

阴离子调控的含反式-双(苯甲酰丙酮)-1,4-环己二胺银配位聚合物的合成、晶体结构及其荧光性质

张奇龙

(贵州医科大学化学教研室, 贵阳 550025)

摘要: 将配体反式-双(苯甲酰丙酮)-1,4-环己二胺(L)与 AgX ($\text{X}=\text{NO}_3^-$, BF_4^- , SbF_6^- , ClO_4^-) 进行反应得到 4 个配合物 $[\text{Ag}(\text{L})\text{NO}_3]_n$ (**1**), $[\text{Ag}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})\text{BF}_4]_n$ (**2**), $[\text{Ag}_2(\text{L})_3(\text{SbF}_6)_2]_n$ (**3**), $[\text{Ag}(\text{L})\text{ClO}_4]_n$ (**4**), 并用元素分析, 红外和 X-射线单晶衍射表征了 4 个配合物的结构。在固体状态下, 配合物 **1** 和 **2** 都形成 2D 网状结构的配位聚合物, 都有 2 个不同配位类型的配体, 不同的是, 配合物 **1** 中桥连配体的 1,4-环己二胺 1,4 位的 C-N 键在直立键上, 而配合物 **2** 中桥连配体的 1,4-环己二胺中 1,4 位的 C-N 键在平伏键上; 配合物 **3** 也有 2 种不同配位类型的配体, 但是与配合物 **1** 和 **2** 不同, 配合物 **3** 形成 1D 配位聚合物; 配合物 **4** 中的配体只有一种配位类型, 配合物 **4** 形成 2D 网状结构。4 个配合物中, 配合物 **2,3** 的阴离子未参与 $\text{Ag}(\text{I})$ 配位, 配合物 **1** 和 **4** 的阴离子与 $\text{Ag}(\text{I})$ 配位。同时, 研究了配体和配合物在室温下的固态荧光性质。

关键词: 阴离子调控; $\text{Ag}(\text{I})$ 配位聚合物; 荧光性质; 晶体结构

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)11-2213-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.295

Anion-Controlled Assembly of $\text{Ag}(\text{I})$ Coordination Polymers Based on *trans*-Bis(benzoylacetone)-1,4-cyclohexanediimine Ligands: Syntheses, Structures, and Solid State Luminescence

ZHANG Qi-Long

(Department of Chemistry, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China)

Abstract: Four complexes, $[\text{Ag}(\text{L})\text{NO}_3]_n$ (**1**), $[\text{Ag}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})\text{BF}_4]_n$ (**2**), $[\text{Ag}_2(\text{L})_3(\text{SbF}_6)_2]_n$ (**3**), $[\text{Ag}(\text{L})\text{ClO}_4]_n$ (**4**), were synthesized by treating chelating ligand *trans*-bis(benzoylacetone)-1,4-diaminocyclohexane (L) with AgX ($\text{X}=\text{NO}_3^-$, BF_4^- , SbF_6^- , ClO_4^-). The structures of these complexes were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, and X-ray single-crystal diffraction. In the solid state, the ligands in the 2D networks of **1** and **2** exhibited two types of coordination modes: in **1**, the CN bonds of the bridging ligand, 1,4-diaminocyclohexane, were axial, while in **2**, the CN bonds were equatorial. On the other hand, the ligands in **3** exhibited two types of coordination modes, which formed only 1D complexes. Moreover, the ligands in **4** exhibited only one type of coordination mode, which formed a 2D network. Anions in **2,3** were not coordinated to $\text{Ag}(\text{I})$; However, **1** and **4** were coordinated to $\text{Ag}(\text{I})$. Meanwhile, the solid-state fluorescence of ligands and complexes was studied at room temperature. CCDC: 1061597, **1**; 1061598, **2**; 10615999, **3**; 1061600, **4**.

Key words: ions-controlled; silver coordination polymers; luminescent property; crystal structure

收稿日期: 2015-07-23. 收修改稿日期: 2015-09-16.

国家自然科学基金(No.21061003), 贵州省科技厅-贵阳医学院联合基金(黔科合 LH 字[2014]7090), 贵州省教育厅青年项目(黔教合 KY 字[2015])资助。

