



铜(I)配位聚合物 $[\text{Cu}_3\text{Hpt}_3]_n$ 的水热合成、晶体结构及荧光光谱

张俊珺^{1,2} 阳年发^{*1} 张春华^{*2} 李碧辉¹

(¹湘潭大学化学化工学院, 环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室, 湘潭 411105)

(²衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

关键词: 铜(I)配合物; 水热合成; 晶体结构; 荧光光谱

中图分类号: O614.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0533-04

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Property of a Copper(I) Complex $[\text{Cu}_3\text{Hpt}_3]_n$

ZHANG Jun-Jun^{1,2} YANG Nian-Fa^{*1} ZHANG Chun-Hua^{*2} LI Bi-Hui¹

(¹Key Laborator of Environmentally Friendly Chemistry and Applications, Ministry of Education, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105)

(²Department of Chemistry and Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: Three-dimensional framework copper(I) coordination polymer with cuprous chloride, and 3-(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole, has been hydrothermally synthesized. Crystal data for this complex: Monoclinic, space group $P2_1/n$, $a=1.203\ 3(2)$ nm, $b=1.289\ 1(3)$ nm, $c=1.582\ 3(3)$ nm, $V=2.338(8)$ nm³, $D_c=1.779$ g·cm⁻³, $Z=4$, $F(000)=1\ 248$. $GooF=1.060$, $R_1=0.026\ 6$, $wR_2=0.064\ 0$. The asymmetric structural unit contains three copper atoms and three ligands. Copper ion is coordinated with four nitrogen atoms, forming a distorted tetrahedron. The result of fluorescence spectrum analysis shows that the title complex at room temperature exhibits an intense photoluminescence with maximum emission at 414 nm. CCDC: 759692.

Key words: copper(I) complex; hydrothermal synthesis; crystal structure; fluorescence spectrum

0 引言

由金属离子和有机配体自组装构筑得到的金属-有机配合物,特别是以 d^{10} 金属为中心形成的配合物,由于在发光材料方面有着巨大的潜在应用前景,而成为众多化学工作者研究的热点领域^[1-8]。1,2,4-三氮唑是一类极其重要的五元杂环化合物,具有良好的生物活性。其许多衍生物已广泛地用于医药和农药中,如抗微生物、抗真菌、抗惊厥、降血压、杀虫、杀螨、除草、植物生长调节剂等^[9-10]。本文选

用的配体 3-(α -吡啶基)-1,2,4-三唑(Hpt)是一种多齿配体,不但分子中 3 个有孤对电子的氮原子能够同金属配位,其三唑环上以 N-H 形式存在的氮原子还可以脱掉氢离子与金属形成配位^[11-13]。该配体既可以与金属离子螯合后构成环状结构,也能单独与金属离子配位。Stassen 等^[14]对该配体与铁形成的配合物的磁性进行了研究,但迄今与 Cu(I)形成的配合物未见报导。本文以 3-(α -吡啶基)-1,2,4-三唑、氯化亚铜为原料利用水热法,合成了一种具有孔洞结构的三核配位聚合物 $[\text{Cu}_3\text{Hpt}_3]_n$,并对配合物进行了

收稿日期:2009-09-27。收修改稿日期:2009-11-28。

湖南省教育厅重点项目(No.07A013),湖南省重点学科基金和湖南省重点实验室基金资助、衡阳师范学院博士启动基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: nfyang@xtu.edu.cn, zhangchunhua668@yahoo.com.cn

第一作者:张俊珺,女,25岁,硕士研究生;研究方向:有机合成及配位化学。

荧光分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:3-(α -吡啶基)-1,2,4-三唑(Hpt)(自制)^[15-16];氨水;氯化亚铜均为分析纯。

仪器:Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪, PE-2400(II)型元素分析仪,北京产 XT4 双目显微熔点测定仪,日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1}),Edinburgh LS-55 型荧光光谱(美国 PE 公司)。

1.2 配合物的合成

依次将 0.1 mmol 3-(α -吡啶基)-1,2,4-三唑、1.5 mL 浓氨水、0.2 mmol 氯化亚铜、25 mL 蒸馏水加入到 30 mL 水热釜内。160 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 72 h,然后程序控温以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 降至室温,开釜后过滤得到红棕色块状晶体,用蒸馏水冲洗,挑出可供晶体测定的红棕色晶体,产率:80.51%。元素分析按 $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Cu}_3\text{N}_{12}$ 的计算值(%):C 40.29, H 2.41, N 26.85; 实测值(%):C 40.21, H 2.40, N 26.80。IR 主要吸收为:3 418(w), 2 358(vs), 1 595(v), 1 477(s), 1 421(s), 1 354(w), 1 288

