

N-对甲苯磺酰-5-氨基间苯二甲酸构筑的一维配位聚合物的合成、晶体结构和荧光性质

黄妙龄^{1,2} 吴文士^{*,1} 陈婉贞²

(¹ 华侨大学材料科学与工程学院, 厦门 361000)

(² 泉州师范学院化工与材料学院, 泉州 362000)

摘要: 采用普通溶液法和水热法分别合成了 2 个金属-有机配位聚合物: $[\text{Cu}(\text{Ts-5-AIPA})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ (**1**) 和 $[\text{Cd}(\text{Ts-5-AIPA})(\text{phen})]_n$ (**2**) (Ts-5-AIPA=*N*-对甲苯磺酰-5-氨基间苯二甲酸根, phen=菲咯啉), 并用红外光谱、热重和 X 射线单晶衍射对配合物的结构进行了表征。结果表明: 2 个配合物均为单斜晶系, 配合物 **1** 为 $P2_1/c$ 空间群, 配合物 **2** 为 $C2/c$ 空间群; 2 个配合物均为一维链状结构, 再通过氢键和 π - π 堆积作用形成三维超分子结构。另外, 还研究了 2 个配位聚合物的荧光性质。

关键词: 配位聚合物; *N*-对甲苯磺酰-5-氨基间苯二甲酸; 晶体结构; 荧光

中图分类号: O614.121; O614.24*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)01-0066-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.005

Syntheses, Crystal Structures and Fluorescent Properties of One-Dimensional Coordination Polymers with *N*-*p*-Tolylsulfonyl-5-aminoisophthalic Acid

HUANG Miao-Ling^{1,2} WU Wen-Shi^{*,1} CHEN Wan-Zhen²

(¹ College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 361000, China)

(² College of Chemical Engineering and Materials, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China)

Abstract: Two metal-organic coordination polymers, $[\text{Cu}(\text{Ts-5-AIPA})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ (**1**) and $[\text{Cd}(\text{Ts-5-AIPA})(\text{phen})]_n$ (**2**) (Ts-5-AIPA=*N*-*p*-tolylsulfonyl-5-aminoisophthalic acid radical, phen=phenanthroline), were synthesized using common solution method and hydrothermally method, respectively. Their crystal structures were determined by IR, TG and single-crystal X-ray diffraction. Two complexes crystallize in monoclinic system, space group $P2_1/c$ for complex **1** and $C2/c$ for complex **2**. They are one-dimensional chain structure, and further extended into a three-dimensional supramolecular structure through hydrogen bonds and π - π interactions. In addition, fluorescent properties of two complexes were investigated. CCDC: 839135, **1**; 1472441, **2**.

Keywords: coordination polymer; *N*-*p*-tolylsulfonyl-5-aminoisophthalic acid; crystal structure; fluorescent

0 引言

配位聚合物是有机配体和金属离子之间通过配位键形成的具有高度规整的无限网络结构的配合物^[1], 它结合了复合高分子和配位化合物两者的

特点, 不仅具有多样化的结构和新颖的拓扑, 更表现出其独特的性质, 在非线性光学材料、磁性材料、生物活性、催化、分子储存及发光材料等诸多方面都有广阔的应用前景, 使其在过去的几十年里一直被广泛的研究^[2-14]。

收稿日期: 2016-07-08。收修改稿日期: 2016-11-02。

福建省教育厅基金(No.JA14261)和国家大学生创新创业训练(No.201610399007)资助项目。

*通信联系人。E-mail: wws@hqu.edu.cn; 会员登记号: S06N1116M1111。

研究配位聚合物的发光性能是因为其比纯有机配体有更高的稳定性。荧光配位聚合物的典型特征是其具有有机发色团的配位体。芳香羧酸具有丰富的发色基团,是一类多功能的配位剂,能够与金属离子形成多种多样的结构,其芳环和羧基可以形成 π - π 堆积和氢键作用,在自组装过程中,可通过这些分子间弱的作用力将低维簇拓展为高维网络结构。另外,菲咯啉和 2,2'-联吡啶是一类常见的有机配体,很容易和金属离子配位形成螯合物,也容易形成 π - π 堆积作用,在构筑金属-有机配位化合物中起到重要的作用。基于以上分析,本文设计合成了 *N*-对甲苯磺酰-5-氨基间苯二甲酸,并以此为主配体,菲咯啉作为辅助配体,分别与铜、镉的硝酸盐反应,得到 2 个一维链状结构的配位聚合物。通过 X 射线单晶衍射、元素分析、红外光谱、热重分析等对配合物进行结构测定和性质表征,并研究了它们的荧光性质。

