

一维链状锰配位聚合物的合成、晶体结构与性能研究

方向倩 陈鹏刚 朱志彪 邓兆鹏 高 山*

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 本文合成了 1 个新的一维链状锰的配位聚合物 $[\text{Mn}(\text{HL})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]_n$, (H_3L =2-羟基-5-羧基苯磺酸), 并且进行了元素分析、红外、热重、荧光、紫外、粉末 XRD 及单晶 X 射线衍射等表征及研究。标题化合物属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群, $a=0.840\,57(17)\text{ nm}$, $b=1.757\,5(4)\text{ nm}$, $c=2.873\,4(6)\text{ nm}$, $\beta=92.54(3)^\circ$, $V=4.240\,7(16)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $R=0.027\,0$ 。每个 $\text{Mn}(\text{II})$ 离子与邻菲咯啉配体的 2 个 N 原子、磺酸配体中的 1 个磺酸基 O 原子和羧基 O 原子以及 2 个配位水分子配位, 展示出扭曲的八面体几何构型。2 个相邻的 $\text{Mn}(\text{II})$ 八面体单元通过 1 个磺酸基氧原子和 1 个羧基氧原子连接形成一维链状结构, 该一维链进一步通过氢键作用构筑成三维网状结构。

关键词: 锰配位聚合物; 晶体结构; 热稳定性; 荧光性能; 紫外-漫反射光谱

中图分类号: O614.71⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)09-1733-05

Synthesis, Crystal Structure and Properties of 1D Manganese(II) Coordination Polymer

FANG Xiang-Qian CHEN Peng-Gang ZHU Zhi-Biao DENG Zhao-Peng GAO Shan*

(Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: A 1D coordination polymer of $[\text{Mn}(\text{HL})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]_n$ (H_3L =2-hydroxy-5-carboxybenzene-sulfonic acid, phen=1,10-phenanthroline) has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, TG, PL, UV, powder and X-ray single crystal diffraction. The title complex crystallized in monoclinic with space group $C2/c$, $a=0.840\,57(17)\text{ nm}$, $b=1.757\,5(4)\text{ nm}$, $c=2.873\,4(6)\text{ nm}$, $\beta=92.54(3)^\circ$, and $V=4.240\,7(16)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $R=0.027\,0$. Each $\text{Mn}(\text{II})$ ion is six-coordinated by two oxygen atoms from one HL^{2-} dianion, two N atoms from one phen ligand, and two coordinated water molecules, thus defining a slightly distorted octahedron coordination geometry. The oxygen atoms from sulfonate and carboxyl group link adjacent $\text{Mn}(\text{II})$ ions to form 1D chains, which are further connected by intermolecular hydrogen-bonding interactions, generating a three-dimensional supramolecular network. Moreover, aromatic π - π stacking interactions between phenyl rings of HL^{2-} dianion and phenanthrolines were detected. CCDC: 818322.

Key words: manganese coordination polymer; crystal structure; thermal stability; fluorescent property; UV diffuse reflection spectrum

配位聚合物是有机配体与金属离子或金属簇之间通过配位键形成的具有高度规整无限网络结构的配合物。它结合了复合高分子和配位化合物两者的特性, 在非线性光学、磁性、超导及催化等诸多领域中表现出潜在的应用价值^[1-4]。在配位聚合物的

组装过程中, 有机配体的选择起着关键的作用, 配体种类不仅直接影响配位聚合物的自组装过程, 而且还决定配位聚合物的空间结构和物化性能。有机磺酸分子被广泛应用于表面活性剂、染料中间体及医药等领域^[5-7]。因其弱的配位能力一直被化学工作

收稿日期: 2011-03-23。收修改稿日期: 2011-06-02。

黑龙江省自然科学基金重点项目(No.ZD200903), 黑龙江省高等学校科技创新团队(No.2010td03), 黑龙江教育厅项目(No.11551337)和黑龙江大学创新团队(No.Hdtd2010-04)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: shangao67@yahoo.com

