

反应温度诱导的两个类三明治银配合物的异构

郝洪庆* 李 岚 彭梦侠 李善吉

(嘉应学院化学与环境学院, 梅州 514015)

摘要: 通过固定银离子、2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸(H₂bina)和 1,3-二(4-吡啶基)丙烷(bpp)等原料配比和反应时间,在不同反应温度下分别制备了基于 Ag₂ 簇单元的配合物[[Ag₂(bpp)₂][Ag₂(bina)₂(H₂O)₂]·6H₂O]_n (**1**)和含 Ag₄ 簇的配合物[[Ag₄(bpp)₂(bina)₂(H₂O)₂]·4H₂O]_n (**2**)。结构研究与性质测试对比表明这两个类三明治型配合物不仅晶体学参数、银离子配位环境、柔性配体构象、客体水分子数目发生了变化,而且荧光及热稳定性各异。

关键词: 银配合物; 柔性配体; 类三明治

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)08-1651-05

Reaction Temperature Induced Structural Transformation of Two Sandwich-Like Ag Complexes

HAO Hong-Qing* LI Lan PENG Meng-Xia LI Shan-Ji

(School of Chemistry and Environment, Jiaying University, Meizhou, Guangdong 514015, China)

Abstract: The solution reactions of Ag(I) with 2,2'-biisonicotinic acid (H₂bina) in the presence of 1,3-di(4-pyridyl)propane (bpp) at different temperature generate two sandwich-like complexes, [[Ag₂(bpp)₂][Ag₂(bina)₂(H₂O)₂]·6H₂O]_n (**1**, based on Ag₂ clusters) and [[Ag₄(bpp)₂(bina)₂(H₂O)₂]·4H₂O]_n (**2**, based on Ag₄ clusters). Structural and property studies reveal two sandwich-like complexes have different crystallographic parameters, coordination environment of Ag(I) atoms, the conformations of flexible ligands and the number of solvent molecules, as well as their fluorescence spectrum and thermal stability. CCDC: 886024.

Key words: Ag(I) complex; flexible ligand; sandwich-like

0 引 言

随着有机化学的快速发展以及溶剂热配体反应日渐丰富,用于构建功能配合物的有机配体类型日益丰富。吡啶羧酸类配体集氮杂环和羧基官能团于一体,是构建功能配合物的重要配体之一,可与各类金属离子组装出结构新颖、功能多样的配合物基功能材料^[1-4]。另一方面,一些柔性桥联配体以其单键旋转、键角及二面角等变化在组装成配合物时不仅可能呈现出多种有趣的构象,且此柔性特点也利于其实现配位点的位置调整,搭建出结构有趣、

性能独特的功能配合物。因此,开展由吡啶羧酸类配体、柔性桥联配体与金属离子组装的三元配合物研究倍受配位化学工作者的青睐^[5-6]。如 Ciani 等报道了由失去客体溶剂分子导致的柔性配体配合物的结构转变^[7];Kitagawa 等报道了客体诱导的微孔配位聚合物的系列转变,均是由柔性有机配体的构象转变所致^[8];此外,我们曾报道了在 Ag(I)-bpp-RCO₂ 体系中出现的三明治配合物的结构转变(其中 bpp 指 1,3-二(4-吡啶基)丙烷)^[9-10],以及由溶剂热配体反应分离出的 1a,4a-二羟基-1e,2e,4e,5e-四(4-吡啶)环己烷配体合成的具有“呼吸效应”及磁慢弛豫

收稿日期:2012-02-16。收修改稿日期:2012-05-29。

国家自然科学基金(No.21101077)和广东自然科学基金(No.S2011040001705)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hqhao@126.com