1 实验部分

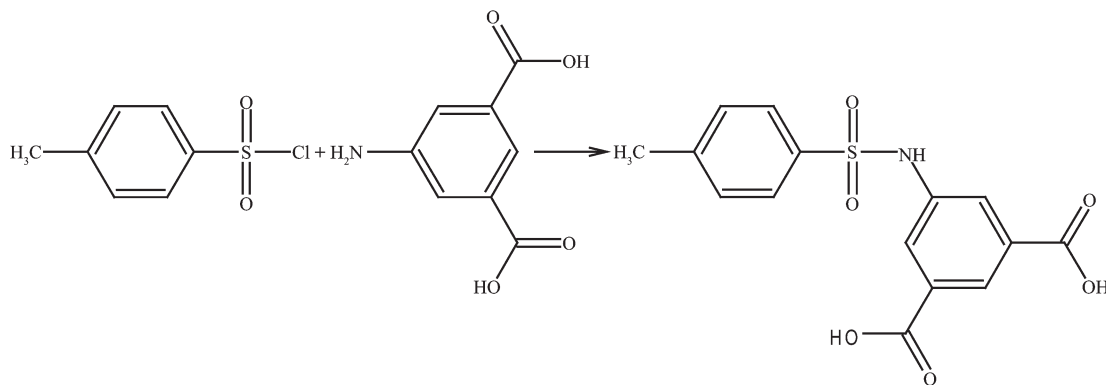
1.1 试剂与仪器

N-对甲苯磺酰-5-氨基间苯二甲酸为自制品,其它所有试剂均为分析纯,使用时未进行纯化。德国 Vario EL 元素分析仪,德国布鲁克 AVANCE III

500M 核磁共振波谱仪,美国 Nicolet iS10 型 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片),光谱范围 4 000~400 cm^{-1} ;德国 NETZSCH STA 409 PC 型综合热分析仪(在 He 气氛中,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$);德国 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪;日立 F-7000 荧光分光光度仪。

1.2 配体 *N*-对甲苯磺酰-5-氨基间苯二甲酸(Ts-5-H₂AIPA)的合成

对甲苯磺酰氯与 5-氨基间苯二甲酸按 1:1 的物质的量之比混合,置于 500 mL 的烧杯中,加入适量的蒸馏水,用 NaOH 调节至 pH=10,在冰水浴中反应 1 d,过滤。滤液用浓 HCl 调至 pH=2,产生白色沉淀,抽滤,得乳白色固体,甲醇重结晶,放入烘箱干燥后,研磨至粉末备用^[15]。熔点:306 $^{\circ}\text{C}$ 。元素分析按 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_6\text{S}$ 计算值(%):C 53.73, H 3.91, N 4.18;实验值(%):C 53.78, H 3.87, N 4.23。IR 主要吸收峰(KBr 压片, cm^{-1}): 3 265s, 2 607m, 1 700vs, 1 603s, 1 504m, 1 425s, 1 342s, 1 280s, 1 157vs, 1 117w, 1 089m, 1 020m, 991w, 866m, 806m, 757m, 671m, 592w, 568m, 535m, 447w。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ 10.72(s, 1H, COOH), 8.10~7.91(m, 2H, Ph), 7.65~7.37(m, 2H, Ph), 3.38 (1H, s, NH), 2.51~2.32 (m, 2H, CH₃)。反应式如 Scheme 1 所示。



Scheme 1

1.3 配合物 1 和 2 的合成

1.3.1 配合物 $[\text{Cu}(\text{Ts-5-AIPA})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1)

准确称取 0.5 mmol 的 *N*-对甲苯磺酰-5-氨基间苯二甲酸,加热使之溶于 7 mL DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺)。称取 1.0 mmol 菲咯啉溶于 5 mL 无水乙醇,1.0 mmol 硝酸铜溶于 6 mL 水。在磁力搅拌器下,边搅拌边用滴管将硝酸铜溶液逐滴溶于对甲苯磺酰-5-氨基间苯二甲酸溶液。70 $^{\circ}\text{C}$ 左右回流 12 h,最后冷却至室温,过滤。滤液放置自然挥发,一周析出蓝

色晶体。产率:52%。元素分析按 $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_8\text{SCu}$ 计算值(%):C 52.89, H 3.78, N 6.85;实验值(%):C 52.85, H 3.73, N 6.93。IR 主要吸收峰(KBr 压片, cm^{-1}): 3 547s, 3 073m, 1 615w, 1 565vs, 1 520w, 1 427m, 1 342s, 1 236w, 1 158vs, 1 087m, 1 009m, 991w, 874w, 853m, 781s, 723s, 663m, 540m, 445w。

