

以三乙烯二胺为配体的过渡金属配位化合物合成、 晶体结构及荧光性质研究

黄燕萍¹ 张 潇^{*1} 刘 蕾¹ 张楠曦² 许宪祝¹

(¹ 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室;基础与交叉科学研究院,哈尔滨 150001)

(² 哈尔滨工业大学生命科学与技术学院,哈尔滨 150001)

摘要: 采用混合溶剂热法合成出一系列以三乙烯二胺(简写 dabco)为配体的新型过渡金属配位化合物 $[\text{CdCl}_3\text{H}(\text{dabco})_2]$ (**1**)、 $[\text{CoCl}_3\text{Hdabco}]$ (**2**)、 $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hdabco}]\text{Cl}$ (**3**)和 $[\text{CuCl}_3\text{H}(\text{dabco})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**)。对该系列化合物进行了元素分析、红外光谱以及热重分析表征,并通过 X 射线单晶衍射分析确定出晶体结构。结构解析表明:化合物 **1** 具有一维直链状分子结构;化合物 **2** 具有一维左螺旋状分子结构,化合物 **3** 具有一维右螺旋链状分子结构;化合物 **4** 具有二维平面网格状分子结构。对该系列化合物的荧光光谱研究结果表明,化合物 **1~4** 均具有较好的荧光性质。

关键词: 过渡金属配合物;三乙烯二胺;晶体结构;荧光性质

中图分类号: O641.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)05-1001-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.186

Synthesis and Crystal Structure of Transition Metal Coordination Compounds with Triethylenediamine Ligand and Their Florescence Properties Studies

HUANG Yan-Ping¹ ZHANG Xiao^{*1} LIU Lei¹ ZHANG Nan-Xi² XU Xian-Zhu¹

(¹State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment; Academy of Fundamental and Interdisciplinary Sciences, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(²School of Life Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: A series of transition metal coordination compounds based on the ligand, triethylenediamine(dabco), $[\text{CdCl}_3\text{H}(\text{dabco})_2]$ (**1**), $[\text{CoCl}_3\text{Hdabco}]$ (**2**), $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hdabco}]\text{Cl}$ (**3**), $[\text{CuCl}_3\text{H}(\text{dabco})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**) have been prepared and characterized by elemental analyses, IR spectra, thermogravimetry and single crystal X-Ray diffraction structure analyses. Compound **1** displays an one-dimensional straight chain via the hydrogen bonding interactions. Compound **2** possesses the left helix molecular structure. Compound **3** possesses the right helix molecular structure and compound **4** exhibits a two-dimensional molecular sheet with grids. Compounds **1** to **4** show intensive photoluminescence. CCDC: 929375 for **1**; 929376 for **2**; 929377 for **3**; 929378 for **4**.

Key words: transition-metal coordination compounds; triethylenediamine; crystal structure; florescence properties

自 1989 年第一个配位聚合物被报道以来,其后的十几年间配位聚合物的研究受到越来越多学者

的广泛重视^[1-2]。配位聚合物是指金属离子中心和有机配体以配位键方式键合,通过自组装而形成的具

收稿日期:2013-04-08。收修改稿日期:2014-03-08。

国家自然科学基金青年基金(No.51108122),哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金项目(No.QA201025),中央高校基本科研业务费专项资金(No.HIT.NSRIF.2010053)以及哈尔滨市科技创新人才研究专项资金项目(青年科技创新人才)(No.2010RFQXG035)和哈尔滨市科技创新人才研究专项资金项目(优秀学科带头人)(No.2007RFXXG018)共同资助。

*通讯联系人。E-mail: zhangxhit@edu.cn

有一维、二维或三维结构的无机聚合物或零维的分子笼,同时也把这类配合物称为无机-有机杂化材料^[3-6]。20 世纪 90 年代,随着结构测定技术的发展,各种各样的配位聚合物被不断地合成出来,配位聚合物变得日趋丰富。配位聚合物属于配位化合物,它结合了复合高分子和配位化合物两者的特点,同时又与有机化学、物理化学、超分子化学和生物化学等其它学科相交叉。配位聚合物具有结构多样、含有大量的重金属离子、不同寻常的光电效应、可使用众多的过渡金属离子等特点。所以,这些具有多种拓扑结构的固体材料表现出的独特性质,在非线光学材料、磁性材料、超导材料及催化等诸多领域都有极好的应用前景^[7-10]。目前,简单小分子配体和金属离子通过配位键或氢键构筑高级有序结构分子聚集体,已成为当前配位化学、超分子化学及材料和生命科学等研究领域中的热点之一,并呈现出突飞猛进、方兴未艾的发展趋势^[11-14]。由于刚性配体在配位过程中配体配位齿间的空间取向不易发生变化,使得它们在配合物形成过程中具有较少的不确定因素,从而比较容易设计和控制目标产物的结构和性能^[15-17]。

