

过渡金属离子与 3-氟邻苯二甲酸和 1,10-邻菲啰啉配合物的合成、结构及性质

宋 爽 查玉娥 王育丰 刘一恒 李 夏*

(首都师范大学化学系, 北京 100048)

摘要: 过渡金属离子与 3-氟邻苯二甲酸(H_2Fpht)、1,10-邻菲啰啉(phen)通过水热反应得到了 5 个配合物: $[\text{M}(\text{Fpht})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ni}$ **1**, Co **2**), $[\text{Cu}(\text{Fpht})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{M}(\text{Fpht})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Zn}$ **4**, Cd **5**)。通过 X-射线单晶衍射分析、元素分析、红外分析、荧光分析以及差热-热重分析对配合物进行了表征。配合物 **1** 和 **2** 为单核分子, 中心离子 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{II})$ 与 3-氟邻苯二甲酸根的 1 个氧原子, 1,10-邻菲啰啉的 2 个氮原子以及 3 个配位水分子的 3 个氧原子配位, 形成六配位的扭曲八面体构型。配合物 **3** 为 Z 字形一维链状结构。中心 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子与 2 个 3-氟邻苯二甲酸根的 2 个氧原子, 1 个 1,10-邻菲啰啉的 2 个氮原子以及水分子的 1 个氧原子配位, 形成四方锥构型。配合物 **4** 和 **5** 具有相似的一维螺旋结构, 中心 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子与 2 个 3-氟邻苯二甲酸根的 3 个氧原子、1,10-邻菲啰啉的 2 个氮原子以及水分子中的 1 个氧原子配位, 形成扭曲的八面体构型。

关键词: 过渡金属配合物; 3-氟邻苯二甲酸; 1,10-邻菲啰啉; 晶体结构

中图分类号: O614.81⁺2; O614.81⁺3; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)06-1234-09

DOI: 10.11862/CJIC.2014.213

Synthesis, Crystal Structure and Property of the Transition Metal(II) Coordination Polymers with 3-Fluorophthalic Acid and 1,10-Phenanthroline

SONG Shuang CHA Yu-E WANG Yu-Feng LIU Yi-Heng LI Xia*

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

Abstract: Hydrothermal reactions of transition metal(II) salts with 3-fluorophthalic acid (H_2Fpht) and 1,10-phenanthroline (phen) afforded five complexes, $[\text{M}(\text{Fpht})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ni}$ **1**, Co **2**), $[\text{Cu}(\text{Fpht})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) and $[\text{M}(\text{Fpht})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Zn}$ **4**, Cd **5**). The complexes were characterized by single crystal X-ray diffraction, elemental analyses, IR spectroscopy, thermogravimetric analyses and fluorescence spectra. Complexes **1** and **2** are mononuclear molecules. $\text{Ni}(\text{II})$ or $\text{Co}(\text{II})$ ion is eight-coordinated by one O atom from Fpht ligand, two N atoms from phen and three O atoms from water molecules in distorted octahedral coordination geometry. Complex **3** possesses a zigzag 1D chain structure. $\text{Cu}(\text{II})$ ion is five-coordinated by two O atoms from two Fpht ligands, two N atoms from phen and one O atom from water molecule in square-pyramidal coordination geometry. Complexes **4** and **5** show 1D helical chain structure. $\text{Zn}(\text{II})$ or $\text{Cd}(\text{II})$ ion is eight-coordinated by three O atoms from two Fpht ligands, two N atoms from phen and one O atom from water molecule in distorted octahedral coordination geometry. CCDC: 821532, **1**; 851832, **2**; 936807, **3**; 806132, **4**; 851838, **5**.

Key words: transition metal complex; 3-fluorophthalic acid; 1,10-phenanthroline; crystal structure

收稿日期: 2013-08-05。收修改稿日期: 2014-01-23。

国家自然科学基金(No.21071101)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

近年来,配位聚合物的设计与合成越来越受到人们的关注,它们不仅结构新颖多样,而且在非线性光学材料、催化、气体储存、荧光材料、磁性材料等领域具有潜在的应用价值^[1-10]。在设计配合物的过程中,选择合适的配体是人们关注的重点。邻苯二甲酸及其衍生物具有2个羧基,可以多种配位方式如单齿、螯合、桥式等与金属离子配位,形成链状和网状等多种结构的配合物。邻苯二甲酸类分子含有较大的共轭体系,可以增强配合物的荧光性质和热稳定性。有关邻苯二甲酸类的金属配合物有较多报道^[11-17]。而以氟代邻苯二甲酸作为配体的金属配合物报道得较少^[18]。3-氟邻苯二甲酸作为有机配体具有邻苯二甲酸本身固有的优点,氟是电负性最高的元素,具有较强的吸电子能力,能够将其邻、对位活化,增强配合物的酸性;氟原子在3位,降低了分子的对称性,并对苯环上的2个羧基产生一定的空间位阻效应,使苯环上的2个羧基产生不同的扭转角。另外配体上的氟原子能与配合物体系中的氢原子形成H...F键;氟原子还能与体系中的 π 环形成F... π 弱作用力,从而使配合物由低维结构构筑成高维的超分子结构。1,10-邻菲啰啉具有刚性、平面性和芳香性,具有强的配位能力,被广泛用于金属-有机配合物的合成^[19-23]。1,10-邻菲啰啉的协同配位可以增强配合物的稳定性和发光性。本文中,我们选用过渡金属离子为中心,以3-氟邻苯二甲酸(H₂Fpht)和1,10-邻菲啰啉(phen)为配体,通过水热法合成5个配合物:[M(Fpht)(phen)(H₂O)₃]·H₂O (M=Ni **1**, Co **2**), [Cu(Fpht)(phen)(H₂O)]·H₂O(**3**), [M(Fpht)(phen)(H₂O)]·H₂O(M=Zn **4**, Cd **5**)。本文报道配合物的合成、晶体结构及性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