E-mail: gzuqlzhang@126.com

具有新颖结构和特殊物化性质的配位聚合物由于在气体存储、分离、催化、荧光、磁性和非线性光学等^[1-8]领域有广阔的应用前景而引起研究者的极大兴趣。通常,选择含适当功能基团的配体是构筑功能配位聚合物关键;在乙酰丙酮与胺缩合得到的席夫碱化合物中,不但亚胺氮原子和烯醇化的氧原子可以和金属离子配位,而且 γ -C 原子也可以选择性的和不同的金属离子配位形成结构新颖的配合物^[9-14];银离子由于可以采用二、三、四、五等多种不同的配位方式,因而可以得到结构多样的配位超分子化合物,有利于人们探讨配位聚合物的形成、结构和组装规律^[15-18];阴离子不仅维持配合物整个体系的电荷平衡,而且其配位能力、体积大小、几何形状以及模板效应等都会对配合物的结构产生影响,在使用中性配体的体系中,阴离子的结构和性质对配合物的影响更为明显^[19-21]。因此,我们设计合成配体反式-双(苯甲酰丙酮)-1,4-环己二胺(L),然后将其与 AgX(X=NO₃⁻, BF₄⁻, SbF₆⁻, ClO₄⁻) 进行配位得到 4 个配合物 {[Ag(L)]NO₃}_n(**1**), {[Ag(L)(H₂O)]BF₄]_n(**2**), {[Ag₂(L)₃](SbF₆)₂]_n(**3**), {[Ag(L)]ClO₄]_n(**4**)。比较了阴离子对配合物结构的影响。同时,研究了配体和配合物在室温下的固态荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂

AgNO₃, AgBF₄, AgSbF₆, AgClO₄, 反-1,4-环己二胺, 苯甲酰丙酮以及其它所用试剂均为分析纯。

1.2 测试仪器

JEOL ECX 500 MHz 核磁共振仪; Bio-Rad 型傅立叶红外光谱仪(4 000~400 cm⁻¹); Vario EL III 型元素分析仪(德国); 晶体结构测定采用 Bruker Smart Apex 单晶衍射仪, PH 8453 型分光光度计(美国)。

1.3 配合物合成

1.3.1 配体 L 的合成

将反-1,4-环己二胺(0.57 g, 5 mmol)和苯甲酰丙酮(1.62 g, 10 mmol)加入圆底烧瓶中, 然后加入乙醇 100 mL, 加热回流 4 h, 冷却到室温, 旋蒸除去部分溶剂, 放置过夜, 有无色晶体析出, 过滤, 乙醇洗涤 2 次得配体 L 2.81 g, 产率 70%。IR (KBr, cm⁻¹): 3 448, 2 930, 1 589, 1 540, 1 431, 1 382, 1 327, 1 292, 1 223, 1 175, 1 106, 1 029, 850, 739, 670, 560; 元素分析按 C₂₆H₃₀N₂O₂ 计算值 (%): C 77.58, H 7.51, N 6.96; 实验值: C 77.51, H 7.48, N 7.02。

1.3.2 配合物的合成

总的合成和表征: 所有配合物的合成都采用类似的方法。将 AgX(0.1 mmol, X=NO₃⁻ (**1**), BF₄⁻ (**2**), SbF₆⁻ (**3**), ClO₄⁻ (**4**))溶解在乙醇(20 mL)中, 然后缓慢滴加到含配体 L(40.2 mg, 0.1 mmol) 的乙醇(20 mL)中, 慢慢挥发溶剂, 得到无色块状大小合适 X-晶体衍射的晶体。

配合物 **1** 的合成: 31.5 mg, 产率 55%。IR (KBr, cm⁻¹): 3 468, 2 930, 1 582, 1 547, 1 431, 1 382, 1 333, 1 292, 1 230, 1 106, 1 085, 1 057, 1 029, 739, 615, 567; 元素分析按 C₂₆H₃₀AgN₃O₅ 计算值 (%): C 54.56, H 5.28, N 7.34; 实验值: C 54.48, H 5.21, N 7.45。

配合物 **2** 的合成: 30.7 mg, 产率 50%。IR (KBr, cm⁻¹): 3 489, 2 923, 1 582, 1 547, 1 437, 1 375, 1 333, 1 299, 1 223, 1 120, 1 078, 1 023, 843, 781, 725, 622, 560, 525, 477; 元素分析按 C₂₆H₃₂AgBF₄N₂O₃ 计算值 (%): C 50.76, H 5.24, N 4.55; 实验值: C 50.68, H 5.21, N 4.61。

配合物 **3** 的合成: 42.6 mg, 产率 45%。IR (KBr, cm⁻¹): 3 455, 2 944, 1 589, 1 540, 1 444, 1 382, 1 327, 1 223, 1 078, 1 023, 739, 649, 484; 元素分析按 C₃₉H₄₅N₃O₃AgSbF₆ 计算值 (%): C 49.44, H 4.79, N 4.44; 实验值: C 49.52, H 4.71, N 4.50。

配合物 **4** 的合成: 35.3 mg, 产率 58%。IR (KBr, cm⁻¹): 3 468, 2 930, 1 575, 1 540, 1 437, 1 375, 1 327, 1 299, 1 223, 1 120, 1 078, 850, 795, 725, 698, 628, 560, 456; 元素分析按 C₂₆H₃₀AgClN₂O₆ 计算值 (%): C 51.21, H 4.96, N 4.59; 实验值: C 51.15, H 4.88, N 4.65。