(w), 1 197(w), 1 137(w), 1 016(w), 897(w), 858(w), 790(s), 740(w), 715(s), 673(s)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.20 mm $\times$ 0.18 mm $\times$ 0.12 mm 的单晶,用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 113(2) K 下用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 ω 扫描方式在 $1.88^{\circ}\leq\theta\leq25.02^{\circ}$ 范围内共收集 15 485 个衍射点,其中 4 113 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.031\ 4$),6 433 个可观察衍射占 $[I>2\sigma(I)]$ 用于结构分析和结构修正。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[12]由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序^[17],对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。残差因子 $R_1=0.026\ 6$, $wR_2=0.064\ 0$, $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.035\ 7P)^2+0.97P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.003$, $S=1.060$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=335\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-506\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:759692。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Cu}_3\text{N}_{12}$	V/nm^3	2.338(8)
Formula weight	626.07	$D/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.779
Color	Red-brown	Z	4
Size/mm	0.20 $\times$ 0.18 $\times$ 0.12	$F(000)$	1 248
θ range for data collection / $^{\circ}$	1.88~25.02	$\mu(\text{Mo } K\alpha)/\text{mm}^{-1}$	2.742
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	15485
Space group	$P2_1/n$	Independent reflections (R_{int})	4 113 (0.031 4)
a/nm	1.203 3(2)	Final GooF	1.06
b/nm	1.289 1(3)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.026 6, 0.064 1
c/nm	1.582 3(3)	R_1, wR_2 (all data)	0.030 3, 0.065 9
$\beta/ (^{\circ})$	107.72(3)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	335, -506

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明:配体中吡啶环上的 4 个特征峰分别从 1 601、1 479、1 009、746 cm^{-1} 附近移动 1 595、1 477、1 016、741 cm^{-1} , 表明配体分子中吡啶环上的氮原子发生了配位, 另外归属配体的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}=1\ 632\ \text{cm}^{-1}$, 在配合物中红移至 1 600 cm^{-1} ; 归属配体的 $\nu_{\text{N}=\text{N}}=1\ 556\ \text{cm}^{-1}$, 在配合物中蓝移至 1 562 cm^{-1} , 说明配体分子中三唑环上的氮原子也发生了配位。以

上分析与晶体测试结果是一致的。

2.2 晶体结构

配合物主要键长和键角列于表 2, 配合物分子结构见图 1, 三维网状结构见图 2。

从图 1 可知, 该结构的不对称单元由 3 个中心铜(I)离子与 3 个 3-(α -吡啶基)-1,2,4-三唑(Hpt)分子构成。3 个铜离子有 3 种不同的配位环境, 每个铜离子分别与 2 个、3 个或 4 个 Hpt 分子中的 4 个氮原子配位, 形成变形的四面体结构。如与 Cu2 配位的 4 个氮原子(1 个吡啶环上的氮原子 N8 和 3 个三唑

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of the complex

Cu(1)-N(6)#1	0.200 7(2)	Cu(1)-N(10)	0.204 9(2)	Cu(1)-N(1)	0.207 1(2)
Cu(1)-N(7)#2	0.202 9(2)	Cu(2)-N(9)	0.193 5(2)	Cu(2)-N(2)	0.201 7(2)
Cu(2)-N(5)	0.204 0(2)	Cu(2)-N(8)	0.217 4(2)	Cu(3)-N(11)	0.194 6(2)
Cu(3)-N(3)#3	0.195 4(2)	Cu(3)-N(12)	0.220 7(2)	Cu(3)-N(4)#3	0.220 7(2)
N(6)#1-Cu(1)-N(7)#2	114.35(7)	N(6)#1-Cu(1)-N(10)	117.32(7)	N(7)#2-Cu(1)-N(10)	98.01(7)
N(6)#1-Cu(1)-N(1)	96.88(7)	N(7)#2-Cu(1)-N(1)	119.20(7)	N(10)-Cu(1)-N(1)	112.38(7)
N(9)-Cu(2)-N(2)	115.70(8)	N(9)-Cu(2)-N(5)	138.19(7)	N(2)-Cu(2)-N(5)	97.72(7)
N(9)-Cu(2)-N(8)	112.48(7)	N(2)-Cu(2)-N(8)	105.01(7)	N(5)-Cu(2)-N(8)	79.55(7)
N(11)-Cu(3)-N(3)#3	156.24(8)	N(11)-Cu(3)-N(12)	80.66(7)	N(3)#3-Cu(3)-N(12)	106.83(8)
N(11)-Cu(3)-N(4)#3	116.19(8)	N(11)-Cu(3)-N(4)#3	80.04(8)	N(12)-Cu(3)-N(4)#3	120.53(8)

