

[研究简报]

# 超分子化合物 $[H_3N(CH_2)_3NH_3] \cdot [Pb_2(SIP)_2] \cdot 6H_2O$ 的水热合成与表征

马奎蓉<sup>1,2</sup>, 徐家宁<sup>1</sup>, 王莉<sup>1</sup>, 石晶<sup>1</sup>, 王璞<sup>1</sup>, 哈静<sup>1</sup>, 宁德宽<sup>1</sup>, 范勇<sup>1</sup>, 宋天佑<sup>1</sup>  
(1. 吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012; 2. 延边大学药学院, 延吉 133000)

关键词 磺酸基羧酸铅; 水热合成; 超分子; 单晶结构; 荧光

中图分类号 O614 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2007)08-1434-03

金属无机-有机杂化材料由于在光学、磁性、催化及化学分离等领域中具有潜在的应用前景<sup>[1,2]</sup>而备受关注. 近年来, 有关以 5-NaO<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-1,3-(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (NaH<sub>2</sub>SIP) 为配体制备的无机-有机杂化材料的研究虽有报道<sup>[3-5]</sup>, 但这些报道中大多选用刚性的吡啶类胺(4,4-联吡啶、2,2-联吡啶、吡啶)作为结构导向剂, 而将柔性有机胺作为结构导向剂引入晶体结构中的研究却鲜有报道<sup>[6]</sup>.

在水热条件下, 我们用 NaH<sub>2</sub>SIP 与 Pb(II) 盐, 以 1,3-丙二胺(1,3-PDA) 作为结构导向剂进行反应, 得到化合物  $[H_3N(CH_2)_3NH_3]([Pb_2(SIP)_2]) \cdot 6H_2O$  (**1**). 同时采用单晶 X 射线衍射、X 射线粉末衍射、元素分析、红外光谱和荧光光谱对化合物 **1** 进行了表征.

## 1 实验部分

1.1 试剂与仪器 Pb(Ac)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O (A. R. 级, 中国医药集团上海化学试剂公司), 5-NaO<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-1,3-(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (NaH<sub>2</sub>SIP, Aldrich), 1,3-丙二胺(1,3-PDA, Fluka Chemie), 水为蒸馏水.

Perkin-Elmer 2400LS 型元素分析仪; Rigaku RAXIS RAPID IP X 射线单晶衍射仪, 钼靶,  $\lambda = 0.071073$  nm; Siemens D5005 型 X 射线粉末衍射仪, 铜靶,  $\lambda = 0.15418$  nm; Nicolet Impact-410 红外光谱仪, KBr 压片, 波数范围 4000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>; Perkin-Elmer LS55 型荧光分光光度计, 500 W 氙气灯.

1.2 实验过程 称取 0.1517 g Pb(Ac)<sub>2</sub> · 2.5H<sub>2</sub>O (0.4 mmol) 及 0.1073 g NaH<sub>2</sub>SIP (0.4 mmol) 于 10 mL 去离子水中, 在室温下充分搅拌 0.5 h, 用 1,3-PDA 调节溶液的 pH 值至 6.4. 将反应混合物置于带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 于 140 °C 下晶化 120 h, 将产物用去离子水充分洗涤, 室温下自然干燥, 得到无色透明长方体状晶体, 元素分析实测值(计算值, %): C 21.17(21.02), H 2.28(2.09), N 2.71(2.54).

1.3 晶体结构测定 在 293(2) K 下, 选取尺寸为 0.28 mm × 0.24 mm × 0.20 mm 的单晶, 于 Rigaku RAXIS RAPID IP X 射线衍射仪上收集衍射数据, 以 Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0.071073$  nm) 射线和  $\omega$  扫描方式, 在 3.19° ≤  $\theta$  ≤ 27.47° 范围内共收集了 7434 个衍射数据, 其中 5586 个衍射数据适合于晶体解析, 衍射强度数据经 LP 因子和经验吸收校正. 全部氢原子坐标是通过理论加氢或在傅里叶图中获得. 全部非氢原子坐标均采用直接法获得, 非氢原子坐标和各向异性温度因子均采用全矩阵最小二乘法修正. 全部计算用 Pentium PC 计算机以 Bruker AXS Windows NT SHELXTL 软件包(5.10 版)完成.