1.4 晶体结构测定

选取大小合适的配合物晶体, 用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪, 采用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 以 φ - ω 扫描方式在一定的 $\theta(0.99^\circ\sim 26.00^\circ)$, 配合物 **1**: $0.97^\circ\sim 25.99^\circ$, 配合物 **2**: $1.97^\circ\sim 26.00^\circ$, 配合物 **3**: $1.66^\circ\sim 26.00^\circ$, 配合物 **4**) 范围内收集单晶衍射数据。衍射强度数据进行经验吸收校正、L_p 校正。晶体结构由直接法解得。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有计算用 SHELX-97 程序完成^[22](有关晶体学数据详见表 1)。

CCDC: 1061597, **1**; 1061598, **2**; 10615999, **3**; 1061600, **4**。

表 1 配合物 1~4 的晶体学及结构修正数据
Table 1 Crystal data and structure refinement for 1~4

Complex	1	2	3	4
Formula	C ₂₆ H ₃₀ AgN ₃ O ₅	C ₂₆ H ₃₂ N ₂ O ₃ AgBF ₄	C ₃₉ H ₄₅ AgN ₃ O ₃ SbF ₆	C ₂₆ H ₃₀ AgN ₂ O ₆ Cl
Formula weight	572.40	615.22	947.40	609.84
<i>T</i> / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / nm	1.038 15(19)	1.049 98(13)	1.091 94(12)	1.249 4(19)
<i>b</i> / nm	2.066 8(4)	1.204 49(15)	1.106 48(12)	1.590(2)
<i>c</i> / nm	1.197 9(2)	1.280 9(3)	1.779 52(19)	1.314(2)
α / (°)	90.00	112.853(7)	75.284(4)	90.00
β / (°)	109.284(5)	103.600(7)	89.746(4)	100.87(3)
γ / (°)	90.00	104.377(5)	71.567(7)	90.00
<i>V</i> / nm ³	2.426 0(8)	1.342 6(4)	1.965 3(4)	2.562(7)
<i>Z</i>	4	2	2	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.567	1.522	1.601	1.581
μ / mm ⁻¹	0.874	0.809	1.254	1.581
<i>F</i> (000)	1 176	628	952	1 248
Crystal size / mm	0.27×0.24×0.23	0.26×0.25×0.24	0.25×0.21×0.20	0.25×0.24×0.21
Reflns	20 223	15 324	21 687	21 343
Unique	4 659	5 125	7 458	4 885
Obsd reflns	3 270	4 115	5 147	2 594
Number. of parameters	316	334	478	325
GOF	1.015	1.087	1.106	0.932
Final <i>R</i> [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.058 3, <i>wR</i> ₂ =0.136 7	<i>R</i> ₁ =0.046 8, <i>wR</i> ₂ =0.130 7	<i>R</i> ₁ =0.048 8, <i>wR</i> ₂ =0.128 7	<i>R</i> ₁ =0.055 3, <i>wR</i> ₂ =0.119 7
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.084 8, <i>wR</i> ₂ =0.147 2	<i>R</i> ₁ =0.060 9, <i>wR</i> ₂ =0.139 7	<i>R</i> ₁ =0.076 2, <i>wR</i> ₂ =0.145 9	<i>R</i> ₁ =0.127 4, <i>wR</i> ₂ =0.143 8
(Δρ) _{max} , (Δρ) _{min} / (e·nm ⁻³)	931, -950	953, -860	854, -796	576, -637

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

2.1.1 配合物 1 晶体结构

配合物 1 属于单斜晶系, *P*2₁/*n* 空间群, 非对称单元中含有 1 个 Ag(I) 离子, 1 个配体, 1 个 NO₃⁻ 离子 (Fig. 1a), Ag(I) 离子具有扭曲三角双锥的配位构型, 分别与来自相邻 2 个配体 L 的 2 个烯醇式氧原子, 另外 1 个配体 L 的 γ-C 原子, 硝酸根的 2 个氧原子配位。Ag1-C6、Ag1-O4、Ag1-O5、Ag1-O2、Ag1-O1 的键长分别为 0.246 0(4)、0.247 2(3)、0.241 2(3)、0.261 88(39) 和 0.261 77(45) nm, Ag(I) 离子周围的键角在 79.84(10)°~142.15(11)° 范围内。在配合物 1 中, 有两种不同配位方式 (Scheme 1) 的配体, 一种配体采

