

# 一维链状锌配位聚合物 $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成、晶体结构和性能研究

储召华<sup>1</sup> 解庆范<sup>\*2</sup> 陈延民<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 韩山师范学院化学系, 潮州 521041)

(<sup>2</sup> 泉州师范学院化学与生命科学学院, 泉州 362000)

**摘要:** 合成了一种锌配位聚合物 $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**), 其中,  $\text{H}_2\text{L}$ =1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸并利用元素分析、红外、紫外、荧光、热重和 X-射线单晶衍射分析进行了表征。标题配合物属正交晶系,  $Pnma$  空间群,  $a=1.698\ 90(12)\ \text{nm}$ ,  $b=0.661\ 88(11)\ \text{nm}$ ,  $c=2.480\ 40(14)\ \text{nm}$ ,  $V=2.789\ 1(5)\ \text{nm}^3$ ,  $Z=4$ ,  $M_r=634.92$ ,  $D_c=1.512\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $R=0.058\ 6$ ,  $wR=0.121\ 4$ 。标题配合物呈现一维链状结构, 链内  $\text{L}^{2-}$  和 phen 配体之间存在  $\pi$ - $\pi$  堆积作用, 链与链之间通过氢键扩展为二维超分子网络。

**关键词:** 锌配位聚合物; 晶体结构; H 酸单钠盐; 荧光; 热稳定性

中图分类号: O614.24<sup>†1</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)09-1893-04

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.222

## Synthesis, Crystal Structures and Properties of 1D Zinc(II) Coordination Polymer $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$

CHU Zhao-Hua<sup>1</sup> XIE Qing-Fan<sup>\*2</sup> CHEN Yan-Min<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemistry, Hanshan Normal University, Chaozhou, Guangdong 521041, China)

(<sup>2</sup>College of Chemistry and Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China)

**Abstract:** A zinc polymer  $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})(\text{phen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**,  $\text{H}_2\text{L}$ =1-hydroxy-8-amino-naphthalene-3,6-disulfonic acid, phen=1,10-phenanthroline) has been synthesized and structurally characterized by elemental analysis, IR, UV, PL, TG and single crystal X-ray diffraction. The title complex crystallized in orthorhombic with space group  $Pnma$ ,  $a=1.698\ 90(12)\ \text{nm}$ ,  $b=0.661\ 88(11)\ \text{nm}$ ,  $c=2.480\ 40(14)\ \text{nm}$ ,  $V=2.789\ 1(5)\ \text{nm}^3$ ,  $Z=4$ ,  $M_r=634.92$ ,  $D_c=1.512\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , the final  $R=0.058\ 6$ ,  $wR=0.121\ 4$  for 1 994 observed reflections ( $I>2\sigma(I)$ ). In **1**,  $\text{L}^{2-}$  ligands bridge the six-coordinated zinc(II) ions forming 1D chains, which are further connected by intermolecular hydrogen-bonding interactions, generating a 2D supramolecular network. Moreover, aromatic  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between phenyl rings of  $\text{L}^{2-}$  dianion and phenanthrolines were detected. CCDC: 900913.

**Key words:** zinc(II) coordination polymer; crystal structure; H-acid monosodium salt; fluorescence; thermostability

配位聚合物在光、电、磁性、催化和吸附以及生物模拟等方面有着广泛的潜在应用前景<sup>[1-2]</sup>。它的结构和性质在很大程度上取决于各组分间通过配位键、氢键和  $\pi$ - $\pi$  堆积等弱作用力的相互识别和组装

方式<sup>[3]</sup>。以金属离子或金属簇为“节点 node”, 以有机配体为“构件 spacer”, 利用有机配体多变的对称性和金属离子不同的配位几何构型, 可以组装形成一维、二维或三维金属-有机骨架结构。作为“构件”配

收稿日期: 2012-10-24。收修改稿日期: 2013-03-11。

广东省科技厅科技项目(No.2011B090400521)和福建省科技厅科技项目(No.2008F5053)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: xqf360@sohu.com

