

金属离子导向自组装的磺酰化对氨基苯甲酸配合物的合成与表征

黄妙龄* 翁文婷 陈 强

(泉州师范学院化学与生命科学学院, 化工轻工清洁生产技术协同中心, 泉州 362000)

摘要: 用普通溶液法合成了 4 个配合物: $[\text{Cu}(\text{Ts-}p\text{-aba})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**)、 $[\text{Zn}(\text{Ts-}p\text{-aba})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**)、 $[\text{Pb}(\text{Ts-}p\text{-aba})_2(\text{phen})]_2$ (**3**) 和 $[\text{Pb}(\text{Ts-}p\text{-aba})(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{DMF})]_n$ (**4**) ($\text{Ts-}p\text{-aba} = N$ -对甲苯磺酰对氨基苯甲酸, $\text{phen} =$ 菲咯啉, $\text{DMF} = N,N$ -二甲基甲酰胺)。X-射线单晶衍射结果表明: 配合物 **1** 和 **2** 均为三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。配合物 **1** 的中心铜离子处于变形的八面体配位环境, 并通过配体 N -对甲苯磺酰对氨基苯甲酸扩展为一维直线链结构; 配合物 **2** 是个单核分子, 锌离子的配位多面体为四角锥体。配合物 **3** 和 **4** 均为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。配合物 **3** 由配体 N -对甲苯磺酰对氨基苯甲酸桥联成二聚体, 铅离子处于变形的八面体配位环境; 配合物 **4** 是具有一维链状结构的配位聚合物, 铅离子处于变形的一面心八面体配位环境。另外, 对 4 个配合物的热稳定性、电化学性能和荧光性质也进行了研究。

关键词: 过渡金属配合物; N -对甲苯磺酰对氨基苯甲酸; 菲咯啉; 晶体结构; 电化学性质; 荧光

中图分类号: O614.121; O614.24⁺1; O614.43⁺3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)09-2032-11

DOI: 10.11862/CJIC.2014.292

Synthesis and Characterization of Metal-Directed Assembly of Complexes with N - p -Tolylsulfonyl- p -Aminobenzoic Acid

HUANG Miao-Ling* WENG Wen-Ting CHEN Qiang

(College of Chemistry and Life Sciences, Quanzhou Normal University, Center of Cooperative Innovation for Cleaner Production Technology of Chemical and Light Industry, Quanzhou, Fujian 362000, China)

Abstract: Four complexes, $[\text{Cu}(\text{Ts-}p\text{-aba})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**), $[\text{Zn}(\text{Ts-}p\text{-aba})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Pb}(\text{Ts-}p\text{-aba})_2(\text{phen})]_2$ (**3**), and $[\text{Pb}(\text{Ts-}p\text{-aba})(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{DMF})]_n$ (**4**) ($\text{Ts-}p\text{-aba} = N$ - p -Tolylsulfonyl- p -Aminobenzoic acid, $\text{phen} = 1,10$ -phenanthroline, $\text{DMF} = N,N$ -dimethyl formamide), were synthesized using a common solution method. Their crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. Complexes **1** and **2** are of triclinic system, and belong to space group $P\bar{1}$. The central Cu^{2+} ion of complex **1** is in a distorted octahedral position and shows a one-dimensional chain bridged by N - p -Tolylsulfonyl- p -Aminobenzoic acid. The complex **2** is a mononuclear-molecule. The coordination polyhedron of Zn^{2+} ion is distorted square pyramidal. Complexes **3** and **4** are of monoclinic system, with space group $P2_1/c$. The complex **3** is a dipolymer linked by N - p -Tolylsulfonyl- p -Aminobenzoic acid. The Pb^{2+} ion is in a geometry of distorted octahedral. Complex **4** has a one-dimensional chain with a distorted one-face-centered octahedral environment. Further, TG analysis, cyclic voltammetric behavior, and fluorescent properties of the four complexes were investigated. CCDC: 968877, **1**; 824654, **2**; 939749, **3**; 939748, **4**.

Key words: transition-metal complex; N - p -Tolylsulfonyl- p -Aminobenzoic acid; 1,10-phenanthroline; crystal structure; electrochemical property; fluorescent

收稿日期: 2014-04-05。收修改稿日期: 2014-05-07。

国家自然科学基金(No.21353001)、结构化学国家重点实验室自然科学基金(No.20120016)和福建省教育厅基金(No.JK2011042)资助项目。

*通讯联系人。Email: hml301@163.com; 会员登记号: S06N1116M1111。

0 引言

金属离子导向的分子自组装研究是配位超分子化学的一个重要的组成部分。根据金属离子配位构型的需求,有机配体的结构和反应条件等诸多因素,人们已经合成了一系列如螺旋、分子梯、墙砖式等一维,二维,三维网状配位聚合物^[1-10]。研究表明:分子自组装的形式和金属配体的构型主要由中心原子的配位构型和有机配体的结构所决定。当然,金属离子和配体的摩尔比及反应条件也可影响配位聚合物的构型。另外,金属离子本身不仅可以作为配位聚合物网络结构中的节点,还可以通过某些桥联配体或者桥连原子的作用形成特定的SBU(次级构筑单元)。而这些SBU可以进一步作为节点来构筑网络结构^[11-13]。因此,选择合适的具有特定官能团的有机合成子和桥联金属离子构建特定的功能材料已在许多交叉学科中得到快速发展,如晶体工程、配位化学、超分子化学和材料科学等^[14-16]。本文通过芳香羧酸的磺酰化衍生物与含氮桥螯合配体菲咯啉和相应的过渡金属盐在常规溶液中自组装反应,得到了4个配位化合物,并对它们的电化学和荧光性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-对甲苯磺酰对氨基苯甲酸为自制品,其它所有试剂均为分析纯,使用时未进行纯化。美国 Nicolet iS10 型 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片),光谱范围 4 000~400 cm^{-1} ;德国 NETZSCH STA 409 PC 型综合热分析仪(在 N_2 气氛中,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$);德国 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪;国产 CHI660d 电化学工作站;美国 VARIAN Cary/Eclipse 荧光分光光度仪。

1.2 配体 *N*-对甲苯磺酰对氨基苯甲酸的合成

对甲苯磺酰氯与对氨基苯甲酸按 1:1 的物质的量比混合,置于 500 mL 的烧杯中,加入适量的蒸馏水,用 NaOH 调节至 $\text{pH}=10$,同时在冰水浴中反应 1 d,过滤。滤液用浓 HCl 调至 $\text{pH}=2$,产生白色沉淀,抽滤,得白色固体,放入烘箱干燥 20 h 后,研磨至粉末备用。