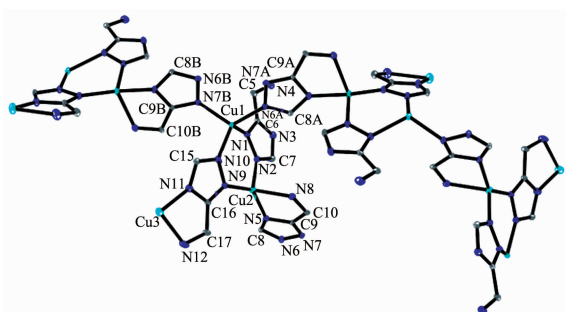
Symmetry codes: a: $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; b: $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; c: $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; d: $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$;e: $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; f: $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$.Symmetry codes: a: $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; b: $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; c: $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; d: $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$; e: $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; f: $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$.

图 1 金属原子配位环境椭球图(椭球几率 30%)

Fig.1 Coordination environment of metal atoms ellipsoid diagram (probability of ellipsoid is 30%)

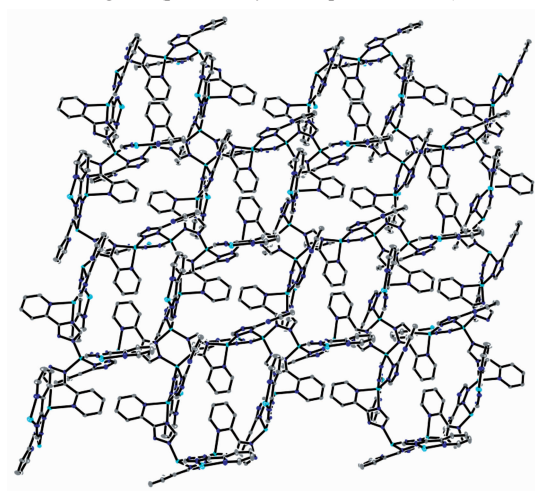


图 2 标题配合物的三维网状结构

Fig.2 3D Coordination structure of the title complex

环上的氮原子 N5, N9, N2) 来源于 3 个 Hpt 分子。其中 Cu2 离子位于四面体的中心位置, 4 个氮原子占

据四面体的 4 个顶点。键角: N(2)-Cu(2)-N(9), N(9)-Cu(2)-N(5) 和 N(8)-Cu(2)-N(9) 分别为: $115.70(8)^\circ$, $138.19(7)^\circ$, $112.48(7)^\circ$ 与正四面体键角相差较小, N(2)-Cu(2)-N(5), N(8)-Cu(2)-N(5) 和 N(8)-Cu(2)-N(2) 键角分别为: $97.72(7)^\circ$, $79.55(7)^\circ$, $105.01(7)^\circ$ 与 120° 相差较大, 最大偏差达到 40.45° , 表明该四面体变形严重。同时, 它们之间的键长也存在差异, Cu(2)-N(9), Cu(2)-N(2), Cu(2)-N(5), Cu(2)-N(8) 分别为: $0.193\ 5(2)$, $0.201\ 7(2)$, $0.204\ 0(2)$, $0.217\ 4(2)$ nm。前 2 个键长较短, 而后 2 个长一些, 是由于配体 Hpt 是个多齿配体, Cu2, N2, N1, Cu1, N10, N9 6 个原子配位后组成了 1 个六元环, 与由 Cu2 与 N8, N5 螯合后组成的五元环相比, 六元环更稳定。此外六元环中 Cu1-Cu2 之间的距离为 $0.345\ 7$ nm, 短于 $[\text{Cu}-\text{Cu}=0.349\ 9\ \text{nm}]^{[18]}$ 。Cu1 则分别与 4 个 Hpt 分子中的三唑环上的 4 个氮原子 (N6A, N7B, N10, N1) 配位, 形成畸变的四面体结构, 围绕中心离子 Cu1 的键角为 $96.88(7)^\circ \sim 119.20(7)^\circ$, 最大键角偏离达到 23.12° 四面体变形性较小。4 个氮原子与 Cu(1) 的键长为 $0.200\ 7(18) \sim 0.207\ 1(18)$ nm, 大致相等, 说明 4 个氮原子的配位能力基本相同。Cu3 则与 2 个 Hpt 分子上的 4 个氮 (N11, N12, N3C, N4C) 分别螯合而成。最大键角偏离达到 39.96° , 四面体严重畸变。Cu(3)-N(11)= $0.194\ 6(2)$ nm 与 Cu(3)-N(3C)= $0.195\ 4(2)$ nm 非常接近, 而 Cu(3)-N(12)=Cu(3)-N(4C)= $0.222\ 1$ nm, 说明 Cu3 与 2 个配体的螯合能力基本相同。