3-氟邻苯二甲酸, 1,10-邻菲啰啉, 3CdSO₄·8H₂O, Zn(Ac)₂·2H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O和CoCl₂·6H₂O均为分析纯试剂。

德国Elementar公司Vario ELIII型元素分析仪。德国EQUINOX55型红外光谱仪(KBr压片)。日立F-4500型荧光分光光度仪。德国Bruker DTG-60A H型微热-差热天平,以Al₂O₃为参比,空气气氛中,升温速度为10℃·min⁻¹,由室温到800℃范围记录配合物的差热-热重分析。

1.2 配合物的合成

[Ni(Fpht)(phen)(H₂O)₃]·H₂O(**1**)的合成:将0.2

mmol的Ni(NO₃)₂·6H₂O和0.2 mmol的3-氟邻苯二甲酸溶于10 mL去离子水中,加热搅拌,滴加0.15 mL 2 mol·L⁻¹的氢氧化钠溶液,再加入0.1 mmol的1,10-邻菲啰啉,倒入25 mL聚四氟乙烯反应釜中,120℃下加热3 d后,降至室温,此时得到绿色块状晶体(产率:42%)。C₂₀H₁₉NiFN₂O₈(493.06),元素分析理论值(%):C,48.72;H,3.88;N,5.68;实际值(%):C,48.34;H,4.13;N,5.98。红外光谱(KBr压片,ν/cm⁻¹):3 398(s),1 561(s),1 470(w),1 396(s),1 242(m),1 148(w),959(w),850(m),772(m),690(w),475(w)。

[Co(Fpht)(phen)(H₂O)₃]·H₂O(**2**)的合成:配合物**2**的合成方法与**1**类似,用CoCl₂·6H₂O代替Ni(NO₃)₂·6H₂O,反应温度为120℃,得到紫色块状晶体(产率:40%)。C₂₀H₁₉CoFN₂O₈(493.30),元素分析理论值(%):C,48.69;H,3.88;N,5.68;实际值(%):C,48.45;H,4.02;N,5.73。红外光谱(KBr压片,ν/cm⁻¹):3 401(s),1 906(w),1 561(s),1 471(m),1 395(s),1 242(m),1 147(m),1 048(w),958(m),867(s),773(s),688(m),542(w),474(m)。

[Cu(Fpht)(phen)(H₂O)]·H₂O(**3**)的合成:合成方法同配合物**1**,用Cu(NO₃)₂·3H₂O代替Ni(NO₃)₂·6H₂O,得到蓝色块状晶体(产率:33%)。C₂₀H₁₅CuFN₂O₆(461.89),元素分析理论值(%):C,52.01;H,3.27;N,6.06;实际值(%):C,51.61;H,3.30;N,6.33。红外光谱(KBr压片,ν/cm⁻¹):3 436(s),1 631(s),1 569(s),1 521(m),1 478(w),1 453(w),1 432(m),1 409(s),1 360(s),1 245(m),1 110(w),968(w),875(m),851(w),819(s),783(s),741(s),721(m),694(w),485(w)。

[Zn(Fpht)(phen)(H₂O)]·H₂O(**4**)的合成:合成方法同配合物**1**,用Zn(Ac)₂·2H₂O代替Ni(NO₃)₂·6H₂O,得到无色针状晶体(产率:36%)。C₂₀H₁₅ZnFN₂O₆(463.75),元素分析理论值(%):C,51.80;H,3.26;N,6.04;实际值(%):C,51.53;H,3.45;N,5.83。红外光谱(KBr压片,ν/cm⁻¹):3 413(s),1 622(s),1 518(w),1 429(m),1 375(s),1 238(s),1 143(w),964(m),850(s),728(s),642(w),555(m)。