体应用的最多是各类羧酸和膦酸及其衍生物,而过去有机磺酸的配位化学研究得比较少。这是因为磺酸的配位能力弱,曾被认为是“乏味的配位 poor ligand”<sup>[4-5]</sup>。但是,最近几年有机磺酸配合物的研究迅速成为新的研究热点<sup>[6-14]</sup>,原因是:①与羧基相比磺酸基具有更灵活的配位方式,桥联倾向更大;②磺酸基的配位能力具有可控性和可修饰性,例如,引入氮杂等中性的有机配体与金属配位,有助于增强磺酸基的配位能力;③磺酸基形成氢键的能力较强,且可以同时接受 3 个氢键的给体,有助于形成超分子网络。我们以  $\text{Zn}^{2+}$  为中心,1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸根为“构件”,以 phen 为辅助配体,得到一维配位聚合物  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})(\text{phen})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。在此报道该化合物的合成、晶体结构、荧光性质及其热稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

美国 Nicolet avatar 360 型 FT-IR 红外光谱仪;德国 Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪;德国塞驰 STA 409 PC 型综合热分析仪;德国 Elmentar Vario EL 元素分析仪;美国 Varian CARY/Eclipse 型荧光分光光度计。1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸单钠盐(简称 H 酸单钠盐)、邻菲罗啉、醋酸锌、无水乙醇等均市售分析纯试剂。

### 1.2 配合物的合成

先将 1 mmol H 酸单钠盐(NaHL)与 1 mmol 醋酸锌溶于 20 mL 水/乙醇混合溶液(体积比 1:1),搅拌 0.5 h。然后加入 10 mL 含 1 mmol 邻菲罗啉(Phen)的乙醇溶液,通入氮气 10 min,以避免 H 酸单钠盐的氨基被空气氧化,之后在 60~70 °C 下回馏 1 h。冷却至室温,过滤,滤液于室温下避光静置,3 周

后析出紫黑色柱状单晶。化学式为  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Zn}$ ,元素分析结果(计算值,%):C 41.58 (41.61),H 3.69 (3.65),N 6.67(6.62)。

### 1.3 晶体结构测定

选取 0.22 mm×0.24 mm×0.28 mm 的晶体置于 Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的  $\text{Mo K}\alpha$  射线( $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$ )于 291(2) K 下在  $1.4^\circ<\theta<26.0^\circ$  范围内以  $\varphi\sim\omega$  扫描方式于收集 14 875 个衍射点,其中独立衍射点 2 985 个( $R_{\text{int}}=0.079$ ), $I>2\sigma(I)$  的可观察点 1 994 个。全部强度数据均经  $L_p$  因子校正,并进行了经验吸收校正,晶体结构由直接法解出,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,所有解析和精修均采用 SHELXTL<sup>[15]</sup>程序完成。配合物晶体属正交晶系,空间群  $Pnma$ ,晶胞参数  $a=1.698\ 90(12)\ \text{nm}$ , $b=0.661\ 88(11)\ \text{nm}$ , $c=2.480\ 40(14)\ \text{nm}$ , $V=2.789\ 1(5)\ \text{nm}^3$ , $Z=4$ , $M_r=634.92$ , $D_c=1.512\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , $\mu=1.091\ \text{mm}^{-1}$ , $F(000)=4\ 648$ , $R=0.058\ 6$ , $wR=0.121\ 4$ 。最后残峰为  $\Delta\rho_{\text{min}}=-420\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$  和  $\Delta\rho_{\text{max}}=600\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的主要键长和键角列于表 1。

