

一维链状配位聚合物 $\{[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+[\text{ZnCl}_2(\text{NA})]^- \}_n$ 的合成与晶体结构

陈冠凡^{1,2} 曹晨忠^{*2}

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410012)

(² 湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411201)

关键词: 锌配合物; 一维链状结构; 水热合成; 荧光性质

中图分类号: O614.24^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)04-0649-04

Synthesis and Crystal Structure of a 1D Coordination Polymer $\{[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+[\text{ZnCl}_2(\text{NA})]^- \}_n$ (NA=nicotinic acid)

CHEN Guan-Fan^{1,2} CAO Chen-Zhong^{*2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201)

Abstract: A metal-organic coordination polymer, $\{[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+[\text{ZnCl}_2(\text{NA})]^- \}_n$ (**1**) (NA=nicotinic acid), has been hydrothermally synthesized and characterized by IR, UV-Vis, TG analysis, elemental analysis, fluorescence analysis and single crystal structure determination. Compound **1** crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/n$, $a=0.983\ 6(3)$ nm, $b=2.567\ 0(7)$ nm, $c=1.133\ 4(3)$ nm, $\beta=94.46^\circ$, $V=2.853\ 0(14)$ nm³, $Z=4$, $R_1=0.049\ 3$, $wR_2=0.126\ 5$ and $S=1.037$. The structure of compound **1** features as novel one-dimensional structure, and interestingly, the $[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+$ counter-cations alternately reside both sides of the one-dimensional anionic chains of the zigzag-chain polymer, and the supermolecule is formed by intermolecular weak hydrogen bond. Compound **1** exhibits strong fluorescence in solid state at room temperature. CCDC: 664276.

Key words: zinc(II) complexes; one-dimensional catenary structure; hydrothermal synthesis; fluorescent property

“模板效应”(template effect)是由 Tompson 等人^[1]于 20 世纪 60 年代初首先提出的。所谓模板效应是指由于配体与模板试剂配位而改变电子状态,并取得某种特定空间配置的效应。最初的模板试剂是指金属离子,20 世纪 80 年代科学家们发现有些中性分子也具有模板效应。随着近年来超分子化学的兴起和发展,以及有机化学和无机化学更进一步的交叉,模板试剂越来越多元化,一些结构新颖的超分子聚合物被合成出来^[2-6]。磷根离子作为一种特

殊的金属离子,近年来倍受研究者的青睐。Newcomb 等^[7]人用季磷盐合成得到了具有空洞结构的配合物 $[\text{Ph}_3\text{BzIP}][\text{Sn}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{16})_3\cdot\text{Cl}]$ 。戴劲草课题组先后得到了三维(3D)聚合物 $\{[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}][\text{Cd}(\text{tp})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[8]和二维(2D)网状聚合物 $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2[\text{Zn}_3(\text{tp})_3\text{Cl}_2]$ ^[9]。

在本文中,我们使用烟酸和 4-氟苄基三苯基氯化磷作为配体与二水醋酸锌反应合成了一个一维(1D)Zn 配合物 $\{[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}][\text{ZnCl}_2(\text{NA})]^- \}_n$,用 IR 和元素分析对配合物进行了表征,用 X-射线单晶衍射测

收稿日期:2007-10-22。收修改稿日期:2008-02-26。

国家自然科学基金项目(No.20472019,20772028),湖南省自然科学基金项目(No.06JJ2002),湖南省“十一五”重点学科项目资助。

*通讯联系人。E-mail: czcao@hnust.edu.cn

第一作者:陈冠凡,男,29岁,讲师;研究方向:有机合成和配位化学。

定了该配合物的单晶结构,并对配合物的荧光性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

4-氟苄基三苯基氯化磷按文献^[10]自制,其余化合物均为分析纯。IR 用 PE2000 型 FTIR 红外光谱仪 (KBr 压片, 4 000~450 cm^{-1}) 测定。元素分析用 Perkin-Elmer 2400 CHNS/O 元素分析仪测定。晶体结构用 Bruker Smart Apex 型单晶衍射仪测定。热重分析用 WCT-1A 微机差热天平。荧光用 Hitachi F4500 测定仪测定。

