

萘磺酸型离子配合物的合成及其分子识别性能

朱江^{a*} 苟文秀^a 王孝敏^b 陈立东^a 冷茹冰^a 姜春杰^{a*}(辽宁师范大学^a化学化工学院;^b实验中心 辽宁 大连 116029)

摘要 常温反应条件下制备了4个基于乙二胺和1,5-萘二磺酸的配位化合物 $[M(en)(H_2O)_4] \cdot 1,5\text{-nds} \cdot (H_2O)_2$ ($M = \text{Ni}(\mathbf{1}), \text{Co}(\mathbf{2}), \text{Cd}(\mathbf{3}), \text{Cu}(\mathbf{4})$, $\text{nds} = 1,5\text{-萘二磺酸}$; $\text{en} = \text{乙二胺}$), 并通过红外光谱、元素分析、X射线单晶衍射、X射线粉末衍射和热重分析等技术手段确定了其晶体结构。结构分析表明, 该系列配合物属于同构体系, 单斜晶系, $C2/c$ 空间群。以配合物 $\mathbf{1}$ 为例, 其晶胞参数为 $a = 1.69026(19) \text{ nm}$, $b = 1.01373(11) \text{ nm}$, $c = 1.3448(3) \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 120.2650^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1.9901(5) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.713 \text{ g/cm}^3$, $F(000) = 1072$, $R_1 = 0.0326$, $wR_2 = 0.0867$ 。该系列配合物的中心金属为六配位模式, 与来自乙二胺的2个N原子和4个 H_2O 中的氧原子配位。游离水与磺酸氧和配位水之间存在着丰富的氢键作用, 构筑成三维的网络结构。测定了以Cd为中心金属配合物 $\mathbf{3}$ 的荧光光谱, 发现其在对于甲醇的小分子识别性能方面具有应用前景。

关键词 萘二磺酸; 分子识别; 乙二胺; 荧光

中图分类号: O611

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2017)01-0105-06

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2017.01.160104

磺酸在染料和表面活性剂方面的应用具有悠久的历史, 虽然有机磺酸与有机磷酸在结构上类似, 但是相对而言有机磺酸基的配位能力较弱, 磺酸离子难以取代溶剂中的分子(一般指水分子)与其它离子进行配位。早期人们发现, 在水溶液中, 芳烃基磺酸根离子一般不与第一过渡系中的二价金属离子配位, 磺酸离子仅以阴离子的形式存在, 通过磺酸基与水合金属离子中的水分子之间存在的氢键作用, 形成有机-无机交替重复排列的二维层状结构^[1]。近期的研究表明, 由于磺酸是一种氢键受体, 其结构的最大特点是可以从3个方向同时接受氢键的给体, 最终形成发散型氢键^[2]。磺酸比羧酸具有更好的桥联倾向, 可以从3个不同的方向同时连接金属原子, 从而更容易形成高维的框架结构^[3]。金属有机配位化合物的结构中通常具有很多孔道结构, 易于捕捉某些特殊的小分子或者离子, 宏观表现为易于检测的光学或电学信号, 因此在分子识别与感应方面具有其它多孔材料难以比拟的优势^[4-6]。我们在过去工作的基础上^[7-10], 合成了4个未见文献报道的基于乙二胺配体构筑的配合物, 利用X射线单晶衍射仪测定了配合物的单晶结构, 并对其进行了粉末衍射(XRD)、元素分析、红外光谱及热重等表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验用试剂均为分析纯, 采购于中国医药集团上海试剂公司。Plasma-Spec-II型等离子体原子吸收光谱仪(美国 Leeman Labs 公司); AXS D8 Advance 型X射线粉末衍射仪(德国 Bruker 公司); STA-449-F3型同步热重分析仪(德国 NETZSCH 公司); Tensor27型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司); F-7000型荧光光谱仪(日本 HITACHI 公司); Smart APEX II型单晶衍射仪(德国 Bruker 公司)。

1.2 实验方法

配合物 $[M(en)(H_2O)_4] \cdot 1,5\text{-nds} \cdot (H_2O)_2$ ($M = \text{Ni}(\mathbf{1}), \text{Co}(\mathbf{2}), \text{Cd}(\mathbf{3}), \text{Cu}(\mathbf{4})$; $\text{nds} = 1,5\text{-萘二磺}$