此外从三维网状图 2 可以看出, 由于 3 种 Cu 原子的配位方式不同, 导致生长之后的晶体形成了一种具有孔穴的层状结构, 每个孔穴中包含 8 个

Cu 原子,有效孔道尺寸为 0.87 nm×1.18 nm。孔穴纵横交错有序排列成网状结构,网状结构有利于配合物的稳定。

2.3 荧光性能

室温下,分别测定了 Cu(I)配合物和配体 HL 的固体荧光光谱(图 3)。配合物 **1** 的激发光谱在 360 nm 附近有吸收,用该波长的光进行激发,在 414 nm 附近出现一个宽的荧光发射最高峰,与相同条件下测定的自由配体 HL 在 417 nm 附近出现的发射最高峰接近。因此配合物的荧光发射峰属于有机配体的 π - π^* 跃迁。此外,与配体相比,配合物 **1** 的荧光发射峰有所增强,并发生轻微红移,是由于三核配位作用及晶体形成的三维网状结构使得分子的刚性增强,从而减少了由于热振动的消耗引起的能量损失^[19-21]。

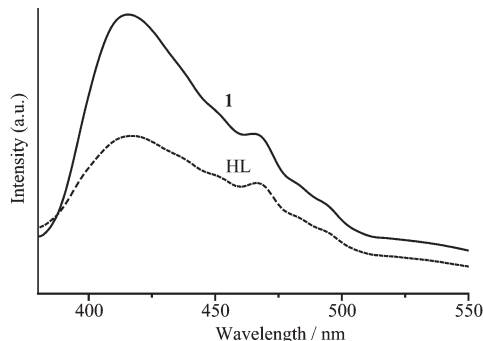


图 3 室温下配合物 **1** 及配体 HL 的固体荧光光谱
Fig.3 Emission spectra of the complex **1** and ligand (HL) in solid state at room temperature

参考文献:

- [1] Vogler A, Kunkely H. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**,**250**:1622-1626
- [2] Fan R Q, Zhu D S, Mu Y, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, **3**:530-533
- [3] Wen L L, Li Y Z, Lu Z D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**: 530-537
- [4] BAI Zheng-Shuai (白正帅), CHEN Man-Sheng (陈满生), CHEN Shui-Sheng (陈水生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(3):402-406
- [5] HU Zong-Qiu (胡宗球), YE Xiao-Zhao (叶效昭), SHI Shao-Min (施少敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(8):1389-1395
- [6] LU Wen-Suan (卢文贯), GU Jin-Zhong (顾金忠), JIANG Long (姜隆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(11):1977-1981
- [7] SU Zhong-Min (苏忠民), HU Li-Hong (胡丽红), CHU Bei (初蓓), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001**,**22**(8):1359-1363
- [8] LI Wei (李薇), LI Xu-Hong (李旭红), YANG Ying-Qun (杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(9):1510-1513
- [9] BO Zai-Shu (柏再苏), WANG Da-Xiang (王大翔). *The Research and Development of New Heterocyclic Pesticides and the Synthetic Methods: Vol.2 (新杂环农药的研究发展及合成方法: 第二卷)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2004**. 81-91
- [10] SHANG Er-Cai (尚而才), DU Ying-Juan (杜英娟). *Chem. Ind. Eng. Prog. (Huagong Jinzhang)*, **1997**(1):11-17
- [11] Yang L Y, Chen Q Q, Li Y, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**,**26**:1478-1487
- [12] Andrews P C, Beck T, Fraser B H, et al. *Polyhedron*, **2007**, **26**:5406-5413
- [13] JIN Shou-Wen (金首文), CHEN Wan-Zhi (陈万芝), WANG Da-Qi (王大奇). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(2):270-274
- [14] Stassen A F, de Vos M, van Koningsbruggen P J, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**:2231-2237
- [15] Sugiyarto K H, Craig D C, Rae A D, et al. *Aust. J. Chem.*, **1996**,**49**:505-515
- [16] Childs B J, Craig D C, Scudder M L, et al. *Aust. J. Chem.*, **1998**,**51**:895-905
- [17] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [18] Zhang J P, Zheng S L, Huang X C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:206-209
- [19] YANG Ying-Qun (杨颖群), LI Xu-Hong (李旭红), CHEN Zhi-Min (陈志敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(8):1365-1368
- [20] Bunz U H F. *Chem. Rev.*, **2000**,**100**:1605-1644
- [21] Yang W Y, Schmider H, Wu Q G, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:2397-2404