1.3 配合物 1~4 的合成

配合物 1 到 4 的合成方法均相似,只是过渡金属盐不同。取 1 mmol 的 *N*-对甲苯磺酰对氨基苯甲

酸溶于 7 mL 的 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF),称取 1 mmol 的菲咯啉溶于 5 mL 的乙醇,再称取 1 mmol 的过渡金属盐溶于 5 mL 的水中(其中金属盐:配合物 1 为氯化铜、配合物 2 为氯化锌、配合物 3 为醋酸铅、4 为硝酸铅),将以上 3 种溶液混合于圆底烧瓶,用氢氧化钠调节 $\text{pH}=5$ 左右,于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 左右反应 12 h。冷却至室温,过滤。滤液放置自然挥发。14 d 后得蓝色块状晶体 1,产率 67%;15 d 后得无色块状晶体 2,产率 53%;30 d 后得无色块状晶体 3 和 4,产率分别为 61%和 57%。配合物 1,IR(KBr, cm^{-1}): 3 528s, 1 662s, 1 607vs, 1 551s, 1 519m, 1 393vs, 1 322s, 1 157vs, 1 089vs, 931m, 848s, 797s, 723s, 657s, 575m, 546m, 464w, 418vw。配合物 2,IR(KBr, cm^{-1}): 3 527s, 1 650w, 1 606vs, 1 552s, 1 518m, 1 393vs, 1 333s, 1 159vs, 1 090vs, 921s, 848m, 782s, 726s, 670s, 577m, 547m, 469w, 425vw。配合物 3,IR(KBr, cm^{-1}): 1 655vs, 1 594s, 1 530s, 1 515w, 1 383vs, 1 336s, 1 160vs, 1 091s, 921s, 847s, 787s, 722s, 657s, 580m, 548m, 460w, 417w。配合物 4,IR(KBr, cm^{-1}): 1 607s, 1 591s, 1 537vs, 1 515w, 1 385vs, 1 334s, 1 319m, 1 152vs, 1 087s, 922s, 850m, 783s, 727m, 660s, 576s, 547m, 462w, 417vw。

1.4 配合物 1~4 晶体的 X 射线衍射

选取配合物 1~4 合适大小单晶体,置于 Bruker SMART APEX II CCD 衍射仪上,用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\text{ }073\text{ nm}$)以 φ - ω 扫描方式分别收集衍射数据。数据经经验吸收校正,晶体结构用 SHELXS-97 程序通过直接法解析,用 SHELXL-97 程序基于 F^2 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精修。配合物 1~4 的晶体学数据和结构精修参数列于表 1,主要键长和键角列于表 2,有关氢键的键长和键角列于表 3。

CCDC:968877,1;824654,2;939749,3;939748,4。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

2.1.1 配合物 $[\text{Cu}(\text{Ts-p-aba})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_n]$ (1) 的晶体结构

配合物 1 为 1D 链状结构(图 1a),其不对称单元包含 1 个 Cu^{2+} 离子,2 个 Ts-p-aba 配体,1 个 phen 分子和 1 个配位水分子。有 6 个不同原子与中心 Cu^{2+} 离子配位,其中 2 个 N 原子[N(3),N(4)]来自

表 1 配合物 1~4 的晶体学数据和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure parameters of complexes 1~4

Complex	1	2	3	4
Empirical formula	CuC ₄₀ H ₃₄ N ₄ O ₉ S ₂	ZnC ₄₀ H ₃₆ N ₄ O ₁₀ S ₂	PbC ₄₀ H ₃₂ N ₄ O ₈ S ₂	PbC ₂₀ H ₂₇ N ₅ O ₈ S
Formula weight	842.37	862.22	968.01	812.81
Temperature / K	293(2)	291(2)	296(2)	293(2)
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>a</i> / nm	1.067 30(9)	1.071 29(10)	1.021 9(3)	1.104 7(3)
<i>b</i> / nm	1.370 72(11)	1.346 92(13)	2.196 6(6)	0.888 8(2)
<i>c</i> / nm	1.522 21(12)	1.529 06(15)	1.815 1(5)	3.074 7(7)
α / (°)	79.973 0(10)	80.962(7)	90.00	90.00
β / (°)	87.052 0(10)	87.025(6)	106.077(3)	104.531(8)
γ / (°)	89.203 0(10)	89.465(6)	90.00	90.00
<i>V</i> / nm ³	2.190 0(3)	2.176 0(4)	3.915 0(18)	2.922 3(12)
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.277	1.316	1.642	1.847
<i>Z</i>	2	2	4	4
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.648	0.718	4.473	5.905
<i>F</i> (000)	870	892	1 912	1 592
Crystal size / mm	0.17×0.19×0.22	0.20×0.22×0.26	0.14×0.15×0.17	0.09×0.21×0.22
θ range / (°)	1.36~25.50	1.53~26.00	2.28~25.50	1.90~27.51
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 12$, $-16 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 16$	$-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 18$	$-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 18$	$-14 \leq h \leq 14$, $-9 \leq k \leq 11$, $-37 \leq l \leq 39$
Reflections collected / unique	12 732 / 8 091 (<i>R_{int}</i> =0.022 7)	33 376 / 8 546 (<i>R_{int}</i> =0.059 8)	28 969 / 7 279 (<i>R_{int}</i> =0.058 7)	22 916 / 6 636 (<i>R_{int}</i> =0.056 4)
Data / restraints / parameters	8 091 / 0 / 453	8 546 / 0 / 534	7 279 / 0 / 497	6 636 / 0 / 400
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.097	1.066	1.010	1.072
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.057 9, <i>wR</i> ₂ =0.168 7	<i>R</i> ₁ =0.054 9, <i>wR</i> ₂ =0.108 7	<i>R</i> ₁ =0.033 7, <i>wR</i> ₂ =0.061 1	<i>R</i> ₁ =0.056 8, <i>wR</i> ₂ =0.183 2
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	655 and -1 585	456 and -411	840 and -737	2 947 and -4 341

^aConventional *R* on *F_{hkl}*: $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^bWeighted *R* on $|F_{hkl}|^2$: $\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum [w(|F_o|^2)^2]^{1/2}$

表 2 配合物 1~4 的键长和键角

Table 2 Selected Bond lengths (nm) and bond angles (°) for complexes 1~4

1					
Cu(1)-O(3)	0.194 5(2)	Cu(1)-O(9)	0.199 5(2)	Cu(1)-N(4)	0.201 4(2)
Cu(1)-N(3)	0.203 3(3)	Cu(1)-O(7)	0.238 2(2)	Cu(1)-O(6)#1	0.267 5(5)
O(3)-Cu(1)-O(9)	94.37(9)	O(9)-Cu(1)-N(4)	169.46(10)	O(9)-Cu(1)-N(3)	93.09(10)
O(3)-Cu(1)-N(4)	89.68(9)	O(3)-Cu(1)-N(3)	170.14(10)	N(4)-Cu(1)-N(3)	81.90(10)
O(3)-Cu(1)-O(7)	96.31(9)	O(9)-Cu(1)-O(7)	88.49(9)	N(4)-Cu(1)-O(7)	100.75(9)
N(3)-Cu(1)-O(7)	90.33(10)	O(6)#1-Cu(1)-O(7)	172.81(58)	O(6)#1-Cu(1)-O(3)	85.66(91)
O(6)#1-Cu(1)-O(9)	84.47(11)	O(6)#1-Cu(1)-N(4)	86.13(91)	O(6)#1-Cu(1)-N(3)	88.64(1)
2					
Zn(1)-N(1)	0.216 2(3)	Zn(1)-N(2)	0.209 5(3)	Zn(1)-O(4)	0.199 7(2)
Zn(1)-O(2)	0.206 4(2)	Zn(1)-O(1W)	0.210 7(2)		