2016-03-11 收稿, 2016-05-31 修回, 2016-07-01 接受

辽宁省博士科研启动基金项目(20131060)

通讯联系人: 朱江, 讲师; Tel: 0411-82159700; E-mail: zjryan@lnnu.edu.cn; 研究方向: 无机合成与应用

共同通讯联系人: 姜春杰, 教授; Tel: 0411-82156708; E-mail: jiangcj@lnnu.edu.cn; 研究方向: 多酸合成与催化

酸;en = 乙二胺) 的合成: 将乙二胺 (1 mmol, 0.06 g) 加入 20.0 mL 的去离子 H₂O 中, 再加入 Ni(NO₃)₂·6H₂O (1.13 mmol, 0.33 g) 后, 加入 1,5-萘二磺酸二钠盐 (2.21 mmol, 0.73 g), 继续搅拌, 完全溶解后溶液为蓝色透明液体。将液体转移至 20.0 mL 的闪烁瓶中, 拧紧瓶盖, 室温下放置 7 d 后有蓝色透明块状晶体析出。晶体在室温干燥后进行称量, 产率为 74.5% (以 Ni(NO₃)₂ 为标准)。晶体 **1**~**4** 合成的原料配比等条件见表 1, 元素分析值的理论值和实测值等结果见表 2。

表 1 标题配合物的合成条件
Table 1 Synthesis conditions of the complexes

Compound	Metal salts	Reactant molar ratio/mol	Crystalized time/day	Crystal color	Yield/%
1	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	M: en: nds: H ₂ O = 1. 1: 1. 0: 2. 2: 100	RT 3 days	blue	74. 5
2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		RT 7 days	pink	51. 3
3	Cd(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		RT 7 days	no	69. 5
4	Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		RT 2 days	blue	80. 5

表 2 标题配合物的元素分析和 FT-IR 结果
Table 2 ICP and FT-IR of samples

Compound		Elements analysis/%	IR characteristic peaks
1	measured	C 28. 05, H 5. 05, N; 5. 44, S 12. 46, O 37. 22, Ni 11. 43	$\nu_{\text{O-H}}$, 3500 cm ⁻¹ ;
	theoretical	C 28. 06, H 5. 07, N 5. 46, S 12. 47, O 38. 19, Ni 11. 44	$\nu_{\text{ring C-H}}$, 3100 cm ⁻¹ ;
2	measured	C 28. 01, H 5. 02, N 5. 40, S 12. 40, O 37. 42, Co 11. 47	δ_{ring} , 1380 cm ⁻¹ ;
	theoretical	C 28. 05, H 5. 04, N 5. 45, S 12. 47, O 37. 40, Co 11. 48	AS _{R-SO₃} , 1120 cm ⁻¹ ;
3	measured	C 25. 40, H 4. 63, N 4. 92, S 11. 74, O 33. 80, Cd 19. 90	$\delta_{\text{ring C-H}}$, 600 ~ 800 cm ⁻¹
	theoretical	C 25. 43, H 4. 62, N 4. 94, S 11. 72, O 33. 87, Cd 19. 83	
4	measured	C 27. 83, H 5. 00, N 5. 43, S 12. 30, O 37. 02, Cu 11. 26	
	theoretical	C 27. 80, H 5. 02, N 5. 41, S 12. 35, O 37. 06, Cu 11. 26	

1.3 晶体结构的测试

选择适宜的晶体放入单晶衍射仪, 采用经石墨单色化的 MoK α 射线(λ = 0.071073 nm) 以 ω 扫描方式收集衍射数据。晶体结构由直接法解出, 全部非氢原子坐标在差值 Fourier 合成中陆续确定, 理论加氢法给出氢原子在晶胞中的位置坐标。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正, 全部结构分析计算采用 SHELXTL-97 解析程序完成。

