

二维层状磺酸银(I)配位聚合物的合成、晶体结构与性能研究

方向倩 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 个二维层状磺酸银配位聚合物 $[\text{Ag}_2(\text{HL})(\text{MeCN})]_n$, (H_3L =2-羟基-3-羧基-5-溴苯磺酸), 并且进行了元素分析、红外、热重、荧光、粉末及单晶 X 射线衍射等表征及研究。标题化合物属于三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a=0.702\ 71(14)\ \text{nm}$, $b=0.828\ 98(17)\ \text{nm}$, $c=1.233\ 1(3)\ \text{nm}$, $\alpha=84.32(3)^\circ$, $\beta=73.90(3)^\circ$, $\gamma=67.26(3)^\circ$, $V=0.636\ 5(2)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $R=0.056\ 5$ 。Ag1 离子分别与来自 3 个不同 HL^{2-} 配体的 4 个氧原子和 1 个乙腈分子中的氮原子配位, 展示出扭曲的四方锥几何构型, 而 Ag2 离子则分别与来自 4 个不同 HL^{2-} 配体的 6 个氧原子配位, 展示出扭曲的八面体几何构型。相邻的银离子间通过磺酸基氧原子、羟基氧原子连接形成一维带状结构, 该一维带进一步通过羧基氧桥联成二维层状结构。此外, 该配合物在室温下具有较强的蓝光发射峰。

关键词: 银(I)配位聚合物; 晶体结构; 热稳定性; 荧光性能

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0275-04

Synthesis, Crystal Structure and Property of 2D Layer Structure Silver(I) Coordination Polymer

FANG Xiang-Qian 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 2D coordination polymer, $[\text{Ag}_2(\text{HL})(\text{MeCN})]_n$ (H_3L =2-hydroxy-3-carboxy-5-bromobenzenesulfonic acid, has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, TG, PL, powder and X-ray single crystal diffraction. The title complex crystallized in triclinic with space group $P\bar{1}$, $a=0.702\ 71(14)\ \text{nm}$, $b=0.828\ 98(17)\ \text{nm}$, $c=1.233\ 1(3)\ \text{nm}$, $\alpha=84.32(3)^\circ$, $\beta=73.90(3)^\circ$, $\gamma=67.26(3)^\circ$ and $V=0.636\ 5(2)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $R=0.056\ 5$. Ag1 ion is five-coordinated by four oxygen atoms from three different HL^{2-} groups and one coordinated acetonitrile molecule to complete a distorted square-pyramidal geometry, while Ag2 ion exists in a distorted octahedron defined by six oxygen atoms from four different HL^{2-} groups. The oxygen atoms from sulfonate and hydroxyl groups link adjacent Ag(I) ions to form 1D chains, which are further linked into 2D layer through carboxyl groups. In addition, this complex exhibits strong blue emission at room temperature. CCDC: 832874.

Key words: silver(I) coordination polymer; crystal structure; thermal stability; fluorescent property

近年来,由金属银离子与有机磺酸分子建筑块自组装形成的芳香磺酸银配合物备受国内外化学家们的关注^[1-2]。主要是因为:(1)银离子具有较宽范围的配位数(2~8)和丰富的配位多面体构型(线性,

三角形,四面体,三角双锥,八面体,三棱柱,五角双锥,四棱柱),并且根据软硬酸碱理论,银离子与磺酸阴离子间有着良好的配位倾向,能够通过配位键构筑出具有稳定结构的磺酸银配合物^[3-4];(2)磺酸基团

收稿日期:2011-07-08。收修改稿日期:2011-08-29。

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.12511z023, No.2011CJHB006)和黑龙江大学创新团队(No.Hdtd2010-04, yjscx2010-015hlju)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: shangao67@yahoo.com

的3个氧原子可以从不同的方向桥联金属银离子形成不同维数甚至具有微孔结构的配合物^[5]; (3) 目前报道的很多磺酸银配合物具有较好的荧光、选择性吸附以及离子交换等特性^[6-7]。迄今,以单一的氟、氯、溴、碘、硝基、羧基、羟基等基团取代的芳香磺酸分子作为配体构筑的银配合物已有大量报道^[8-10]。相比之下,同时含有两种功能团取代,尤其是羧基和羟基取代的苯磺酸报道很少,仅见两例5-磺基水杨酸配体构筑的银配合物^[11-12]。羟基和羧基的引入不仅能丰富磺酸基团的键合模式,增强其配位能力,同时也可建构出具有新颖拓扑结构的高维聚合物。基于此,我们设计合成了含有三功能团的2-羟基-3-羧基-5-溴苯磺酸,以其为配体与金属银盐反应,自组装合成出一个具有二维层状结构的磺酸银配合物,测定了其晶体结构,并进行了元素分析、红外、热重及荧光表征。

