

基于酰肼和菲咯啉配体的镉、铜配合物的水热合成、晶体结构和性质

陈延民 王景梅 陈飞鹏 陈雅心 曾倩茹 解庆范*

(泉州师范学院化学与生命科学学院, 泉州 362000)

摘要: 合成了一种酰肼类[ONO]三齿 Schiff 碱 5-溴水杨醛缩噻吩-2-甲酰肼(H_2Brsth), 并以菲咯啉(Phen)为第二配体通过水热反应制备了两种金属配合物 $[Cd_2(\mu-Brsth)_2(Phen)_2]$ (**1**)和 $[Cu(Brsth)(Phen)]$ (**2**), 经元素分析、红外光谱、紫外光谱、荧光光谱、热重分析和 X 射线单晶衍射分析对它们进行了表征。**1** 的晶体属单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 晶胞参数 $a=2.116\ 36(13)$ nm, $b=1.163\ 35(7)$ nm, $c=1.872\ 43(12)$ nm, $\beta=100.981(2)^\circ$, $V=4.525\ 6(5)$ nm³, $Z=4$; **2** 的晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数 $a=0.911\ 7(2)$ nm, $b=1.089\ 4(3)$ nm, $c=1.272\ 9(3)$ nm, $\alpha=64.923(4)^\circ$, $\beta=82.006(5)^\circ$, $\gamma=67.768(5)^\circ$, $V=1.059\ 6(5)$ nm³, $Z=2$ 。**1** 是一种双核配合物, Cd(II)的配位环境为畸变的八体构型; **2** 是一种单核配合物, Cu(II)则处于四方锥配位环境。配合物 **1** 在 443 nm 激发光作用下可发射很强的绿色荧光, 最大发射波长 525 nm, 而配体的荧光发射峰则位于 475 nm。

关键词: 配合物; 席夫碱; 晶体结构; 水热合成

中图分类号: O614.24⁺2; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)03-0434-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.043

Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures and Properties of Cadmium(II)/Copper(II) Complexes with Acylhydrazone and Phenanthroline Ligands

CHEN Yan-Min WANG Jing-Mei CHEN Fei-Peng CHEN Ya-Xin ZENG Qian-Ru XIE Qing-Fan*

(College of Chemistry and Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China)

Abstract: Newly designed [ONO] tridentate hydrazone Schiff base ligand H_2Brsth , derived from the condensation of 5-bromosalicylaldehyde and thiophene-2-formyl hydrazine, hydrothermally reacted with metal acetates and phenanthroline as co-ligand yielding two complexes $[Cd_2(\mu-Brsth)_2(Phen)_2]$ (**1**) and $[Cu(Brsth)(Phen)]$ (**2**), which were characterized by elemental analyses, FT-IR, electronic spectra, fluorescence spectra, TGA and single crystal X-ray diffraction. The X-ray diffraction analyses reveal that complex **1** crystallizes in monoclinic space group $C2/c$ with $a=2.116\ 36(13)$ nm, $b=1.163\ 35(7)$ nm, $c=1.872\ 43(12)$ nm, $\beta=100.981(2)^\circ$, $V=4.525\ 6(5)$ nm³ and $Z=4$, while **2** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=0.911\ 7(2)$ nm, $b=1.089\ 4(3)$ nm, $c=1.272\ 9(3)$ nm, $\alpha=64.923(4)^\circ$, $\beta=82.006(5)^\circ$, $\gamma=67.768(5)^\circ$, $V=1.059\ 6(5)$ nm³ and $Z=2$. The complex **1** is a binuclear ternary complex, in which Cd atoms locate in distorted coordination octahedron. The complex **2** is a mononuclear ternary complex with Cu atom in distorted square pyramidal coordination. The complex **1** exhibits strong green fluorescence with emission maximum of 525 nm at the excitation wavelength of 443 nm, while the ligand shows emission at 475 nm. CCDC: 1062986, **1**; 1046224, **2**.