近期就有学者使用刚性配体:2,2'-联吡啶以及 1,10-邻菲罗啉的衍生物合成出新型过渡金属配位聚合物。如李军等人通过水热法,使用氮杂环二羧酸配体 2,2'-联吡啶-4,4'-二甲酸合成出通过氢键连接而成的三维超分子 $[\{Zn(BPDC)(H_2O)_3\} \cdot 3H_2O]_n$ (BPDC=2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸二甲酯)^[18]。王吉库等人使用 1,10-邻菲罗啉衍生物作为配体 (L=11-氟二吡啶并[3,2-a:2',3'-c]吩嗪, *trans*-1,4-chdc=反式 1,4-环己二酸)合成出 $[Mn_2(L)_2(trans-1,4-chdc)]$,该分子具有一维链状结构,相邻的链与链之间又通过 *p-p* 相互作用连接成三维超分子结构^[19]。程凯等人使用 1,10-邻菲罗啉衍生物合成出 $[Co-3(IP)(4,4'-obb)(3)]_n$ (4,4'-obb=4,4'-二苯醚二甲酸, IP=1*H*-咪唑[4,5-*f*][1,10-邻菲罗啉])分子,该分子通过 4,4'-二苯醚二甲酸配体连接形成一维链,此一维链又通过氢键以及 $\pi \cdots \pi$ 共轭作用形成二维超分子结构^[20]。

本文是利用刚性的三乙烯二胺作为结构导向剂,使用混合溶剂热法获得 4 个具有新型结构的过渡金属配位化合物: $[CdCl_3H(dabco)_2]$ (1), $[CoCl_3Hdabco]$ (2), $[NiCl_2(H_2O)_3Hdabco]Cl$ (3), $[CuCl_3H(dabco)_2]Cl \cdot H_2O$ (4)。单晶结构解析表明:在化合物 1 中,中心 Cd 原子采用少见的 5 配位方式进行配位,

分子与分子之间通过 N-H $\cdots$ N 氢键形成一维直链状分子结构;据我们所知,化合物 2 是首例 Co 原子以 4 配位的方式同三乙烯二胺配位的化合物,该分子通过 N-H $\cdots$ Cl 氢键形成一维左螺旋链状分子结构;在化合物 3 中,中心 Ni 原子采用 6 配位形式存在,该化合物通过 O-H $\cdots$ Cl 氢键构成左螺旋链状分子结构;化合物 4 由 N-H $\cdots$ Cl 和 O-H $\cdots$ Cl 氢键形成具有二维平面网格状的分子。对该系列化合物的荧光光谱测试结果表明,化合物 1~4 均有荧光性能,可作为潜在的荧光材料。

1 实验部分

1.1 所用试剂和仪器

试剂:氯化镉 ($CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$),六水合氯化钴 ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$),六水合氯化镍 ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$),二水合氯化铜 ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$),三乙烯二胺(dabco),甲醇(CH_3OH),乙醇(C_2H_5OH),丙酮(CH_3COCH_3)等试剂未经纯化,均为分析纯。

仪器:红外 (FT-IR) 光谱在室温下采用 Perkin Elmer 公司的 Spectrum 100 型红外光谱仪, KBr 压片,在 400~4 000 cm^{-1} 范围内扫描;元素分析采用 Perkin Elmer 公司 2400CHN 元素分析仪测定;化合物的晶体结构采用安捷伦科技有限公司 Super Nova 单晶衍射仪测定;荧光光谱采用 HITACHI-F-7000 Fluorescence Spectrophotometer 型光谱仪测定;样品的热重分析在 Simultaneous DSC-TGA Q600 热解重量分析仪上进行测试,气流 N_2 气氛,速度 20 $mL \cdot min^{-1}$,测试前样品在室温条件下自然干燥。

1.2 化合物 1~4 的合成

化合物 1、3、4 的合成:将 MCl_2 与 dabco 按照一定物质的量之比 ($n_{CdCl_2 \cdot 2.5H_2O} : n_{dabco} = 1 : 1.25$; $n_{NiCl_2 \cdot 6H_2O} : n_{dabco} = 1.20 : 1$; $n_{CuCl_2 \cdot 2H_2O} : n_{dabco} = 1.14 : 1$) 分别置于烧杯中,加入甲醇、乙醇和丙酮各 10 mL,蒸馏水 50 mL,磁力搅拌 0.5 h,将反应物充分溶解,然后将混合后的悬浊液倒入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,160 $^{\circ}C$ 自升压力下,加热晶化 3 d,然后缓慢降至室温,将反应釜中产物过滤,在室温条件下缓慢挥发,分别得到白色块状、绿色块状以及浅黄色块状晶体。产率 45%、52% 以及 55%。

化合物 1 的化学式为 $C_{12}H_{25}N_4CdCl_3$,元素分析实测值(理论值)/%:C, 32.49(32.45);H, 5.72(5.67);N, 12.65(12.62)。红外光谱主要吸收峰 IR(KBr) ν : 203(s), 3 198(s), 1 467(s), 1 368(w), 1 325(vs), 1 181(w), 1 059

(vs), 845(s), 780(s), 686(vs) cm^{-1} 。化合物 **3** 的化学式为 $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3\text{NiCl}_3$, 元素分析实测值 (理论值)/%: C, 23.10(22.93); H, 5.52(5.45); N, 8.94(8.91)。红外光谱主要吸收峰 3 352(vs), 3 000(s), 2 829(w), 2 785(w), 1 609(vs), 1 466(s), 1 394(s), 1 050(vs), 1 000(m), 899(w), 849(w), 85(s), 605(s) cm^{-1} 。化合物 **4** 化学式: $\text{C}_{24}\text{H}_{53}\text{Cl}_8\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}$, 元素分析实测值 (理论值)/%: C, 32.11(32.05); H, 6.32(6.28); N, 12.51(12.46)。红外光谱主要吸收峰 3 000(m), 2 886(m), 2 516(w), 1 459(m), 1 359(s), 1 323(s), 1047(vs), 849(vs), 777(vs), 684(s) cm^{-1} 。