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 N₂ 气氛,升温速率为 10 °C·min⁻¹。粉末衍射图谱在德国 BRUKER D8(Cu K α , λ =0.154 18 nm)粉末 X-射线衍射仪上测定。荧光曲线是在美国 PERKIN ELMER 公司的 LS-55 型荧光光谱仪上测定。

2-羟基-3-羧基-5-溴苯磺酸,碳酸银、乙腈及其它试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

将 0.6 mmol 2-羟基-3-羧基-5-溴苯磺酸和 0.9 mmol 碳酸银溶于 10 mL 乙腈溶液。室温搅拌 10 min 后,转移到 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内,于 110 °C 下晶化 24 h,自然冷却至室温,过滤。滤液放置几天后,柱状无色晶体从溶液中析出。化学式为 C₉H₆NO₆SBrAg₂,元素分析结果实验值(计算值,%):C 19.52(19.59),H 1.01(1.10),N 2.58(2.54)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.21 mm×0.15 mm×0.14 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 Mo K α (λ =0.071 073 nm),于 295 K 温度下收集衍射数据。以 φ - ω 扫描方式在 3.16°≤ θ ≤27.47°范围内共收集 6 285 个衍射数据,其中独立衍射数据 2 892 个(R_{int} =0.093 4), $I>2\sigma(I)$ 的可观测数据是 2 592 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^[13]。

配合物晶体属三斜晶系,空间群 $P\bar{1}$,晶胞参数 a =0.702 71(14) nm, b =0.828 98(17) nm, c =1.233 1(3) nm, α =84.32(3)°, β =73.90(3)°, γ =67.26(3)°, V =0.636 5(2) nm³, Z =2, M_r =551.86, D_c =2.880 g·cm⁻³, μ =6.402 mm⁻¹, $F(000)$ =520。 R =0.056 5, wR =0.142 4, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.069 3P)^2+0.161P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$,GOF=1.051, (Δ_{max})=0.001,最后的残峰为 $\Delta\rho_{max}$ =679 e·nm⁻³ 和 $\Delta\rho_{min}$ =-829 e·nm⁻³。

CCDC:832874。

2 结果与讨论

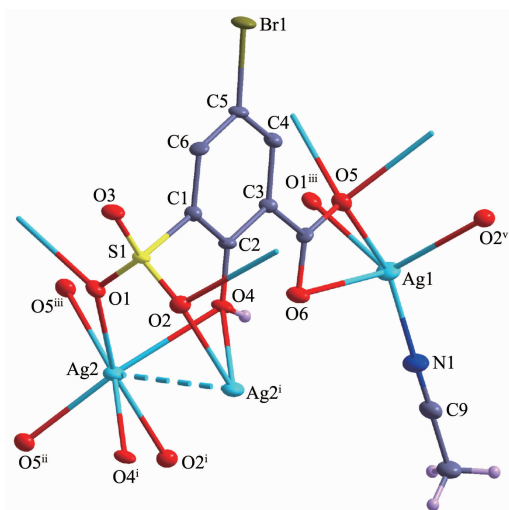
2.1 FTIR 光谱

采用 KBr 压片法测定了标题配合物的红外光谱 (400~4 000 cm⁻¹)。标题配合物在 1 589 和 1 430 cm⁻¹ 处的吸收峰可分别归属为羧基的反对称和对称伸缩振动,表明羧基上的氢原子脱去并且与银离子配位^[14]。磺酸基团的特征反对称 $\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ 和对称 $\nu_s(\text{SO}_3^-)$ 伸缩振动峰分别出现在 1 259, 1 192, 1 134 和 1 048 cm⁻¹。2 295 cm⁻¹ 处出现的吸收峰表明存在乙腈分子。3 452 cm⁻¹ 处的强吸收峰表明该配合物中存在着羟基和氢键。