[Cd(Fpht)(phen)(H₂O)]·H₂O(**5**)的合成:将0.1 mmol 3CdSO₄·8H₂O和0.1 mmol 3-氟邻苯二甲酸溶于10 mL去离子水中,加热搅拌,滴加0.05 mL 2 mol·L⁻¹的氢氧化钠溶液,再加入0.05 mmol 1,10-邻菲啰啉,此刻有白色沉淀生成,缓慢滴加0.5 mol·L⁻¹的硫酸溶液,直到溶液刚好澄清,倒入25 mL聚四氟乙烯反应釜中,120℃下加热3 d后,降至室温,得到无色块状晶体(产率:34%)。C₂₀H₁₅CdFN₂O₆(510.75),元素分析理

论值 (%):C,47.03;H,2.96;N,5.48; 实际值 (%):C,46.94;H,3.27;N,5.39。红外光谱(KBr 压片, ν / cm^{-1}): 3 423(s), 1 618(s), 1 596(s), 1 573(s), 1 516(m), 1 477(w), 1 429(w), 1 381(s), 1 360(s), 1 238(m), 1 142(w), 962(w), 853(m), 808(w), 772(s), 728(m), 700(m), 640(w), 470(w)。

1.3 晶体结构测定

选取合适大小的单晶, 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($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)收集衍射强度数据。晶体结构由直接法解出^[24], 对全部非氢原子坐标及各向异性热参数基于 F^2 进行全矩阵最小二乘法精修^[25]。水分子上的氢原子从差值傅立叶图上找到, 其余氢原子均为理论加氢。主要晶体学数据列于表 1 中, 主要键长和键角列于表 2 中。

CCDC:821532, **1**;851832, **2**;936807, **3**;806132, **4**;851838, **5**。

表 1 配合物 1~5 的晶体数据
Table 1 Crystallographic data of complex 1~5

	1	2	3	4	5
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₉ NiFN ₂ O ₈	C ₂₀ H ₁₉ CoFN ₂ O ₈	C ₂₀ H ₁₅ CuFN ₂ O ₆	C ₂₀ H ₁₅ ZnFN ₂ O ₆	C ₂₀ H ₁₅ CdFN ₂ O ₆
Formula weight	493.06	493.30	461.89	463.75	510.75
Temperature / K	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)	298(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$Pbcm$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / nm	0.753 52(5)	0.757 70(3)	1.166 62(4)	0.969 17(9)	0.972 32(6)
b / nm	1.379 03(10)	1.386 77(5)	1.114 16(3)	0.889 05(8)	0.894 64(5)
c / nm	2.061 30(13)	1.998 72(7)	1.421 88(4)	2.354 87(19)	2.400 94(12)
$\beta / (^\circ)$	104.469(2)	95.803(2)	90	113.876(5)	112.879(2)
V / nm^3	2.074 0(2)	2.089 40(13)	1.848 16(10)	1.855 4(3)	1.924 21(19)
Z	4	4	4	4	4
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.579	1.568	1.660	1.660	1.763
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.996	0.881	1.235	1.377	1.186
$F(000)$	1 016	1 012	940	944	1 016
Crystal size / mm	0.19×0.12×0.10	0.08×0.05×0.03	0.26×0.12×0.08	0.15×0.07×0.12	0.29×0.22×0.18
θ range for data collected / $(^\circ)$	1.79~27.62	1.79~28.04	1.75~25.00	1.89~25.00	2.27~27.61
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9$; $-17 \leq k \leq 17$; $-20 \leq l \leq 26$	$-10 \leq h \leq 10$; $-17 \leq k \leq 18$; $-24 \leq l \leq 26$	$-11 \leq h \leq 13$; $-12 \leq k \leq 13$; $-16 \leq l \leq 15$	$-11 \leq h \leq 11$; $-9 \leq k \leq 10$; $-27 \leq l \leq 27$	$-12 \leq h \leq 12$; $-7 \leq k \leq 11$; $-28 \leq l \leq 31$
Reflections collected / unique	12 177 / 4 755 [$R(\text{int})=0.048\ 1$]	2 6800 / 4 994 [$R(\text{int})=0.024\ 7$]	7 336 / 1 647 [$R(\text{int})=0.043\ 8$]	16 574 / 3 096 [$R(\text{int})=0.027\ 4$]	11 199 / 4 399 [$R(\text{int})=0.039\ 6$]
Data / restraints / parameters	4 755 / 0 / 289	4 994 / 8 / 314	1 647 / 141 / 190	3 096 / 4 / 293	4 399 / 234 / 292
Goodness-of-fit on F^2	0.992	1.056	1.081	1.068	1.034
Final R indexes($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.044\ 3$; $wR_2=0.085\ 4$	$R_1=0.027\ 0$; $wR_2=0.072\ 3$	$R_1=0.045\ 8$; $wR_2=0.095\ 0$	$R_1=0.028\ 0$; $wR_2=0.062\ 3$	$R_1=0.045\ 2$; $wR_2=0.101\ 1$
R indexes(all data)	$R_1=0.073\ 4$; $wR_2=0.096\ 3$	$R_1=0.031\ 0$; $wR_2=0.075\ 1$	$R_1=0.069\ 8$; $wR_2=0.103\ 3$	$R_1=0.036\ 2$; $wR_2=0.065\ 8$	$R_1=0.062\ 0$; $wR_2=0.108\ 0$
Largest diff. peak and hole / $(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	366 and -322	306 and -408	324 and -363	343 and -273	1 257 and -1 388

