

由大茴香酸与含氮杂环配体构筑的锌、铜配合物的水热合成、晶体结构与荧光性质

陈志敏* 杨颖群 毛芳芳 邝代治 王剑秋 张复兴

(衡阳师范学院化学与材料科学学院, 功能金属有机材料湖南省高校重点实验室, 衡阳 421008)

摘要: 通过水热法, 以大茴香酸(Hmba=methoxybenzoic acid)、2,2'-联吡啶(bipy)为配体, 合成了 2 个配合物: $[\text{Zn}(\text{mba})(\text{bipy})(\text{HCOO})]_n$ (**1**)和 $[\text{Cu}(\text{mba})(\text{bipy})_2] \cdot 2\text{Hmba}$ (**2**), 对其进行了红外光谱、热重分析、单晶 X 射线衍射和荧光光谱等分析。配合物 **1** 属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, Zn(II)离子处在五配位的变形三角双锥环境中。每个 HCOO^- 桥联 2 个相邻 Zn(II)离子, 形成一维链, 然后通过氢键作用和芳环间的 $\pi-\pi$ 堆积延伸一维链为三维网络超分子结构。配合物 **2** 属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, Cu(II)离子与配位原子构成五配位的变形三角双锥结构。其配合物单元通过芳环间的 $\pi-\pi$ 堆积作用连接为一维超分子链, 一维链通过氢键、芳环间的 $\pi-\pi$ 堆积和 $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用拓展为三维超分子结构。荧光光谱研究表明, 配合物 **1** 在 327 nm(λ_{max})处具有强的荧光发射。

关键词: 水热合成; 锌配合物; 铜配合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.121; O614.24*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)10-1713-10

DOI: 10.11862/CJIC.2016.226

Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures and Fluorescence Properties of Copper/Zinc Complexes Based on Methoxybenzoic Acid and Nitrogen-Containing Heterocyclic Compound

CHEN Zhi-Min* YANG Ying-Qun MAO Fang-Fang KUANG Dai-Zhi WANG Jian-Qiu ZHANG Fu-Xing

(Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of Hunan Province College, Department of Chemistry and Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: The complexes $[\text{Zn}(\text{mba})(\text{bipy})(\text{HCOO})]_n$ (**1**) and $[\text{Cu}(\text{mba})(\text{bipy})_2] \cdot 2\text{Hmba}$ (**2**) have been hydrothermally synthesized by Hmba and bipy (Hmba=methoxybenzoic acid, bipy=2,2'-bipyridine, HCOOH =fomic acid). The complexes were characterized by IR spectrum, thermal gravimetric analysis, single crystal X-ray diffraction and fluorescence analysis. The crystal of complex **1** belongs to monoclinic system, space group $P2_1/c$. In complex **1**, Zn(II) ion is five-coordinated with a distorted trigonal bipyramidal coordination geometry. Each HCOO^- ligand bridges two Zn(II) ions, forming a 1D chain. The chains are connected by hydrogen bonds, $\pi-\pi$ packing between aromatic rings, forming a 3D supramolecular network. The crystal of complex **2** belongs to triclinic system, space group $P\bar{1}$. In complex **2**, Cu(II) ion is five-coordinated with a distorted trigonal bipyramidal coordination geometry. In **2**, the coordination units are connected by the $\pi-\pi$ packing between aromatic rings to form 1D supramolecular chain. These chains are connected to form 3D supramolecular network through hydrogen bonding, $\pi-\pi$ packing between aromatic rings and $\text{C-H}\cdots\pi$ interaction. Complex **1** shows a strong fluorescent emission ($\lambda_{\text{max}}=327\text{ nm}$). CCDC: 907892, **1**; 1038033, **2**.

Keywords: hydrothermal synthesis; zinc complexes; copper complexes; crystal structure; luminescence property

收稿日期: 2016-04-27。收修改稿日期: 2016-08-16。

湖南省普通高等学校功能金属有机材料重点实验室开放基金 (No.13K07)、湖南省科技厅科技计划项目 (No.2014NK3086)、材料物理与化学湖南省十二五重点建设学科项目和功能金属有机化合物湖南省高校科技创新团队项目资助。

*通信联系人。E-mail: czm5191@aliyun.com

配位聚合物是超分子化学的一个重要分支,由于这类化合物结构新颖多样、性能优异,在荧光、磁性、主客体化学、吸附、分离、催化、生物化学和生物制药等多领域中,具有潜在的应用价值,受到众多研究者的关注^[1-10]。芳香羧酸配体具有强的配位能力和丰富的配位模式,常与金属离子构筑得结构新颖、性能独特的配位聚合物;此外,芳香羧酸的羧基可以全部或部分去质子化,可作为氢键的给体或受体;其刚性芳环的存在,可以形成 π - π 堆积和 C-H $\cdots$ π 相互作用,这些分子间相互作用可以协同配位键和金属键等参与超分子自组装,从而获取结构、性能更为奇特的配位聚合物,同时对物质的稳定起着重要的作用。含氮杂环配体具有刚性、平面性和芳香性,以及强的配位能力等特点,而且其配体的芳环又有利于 π - π 堆积作用的形成,可以很好的调控配合物的结构和性能。因而芳香羧酸和氮杂环化合物常被研究者用作构筑配位聚合物的重要配体^[3,9]。