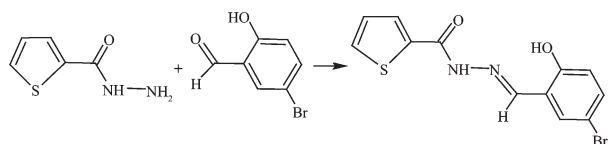
Keywords: complexes; Schiff base; crystal structure; hydrothermal synthesis

收稿日期: 2015-09-23。收修改稿日期: 2015-11-30。

泉州师范学院学科建设和福建省大学生创新创业训练计划项目(No.201510399025, 201510399030)资助。

*通信联系人。E-mail: xqf360@163.com; 会员登记号: S06N2113M1304(陈延民), S06N5449M1311(解庆范)。

Schiff 碱是一类应用广泛的有机配体,被广泛用于非线性光学材料、催化剂和生物模拟等方面^[1-3]。酰肼则是一类特殊的 Schiff 碱,其中许多具有很好的生物活性,如抗氧化、抑菌、抗肿瘤等^[4-6]。酰肼具有结构多变和与金属配位方式丰富多样的特点,其配位方式不仅与酰肼分子结构和金属离子的电子构型有关,还与溶剂、介质的酸碱度、反电荷阴离子和反应温度等反应条件有关^[7-9]。在水热条件下往往可以改变反应物的反应性能,提高反应活性,有利于生长缺陷少的完美晶体,因此,水热合成法在功能材料和配合物等的制备方面发挥着独特的作用^[10-12]。作为研究工作的延续,本文制备了一种新的酰肼类 Schiff 碱(Scheme 1),采用水热法分别合成了镉和铜的配合物 $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Brsth})_2(\text{Phen})_2]$ (**1**)和 $[\text{Cu}(\text{Brsth})(\text{Phen})]$ (**2**),用元素分析、红外光谱、紫外光谱和 X 射线单晶衍射分析进行了表征,同时分析了它们的热稳定性和荧光性质。



Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Elementar Vario EL 元素分析仪 (德国); Nicolet 公司 is10 型 FT-IR 红外光谱仪 (美国); 美普达 UV-1800PC 型紫外-可见分光光度计 (上海); 塞驰 STA 409 PC 型综合热分析仪 (德国); Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪 (德国); Varian CARY/Eclipse 型荧光分光光度计 (美国)。所用试剂均为分析纯,使用前未经处理。

1.2 合成方法

1.2.1 配体 H_2Brsth 的合成

将 10 mmol 5-溴水杨醛溶于 40 mL 热的无水乙醇中, 10 mmol 噻吩-2-甲酰肼溶于 30 mL 无水乙醇, 在搅拌下将二者混合, 并滴入 0.5 mL 冰醋酸, 然后加热搅拌回流 3 h, 析出大量黄色固体。冷却, 抽滤, 室温下用浓硫酸真空干燥备用。对 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$ 的元素分析, 实测值(理论值), %: C 44.41(44.46), H 2.45(2.49), N 8.57(8.63)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 202(NH), 1 623(C=O), 1 600(C=N), 1 584, 1 477(C=C); 1 320, 1 271(Ar-O); 963(N-N); 841, 733(Ar-H); 720(C-S); 629

(C-Br)。

1.2.2 配合物 **1** 的制备

将 0.1 mmol 菲咯啉、0.1 mmol 的酰肼配体、0.1 mmol 乙酸镉和 6 mL 甲醇和 2 mL 蒸馏水置于内衬聚四氟乙烯不锈钢自动升压反应釜, 在 140 °C 下晶化 2 d, 冷却至室温, 获得黄色块状晶体。对 $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{Cd}_2\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2$ 的元素分析, 实测值(理论值), %: C 46.85(46.81), H 2.41(2.46), N 9.05(9.09)。IR (KBr, cm^{-1}): 1 609(C=N); 1 523, 1 503, 1 461, 1 426(C=C); 1278, 1 174(Ar-O); 946(N-N); 854, 812, 743, 727(Ar-H); 703(C-S); 640(C-Br)。

1.2.2 配合物 **2** 的制备

以乙酸铜代替乙酸镉, 其他同上, 获得蓝色针状晶体。对 $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BrCuN}_4\text{O}_2\text{S}$ 的元素分析, 实测值(理论值), %: C 50.88(50.85), H 2.61(2.67), N 9.85(9.88)。IR (KBr, cm^{-1}): 1 601(C=N); 1 589, 1 532, 1 503, 1 455, 1 433(C=C); 1 355, 1 178(Ar-O); 934(N-N); 845, 810, 730, 717(Ar-H); 707(C-S); 640(C-Br)。