表 2 配合物 1~5 的主要键长和键角
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for complexes 1~5

1					
Ni(1)-O(2)	0.205 27(17)	Ni(1)-N(1)	0.207 6(2)	Ni(1)-O(5)	0.205 77(18)
Ni(1)-O(6)	0.207 66(18)	Ni(1)-O(7)	0.206 82(17)	Ni(1)-N(2)	0.207 8(2)

Continued Table 2

O(2)-Ni(1)-O(5)	88.80(7)	O(7)-Ni(1)-O(6)	92.37(7)	O(2)-Ni(1)-O(7)	84.66(7)
N(1)-Ni(1)-O(6)	86.44(8)	O(5)-Ni(1)-O(7)	93.22(7)	O(2)-Ni(1)-N(2)	179.14(8)
O(2)-Ni(1)-N(1)	99.79(8)	O(5)-Ni(1)-N(2)	90.46(8)	O(5)-Ni(1)-N(1)	88.02(8)
O(7)-Ni(1)-N(2)	94.95(8)	O(7)-Ni(1)-N(1)	175.42(8)	N(1)-Ni(1)-N(2)	80.62(8)
O(2)-Ni(1)-O(6)	91.31(7)	O(6)-Ni(1)-N(2)	89.47(8)	O(5)-Ni(1)-O(6)	174.39(7)
2					
Co(1)-O(5)	0.208 75(12)	Co(1)-O(1)	0.208 86(11)	Co(1)-O(6)	0.209 90(12)
Co(1)-O(7)	0.210 59(12)	Co(1)-N(2)	0.212 81(13)	Co(1)-N(1)	0.212 93(14)
O(5)-Co(1)-O(1)	89.06(5)	O(5)-Co(1)-O(6)	92.84(5)	O(1)-Co(1)-O(6)	84.50(5)
O(5)-Co(1)-O(7)	173.59(5)	O(1)-Co(1)-O(7)	90.25(5)	O(6)-Co(1)-O(7)	93.43(5)
O(5)-Co(1)-N(2)	88.71(5)	O(1)-Co(1)-N(2)	100.73(5)	O(6)-Co(1)-N(2)	174.57(5)
O(7)-Co(1)-N(2)	85.16(5)	O(5)-Co(1)-N(1)	89.81(5)	O(1)-Co(1)-N(1)	178.73(5)
O(6)-Co(1)-N(1)	96.15(5)	O(7)-Co(1)-N(1)	90.81(5)	N(2)-Co(1)-N(1)	78.65(5)
3					
Cu(1)-O(1A)	0.193 1(3)	Cu(1)-O(1)	0.193 1(3)	Cu(1)-N(1A)	0.201 3(4)
Cu(1)-N(1)	0.201 3(4)	Cu(1)-O(1W)	0.239 5(5)		
O(1A)-Cu(1)-O(1)	87.9(2)	O(1A)-Cu(1)-N(1A)	176.23(15)	O(1)-Cu(1)-N(1A)	95.13(15)
O(1A)-Cu(1)-N(1)	95.13(15)	O(1)-Cu(1)-N(1)	176.23(15)	N(1A)-Cu(1)-N(1)	81.7(2)
O(1A)-Cu(1)-O(1W)	91.38(14)	O(1)-Cu(1)-O(1W)	91.38(14)	N(1A)-Cu(1)-O(1W)	90.76(14)
N(1)-Cu(1)-O(1W)	90.76(14)				
4					
Zn(1)-O(1)	0.199 0(2)	Zn(1)-O(4A)	0.210 7(2)	Zn(1)-O(1W)	0.211 6(2)
Zn(1)-N(1)	0.212 6(3)	Zn(1)-N(2)	0.215 3(2)	Zn(1)-O(3A)	0.244 1(2)
O(1)-Zn(1)-O(4A)	105.29(9)	O(4A)-Zn(1)-O(1W)	93.50(8)	O(1)-Zn(1)-O(1W)	89.48(9)
O(4A)-Zn(1)-N(1)	149.98(9)	O(1)-Zn(1)-N(1)	104.46(9)	O(1)-Zn(1)-N(2)	105.95(9)
O(1W)-Zn(1)-N(1)	90.65(9)	O(1W)-Zn(1)-N(2)	162.38(10)	O(4A)-Zn(1)-N(2)	90.61(9)
O(1)-Zn(1)-O(3A)	159.93(8)	N(1)-Zn(1)-N(2)	77.48(10)	O(1W)-Zn(1)-O(3A)	82.58(8)
O(4A)-Zn(1)-O(3A)	57.16(8)	N(2)-Zn(1)-O(3A)	85.30(9)	N(1)-Zn(1)-O(3A)	94.07(9)
5					
Cd(1)-O(4A)	0.215(3)	Cd(1)-N(1)	0.233 1(3)	Cd(1)-O(1)	0.226(3)
Cd(1)-N(2)	0.233 5(4)	Cd(1)-O(2)	0.265(3)	Cd(1)-O(5)	0.229 9(3)
O(4A)-Cd(1)-O(1)	107.2(10)	O(5)-Cd(1)-O(2)	85.9(6)	O(4A)-Cd(1)-O(5)	83.2(8)
N(1)-Cd(1)-O(2)	94.5(6)	O(1)-Cd(1)-O(5)	91.7(7)	N(2)-Cd(1)-O(2)	83.6(5)
O(4A)-Cd(1)-N(1)	104.1(7)	O(4A)-Cd(1)-O(2)	158.5(8)	O(1)-Cd(1)-N(1)	148.7(8)
N(1)-Cd(1)-N(2)	71.82(13)	O(5)-Cd(1)-N(1)	90.45(13)	O(5)-Cd(1)-N(2)	158.51(13)
O(4A)-Cd(1)-N(2)	112.3(7)	O(1)-Cd(1)-N(2)	97.4(6)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: For **3**, A: $x, y, 0.5-z$; For **4**, A: $1-x, 0.5+y, 0.5-z$; For **5**, A: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$