由于配合物的性质起源于配体、中心离子、配体间的相互作用,以及分子间的相互作用,因而我们选择同时运用大茴香酸(Hmba, 4-甲氧基苯甲酸)和 2,2'-联吡啶(bipy)作为配体,设计组装了 2 个配合物: [Zn(mba)(bipy)(HCOO)]_n (**1**) 和 [Cu(mba)(bipy)₂]·2Hmba (**2**),并对配合物进行了红外光谱、热重分析、单晶 X 射线衍射和荧光光谱等分析。

1 实验

1.1 试剂与仪器

Hmba, 分析纯, 中国医药集团化学试剂公司; bipy, 分析纯, 仙桃市第一化工厂。其它试剂均是分析纯。日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm⁻¹); Bruker SMART APEX-II CCD X 射线单晶衍射仪; 天津港东科技发展公司 WGY-10 荧光分光光度计; 上海科登精密仪器有限公司 UV-2501PC 紫外-可见分光光度计。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 1 的合成

将配体 Hmba (0.3 mmol)、bipy (0.2 mmol)、ZnSO₄·7H₂O (0.15 mmol)、HCOOH (0.6 mmol)、NaOH

(0.6 mmol) 和 10 mLH₂O 加入 20 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 140 °C 下恒温晶化 3 d,冷却至室温,得无色透明晶体,化学式为 C₁₉H₁₆N₂O₅Zn。元素分析结果,计算值(%):C 54.63, H 3.86, N 6.71; 实验值(%):C 54.65, H 3.89, N 6.74。IR 主要吸收峰 (KBr 压片, cm⁻¹): 3 398 (m), 1 597 (vs), 1 562 (vs), 1 512 (m), 1 474(mv), 1 446 (mv), 1 389(vs), 1 362 (ms), 1 259 (s), 1 178 (m), 1 026 (m), 860 (m), 779 (s), 623 (m), 517(w), 418 (w)。

1.2.2 配合物 2 的合成

将配体 Hmba(0.3 mmol)、bipy(0.3 mmol)、CuCl₂·2H₂O(0.3 mmol)、8 mL DMF、2 mL H₂O 加入 20 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 140 °C 下恒温晶化 3 d,冷却至室温,得蓝色晶体,化学式为 C₄₄H₃₉CuN₅O₁₂。元素分析结果,计算值(%):C 59.15, H 4.40, N 7.84; 实验值(%):C 59.17, H 4.44, N 7.93。IR 主要吸收峰 (KBr 压片, cm⁻¹): 3 448 (m), 1 689 (s), 1 606 (vs), 1 515 (ms), 1 474(ms), 1 441(ms), 1 366(s), 1 255 (vs), 1 171(m), 1 104 (m), 1 026 (ms), 851 (m), 784 (ms), 697 (m), 636(m), 536(m), 520(m), 479 (w), 419(w)。

1.3 配合物的晶体结构测定

在 Bruker SMART APEX-II CCD 型单晶衍射仪上,用石墨单色化的 Mo K α (λ =0.071 073 nm)辐射为光源,分别测定了配合物 **1**(0.28 nm×0.20 nm×0.18 nm)和配合物 **2**(0.18 nm×0.17 nm×0.15 nm)的单晶结构。以 φ ~ ω 扫描方式,配合物 **1** 于 296(2)K,在 2.11° ≤ θ ≤ 25.01° 范围内共收集 17 015 个衍射强度数据,其中 6 052 个独立衍射点(R_{int} =0.034 2),可观察衍射点($I > 2\sigma(I)$)5 448 个。配合物 **2** 于 173(2)K,在 1.71° ≤ θ ≤ 25.01° 范围内共收集 11 520 个衍射强度数据,其中 7 055 个独立衍射点(R_{int} =0.031 1),可观察衍射点($I > 2\sigma(I)$)5 604 个。采用 SHELXS-97 程序^[11]和 SHELXL-97^[12]程序,由直接法解析结构,用全矩阵最小二乘法对所有非氢原子坐标及其各向异性温度因子加以精修,以理论加氢法确定氢原子在晶胞中的位置。配合物 **1**、**2** 的晶体学数据列于表 1。主要键长、键角列于表 2。

CCDC: 907892, **1**; 1038033, **2**。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Formula	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₅ Zn	C ₄₄ H ₃₉ CuN ₅ O ₁₂

续表 1

Formula weight	417.7	893.34
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a / nm	3.891 3(5)	1.209 56(1)
b / nm	0.871 69(1)	1.260 40(1)
c / nm	1.027 47(1)	1.455 87(1)
V / nm ³	3.455 2(8)	2.010 0(3)
α / (°)	90	98.167(2)
β / (°)	97.523(2)	106.974(2)
γ / (°)	90	103.564(2)
Z	8	2
μ / mm ⁻¹	1.456	0.617
$F(000)$	1 712	926
Goodness-of-fit on F^2	1.098	1.049
Reflections collected	17 015	11 520
Reflections collected(R_{int})	6 052(0.034 2)	7 055(0.031 1)
$R_1, wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.055 2, 0.125 5	0.055 9, 0.149 9
$R_1, wR_2(\text{all data})$	0.060 2, 0.127 9	0.072 8, 0.163 3
$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}}$ / (e·nm ⁻³)	538, -702	880, -1 507