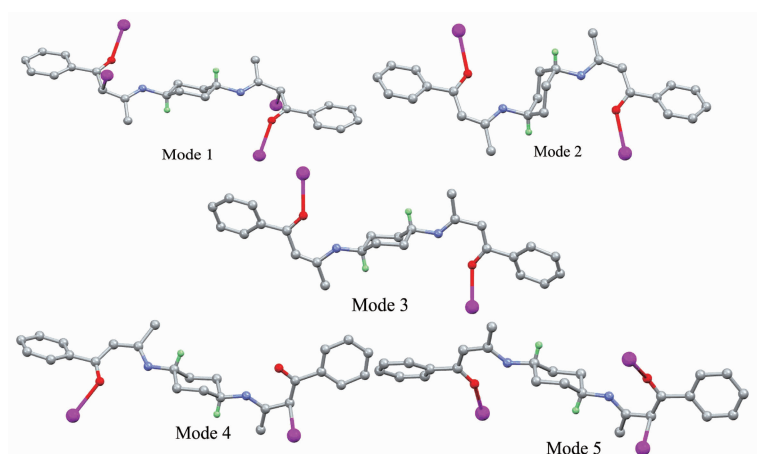
用配位模式 1 (Mode 1), 即配体两端的乙酰丙酮亚胺单元的配位方式相同, 都是烯醇式氧原子, γ-C 原子分别和 2 个 Ag(I) 离子配位, 这样配体 L 表现为四齿配体, 分别和 4 个 Ag(I) 离子配位; 2 个 Ag(I) 离子又分别和 2 个相邻配体的烯醇式氧原子, γ-C 原子配位而形成 8 元环状结构, 8 元环状结构的 Ag⋯Ag 之间的距离为 0.534 8 nm, 环己二胺桥连 8 元环状结构沿着晶体轴 *a* 方向形成的一维链 (Fig. 1b), 一维链通过另外一种配位类型 (Mode 2) 的配体两端的烯醇式氧原子分别和 8 元环状结构上的 2 个 Ag(I) 离子配位扩展形成 2D 网状结构 (Fig. 1c)。有意思的是, 采用配位模式 2 的配体, 桥连配体的 1,4-环己二胺 1,4 位的 C-N 键都在直立键上。配合物 1 中的 NO₃⁻ 参与 Ag(I) 离子配位; 同时, NO₃⁻ 与周围的碳原子形

成 C4-H4B...O2、C17-H17C...O2 和 C26-H26...O2 氢键(氢键参数见 Table 2)。

2.1.2 配合物 2 晶体结构

配合物 2 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 非对称单元中含有 1 个 Ag(I) 离子, 1 个配体, 1 个 BF_4^- 离子, 1

个配位水分子(Fig.2a), Ag(I) 离子具有扭曲四面体的配位构型, 分别与来自相邻 2 个配体 L 的 2 个烯醇式氧原子, 另外 1 个配体 L 的 γ -C 原子, 1 个水分子配位。Ag1-C8 的键长为 0.233 9(4) nm, O3-Ag1、O2-Ag1、Ag1-O1 的键长分别为 0.240 2(4)、0.249 6(2) 和



Scheme 1 Coordination modes of ligand in complexes 1-4

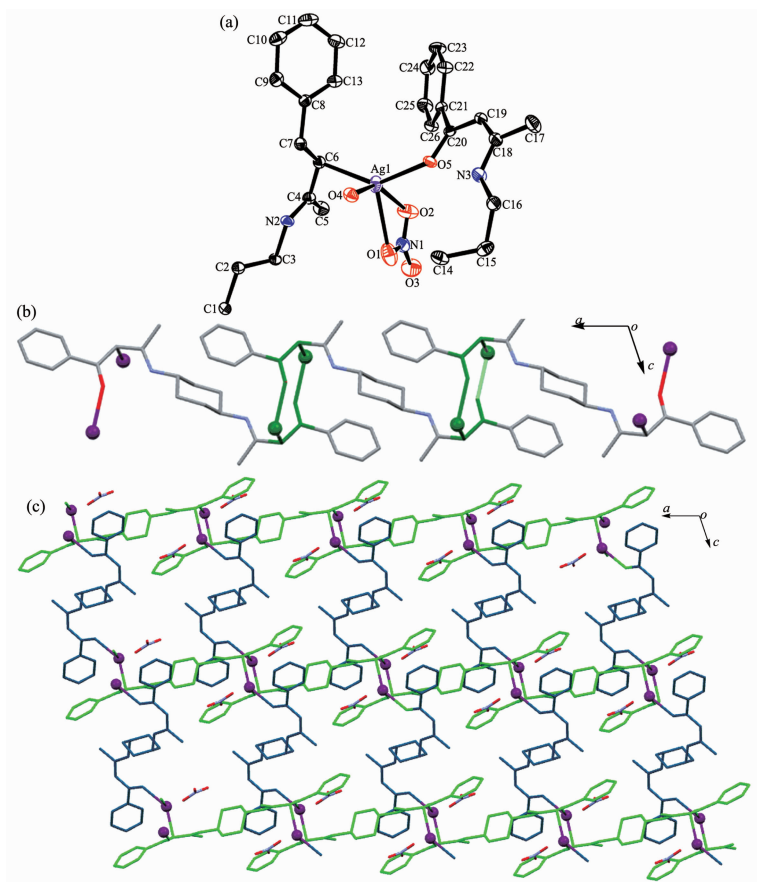


图 1 (a) 配合物 1 的非对称单元椭球图(椭球几率为 25%); (b) 沿着晶体轴 a 方向形成的一维链; (c) 配合物 1 形成的 2D 网状结构
Fig.1 (a) Thermal ellipsoid plot at 25% level of the asymmetric units of the complexes 1; (b) 1D chain structure viewed along a axis; (c) 2D net structure of complex 1