特征的磁孔双功能配合物^[11]。值得注意的是,在制备上述基于柔性配体的配合物时,反应温度、介质的 pH 值、溶剂、反应配比、反应时间、阴离子类型等因素的不同,都可能造成最终产物结构及性质的差异。如 Forster 等通过研究表明较高的 pH 值会引起钴-丁二酸的二维结构向三维结构过渡^[12-13];此外,Stock 等采用组合法系统研究了 pH 值、温度等对锌-磷酸体系的影响^[14-15]。

本研究中,我们利用 Ag(I)和 2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸(H₂bina)的配位自组装及柔性配体 bpp 的桥联作用,在固定原料配比、反应时间的前提下,分别在常温和水浴条件下制备了两个异构的类三明治配合物,结构研究与性质测试研究表明它们不仅晶体学参数、银离子的配位环境、柔性配体构象、客体水分子数目不同,而且荧光及热稳定性各异。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验所需的试剂均为 AR 级,使用前未经特殊处理。相关测试装置包括尼克莱 AVATAR 型红外光谱仪,Flash EA 1110 型元素分析仪,岛津 DTG-60 热重差热联用分析仪,Bruker Apex CCD 衍射仪及 PerkinElmer LS55 荧光光度计。

1.2 合成方法

将 0.115 g Ag₂O(0.5 mmol)悬浮在 15 mL 蒸馏水中,边搅拌边滴加氨水至溶液澄清后,再加入 0.122 g H₂bina(0.5 mmol)和 0.099 g bpp(0.5 mmol),继续搅拌 30 min。将所得溶液过滤,膜封,避光静置,约 1 周得条状无色透明晶体 **1**,产率约为 65%。

称取 0.115 g Ag₂O(0.5 mmol),加入 30 mL 蒸馏水,滴加氨水至溶液澄清,然后加入 0.122 g H₂bina(0.5 mmol)和 0.099 g bpp(0.5 mmol),在 80 °C 水浴中搅拌 30 min 后,将所得溶液过滤,膜封,避光静置,约一周得块状浅黄色晶体 **2**,产率约为 40%。

1.3 单晶结构的测定

将大小合适的配合物单晶粘在玻璃纤维上,进行 X-射线单晶衍射。在 298 K 下,用 Bruker Smart Apex CCD 衍射仪,以石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)为辐射源和 φ - ω 扫描方式,收集衍射点。强度数据经 SAINTPLUS 程序进行还原校正^[17],SADABS 程序半经验吸收校正^[18]。利用 SHELXS-97 程序包解得初结构后,用全矩阵最小二乘法修正,差值 Fourier 合成法得到最后结构^[19]。所

有非氢原子均做各向异性精修,氢原子位置由理论计算确定。

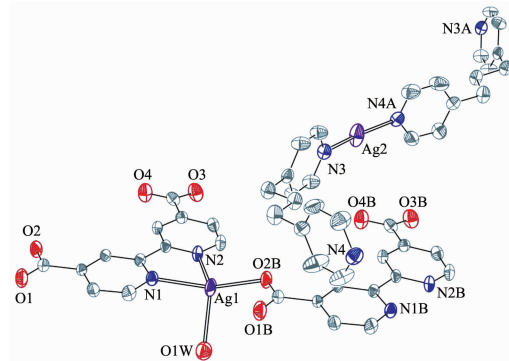
CCDC:886024。

2 结果与讨论

2.1 元素分析、红外及晶体结构

配合物 **1** 的元素分析结果:C,41.36(41.23);H,3.73 (3.88);N,7.80 (7.69)% (括号内数据为按 C₅₀H₅₆N₈O₁₆Ag₄, $M_r=1\ 456.50$ 计算的理论值)。**1** 的红外光谱(KBr,4 000~400 cm⁻¹):3 372s,3 092w,2 843w,2 561w,1 906m,1 606s,1 545m,1 381m,1 258m,1 066w,1 025m。