晶体结构分析结果表明, 化合物 **1** 属三斜晶系, P1 空间群, 晶胞参数  $a = 0.79946(16)$  nm,  $b = 0.9881(2)$  nm,  $c = 1.0343(2)$  nm,  $\alpha = 81.25(3)^\circ$ ,  $\beta = 84.95(3)^\circ$ ,  $\gamma = 68.13(3)^\circ$ ,  $V = 0.7489(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_c = 2.406$  g/cm<sup>3</sup>,  $M_r = 1084.95$ ,  $\mu = 11.455$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 514$ , 最后的一致性因子

收稿日期: 2006-10-30.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 3A405F281412)资助.

联系人简介: 范勇(1977 年出生), 男, 博士, 讲师, 从事无机化学研究. E-mail: mrfy@jlu.edu.cn

宋天佑(1948 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事无机化学研究. E-mail: tysong@mail.jlu.edu.cn

$R_1 = 0.0226$ ,  $wR_2 = 0.0486$ .

## 2 结果与讨论

**2.1 X射线粉末衍射与红外光谱分析** 对化合物 **1** 进行了 X 射线粉末衍射分析. 粉末样品的 XRD 谱中的衍射峰与用单晶结构数据模拟谱图中的衍射峰位置基本一致, 表明该化合物为纯相.

在化合物 **1** 的红外谱图中, 位于  $3548\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属为 O—H 伸缩振动, 表明存在水分子;  $3492\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属为游离的 N—H 伸缩振动; 在  $1598$  和  $1546\text{ cm}^{-1}$  处的两个强吸收峰归属为羧基— $\text{COO}^-$  的反对称伸缩振动, 羧基— $\text{COO}^-$  的对称伸缩振动峰则出现在  $1432\text{ cm}^{-1}$  处; 位于  $622\text{ cm}^{-1}$  的尖峰可归属为 S—O 的伸缩振动.

**2.2 单晶结构解析** 化合物 **1** 中 Pb(II) 离子以六配位方式与周围 4 个 SIP 配体提供的 6 个 O 原子配位成键(图 1). 由于受 Pb(II) 离子  $6s^2$  惰性电子对的影响,  $[\text{PbO}_6]$  中的 6 个 O 原子在空间以半球方向(Hemidirection)排布方式与 Pb(II) 离子配位. Pb—O 键长在  $0.2451(13) \sim 0.2719(10)$  nm 之间. SIP 配体为六齿配体, 其中磺酸基为单齿配位(O1, O4), 羧基则以单齿(O7, O8, O10, O12, O13, O14) *cis-cis* 方式和双齿(O9, O11) *cis-anti* 方式与 Pb(II) 离子配位. 两个结晶学完全独立的 S1 和 S2 原子以  $[\text{C-SO}_3]$  假四面体形式存在, 并分别通过 O1 和 O4 原子与相邻的 Pb1 和 Pb2 原子相连. 在不对称结构单元中还包括游离态的 6 个水分子和一个质子化的平衡骨架电荷的 1,3-PDA 阳离子.

化合物 **1** 是由二维  $[\text{Pb}_2(\text{SIP})_2]^{2-}$  阴离子层通过 N—H $\cdots$ O 和 O—H $\cdots$ O 两种形式的氢键作用与 1,3-PDA 有机阳离子和晶格水分子连接形成的三维超分子结构的无机-有机杂化配位聚合物.  $[\text{PbO}_6]_2$  基团通过苯环交替连接, 沿  $z$  轴无限伸展形成一维梯状链(图 2).