表 2 配合物 1~4 的氢键参数
Table 2 Structural parameters of hydrogen bonds for complexes 1~4

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠ D-H...A / (°)
Complex 1				
N2-H2...O4 ⁱ	0.085 99	0.198 05	0.266 27	135.48
N3-H3A...O5	0.086 01	0.201 65	0.269 53	135.15
N4-H4B...O2	0.096 01	0.247 72	0.336 65	153.98
C17-H17C...O2 ⁱⁱ	0.095 99	0.249 93	0.340 35	156.98
C26-H26...O2	0.093 00	0.239 24	0.327 86	159.24
Complex 2				
N1-H1...O1	0.085 98	0.193 03	0.262 4(6)	136.74
N3-H3A...O2 ⁱ	0.085 98	0.197 12	0.265 8(5)	136.03
O3-H3C...F4 ⁱⁱ	0.089 87	0.222 87	0.295 7(8)	137.84
O3-H3D...F1	0.102 52	0.211 18	0.311 5(8)	165.41
Complex 3				
N1-H1...O3	0.086 01	0.196 81	0.264 0(7)	134.15
N2-H2...O2 ⁱ	0.086 00	0.210 62	0.275 9(6)	132.22
N3-H3A...O1	0.085 94	0.199 07	0.269 2(7)	138.02
C18-H18...O3	0.093 00	0.240 71	0.274 0(9)	100.96
C38-H38...F5	0.092 96	0.254 90	0.315 5(7)	123.13
Complex 4				
N1-H1...O6	0.085 99	0.194 98	0.264 5(7)	137.06
N2-H2A...O5 ⁱ	0.086 05	0.199 26	0.268 0(7)	136.11
C5-H5...O3 ⁱⁱ	0.093 02	0.256 08	0.336 7(10)	145.22

Symmetry code: ⁱ 1-*x*, -*y*, 1-*z*; ⁱⁱ 1/2+*x*, 1/2-*y*, -1/2+*z* for **1**; ⁱ 1-*x*, 2-*y*, 1-*z*, ⁱⁱ -*x*, 1-*y*, -*z* for **2**; ⁱ 2-*x*, -*y*, 1-*z* for **3**; ⁱ *x*, 1/2-*y*, -1/2+*z*; ⁱⁱ *x*, -1/2-*y*, 1/2+*z* for **4**

0.226 6(3) nm, Ag(I)离子周围的键角在 84.19(9)°~147.04(12)°范围内,和配合物 **1** 相同,配合物 **2** 中,也有两种不同配位方式(Scheme 1)的配体,一种配体采用配位模式 1(Mode 1),即配体两端的乙酰丙酮亚胺单元的配位方式相同,都是烯醇式氧原子,γ-C 原子分别和 2 个 Ag(I) 离子配位,这样配体 **L** 表现为四齿配体,分别和 4 个 Ag(I)离子配位;2 个 Ag(I)离子又分别和 2 个相邻配体的烯醇式氧原子,γ-C 原子配位而形成 8 元环状结构,8 元环状结构的 Ag...Ag 之间的距离为 0.531 2 nm,环己二胺桥连 8 元环状结构沿着晶体轴 *a* 方向形成的一维链(Fig.2b),一维链通过另外一种配位类型(Mode 3)的配体两端的烯醇式氧原子分别和 8 元环状结构上的 2 个 Ag(I)离子配位扩展形成 2D 网状结构(Fig.2c)。与配合物 **1** 不同,采用配位模式 3 的配体,桥连配体的 1,4-环己二胺 1,4 位的 C-N 键都在平伏键上。BF₄⁻阴离子没有参与配位,BF₄⁻与配位水分子形成 O3-H3C...F4 和 O3-H3D...F1 氢键作用(氢键参数见 Table 2),从

而使配合物 **2** 从 2D 网状结构扩展成 3D 结构。

2.1.3 配合物 **3** 晶体结构

配合物 **3** 属于三斜晶系, *P* $\bar{1}$ 空间群,其非对称单元中含有 1 个 Ag(I)离子,1.5 个配体,1 个 SbF₆⁻离子(Fig.3a),Ag(I)离子具有扭曲三角形的配位构型,分别与来自相邻 2 个配体 **L** 的 2 个烯醇式氧原子,另外 1 个配体 **L** 的 γ-C 原子配位。Ag1-C11、Ag1-O1、Ag1-O2 的键长分别为 0.235 9(5)、0.236 7(4)和 0.235 2(4) nm, O2-Ag1-C11、O2-Ag1-O1、C11-Ag1-O1 的键角分别为 122.76(16)°、112.93(14)°、123.56(17)°,配合物 **3** 中,也有两种不同配位方式(Scheme 1)的配体,一种配体采用配位模式 4(Mode 4),即配体两端的乙酰丙酮亚胺单元的配位方式不相同,一端用烯醇式氧原子与 Ag(I)离子配位,一端用 γ-C 原子与 Ag(I)离子配位,这样配体 **L** 表现为双齿配体,分别和 2 个 Ag(I)离子配位;2 个 Ag(I)离子又分别与相互平行配体的 γ-C 原子和烯醇式氧原子配位,从而形成 26 元大环结构,26 元环状结构的 Ag...Ag 之间的