者称为“乏味的配体”^[8]。但研究表明磺酸与金属离子配位后,其固态配合物有较高的稳定性,这使得磺酸配合物的合成与结构研究引起了人们的极大关注^[9-10]。此外,对磺酸与过渡金属形成的配合物结构研究发现,有机氮杂环分子的引入可辅助 SO_3^- 与溶剂分子(如水分子)竞争,通过配位键和 π - π 堆积等弱作用组装出具有不同拓扑结构的配合物^[11-12]。1,10-邻菲咯啉,能与许多金属离子螯合配位,形成 $d \cdots \pi$ 反馈键,并得到稳定的配合物^[13-16]。因此,本文利用 2-羟基-5-羧基苯磺酸和邻菲咯啉与锰盐反应,自组装合成了一维链状锰(II)配位聚合物,测定了其晶体结构,并进行了元素分析、红外、荧光、热重及固态紫外表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析是采用意大利 CARLO ERBA 1106 型元素分析仪测定。红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型傅立叶红外光谱仪上记录。晶体结构采用日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪测定。热重曲线是在美国 PERKIN ELMER 公司的 TG/DTA 6300 热分析仪上进行,实验条件为 N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。粉末衍射图谱在德国 BRUKER D8($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\,059\text{ nm}$)粉末 X-射线衍射仪上测定。紫外漫反射光谱是在美国 PERKIN ELMER 公司的 Lambda 900 型紫外-可见分光光度计上进行,在室温下,采用固体小样品漫反射附件,扫描范围为 $700\sim 200\text{ nm}$ 。荧光曲线是在美国 PERKIN ELMER 公司的 LS55 型荧光光谱仪上测定。

2-羟基-5-羧基苯磺酸,邻菲咯啉、甲醇及其它试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

将 2 mmol 2-羟基-5-羧基苯磺酸, 4 mmol LiOH 及 2 mmol $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 蒸馏水中,然后将含有 0.5 mmol 1,10-邻菲咯啉的甲醇溶液 (5 mL) 加入上述体系,室温搅拌 10 min 后过滤。滤液放置数天后,淡黄色柱状晶体从溶液中析出。化学式为 $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{19}\text{S}_2\text{Mn}_2$,元素分析结果(计算值, %): C 44.35 (44.33), H 3.73 (3.69), N 10.91 (10.89)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.30\text{ mm}\times 0.25\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}$ 的标题配合物单晶样品,采用 RIGAKU RAXIS-RAPID

型单晶 X 射线衍射仪,使用经石墨单色器单色化的射线 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),于 295 K 温度下收集衍射数据。以 φ - ω 扫描方式在 $3.09^\circ\leq\theta\leq 27.45^\circ$ 范围内共收集 $20\,682$ 个衍射数据,其中独立衍射数据 $4\,857$ 个 ($R_{\text{int}}=0.027\,0$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测数据是 $3\,984$ 个。数据经 L_p 因子和经验吸收校正,采用直接法,并经数轮差值 Fourier 合成,找到全部非氢原子。氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有结构计算工作用 SHELX-97 程序完成^[17]。

配合物晶体属单斜晶系,空间群 $C2/c$,晶胞参数 $a=0.840\,57(17)\text{ nm}$, $b=1.757\,5(4)\text{ nm}$, $c=2.873\,4(6)\text{ nm}$, $\beta=92.54(3)^\circ$, $V=4.240\,7(16)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $M_r=1\,028.74$, $D_c=1.611\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.779\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=2\,112$, $R=0.033\,1$, $wR=0.085\,5$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.053\,4P)^2+1.530\,6P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $\text{GOF}=1.057$, $(\Delta_{\text{max}})=0.001$, 最后的残峰为 $\Delta\rho_{\text{max}}=428\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{\text{min}}=-251\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:818322。

2 结果与讨论

2.1 FTIR光谱

采用 KBr 压片法测定了标题配合物的红外光谱 ($400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$)。标题配合物在 $1\,597$ 和 $1\,425\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可归属为羧基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动,其差值 $\Delta(\text{OCO}^-)$ 值为 172 cm^{-1} , 大于 160 cm^{-1} , 表明 2-羟基-5-羧基苯磺酸中的羧基是以单齿方式与 Mn(II) 离子配位^[18]。 $1\,289$, $1\,252$ 和 $1\,153\text{ cm}^{-1}$ 可归属为 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$ 振动,而 $1\,027\text{ cm}^{-1}$ 为 $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$ 振动。 $3\,374\text{ cm}^{-1}$ 处强且宽的吸收峰表明该配合物中存在着大量的水分子和氢键。