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长和键角

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

1					
Zn(1)-O(1)	0.201 5(3)	Zn(1)-O(5) ⁱⁱ	0.202 1(3)	Zn(1)-O(4)	0.205 7(3)
Zn(1)-N(1)	0.213 1(4)	Zn(1)-N(2)	0.215 5(4)	Zn(2)-O(6)	0.201 2(3)
Zn(2)-O(10) ^{iv}	0.202 1(3)	Zn(2)-O(9)	0.206 3(3)	Zn(2)-N(4)	0.212 9(4)
Zn(2)-N(3)	0.216 6(4)				
O(1)-Zn(1)-O(5) ⁱⁱ	96.88(1)	O(1)-Zn(1)-O(4)	96.20(1)	O(4)-Zn(1)-O(5) ⁱⁱ	99.59(1)
O(1)-Zn(1)-N(1)	154.88(2)	N(1)-Zn(1)-O(5) ⁱⁱ	105.95(1)	O(4)-Zn(1)-N(1)	90.28(1)
O(1)-Zn(1)-N(2)	92.70(1)	N(2)-Zn(1)-O(5) ⁱⁱ	93.56(1)	O(4)-Zn(1)-N(2)	163.09(1)
N(1)-Zn(1)-N(2)	75.83(2)	O(6)-Zn(2)-O(10) ^{iv}	97.89(1)	O(6)-Zn(2)-O(9)	96.14(1)
O(9)-Zn(2)-O(10) ^{iv}	99.38(1)	O(6)-Zn(2)-N(4)	154.86(2)	N(4)-Zn(2)-O(10) ^{iv}	104.97(1)
O(9)-Zn(2)-N(4)	90.39(2)	O(6)-Zn(2)-N(3)	93.07(2)	N(3)-Zn(2)-O(10) ^{iv}	92.96(1)
O(9)-Zn(2)-N(3)	163.40(1)	N(4)-Zn(2)-N(3)	75.65(2)		
2					
Cu(1)-N(4)	0.198 6(3)	Cu(1)-N(2)	0.199 8(3)	Cu(1)-O(1)	0.201 0(3)
Cu(1)-N(3)	0.204 9(3)	Cu(1)-N(1)	0.217 9(3)		
N(4)-Cu(1)-N(2)	176.85(1)	N(4)-Cu(1)-O(1)	90.31(1)	N(2)-Cu(1)-O(1)	92.80(1)
N(4)-Cu(1)-N(3)	80.54(1)	N(2)-Cu(1)-N(3)	96.91(1)	O(1)-Cu(1)-N(3)	150.43(1)
N(4)-Cu(1)-N(1)	100.01(1)	N(2)-Cu(1)-N(1)	78.79(1)	O(1)-Cu(1)-N(1)	104.45(1)
N(3)-Cu(1)-N(1)	104.81(1)				

Symmetry codes: ⁱ $x, -y, 0.5+z$; ⁱⁱ $x, -y, -0.5+z$; ⁱⁱⁱ $x, 1-y, 0.5+z$; ^{iv} $x, 1-y, -0.5+z$

表 3 配合物1和配合物2的氢键和键角
Table 3 Hydrogen-Bonds and angles for complex 1 and 2

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠DHA / (°)
Complex 1				
C(19)-H(19)···O(4)	0.093 0	0.255 6	0.346 9	167.29
C(3)-H(3)···O(9) ⁱ	0.092 9	0.256 2	0.347 0	165.94
Complex 2				
C(3)-H(3)···O(5)	0.095 0	0.265 4	0.309 2	108.68
C(12)-H(12)···O(6) ⁱⁱ	0.095 1	0.264 0	0.331 4	128.36
C(14)-H(14)···O(3) ⁱⁱⁱ	0.095 0	0.248 8	0.338 3	157.09
C(22)-H(22)···O(10) ^{iv}	0.095 0	0.268 5	0.330 8	123.76
O(8)-H(8)A···O(12) ^{iv}	0.084 0	0.162 7	0.245 5	168.03
O(4) ^v -H(4)A···O(11)	0.084 0	0.173 8	0.257 7	175.66
C(36) ^{iv} -H(36)A···O(10)	0.098 0	0.262 0	0.358 1	166.81
C(2) ^{vi} -H(2)···O(9)	0.095 0	0.246 5	0.329 0	145.18
C(31) ^{iv} -H(31)···O(7)	0.095 1	0.254 6	0.345 4	159.83

Symmetry codes: ⁱ *x*, *y*, 1+*z*; ⁱⁱ *-x*, *-y*, 2-*z*; ⁱⁱⁱ *-1+x*, *-1+y*, *z*; ^{iv} *1-x*, *1-y*, 1-*z*; ^v 2-*x*, 1-*y*, 1-*z*; ^{vi} *-x*, *-y*, 1-*z*

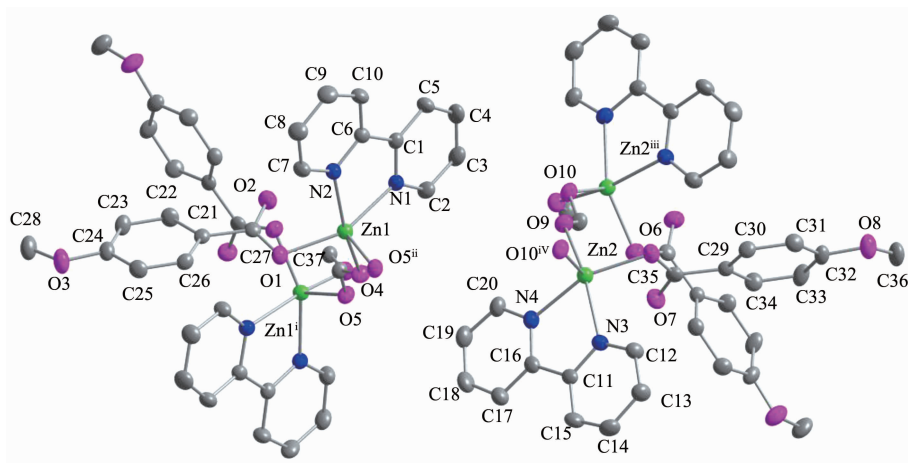
2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