1.3.2 配合物 $[\text{Cd}(\text{Ts-5-AIPA})(\text{phen})]_n$ (2)

分别准确称取 1.0 mmol 的 *N*-对甲苯磺酰-5-氨基间苯二甲酸,1.0 mmol 菲咯啉,1.0 mmol 硝酸镉,

置于 25 mL 的反应釜中,加 9 mL DMF 和 5 mL 水,于烘箱中 120 ℃下反应 3 d,冷却,无色透明晶体析出。产率:58%。元素分析按 $C_{27}H_{19}N_3O_6SCd$ 计算值(%):C 51.81,H 3.06,N 6.71;实验值(%):C 51.83,H 3.10,N 6.65。IR 主要吸收峰 (KBr 压片, cm^{-1}):3 470 m、3 296m、3 059m、1 616s、1 581vs、1 548vs、1 516 s、1 494m、1 404vs、1 370vs、1 307s、1 263w、1 235w、1 189w、1 164vs、1 090s、1 008s、987m、865s、847s、782s、725vs、661s、567s、544s、420m。

1.4 配合物 1 和 2 晶体的 X 射线衍射

选取配合物 1(0.12 mm×0.16 mm×0.20 mm)和 2

(0.20 mm×0.22 mm×0.32 mm) 大小单晶体,置于 Bruker SMART APEX II CCD 衍射仪上,用石墨单色化的 Mo 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ nm$)以 φ - ω 扫描方式分别收集衍射数据。数据通过经验吸收校正,晶体结构用 SHELXS-97 程序^[16]通过直接法解析,用 SHELXL-97 程序^[17]基于 F^2 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精修。配合物 1 和 2 的晶体学数据和结构精修参数列于表 1,主要键长和键角列于表 2。

CCDC:839135,1;1472441,2。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure parameters of complexes 1 and 2

Complex	1	2
Formula	$C_{27}H_{23}N_3O_8SCu$	$C_{27}H_{19}N_3O_6SCd$
Formula weight	613.08	625.91
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$C2/c$
a / nm	1.175 99(3)	2.780 4(2)
b / nm	1.668 21(4)	0.993 60(8)
c / nm	1.422 90(4)	1.906 11(16)
$\beta / (^\circ)$	111.407 0(10)	106.224(3)
V / nm^3	2.598 86(12)	5.056 1(7)
Z	4	8
μ / mm^{-1}	0.978	0.995
θ range / $(^\circ)$	1.86~26.00	3.03~25.01
$F(000)$	1 260	2 512
Goodness of fit on F^2	1.039	1.066
Reflections collected	20 569	13 343
Reflections collected (R_{int})	5 107(0.019 5)	4 423(0.048 4)
Reflections observed [$I>2\sigma(I)$]	4 500	3 029
R_1, wR_2 [$I>2\sigma(I)$] ^{a,b}	0.032 6, 0.090 9	0.047 5, 0.104 1
R_1, wR_2 (all data) ^{a,b}	0.038 2, 0.094 8	0.080 0, 0.115 1
$(\Delta\rho)_{max}, (\Delta\rho)_{min} / (e \cdot nm^{-3})$	499, -463	1 019, -1 035

^a Conventional R on F_{obs} : $\sum ||F_o|-|F_c|| / \sum |F_o|$; ^b Weighted R on $|F_{obs}|^2$: $\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum [w(|F_o|^2)^2]^{1/2}$

表 2 配合物 1 和 2 的键长(nm)和键角($^\circ$)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for complexes 1 and 2

1					
Cu1-O1	0.193 23(14)	Cu1-N1	0.202 3(18)	Cu1-O4 ⁱ	0.196 05(15)
Cu1-O1W	0.230 11(17)	Cu1-N2	0.202 64(18)		
O1-Cu1-O4 ⁱ	94.37(7)	O1-Cu1-N1	169.29(7)	O4 ⁱ -Cu1-N1	90.17(7)
O1-Cu1-N2	93.15(7)	O4 ⁱ -Cu1-N2	169.98(7)	N1-Cu1-N2	81.32(8)
O1-Cu1-O1W	88.92(7)	O4 ⁱ -Cu1-O1W	96.43(6)	N1-Cu1-O1W	100.22(8)
N2-Cu1-O1W	90.33(7)				