2 结果与讨论

2.1 晶体学数据

本文中介绍了 4 个同构的配位化合物, 同属 Monoclinic 晶系, C2/c 空间群。在此以金属 Ni 的配合物 **1** 为例描述晶体结构。每个晶体结构单元中包含有一个 Ni²⁺, 1 个乙二胺, 4 个配位水, 2 个游离的水分子(O1W, O2W) 和 1 个游离的萘二磺酸阴离子。金属 Ni 为六配位模式, 构成一个扭曲的八面体, Ni 与来自乙二胺的 2 个 N 原子(N1, N1A) 和 4 个 H₂O 的氧原子(O1, O2, O1A, O2A) 配位。(图 1A) Ni—O 间的键长范围 0.2061(8) ~ 0.2122(9) nm, Ni—N 间的键长是 2.076(10) nm, 与其它此类配合物的键长十分接近^[11-12]。在不对称单元中存在着 4 个溶剂水分子和 2 个配位水分子。如图 1B 所示, 游离水和磺酸氧、配位水之间存在着丰富的氢键作用(O1—H1E····O5, O1—H1G····O1W, O2—H2A····O4, O2—H2B····O3), 从而构成一个三维结构(氢键数据见表 5)。

表 3 配位化合物的晶体学数据
Table 3 Crystal data and structure refinement for the complexes

Formula	C ₁₂ H ₂₆ NiN ₂ O ₁₂ S ₂	C ₁₂ H ₂₆ CoN ₂ O ₁₂ S ₂	C ₁₂ H ₂₆ CdN ₂ O ₁₂ S ₂	C ₁₂ H ₂₆ CuN ₂ O ₁₂ S ₂
Fw	513. 18	513. 40	566. 87	518. 01
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic

continued from previous page

Space group	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c
<i>a</i> /nm	1.690 26(19)	1.693 47(15)	1.698 94(14)	1.718 69(17)
<i>b</i> /nm	1.013 73(11)	1.017 08(9)	1.018 72(9)	1.012 89(10)
<i>c</i> /nm	1.344 8(3)	1.350 05(12)	1.343 63(18)	1.336 84(13)
$\alpha/(\circ)$	90	90	90	90
$\beta/(\circ)$	120.265 0	120.413 0	120.347 0	121.032 0
$\gamma/(\circ)$	90	90	90	90
<i>V</i> /nm ³	1.990 1(5)	2.005 4(3)	2.006 8(4)	1.994 2(3)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>D</i> _c /(g·cm ⁻³)	1.713	1.700	1.876	1.725
<i>F</i> (000)	1 072	1 068	1 152	1 076
Theta range for data collection(deg)	2.45 to 25.00	2.44 to 24.97	2.43 to 24.99	2.44 to 26.50
Independent reflections	5 434/1 748 [<i>R</i> (int) = 0.017 7]	5 536/1 760 [<i>R</i> (int) = 0.014 8]	4 877/1 760 [<i>R</i> (int) = 0.012 9]	5 402/2 057 [<i>R</i> (int) = 0.021 1]
Completeness to theta = 26.50	99.8%	99.9%	99.8%	99.7%
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.078	0.927	1.193	1.093
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.032 6, <i>wR</i> ₂ = 0.086 7	<i>R</i> ₁ = 0.020 2, <i>wR</i> ₂ = 0.096 0	<i>R</i> ₁ = 0.092 7, <i>wR</i> ₂ = 0.309 3	<i>R</i> ₁ = 0.022 7, <i>wR</i> ₂ = 0.064 9
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.033 1, <i>wR</i> ₂ = 0.087 0	<i>R</i> ₁ = 0.021 0, <i>wR</i> ₂ = 0.097 4	<i>R</i> ₁ = 0.093 7, <i>wR</i> ₂ = 0.310	<i>R</i> ₁ = 0.023 4, <i>wR</i> ₂ = 0.065 4