2.1.1 配合物 1 的晶体结构分析

图 1 为配合物 1 的结构图。由图可知,配合物 1 最小不对称单元含 2 个 Zn²⁺离子,2 个 Zn²⁺具有相同的配位环境,为五配位变形三角双锥构型。如 Zn(1)离子与 mba 的 1 个羧基氧原子 (Zn-O 键长:0.201 5(3) nm)、1 个 bipy 的 2 个氮原子(Zn-N 键长:0.213 1(4)~0.215 5(4) nm)、以及 2 个 HCOO⁻的 2 个羧基氧原子

(Zn-O 键长:0.202 1(3)~0.205 7(3) nm),构成了五配位的畸变三角双锥构型。其中 O(5)ⁱⁱ、O(1)和 N(1)位于三角双锥的赤道面,Zn(1)位于赤道平面内,O(4)、N(2)原子位于三角双锥的轴向位置,O(4)-Zn(1)-N(2)键角为 163.09(4)°。配体 mba⁻的羧基氧以单齿模式与 Zn²⁺配位,而配体 HCOO⁻则以顺-顺双齿桥联模式连接相邻 Zn²⁺离子(图 2)。此外,配体 mba⁻的羰基氧 O(2)与 Zn(1)的距离为 0.270 45(3) nm,略小于二者的范德华半径之和(0.29~0.30 nm),是一种弱的二级化学键,此相互作用的存在,对上述三角双锥构型的畸



Hydrogen atoms have been omitted for clarity; Thermal ellipsoids are drawn at the 35% probability level; Symmetry codes: ⁱ *x*, *-y*, 0.5+*z*; ⁱⁱ *x*, *-y*, -0.5+*z*; ⁱⁱⁱ *x*, 1-*y*, 0.5+*z*; ^{iv} *x*, 1-*y*, -0.5+*z*

图 1 配合物 1 的结构

Fig.1 Structure of the complex 1

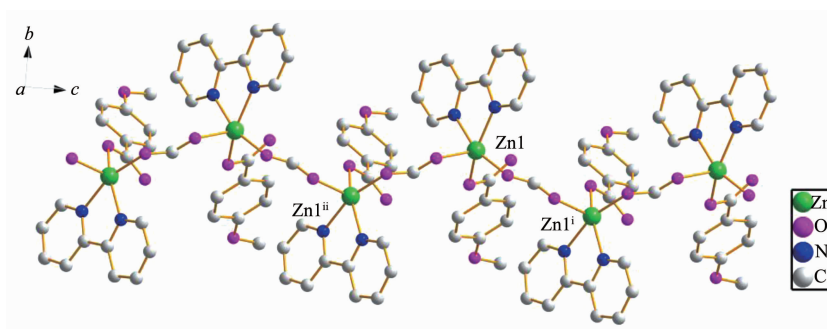
变影响较大。

配合物 **1** 晶体中相邻最小不对称单元中, 通过 HCOO⁻ 桥联相邻 Zn(II) 成为一维链状结构 (图 2), 相邻 Zn²⁺ 之间距为 0.556 12(1) nm。相邻链间, 配体 mba⁻ 芳环之间错位面对面重叠 (图 3): C(21), C(22), C(23), C(24), C(25), C(26) 六原子构成 π 平面, 质心为 Cg1(0.456 12, -0.155 40, 0.957 22), 相邻 π 平面 (C(21), C(22), C(23), C(24), C(25), C(26), Symmetry codes: 1 -x, -y, 2 -z) 质心为 Cg2(0.543 88, 0.155 40, 1.042 78), 两质心间距为 0.435 77(4) nm, 两平面的二面角为 0.000°; 配体 bipy 的芳环之间错位面对面相互重叠: 芳环 (N(1), C(1), C(5), C(4), C(3), C(2)) 质心为 Cg3(0.297 16, 0.490 25, 0.951 60), 相邻芳环 (N(2), C(6), C(10), C(9), C(8), C(7), Symmetry codes: x, 1-y, 0.5+z) 质心为 Cg4(0.373 88, 0.574 80, 1.207 32), 两 π 平面

的二面角为 4.022°, 质心间距为 0.378 23(3) nm。即链间存在芳环之间的 π - π 堆积作用。桥联配体 HCOO⁻ 的羧基氧与相邻链配体 bipy 之间形成氢键: C(19)-H(19) $\cdots$ O(4) 0.346 9 nm, C(3)-H(3) $\cdots$ O(9) ⁱ 0.347 0 nm。通过配体芳环间的 π - π 堆积和氢键作用, 将配合物一维链拓展为三维网状超分子结构 (图 4)。此外, 由链间 mba⁻ 芳环之间的 π - π 堆积产生了大小为 1.424 1 nm $\times$ 0.4020 nm 的空腔 (图 4)。

2.1.2 配合物 **2** 的晶体结构分析

图 5 为配合物 **2** 的结构图, 由图可知, 配合物 **2** 最小不对称单元含 1 个 Cu²⁺ 离子, 该离子与 2 个 bipy 的 4 个 N 原子 (Cu-N 键长: 0.198 6(3)~0.217 9(3) nm)、1 个 mba⁻ 的 1 个羧基氧原子 (Cu-O 键长: 0.2010(3) nm), 构成五配位畸变三角双锥构型, 比配合物 **1** 的变形程度小。其中 O(1)、N(1)、N(3) 位于赤道面, Cu(1)