2.2 晶体结构

标题配合物的主要键长和键角数据列于表 1,其分子结构如图 1。从图中可见,标题配合物的结构基元由 1 个 Mn(II) 离子, 1 个 HL^{2-} 双阴离子, 1 个 phen 分子, 2 个配位水分子以及 2 个游离水分子组成,其中 O3w 处于特殊位置。每个 Mn(II) 离子分别与来自不同 HL^{2-} 的磺酸基氧(O1)和羧基氧(O5), 邻菲咯啉的 2 个氮原子 N1 , N2 以及 2 个配位水分子 O1w , O2w 配位, 且形成了扭曲的八面体配位构型。游离的水分子分别与 HL^{2-} 的磺酸基氧(O3)、羟基氧(O4)以及配位水分子(O1w)形成氢键。

由图 2 可以看出, HL^{2-} 双阴离子中磺酸基氧和羧基氧分别以单齿配位模式桥联相邻的 Mn(II) 离子

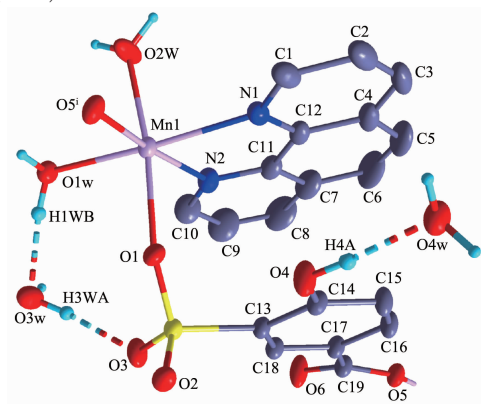
表1 配合物的氢键键长和键角

Table 1 Hydrogen bonds and angles for the complex

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
O(4W)-H(4WA)···O(5) ⁱⁱⁱ	0.085 5(9)	0.192 5(10)	0.277 7(2)	173.7(19)
O(3W)-H(3WA)···O(3)	0.085 0(9)	0.193 4(12)	0.275 19(19)	161(2)
O(1W)-H(1WA)···O(6) ⁱ	0.085 5(9)	0.169 5(9)	0.254 54(18)	173(2)
O(1W)-H(1WB)···O(3W)	0.084 8(9)	0.195 7(10)	0.276 90(14)	160.1(19)
O(4)-H(4A)···O(4W)	0.083 9(9)	0.178 4(10)	0.261 77(18)	172(2)
O(2W)-H(2WA)···O(3) ^{iv}	0.084 0(9)	0.193 6(11)	0.275 3(2)	164(2)
O(2W)-H(2WB)···O(1W) ^v	0.083 6(9)	0.192 6(10)	0.275 60(19)	172(2)
O(4W)-H(4WB)···O(4) ^{vi}	0.085 1(9)	0.222 4(16)	0.293 60(19)	141(2)
O(4W)-H(4WB)···O(1) ^{vi}	0.085 1(9)	0.250 4(18)	0.306 45(18)	124.2(15)

Symmetry codes: ⁱ $x-1/2, y-1/2, z$; ⁱⁱ $x+1/2, y+1/2, z$; ⁱⁱⁱ $-x+2, -y+1, -z+1$; ^{iv} $x-1, y, z$; ^v $-x+1, y, -z+1/2$; ^{vi} $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$.

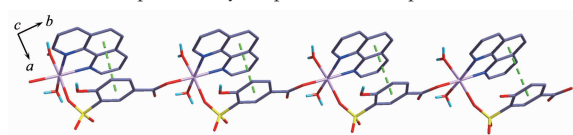
沿 *ab* 对角线方向形成一维链状结构。链中 HL²⁻双阴离子苯环和邻菲咯啉芳环间存在弱的 π - π 堆积作用,其质心间距 $Cg\cdots Cg$ 为 0.374 nm,相邻 π 平面的垂直距离为 0.362 nm。链与链间通过磺酸基氧 (O3)与配位水 O1_w、O2_w 及游离水 O3_w 间的氢键作用形成如图 3 所示的二维氢键层状结构。值得注意的是,该二维层由两种取向的一维链交织而成,其夹角为 51.1°。此外,相邻的层与层间由 HL²⁻双阴离子中磺酸基氧(O1)、羟基氧(O4)、羧基氧(O5)与游离水 O4_w 形成的分子间氢键构筑成三维超分子网状结构(表 1)。