1.2 配合物的合成

将 5.0 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5.0 mmol 烟酸, 5.0 mmol 4-氟苄基三苯基氯化磷和 12 mL 水混合, 加入到 20 mL 的水热高压釜内, 于 160 $^{\circ}\text{C}$ 恒温反应 72 h, 然后以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的冷却速度降至室温, 得到无色晶体。元素分析(按 $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{FNO}_2\text{PZn}$ 计算, 括号内为计算值, %): C 58.98 (59.07), H 4.02(3.97), N 2.26(2.22)。IR 主要吸收峰(ν/cm^{-1})为: 3 057(s), 2 944(m), 2 907(m), 1 628(vs), 1 508(vs), 1 363(vs), 1 157(s), 1 109(vs), 1 049(m), 843(s), 747(s), 717(m), 689(s), 552(m), 511(s), 490(m)。

1.3 晶体结构的测定

选取尺寸为 0.50 mm $\times$ 0.24 mm $\times$ 0.20 mm 的单晶, 用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪, 在 298(2) K 下用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.71073$ nm), 以 ω 扫描形式在 $1.59^{\circ} \leq \theta \leq 27.83^{\circ}$ 范围内共收集到 25 417 个衍射, 其中独立衍射 6 372 个($R_{\text{int}}=0.0641$), $I > \sigma(I)$ 的可观测衍射 3 372 个。晶体结构由直接法解出, 部分非氢原子坐标经多次差值 Fourier 合成得到。所有非氢原子坐标和热参数由全矩阵最小二乘法修正。理论加氢, 氢原子未参与结构修正。最终一致性因子为 $R_1=0.0493$, $wR_2=0.1265$ [对 $I > 2\sigma(I)$ 的衍射点], 差值 Fourier 图中最大和最小残余电子密度峰值分别为 1 092 $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 和 -1 595 $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。结构解析和修正分别使用 SHELXS-97^[11] 和 SHELXL-97 程序^[12]完成。

CCDC: 664276。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物 $\{[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+[\text{ZnCl}_2(\text{NA})]^{-}\}_n$ 的晶体学数据及结构修正数据在表 1 列出, 主要的键长和键角在表 2 中列出。

在配合物 $\{[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+[\text{ZnCl}_2(\text{NA})]^{-}\}_n$ 中, 中心

表 1 配合物 $\{[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+[\text{ZnCl}_2(\text{NA})]^{-}\}_n$ 的晶体数据及结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for $\{[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+[\text{ZnCl}_2(\text{NA})]^{-}\}_n$

Experi formula	$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{FNO}_2\text{PZn}$	Absorption coefficient / mm^{-1}	1.14
Formula weight	629.76	$F(000)$	1 288
Temperature / K	298(2)	Crystal size / mm	0.50 $\times$ 0.24 $\times$ 0.20
Wavelength / nm	0.071 073	θ range / $^{\circ}$	1.59~27.83
Crystal system	Monoclinic	Limiting indices	$-12 \leq h \leq 12, -33 \leq k \leq 30, -12 \leq l \leq 14$
Space group	$P2_1/n$	Reflections collected	6 372
a / nm	0.983 6(3)	Independent reflections	3 372
b / nm	2.567 0(7)	Max. and min. transmission	0.8, 0.726
c / nm	1.133 4(3)	Data / restraints / parameters	6 372 / 0 / 352
β / $^{\circ}$	94.461(2)	Goodness-of-fit on F^2	1.037
Volume / nm^3	2.853 0(14)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0493, wR_2=0.1265$
Z	4	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	1 092 and -1595
D_c / ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.466		

表 2 $\{[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+[\text{ZnCl}_2(\text{NA})]^{-}\}_n$ 部分的键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) the coordination polymer

Zn1-O1	0.196 4(3)	Zn1-N1	0.208 3(3)	Zn1-Cl2	0.224 4(15)
Zn1-Cl1	0.224 0(12)	P1-C7	0.181 9(4)	P1-C20	0.179 6(3)
P1-C14	0.179 0(5)	P1-C26	0.178 1(4)		

续表 2

O1-Zn1-N1	99.44(14)	O1-Zn1-Cl2	117.75(11)	N1-Zn1-Cl2	102.66(12)
O1-Zn1-Cl1	117.41(11)	N1-Zn1-Cl1	100.37(10)	Cl2-Zn1-Cl1	114.53(5)
C7-P1-C14	109.7(2)	C7-P1-C20	109.13(17)	C7-P1-C26	111.3(2)
C14-P1-C20	108.6(2)	C14-P1-C26	109.4(2)	C20-P1-C26	108.67(18)
C7-C8-C9	120.1(4)	C7-C8-C13	120.0(5)	C10-C11-F1	117.4(6)
C12-C11-F1	119.5(5)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; #2: $-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$.