表 4 配位化合物的主要键长 (nm) 和键角 (°) 数据表

Table 4 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for compound

Ni1—O1#1	0.206 1(8)	Ni1—O2#1	0.212 2(9)
Ni1—O1	0.206 1(8)	S1—O3	0.145 3(8)
Ni1—N1	0.207 6(10)	S1—O5	0.145 5(10)
Ni1—N1#1	0.207 6(10)	S1—O4	0.146 1(9)
Ni1—O2	0.212 2(9)	S1—C4	0.178 0(11)
O1#1—Ni1—O1	86.0(5)	N1—Ni1—N1#1	83.7(5)
O1#1—Ni1—N1	177.9(4)	O1#1—Ni1—O2	91.8(4)
O1—Ni1—N1	95.2(4)	O1—Ni1—O2	86.4(4)
O1#1—Ni1—N1#1	95.2(4)	N1—Ni1—O2	89.9(4)
O1—Ni1—N1#1	177.9(4)	N1#1—Ni1—O2	91.9(4)
O1#1—Ni1—O2#1	86.4(4)	O3—S1—O5	112.8(5)
O1—Ni1—O2#1	91.8(4)	O3—S1—O4	112.2(6)
N1—Ni1—O2#1	91.9(4)	O5—S1—O4	112.1(5)
N1#1—Ni1—O2#1	89.9(4)	O3—S1—C4	105.9(5)
O2—Ni1—O2#1	177.6(5)	O5—S1—C4	106.7(5)

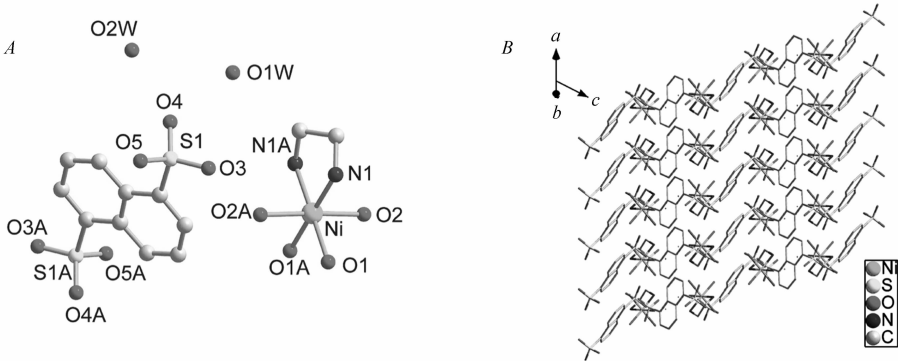


图 1 配合物 1~4 的结构单元图(A)及三维网状结构(黑色点线代表氢键)(B)

Fig. 1 Structure unit(A) and the 3D structure(B) of complexes 1~4

表 5 配位化合物的氢键键长与键角
Table 5 Hydrogen bond distances and angles of compound

D—H	<i>d</i> (D—H)/nm	<i>d</i> (H⋯A)/nm	<i>d</i> (D⋯A)/nm	<DHA/(°)
N1—H4⋯O3	0.085 2	0.238 6	0.309 0	140.32
O1—H6⋯O4	0.085 5	0.204 5	0.286 4	160.00
N1—H8⋯O4	0.085 6	0.248 1	0.328 3	156.25
O1W—H9⋯O4	0.081 8	0.200 6	0.280 4	164.94
O2—H10⋯O1W	0.077 1	0.192 4	0.269 4	175.88
O2—H11⋯O5	0.083 0	0.199 6	0.282 1	172.11
O1—H12⋯O3	0.081 5	0.205 7	0.283 6	159.92
O1W—H13⋯O5	0.073 1	0.222 0	0.294 7	172.83

2.2 配合物的 XRD 及热重分析

图 2 是批量合成的配合物与单晶数据拟合 XRD 图。实验数据和由晶体模拟得到的 X 射线粉末衍射谱图中主要峰位均相互吻合,说明批量合成的配合物与所测试的单晶为同种物质。为了进一步确定配合物的热稳定性,对配合物进行了热重分析测试。配合物 **1~4** 在 50~900 ℃ 范围内测得的热重曲线图如图 3 所示,失重大体分为两步。第一步失重范围 96~120 ℃,实际失重为 19.9%,理论失重为 20.0%,归结为游离水和配位水的失去;第二步失重范围 395~585 ℃,实际失重为 65.9%,理论失重为 66.2%,归结为乙二胺和 1,5-萘二磺酸根离子的失去,最终产物是对应的金属氧化物。