化合物 **2** 的合成: 将 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 dabco 按照物质的量之比为 1:1 的比例置于烧杯中, 加入甲醇、乙醇以及丙酮混合溶剂各 10 mL, 加热反应物至 80 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h 溶解反应物后进行过滤, 将澄清滤液室温条件下自然挥发 3 d 后, 得到亮蓝色针状晶体, 分子式 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{CoCl}_3$, 元素分析实测值 (理论值)/%: C, 25.91(25.88); H, 4.75(4.71); N, 10.12(10.06)。红外光谱主要吸收峰 IR(KBr) ν : 3 037(s), 2 980(w), 1 462(s), 1 407(s), 1 327(m), 1 244(vs), 1 057(m), 1 000(m), 835(vs), 799(s), 612(w) cm^{-1} 。

1.3 晶体结构测试

选取大小合适的单晶, 置于带有多层膜的安捷伦 Super Nova 型 CCD X-射线单晶衍射仪上, 化合物 **1**、**2**、**4** 用微焦斑 Mo 靶; 化合物 **3** 用微焦斑 Cu 靶, Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.071\ 07\ \text{nm}$) 和 Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.1541\ 84\ \text{nm}$) 射线, 于 293(2) K 下以 ' ω -scan' 方式扫描。全部衍射强度数据经 L_p 因子和经验吸收校正, 晶体结构用直接法解出, 数据还原和结构解析工作分别使用 CrysAlisPro 和 OLEX2 程序完成^[21-22], 对全部非氢原子的坐标及各向异性参数基于 F^2 进行全矩阵最小二乘法精修。氢原子通过理论加氢确定, 并进行各向同性精修。化合物 **1** 存在空间位置无序, 其中 Cl(1)、C(1) 以及 C(2) 在空间占据两个位置, 化学占有率为 1/2。化合物 **1**~**4** 的晶体学数据详见表 1。部分键长、键角数据详见支持信息。

CCDC: 929375, **1**; 929376, **2**; 929377, **3**; 929378, **4**。

2 结果与讨论

2.1 化合物 **1** 的晶体结构描述

化合物 **1** 是 1 个以 Cd 原子为配位中心的单核配合物。其分子结构见图 1(a), 图中 Cd 原子以五配

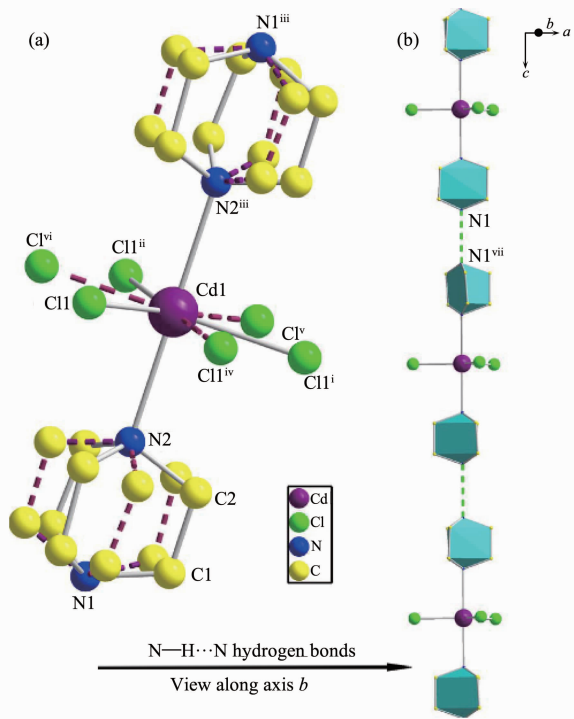
表 1 化合物 **1**~**4** 的部分晶体学数据

Table 1 Selected crystallographic data of compounds **1** to **4**

Compound	1	2	3	4
Empirical formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{CdCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{CoCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3\text{NiCl}_3$	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Cl}_8\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}$
Formular Weight	443.10	278.46	332.29	881.42
Temperature / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	Trigonal	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	$R\bar{3}m$	$P2_1$	$Pnma$	$Pnma$
a / nm	1.076 18(6)	0.675 25(5)	1.778 32(7)	1.285 13(6)
b / nm	1.076 18(6)	1.255 38(11)	1.015 99(4)	0.951 98(5)
c / nm	1.270 03(7)	0.697 41(5)	0.700 09(3)	1.461 26(7)
β / ($^{\circ}$)		116.548(10)		
Volume / nm^3	1.273 83(12)	0.528 86(7)	1.264 89(9)	1.787 73(15)
D_c / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.733	1.749	1.745	1.636
Z	3	2	4	2
$F(000)$	669.0	282.0	688.0	910.0
Reflections collected	3 465	3 498	2 516	13 964
Independent reflections	291	1 874	1 177	2 337
R_1 ($I > 2\sigma$) ^a	0.045 7	0.032 9	0.054 5	0.033 8
wR_2 (all data) ^b	0.132 9	0.054 6	0.150 6	0.092 1
Goodness-of-fit on F^2	1.221	0.980	1.061	1.056
R_{int}	0.040 7	0.033 5	0.021 0	0.020 7

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^b $wR_2 = \sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

位形式存在于三角双锥的配位中心,3 个 Cl 原子 Cl(1),Cl(1ⁱ),Cl(1ⁱⁱ) 以三角平面的方式与 Cd(1)配位,处于赤道面方向,另 2 个三乙烯二胺分子上的氮



