



链状锌与 4,4'-联吡啶配合物的合成、晶体结构及性质

宋金浩 李 夏*

(首都师范大学化学系, 北京 100048)

关键词: 锌配合物; 晶体结构; 荧光

中图分类号: O614.24+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)09-1695-04

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Chain-Like Zinc 4,4'-Bipy Complex

SONG Jin-Hao LI Xia*

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract: The complex of $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot (2,6\text{-NDS}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2,6-NDS=2,6-naphthalenedisulfonate; 4,4'-bipy=4,4'-bipyridine) has been synthesized by hydrothermal method and further characterized by X-ray single crystal structural analysis, fluorescence spectrum and thermogravimetric analysis. The complex crystallizes in triclinic system, space group $P\bar{1}$, with $a=0.777\ 760(10)$ nm, $b=1.152\ 940(10)$ nm, $c=1.908\ 48(2)$ nm, $\alpha=88.790\ 0(10)^\circ$, $\beta=78.972\ 0(10)^\circ$, $\gamma=89.588\ 0(10)^\circ$. The complex forms a 1D chain-like structure through bridging 4,4'-bipy ligands, in which Zn^{2+} ion is coordinated with two nitrogen atoms of two 4,4'-bipy molecules and four water oxygen atoms. The coordination environment of the Zn^{2+} ion can be described as a distorted octahedron. 2D (4,4) network structure is formed through hydrogen bonds between free 4,4'-bipy molecules and coordinated water molecules. Fluorescent spectrum of the complex exhibits emission peaks at 378 and 396 nm. CCDC: 722363.

Key words: zinc complex; crystal structure; fluorescence

0 引 言

过渡金属配位聚合物具有各种有趣的结构以及在催化、光学材料、信息存储等领域具有潜在的应用价值, 因此受到化学工作者的广泛关注^[1-4]。4,4'-联吡啶是一种很好的桥联配体, 其两端的氮原子可同时与不同的金属离子配位, 从而构筑具有一维、二维和三维结构的配位聚合物^[5-13]。另外 4,4'-联吡啶的 2 个氮原子, 易与其他含质子的分子如 H_2O 等形成氢键, 从而将低维的配合物进一步构建成高维超分子配合物^[9,10]。锌是重要的生命微量元素, 有

关锌为中心离子的配位聚合物的结构及性质表征有大量的报道^[4,10,14,15]。为此, 我们以锌为中心, 2,6-萘二磺酸(2,6-NDS)和 4,4'-联吡啶(4,4'-bipy)为配体, 用水热合成方法得到了配合物 $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot (2,6\text{-NDS}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ 。本文报道该配合物的合成、晶体结构及荧光性质。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

2,6-萘二磺酸钠, 4,4'-联吡啶均为分析纯试剂。 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 由纯度为 99.99% 的 ZnO 与硝酸

收稿日期: 2009-04-08。收修改稿日期: 2009-06-05。

北京市自然科学基金项目资助(No.2073022)。

*通讯联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

第一作者: 宋金浩, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能配合物。

反应制得。

德国 Bruker Smart 1000 CCD X 射线单晶衍射仪, 室温 296(2) K, 石墨单色化 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$) 为光源。WCT-1A 型微热-差热天平(北京光学仪器厂), 以 Al_2O_3 为参比, 空气气氛, 升温速率 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 由室温至 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 记录配合物的 DTA-TG 曲线; 日立 F-4500 型荧光分光光度仪。

1.2 配合物的合成

将 $0.2\ \text{mmol}$ 2,6-萘二磺酸钠、 $0.4\ \text{mmol}$ 4,4'-联吡啶和 $0.2\ \text{mmol}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别加入 $10\ \text{mL}$ 去离子水中。将该混合溶液转移到 $25\ \text{mL}$ 反应釜中, 密封, 在 $170\ ^\circ\text{C}$ 时加热 $3\ \text{d}$, 降温至室温。过滤得到浅黄色块状透明晶体。基于金属 Zn 计算得到的产率为 64% 。