续表 2

2					
Cd1-O1	0.226 7(5)	Cd1-O2	0.221 5(4)	Cd1-O3	0.228 2(4)
Cd1-N1	0.235 1(5)	Cd1-N2	0.235 6(4)	Cd1-O4	0.249 5(5)
O2-C d1-O1	103.72(19)	O2-Cd1-O3	107.14(17)	O1-Cd1-O3	84.58(17)
O2-Cd1-N1	158.96(17)	O1-Cd1-N1	81.4(2)	O3-Cd1-N1	93.58(18)
O2-Cd1-N2	90.92(16)	O1-Cd1-N2	126.61(18)	O3-Cd1-N2	139.62(16)
N1-Cd1-N2	70.33(17)	O2-Cd1-O4	90.99(16)	O1-Cd1-O4	138.08(17)
O3-Cd1-O4	53.51(15)	N1-Cd1-O4	98.70(17)	N2-Cd1-O4	91.44(15)

Symmetry codes: ⁱ $-x, 0.5+y, 1.5-z$

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

2.1.1 配合物 $[\text{Cu}(\text{Ts-5-AIPA})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) 的晶体结构

配合物 **1** 是一个一维链状结构分子,其内界由 1 个 Cu(II)离子、1 个对甲苯磺酰-5-氨基间苯二甲酸根离子,1 个菲咯啉分子和 1 个配位水分子组成,外界有 1 个结晶水分子。由图 1a 的分子结构图可以看出,铜离子周围有 5 个原子与之配位。2 个氮原子(N1、N2)来自于配体菲咯啉;2 个氧原子(O1、O4a)由

Ts-5-AIPA²⁻离子的羧基氧原子提供;另一个 O1W 由配位水分子提供。这 5 个原子在铜离子周围形成一个变形的四方锥的配位环境。其中 O1、O4a、N1、N2 在底面上, $\angle \text{N2-Cu1-O1}=93.15^\circ$, $\angle \text{O1-Cu1-O4}^i=94.37(7)^\circ$, $\angle \text{O4}^i\text{-Cu1-N1}=90.17(7)^\circ$, $\angle \text{N1-Cu1-N2}=81.32(8)^\circ$, 4 个角总和为 359.01° , 接近 360° , 扭转角为 $\angle \text{O4}^i\text{-O1-N2-N1}=2.44^\circ$; O1W 在顶点。配体 Ts-5-AIPA²⁻离子的羧基均以单齿的方式与中心铜离子配位,2 个羧基分别与相邻的铜离子配位,将配合物分子扩展为一维锯齿链(图 1b)。