H atoms are omitted for clarity, 50% thermal ellipsoid diagram in (a); disorder molecule was drawn by dotted lines; Symmetry codes: ⁱ 1-x+y, 1-x, z; ⁱⁱ 1-y, x-y, z; ⁱⁱⁱ 1/3+x-y, 2/3-y, -1/3-z; ^{iv} 1/3+y, 2/3-x+y, -1/3-z; ^v 4/3-x, 2/3-y, -1/3-z; ^{vi} 1/3+x-y, -1/3+x, -1/3-z; ^{vii} 1/3+x-y, 2/3-y, 2/3-z

图 1 (a) 化合物 1 的不对称单元结构及 Cd(II)原子的配位环境; (b)通过 N-H...N 氢键形成的一维链状结构

Fig.1 (a) Showing the asymmetry unit of compound 1 and the coordination environment of Cd(II) center; (b) 1D chain molecular structure of 1 formed by N-H...N hydrogen bonding

原子 N(2)、N(2ⁱⁱⁱ)占据轴向位置与 Cd 原子配位。该结构中 Cd 原子与其配位的 Cl 原子和 N 原子的键长分别为 0.248 3(5)和 0.246 1(13) nm。在红外光谱的表征中我们发现: 在 3 431 cm⁻¹ 处出现 N-H 缔合振动峰,证明三乙烯二胺上面的 N 原子已经被质子化(红外光谱图见支持信息)。同时与 Cd 原子相连的 2 个三乙烯二胺分子从轴向观察,二者并未处于完全相同的位置,存在一定的角度偏差,这可能受空间位阻的影响引起的。该化合物的分子与分子之间通过 N-H...N(N(1)-H(1)...N(1^{vii}))氢键连接成一维链状分子结构,如图 1(b) 所示,相邻金属原子之间的距离为 1.270 03(7) nm。氢键相关数据参见表 2。

根据文献报道可知,Cd 晶体以六配位结构存在的形式较为常见^[23-24],而本文中报道这种五配位形式的单核镉原子配合物则较为少见,其他原子之间的键长、键角数据可见支持信息。

2.2 化合物 2 的晶体结构描述

化合物 2 是以 Co 原子为中心的单核配合物。如图 2(a)所示,该分子中 Co 原子以四配位形式存在,3 个氯原子 Cl(1)、Cl(2)、Cl(3)和 dabco 上面的 N(1) 原子构成四面体构型,Co 原子处于四面体的中心,Co(1)到 3 个 Cl 原子所形成的平面距离约为 0.062 64 nm。Co(1)-N(1)之间的距离为 0.207 60(3) nm。Co 原子到 Cl(1)、Cl(2)、Cl(3) 3 个原子的距离分别为 0.225 74(12)、0.224 60(11)和 0.225 51(12) nm,而 Co 原子与 C(l)原子形成的键角在 119.59(5)°~114.22(5)°之间。

与化合物 1 相似的是,化合物 2 也存在分子间氢键,如图 2(b,c)所示。N(2)作为氢键给体,Cl(1ⁱ)原子作为氢键受体,相邻分子通过 N(2)-H(2)...Cl(1ⁱ)氢键的相互作用将分子连接成沿 a 轴方向的一维左旋

表 2 化合物 1~4 的部分氢键数据

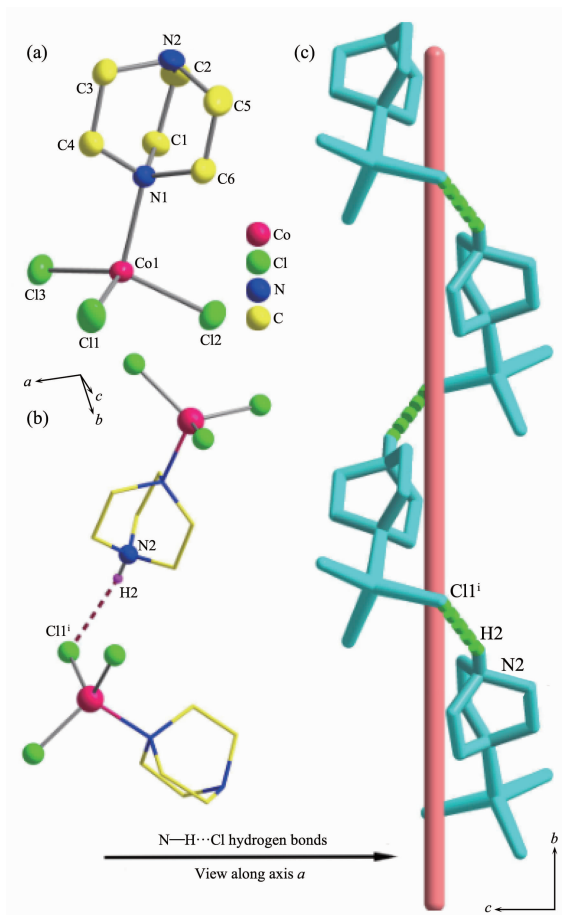
Table 2 Selected Hydrogen bond lengths and angles for compounds 1~4