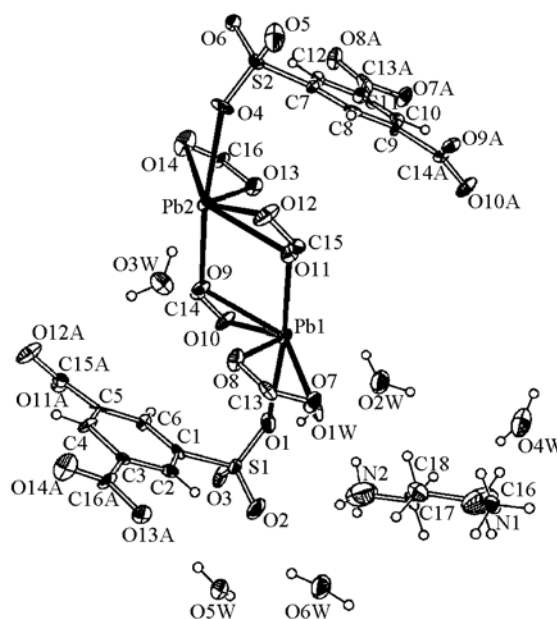


Fig. 1 Coordination environments around Pb(II)

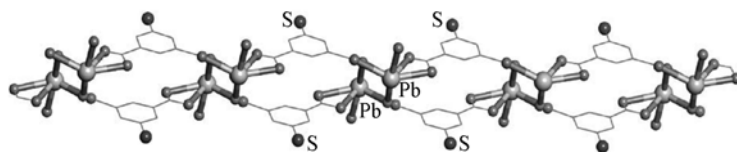


Fig. 2 View of 1D ladder-like chain of compound **1** along the  $z$  axis

链与链之间通过磺酸基沿  $[001]$  面向四周延伸形成二维阴离子层(图 3); 二维阴离子层沿  $x$  轴方向堆积起来, 1,3-PDA 处于层间以平衡阴离子骨架的负电荷, 并通过氨基氢原子与相邻阴离子层中未配位的磺酸基氧原子和晶格水分子及水分子与羧基氧原子相互作用, 形成 N—H $\cdots$ O 和 O—H $\cdots$ O 两种形式的氢键. N—H $\cdots$ O 键长范围  $0.285 \sim 0.3309$  nm, N—H $\cdots$ O 键角在  $111.0^\circ \sim 163.5^\circ$  之间;

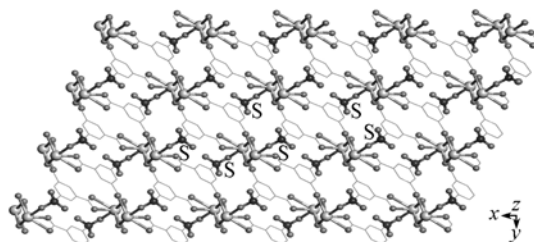


Fig. 3 View of 2D structure of compound **1** along the  $[001]$  plane

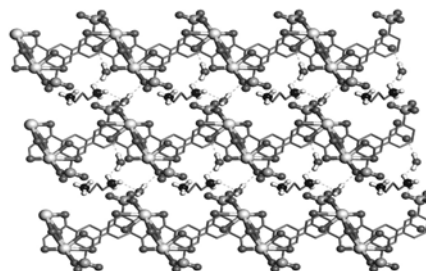


Fig. 4 View of hydrogen-bond interactions down the  $x$  axis

O—H···O键长在0.2743(19)~0.314(2) nm之间, O—H···O键角范围122(5)°~161(6)°。氢键作用最终将化合物1由2D层构筑成三维超分子网状结构(图4)。

2.3 荧光光谱分析 室温荧光光谱分析结果表明(图5), 化合物1在最大激发波长236 nm处有两个较窄吸收峰, 波长分别为349和393 nm, 在384 nm处有一个较宽连肩峰。据文献[7]报道, 配体SIP在波长355 nm处具有荧光发射性质。因此, 化合物1在349 nm处的发射峰可归属为配体SIP的贡献, 在384 nm和393 nm两处发射峰的产生可归因于在激发态时配体SIP内部( $\pi$ - $\pi^*$ )非辐射跃迁的衰减; 另外, 由于Pb(II)是 $d^{10}$ 电子构型且有惰性电子对 $6s^2$ , 使得其很难被氧化或还原, 所以也可能发生配体(L)中的电荷向金属离子(M)的空轨道进行迁移(LMCT)。