2 结果与讨论

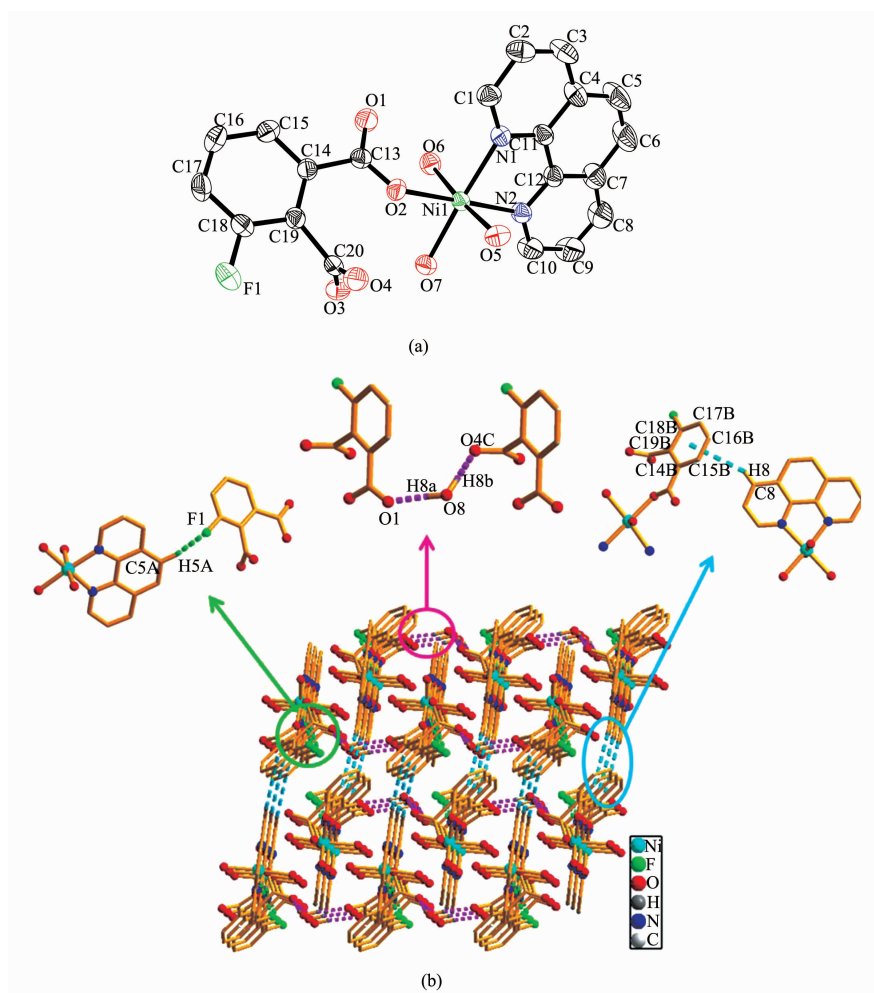
2.1 配合物 $[M(\text{Fpht})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Ni}$ **1**, Co **2**) 的晶体结构

配合物 **1** 与 **2** 具有相似的单核结构, 仅以 **1** 为

例描述其晶体结构。Ni(II)的配位环境及原子标号如图 1a 所示。该配合物是由单核分子 $[\text{Ni}(\text{Fpht})(\text{phen}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$ 和 1 个游离水分子构成。Ni(II)离子与 3-氟邻苯二甲酸根的 1 个氧原子 (O2)、1,10-邻菲啰啉的 2