续表 1

O(4)-Zn(1)-O(2)	100.60(9)	O(4)-Zn(1)-N(2)	89.93(10)	O(2)-Zn(1)-N(2)	104.97(9)
O(4)-Zn(1)-O(1W)	92.36(9)	O(2)-Zn(1)-O(1W)	96.96(8)	N(2)-Zn(1)-O(1W)	157.14(9)
O(4)-Zn(1)-N(1)	162.72(10)	O(2)-Zn(1)-N(1)	95.02(10)	N(2)-Zn(1)-N(1)	78.88(10)
O(1W)-Zn(1)-N(1)	93.02(9)				
3					
Pb(1)-O(5)	0.242 3(3)	Pb(1)-N(3)	0.247 0(4)	Pb(1)-N(4)	0.251 9(4)
Pb(1)-O(2)	0.256 2(4)	Pb(1)-O(6)	0.260 6(3)	Pb(1)-O(1)#1	0.270 1(3)
O(5)-Pb(1)-N(3)	81.75(13)	O(5)-Pb(1)-N(4)	76.59(12)	N(3)-Pb(1)-N(4)	66.16(15)
O(5)-Pb(1)-O(2)	86.22(12)	N(3)-Pb(1)-O(2)	81.12(14)	N(4)-Pb(1)-O(2)	144.67(14)
O(5)-Pb(1)-O(6)	52.25(11)	N(3)-Pb(1)-O(6)	125.42(13)	N(4)-Pb(1)-O(6)	74.94(14)
O(2)-Pb(1)-O(6)	117.76(12)	O(5)-Pb(1)-O(1)#1	145.05(11)	N(3)-Pb(1)-O(1)#1	75.83(12)
N(4)-Pb(1)-O(1)#1	69.97(12)	O(2)-Pb(1)-O(1)#1	115.80(11)	O(6)-Pb(1)-O(1)#1	124.54(11)
4					
Pb(1)-O(4)	0.240 9(5)	Pb(1)-N(3)	0.248 9(6)	Pb(1)-N(2)	0.251 8(6)
Pb(1)-O(3)	0.288 0(7)	Pb(1)-O(5)#1	0.282 5(6)	Pb(1)-O(3)#2	0.268 5(6)
Pb(1)-O(6)	0.281 4(7)				
O(3)-Pb(1)-O(4)	48.58(18)	O(3)-Pb(1)-O(6)	116.7(2)	O(3)-Pb(1)-N(2)	119.20(18)
O(3)-Pb(1)-N(3)	101.85(19)	O(3)-Pb(1)-O(5)#	161.82(17)	O(3)-Pb(1)-O(3)#2	69.95(18)
O(4)-Pb(1)-O(6)	109.0(2)	O(4)-Pb(1)-N(2)	70.8(2)	O(4)-Pb(1)-N(3)	79.4(2)
O(4)-Pb(1)-O(5)#1	139.63(18)	O(3)#2-Pb(1)-O(4)	107.4(2)	O(6)-Pb(1)-N(2)	75.29(19)
O(6)-Pb(1)-N(3)	135.25(19)	O(5)#1-Pb(1)-O(6)	78.2(2)	O(3)#2-Pb(1)-O(6)	133.3(2)
N(2)-Pb(1)-N(3)	66.17(19)	O(5)#1-Pb(1)-N(3)	69.79(19)	O(3)#2-Pb(1)-N(3)	79.50(19)
O(5)#1-Pb(1)-N(2)	73.16(18)	O(3)#2-Pb(1)-N(2)	145.49(18)	O(3)#2-Pb(1)-O(5)#1	92.35(18)

Symmetry code: for **1**: #1: $x, -1+y, z$; for **3**: #1: $-x, -y+1, -z+1$; for **4**: #1: $1-x, 1-y, 2-z$; #2: $1-x, 2-y, 2-z$