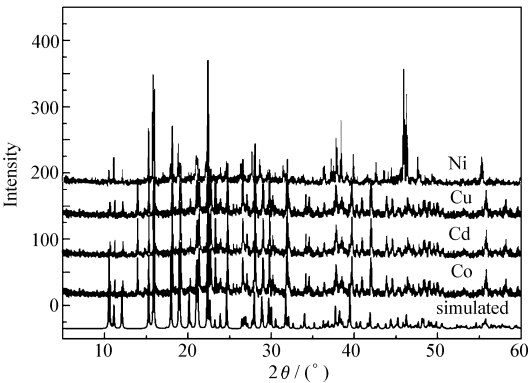


图 2 配合物 **1~4** 的 XRD 图及单晶数据拟合 XRD 图
Fig.2 Simulated and experimental XRD powder patterns of compounds **1~4**

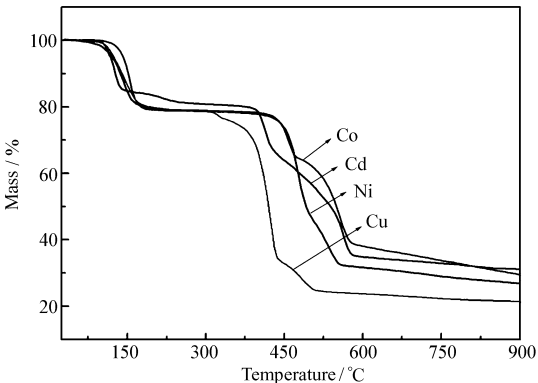


图 3 配合物 **1~4** 的热重分析图
Fig.3 TGA plots of the coordination compounds **1~4**

2.3 配合物的小分子识别性能

固体荧光光谱表明,在 340 nm 的激发波长下,配合物 **1~4** 在 380 nm 附近存在一个较强的荧光峰(图 4),因此研究了该系列配合物对客体小分子的识别作用。选取荧光光谱强度最高的 Cd 的配合物 **3**,分别溶于二甲基乙酰胺(DMA)、二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇、丁醇、异丙醇、丙酮、环己酮和 *N*-甲基-2-吡咯烷酮中配制成饱和溶液,分别测定饱和溶液的荧光光谱,结果如图 5 所示,甲醇溶液的荧光强度最高。进一步将配合物 **3** 分散到不同含量的甲醇溶液中,测定溶液荧光强度的变化规律,结果如图 6 所示,随着客体分子甲醇含量的增加,配合物溶液的荧光强度逐渐减弱。原因可能是随着甲醇含量的升高,溶液极性增大,配合物溶解度增高导致的结果。

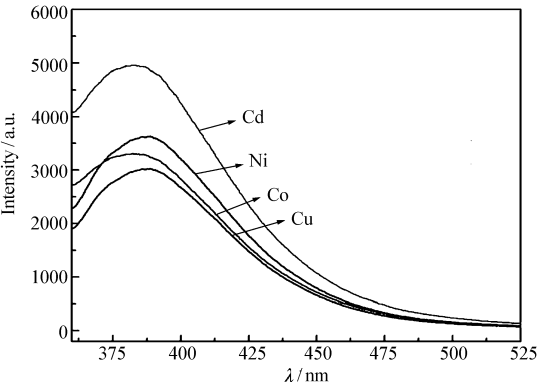
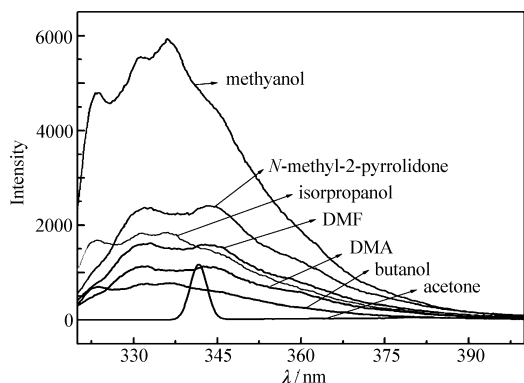
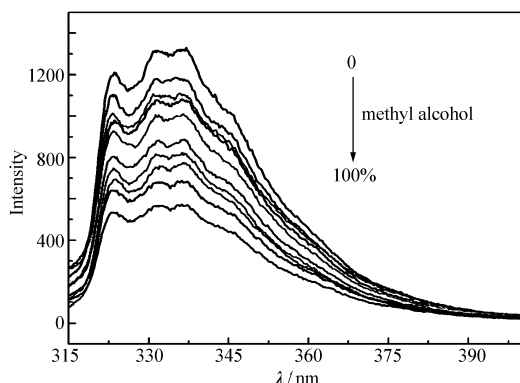


