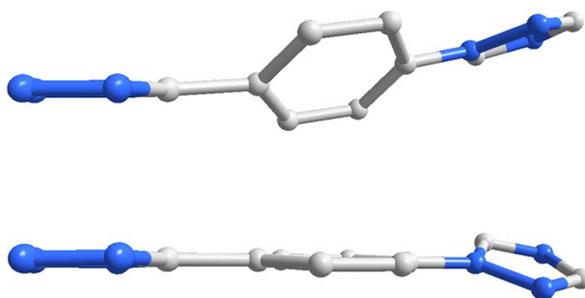


Figure 10. Comparison of twist levels of complex 1 (top), complex 2 (bottom) ligands
图 10. 配合物 1 (上)、配合物 2 (下)配体扭曲程度的对比

在性质方面，结构决定性质，两个配合物具有相同的配体，通过配体桥联成不同的结构，正是由于配体在配合物中不同的配位环境，可能导致两个配合物发射不同的荧光。多孔配位发光材料相较于传统发光材料具有更多的优势，它可根据有机配体和金属离子的特点，设计出具有发光兼有磁性、导电、微孔、非线性等多功能的材料，在发光材料、磁性材料、导电材料、非线性光学材料、气体储存、催化和离子交换等多个领域体现出潜在的应用价值和前景[1] [2] [3]。

基金项目

感谢国家自然科学基金(21501067)、浙江省自然科学基金(LQ15B010002)和嘉兴学院开放基金(No.70514017)对本文的资助。

参考文献 (References)

- [1] Cui, Y., Yue, Y., Qian, G. and Chen, B. (2012) Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, **112**, 1126-1162. <https://doi.org/10.1021/cr200101d>
- [2] Kreno, L., Leong, K., Farha, O., Allendorf, M., Van Duyne, R. and Hupp, J. (2012) Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chemical Reviews*, **112**, 1105-1125. <https://doi.org/10.1021/cr200324t>
- [3] Lan, A., Li, K., Wu, H., Olson, D., Emge, T., Ki, W., Hong, M. and Li, J. (2009) A Luminescent Microporous Metal-Organic Framework for the Fast and Reversible Detection of High Explosives. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 2334-2338. <https://doi.org/10.1002/anie.200804853>
- [4] Wen, T., Zhang, D.-X., Liu, J., Lin, R. and Zhang, J. (2013) A Multifunctional Helical Cu(I) Coordination Polymer

- with Mechanochromic, Sensing and Photocatalytic Properties. *Chemical Communications*, **49**, 5660-5662. <https://doi.org/10.1039/c3cc42241k>
- [5] Perruchas, S., Goff, X. F. L., Maron, S., Maurin, I., Guillen, F., Garcia, A., Gacoin, T. and Boilot, J.-P. (2010) Mechanochromic and Thermo-chromic Luminescence of a Copper Iodide Cluster. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 10967-10969. <https://doi.org/10.1021/ja103431d>
- [6] Tsukuda, T., Kawase, M., Dairiki, A., Matsumoto, K. and Tsubomura, T. (2010) Brilliant Reversible Luminescent Mechanochromism of Silver(I) Complexes Containing o-bis(diphenylphosphino)benzene and Phosphinesulfide. *Chemical Communications*, **46**, 1905-1907. <https://doi.org/10.1039/b921111j>
- [7] Strasser, C.E. and Catalano, V.J. (2010) "On-Off" Au(I)···Cu(I) Interactions in a Au(NHC)₂ Luminescent Vapochromic Sensor. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 10009-10011. <https://doi.org/10.1021/ja104585q>
- [8] Wen, T., Zhang, D.-X., Zhang, H.-X., Zhang, H.-B. and Zhang, J., Li, D.-S. (2014) Redox-Active Cu(I) Boron Imidazolate Framework for Mechanochromic and Catalytic Applications. *Chemical Communications*, **50**, 8754-8756. <https://doi.org/10.1039/C4CC02057J>
- [9] Wen, T., Zhang, D.-X., Ding, Q.-R., Zhang, H.-B. and Zhang, J. (2014) Two Luminescent Cu(I) Coordination Polymers Based on the 1-(4-tetrazolephenyl)imidazole ligand for Sensing of Nitrobenzene. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **1**, 389-392. <https://doi.org/10.1039/c4qi00016a>
- [10] Ling, Y., Chen, Z.-X., Zhou, Y.-M., Weng, L.-H. and Zhao, D.-Y. (2011) A Novel Green Phosphorescent Silver(I) Coordination Polymer with Three-Fold Interpenetrated CdSO₄-Type Net Generated via *in Situ* Reaction. *CrystEngComm*, **13**, 1504-1508. <https://doi.org/10.1039/C0CE00546K>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: japc@hanspub.org