CCDC:900913。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱特征

以 KBr 压片,400~4 000  $\text{cm}^{-1}$  范围测定了配体和配合物的红外光谱。3 500~3 100  $\text{cm}^{-1}$  强而宽的吸收峰系结晶水和酚羟基的  $\nu_{\text{OH}}$  及氨基的  $\nu_{\text{NH}}$  共同产生的。1 371~1 374  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰则归属于  $\delta(\text{OH})$ 。配合物的 IR 光谱中磺酸基的反对称伸缩振动  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$ (1 230、1 163  $\text{cm}^{-1}$ ) 和对称伸缩振动  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$ (1 038  $\text{cm}^{-1}$ ) 与 H 酸单钠盐的  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$ (1 219、1 164 和 1 145  $\text{cm}^{-1}$ ) 和对称伸缩振动  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$ (1 045

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of the complex

|                  |            |                    |            |                     |            |
|------------------|------------|--------------------|------------|---------------------|------------|
| Zn(1)-O(1)       | 0.215 7(3) | Zn(1)-N(1)         | 0.207 4(5) | Zn(1)-O(1A)#1       | 0.215 7(3) |
| Zn(1)-O(1W)      | 0.204 5(4) | Zn(1)-N(2)         | 0.209 7(5) | Zn(1)-O(2W)         | 0.208 0(4) |
| O(1)-Zn(1)-O(1W) | 92.89(8)   | O(1)-Zn(1)-O(2W)   | 82.03(7)   | O(1)-Zn(1)-N(1)     | 88.43(8)   |
| O(1)-Zn(1)-N(2)  | 97.69(7)   | O(1)-Zn(1)-O(1A)#1 | 163.40(11) | O(1W)-Zn(1)-O(2W)   | 94.33(15)  |
| O(1W)-Zn(1)-N(1) | 170.52(17) | O(1W)-Zn(1)-N(2)   | 91.56(17)  | O(1A)#1-Zn(1)-O(1W) | 92.89(8)   |
| O(2W)-Zn(1)-N(1) | 95.15(18)  | O(2W)-Zn(1)-N(1)   | 174.11(18) | O(1A)#1-Zn(1)-O(2W) | 82.03(7)   |
| N(1)-Zn(1)-N(2)  | 79.0(2)    | O(1A)#1-Zn(1)-N(1) | 88.43(8)   | O(1A)#1-Zn(1)-N(2)  | 97.69(7)   |

Symmetry code: #1:  $x, 1.5-y, z$ .

表2 配合物的氢键键长和键角

Table 2 Hydrogen bond lengths and angles for title complex

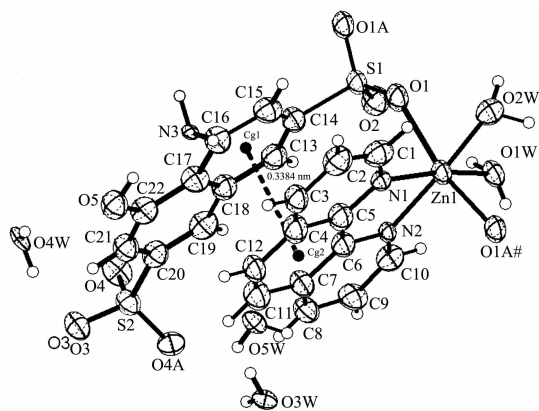
| D-H...A              | <i>d</i> (D-H) / nm | <i>d</i> (H...A) / nm | <i>d</i> (D...A) / nm | ∠(DHA) / (°) |
|----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|
| N(3)-H(3X)···O(3)#2  | 0.089 0             | 0.225 0               | 0.264 2(5)            | 106.00       |
| O(5)-H(5X)···N(3)    | 0.096 0             | 0.173 0               | 0.257 9(6)            | 145.00       |
| O(4W)-H(4B)#3···O(4) | 0.084 9             | 0.187 8               | 0.272 4(5)            | 174.40       |
| O(5W)-H(5A)#4···O(4) | 0.08 51             | 0.223 1               | 0.281 1(5)            | 125.47       |

Symmetry code: #2:  $-1/2+x, 5/2-y, 3/2-z$ ; #3:  $1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$ ; #4:  $1/2-x, 3/2+y, 1/2+z$ .