图 4 配合物 **1~4** 的固体荧光光谱图
Fig.4 Fluorescence spectra of compounds **1~4**

图5 配合物 **3** 在不同客体分子溶剂中的荧光光谱Fig. 5 Fluorescence spectra of compound **3** in different solvents图6 甲醇含量中配合物 **3** 悬浊液的荧光光谱Fig. 6 Fluorescence spectra of compound **3** emulsion in various contents of methanol

3 结 论

采用水热合成法合成了 4 个未见文献报道的基于乙二胺的配合物, 配合物的金属中心为六配位模式, 与来自乙二胺的 2 个 N 原子和 4 个 H₂O 中的氧原子配位, 构筑成一个三维结构的配位聚合物。游离水和磺酸氧, 配位水之间存在着丰富的氢键作用。配合物溶于不同客体分子配制的饱和液的荧光光谱强度存在差异, 其中甲醇溶液的强度最高; 且随着客体分子甲醇含量的增加, 荧光强度减弱, 可能会在识别极性的荧光探针方面存在潜在的应用价值。

辅助材料[晶体 CIF 文件]可以免费从本刊网站(<http://yyhx.ciac.jl.cn>)下载。

参 考 文 献

- [1] Liu Y, Zhang J, Xu F, *et al.* Lithium-Based 3D Coordination Polymer with Hydrophilic Structure for Sensing of Solvent Molecules[J]. *Cryst Growth Des*, 2008, **8**(9): 3127-3129.
- [2] Shao S, Zhu Y, Ma K, *et al.* Two M(II)-1,5-NDS-dafo Supramolecular Architectures (M = Cu, Cd): Syntheses, Structures, and Photoluminescence Properties[J]. *J Coord Chem*, 2013, **66**(15): 2702-2711.
- [3] Jiang H, Liu Y, Ma J, *et al.* Infinite Chains Constructed from Flexible Bis(benzimidazole) Based Ligands[J]. *Polyhedron*, 2008, **27**(12): 2595-2602.
- [4] Zhang Z, Xiang S, Rao S, *et al.* A Rod Packing Microporous Metal Organic Framework with Open Metal Site for Selective Guest Sorption and Sensing of Nitrobenzene[J]. *Chem Commun*, 2010, **46**(38): 7205-7207.
- [5] Dong M, Zhao M, Ou S, *et al.* A Luminescent Dye@MOF Platform: Emission Fingerprint Relationships of Volatile Organic Molecules[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**(6): 1575-1579.
- [6] Cao K, Xia Y, Wang G, *et al.* A Robust Luminescent Ba(II) Metal Organic Framework Based on Ppyridine Carboxylate Ligand for Sensing of Small Molecules[J]. *Inorg Chem Commun*, 2015, **53**: 42-45.
- [7] SONG Pengyue, ZHU Jiang, YU Bohao, *et al.* Study on the Performance of Phosphotungstic Acid-urea/Fe₃O₄ Magnetic Oxidative Desulfurization Catalyst[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2015, **32**(3): 317-321 (in Chinese).
宋鹏月, 朱江, 于博浩, 等. 磷钨酸-尿素/四氧化三铁磁性氧化脱硫催化剂反应性能[J]. *应用化学*, 2015, **32**(3): 317-321.
- [8] JIANG Chunjie, SUN Shengnan, WANG Xuyang, *et al.* Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol over Heteropoly Acid/Nanocrystalline HZSM-5 Complex Solid Acidic Catalyst[J]. *Acta Chim Sin*, 2013, **71**(5): 810-814 (in Chinese).
姜春杰, 孙胜男, 王旭阳, 等. 甲醇脱水制二甲醚的杂多酸/纳米 HZSM-5 复合固体酸催化剂[J]. *化学学报*, 2013, **71**(5): 810-814.
- [9] WANG Xuyang, SONG Pengyue, WANG Xiangsheng, *et al.* In-situ Characterization and Reactivity of Heteropoly Acid-based Catalysts for Deep Hydrosulfurization of Fluid Catalytic Cracking Gasoline[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2014, **31**(8): 990-992 (in Chinese).
王旭阳, 宋鹏月, 王祥生, 等. 多酸基深度加氢脱硫催化剂的原位表征和反应性能[J]. *应用化学*, 2014, **31**(8): 990-992.
- [10] CHEN Lidong, LIU DI, NIU Siqi, *et al.* Oxidative Desulfurization of Organic Sulfides over Phosphotungstic Acid/Nano-

ZSM-5 Composite Catalyst[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2016, **33**(3):364-366 (in Chinese).