Symmetry codes: ⁱ x, -y, 0.5+z; ⁱⁱ x, -y, -0.5+z; ⁱⁱⁱ x, y, 1+z

图 2 配合物 **1** 的一维链状结构

Fig.2 Views of 1D chain structure of the complex **1**

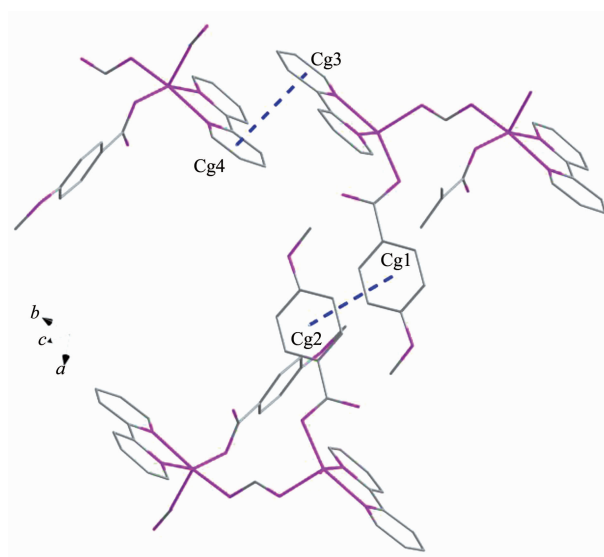
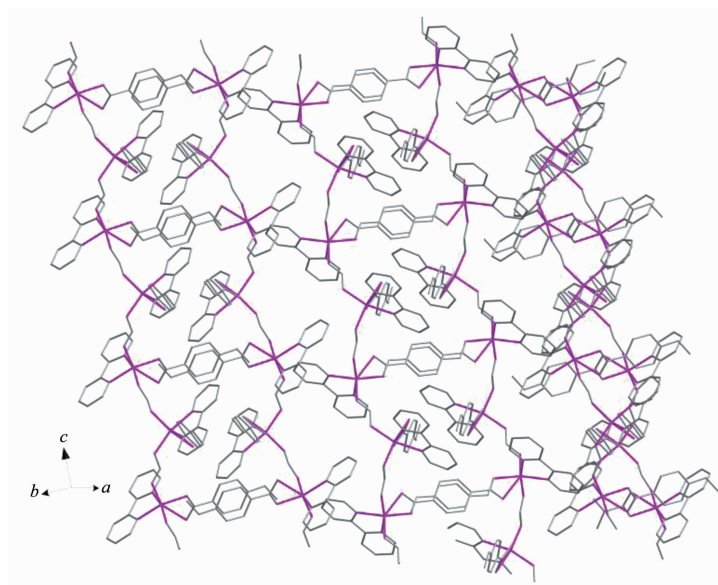
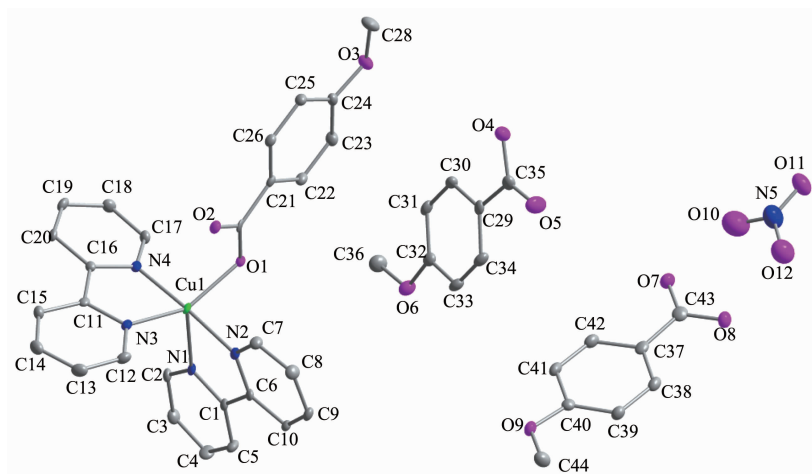


图 3 配合物 **1** 的 π - π 堆积作用

Fig.3 π - π interactions in the complex **1**

图 4 配合物 **1** 的三维超分子结构图Fig.4 View of 3D supramolecular structure of the complex **1**

Hydrogen atoms have been omitted for clarity; Thermal ellipsoids are drawn at the 35% probability level

图 5 配合物 **2** 的结构Fig.5 Structure of the complex **2**

位于赤道平面内, N(4)、N(2)位于三角双锥的轴向位置, N(2)-Cu(1)-N(4)键角为 176.85° 。配体 mba 的羧基氧原子(O1)以单齿形式与 Cu^{2+} 配位, 与配合物 **1** 类似, O(2)与 Cu^{2+} 之间存在弱的二级化学键(Cu-O(2)距离 $0.267\,72(3)\,\text{nm}$), 是配合物 **2** 的三角锥形构型畸变的重要影响因素。

晶体中相邻单元之间存在 π - π 堆积和 C-H $\cdots\pi$ 相互作用(图 6), 由于晶体中存在 NO_3^- 和自由 Hmba, 于是氢键极为丰富(主要氢键数据见表 3)。相邻配合物单元 bipy 环之间存在 π - π 堆积: π 平面(N(1), C(1), C(5), C(4), C(3), C(2), Symmetry codes : $1-x, 1-y,$