1.3 配合物的晶体结构测定

选取尺寸为 $0.12\ \text{mm}\times 0.10\ \text{mm}\times 0.09\ \text{mm}$ 的单晶, 在 Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪上, 使用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$), 共收集 $11\ 663$ 个衍射点, 其中 $5\ 869$ 个独立衍射点 ($R_{\text{int}} = 0.017\ 2$), $5\ 095$ 个可观察衍射点 [$I > 2\sigma(I)$]。晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出^[16], 结构精修采用 SHELXL-97^[17]程序。确定氢原子的方法是理论计算方法。氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数对结构进行全矩阵最小二乘法修正。主要晶体数据列于表 1, 主要键长和键角列于表 2。

CCDC: 722363。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Zn}$	Z	2
Formula weight	772.1	$D_c / (\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.527
Temperature / K	296(2)	μ / mm^{-1}	0.924
Wavelength / nm	0.071 073	$F(000)$	800
Crystal system	Triclinic	Crystal size / mm	$0.12\times 0.10\times 0.09$
Space group	$P\bar{1}$	θ range for data collection / ($^\circ$)	$2.06\sim 25.00$
a / nm	$0.777\ 760(10)$	Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 12, -22 \leq l \leq 22$
b / nm	$1.152\ 940(10)$	Reflections collected / unique	$11\ 663 / 5\ 869$ ($R_{\text{int}} = 0.017\ 2$)
c / nm	$1.908\ 48(2)$	Data / restraints / parameters	$5\ 869 / 0 / 551$
$\alpha / (^\circ)$	$88.790\ 0(10)$	Goodness-of-fit on F^2	1.004
$\beta / (^\circ)$	$78.972\ 0(10)$	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.030\ 5, wR_2 = 0.067\ 2$
$\gamma / (^\circ)$	$89.588\ 0(10)$	Final R indices (all data)	$R_1 = 0.036\ 9, wR_2 = 0.070\ 3$
V / nm^3	$1.679\ 37(3)$	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	290 and -316

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for the complex

N(1)-Zn(1)	0.222 14(16)	N(2A)-Zn(1)	0.220 64(16)	O(1)-Zn(1)	0.206 83(16)
O(2)-Zn(1)	0.206 59(17)	O(3)-Zn(1)	0.212 25(17)	O(4)-Zn(1)	0.208 19(19)
O(2)-Zn(1)-O(1)	93.52(8)	O(2)-Zn(1)-O(4)	175.75(7)	O(1)-Zn(1)-O(4)	88.77(8)
O(2)-Zn(1)-O(3)	91.15(8)	O(1)-Zn(1)-O(3)	175.15(7)	O(4)-Zn(1)-O(3)	86.65(8)
O(2)-Zn(1)-N(2A)	90.66(7)	O(1)-Zn(1)-N(2A)	89.70(6)	O(4)-Zn(1)-N(2A)	92.92(7)
O(3)-Zn(1)-N(2A)	88.96(6)	O(2)-Zn(1)-N(1)	86.53(7)	O(1)-Zn(1)-N(1)	90.59(6)
O(4)-Zn(1)-N(1)	89.87(7)	O(3)-Zn(1)-N(1)	90.97(6)	N(2A)-Zn(1)-N(1)	177.19(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $x, y+1, z$.

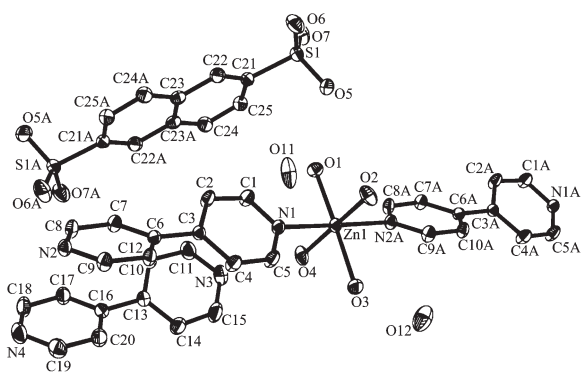
2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