1.3 晶体结构测试

分别选取 0.37 mm×0.27 mm×0.19 mm (**1**) 和 0.15 mm×0.06 mm×0.03 mm (**2**) 的单晶置于 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 分别在 $3.13^\circ < \theta < 25.01^\circ$ (**1**) 和 $1.77^\circ < \theta < 28.74^\circ$ (**2**) 范围内以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式于 291(2) K 下收集单晶衍射数据。全部强度数据均经 L_p 因子校正, 并进行了经验吸收校正, 晶体结构由直接法解出, 对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正, 氢原子由理论加氢法得到。晶体中无序的部分参照文献^[13-14]处理。**1** 和 **2** 的结构解析和精修采用 SHELXTL^[15] 和 Olex 1.2 程序包^[16]。晶体学数据详见表 1。键长键角列于表 2 和 3。

CCDC: 1062986, **1**; 1046224, **2**。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

2.1.1 $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Brsth})_2(\text{Phen})_2]$ 的晶体结构

晶体结构分析表明, 镉配合物 **1** 属单斜晶系, $C/2c$ 空间群。它由 2 个 Cd^{2+} 、2 个菲咯啉和 2 个酰肼配体组成, 是一种具有 C_2 对称性的双核配合物(图 1), $\text{Cd1}\cdots\text{Cd1}^i$ 间距 0.335 9(9) nm。每个 Cd^{2+} 的配位数为 6, 处于畸变的 CdN_3O_3 八面体配位环境, Cd-N 和 Cd-O 键长为 0.224 3(5)~0.234 6(5) nm, 键角为

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the compounds 1 and 2

Compound	1	2
Empirical formula	C ₄₈ H ₃₀ Br ₂ Cd ₂ N ₈ O ₄ S ₂	C ₂₄ H ₁₅ BrCuN ₄ O ₂ S
Formula weight	1 231.54	566.91
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	2.116 36(13)	0.911 7(2)
<i>b</i> / nm	1.163 35(7)	1.089 4(3)
<i>c</i> / nm	1.872 43(12)	1.272 9(3)
α / (°)	90	64.923(4)
β / (°)	100.981(2)	82.006(5)
γ / (°)	90	67.769(5)
<i>V</i> / nm ³	2.471 6(7)	1.059 6(5)
<i>Z</i>	4	2
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.808	1.776 8
Absorption coefficient / mm ⁻¹	2.853	3.046
<i>F</i> (000)	2 416	566.6
Limiting indices (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-25~25, -13~13, -22~22	-11~12, -14~14, -16~16
Reflections collected	23 054	9 424
Independent reflections	4 001	5 500
Observed reflections (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	3 052	3 654
Data, restraints, parameters	4 001, 62, 292	5 500, 0, 297
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.955	1.06
Final <i>R</i> indices (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.087 9, 0.261 0	0.075 7, 0.170 5
<i>R</i> indices (all data)	0.103 2, 0.287 6	0.103 2, 0.187 1
($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	2 886, -806	2 070, -1 410

表 2 化合物 1 的主要键长及键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for 1

Cd1-N1	0.234 6(5)	Cd1-N2	0.233 0(5)	O1-C13 ⁱ	0.131 1(7)
Cd1-O2	0.225 4(4)	Cd1-N4	0.224 3(5)	O1-Cd1 ⁱ	0.233 5(4)
Cd1-O1 ⁱ	0.233 5(4)	Cd1...Cd1 ⁱ	0.335 9(9)	C13-N3	0.131 6(8)
Cd1-O1	0.233 2(4)	N3-N4	0.139 4(7)	C20-N4	0.130 0(8)
O1-Cd1-O2	150.7(2)	O2-Cd1-N1	101.0(2)	N1-Cd1-O1 ⁱ	146.3(2)
O1-Cd1-N1	86.6(2)	O2-Cd1-N2	97.9(2)	N1-Cd1-N4	108.7(2)
O1-Cd1-N2	111.3(2)	O2-Cd1-N4	72.3(2)	N2-Cd1-N4	170.1(2)
O1-Cd1-N4	78.4(2)	O2-Cd1-O1 ⁱ	104.3(2)	O1 ⁱ -Cd1-N2	83.7(2)
O1 ⁱ -Cd1-O1	82.2(2)	N1-Cd1-N2	70.9(2)	O1 ⁱ -Cd1-N4	100.1(2)