Compound	D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	∠DHA / (°)
1	N(1)...N(1 ^{vii})	—	—	0.267 86(2)	180.000(0)
2	N(2)-H(2)...Cl(1 ⁱ)	0.091 00(0)	0.241 00(0)	0.326 00(4)	156.500(4)
3	N(2)-H(2)...Cl(2 ⁱⁱⁱ)	0.098 01(0)	0.227 73(1)	0.318 81(1)	154.137(2)
	O(1)-H(1B)...Cl(1 ⁱⁱ)	0.085 94(0)	0.263 86(1)	0.321 59(1)	126.624(2)
4	O(1)-H(1D)...Cl(1 ⁱ)	0.084 99(0)	0.229 85(1)	0.302 83(1)	144.1103(1)
	N(4)-H(4)...Cl(3 ⁱⁱ)	0.091 00(0)	0.237 14(1)	0.307 23(1)	133.800(3)
	N(2)-H(2)...Cl(3 ⁱⁱⁱ)	0.091 01(0)	0.208 29(1)	0.296 36(1)	162.561(4)

Symmetry codes: 1: ^{vii} 1/3+x-y, 2/3-y, 2/3-z; 2: ⁱ -x, 1/2+y, -z; 3: ⁱⁱ 1-x, 1/2+y, -z; ⁱⁱⁱ 1/2-x, 1-y, 1/2+z; 4: ⁱ x, 1/2-y, z;

ⁱⁱ 1/2-x, 1-y, 1/2+z; ⁱⁱⁱ 1/2-x, 1-y, -1/2+z.

链状分子结构,螺距为 1.255 38(11) nm。 $N(2)-H(2)\cdots Cl(1^i)$ 键长是 0.326 00(4) nm, $N(2)-H(2)\cdots Cl(1^i)$ 键角为 156.5° 。据我们所知,Co 原子多以六配位的形式存在^[25-26],Co 原子以四配位形式与三乙烯二胺形成配位化合物的结构目前并未见报道。



H atoms are omitted for clarity, 50% thermal ellipsoid diagram in (a); Symmetry code: $^i -x, 1/2+y, -z$

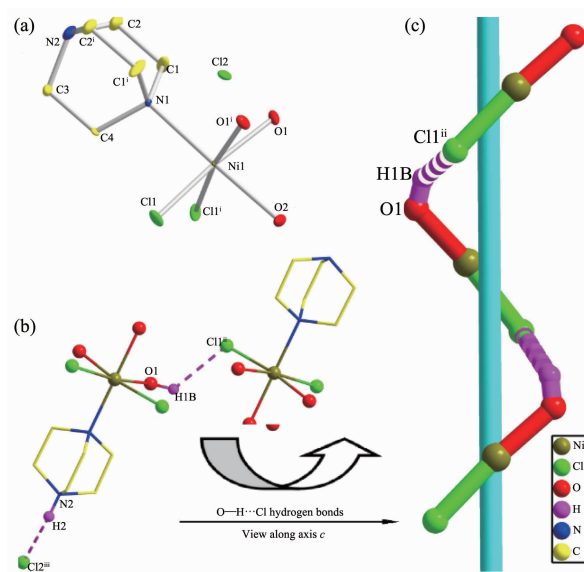
图2 (a) 化合物2的不对称单元及Co(II)的配位环境;
(b) 通过N-H...Cl氢键形成的双分子结构;
(c) 通过氢键形成沿着b轴的一维左旋链

Fig.2 (a) Showing the asymmetry unit of compound 2 and the coordination environment of Co(II) center;
(b) double molecular structure of 2 through N-H...Cl hydrogen bonds; (c) 1D left-handed helical chain of 2 through hydrogen bonds along axis b

2.3 化合物3的晶体结构描述

化合物3的单个分子晶体结构如图3(a)所示: Ni(1)原子被1个dabco分子上的N(1)原子、2个Cl原子Cl(1)、Cl(1ⁱ)以及3个水分子上的O原子O(1)、O(1ⁱ)、O(2)配位形成1个八面体构型。Ni(1)原子的配位环境是Cl(1)、Cl(1ⁱ)、O(1)、O(1ⁱ)处于赤道位置,

N(1)和O(2)处于轴向位置,Ni(1)-Cl(1),Ni(1)-O(1),Ni(1)-O(2),Ni(1)-N(1)之间的距离分别为0.239 63(11), 0.208 60(3), 0.209 6(5), 0.218 1(4) nm; Cl(1)-Ni(1)-Cl(1ⁱ), O(1)-Ni(1)-O(1ⁱ), N(1)-Ni(1)-Cl(1)之间的键角分别为 $98.21(6)^\circ$, $86.79(16)^\circ$, $92.61(8)^\circ$ 。化合物3分子之间的氢键相互作用,如图3(b)所示。



H atoms are omitted for clarity, 50% thermal ellipsoid diagram in (a); Symmetry codes: $^i x, 1/2-y, z$; $^{ii} 1-x, 1/2+y, -z$; $^{iii} 1/2-x, 1-y, 1/2+z$

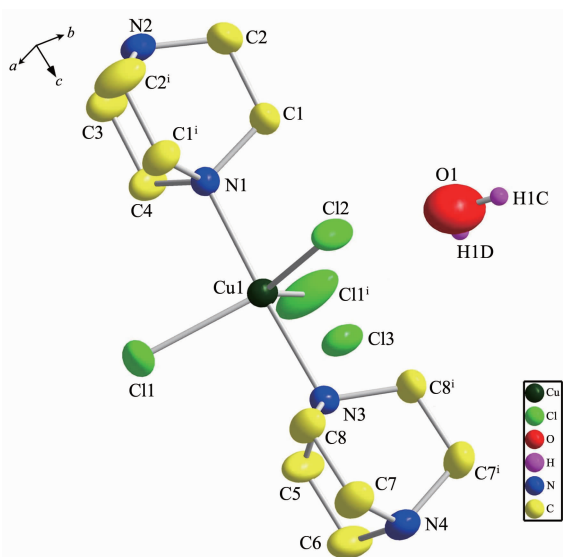
图3 (a) 化合物3的不对称单元及Ni(II)的配位环境;
(b) 通过O-H...Cl氢键形成的双分子结构;
(c) 通过氢键形成沿着c轴的一维右旋链