如图 1 所示, 该配合物的不对称结构单元由

$[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 阳离子和游离的 2,6-萘二磺酸根, 4,4'-联吡啶和 2 个水分子组成。游离的 2,6-萘二磺酸根是位置无序的, 其位置占有率比值是 $0.428/0.572$ 。该配合物具有一维链状结构。4,4'-联

吡啶的2个N原子分别与2个锌离子联结形成 Zn-(4,4'-bipy)-Zn 结构单元,该结构单元作为建筑块进一步被4,4'-联吡啶联结而形成无限一维链状结构。配位的4,4'-联吡啶分子的2个吡啶环并不共面,其二面角是 32.4° 。链内相邻 Zn $\cdots$ Zn 的距离为 1.1529 nm。中心锌离子与2个4,4'-联吡啶分子中的2个N原子及4个水分子配位。ZnN₂O₄ 形成扭曲的八面体配位环境,其中 O(1)、O(2)、O(3)和 O(4)处于赤道位置,N(1)和 N(2A)处于轴向位置。原子偏离赤道平面的平均距离是 0.0456 nm。键角 N(1)-Zn(1)-N(2A)、N(1)-Zn(1)-O(1)、N(1)-Zn(1)-O(3) 分别为 $177.19(7)^\circ$ 、 $90.59(6)^\circ$ 、 $90.97(6)^\circ$,接近理想八面体的角度,说明各配位原子与锌离子之间形成了一个以锌为中心的稍微扭曲的八面体。Zn(1)-O 的键长范围为 0.206 59(17)~0.212 25(17) nm,平均键长为 0.208 47 nm,Zn(1)-N 的键长为 0.222 14 (16)和 0.220 64(16) nm,平均键长为 0.221 39 nm。O-Zn-O 键角范围为 $86.65(8)^\circ$ ~ $175.75(7)^\circ$,N(1)-Zn-N(2A)的键角为 $177.19(7)^\circ$ 。



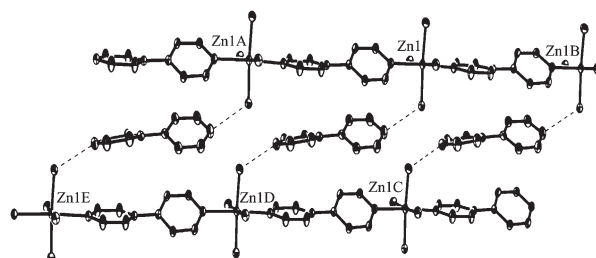
Symmetry codes: A: $x, y+1, z$

图1 配合物的不对称结构单元

Fig.1 Asymmetric unit of the complex

配合物中游离的2,6-萘二磺酸根、4,4'-联吡啶和水分子与配合物阳离子之间形成了丰富的氢键。如配位的水分子与未配位的4,4'-联吡啶分子之间形成氢键, O4-H4A $\cdots$ N3 0.271 9 nm, 163.17° , O2-H2B $\cdots$ N4 0.279 2 nm, 174.50° 。这些氢键将相邻的一维链联结起来形成(4,4)二维网状结构,在(4,4)格子内4个锌离子是共平面的,组成1个平面四边形(图2)。2,6-萘二磺酸根的磺酸氧原子与配位的水分子之间形成氢键, O1-H1B $\cdots$ O5 0.272 5 nm, 172.51° 。未配位的水分子与2,6-萘二磺酸根的磺酸氧原子之间形成氢键, O11-H11A $\cdots$ O6 0.274 4 nm,

164.93° , O11-H11B $\cdots$ O7 0.289 8 nm, 169.32° 。未配位的水分子与配位的水分子之间形成氢键, O1-H1A $\cdots$ O11 0.265 7 nm, 167.88° , O3-H3B $\cdots$ O12 0.270 7 nm, 172.88° 。这些氢键的存在增强了配合物晶体结构的稳定性。