个氮原子(N1 和 N2)以及 3 个水分子氧原子(O5, O6 和 O7)配位,形成了六配位的扭曲八面体(图 1a)。Ni-O(水)的键长范围为 0.205 8(18)~0.207 7(18) nm。Ni-N 的键长为 0.207 6(2)和 0.207 8(2) nm。Ni-O(羧基)的键长为 0.205 3(17) nm。1,10-邻菲啰啉通过 2 个 N 原子螯合配位于 Ni(II)离子。3-氟邻苯二甲酸根的 1 个羧基采取单齿配位方式,另 1 个羧基未配位。晶格水分子(H8a-O8-H8b)与 3-氟邻苯二甲酸中的羧基氧原子 (O1 和 O4C) 形成了氢键,O8-H8a...O1 和 O8-

H8b...O4C (对称操作 C: $x+1, y, z$), O...O 键长分别为 0.270 2 和 0.275 5 nm。1,10-邻菲啰啉的 C5A-H5A 与 3-氟邻苯二甲酸根的氟原子 F1,形成 C-H...F 氢键,C...F 键长为 0.333 8 nm。1,10-邻菲啰啉上的 C8-H8 基团与 3-氟邻苯二甲酸根的苯环平面(C14B~C19B)形成 C-H... π 键,H 到苯环质心距离为 0.354 1 nm。这些弱作用将配合物分子构筑成三维超分子网状结构(图 1b)。



Thermal ellipsoids at 50% probability; Free water molecules and H atoms are omitted in (a); Symmetry code: A: $x, y-1, z$; B: $x, -y+0.5, z+0.5$; C: $x+1, y, z$

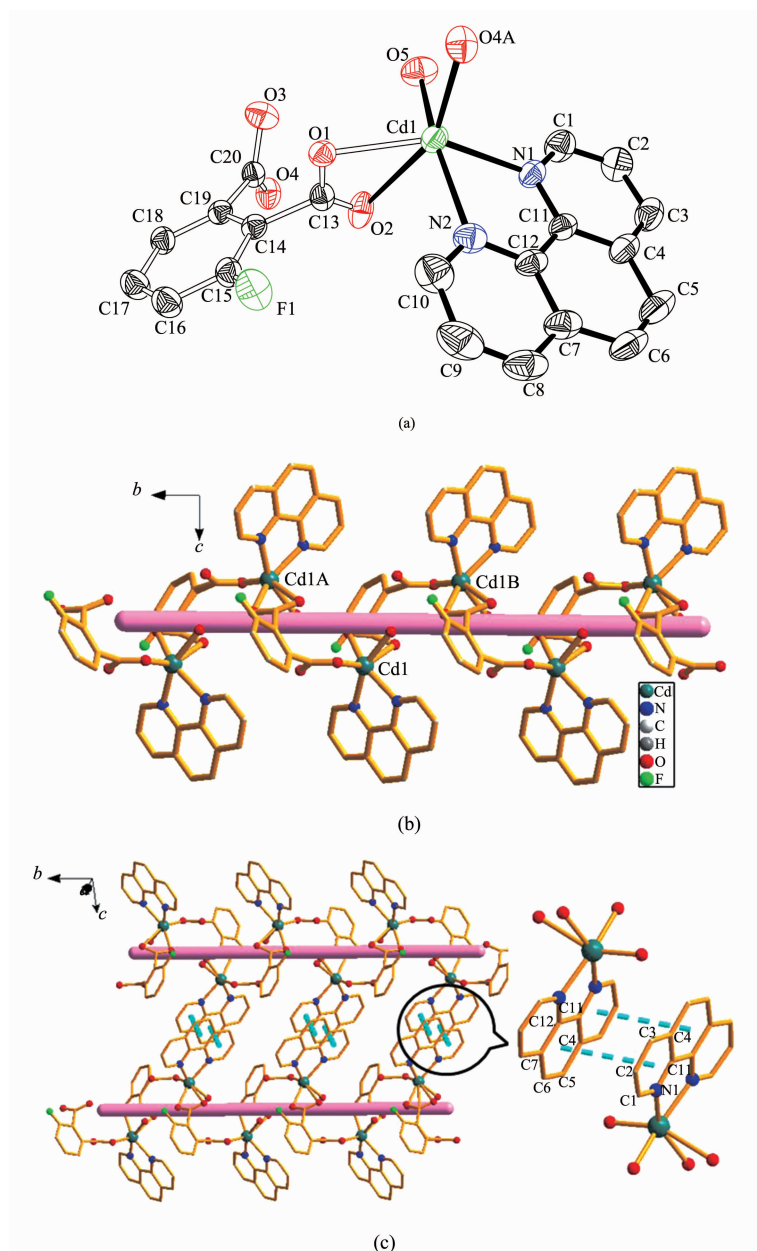
图 1 配合物 1 的(a)不对称单元,(b)由氢键构筑的 3D 结构

Fig.1 Structure of the complex 1: (a) asymmetric unit, (b) 3D structure by hydrogen bonds