金属离子 Zn 的配位环境如图 1 所示,中心离子 Zn 分别跟 2 个 Cl 原子、1 个 N 原子和 1 个 O 原子配位形成四面体结构,其中 2 个 Cl 原子来自 4-氟苄基三苯基氯化磷中的氯离子,而 N 原子和 O 原子分别来自 2 个不同烟酸分子中羧酸根的 O 原子和吡啶环上的 N 原子。与 Zn 配位的原子所形成的键角中, $\angle \text{O1-Zn1-N1}=99.44^\circ$, $\angle \text{N1-Zn1-Cl2}=102.66^\circ$, $\angle \text{O1-Zn1-Cl2}=117.75^\circ$, $\angle \text{O1-Zn1-Cl1}=117.41^\circ$, 这些键角均严重偏离 108° , 因此以 Zn 离子为中心的四面体严重扭曲。配体烟酸作为二齿配体分别与 2 个

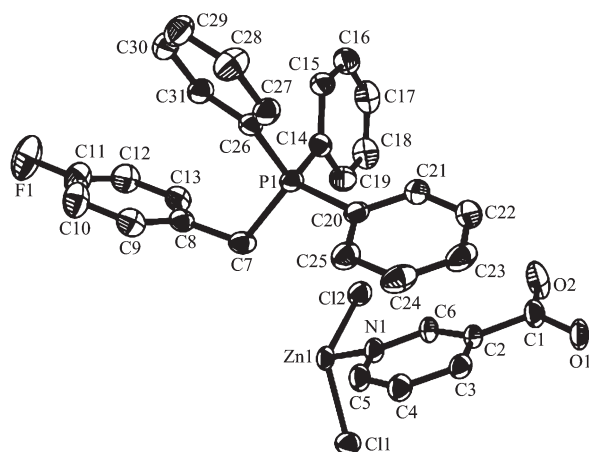
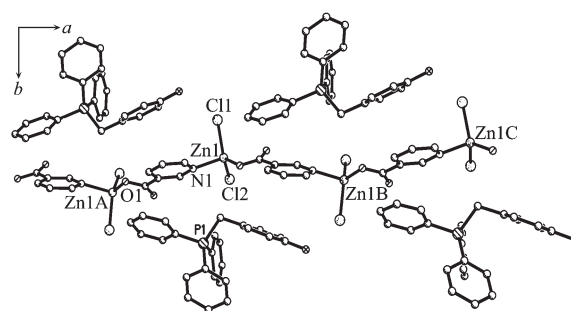


图 1 配位聚合物的独立单元结构(椭球概率为 30%, 氢原子被省略)

Fig.1 Independent unit of the title coordination polymer (displacement ellipsoids shown at the 30% probability level, and hydrogen atoms are omitted for clarity)

Zn 原子相连, 从而形成一维锯齿形阴离子链状结构, 同时 $[p\text{-FBzIPh}_3\text{P}]^+$ 作为抗衡阳离子错位排布在一维链的两边(如图 2 所示)。抗衡阳离子中, 中心离子 P 连接 4 个碳原子(C7, C14, C20 和 C26), 所有的键角均在 $108.6^\circ \sim 111.3^\circ$ 范围内, 键长范围为 $0.178 \sim 0.1819 \text{ nm}$, 形成一个略微扭曲的四面体结构。

由分子的一维链状图(图 2)和氢键表(表 3)可知, 每个 $[\text{ZnCl}_2(\text{NA})]^-$ 与 1 个抗衡阳离子 $[p\text{-FBzIPh}_3\text{P}]^+$ 以静电引力结合成分子。其中季磷盐中的苯环上 C9, C23, C25, C29 所连的氢原子, 与一维锯齿状阴离子链中配位的 2 个氯原子形成弱分子间氢键, 平均键长 0.2794 nm , 键角范围 $130.45^\circ \sim 157.36^\circ$, 从而整个分子通过盐键及弱分子间氢键相互作用形成超分子化合物。



Codes: A: $-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$; B: $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$; C: $1+x, y, -1+z$

图 2 标题配位聚合物的一维链状图

Fig.2 View of the one-dimensional layer of the title coordination polymer

表 3 标题配位聚合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond for the title coordination polymer

Donor-H...Acceptor	D-H / nm	H...A / nm	D...A / nm	D-H...A($^\circ$)
C9-H9A...Cl1 ^a	0.096	0.282 5	0.373 0	157.36
C23-H23A...Cl2 ^b	0.096	0.278 6	0.362 1	146.00
C25-H25A...Cl1 ^a	0.096	0.273 6	0.357 7	150.89
C29-H29A...Cl1 ^c	0.096	0.282 8	0.352 8	130.45

Symmetry codes: ^a $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; ^b $-1+x, y, z$; ^c $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$.