相邻链间,菲咯啉的吡啶环与配体 Ts-5-AIPA²⁻

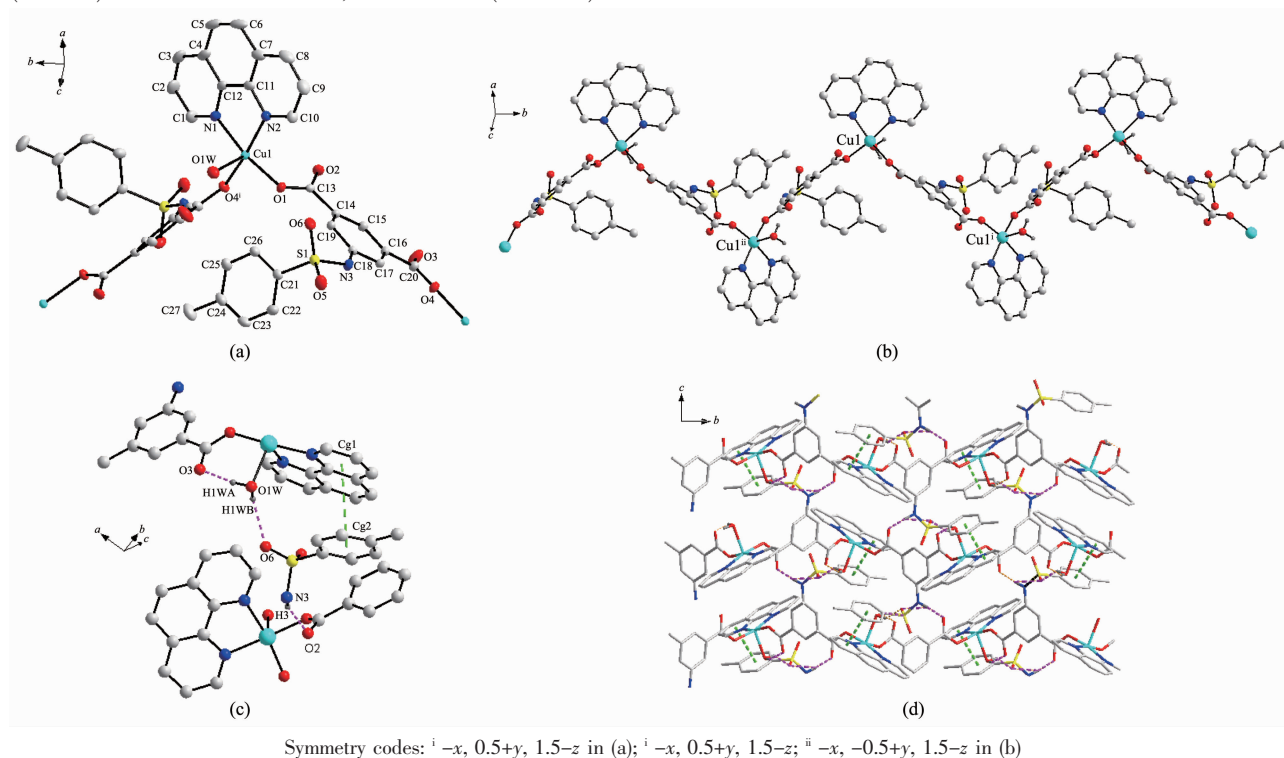


图 1 配合物 **1** 的结构图: (a) 部分分子结构图; (b) 一维链结构图; (c) 氢键及 π - π 堆积图; (d) 三维超分子结构图
Fig.1 Structure of complex **1**: (a) Part of the molecular structure; (b) 1D chain structure; (c) View of hydrogen bonds and π - π stacking; (d) View of 3D supramolecular structure

离子的苯环部分重叠,存在 π - π 堆积(图 1c)^[18]; π 平面(C7,C8,C9,C10,N2,C11, Symmetry codes: $1-x, 2-y, 1-z$; 质心 Cg1(0.477 82, 1.057 98, 0.295 66))与相邻 π 平面(C21,C22,C23,C24,C25, C26, Symmetry codes: $x, y, -1+z$; 质心 Cg2(0.196 20, 0.966 70, 0.102 70))的二面角为 14.663° , 质心间距离为 0.376 67(1) nm, 此 π - π 堆积作用使相邻两条链结合更牢固。另外, 分子中存在着丰富的氢键 O1W-H1WA $\cdots$ O3(2.669(3) nm, 157.00°), O1W-H1WB $\cdots$ O6(2.866(3) nm, 136.00°), N3-H3 $\cdots$ O2(2.820(3) nm, 154.00°)。配体芳环之间的 π - π 堆积和氢键作用将配合物拓展为三维网状超分子结构(图 1d)。

2.1.2 配合物[Cd(Ts-5-AIPA)(phen)]_n (2)的晶体结构

晶体结构解析表明, 配合物 2 也是一个一维链状结构分子, 但分子结构与配合物 1 不同(图 2a)。其基本单元由 1 个 Cd(II)离子、1 个对甲苯磺酰-5-氨基间苯二甲酸根离子和 1 个菲咯啉分子组成。每个 Cd(II)离子都和 2 个双齿桥联的羧基氧(O1、O2)、1 个双齿螯合的羧基氧(O3、O4)及菲咯啉的 2 个氮原子(N1、N2)配位, 形成一个变形的八面体几何配位结构。其中 O1、O3、O4 和 N2 处于八面体赤道上, $\angle O1-Cd1-O3=84.58(17)^\circ$, $\angle O3-Cd1-O4=53.51(15)^\circ$, $\angle O4-Cd1-N2=91.44(15)^\circ$, $\angle N2-Cd1-O1=126.61(18)^\circ$, 4 个角总和为 356.14° , 接近 360° , 扭转角为 $\angle O3-$

O1-N2-O4= 7.16° ; 另外, N1、O2 在八面体的两极, $\angle N1-Cd1-O2=158.96(17)^\circ$ 。每个配体 Ts-5-AIPA²⁻的配位方式均相同, 其中一个羧基为双齿螯合, 另一个羧基双齿桥联。双齿桥联的羧基氧把相邻的 2 个 Cd(II)离子联接起来, Cd-Cd 距离为 0.396 03(6) nm, 且 2 个 Cd(II)离子的配位方式呈现中心对称; 另外一个螯合的羧基氧则与另外一个 Cd(II)离子配位。相邻的 5-氨基间苯甲酸上的苯环几乎共面, 与另外 2 个相邻的苯环面夹角为 $57.676(79)^\circ$, 整个分子形成宽的锯齿型链状结构, 菲咯啉像花朵一样在分子链的上下两侧(图 2b)。