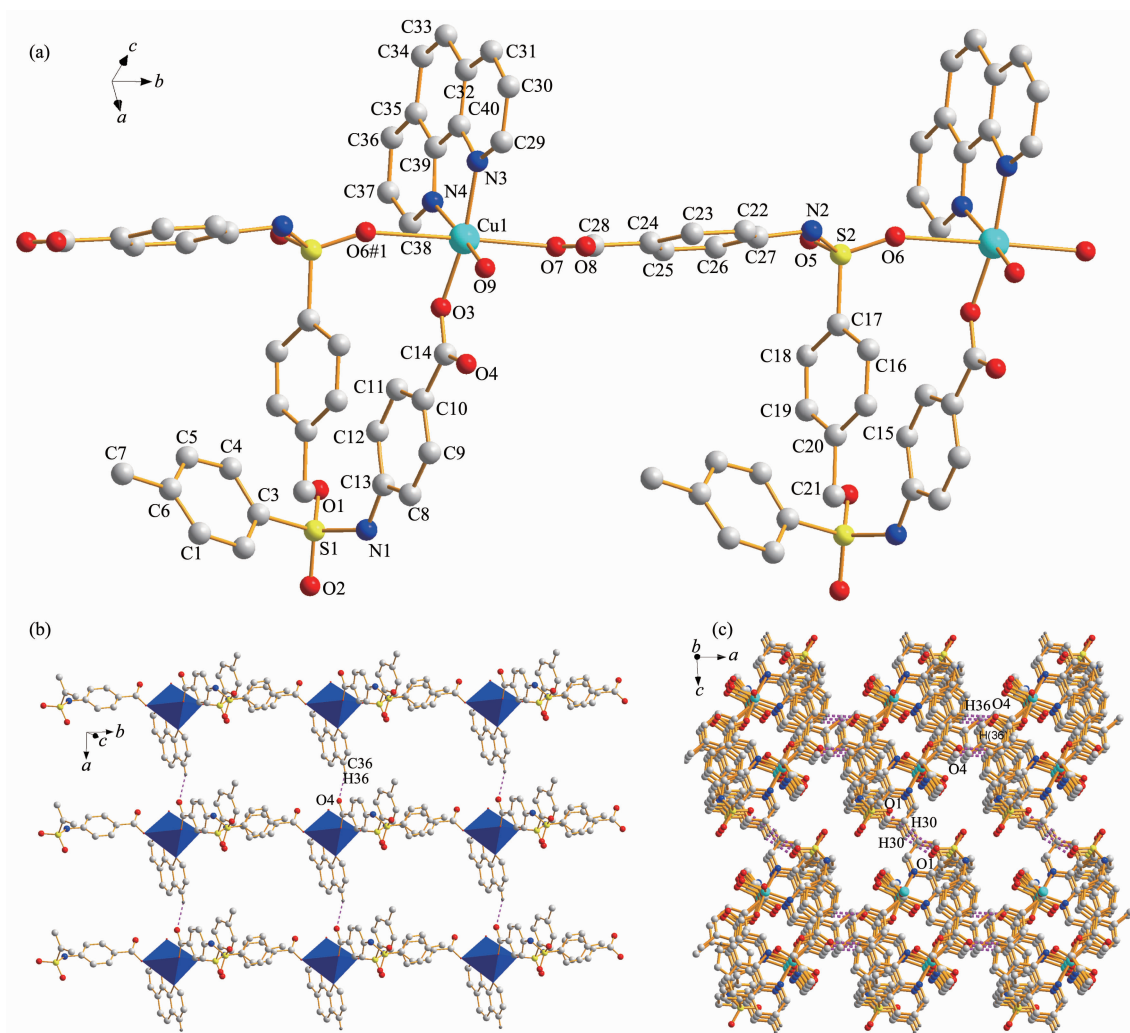
表 3 配合物 1~4 的氢键键长和键角

Table 3 Parameters of hydrogen bonds for the complexes 1~4

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
1				
C(36)-H(36)···O(4)	0.093 00	0.236 00	0.324 3(4)	158.00
C(30)-H(30)···O(1)	0.093 00	0.245 00	0.325 2(5)	145.00
2				
C(2)-H(2)···O(7)	0.093 00	0.246 00	0.325 9(4)	144.00
C(8)-H(8)···O(3)	0.093 00	0.238 00	0.325 4(4)	157.00
3				
N(2)-H(2)···O(1)	0.086 00	0.206 00	0.284 1(6)	150.0
N(1)-H(1)···O(7)	0.086 00	0.218 00	0.303 3(6)	172.2
4				
C(27)-H(27A)···O(8)	0.096 00	0.245 00	0.338 4(12)	164.00

phen 分子,4 个氧原子有 3 个来自 Ts-*p*-aba 配体,另 1 个则由配位水分子提供。Cu-N 键长范围是 0.201 4 (2)~0.203 3 (3) nm;Cu-O 距离范围为 0.194 5 (2)~0.267 5 (5) nm, 其中 Cu-O(7)距离为

0.238 2(2) nm,Cu-O(6)#1 距离为 0.267 5(5) nm,相对 Cu-O(3)和 Cu-O(9)的距离拉长了许多,因此 Cu²⁺离子的配位环境为拉长的八面体几何构型。O(7)和 O(6)#1 占据轴向位置, $\angle \text{O}(6)\#1\text{-Cu}(1)\text{-O}(7) =$



(a) 1D chain and the coordination environment of Cu²⁺ ion showing 30% probability displacement ellipsoids (Symmetry code: #1: $x, -1+y, z$);
(b) 2D gridding structure linked by C-H...O hydrogen bonds; (c) 3D supramolecular structure built by C-H...O hydrogen bonds

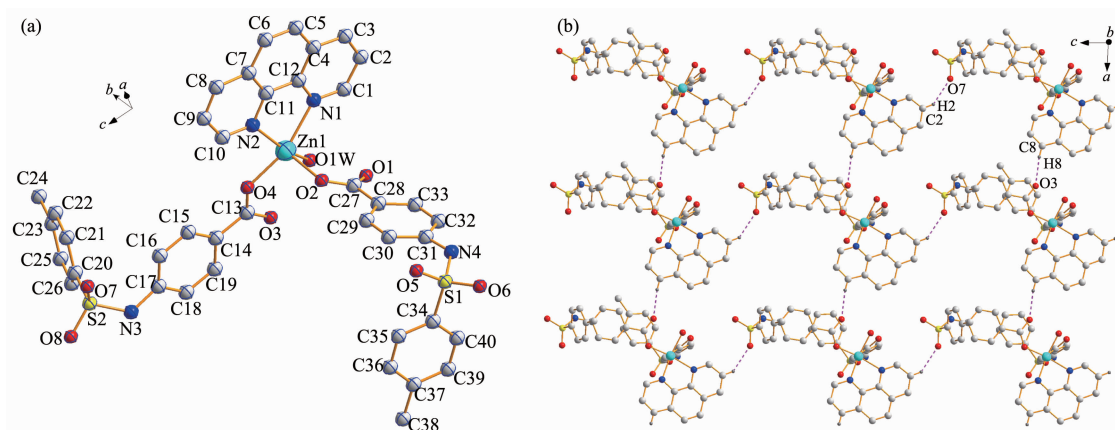
图 1 配合物 1 的结构

Fig.1 Structures of complex 1

172.81(58)°; N(3)、N(4)、O(3)和 O(9)原子位于赤道位置, 扭转角 $\angle N(4)-O(3)-O(9)-N(3)=2.52^\circ$, 接近共平面。配体 Ts-*p*-aba 在配合物中有 2 种配位模式: 一种是以单齿羧基氧原子与 Cu²⁺离子配位; 另一种除了单齿羧基氧原子与 Cu²⁺离子配位外, -SO₂基上的氧原子也参与了配位, 这 2 个氧原子与 Cu²⁺离子的配位作用较弱, 键长较长, 使整个分子形成一维链。Cu...Cu 距离为 1.370 72(12) nm, Cu-Cu-Cu 之间的夹角是 180.000(4)°, 说明一维链上的每个 Cu²⁺离子都在同一直线上, phen 分子的 H 原子与相邻链上主配体 Ts-*p*-aba 中未参与配位的 O 原子形成了 C-H...O 弱氢键(表 3), 其中 C(36)-H(36)...O(4)将配合物 1 扩展为 2D 网格状(图 1b), C(30)-H(30)...O(1)进一步将配合物扩展为 3D 超分子结构(图 1c)。

2.1.2 配合物[Zn(Ts-*p*-aba)₂(phen)(H₂O)]·H₂O (2)的晶体结构

配合物 2 是一个单分子配合物(图 2a), 由 1 个锌离子(Zn²⁺)、2 个 Ts-*p*-aba、1 个 phen、1 个配位水分子和 1 个结晶水组成的(其中这个结晶水分子是由 3 个在晶胞中的占有率分别为 0.3、0.3、0.4 的水分子组成)。锌离子周围有 5 个原子与之配位。2 个氮原子[N(1)、N(2)]来自于配体菲咯啉(phen), 3 个氧原子[O(1W)、O(2)、O(4)]由配位水和配体 Ts-*p*-aba 的羧基氧原子提供。这 5 个原子在锌离子周围形成一个畸变的四角锥体的配位环境, 其中 O(2)在顶点, N(1)、N(2)、O(4)、O(1W)在底部, 4 个原子接近共平面[扭转角为 $\angle O(1W)-O(4)-N(2)-N(1)=5.56^\circ$]。2 个 Ts-*p*-aba 配体的羧基均以单齿方式与中心 Zn²⁺离子配



(a) Molecular structure showing 30% probability displacement ellipsoids; (b) 2D gridding structure linked by C-H $\cdots$ O hydrogen bonds

图2 配合物2的结构

Fig.2 Structures of complex 2

位,整个分子呈“人”字型。相邻配合物分子间通过 phen 分子的 H 原子与配体 Ts-*p*-aba 中未参与配位的氧原子及磺酰基(-SO₂)上的氧原子形成了 C-H $\cdots$ O 弱氢键,将配合物 2 扩展为 2D 网格状(图 2b)。