2.2 晶体结构

标题配合物的分子结构如图 1。从图中可见,标题配合物的结构基元由 2 个 Ag(I) 离子, 1 个 HL²⁻ 双阴离子以及 1 个配位乙腈分子组成。其中 Ag1 离子与来自不同 HL²⁻ 的 2 个磺酸基氧 (O1ⁱⁱⁱ, O2ⁱⁱ)、2 个羧基氧 (O5, O6) 以及乙腈分子中的 N1 配位, 且形成了扭曲的四方锥配位构型。而 Ag2 离子则分别与来自不同 HL²⁻ 的 2 个磺酸基氧 (O1, O2ⁱⁱ)、2 个羟基氧 (O4, O4ⁱ) 及 2 个羧基氧 (O5ⁱⁱ, O5ⁱⁱⁱ) 配位, 且形成了扭曲的八面体配位构型。此外, 2 个相邻的 Ag2 离子之间的距离为 0.326 nm, 略小于银原子间范德华半径之

和 0.344 nm, 表明 Ag2 离子间存在弱的 Ag $\cdots$ Ag 相互作用^[15]。



Symmetry code: ⁱ 1-x, -y, 1-z; ⁱⁱ x+1, y-1, z; ⁱⁱⁱ 1-x, 1-y, 1-z;
^v x, 1-y, 1-z

图 1 Ag(I)的配位环境图

Fig.1 Coordination environment of silver(I) with 30% probability displacement ellipsoids

由图 2 可以看出, 羟基 O4 与羧基 O5 均以 μ_2 模式桥联相邻的 Ag2 离子形成一维“鱼骨”链, 链中相邻的 Ag2 离子间距分别为 0.326 和 0.377 nm。同时, 磺酸基中的氧原子 O1 和 O2 也都以 μ_2 模式将 Ag1 离子连接在“鱼骨”链两侧, 进而形成由多种四边形组成的沿 *a* 方向的一维带状结构, 其中, Ag1 $\cdots$ Ag2 间距离略长, 为 0.384 nm。值得注意的是, 带中的羧基 O5 原子展现出 μ_3 桥模式, 这在羧酸银配合物中是很少见的^[16-17]。此外, 相邻的带间通过羧基的 $\mu_4(\kappa^3\text{O}5, \kappa^1\text{O}6)$ 桥联模式扩展成沿 *ab* 平面的二维有机-无机层状结构(图 2)。

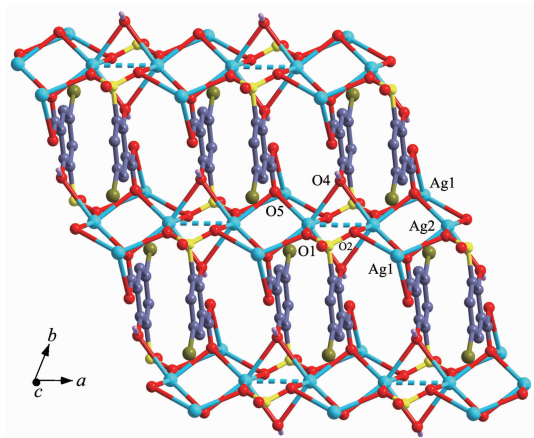


图 2 配合物的二维层状结构

Fig.2 2D layer structure of the title complex

2.3 热稳定性与粉末 XRD 分析

配合物的热失重曲线如图 3 所示。随着温度升高, 配合物表现出明显的 2 次失重。在 231~266 $^{\circ}\text{C}$ 区间配合物失重约 7.47%, 对应于配合物失去乙腈分子(理论值 7.43%)。随后, 配合物经过连续失重, 失去残余有机部分(实验值为 60.82%, 理论值为 60.86%), 最后稳定在 39.18%, 残余物为 Ag(理论值 39.09%)。此外, 为了验证测试所用配合物的纯度, 我们对配合物样品进行了粉末 XRD 表征。如图 4 所示, 粉末 XRD 图谱与单晶结构模拟图谱基本吻合, 表明所得配合物粉体为纯相。