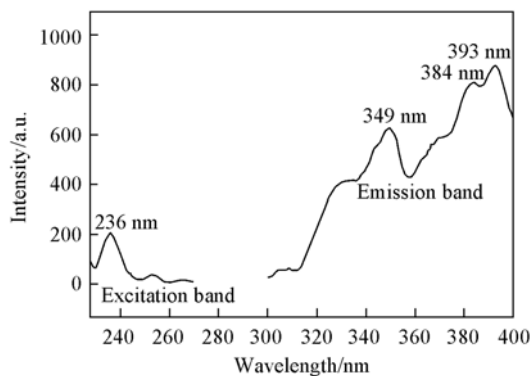


Fig. 5 Fluorescent spectra of compound 1

### 参 考 文 献

- [1] Forster P. M., Cheetham A. K.. Top. Catal. [J], 2003, **24**: 79—86
- [2] Barthelet K., Marrot J., Riou D., *et al.*. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2002, **41**: 281—284
- [3] Yuan Y. P., Mao J. G., Song J. L.. J. Solid State Chem. [J], 2004, **177**: 922—927
- [4] Liu Q. Y., Xu L.. Eur. J. Inorg. Chem. [J], 2006: 1620—1628
- [5] PAN Qin-He(潘勤鹤), LI Ji-Yang(李激扬), YU Ji-Hong(于吉红), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(12): 2199—2202
- [6] Sun D. F., Cao R., Sun Y. Q.. Eur. J. Inorg. Chem. [J], 2003: 94—98
- [7] Li X., Cao R., Bi W. H., *et al.*. Eur. J. Inorg. Chem. [J], 2005: 3156—3166

## Hydrothermal Synthesis and Characterization of a New Supramolecular Compound $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3] \cdot [\text{Pb}_2(\text{SIP})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

MA Kui-Rong<sup>1,2</sup>, XU Jia-Ning<sup>1</sup>, WANG Li<sup>1</sup>, SHI Jing<sup>1</sup>, WANG Ying<sup>1</sup>,  
HA Jing<sup>1</sup>, NING De-Kuan<sup>1</sup>, FAN Yong<sup>1\*</sup>, SONG Tian-You<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry,  
Jilin University, Changchun 130012;

2. College of Pharmacy, Yanbian University, Yanji 133000, China)

**Abstract** A new three-dimensional supramolecule,  $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3] \cdot [\text{Pb}_2(\text{SIP})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was synthesized under the hydrothermal condition. Its structure was determined with single crystal X-ray diffraction analysis and further characterized *via* XRD, IR, fluorescent spectrum and elemental analysis. The compound crystallizes in triclinic space group  $P1$ , with  $a = 0.79946(16)$  nm,  $b = 0.9881(2)$  nm,  $c = 1.0343(2)$  nm,  $\alpha = 81.25(3)^\circ$ ,  $\beta = 84.95(3)^\circ$ ,  $\gamma = 68.13(3)^\circ$ ,  $V = 0.7489(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $R_1 = 0.0226$ ,  $wR_2 = 0.0486$ ,  $\text{GOF} = 1.099$ . Along the  $[001]$  direction, binuclear cluster units  $[\text{Pb}_2(\text{SIP})_2]^{2-}$  link to each other *via* O1 and O4 forming two-dimensional anionic layers, then these layers are stacked down the  $c$  axis and was further linked by N—H···O and O—H···O hydrogen bonds to build the three-dimensional supramolecular structure. Fluorescent spectrum of compound 1 shows that there are two strong fluorescent emission peaks at  $\lambda = 349$  nm and 393 nm and a weak fluorescent emission peak at 384 nm ( $\lambda_{\text{max, excitation}} = 236$  nm).

**Keywords** Sulfonate-carboxylate lead; Hydrothermal synthesis; Supramolecule; Crystal structure; Fluorescence (Ed.: M, G)