单晶衍射数据分析显示配合物 **1** 为正交晶系,*Pccn* 空间群,晶胞参数为 $a=2.510\ 4\ (3)\ \text{nm}$, $b=0.933\ 8(1)\ \text{nm}$, $c=2.325\ 3(2)\ \text{nm}$, $V=5.450\ 9(10)\ \text{nm}^3$ 。它是由二维[Ag₂(bpp)₂]_n²ⁿ⁺阳离子层、[Ag₂(bina)₂(H₂O)₂]_n²ⁿ⁻夹心及客体水分子组成的类三明治型配合物。在配合物 **1** 的每个不对称单元中含有 2 个 Ag(I)离子、1 个 bina²⁻阴离子、1 个 bpp 分子及 1 个配位水分子(图 1)。Ag₂ 处于直线型配位环境中,bpp 将其桥联成[Ag(bpp)]_nⁿ⁺链($d(\text{Ag2-N3})=0.215\ 2(5)\ \text{nm}$; $d(\text{Ag2-N4A})=0.214\ 1(6)\ \text{nm}$),相邻的[Ag(bpp)]_nⁿ⁺链沿 *c* 轴平行排列,通过 Ag $\cdots$ Ag 相互作用($d(\text{Ag2}\cdots\text{Ag2})=0.297\ 8(1)\ \text{nm}$)组装成具有(6,3)拓扑的[Ag₂(bpp)₂]_n²ⁿ⁺阳离子层(图 2);Ag₁ 处于畸变四面体的配位环境中,与 bina²⁻配体上的 2 个氮原子,另一个 bina²⁻上的 1 个羧基氧原子及 1 个水分子配位($d(\text{Ag1-N1})=0.230\ 7(5)\ \text{nm}$; $d(\text{Ag1-N2})=0.237\ 9(5)\ \text{nm}$; $d(\text{Ag1-O2B})=0.221\ 9(4)\ \text{nm}$; $d(\text{Ag1-O1w})=0.249\ 9(5)\ \text{nm}$),其中 Ag₁ 和 bina²⁻离子组成的[Ag(bina)]-的配位单元共面,



Symmetry codes: A: $1/2+x, -y, 1/2-z$; B: $+x, y-1, z$

图 1 配合物 **1** 中 Ag(I)的配位环境

Fig.1 Coordination environments of Ag(I) atoms with 30% probability displacement ellipsoids in **1**

与 O1w 不共面,相邻且相互平行的 $[\text{Ag}(\text{bina})(\text{H}_2\text{O})]_n^{2+}$ 二维层通过 O1w $\cdots$ O4 之间的氢键 ($d(\text{O1w}\cdots\text{O4})=0.274\ 5\ \text{nm}$)及 π - π 堆积(平面距离约 0.32 nm)等超分子作用组成了三明治的夹心部分(图 3);上述具有 (6,3)拓扑的 $[\text{Ag}_2(\text{bpp})_2]_n^{2+}$ 阳离子层与通过氢键及 π - π 堆积作用组装而成的 $[\text{Ag}_2(\text{bina})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n^{2+}$ 夹心最终形成如图 4 所示的类三明治网络。

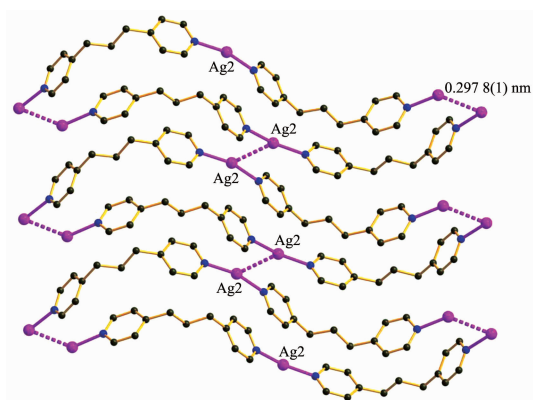


图 2 配合物 1 中的 $[\text{Ag}_2(\text{bpp})_2]_n^{2+}$ 夹层
Fig.2 View of the $[\text{Ag}_2(\text{bpp})_2]_n^{2+}$ slices in 1