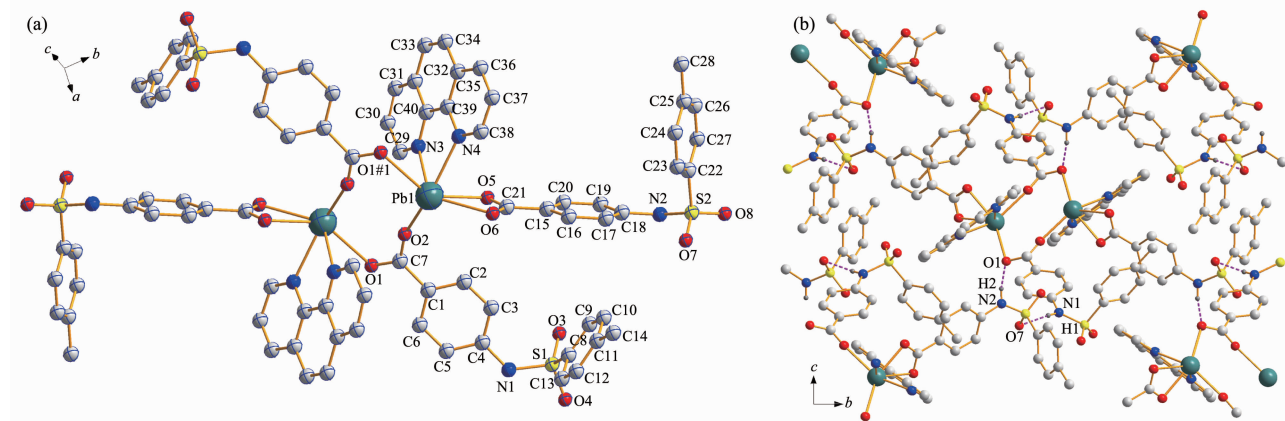
2.1.3 配合物[Pb(Ts-*p*-aba)₂(phen)]₂ (3)的晶体结构

配合物 3 是一个二聚体分子(图 3a),由 2 个铅离子、2 个 phen 以及 4 个 Ts-*p*-aba 组成。在配合物 3 中,铅离子为六配位,其中 2 个氮原子[N(2)、N(3)]来自于配体 phen;4 个氧原子[O(1)、O(2)、O(5)和 O(6)]由配体 Ts-*p*-aba 的羧基的氧原子提供。Ts-*p*-aba 的 2 个氧原子(O1、O2)为双齿桥联模式,把相邻 2 个铅离子连接在一起,而另外 1 个配体上的 2 个氧原子[O(5)、O(6)]为双齿螯合模式。Pb(II)的配位多面体为畸变的八面体构型,O(2)-Pb(1)-N(4)键角为 144.65°,位于八面体的轴向位置;O(1)、N(3)、O(5)、O(6)位于八

面体的赤道平面,O(1)#1-O(5)-O(6)-N(3)的扭转角为 6.08°,接近于共平面。配合物中还存在着分子间氢键 N(1)-H(1) $\cdots$ O(7)和 N(2)-H(2) $\cdots$ O(1),起着稳定分子的作用,且把配合物分子扩展为 3D 超分子网架结构(图 3b)。

2.1.4 配合物[[Pb(Ts-*p*-aba)(phen)(NO₃)](DMF)]_n (4)的晶体结构

配合物 4 是 1D 聚合链结构(图 4a)。与配合物 3 相比,配合物 4 的结构要复杂些。其不对称单元包含 1 个铅离子 (Pb²⁺)、1 个 Ts-*p*-aba 配体、1 个 phen 分子、1 个硝酸根和 1 个游离的 DMF 分子。中心 Pb²⁺离子处于变形的一面心八面体配位环境中(图 4b),其中 O(3)和 O(5A)位于两极,O(3B)、O(6A)、N(2)和 N(3)位于赤道上,扭转角 $\angle$ O(3B)-O(6A)-N(2)-N(3)=-11.297(2)°,O(4)在 O(3)、N(2)和 N(3)组成的面上

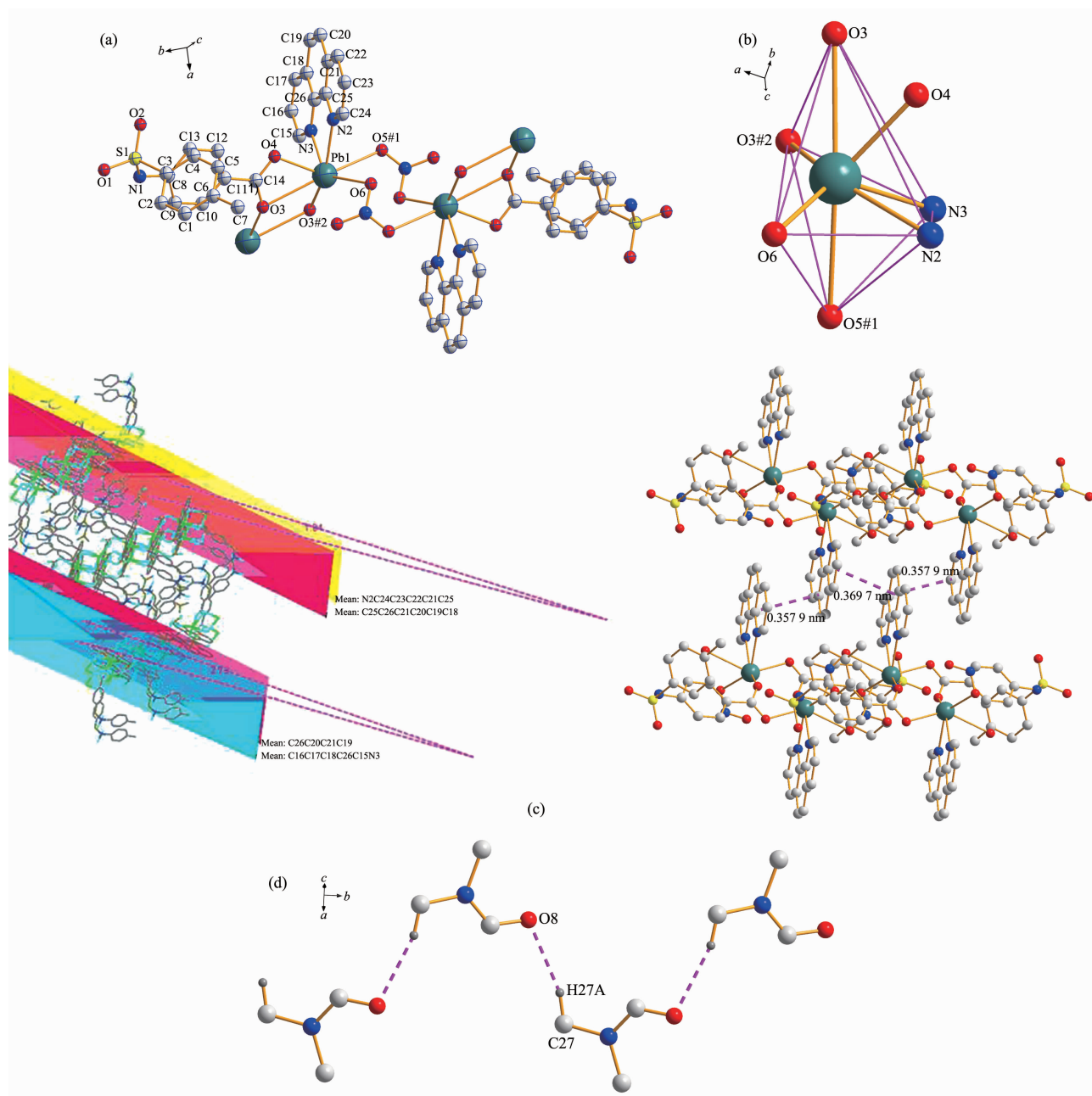


(a) Molecular structure showing 30% probability displacement ellipsoids (Symmetry code: #1: $-x, -y+1, -z+1$);