Symmetry code: ⁱ-x+1, y, -z+1/2

70.9(2)°~170.1(2)°。酰胺配体以烯醇式提供 1 个羰基 O(C20-O2 为 0.131 1(7) nm, 比典型的 C=O 长)、1 个亚胺基 N 和 1 个酚羟基 O 与 Cd²⁺配位, 形成 1 个五元环和 1 个六元环, 其中, 酚羟基 O 以 μ 桥联方式同时与另一个 Cd²⁺配位, 从而构成双核结构。酰

胺的噻吩环与苯环二面夹角 24°, 而扭转角 O2-C13-N3-N4、N3-N4-C14-C15 和 N4-C14-C15-C20 分别为 5.9°、172.1°和 2.0°, 说明酰胺基与水杨基存在较强的共轭作用。

双核基元分子内 2 个菲咯啉的二面角为 18°,

表 3 2 的主要键长及键角

Table 3 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for 2

Cu1-N4	0.192 7(5)	Cu1-O2	0.192 9(4)	Cu1-O1	0.199 0(4)
Cu1-N2	0.230 4(6)	Cu1-N1	0.203 0(5)	N3-N4	0.138 5(7)
O1-C20	0.129 0(7)	O2-C13	0.128 9(8)	N4-C19	0.128 6(8)
N4-Cu1-O2	93.0(2)	N1-Cu1-O2	92.5(2)	N2-Cu1-O6	91.7(2)
O1-Cu1-O2	166.7(2)	N1-Cu1-N4	172.1(2)	N2-Cu1-N4	108.3(2)
O1-Cu1-N4	80.6(2)	N1-Cu1-O1	92.8(2)	N2-Cu1-O1	74.8(3)
C19-C18-C13-O2	-2(1)	C13-C18-C19-N4	2(1)	N3-N4-C19-C18	-174.7(6)
C20-N5-N4-C19	179.6(6)	N4-N3-C20-O1	0.4(9)	S1-C21-C20-O1	-175.9(5)

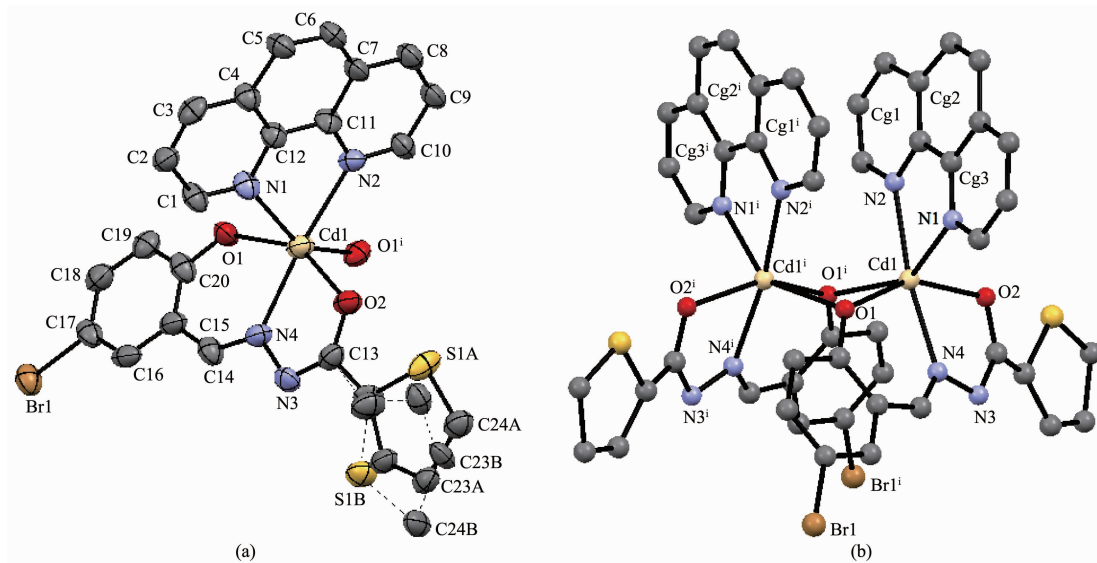
H atoms were omitted for clarity; Symmetry code: $i-x+1, y, -z+1/2$