$\text{cm}^{-1}$ ) 相比都发生了不同程度的位移。851 和 725  $\text{cm}^{-1}$  处出现的一对强吸收归属于邻菲罗啉的面外弯曲振动。

## 2.2 晶体结构

标题配合物的分子结构如图1所示。配合物的结构基元由1个  $\text{Zn}(\text{II})$  离子、1个负二价  $\text{L}^{2-}$  阴离子、1个 Phen 分子和2个配位水分子以及3个结晶水分子组成。每个  $\text{Zn}(\text{II})$  离子分别与邻菲罗啉的2个 N 原子 (N(1) 和 N(2))、2个配位水分子的 O 原子 (O(1W) 和 O(2W)) 和来自不同  $\text{HL}^{2-}$  的磺酸基的 O(1) 和 O(1A)<sup>#1</sup> 配位, 形成畸变的八面体配位构型, 键角为  $82.03(7)\sim 174.11(18)^\circ$ , N(1)、N(2)、O(1W) 和 O(2W) 处于赤道平面, 键长  $0.204\ 5(4)\sim 0.209\ 7(5)\ \text{nm}$ , O(1) 和 O(1A)<sup>#1</sup> 处于轴向位置, 键长  $0.215\ 7(3)\ \text{nm}$ 。配合物借助 O(1) 和 O(1A)<sup>#1</sup> 的桥联作用沿 *b* 轴方向形成一维链状结构(图2), 链中  $\text{L}^{2-}$  的萘环与邻菲罗啉芳环间存在较强的  $\pi\text{-}\pi$  堆积作用, 萘环与邻菲罗啉芳环的平面完全平行, 质心间距  $\text{Cg}_1\text{-Cg}_2$  为  $0.338\ 4\ \text{nm}$ , 垂直距离  $0.330\ 5\ \text{nm}$ 。这种  $\pi\text{-}\pi$  堆积作用增强了配合物的稳定性, 使得 Zn-O 键长明显小于不存在  $\pi\text{-}\pi$  堆积作用的 1,5-萘二磺酸锌配合物<sup>[12]</sup>

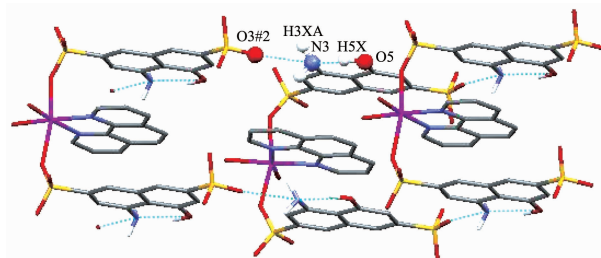


Symmetry code:  $x, 1.5-y, z$

图1 配合物的结构基元(椭球率为 30%)

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

$[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2)(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sub>n</sub> 中 Zn-O 的键长。相邻的链之间通过未配位的磺酸基的氧与氨基间的氢键  $\text{O}(3)^{\#2}\cdots\text{N}(3)$  ( $0.264\ 2(5)\ \text{nm}$ ) 进一步扩展为平行于 *ab* 面的二维层状超分子。另外, 氨基与酚羟基之间则形成分子内氢键, 结晶水则填充于二维层间, 且 O(4W) 和 O(5W) 分别与未配位的磺酸基的 O(4) 形成分子间氢键 ( $\text{O}\cdots\text{O}$  间距  $0.272\ 4\sim 0.281\ 1\ \text{nm}$ ), 这些丰富的氢键均有助于增加配合物的稳定性。



Free water molecules are omitted for clarity; #2:  $-1/2+x, 5/2-y, 3/2-z$

图2 配合物的二维氢键层结构

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

## 2.3 紫外与荧光光谱

以 DMF 为溶剂测定了标题配合物溶液的紫外光谱, 结果显示在 338 nm 和 390 nm 有 2 个吸收峰, 分别归属配体的  $\pi\rightarrow\pi^*$  电子跃迁和配体到金属的 LMCT 荷移跃迁。利用美国瓦里安 CARY/Eclipse 型荧光分光光度计测定了配体 NaHL 及其锌配合物的荧光性质(图3)。结果显示 NaHL 及其锌