2.2 配合物[Cu(Fpht)(phen)(H₂O)]·H₂O(3)的晶体结构

配合物 3 为 Z 字形一维链状结构,配合物 3 属于正交晶系 *Pbcm* 空间群。不对称单元包括 1 个 Cu(II) 离子,1 个 3-氟邻苯二甲酸根配体,1 个 1,10-邻菲啰啉配体,1 个配位水分子和 1 个游离水分子。Cu(II)离

子是五配位的,配位环境及原子标号如图 2a 所示。Cu(II)离子与 2 个 3-氟邻苯二甲酸根的 2 个 O 原子(O1 和 O1A),1 个 1,10-邻菲啰啉的 2 个 N 原子(N1 和 N1A)以及 1 个水分子的 O 原子(O1W)配位,形成四方锥构型,O1W 为四方锥的顶。Cu-O1 键长为 0.193 1(3) nm,Cu-N 键长为 0.201 3(4) nm。Cu-O1W



Thermal ellipsoids at 50% probability; Free water molecules and H atoms are omitted for clarity in (a); Symmetry code: A: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$; B: $1-x, -0.5+y, 1.5-z$

图 3 配合物 5 的 (a) 不对称单元, (b) 1D 螺旋链, (c) 左右手螺旋结构

Fig.3 Structure of the complex 5: (a) asymmetric unit, (b) 1D helical chain, (c) left and right helical chains

$x, 1.5-z$)). 说明相邻螺旋链间的 1,10-邻菲罗啉环之间存在 $\pi-\pi$ 堆积弱作用力。 $\pi-\pi$ 堆积弱作用力将 1D 链构造造成 2D 超分子结构(图 3c)。体系中的晶格水(O5)与配位水(O6)之间形成了氢键, $O5-H5A \cdots O6$, $O \cdots O$ 键长为 0.288 3(5) nm。因此晶格水分子以氢键作用力键合在超分子结构中。

2.4 配合物的荧光光谱

室温下, 在荧光分光光度仪上记录了配体和配

合物的固态发射光谱。在 350~650 nm 范围内, 分别以最大激发波长测得 3-氟邻苯二甲酸、1,10-邻菲罗啉和配合物 1~5 的发射光谱(图 4)。3-氟邻苯二甲酸在 419 和 437 nm 处存在 2 个发射峰 ($\lambda_{ex}=365$ nm)。1,10-邻菲罗啉在 420 和 436 nm 处存在 2 个发射峰 ($\lambda_{ex}=377$ nm)。配合物 1 在 433 和 458 nm 处出现 2 个发射峰($\lambda_{ex}=401$ nm), 配合物 2 在 434 nm 附近出现 1 个宽峰($\lambda_{ex}=374$ nm)。配合物 3 在 419 和 439 nm

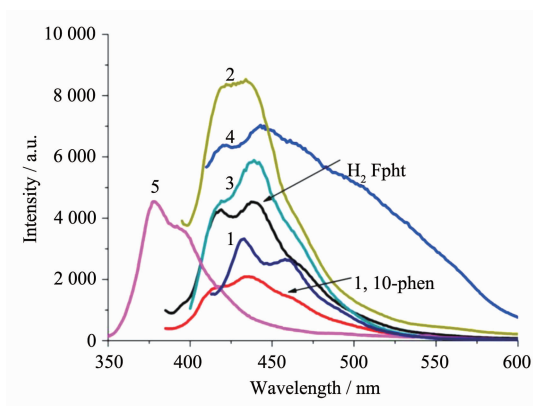


图4 配体和配合物的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectra of the ligands and complexes

处有2个发射峰($\lambda_{\text{ex}}=373$ nm),配合物4在420和443 nm处出现2个发射峰($\lambda_{\text{ex}}=389$ nm),配合物5在378 nm有一个发射峰($\lambda_{\text{ex}}=345$ nm)。配合物1~4的发射峰与配体相似,可认为配合物1~4的荧光来自配体的 $\pi^*-\pi$ 电子跃迁。配合物5相对于配体,发生了明显的蓝移,可能因为Cd(II)离子处于第四周期,4d轨道比3d轨道发散,更容易受配体影响,是金属离子微扰的配体发光。

2.5 配合物的差热-热重分析

以 Al_2O_3 为参比,空气气氛,在室温~800 °C范围内对配合物1~5进行了差热-热重分析(图5)。配合物首先失去全部水分子。开始失重的温度为130 °C (1),132 °C (2),93 °C (3),113 °C (4)和110 °C (5);失重率为14.66% (1),14.79% (2),8.70% (3),7.51% (4)和6.76% (5) (理论值为14.60% (1),14.60% (2),7.50% (3),7.76% (4)和7.04% (5))。最终的分解产物为相应的氧化物。总失重在417 °C (1),419 °C (2),437 °C (3),490 °C (4)和497 °C (5);失重率为83.83% (1),84.73% (2),81.56% (3),81.55% (4)和