陈立东, 刘迪, 牛思祺, 等. 磷钨酸纳米 ZSM-5 复合催化剂的氧化脱硫反应性能[J]. *应用化学*, 2016, **33**(3):364-366.

[11] Thuery P, Harrowfield J. Uranyl Ion Complexes with Long-Chain Aliphatic α, ω -Dicarboxylates and 3d-Block Metal Counterions[J]. *Inorg Chem*, 2016, **55**(5):2133-2145.

[12] Eberle B, Damjanovic M, Enders M, *et al.* Radical Monocationic Guanidino Functionalized Aromatic Compounds (GFAs) as Bridging Ligands in Dinuclear Metal Acetate Complexes: Synthesis, Electronic Structure, and Magnetic Coupling[J]. *Inorg Chem*, 2016, **55**(4):1683-1696.

Synthesis of Ionic Coordination Compounds with Naphthalenedisulfonic Acid and Their Molecular Recognition Properties

ZHU Jiang^{a*}, GOU Wenxiu^a, WANG Xiaomin^b, CHEN Lidong^a, LENG Rubing^a, JIANG Chunjie^{a*}

(^aSchool of Chemistry and Chemical Engineering;

^bExperiment Center, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 110629, China)

Abstract Four compounds $[M(en)(H_2O)_4] \cdot 1,5\text{-nds} \cdot (H_2O)_2$ ($M = \text{Ni}$ (**1**), Co (**2**), Cd (**3**), Cu (**4**), based on ethylene diamine(en) and 1,5-naphthalenedisulfonic acid(nds), were synthesized by hydrothermal synthesis method under room temperature. The structures of the crystals were confirmed by X-ray diffraction (XRD) method and SHELXTL-97 software. The four compounds have the same three dimensional (3D) framework in monoclinic $C2/c$ space group, only different in metal atoms. The cell parameters of compound **1** are: $a = 1.69026(19)$ nm, $b = 1.01373(11)$ nm, $c = 1.3448(3)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 120.2650^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1.9901(5)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.713$ g/cm³, $F(000) = 1072$, $R_1 = 0.0326$, $wR_2 = 0.0867$. One metal atom is coordinated to four oxygen atoms from water molecules and two nitrogen atoms of one ethylene diamine. There exist abundant hydrogen bonds interactions between free water molecules and oxygen atoms in 1,5-naphthalenedisulfonic acid anion. One dimensional chains were formed through abundant hydrogen bonds and one $[Ni(en)(H_2O)_4]^{2+}$ located between each two nds^{2-} . The two adjacent $[Ni(en)(H_2O)_4]^{2+}$ arranged by the opposite mode (head to head). The properties of the two compounds were characterized by XRD, thermal gravimetric analysis (TGA), fluorescence spectroscopy and multi-function spectrometer. The molecular recognition properties of compound **3** with $M = \text{Cd}$ in methanol solution was studied. The compound **3** was solved in different solvents in which the highest strength of fluorescence spectroscopy occurs in methanol solution. The strength of fluorescence spectroscopy decreases, with increasing concentration of methanol which may have potential applications in fluorescence probe to recognize polarity.

Keywords naphthalenedisulfonic acid; molecular recognition; ethylene diamine; fluorescence

Received 2016-03-11; Revised 2016-05-31; Accepted 2016-07-01

Supported by the Doctoral Scientific Research Foundation of Liaoning Province (No. 20131060)

Corresponding author: ZHU Jiang, lecturer; Tel: 0411-82159700; E-mail: zjryan@lnnu.edu.cn; Research interests: synthesis and application in inorganic chemistry

Co-corresponding author: JIANG Chunjie, professor; Tel: 0411-82156708; E-mail: jiangcj@lnnu.edu.cn; Research interests: synthesis and catalyst of heteropoly acid