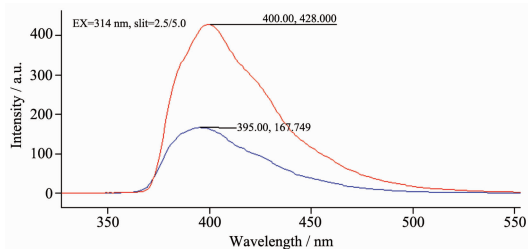


图3 配体 NaHL 及其标题配合物的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of NaHL and title complex

配合物都有荧光性,在波长为 314 nm 的光激发下,配体 NaHL 和配合物分别在 395 nm 和 400 nm 处出现最大发射峰,最大发射峰的位置相差不大,只是荧光强度大大增加了,因此配合物的荧光产生机理可能为金属锌离子微扰的配体 NaHL 发光。

## 2.4 热重分析

在  $N_2$  气氛的保护下,升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,测定了标题配合物的 TG 图(图 4)。室温至 187  $^\circ\text{C}$  脱除 3 个结晶水和 2 个配位水,失重 15.8%(理论值 15.3%)。355  $^\circ\text{C}$  开始有机骨架分解、矿化,800  $^\circ\text{C}$  之后逐渐趋于恒重,说明配合物具有较好的热稳定性。

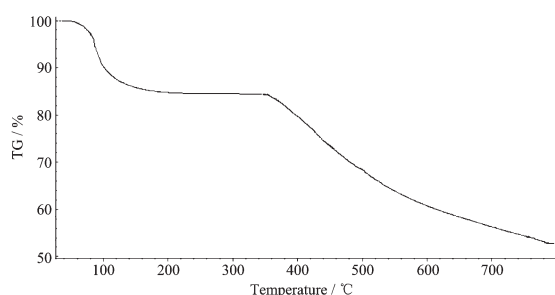


图 4 配合物的热重分析图

Fig.4 TG curve of the title complex

## 参考文献:

- [1] Braga D, Grepionif F, Desiraju G R. *Chem. Rev.*, **1998**,**94** (4):1375-1406
- [2] Kepert C J, Hesk D, Beer P D, et al. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**,**37**(22):3158-3160
- [3] QIAN Xiong-Bin(钱雄兵), SUN Wei-Wei(孙炜伟), ZHANG Jian-Yong(张健勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**:171-175
- [4] Shimizu G K H, Enright G D, Ratcliffe C I, et al. *Chem. Commun.*, **1999**,**35**(16):1485-1486
- [5] Ctè A P, Shimizu G K H. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**,**245**:49-64
- [6] Deacon G B, Harika R, Junk P C, et al. *New J. Chem.*, **2007**,**31**:634-645
- [7] Deng Z P, Zhu Z B, Gao S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2009**,**38**:1290-1292
- [8] Fang S M, Ma S T, Guo L Q, et al. *J. Chinese Rare Earth Society*, **2010**,**28**:154-158
- [9] XIE Qing-Fan(解庆范), HUANG Miao-Ling(黄妙龄), CHEN Yan-Min(陈延民). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**:249-255
- [10] XIE Qing-Fan(解庆范), CHEN Yan-Min(陈延民), HUANG Miao-Ling(黄妙龄). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**:263-268
- [11] FANG Xiang-Qian(方向倩), CHEN Peng-Gang(陈鹏刚), ZHU Zhi-Biao(朱志彪), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**:1733-1737
- [12] QIAN Bao-Hua(钱保华), MA Wei-Xing(马卫兴), LU Lu-De(陆路德), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(3):610-616
- [13] Cai J, Chen C H, Liao C Z, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:1137-1142
- [14] SONG Yu-Mei(宋玉梅), PANG Jie(庞洁). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**:1433-1434
- [15] Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Gottingen, Germany, **1997**.