Symmetry code: ⁱ $x-0.5, y-0.5, z$

图1 配合物的结构单元(椭圆率为 30%)

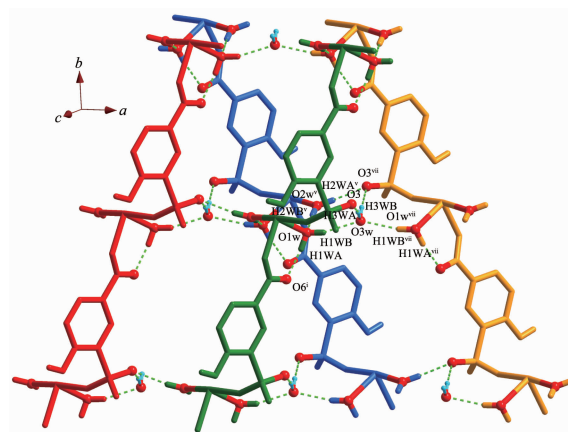
Fig.1 Motif unit structure of complex with 30% probability displacement ellipsoids



π - π stacking interactions were denoted as dash line

图2 配合物的一维链结构

Fig.2 1D chain structure of title complex



Phen molecules were omitted for clarity, symmetry code: ⁱ $x-0.5, y-0.5, z$; ^v $-x+1, y, -z+1/2$; ⁱⁱⁱ $-x+2, y, -z+0.5$

图3 配合物的二维氢键层状结构

Fig.3 2D hydrogen-bonding layer structure of the complex

2.3 热稳定性与粉末 XRD 分析

配合物的热失重曲线如图 4 所示。随着温度升高,配合物表现出明显的 2 次失重。在 57~259 °C 区

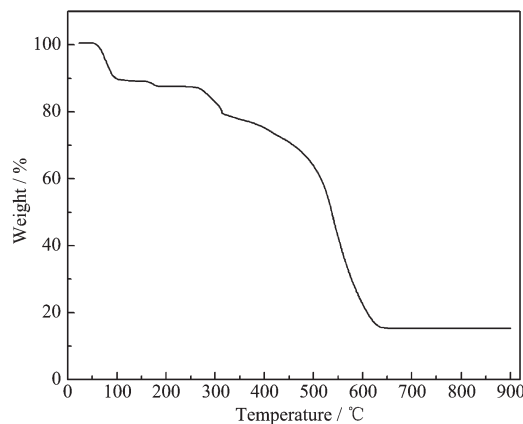


图4 配合物的 TG 曲线

Fig.4 TG curve of the title complex

间配合物失重约 12.66%, 对应于配合物失去游离水和配位水(理论值 12.25%)。随后, 配合物经过连续失重, 失去邻菲咯啉分子和磺酸配体的碎片(实验值为 72.03%, 理论值为 72.08%), 最后稳定在约 15.11%, 残余物为 Mn_2O_3 (理论值 15.26%)。此外, 为了验证测试所用配合物的纯度, 我们对配合物进行了粉末 XRD 表征。如图 5 所示, 粉末 XRD 图谱与单晶结构模拟图谱基本吻合, 表明了所得的配合物粉体为纯相。

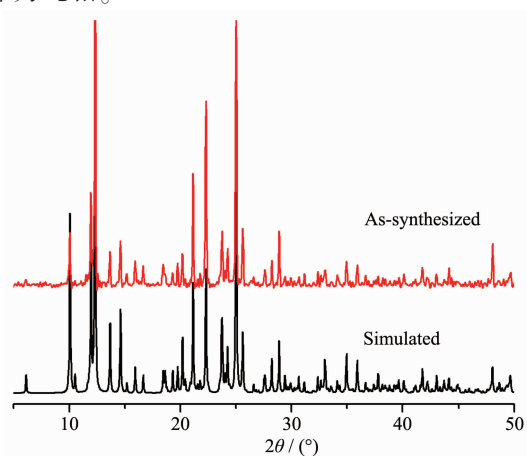


图 5 配合物的粉末 XRD 图

Fig.5 PXRD pattern of complex

2.4 紫外-漫反射光谱及荧光光谱分析

以 BaSO_4 为参比对配合物进行了固态紫外光谱测定。图 6 为该配合物的固态紫外-漫反射光谱图, 从图中可看出配合物在 272 和 323 nm 处有 2 个吸收峰, 可分别归属为邻菲咯啉分子的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁和配体到金属的 LMCT 荷移跃迁。同时, 我们在室温下测定了配体和配合物的固态荧光发射光谱(图 7)。从图中可看出, 在 313 nm 波长激发下,