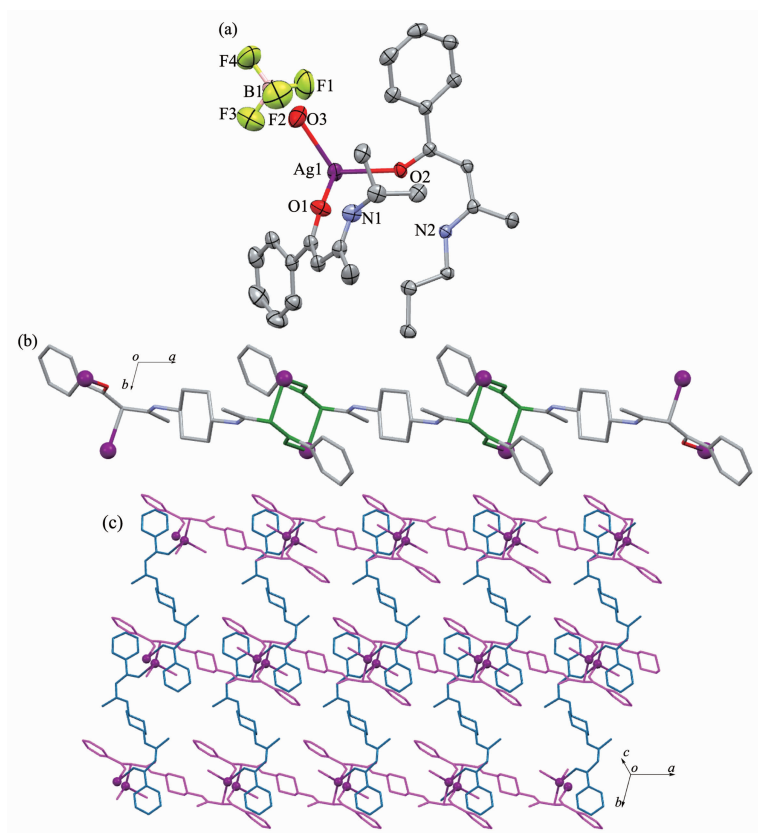


图 2 (a) 配合物 **2** 的不对称单元椭球图(椭球几率为 25%); (b) 沿着晶体轴 *a* 方向形成的一维链; (c) 配合物 **2** 形成的 2D 网状结构

Fig.2 (a) Thermal ellipsoid plot at 25% level of the asymmetric units of the complexes **2**; (b) 1D chain structure viewed along *a* axis; (c) 2D net structure of complex **2**

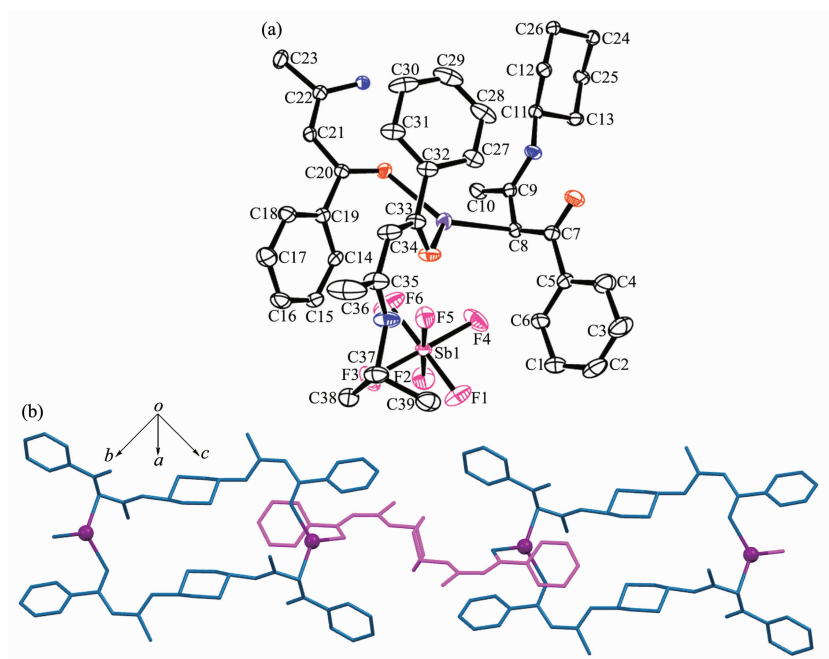


图 3 (a) 配合物 **3** 的不对称单元椭球图(椭球几率为 25%); (b) 配合物 **3** 形成的一维链结构

Fig.3 (a) Thermal ellipsoid plot at 25% level of the asymmetric units of the complexes **3**; (b) 1D chain structure of complex **3**