相邻 2 条分子链上菲咯啉的吡啶环部分重叠; π 平面(C22,C23,C24, C25, N1, C26, Symmetry codes: $-1+x, y, z$; 质心 Cg3(-0.478 05, 0.013 50, 0.099 67))与相邻 π 平面(C22,C23,C24,C25, N1, C26, Symmetry codes: $-x, -y, -z$; 质心(-0.521 95, -0.013 50, -0.099 68))的二面角为 0.855° , 质心间距离为 0.366 15(3) nm, 说明分子间产生 π - π 堆积效应(图 2c)^[18]。相邻配体 Ts-5-AIPA²⁻上的对甲苯磺酰基上的苯环相互平行, 且大部分重叠, 也存在 π - π 堆积(图 2d); π 平面(C1, C2, C3, C4, C5, C6, Symmetry codes: $1-x, 1-y, -z$; 质心 Cg5(0.713 62, 0.779 93, 0.402 57))与相邻 π 平面(C1, C2, C3, C4, C5, C6, Symmetry codes: $0.5+x, 0.5+y, 1+z$; 质心(0.786 38, 0.720 07, 0.587 43))的二面角

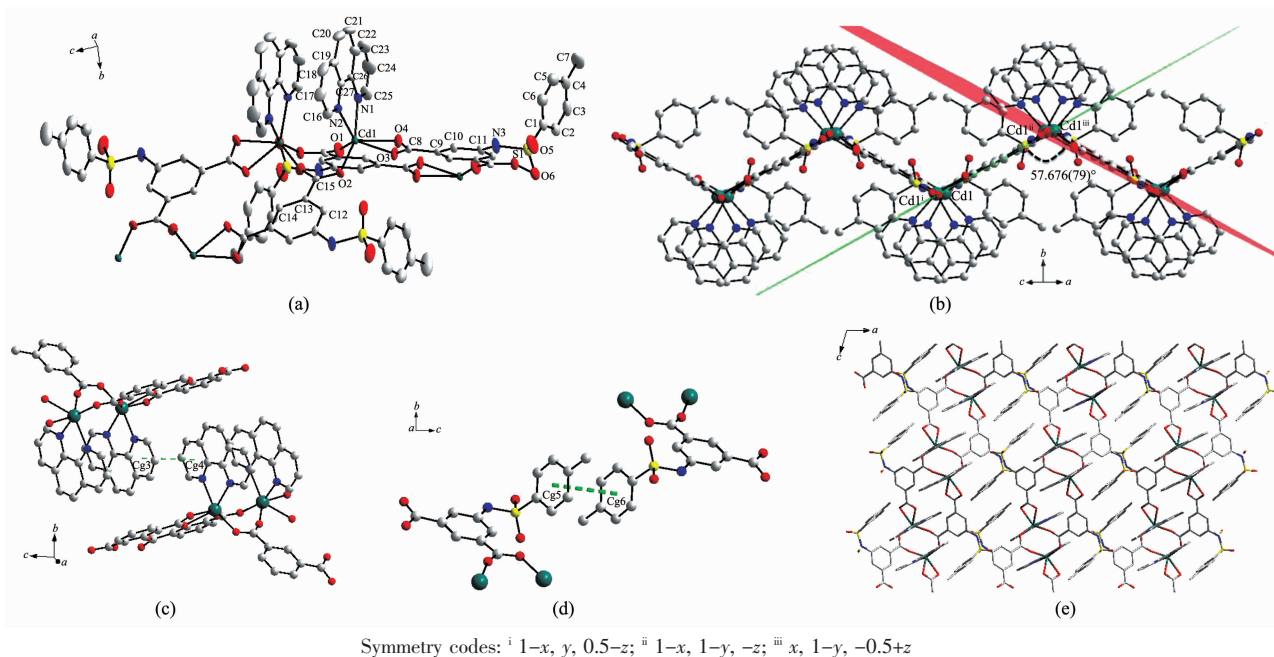


图 2 配合物 2 的结构图: (a) 部分分子结构图; (b) 一维链结构图; (c), (d) π - π 堆积图; (e) 三维超分子结构图
Fig.2 Structure of complex 2: (a) Part of the molecular structure; (b) 1D chain structure; (c), (d) π - π stacking; (e) View of 3D supramolecular structure

为 0.000° , 质心间距离为 $0.374\ 76(3)\ \text{nm}$, 这些 π - π 堆积将相邻的分子链相连接, 把配合物扩展为 3D 网络超分子结构(图 3d)。

3.4 红外光谱分析

采用 KBr 压片法在 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内测定了配体和配合物的红外光谱, 表 3 列出各物质的主要特征红外光谱数据。红外光谱分析表明: 配体 Ts-5-H₂AIPA 在 $1\ 700$ 和 $1\ 425\ \text{cm}^{-1}$ 处有强吸收, 归属于羧基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动; 形成配合物后, 这两个吸收峰均有不同程度的红移, 配