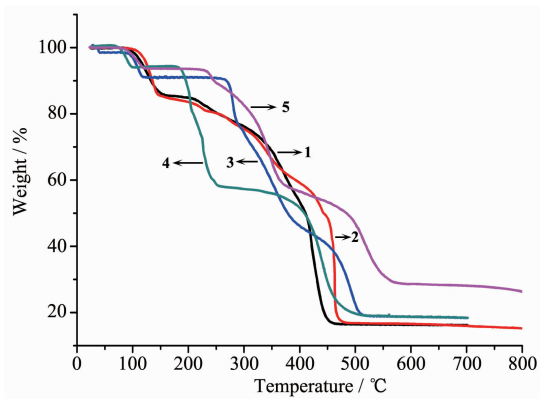


图5 配合物1~5的热分解曲线图

Fig.5 TG curves of complexes 1-5

73.74% (5) (理论值为84.85% (1),84.81% (2),83.33% (3),82.49% (4)和74.94% (5))。

3 结论

选择3-氟邻苯二甲酸和1,10-邻菲罗啉为配体,与二价过渡金属离子组装了5个配合物:[M(Fpht)(phen)(H₂O)₃]·H₂O (M=Ni 1, Co 2), [Cu(Fpht)(phen)(H₂O)]·H₂O (3)和[M(Fpht)(phen)(H₂O)]·H₂O (M=Zn 4, Cd 5)。同属第三过渡相邻元素Ni(II)和Co(II)离子配合物具有相似的单核分子结构,II B族的Cd(II)和Zn(II)离子配合物具有相似的一维螺旋结构,而IB族Cu(II)离子配合物为Z字形一维链状结构。Ni(II)、Co(II)和Zn(II)、Cd(II)离子均为六配位的八面体构型但具有不同的配位环境,而Cu(II)离子为五配位的四方锥构型。3-氟邻苯二甲酸根在配合物1和2中采取单齿配位方式,在3中采取单齿/单齿配位方式,在4和5中采取单齿/双齿螯合配位方式。1,10-邻菲罗啉均作端基配体螯合配位于金属离子。这些结果说明,配合物的晶体结构与金属离子的配位环境和3-氟邻苯二甲酸的配位方式有关。

参考文献:

- [1] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:2334-2375
- [2] Cui Y J, Yue Y F, Qian G D, et al. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**: 1126-1162
- [3] Zhang Z J, Zhao Y G, Gong Q H, et al. *Chem. Comm.*, **2013**, **49**:653-661
- [4] Huang Y G, Jiang F L, Hong M C. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, **253**:2814-2834
- [5] Armelao L, Quici S, Barigelli F, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, **254**:487-505
- [6] Xiong S S, He Y B, Krishna R, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, **13**:2670-2674
- [7] Coronado E, Espallargas G M. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, **42**: 1525-1539
- [8] Wang C, Lin W B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**:4232-4235
- [9] Son H J, Jin S Y, Patwardhan S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**:862-869
- [10] Horcajada P, Chalati T, Serre C, et al. *Nat. Mater.*, **2010**, **9**: 172-178
- [11] Kan W Q, Yang J, Liu Y Y, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**: 6934-6945
- [12] Cheng P C, Kuo P T, Liao Y H, et al. *Cryst. Growth Des.*,

- 2013,13:**623-632
- [13]Wang X L, Luan J, Lin H Y, et al. *Dalton Trans.*, **2013,42:** 8375-8386
- [14]Wan Y H, Zhang L P, Jin L P, et al. *Inorg. Chem.*, **2003,42:** 4985-4994
- [15]GONG Wei(巩伟), NIU Qiong(牛琼), NIU He-Lin(牛和林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013,29(3):** 642-648
- [16]TAO Zhao-Lin(陶兆林), CUI Jie-Hu(崔节虎), QIN Ling(覃玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012,28(12):**2633-2637
- [17]LI Kai-Hui(李凯慧), XU Kai(许凯), MEI Shi-Le(梅世乐), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013,29(6):** 1312-1318
- [18]Cha Y E, Li X, Song S. *J. Solid State Chem.*, **2012,196:**40-44
- [19]Gu J Z, Gao Z Q, Tang Y. *Cryst. Growth Des.*, **2012,12:** 3312-3323
- [20]Li Y, Zheng F K, Liu X, et al. *Inorg. Chem.*, **2006,45:**6308-6316
- [21]JIANG Yong(蒋勇), QIU Xiao(邱晓), LI Xia(李夏), et al. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), **2012,70(3):**303-310
- [22]HUANG Yan-Ju(黄艳菊), NI Liang(倪良), WANG Qiang(王强). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012,28(5):** 1050-1054
- [23]LI Gong-Chun(李公春), WANG Hong-Sheng(王宏胜), ZHU Lei(朱蕾), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012,28(11):**2369-2372
- [24]Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*. University of Göttingen, **1997**.
- [25]Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*. University of Göttingen, **1997**.