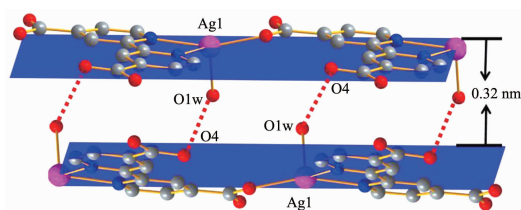


图 3 配合物 1 夹心间的氢键及 π - π 堆积作用
Fig.3 Hydrogen and π - π interactions between the fillings in 1

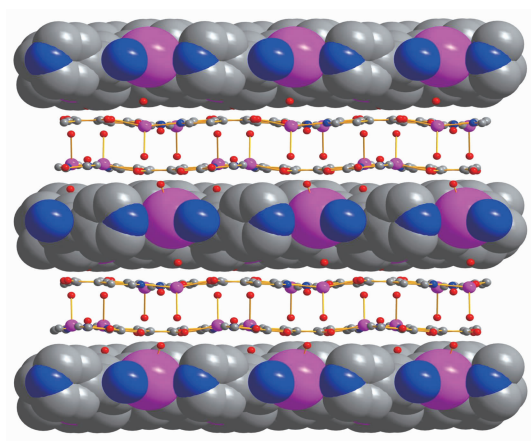
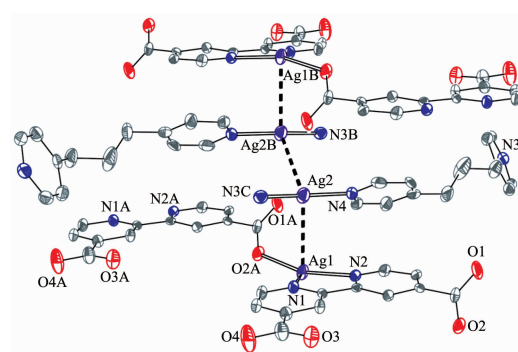


图 4 配合物 1 的类三明治网络
Fig.4 View of the sandwich-like network of 1

固定原料及其配比、反应时间,通过水浴加热可得到含 Ag_4 簇的配合物 2 (图 5, 为清晰起见,与 Ag_2 和 Ag2B 相连的 bpp 分子只画出了 N3C 和

N3D)。 $\mathbf{2}$ 为单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群^[16], 晶胞参数为 $a=1.061\ 0(1)\ \text{nm}$, $b=0.943\ 8(1)\ \text{nm}$, $c=2.567\ 5(3)\ \text{nm}$, $\beta=95.918(2)^\circ$, $V=2.557\ 3(6)\ \text{nm}^3$ 。虽然常温产物配合物 1 和水浴加热产物 2 同属类三明治配合物,但其银离子的配位环境、客体水分子数目及柔性配体构象等均发生了明显改变(图 6)。配合物 2 基于 $\text{Ag1}\cdots\text{Ag2}\cdots\text{Ag2B}\cdots\text{Ag1B}$ 四核簇单元,其夹层与夹心存在 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 作用($d(\text{Ag1}\cdots\text{Ag2})=0.308\ 3\ \text{nm}$, $d(\text{Ag2}\cdots\text{Ag2B})=0.316\ 3\ \text{nm}$);而配合物 1 中的夹心与夹心间存在明显的氢键及 π - π 堆积作用,夹层与夹心间无明显金属 $\cdots$ 金属相互作用。



Symmetry codes: A: $x, y-1, z$; B: $1-x, 1-y, -z$; C: $-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$; D: $3/2-x, y-1/2, 1/2-z$

图 5 配合物 2 中 Ag(I) 的配位环境

Fig.5 Coordination environments of Ag(I) with 30% probability displacement ellipsoids in 2