$1-z$; 质心(1.240 33, 1.022 13, 0.484 50))与相邻 π 平面(N(2), C(7), C(8), C(9), C(10), C(6), Symmetry codes: $1+x, 1+y, z$; 质心(-0.240 33, -0.022 13, -0.484 50))的二面角为 4.034° , 质心间距为 $0.355\,43(2)\,\text{nm}$ (图 6 灰色虚线), 这种强的 π - π 堆积作用将配合单元连接为一维超分子链(图 7); 链中配体 mba 的甲基与相邻链配体 mba 芳环之间存在 C-H $\cdots\pi$ 相互作用, 作用距离为 $0.371\,3\,\text{nm}$ (图 6 蓝色虚线), 此相互作用将一维链延伸为二维超分子层状结构; 层间配体 bipy 与自由配体 Hmba 芳环之间错位面对面重叠: bipy 环中 π 平面由 N(1), C(1), C(5), C(4), C(3), C(2) 构成

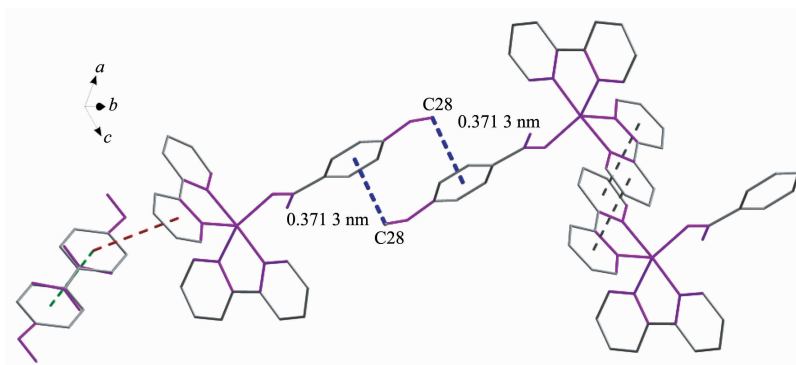


图 6 配合物 **2** 的 π - π 堆积和 C-H $\cdots$ π 相互作用
Fig.6 π - π stacking and C-H $\cdots$ π interactions in the complex **2**

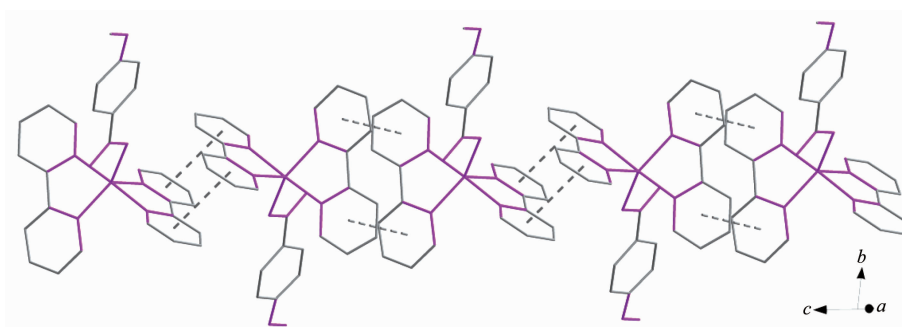


图 7 配合物 **2** 的一维超分子链
Fig.7 View of 1D supramolecular chain of the complex **2**

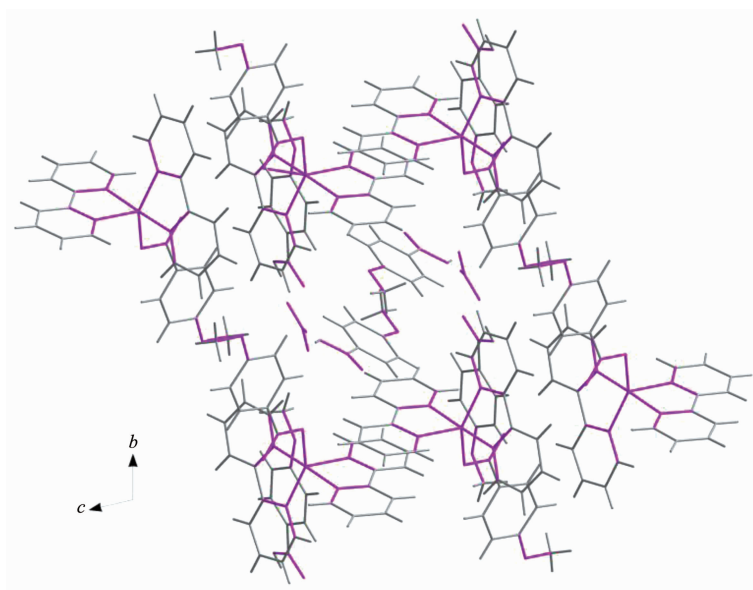


图 7 配合物 **2** 的三维超分子结构图
Fig.7 View of 3D supramolecular structure of the complex **2**

(Symmetry codes: $x,y,-1+z$;质心(-0.240 33,-0.022 13,-0.539 53)),二平面的二面角为 25.02° ,质心间距为 $0.430\ 41(3)$ nm(图 6 红色虚线);自由配体 Hmba 芳环 π 平面由 C(29),C(30),C(31),C(32),C(33),C(34) 构成(质心(-0.433 17,-0.371 12,