Fig.3 (a) Asymmetry unit of compound 2 and the coordination environment of Ni(II) center;
(b) double molecular structure of 3 through O-H...Cl hydrogen bonds; (c) 1D left-handed helical chain of 3 through hydrogen bonds along axis c

此分子中存在2种类型的氢键:一种是N-H...Cl (N(2)-H(2)...Cl(2ⁱⁱⁱ))氢键,一种是O-H...Cl (O(1)-H(1B)...Cl(1ⁱⁱ))氢键。配位H₂O分子作为氢键给体分别与相邻分子上配位的Cl(1)原子形成分子间氢键,而未与Ni原子配位的三乙烯二胺上的另1个N(2)原子则作为氢键给体,与另一分子中游离的Cl(2ⁱⁱⁱ)原子形成另1种分子间氢键。第二种类型的氢键将该化合物连接成沿c轴方向的右旋超分子链,螺距约为1.0159 9(4) nm(图3(c))。目前,据我们所知,此种Ni原子与单个三乙烯二胺分子形成的配位化合物并未见报道。

2.4 化合物 4 的晶体结构描述

X 射线单晶衍射测试结果表明, 该化合物是由 1 个 Cu(1) 原子、2 个配位 Cl 原子(Cl(1)、Cl(1ⁱ)、Cl(2))、1 个游离 Cl(3) 离子、1 个游离 H₂O 分子以及 2 个质子化的 dabco 分子组成。Cu 原子通过 3 个 Cl 原子与 dabco 上面的 2 个 N 原子与其配位, 形成三角双锥的分子构型, 如图 4 所示。Cu-Cl 键的键长范围在 0.233 78(8)~0.237 15(7) nm。Cu(1)-N(1)和 Cu(1)-N(3)键的键长分别为 0.213 00(2)和 0.212 2(2) nm。N(2)⋯Cl(3ⁱⁱⁱ)和 N(4)⋯Cl(3ⁱⁱⁱ)之间的距离分别为 0.296 40(3)和 0.307 20(3) nm。



H atoms are omitted for clarity, 50% thermal ellipsoid diagram in (a); Symmetry codes: ⁱ $x, 1/2-y, z$

图 4 化合物 4 的不对称单元及 Cu(II) 的配位环境

Fig.4 Asymmetry unit of compound 4 and the coordination environment of Cu(II) center

有趣的是, 在此分子中同样存在 2 种类型的氢键: N-H⋯Cl 氢键和 O-H⋯Cl 氢键, 如图 5 所示。通过分子间 N-H⋯Cl(N(2)-H(2)⋯Cl(3ⁱⁱⁱ); N(4)-H(2)⋯Cl(3ⁱⁱⁱ))氢键将分子连成一维链状结构, 该一维链再通过分子间 O-H⋯Cl(O(1)-H(1D)⋯Cl(1ⁱ))氢键, 构成了单个网格长为 1.461 26(7) nm, 宽为 0.951 98(5) nm 的二维平面网络结构, 为(4,4)的拓扑结构, 如图 6 所示。

2.5 合成方法讨论

化合物 1~4 中金属原子与 dabco 的配位情况如 Scheme 1 所示。在合成此系列化合物的过程中, 化合物 2 是经过溶剂溶解反应物, 加热至 80 °C 条件下进行 1 周的缓慢挥发得到。经过后期使用 Cd

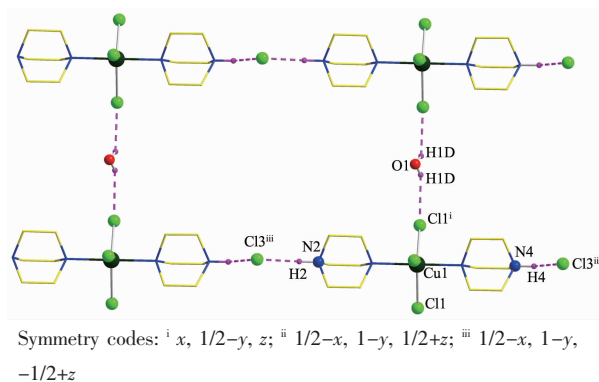


图 5 化合物 4 中通过 N-H⋯Cl 和 O-H⋯Cl 氢键形成具有网格状的二维分子层结构

Fig.5 Two-dimension molecular sheet of compound 4 with lattice formed by the N-H⋯Cl and O-H⋯Cl hydrogen bondings