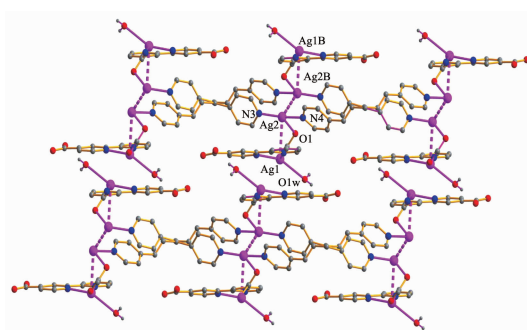


图 6 配合物 2 中四核银簇的配位环境

Fig.6 Environments of the tetranuclear clusters in 2

在 2 个类三明治配合物的夹心部分具有不同的配位环境, Ag(I) 均处于畸变四面体的配位环境中, 配合物 1 的夹心部分的 Ag-O 键和 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 相互作用都比配合物 2 强。配合物 1 中 Ag1 的配位键键长分别为 $d(\text{Ag1-N1})=0.230\ 7(5)\ \text{nm}$, $d(\text{Ag1-N2})=0.237\ 9(5)\ \text{nm}$, $d(\text{Ag1-O2II})=0.221\ 9(4)\ \text{nm}$, $d(\text{Ag1-O1W})=0.249\ 9(5)\ \text{nm}$; 配合物 2 中 Ag1 的配位键键长分别为 $d(\text{Ag1-N1})=0.237\ 5(5)\ \text{nm}$, $d(\text{Ag1-N2})=0.235\ 0(4)$

nm, $d(\text{Ag1-O2A})=0.222\ 3(4)\ \text{nm}$ 。

值得注意的是,在常温产物 **1** 与水浴产物 **2** 中,柔性配体 bpp 和 bina²⁻ 的构象均发生了明显变化,配合物 **2** 中 bpp 两端的氮原子距离为 0.966 2 nm, 2 个吡啶环所在平面的二面角为 72.480°, 而配合物 **1** 中 bpp 两端的氮原子距离为 0.950 9 nm, 2 个吡啶环所在平面的二面角为 82.202°。2 中配阴离子 bina²⁻ 参与配位的羧基与 2,2'-联吡啶环不共面; 而配合物 **1** 中 bina²⁻ 配体上的所有原子几乎完全共面(图 7)。

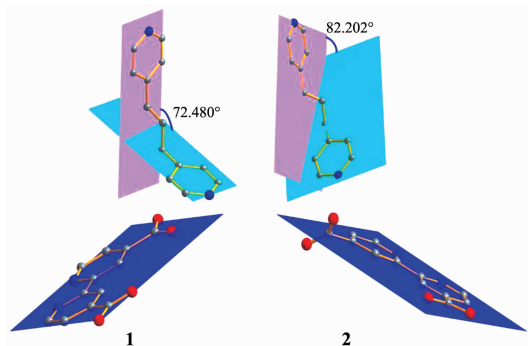


图 7 配合物 **1** 和 **2** 中 bpp 和 bina²⁻ 配体的构象
Fig.7 The conformations of bpp and bina²⁻ ligands in **1** and **2**

2.2 荧光与热稳定性分析

配合物 **1** 在 290 nm 紫外光的激发下,可以发射出波长分别为 405 和 469 nm 的荧光(图 8),与配合物 **2**^[16] 的荧光有所不同。