(b) 3D supramolecular net structure formed by hydrogen bonds

图3 配合物3的结构

Fig.3 Structures of complex 3



(a) 1D chain and the coordination environment of the Pb^{2+} ion showing 30% probability displacement ellipsoids (Symmetry code: #1: $1-x, 1-y, 2-z$, #2: $1-x, 2-y, 2-z$); (b) Coordination polyhedron of the Pb^{2+} ion; (c) 2D supramolecular structure built by π - π stacking; (d) Weak hydrogen bonds of the DMF

图 4 配合物 4 的结构

Fig.4 Structures of complex 4

方。相邻两个 Pb^{2+} 离子通过二齿桥联的硝酸根组成 $[Pb_2O_4N_2]$ 重复结构单元, 每个 $[Pb_2O_4N_2]$ 结构单元再通过配体 Ts-*p*-aba 羧基上的 O 原子相互连接成 1D 岛形链结构。配体 Ts-*p*-aba 羧基氧原子的配位方式为螯合加单齿桥联。 $[Pb_2O_4N_2]$ 结构单元为中心对称, 2 个菲咯啉分别处于 1D 链的上下两侧。相邻分子间的菲咯啉的吡啶环 N(2)-C(24)-C(23)-C(22)-C(21)-

C(25) 与苯环 C(25)-C(26)-C(21)-C(20)-C(19)-C(18) 及吡啶环 N(3)-C(15)-C(16)-C(17)-C(18)-C(26) 部分重叠, 环与环之间的质心距离为 0.357 9 nm 和 0.369 7 nm, 芳环的法线与质心矢量的夹角分别为 1.94° 和 2.73° , 说明分子间产生 π - π 堆积效应^[7]。这个 π - π 堆积将配合物扩展为 2D 超分子结构(图 4c)。分子中没有参与配位的游离 DMF (*N,N*-二甲基甲酰胺)

分子通过弱氢键 C-H $\cdots$ O 相互连接, 镶嵌在 2D 超分子中, 起着稳定分子结构的作用(图 4d)。

2.2 配合物 1~4 的红外光谱

采用 KBr 压片法在 4 000~400 cm^{-1} 范围内测定了配体和配合物的红外光谱, 表 4 列出各物质的主要特征红外光谱数据。从表中可见, 4 个配合物中羧基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰均发生了不同程度的位移, 这是因为羧基中的氧原子参与了配位, 氧原子上的孤对电子被拉向金属离子, -C=O 键力常数减小, 造成观测到的羧基频率减小^[18]。配合物 2~4 中 -SO₂ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰基本不变, -SN 键的振动吸收峰也基本不变, 说明这 2 个基团的原子没有参与配位, 而配合物 1 中 -SO₂ 的不对称伸缩振动吸收峰移动了 14 cm^{-1} 。说明 -SO₂ 基团中的氧原子可能参与配位, 晶体解析证实了这一点。但此配位键较弱, Cu-

O 键长为 0.278 5(5) nm 比正常的 Cu-O 配位键稍长些。

配体菲咯啉在 1 597、1 421、853 和 738 cm^{-1} 分别为 C=N 的伸缩振动峰, 为 C=C 骨架振动, 为 C-H 面外弯曲振动。形成配合物以后, 配合物 1 分别移至 1 551、1 393、848 和 723 cm^{-1} ; 配合物 2 分别移至 1 552、1 393、848 和 726 cm^{-1} ; 配合物 3 分别移至 1 537、1 385、850 和 727 cm^{-1} ; 配合物 4 分别移至 1 530、1 383、847 和 722 cm^{-1} ; 其中 4 个配合物的 C=N 伸缩振动峰移动较多, 其它吸收峰移动较少, 说明菲咯啉的 2 个氮原子均与中心离子发生了配位^[19]。

2.3 配合物 1~4 的热重差热分析

分析配合物的 TG-DSC 曲线(图 5)可知: 配合物 1 第一阶段失重出现在 180~186 $^{\circ}\text{C}$, 失重 2.87%, 约为 1 个配位水(理论值为 2.14%), 在 186 $^{\circ}\text{C}$ 出现 1 个

表 4 配体及配合物的主要红外光谱吸收峰

Table 4 More relevant infrared bands for complexes 1~4 and ligand

	Ts- <i>p</i> -aba	1	2	3	4
$\nu(\text{OCO})_{\text{as}}$	1 708vs	1 662s; 1 607vs	1 606vs	1 655vs; 1 594s	1 607vs; 1 591s
$\nu(\text{OCO})_{\text{s}}$	1 412s	1 393vs	1 393vs	1 383vs	1 385vs
$\nu(\text{SO}_2)_{\text{as}}$	1 336vs	1 322s	1 333s	1 336s	1 334s
$\nu(\text{SO}_2)_{\text{s}}$	1 160vs	1 157vs	1 159vs	1 160vs	1 152vs
$\nu(\text{SN})$	923s	931s	921s	921s	922s

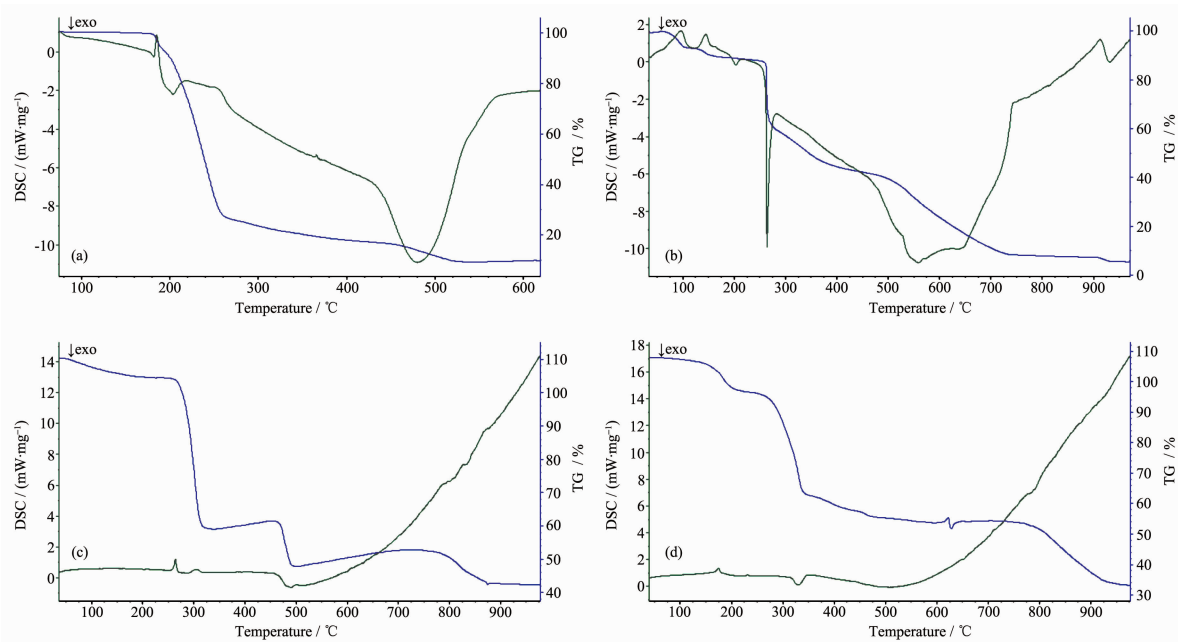


图 5 配合物 1~4 的 TG-DSC 曲线

Fig.5 TG-DSC curves of the complexes 1 (a), 2 (b), 3 (c) and 4 (d)