-0.539 53)),二平面的二面角为 25.02° ,质心间距为 $0.430\ 41(3)$ nm(图 6 红色虚线);自由配体 Hmba 芳环之间面对面重叠: π 平面(C(29),C(30),C(31),C(32),

C(33),C(34),Symmetry codes: $-x,-y,-z$; 质心(-0.433 17, -0.371 12, -0.539 53))与相邻 π 平面(C(29),C(30),C(31),C(32),C(33),C(34),Symmetry codes: $-1+x,-1+y,-1+z$; 质心(-0.566 83, -0.628 88, -0.460 47))的二面角为 0.000° , 质心间距为 0.376 56(2) nm(图 6 绿色虚线)。此芳环间的 π - π 堆积, 以及 NO_3^- 、自由 Hmba、配合单元之间的氢键作用, 使得二维层状结构拓展为三维网状超分子结构(图 7)。显然, π - π 堆积、C-H $\cdots\pi$ 相互作用, 以及氢键作用的存在, 增加了晶体的稳定性。

由上述讨论可知配合物 **1**、**2** 晶体中均存在一维链和三维超分子网络结构, 但不同的是配合物 **1** 的一维链是配位聚合链, 而配合物 **2** 则是一维超分子链。

2.2 配合物的红外光谱研究

在配合物 **1** 中, 位于 $1\ 562$ 和 $1\ 362\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰被分别指认为配体 mba $^-$ 的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, 表明羧基氧原子与锌离子配位^[10]。 $1\ 597$ 和 $1\ 447\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰被分别指认为配体 HCOO^- 的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, 表明其羧基氧原子与锌离子配位, 且 $\Delta\nu=\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}=150\text{ cm}^{-1}$, 进一步说明羧基氧以双齿桥联形式与中心离子配位^[10]。吸收峰 $1\ 474\text{ cm}^{-1}$ 被指认为配体 bipy 的 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 表明该配体的 N 原子参与配位^[13]。上述分析结果与晶体结构相吻合。

在配合物 **2** 中, 吸收峰 $1\ 606$ 和 $1\ 362\text{ cm}^{-1}$ 被分别指认为配体 mba $^-$ 的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, 表明羧基氧原子与铜离子配位, 且 $\Delta\nu=\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}=244\text{ cm}^{-1}$, 进一步说明羧基氧以单齿形式与中心离子配位^[10]。吸收峰 $1\ 474\text{ cm}^{-1}$ 被指认为配体 bipy 的 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 表明该配体的 N 原子参与配位^[13]。配合物在 479 、 419 cm^{-1} 处的吸收峰可分别指认为 $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ 和 $\nu(\text{Cu}-\text{N})$, 表明配体中氮、氧原子分别与铜离子配位成键^[10]。此分析结果与晶体结构相吻合。

2.3 配合物的荧光性质分析

在室温下分别测定了配体和配合物 **1**、**2** 在甲醇水溶液中的荧光发射光谱(浓度为 $1.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 图 8)。从图 8 可看出, 配体 bipy 的发射峰出现在 328 nm 处($\lambda_{\text{ex}}=309\text{ nm}$), 配体 Hmba 的发射峰出现在 292 nm 处($\lambda_{\text{ex}}=275\text{ nm}$), 二者的发射峰均可归结为配体中的 $\pi^*-\pi$ 电子转移。配合物 **1** 在 327 nm 处($\lambda_{\text{ex}}=310\text{ nm}$)出现了强的发射峰, 峰的位置相对配体 bipy、Hmba 的发射峰均发生了红移, 表明 2 个配体与 Zn(II) 离子发生了配位作用。该峰相似于配体 bipy 的荧光峰峰型, 表明配合物的荧光发射光谱主要来自于配体 bipy 的电荷跃迁, 是一种金属离子微扰的配体发光现象^[10]。此外与配体相比, 配合物 **1** 的荧光发射峰增强, 此因配位聚合物的形成, 增强了分子结构的刚性, 降低了无辐射跃迁的能量损失, 更利于能