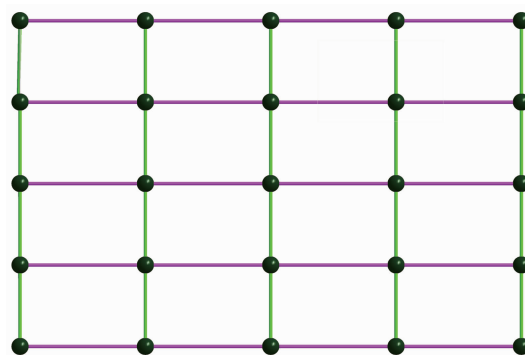


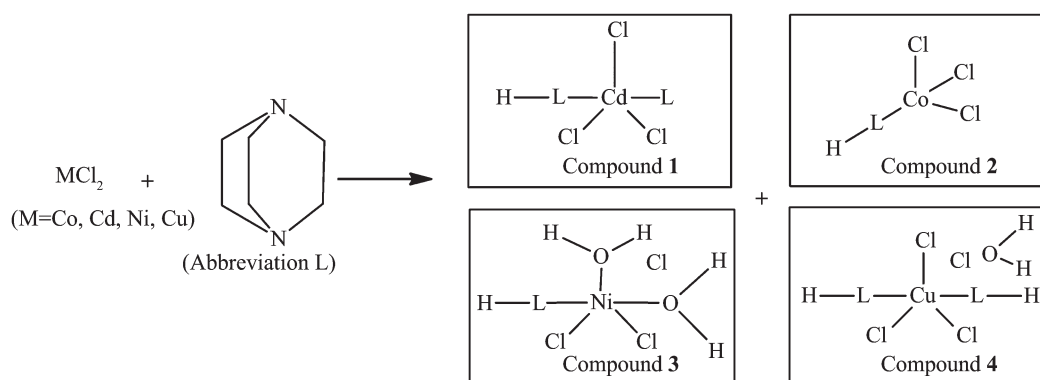
图 6 化合物 4 的分子拓扑结构图

Fig.6 Topology structure of compound 4

盐、Ni 盐以及 Cu 盐进行尝试, 使用相同的合成方法, 并未得到与 dabco 配位的化合物。由此推断 Cd、Ni 以及 Cu 原子与 dabco 配位的条件应该更为极端, 故采用高温高压反应釜进行合成。使用相同的溶剂配比, 在 160 °C, 3 d 的极端条件下, 仍未得到晶体。后将反应釜中的产物进行过滤, 将澄清滤液继续进行室温条件下的自然挥发。数天后, 分别得到白色粉末状、绿色方块状以及浅黄色颗粒状晶体。化合物 1、3 和 4 经过高温高压的极端条件, 因此相对于化合物 2 来说配位模式更为复杂。由此我们可以推断, 高温高压的极端反应条件对于合成结构复杂的配位化合物更为有利。

2.6 键价计算

根据键价计算公式 $S = \exp[-(R-R_0)/B]$ ^[27-29], 计算了化合物 1~4 中金属原子的价态。在对 Cd 原子键价计算时, 对 Cl 原子和 N 原子使用的参数分别是 $R_0=2.23$ 和 $R_0=1.96$, 计算结果 Cd 的价态为 +2.02; 对 Co 原子键价计算时, 对 Cl 原子和 N 原子使用的参



Scheme 1 Reaction scheme of compounds 1~4

数分别是 $R_0=2.033$ 和 $R_0=1.65$, 计算得到的 Co 的价态为 +1.97; 对 Ni 原子键价计算时, 对 Cl、O 和 N 原子使用的参数分别是 $R_0=2.02$, $R_0=1.67$ 和 $R_0=1.70$, 计算结果为 Ni 的价态为 +1.96; 对 Cu 原子键价计算时, 对 Cl 和 N 原子使用的参数分别是 $R_0=2.0$ 和 $R_0=1.763$, 计算结果为 Cu 的价态为 +1.89。由上述计算结果推算得知, 金属的氧化态均为 +2 价, 所有这些的计算结果与结构分析的结果一致。

2.7 荧光光谱

图 7~8 中显示的是化合物 1~4 在各自激发波长下得到的发射光谱。其中图 7 是化合物 1 在激发波长为 264 nm 条件下得到的发射光谱, λ_{max} 为 348 nm。实验测得 CdCl_2 在 250 nm 激发波长下得到的荧光发射光谱, $\lambda_{\text{max}}=345$ nm(见支持信息), 与图 8 中化合物 1 的发射光谱相似。

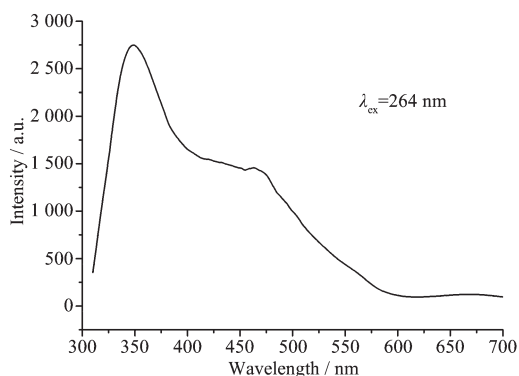


图 7 化合物 1 荧光光谱图

Fig.7 Fluorescence spectrum of compound 1

图 9 为化合物 2、3、4 在激发波长为 252、234、235 nm 条件下得到的发射光谱, λ_{max} 分别为 346、324 和 321 nm。此外, 根据实验测得的三乙烯二胺的荧光数据, 激发波长在 247 nm 条件下得到发射光谱的 $\lambda_{\text{max}}=359$ nm(见支持信息)可知, 化合物 2、3、4 的荧光光谱不是配体三乙烯二胺产生的, 因而推断该