小的吸热峰;接着配合物一步分解完成,并在 480 °C 处有 1 个很强的放热峰;到 523 °C 趋于恒重,残重 9.74%,估计残余物为 CuO(理论值为 9.50%)。配合物 **2** 是分步分解的,第一阶段失重出现在 70~108 °C,失重 3.29%,约为 1 个结晶水分子(理论值 2.09%);第二阶段 108~145 °C,失重 2.60%,约为 1 个配位水分子(理论值 2.09%);同时在 108 °C 和 145 °C 处出现 2 个小的吸热峰;145~265 °C 之间出现一平台,265 °C 后又开始失重,并出现 1 个很强的放热峰,到 820 °C 时趋于恒重,最后残重 9.50%,估计剩余产物为氧化锌(理论值 9.39%)。配合物 **3** 的热稳定性较好,从 255 °C 开始分步失重,到 905 °C 时恒重,残重 43.67%,估计剩余产物为 PbO(理论值为 46.07%)。配合物 **4** 也是分步分解,第一阶段失重出现在 120~226 °C,失重 9.22%,约为 1 个 DMF 溶剂分子(理论值为 8.99%),到 974 °C 趋于恒重,残重 33.30%,估计残余物为 PbO(理论值为 27.46%),残

余物比理论值稍高些,可能是积碳的原因,分解的碳不能马上生成气体而夹在氧化铅中,导致残重含量高于理论值^[20]。

2.4 配合物 1~4 的电化学性质

采用三电极体系,玻碳为工作电极、铂电极为辅助电极,SCE 为参比电极,以 DMF 和水为溶剂,配合物的浓度为 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液为支持电解质。在氮气气氛中进行测定,从 -1.0~1.2 V 进行扫描,扫描速度为 $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 。从循环图形来看,配合物 **1** 有 1 对氧化还原峰对应于电对 Cu(II)/Cu(I) 的电子转移,阴极峰和阳极峰的电位分别是 $E_{\text{pc}}=-0.513 \text{ V}$, $E_{\text{pa}}=-0.337 \text{ V}$,从 $\Delta E=0.176 \text{ V}$ 和 $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}=4.26$,可以判别电解中电子转移是可逆的。配合物 **2** 有 1 对氧化还原峰对应于电对 Zn(II)/Zn(0) 的电子转移,阴极峰和阳极峰的电位分别是 $E_{\text{pc}}=-0.591 \text{ V}$ 和 $E_{\text{pa}}=0.009 \text{ V}$,从 $\Delta E=0.600 \text{ V}$ 和 $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}=0.704$,可以判别电解中电子转移是可逆的。配合物 **3** 只有 1 个还原峰,电位

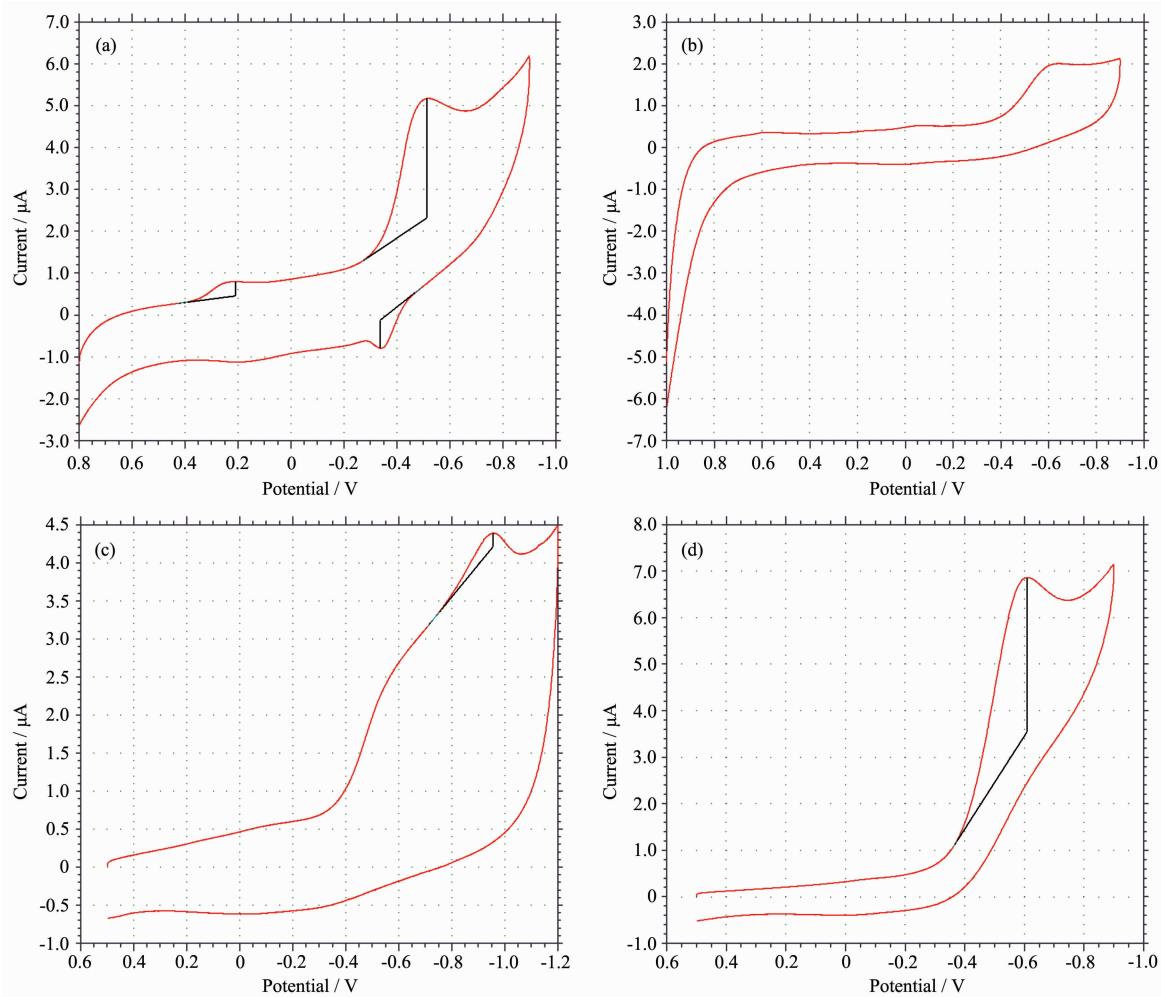


图 6 配合物 1~4 的循环伏安图

Fig.6 Cyclic voltammograms of the complexes **1** (a), **2** (b), **3** (c) and **4** (d)