Symmetry codes: A: $x, y+1, z$; B: $x, y-1, z$; C: $x+1, y-1, z$; D: $x+1, y, z$; E: $x+1, y+1, z$; free 2,6-NDS and water molecules are omitted for clarity

图2 配合物的堆积图(沿 c 轴)

Fig.2 Packing diagram of the complex along c axis

2.2 荧光光谱

室温下,以二甲基亚砜为溶剂, Zn^{2+} 离子浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,在荧光分光光度仪上记录了配体和配合物的发射光谱。以 340 nm 为激发波长,测得2,6-萘二磺酸和配合物在 300~600 nm 的发射光谱(图3)。从图中可以看出,配合物和2,6-萘二磺酸的发射光谱很相似,均在约 378 和 396 nm 处出现2个分裂峰,因此可以认为配合物的荧光来自2,6-萘二磺酸的荧光发射。

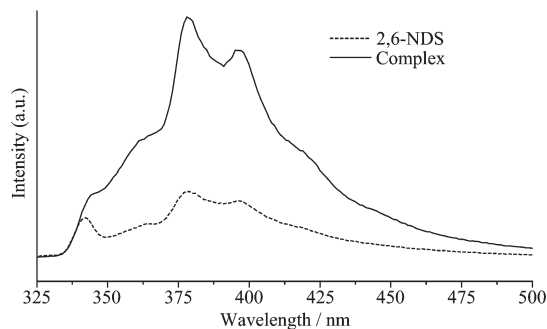


图3 配体和配合物的发射光谱

Fig.3 Fluorescence emission spectra of the ligand and the complex in the DMSO solution at room temperature ($c=1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.3 差热-热重分析

以 Al_2O_3 为参比,空气气氛,升温速度为 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,由室温到 1000°C 记录配合物的 DTA-TG 曲线。DTA 曲线的 $114 \sim 472^\circ \text{C}$ 出现3个小的吸热峰,对应的TG曲线失重率为 65.42%,相当于失去了游离水分子、未配位的2,6-萘二磺酸根和未配位的

4,4'-联吡啶分子(理论失重率为 66.64%);在 587 °C 出现一个大的放热峰,对应配合物的氧化分解完毕。总失重率为 92.36%,最终残余物为 ZnO(理论总失重率为 89.46%)。

参考文献:

- [1] Yao Y L, Xue L, Che Y X, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9** (1):606~610
- [2] Subal M C, Ennio Z, Joan R, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**,**9**:1400~1405
- [3] Sumitra M, Sanjay K M, Sumit B, et al. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**(9):3981~4026
- [4] Erxleben A. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**,**246**(1~2):203~228
- [5] MasPOCH D, Ruiz-Molina D, Wurst K, et al. *Chem. Commun.*, **2004**,**10**:1164~1167
- [6] Liu S X, Li D H, Xie L H, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(20): 8036~8040
- [7] Tong M L, Chen X M, Yu X L, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**,**1**:5~6
- [8] Batsarnow A S, Begley M J, Hubberstey P, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**,**9**:1947~1957
- [9] Lu J, Paliwala T, Lim S C, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**(5): 923~929
- [10] LIANG Fu-Pei(梁福沛), CHEN Zi-Lu(陈自卢), HU Rui-Xiang(胡瑞祥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**,**17**(5):699~703
- [11] YANG Ying-Qun(杨颖群), Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李薇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(10):1789~1792
- [12] SONG Yan-Wei(宋艳伟), LIU Yu-Jie(刘玉杰), ZHANG Qian-Feng(张千峰). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(7):1227~1230
- [13] HUANG Miao-Ling(黄妙龄). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**23**(6):1059~1062
- [14] Xu L, Guo G C, Liu B, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**,**7** (10):1145~1149
- [15] Tian G, Zhu G S, Fang Q R, et al. *J. Mol. Struct.*, **2006**,**787** (1~3):45~49
- [16] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, **1997**.
- [17] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**.