图 1 配合物 1 的分子结构图

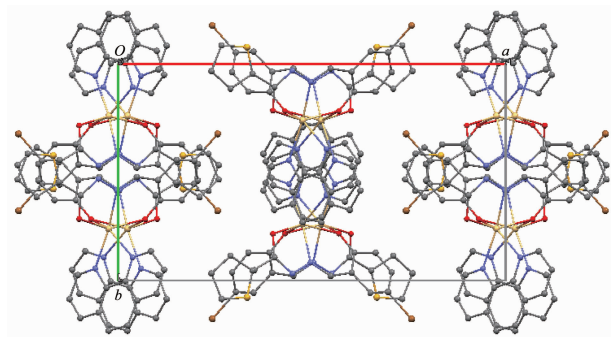
Fig.1 Molecular structure of 1: (a) asymmetric unit at the 50% probability; (b) dinuclear structure

$\text{Cg1} \cdots \text{Cg2}^i$ (Symmetry code: $i-x+1, y, -z+1/2$) 质心间距 0.388 5 nm (其中 Cg1 由 C7C8C9C10N2C11 构成, Cg2 由 C4C5C6C7C11C12 构成), 说明二者的 $\pi-\pi$ 相互作用较弱。而双核基元分子间相邻的 Phen 相互

平行, 存在较强的 $\pi-\pi$ 相互作用, $\text{Cg2} \cdots \text{Cg3}^i$ (Cg3 由 C1C2C3C4C12N1 构成, Symmetry code: $i1-x, 1-y, 1-z$) 质心间距 0.364 4 nm, 垂直距离 0.340 8 nm, 芳环的这种堆积作用将双核基元沿 c 轴方向扩展为一维链(图 3a)。分子间次级键 $\text{C-H} \cdots \text{O}$ 增加了一维链的稳定性, $\text{C3-H3} \cdots \text{O2}^i$ 键长 0.243 4 nm。而一维链间噻吩环与菲咯啉之间的边对面作用($\text{C23-H23A} \cdots \text{Cg1}^i$ 键长 0.308 2 nm)(图 3b), 将配合物扩展为三维超分子化合物(图 2)。

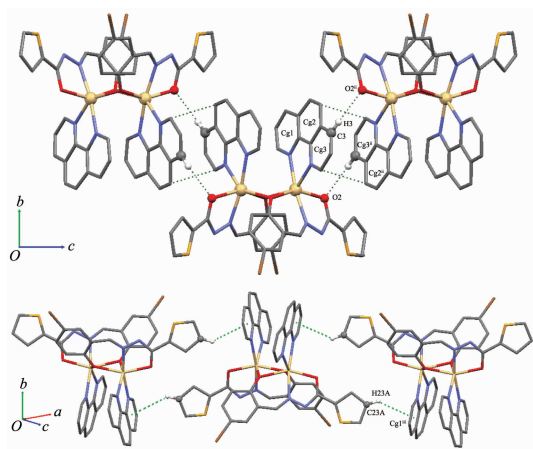
2.1.2 $[\text{Cu}(\text{Brstb})(\text{Phen})]$ 的晶体结构

铜配合物晶体 2 属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。它是一种单核配合物(图 4), 由 1 个中心离子 Cu^{2+} 、1 个菲咯和 1 个烯醇式的酰肼配体组成。 Cu^{2+} 的配位数为 5, 与配位子形成畸变的 CuN_3O_2 四方锥配位几何构型, 酰肼与中心金属离子配位形成近似平面的五



H atoms were omitted for clarity

图 2 配合物 1 沿 a 轴方向的堆积Fig.2 Packing diagram of complex 1 along the a axis



H atoms were omitted for clarity; In (a): $\text{Cg2} \cdots \text{Cg3}^{\text{ii}}$: 0.364 4 nm; $\text{C3-H3} \cdots \text{O2}^{\text{ii}}$: 0.244 0 nm, 144° ; Symmetry code: $^{\text{ii}} 1-x, 1-y, 1-z$; In (b): $\text{C23-H23A} \cdots \text{Cg1}^{\text{iii}}$: 0.308 2 nm, 140° ; Symmetry code: $^{\text{iii}} 1.5-x, 0.5-y, 1-z$