距离为 1.229 8 nm; 另外一种配位类型(Mode 2)的配体用两端的烯醇式氧原子分别和 26 元环状结构上的 Ag(I) 离子配位扩展形成 1D 链状结构(Fig.3b), 与配合物 1 相同, 采用配位模式 2 的配体, 桥连配体的 1,4-环己二胺 1,4 位的 C-N 键也都在直立键上。SbF₆⁻ 离子没有参与配位, SbF₆⁻ 中的氟原子和 Ag(I) 离子存在相互作用, Ag1-F5 的距离为 0.299 4(5) nm; 同时, SbF₆⁻ 中的氟原子与碳原子形成 C38-H38...F5 氢键(氢键参数见 Table 2)。

2.1.4 配合物 4 晶体结构

配合物 4 属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 其非对称单元中含有 1 个 Ag(I) 离子, 1 个配体, 1 个 ClO₄⁻ 离子 (Fig.4a), Ag(I) 离子具有扭曲四面体的配位构型, 分别与来自相邻 2 个配体 L 的 2 个烯醇式氧原子, 另外 1 个配体 L 的 γ -C 原子, ClO₄⁻ 的 1 个氧原子配位。Ag1-C19、Ag1-O2、Ag1-O5、Ag1-O6 的键长分别为 0.230 1(5)、0.247 4(5)、0.249 3(4) 和 0.224 1(4)

nm, Ag(I) 离子周围的键角在 81.55 (17)°~145.48(16)° 范围内; 与配合物 1~3 不同, 配合物 4 只有一种配位方式 (Scheme 1) 的配体, 配体采用配位模式 5 (Mode 5), 即一端用烯醇式氧原子, γ -C 原子分别与 2 个 Ag(I) 离子配位, 一端只用烯醇式氧原子和 Ag(I) 离子配位, 这样配体 L 表现为三齿配体, 分别和 3 个 Ag(I) 离子配位; 2 个 Ag(I) 离子又分别和 2 个相邻配体的烯醇式氧原子, γ -C 原子配位而形成 8 元环状结构, 8 元环状结构的 Ag...Ag 之间的距离为 0.494 0 nm, 8 元环状结构中的每个 Ag(I) 离子又分别和另外一个配体 L 的烯醇式氧原子配位, 从而形成包含 4 个配体 L, 4 个 Ag(I) 离子的 60 元大环结构 [Ag₄L₄] (Fig.4b), 60 元大环结构重复扩展使配合物 4 形成 2D 网状结构 (Fig.4c)。配合物 4 中的 ClO₄⁻ 离子参与 Ag(I) 离子配位, 同时, ClO₄⁻ 中的氧原子与碳原子形成 C5-H5...O3 氢键(氢键参数见 Table 2)。

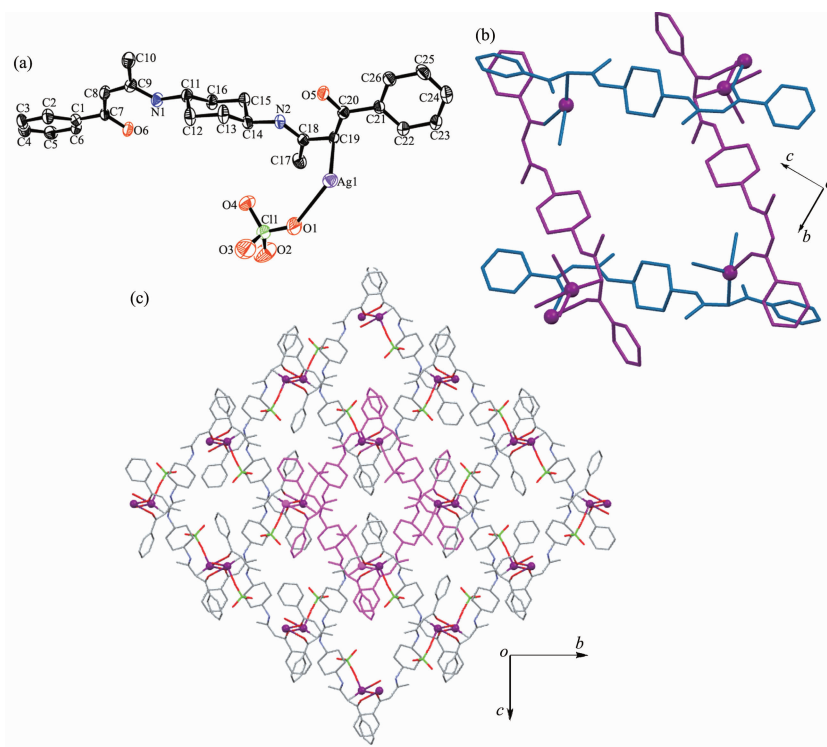


图 4 (a) 配合物 4 的不对称单元椭球图(椭球几率为 25%); (b) 60 元大环结构 [Ag₄L₄]; (c) 配合物 4 形成的 2D 网状结构
Fig.4 (a) Thermal ellipsoid plot at 25% level of the asymmetric units of the complexes 4; (b) View of 60-membered [Ag₄L₄] ring; (c) 2D net structure of complex 4