2.2 热重分析

配合物 $\{[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+[\text{ZnCl}_2(\text{NA})]^- \}_n$ 的热重分析在室温至 800 °C 区间进行,配合物从 363 °C 开始失重,到 595 °C 共失重 87.9%,与该配合物分子中完全失去 2 个氯离子,烟酸根和 $[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+$ 相对应(计算值 86.9%),说明此时配合物已完全分解。残留量 12.1%,最终残余物为 $\text{ZnO}(\text{calcd}; 13.0\%)$ 。

2.3 配合物的光谱性质

在自由配体烟酸中, $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ 红外吸收位于 1709 cm^{-1} ,而形成配合物后,吸收峰红移到 1628 cm^{-1} ,同时在 1363 cm^{-1} 出现的 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ 振动特征峰,说明配体中的羧基参与配位。配合物中苯环和吡啶环的特征吸收峰位于 3058 和 1508 cm^{-1} 处。在自由配体 4-氟苄基三苯基氯化磷中, P-C 的伸缩振动吸收峰位于 742, 717, 690 cm^{-1} ,而形成配合物后,吸收峰分别位于 747, 717 和 689 cm^{-1} ,几乎没有发生位移,说明在配合物中,磷根离子是以抗衡阳离子的形式参与到配合物中。

在室温下,我们对配合物的固体进行了荧光研

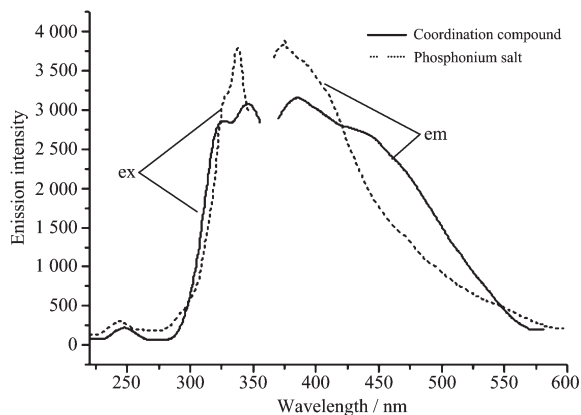


图 3 室温下配合物 $\{[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+[\text{ZnCl}_2(\text{NA})]^- \}_n$ 和配体 $p\text{-FBzlPh}_3\text{P}\text{Cl}$ 的荧光光谱

Fig.3 Fluorescent spectra of $\{[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+[\text{ZnCl}_2(\text{NA})]^- \}_n$ and $p\text{-FBzlPh}_3\text{P}\text{Cl}$ in solid state at room temperature

究(如图 3 所示)。发现在 348 nm 的激发下,配合物在 385 nm 有最大的荧光发射,而 4-氟苄基三苯基氯化磷在 338 nm 激发波长下,在 367 nm 附近出现最大的荧光峰;说明配合物的荧光主要是由大的抗衡阳离子 $[p\text{-FBzlPh}_3\text{P}]^+$ 产生的^[8]。

致谢:感谢禹良才博士提供晶体数据测试。

参考文献:

- [1] Thompson M C, Busch D H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**,**84**: 1762~1763
- [2] Lopez S, Kahraman M, Harmata M, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**:6138~6140
- [3] Yaghi O M, Davis C E, Li G M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**,**119**:2861~2868
- [4] Fujita M, Kwon Y J, Washizu S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**,**116**:1151~1152
- [5] YAN Xing(邢 艳), DING Hong(丁 红), LI Guang-Hua(李光华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(8):853~856
- [6] Cingolani A, Galli S, Masciocchi N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:6144~6145
- [7] Newcomb M, Horner J H, Blanda M T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**,**111**:6294~6301
- [8] Dai J C, Wu X T, Fu Z Y, et al. *Chem. Comm.*, **2002**,**12**:12~13
- [9] Yang G D, Dai J C, Lian Y X, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**: 7910~7916
- [10] Shi M, Xu B. *J. Org. Chem.*, **2002**,**67**:294~297
- [11] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [12] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.