图 3 配合物 **1** 中分子间弱的相互作用

Fig.3 Weak intermolecular interaction in **1**

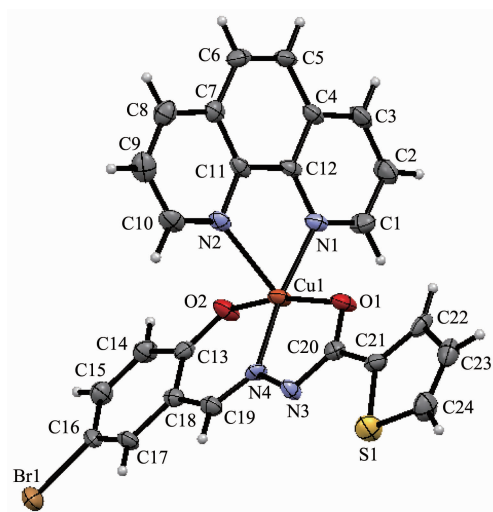
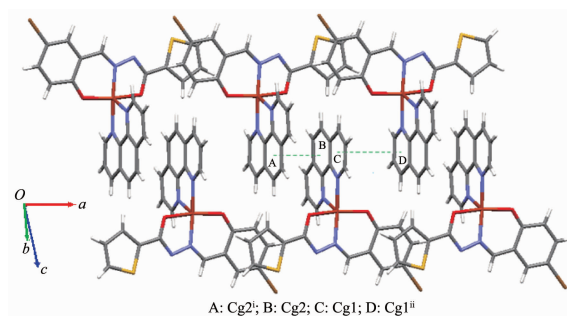


图 4 配合物 **2** 的分子结构(椭球率 50%)

Fig.4 Molecular structure of **2** at 50% probability

元环和六元环。O1、O2、N1 和 N4 位于锥底组成四边形, Cu-O 键长为 0.192 9(4)~0.199 0(4) nm, Cu-N 键长为 0.192 7(5)~0.203 0(5) nm。N4-O1-N1-O2 扭转角为 -4.96° , 中心原子周围的键角为 $80.61(19)^\circ \sim 93.03(19)^\circ$, 对角线键角为 $166.7(2)^\circ \sim 172.1(2)^\circ$; 菲咯啉的 1 个氮原子 N2 位于锥顶, 与邻位原子组成的键角为 $77.1(2)^\circ \sim 101.23(19)^\circ$, Cu1-N2 键长为 0.230 4(6) nm。酰肼的噻吩环与苯环的二面角为 9.8° 。酰肼基与水杨基近乎共平面, 扭转角 C13-C18-C19-N4、N4-N3-C20-O1 和 C20-N5-N4-C19 分别为 $0.4(9)^\circ$ 、 $2(1)^\circ$ 和 $179.6(6)^\circ$ 。

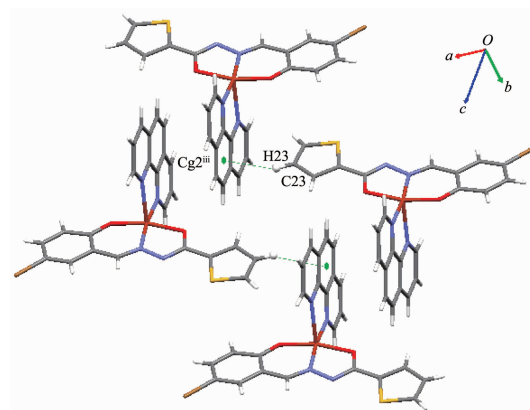
Phen 的所有原子几乎完全共平面, 相邻结构基元的 Phen 相互平行, 存在较强的 π - π 相互作用, 质心间距分别为 $\text{Cg2} \cdots \text{Cg2}^{\text{i}}$ 0.345 1 nm 和 $\text{Cg1} \cdots \text{Cg1}^{\text{ii}}$ 0.339 0 nm, 其中, Cg1 是 N1/C1/C2/C3/C4/C12; Cg2 是 C4/C5/C6/C7/C11/C12, Cg2 与 Cg2^{i} 及 Cg1 与 Cg1^{ii} 所在平面夹角均为 0.0° , 这种芳环堆积作用将配合物沿 a 轴方向扩展为一维链(图 5); 同时 Phen 的 Cg2 平面与另一配合物结构基元的酰肼配体的噻吩环之间存在着 $\text{C-H} \cdots \pi$ 类型的次级键(图 6), $\text{C23-H23} \cdots \text{Cg2}^{\text{iii}}$ 间距为 0.280 48 nm。于是, 配合物通过分子间的 π - π 作用和 $\text{C-H} \cdots \pi$ 作用形成一种二维超分子网络。