合物 **1** 移至 $1\ 565$ 和 $1\ 427\ \text{cm}^{-1}$, 配合物 **2** 移至 $1\ 581$ 和 $1\ 404\ \text{cm}^{-1}$, 说明配体 Ts-5-H₂AIPA 的羧基均脱去质子且与金属进行了配位。配体菲咯啉在 $1\ 597$, 853 和 $738\ \text{cm}^{-1}$ 分别为 C=N 的伸缩振动峰, 为 C-H 面外弯曲振动。形成配合物以后, 配合物 **1** 分别移至 $1\ 565$ (此峰与羧基的不对称伸缩振动吸收峰重合)、 853 和 $723\ \text{cm}^{-1}$; 配合物 **2** 分别移至 $1\ 548$, 847 和 $725\ \text{cm}^{-1}$; 其中菲咯啉的 C=N 伸缩振动峰位移较大, 说明菲咯啉的 2 个氮原子均与中心离子进行了配位。

表 3 配体及配合物的主要红外光谱吸收峰

Table 3 Selected infrared bands (cm^{-1}) for complexes **1** and **2** and ligand

	Ts-5-H ₂ AIPA	1	2
$\nu(\text{OCO})_{\text{as}}$	$1\ 700\text{vs}$	$1\ 565\text{vs}$	$1\ 581\text{vs}$
$\nu(\text{OCO})_{\text{s}}$	$1\ 425\text{s}$	$1\ 427\text{vs}$	$1\ 404\text{vs}$
$\nu(\text{SO}_2)_{\text{as}}$	$1\ 342\text{vs}$	$1\ 342\text{s}$	$1\ 370\text{s}$
$\nu(\text{SO}_2)_{\text{s}}$	$1\ 157\text{vs}$	$1\ 158\text{vs}$	$1\ 164\text{vs}$
$\nu(\text{SN})$	$1\ 011\text{s}$	$1\ 009\text{s}$	$1\ 008\text{s}$

3.5 热重分析

分析配合物的 TG 曲线可知。2 个配合物均是分步分解的。配合物 **1** 第一阶段失重出现在 $178\sim 286\ ^\circ\text{C}$, 失重 6.04% , 约为 1 个结晶水分子和 1 个配位水分子 (理论值 5.87%); 第二阶段 $286\ ^\circ\text{C}$ 开始失

重, 到 $724\ ^\circ\text{C}$ 趋于恒重, 残重 13.28% , 估计剩余产物为 CuO(理论值 13.05%)。配合物 **2** 第一阶段从 $335\ ^\circ\text{C}$ 开始迅速失重, 到 $422\ ^\circ\text{C}$ 稍微平稳, $535\ ^\circ\text{C}$ 后又开始迅速失重, $700\ ^\circ\text{C}$ 后趋于稳定, 残重 21.1% , 估计残余物为氧化铜(理论值 20.5%)。

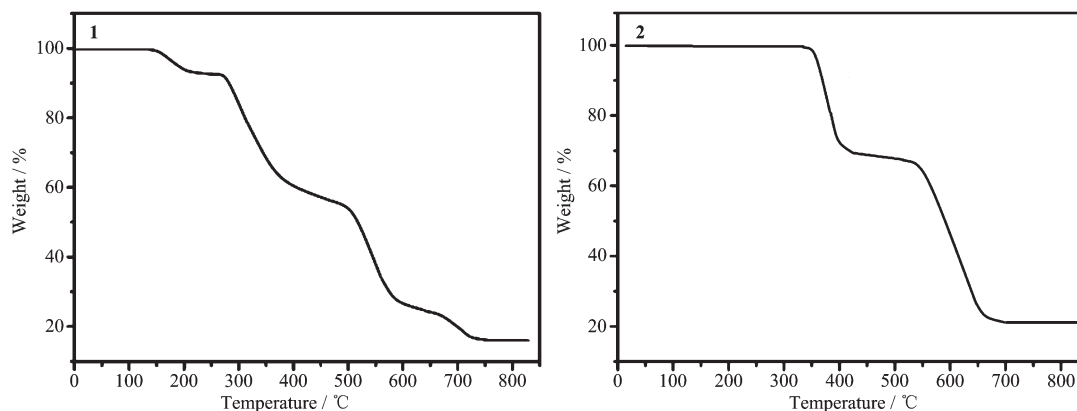


图 3 配合物 **1** 和 **2** 的热重分析图

Fig.3 TG curves of the complexes **1** and **2**

3.6 荧光性质

以二甲亚砜为溶剂, 配体和配合物浓度均为 $1\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在日立 F-7000 荧光分光光度仪上测定了室温下配体和配合物 **1** 和 **2** 在 $300\sim 600\ \text{nm}$ 的发射光谱(图 4)。