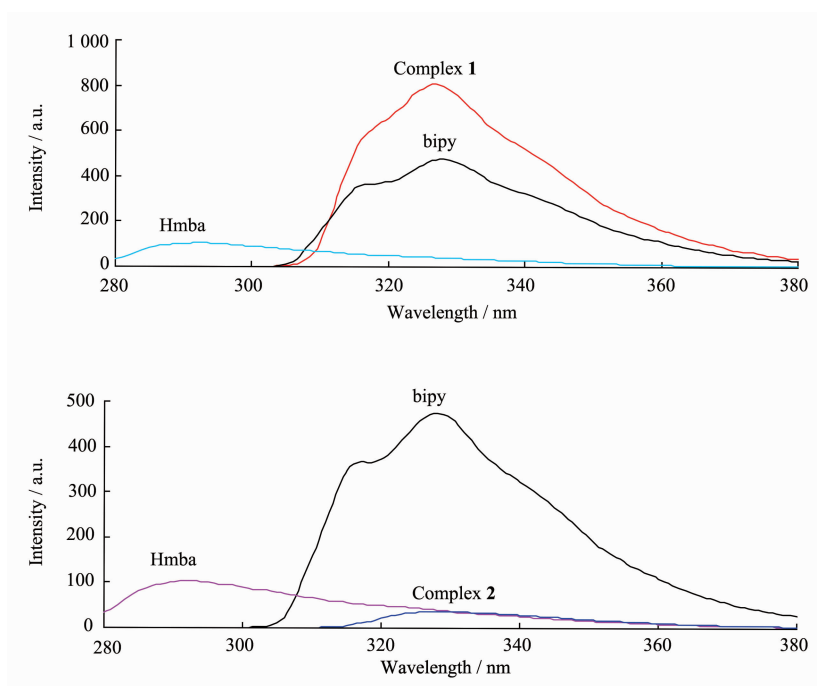


图 8 配体和配合物 **1**、**2** 的荧光发射光谱图

Fig.8 Emission spectra of ligands and the complex **1**, **2**

量的转移,使得配合物的荧光强度明显增强^[14]。配合物 **2** 的发射峰出现在 329 nm 处(λ_{ex} =285 nm),此峰相对于配体 Hmba 和 bipy,峰的位置发生红移,表明 2 个配体与 Cu^{2+} 配位,该峰相似于配体 Hmba 的荧光峰峰型,表明配合物的荧光发射光谱主要来自于配体 Hmba 的电荷跃迁,是一种金属离子微扰的配体发光现象。

2.4 配合物的热重分析

对配合物 **1** 和 **2** 进行了热稳定性研究。由图 9 可知,配合物 **1** 于 102 °C 开始缓慢分解,当温度升至 223 °C 时急剧失重,表明配合物骨架开始坍塌。在

40~800 °C 范围内失重率达 80.84%,相当于失去配体 bipy, mba⁻, HCOO⁻ 各一个(理论值为 84.35%)。最后残余物可认为是 ZnO (理论值 19.48%, 实测值 19.16%)。配合物 **2** 在 40~167 °C 范围内失重率为 6.86%,相当于失去 1 个 NO₃⁻(理论值为 6.94%)。继续升温,在 167~348 °C 温度范围内,失重率为 66.59%,相当于失去 2 个游离 Hmba 和 2 个配体 bipy(理论值为 69.03%)。在 348~798 °C 温度范围内,失重率为 16.52%,相当于失去 1 个配位 mba⁻ 离子(理论值为 8.90%)。最后残余物可认为是 CuO(理论值 8.90%, 实测值 10.02%)。

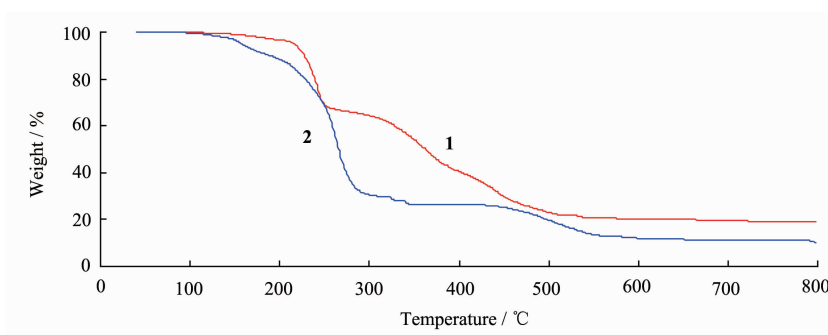


图 9 配合物 **1** 和 **2** 的热重曲线

Fig.9 TG curves of the complexes **1** and **2**

3 结 论

我们以 bipy 和 Hmba 为配体,运用水热法,设计组装得配合物 **1,2**。通过红外光谱、热重、单晶 X 射线衍射等手段,对配合物进行了表征。配位聚合物 **1** 的中心锌离子处在五配位的变形三角锥构型中,最小不对称单元通过桥联配体 HCOO⁻ 构成一维链。配合物 **2** 的中心铜离子也具有五配位变形三角锥构型,通过配体芳环的 π - π 堆积作用将配合单元连接为一维超分子链。在配合物 **1** 和 **2** 中,通过芳环的 π - π 堆积作用、C-H $\cdots\pi$ 相互作用,以及氢键作用,相邻链被拓展为三维超分子网络结构。配合聚合物 **1** 具有较强的荧光性质,在发光材料领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

[1] SUN Ya-Guang(孙亚光), WEI De-Zhou(魏德洲), GAO En-Jun(高恩君), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2004**,**62** (14):1362-1366
[2] CHEN San-Ping(陈三平), FAN Guang(范广), GAO Sheng-Li

(高胜利), *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2007**,**65**(14):1385-1388
[3] DU Miao(杜淼), BU Xian-He(卜显和). *Prog. Chem.*(化学进展), **2009**,**21**(11):2458-2464.
[4] Chang X H, Qin J H, Ma L H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**(9):4649-4567
[5] Choi H S, Sul M P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,**48**(37): 6865-6869
[6] Li Q Y, Chen D Y, He M H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2012**,**190**:196-201
[7] Ma Z B, Moulton B. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**,**255** (15/16): 1623-1641
[8] CHEN Zhi-Min (陈志敏), YANG Ying-Qun (杨颖群), YI Zheng-Ji(易正戟). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(3):659-663
[9] ZHANG Chun-Li(张春丽), WANG Hong-Yan(王红艳), QIN Ling(覃玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(2):303-308
[10] CHEN Zhi-Min(陈志敏), ZOU Jian-Ling(邹建陵), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**,**27**(11):2167-2171
[11] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, **1997**.

- [12]Sheldrick G. M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**. 556-561
- [13]YIN Fu-Ling (尹富玲), SHEN Jia (申佳), ZOU Jia-Jia (邹佳嘉), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2003**,**61**(4): 556-561
- [14]GAO Hong-Ling (高洪苓), ZHANG Qin-Qin (张琴琴), LI Fang-Fang (李方方), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(9):2075-2080