Cg1: N1/C1/C2/C3/C4/C12; Cg2: C4/C5/C6/C7/C11/C12; $\text{Cg2} \cdots \text{Cg2}^{\text{i}}$: 0.348 07(6) nm; $\text{Cg1} \cdots \text{Cg1}^{\text{ii}}$: 0.339 0 nm; Symmetry code: $^{\text{i}} -1-x, 2-y, -1-z$; $^{\text{ii}} -2-x, 2-y, -1-z$

图 5 配合物 **2** 通过 π - π 相互作用形成的一维链

Fig.5 1D chain of **2** formed via π - π stacking interactions



$\text{C23-H23} \cdots \text{Cg2}^{\text{iii}}$: 0.280 5 nm, 150° ; Symmetry code: $^{\text{iii}} -1+x, 1+y, z$

图 6 配合物 **2** 分子之间的 $\text{C-H} \cdots \pi$ 相互作用

Fig.6 Weak intermolecular $\text{C-H} \cdots \pi$ interaction in **2**

2.2 电子吸收光谱

配体及其配合物 DMF 溶液的电子吸收光谱见图 7。酰肼配体 H_2Brsth 在 265 nm 处的吸收带归属为芳环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁; **1** 和 **2** 在 272 和 268 nm

处的强吸收来自 Phen 配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。 H_2L 在 294 和 306 nm 处一对吸收峰与酚羟基 O、亚胺基 N 和羰基 O 的 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁有关, 形成配合物 **1** 和 **2** 后, $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁分别红移至 312、324 nm 和 324、339 nm。 H_2BrstH 在 339 和 405 nm 处的吸收带来自不同能级间的荷移跃迁 (ILCT), 而配合物 **1** 和 **2** 在 405 和 404 nm 的吸收强度与配体相比显著增强, 这是因为配合物的形成增加了酰肼配体的刚性, 而且可能荷移跃迁增添了 $L \rightarrow M$ 跃迁即 LMCT 成份。

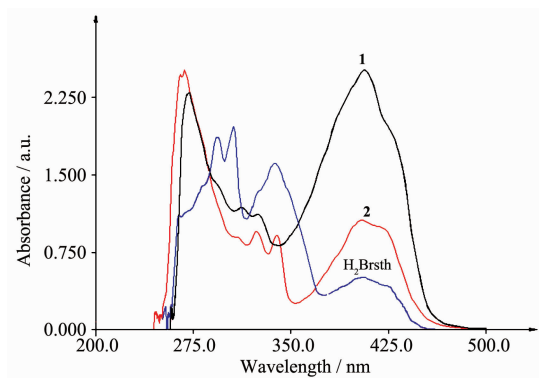
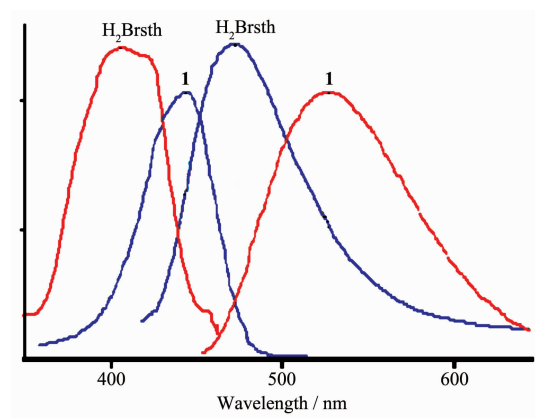


图7 H_2BrstH 配体及其配合物的紫外可见光谱
Fig.7 UV-Vis spectra of H_2BrstH ligand and the complexes

2.3 荧光光谱

以 DMF 为溶剂考查了化合物的光致发光性能。酰肼配体可发射蓝色荧光, 而酰肼配体由于以烯醇式与 Cd^{2+} 配位, 增加了配合物 **1** 中的酰肼整个分子的共轭程度, 使发射光向长波位移而发射绿色荧光(图 8)。 H_2BrstH 和 **1** 的最大激发波长(λ_{ex})分别为 405 和 443 nm, 最大发射波长(λ_{em})分别为 475 和