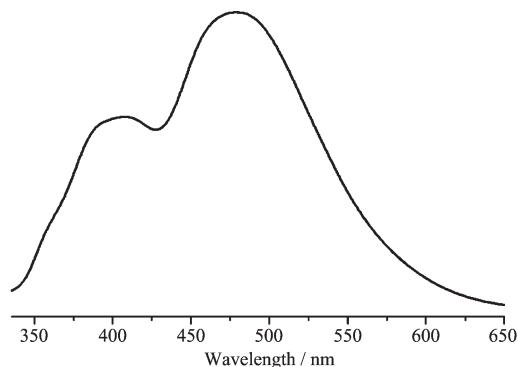


图 8 配合物 **1** 的荧光发射谱
Fig.8 Fluorescence emission of **1**

此外,热重分析显示配合物 **1** 和 **2** 的第一个失重台阶都出现在 100 °C 以下,对应客体水分子的失去。每摩尔配合物 **1** 在 75 °C 时失去 6 mol 客体水分子,失重为 7.18%(理论失重 7.42%);每摩尔配合物 **2** 在 60 °C 失去其 4 mol 客体水分子,失重为 5.15%(理论失重 5.07%),配合物 **1** 的框架在 145 °C 开始分

解,配合物 **2** 的分解温度为 165 °C(图 9)。

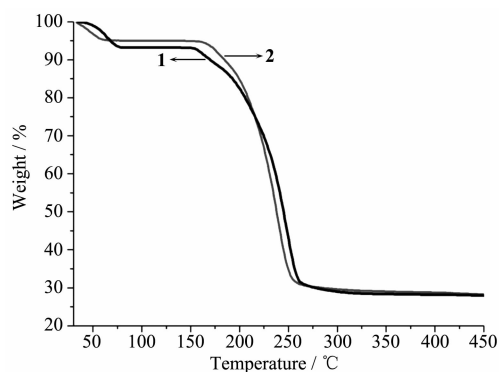


图 9 配合物 **1** 和 **2** 的 TG 曲线
Fig.9 TG curves for **1** and **2**

3 结论

通过固定银离子、2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸和 1,3-二(4-吡啶基)丙烷的原料配比和反应时间,在不同反应温度下合成了 2 个类三明治银配合物,结构研究表明这 2 个类三明治型配合物的晶体学参数、银离子配位环境、柔性配体构象、客体水分子数目均有所不同,性质研究发现结构差异也导致了其荧光及热稳定性的变化。

参考文献:

- [1] YOU Xiao-Zeng(游效曾), MENG Qing-Jin(孟庆金), HAN Wan-Shu(韩万书). *Progress of Coordination Chemistry* (配位化学进展). Beijing: Higher Education Press, **2000**.
- [2] Liang Y C, Cao R, Hong M C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**:3304-3307
- [3] Bu X H, Tong M L, Kitagawa S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:192-195
- [4] Zhang S M, Hu T L, Li J R, et al. *CrystEngComm*, **2008**, **10**: 1595-1604
- [5] FANG Xiang-Qian(方向倩), ZHU Zhi-Biao(朱志彪), DENG Zhao-Peng(邓兆鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(2): 275-278
- [6] XIE Bin(谢斌), XIANG Yang-Guang(相阳光), LAI Chuan(赖川), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(5):886-890
- [7] Carlucci L, Ciani G, Moret M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**:1506-1510
- [8] Maji T K, Mostafa G, Matsuda R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:17152-147153
- [9] Hao H Q, Liu W T, Tan W, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, **9**:457-465

- [10]Hao H Q, Peng M, Li L, et al. *Inorg. Chem. Comm.*, **2012**, **20**:263-265
- [11]Hao H Q, Lin Z, Hu S, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**:2225-2231
- [12]Forster P M, Burballk A R, Livage C, et al. *Chem. Comm.*, **2004**:368-369
- [13]Forster P M, Stock N, Cheetham A K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:7608-7611
- [14]Stock N, Bein T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:749-752
- [15]Bauer S, Stock N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,**46**:6857-6860
- [16]Wang C J, Wang Y Y, Wang H, et al. *Inorg. Chem. Comm.*, **2008**,**11**:843-846
- [17]Bruker. *SAINT and SMART*. Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, 2001.
- [18]Sheldrick G M. *SADABS*. University of Göttingen, Germany, **1996**.
- [19]Sheldrick G M. *SHELXS97 and SHELXL97*. University of Göttingen, Germany, **1997**.