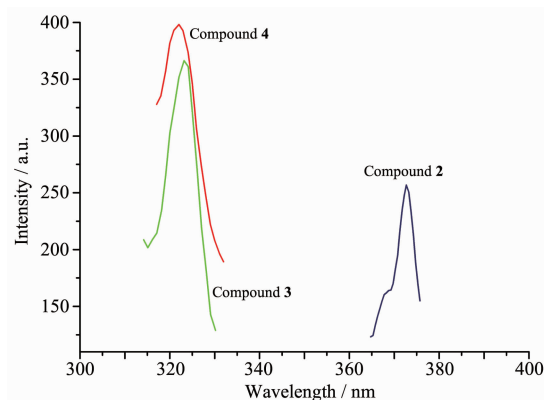


图 8 化合物 2~4 荧光光谱图

Fig.8 Fluorescence spectrum of compounds 2 to 4

系列配合物的荧光性能可能是由于金属和配体之间的荷迁移产生。

2.8 热重分析

在 20~800 °C 范围内对化合物 1、2、4 进行了热重测试, 对化合物 3 的热重测试范围在 20~900 °C。热重测试曲线如图 10 所示。化合物 1 和 2 显示了相同的失重过程: 在 100~400 °C 时, 失去质子化的三乙烯二胺和 Cl 原子, (化合物 1 理论失重: 58.81%,

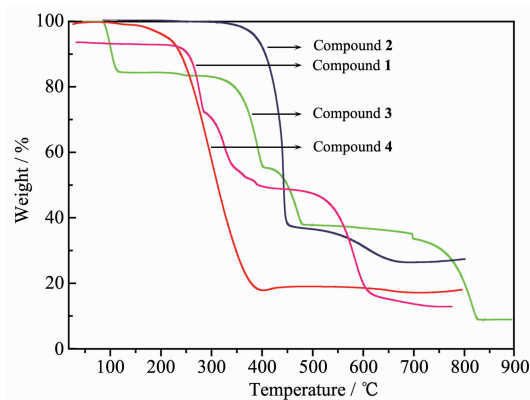


图 9 化合物 1~4 热重测试图

Fig.9 TGA curves of compounds 1~4

实际失重:58.80%; 化合物 **2** 理论失重:53.53%, 实际失重:53.50%); 600 °C 以后质量趋于恒定, 最终产物为 CdCl_2 和 CoCl_2 化合物 **3** 在第一阶段失去 3 个配位水, 第二阶段失去质子化的三乙烯二胺和 Cl 原子, 最终产物为 NiCl_2 。(第一阶段、第二阶段和第三阶段理论失重和实际失重分别为 16.26%, 50.57%, 11.53%; 16.24%, 50.55%, 11.56%), 化合物 **4** 的失重过程与化合物 **2** 非常相似, 在室温~400 °C 时失去配位水以及三乙烯二胺, 最终产物为 CuCl_2 。

参考文献:

- [1] Ockwig N W, Delgado-Friedrichs O, O'Keeffe M, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2005**, **38**:176-182
- [2] YU Jing-Hua(于景华), DING Chang-Jiang(丁长江), HAN Ke-Fei(韩克飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**, **22**(4):607-611
- [3] Hoskins B F, Robson R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**:5962-5964
- [4] Murray L J, Dinc M, Long J R. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**(5):1294-1314
- [5] Holliday B J, Mirkin C A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**(11):2022-2043
- [6] Khlobystov A N, Blake A J, Champness N R, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, **222**:155-192
- [7] Ohba M, Fukita N, Okawa H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, **977**(10):1733-1737
- [8] Gatteschi D. *Adv. Mater.*, **1994**, **6**:635-645
- [9] Ohba M, kawa H, Ito T, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**:1545-1546
- [10] Ohba M, Maruono N, Okawa H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**:11566-11567
- [11] Zaworotko M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, **39**:3052-3054
- [12] Tong M L, Chen X M, Ye B H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**:2237-2240
- [13] Batten S R, Robson R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**:1460-1494
- [14] LI Jing(李婧), ZHOU Jian-Hao(周建豪), LI Yi-Zhi(李一志), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2004**, **20**(7):841-844
- [15] Friesner R A, Banks J L, Murphy R B. *J. Med. Chem.*, **2004**, **47**:1739-1749
- [16] Van Asselt R, Elsevier C J, Smeets W J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **1994**, **113**(2):88-98
- [17] Cairns A J, Perman J A, Wojtas L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(5):1560-1561
- [18] Xu W X, Li J, Liu R P, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, **28**:12-15
- [19] Wang J K, Chen H, Liu F F. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **2013**, **43**(2):165-168
- [20] Yan J J, Cheng K, Qiu Y. *Asian J. Chem.*, **2013**, **25**(2):1149-1151
- [21] Dolomanov O V, Bourhis L J, Gildea R J, et al. *J. Appl. Cryst.*, **2009**, **42**:339-341
- [22] Spek A L. *Acta Crystallogr. Sect. D: Biol. Crystallogr.*, **2009**, **65**:148-155
- [23] Sampanthar J T, Vittal J J. *Main Group Chem.*, **2001**, **24**:127-128
- [24] Xiao J M. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2010**, **66**(11):348-350
- [25] Liu Y Y, Ma J F, Yang J, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**(8):3027-3037
- [26] Zeng M H, Zhang W X, Sun X Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**(20):3079-3082
- [27] Brown I D, Altermatt D. *Acta Crystallogr. B Sect.: Struct. Sci.*, **1985**, **41**:244-247
- [28] Brese N E, O'Keeffe M. *Acta Crystallogr. B Sect.: Struct. Sci.*, **1991**, **47**:192-197
- [29] Adams S. *Acta Crystallogr. B Sect.: Struct. Sci.*, **2001**, **57**:278-287