H_2BrstH : λ_{ex} 405 nm, λ_{em} 475 nm; **1**: λ_{ex} 443 nm, λ_{em} 525 nm

图8 H_2BrstH 和 **1** 的荧光光谱

Fig.8 Fluorescence spectra of H_2BrstH and **1**

525 nm。具有顺磁性的 Cu^{2+} 则对配体的荧光产生了淬灭作用。

2.4 热稳定性

在 N_2 气氛中以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率考察了化合物的热分解行为(图 9)。3 个化合物在室温至 800 $^\circ\text{C}$ 范围的分解均分为两阶段进行, 配合物的热稳定性与酰肼配体相比显著提高。 H_2BrstH 从 252 $^\circ\text{C}$ 开始分解, 至 321.4 $^\circ\text{C}$ 快速失重 58.39%; 之后缓慢分解, 至 800 $^\circ\text{C}$ 残重 10.02%。配合物 **1** 从 348 $^\circ\text{C}$ 开始分解, 并快速失重, 至 405 $^\circ\text{C}$ 失重 28.42%, 相当于失去 2 个菲咯啉分子 (理论计算值 29.24%); 配合物 **2** 从 282 $^\circ\text{C}$ 开始分解, 至 460 $^\circ\text{C}$ 快速失重 47.80%, 相当于失去 1 个菲咯啉和噻吩残片 (理论计算值 46.4%)。至 800 $^\circ\text{C}$, **1** 和 **2** 的残重分别为 34.79% 和 33.39%。

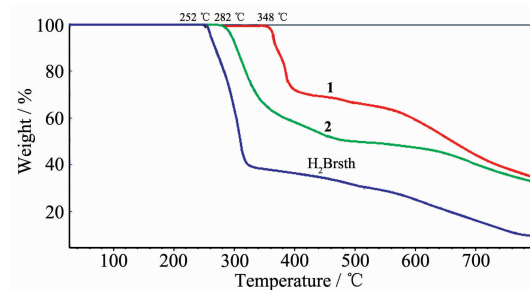


图9 化合物的热重分析图

Fig.9 TGA curves of H_2BrstH ligand and the complexes

参考文献:

- [1] You Z L, Shi D H, Zhang J C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *384*(1):54-61
- [2] HUO Yong-Qian(霍涌前), WANG Sheng-Wen(王升文), CUI Hua-Li(崔华莉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**, *26*(7):1274-1478
- [3] Ebrahimipour S Y, Khabazadeh H, Castro J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, *427*(1):52-61
- [4] CHEN Yan-Min(陈延民), JIANG Xia(江霞), CHEN Guang-Hui(陈广慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, *31*(11):2159-2166
- [5] WEI Tai-Bao(魏太保), LENG Yan-Li(冷艳丽), WANG Yong-Cheng(王永成), et al. *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2009**, *29*(2):216-221
- [6] XIE Qing-Fan(解庆范), GAO Ping-Zhang(高平章), CHEN Yan-Min(陈延民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, *30*(10):2382-2388
- [7] Khandar A A, Afkhami F A, Hosseini-Yazdi S A, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, *427*:87-96

- [8] Yi L J, Xu G C, Zhang L, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**,**45**:36-39
- [9] HUANG Chao(黄超), WU Juan(吴娟), LIN Dong-Mei(林冬梅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(1):109-113
- [10] Ying S M. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**,**22**:82-84
- [11] Zheng C Z, Wang L, Liu J. *J. Mol. Struct.*, **2012**,**1018**(27): 78-83
- [12] Ying S M. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**,**387**(30):366-372
- [13] Sluis P V D, Spek A L. *Acta Cryst.*, **1990**,**A46**:194-201
- [14] Müller P, Herbst-Irmer R, Spek A L, et al. *Crystal Structure Refinement-A Crystallographer's Guide to SHELXL*. New York: Oxford University Press, **2006**:63-96
- [15] Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [16] Bourhis L J, Dolomanov O V, Gildea R J, et al. *Acta Cryst.*, **2015**,**A71**:59-75