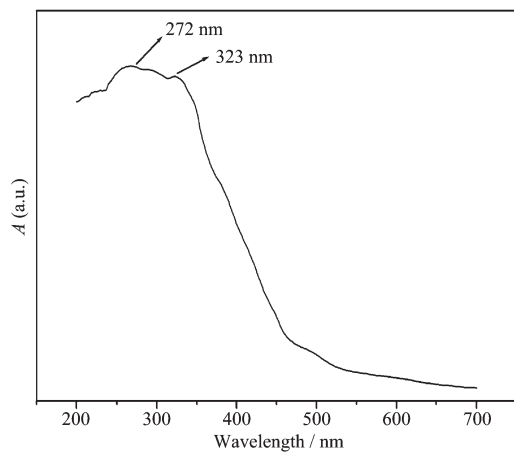


图 6 配合物的紫外-漫反射曲线

Fig.6 UV diffuse reflection spectrum of title complex

配体在 436 nm 处有强的蓝光发射峰, 可归属为配体 $\pi^*-\pi$ 的电子跃迁。而在相同激发条件下, 配合物则没有表现出明显的荧光发射。

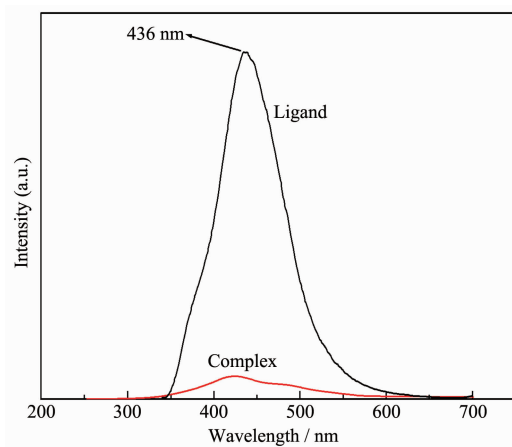


图 7 配体与配合物在室温下的固态荧光光谱

Fig.7 Emission spectra of the ligand and complex in solid state at room temperature

参考文献:

- [1] Tian L, Zhang Z J, Yu A, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10** (9):3847-3849
- [2] Lei Z X, Zhu Q Y, Zhang X, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49** (10):4385-4387
- [3] Liu Q Y, Yuan D Q, Xu L. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, **7**(9): 1832-1843
- [4] Li Q, Fu M L, Guo G C, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, **9**:767-771
- [5] Côté A P, Shimizu G K H. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, **245**:49-64
- [6] Holman K T, Martin S M, Parker D P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:4421-4431
- [7] CHEN Hong-Yan (陈红艳), ZHANG Tong-Lai (张同来), ZHANG Jian-Guo (张建国), et al. *Chinese. J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2006**, **17**:445-450
- [8] Shimizu G K H, Enright G D, Ratcliffe C I, et al. *Chem. Commun.*, **1999**:1485-1486
- [9] Deng Z P, Zhu Z B, Gao S, et al. *Dalton Trans.*, **2009**:6552-6561
- [10] Deng Z P, Zhu Z B, Gao S, et al. *Dalton Trans.*, **2009**:1290-1292
- [11] Kosnic E J, McClymont E L, Hodder R A, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, **201**:143-151
- [12] Gunderman B J, Kabell I A, Squattrito P J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, **258**:237-246
- [13] Bawebdi M G, Steigerwald M L, BruS L E. *Annual Rev.*

- Phys. Chem.*, **1990**,**41**:477-496
- [14]Bawebdi M G, Wilson W L, Rothberg L. *Phys. Rev. Lett.*, **1990**,**65**(13):1623-1626
- [15]Murry C B, Kagan C R, Bawebdi M G. *Science*, **1995**,**270**:1335-1338
- [16]Rossetti R, Hill R, Gibson J M, et al. *J Chem. Phys.*, **1985**, **82**(1):552-559
- [17]Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [18]SUN Wei-Yin(孙为银). *Coordination Chemistry*(配位化学). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**:50-51