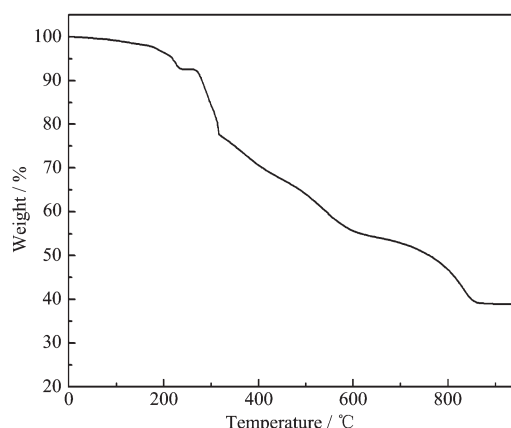


图 3 配合物的 TG 曲线

Fig.3 TG curve of the title complex

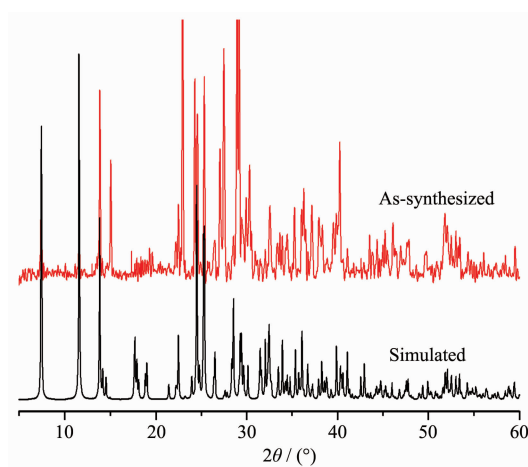


图 4 配合物的粉末 XRD 图

Fig.4 PXRD pattern of the title complex

2.4 荧光光谱分析

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 5)。从图中可看出, 在 244 nm 波长激发下, 配合物在 443 nm 处有较强的蓝光发射峰, 相比配体在 230 nm 激发波长下的荧光发射峰 453 nm, 配合物的荧光发射强度有所增强且蓝移了 10

nm, 可归属为配体内的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[18]。其荧光强度增强, 可能是配体与金属离子配位后有效的增强了配体的刚性, 减少了配体内部电荷转移带来的能量损失。大多数银配合物在低温时具有荧光发射峰, 而该配合物在室温下即表现出较强的荧光发射峰, 这在银配合物中是比较少见的^[19-20]。

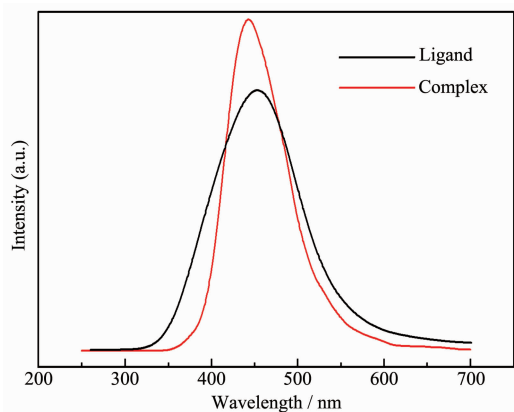


图 5 配体与配合物在室温下的固态荧光光谱

Fig.5 Emission spectra of the ligand and complex in solid state at room temperature

参考文献:

- [1] Deng Z P, Li M S, Gao S, et al. *Organometallics*, **2011**,**30**: 1961-1967
- [2] Lu Z D, Wen L L, Meng Q J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, **7**:268-274
- [3] Deng Z P, Zhu Z B, Gao S. *Dalton Trans.*, **2009**:6552-6561
- [4] Tian L, Zhang Z J, Yu A, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10** (9):3847-3849
- [5] Lei Z X, Zhu Q Y, Zhang X, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**(10): 4385-4387
- [6] Liu Q Y, Yuan D Q, Xu L. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**(9): 1832-1843
- [7] Côté A P, Ferguson M J, Shimizu G K H, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**:287-292
- [8] Côté A P, Shimizu G K H. *Chem. Commun.*, **2001**:251-252
- [9] Côté A P, Shimizu G K H. *Chem. Eur. J.*, **2003**,**9**:5361-5370
- [10] Sun H Y, Huang C H, Xu G X, et al. *Polyhedron.*, **1995**,**14** (7):947-951
- [11] Gao S, Zhu Z B, Ng S W, et al. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2005**,**61**:m282-284
- [12] Ma J F, Yang J, Li S L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**,**5**(2): 807-812
- [13] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [14] SUN Wei-Yin(孙为银). *Coordination Chemistry*(配位化学). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**:50-51
- [15] Bondi A J. *J. Phys.Chem.*, **1964**,**68**:441-451
- [16] Bian S D, Wang Q M. *Chem. Commun.*, **2008**:5586-5588
- [17] Zhang X, Guo G C, Zheng F K, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**:1344-349
- [18] Wu H, Dong X W, Ma J F, et al. *Dalton Trans.*, **2009**:3162-3174
- [19] Sun D F, Cao R, Bi W H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**: 2144-2150
- [20] Wang Y L, Liu Q Y, Xu L. *CrystEngComm*, **2008**,**10**:1667-1673