由图可见, 在 $369\ \text{nm}$ 波长的光激发下, 自由配体 Ts-5-H₂AIPA 在 $429\ \text{nm}$ 处出现较强的荧光发射

峰。以 $364\ \text{nm}$ 波长的光激发, 配合物 **1** 在 $429\ \text{nm}$ 处也出现了荧光发射峰, 但强度比配体要弱得多, 这可能是由于二价铜离子是 $3d^9$ 的电子构型, 具有顺磁性, 可能产生可逆性的电荷转移作用而导致发生荧光猝灭。而配合物 **2** 的最大激发峰出现在 $350\ \text{nm}$, 在 $423\ \text{nm}$ 处出现了较强的荧光发射峰, 且比自由配体 Ts-5-H₂AIPA 的荧光有很明显的增强。这是

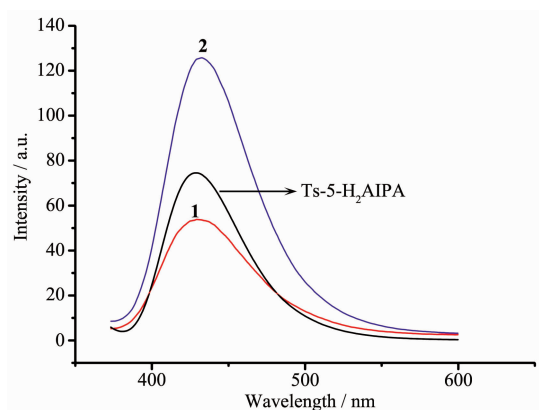


图 4 配体和配合物 1 和 2 的发射光谱图

Fig.4 Fluorescence emission spectra of the ligand, complexes 1 and 2

因为二价镉离子($4d^{10}$)外层电子全充满,为抗磁性离子,与配体形成配合物后,使得原来配体的单线最低电子激发态 S_1 为 n, π^* 能层转变为 π, π^* 能层,且形成一维配位聚合物后分子结构的共轭性和刚性均增强,减少了配体内部电荷转移带来的能量损失,使配合物的荧光比配体的强。2 个配合物的发射峰形和发射波长均与配体相似,表明这 2 个配合物均由配体吸光和发光,属于 $L^* \rightarrow L$ 发光^[9]。

3 结 论

通过磺酰化 5-氨基间苯二甲酸、菲咯啉与 2 种金属硝酸盐合成了 2 个配位聚合物: $\{[Cu(Ts-5-AIPA)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ (**1**)和 $[Cd(Ts-5-AIPA)(phen)]_n$ (**2**)。2 个配合物均为一维链状结构,再通过氢键和 $\pi-\pi$ 堆积作用形成三维超分子结构。因为配合物所含的金属离子不同,导致它们的荧光性质强弱与自由配体相比发生了变化,配合物 **1** 的荧光强度比自由配体弱,配合物 **2** 的荧光强度则比配体强很多。

参考文献:

- [1] Batten S R, Robson R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*:1460-1949
- [2] Coe B J, Harries J L, Heliwell M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*:12192-12204
- [3] Coe B J, Fielden J, Foxon S P, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*:10718-10726
- [4] Coe B J, Harris J A, Brunschwig B S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*:13399-13410
- [5] Shaikh M M, Veenu M, Dharendra K R, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*:1933-1941
- [6] Dinca A S, Catalin M, Cojocaru B, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, *440*:148-153
- [7] Zhang X M, Hao Z M, Zhang W X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*(19):3456-3459
- [8] Liang F P, Huang M L, Jiang C F, et al. *J. Coord. Chem.*, **2007**, *60*(21):2343-2350
- [9] Yadav R, Trivedi M, Chauhan R, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, *450*:57-68
- [10] Krap C P, Newby R, Dhakshinamoorthy A, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*(3):1076-1088
- [11] Hasegawa S, Horike S, Matsuda R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*(9):2607-2614
- [12] Fang Q R, Zhu G S, Zhao J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*(35):6638-6642
- [13] Cheng M, Ding Y S, Zhang Z C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, *450*:1-7
- [14] CHEN Man-Sheng(陈满生), DENG Yi-Fang(邓奕芳), CUI Ying(崔莺), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, *31*(5):2032-2042
- [15] HUANG Miao-Ling(黄妙龄), WENG Wen-Ting(翁文婷), CHEN Qiang(陈强), *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, *30*(9):1041-1048
- [16] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, **1997**.
- [17] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [18] Ikai M, Ishikawa F, Aratani N, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*:515-519
- [19] XU Jin-Gou(许金钩), WANG Zun-Ben(王尊本). *Fluorescence Analysis*. 3rd Ed(荧光分析法.3 版). Beijing: Science Press, **2006**:21-22