$E_{pc} = -0.955$ V, $i_{pc} = 0.180$ μ A, 因此电子转移为不可逆。配合物 **4** 也只有 1 个还原峰, 电位 $E_{pc} = -0.609$ V, $i_{pc} = 0.180$ μ A, 因此电子转移为不可逆。

2.5 配合物 1~4 的荧光性质

室温下, 以 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂, 配体和配合物浓度均为 1×10^{-5} mol·L⁻¹, 在荧光分光光度仪上测定了室温下配体和配合物在 300~500 nm 的发射光谱(见图 7)。

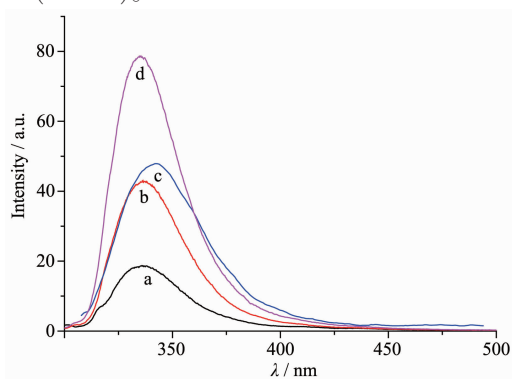


图 7 配体和配合物 2~4 的发射光谱

Fig.7 Fluorescence emission spectra of the ligand (a) and complexes **2** (b), **3** (c) and **4** (d)

由图 7 可见, 配体 Ts-*p*-aba 在 $\lambda_{em} = 336$ nm 处 ($\lambda_{ex} = 289$ nm), 配合物 **2** 在 $\lambda_{em} = 336$ nm 处 ($\lambda_{ex} = 292$ nm), 配合物 **3** 在 $\lambda_{em} = 336$ nm 处 ($\lambda_{ex} = 300$ nm), 配合物 **4** 在 $\lambda_{em} = 336$ nm 处 ($\lambda_{ex} = 292$ nm) 均有荧光峰。配合物与配体 Ts-*p*-aba 的荧光光谱相似, 说明配合物的荧光发射光谱主要来自配体 Ts-*p*-aba 的电荷跃迁, 属 LLCT 发射(配体发射)。主配体 Ts-*p*-aba 的荧光峰较弱, 因为配体分子中 2 个苯环不共面, 共轭程度差^[21]。生成配合物后, 配合物 2~4 的荧光吸收强度均有较大的增加。这是因为金属离子配位增加了配体的电子共轭程度, 减少了配体内部电荷转移带来的能量损失, 且结构刚性增强的结果。3 个配合物的荧光强度顺序为 **2** < **3** < **4**, 这与配合物的结构有关系, **2** 为单分子, **3** 为二聚体, **4** 为聚合物, 配合物中配体的刚性逐渐增强, 且 **4** 中还存在着 π - π 堆积作用, 因此荧光峰特别强。配合物 **1** 的荧光强度比配体还弱(在图中没有体现), 可能是因为配体的荧光被铜离子猝灭的结果。

3 结 论

利用磺酰化对氨基苯甲酸及菲咯啉配体与 3 种不同金属离子自组装了 4 个配位化合物: $[\text{Cu}(\text{Ts-}p\text{-aba})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**), $[\text{Zn}(\text{Ts-}p\text{-aba})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot$

H_2O (**2**), $[\text{Pb}(\text{Ts-}p\text{-aba})_2(\text{phen})]_2$ (**3**), $[\{\text{Pb}(\text{Ts-}p\text{-aba})(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{DMF})\}_n]$ (**4**)。配合物 **1** 和 **4** 为一维直线链状结构, 配合物 **2** 和 **3** 分别为零维单核分子和二聚体。中心离子的配位环境也不同, 配合物 **1** 和 **3** 的中心离子 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 具有相似的八面体配位环境, 而配合物 **2** 和 **4** 的中心离子 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 则分别具有四角锥和一面心八面体的配位环境。配体 *N*-对甲苯磺酰对氨基苯甲酸在配合物 **1** 中采取双齿桥联的配位方式(其中磺酰基中的氧原子也参与配位, 其它配合物中磺酰基的氧原子均没参与配位), **2** 中采取单齿配位方式, **3** 中采取双齿桥联/双齿螯合的配位方式, 在 **4** 中则是螯合加单齿桥联。4 个配合物组成和结构各不相同, 导致热稳定性和电化学性质也各不相同。随着聚合度增加配合物 **2**、**3**、**4** 的荧光强度也依次增大。这些结果说明, 金属离子在此体系中起着导向作用, 由于金属离子不同, 导致配合物的晶体结构有很大的差异。从配合物 **3** 和 **4** 的结构来看, 金属盐的阴离子对配合物的结构也有很大影响。

参考文献:

- [1] O'Keeffe M, Yaghi O M. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*:675-702
- [2] Yang G P, Hou L, Luan X J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*:6992-7000
- [3] Cai S L, Zheng S R, Fan J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2011**, *184*:3172-3178
- [4] Deka H, Sarma R, Kumari S, et al. *J. Solid State Chem.*, **2011**, *184*:1726-1734
- [5] Clemente-Leon M, Coronado E, Marti-Gastaldo C, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*:473-497
- [6] Murray K S. *Aust. J. Chem.*, **2009**, *62*:1081-1101
- [7] Du M, Wang Q, Wang Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2006**, *179*:3926-3936
- [8] Liu S J, Zeng Y F, Hu X, et al. *J. Solid State Chem.*, **2013**, *204*:197-204
- [9] WANG Shu-Ju(王淑菊), TIAN Yan-Wen(田彦文), YOU Li-Xin(由立新), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, *30*(3):511-516
- [10] ZHANG Ting(张婷), CHEN Wen-Jian(陈文建), ZHANG Yun-Qian(张云黔), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, *30*(3):473-480
- [11] Tong M L, Ye B H, Cai J W, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*:2645-2650
- [12] YANG Zi-Yan(杨滋渊), SONG Bin(宋斌), XU Shou-Wei(徐守卫), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,

- 30**(3):585-590
- [13]Girrane A, Pastor A, Galindo A, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:512-515
- [14]Beitone L, Huguenard C, Gansmuller A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:9102-9110
- [15]Robin A Y, Fromm K M. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**,**250**: 2127-2157
- [16]Kitagawa S, Kawata S. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**,**224**:11-34
- [17]Ikai M, Ishikawa F, Aratani N, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**,**16**:515-519
- [18]YU Shi-Lin(于世林), LI Yan-Wei(李寅蔚). *Spectral Analysis* (波谱分析法). Chongqing: Chongqing University Press, **2000**:44
- [19]YANG Shu-Ping(杨树平), HAN Li-Jun(韩立军), PAN Yan (潘燕), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2012**,**70**(4):519-524
- [20]ZHANG Rong-Nan(张荣兰), HU Juan(胡娟), ZHAO Jian-She(赵建社), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2004**,**62** (22):2259-2264
- [21]XU Jin-Gou(许金钩), WANG Zun-Ben(王尊本). *Fluorescence Analysis*(荧光分析法). Beijing: Science Press, **2006**:21-22