2.2 配合物的固体荧光

配体和配合物 1~4 的激发波长分别为 395 和 392 nm, 配体的最大发射波长为 439 nm, 配合物 1 的最大发射波长为 416 nm, 配合物 2 的最大发射波

长为 422 nm, 配合物 3 的最大发射波长为 431 nm, 配合物 4 的最大发射波长为 439 nm, 与配体相比, 配合物 1~4 的荧光都有所增强, 这估计是配体与金属离子配位后, 增加了配体的刚性和共平面程

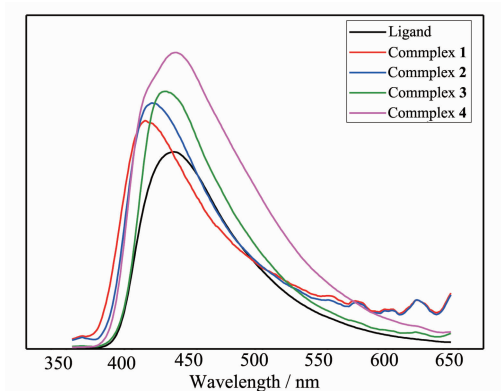


图 5 常温下配体及其配合物 **1~4** 的发射荧光光谱图
Fig.5 Photoluminescences of complexes **1~4** and Ligand in the solid state at room temperature

度^[23-24]。

3 结 论

通过将配体 **L** 与 4 个银盐在乙醇溶液中分别进行配位反应,得到 4 个银配合物 **1~4**。配合物 **1~4** 中的苯甲酰丙酮亚胺单元内氢原子都从具有烯醇式结构的氧原子上向亚胺氮原子上转移^[25],氧原子一端带上一单位负电荷,亚胺氮原子则带上一单位正电荷,形成分子内 $N^+-H\cdots O$ -离子型氢键(氢键参数见 Table 2);配合物 **1~3** 都有两种不同配位模式的配体,只有配合物 **4** 的配体采用一种配位模式;配合物 **2** 和 **3** 中的无机阴离子 BF_4^- 和 SbF_6^- 都没有参与配位,配合物 **1** 和 **4** 的无机阴离子 NO_3^- 、 ClO_4^- 参与配位;无机阴离子为 NO_3^- 、 BF_4^- 和 ClO_4^- 时得到 2D 网状结构的配合物 **1**、**2** 和 **4**,无机阴离子为 SbF_6^- 时得到 1D 链状结构的配合物 **3**,这又是一例说明阴离子不光起到平衡阳离子的作用,它也会影响配合物的结构或新型组装框架的构建的例子。

参考文献:

- [1] O'Keeffe M, Yaghi O M. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:675-702
- [2] Li L N, Zhang S Q, Han L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, **13**:106-110
- [3] Liao P Q, Zhou D D, Zhu A X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**:17380-17383
- [4] Li D S, Wu Y P, Zhao J, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**,

261:1-27

- [5] Li H, Han Y F, Lin Y J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**: 2982-2985
- [6] Li Y A., Ren S K, Liu Q K, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**: 9629-9635
- [7] Han L, Qin L, Xu L P, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**:406-408
- [8] Hu M, Belik A A, Imura M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**:384-391
- [9] ZHANG Qi-Long(张奇龙), ZHANG Yun-Qian(张云黔), ZHU Bi-Xue(朱必学). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**,**27**(5):923-927
- [10] Zhang Q L, Feng G W, Zhang Y Q, et al. *RSC Adv.*, **2014**, **4**:11384-11392
- [11] Zhang Q L, Zhu B X, Zhang Y Q, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**,**11**:5688-5695
- [12] Zhu B X, Zhang Q L, Zhang Y Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:10053-10061
- [13] Zhang J P, Ma J P, Wang P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**:2581-2587
- [14] Zhu B X, Zhang Q L, Zhang Y Q, et al. *Dalton Trans.*, **2009**:4896-4900
- [15] Wan C Q, Sun X L, Li A M, et al. *CrystEngComm.*, **2015**, **17**:797-806
- [16] Wang H, Wan C Q, Mak T C W. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**: 7254-7262
- [17] Cowan M G, McDanel W M, Funke H H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,**54**:5740-5743
- [18] Zhang Q L, Hu P, Zhao Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2014**,**210**:178-187
- [19] Giri C, Topi F, Mal P, Rissanen K. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**: 15697-15699
- [20] Cametti M, Nissinen M, Cort A D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:3831-3837
- [21] Chen Z, Zhang L L, Liu F L, et al. *CrystEngComm*, **2013**, **15**:8877-8880
- [22] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [23] Zhang F J, Wang Y H, Zhu H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**13**:1978-1987
- [24] Liu F, Sun D, Hao H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**: 354-361
- [25] hzkar S, ülkü D, Yildirim L T, et al. *J. Mol. Struct.*, **2004**,**688**:207-211