

## 以吡啶-2,5-二羧酸或噻吩-2,5-二羧酸为配体的过渡金属配合物的合成、晶体结构及性质

韩佳星<sup>1</sup> 刘峥<sup>\*,1</sup> 梁楚欣<sup>1</sup> 唐群<sup>\*,1</sup> 李庆伟<sup>1</sup> 张淑芬<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>桂林理工大学化学与生物工程学院,电磁化学功能物质广西区重点实验室,桂林 541004)

(<sup>2</sup>大连理工大学精细化工重点实验室,大连 116024)

**摘要:** 以吡啶-2,5-二羧酸(2,5-pyridinedicarboxylic acid, H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>)、噻吩-2,5-二羧酸(Thiophene 2,5-dicarboxylic acid, H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>)为主要配体,4,4'-联吡啶(4,4'-bipy)、菲咯啉(phén)为辅助配体,采用溶剂热法成功合成了3个过渡金属配合物:[Co<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·bipy·H<sub>2</sub>O (**1**)、[Cu(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bipy)]<sub>n</sub> (**2**)、[Ni<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (**3**),并利用X射线单晶衍射法、红外光谱(IR)、荧光光谱(FL)和热重分析(TG/DTG)等测试手段对其进行了表征。单晶结构分析表明:配合物**1**、配合物**2**为P1}空间群,配合物**3**为P2/n空间群;配合物**1**和配合物**3**为零维双核小分子结构,配合物**2**为二维层状结构。

**关键词:** 杂环羧基配体;过渡金属配合物;晶体结构;性质

中图分类号: O614.81<sup>2</sup>; O614.121; O614.81<sup>3</sup> 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)04-0605-08

DOI:10.11862/CJIC.2019.069

## Syntheses, Crystal Structures and Properties of Transition Metal Complexes Based on Pyridine-2,5-dicarboxylic Acid or Thiophene-2,5-dicarboxylic Acid Ligand

HAN Jia-Xing<sup>1</sup> LIU Zheng<sup>\*,1</sup> LIANG Chu-Xin<sup>1</sup> TANG Qun<sup>\*,1</sup> LI Qing-Wei<sup>1</sup> ZHANG Shu-Fen<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

(<sup>2</sup>State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

**Abstract:** Three transition metal coordination polymer materials were successfully synthesized by solvothermal method with the main ligand 2,5-pyridinedicarboxylic acid (H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>) or thiophene 2,5-dicarboxylic acid (H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>), and co-ligand 4,4'-bipyridyl (4,4'-bipy) or 1,10-phenanthroline (phen). The complexes were characterized by X-ray single crystal diffraction, infrared spectroscopy (IR), fluorescence spectroscopy (FL) and thermogravimetric analysis (TG/DTG). The analysis of single crystal structure shows that all complexes belong to monoclinic system. Complexes **1** and **2** crystallize in P1} space group, and complex **3** crystallizes in P2/n. Complex **1** and complex **3** are zero-dimensional dinuclear small molecules, and complex **2** has a two-dimensional network structure. CCDC: 1508171, **1**; 1508172, **2**; 1508114, **3**.

**Keywords:** heterocyclic carboxyl ligand; transition metal complex; crystal structure; property

近年来,过渡金属配合物在催化、吸附、药物、储能、材料等领域具有广泛的应用前景,利用不同的金属离子或者不同结构的有机配体,设计合成具

有特定结构的功能配合物意义重大<sup>[1-8]</sup>。含杂环的羧酸配体在构筑过渡金属配合物时具有以下特点<sup>[9-14]</sup>:  
(1) 由于配位点比羧酸化合物或杂环化合物多,会

收稿日期:2018-07-03。收修改稿日期:2018-12-07。

广西自然科学基金(No.2016GXNSFAA380109)、国家自然科学基金(No.21501033)和“广西特聘专家”专项经费(No.2401007012)资助项目。

\*通信联系人。E-mail:lisa4.6@163.com,tangq@lut.edu.cn

产生更多的配体模式;(2) 调控羧基在杂环上的位置,可以选择对称的配体或不对称配体,形成的过渡金属配合物结构更加新颖;(3) 增加杂环上羧基数量,可以构筑多核过渡金属配合物。另外,因为具有能与过渡金属离子形成螯合或双齿桥联的2个N原子,菲咯啉与4,4'-联吡啶被作为辅助配体广泛应用于配合物的结构构筑<sup>[15-16]</sup>。过渡金属配合物的合成方法有扩散法、水热法、溶剂挥发法、微波合成法等。其中水热法为反应物提供了一个高温高压的反应环境,能促进常温常压下难溶的有机配体和无机金属盐溶解,有利于合成结构新颖的配合物。而溶剂热法有利于配合物晶体的生长,且实验重复性强<sup>[17-18]</sup>。

本文选取吡啶-2,5-二羧酸和噻吩-2,5-二羧酸为主配体,菲咯啉和4,4'-联吡啶为辅助配体,与过渡金属盐通过水热法,设计合成了3种金属配合物。并通过单晶X射线衍射、红外光谱等测试方法对其结构进行了表征,同时研究了3种金属配合物的热稳定性和荧光性质。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

美国Perkin-Elmer 2400CHNS/O元素分析仪;德国耐驰公司TG-DSC热分析仪;日本岛津公司ShimadzuFTIR-8400红外光谱仪;荷兰帕纳科(PANalytical)公司X射线单晶衍射仪;日本日立公司F-4600荧光光谱仪。吡啶-2,5-二羧酸、噻吩-2,5-二羧酸、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Ni(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、4,4'-联吡啶、菲咯啉均为分析纯。

### 1.2 配合物的合成

#### 1.2.1 [Co<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·bipy·H<sub>2</sub>O (1)的合成

将15mL含有0.5mmol(0.1456g)的Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.5mmol(0.08356g)的吡啶-2,5-二羧酸(2,5-bipy, H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>)、0.5mmol(0.0781g)的4,4'-联吡啶(4,4'-bipy)和0.5mmol(0.02g)NaOH的水溶液在室温下磁力搅拌1h,然后将烧杯中的混合液转移至25mL带有聚四氟乙烯衬底的水热反应釜中<sup>[19]</sup>。将反应釜放入烘箱中,加热至140℃,然后晶化72h。72h后进行程序降温,以10℃·h<sup>-1</sup>的速度降温到100℃,再保温10h,自然冷却至室温。有紫红色块状晶体生成,过滤,室温下干燥。产率72%(基于Co)。元素分析实测值(括号内为按C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>16</sub>计算值, %): C 45.26(45.14), H 4.19(4.24), N 9.31(9.24)。IR(KBr,

cm<sup>-1</sup>): 3 450(-OH), 1 600(C=O), 1 300(COO-吸收峰), 1 250~1 150(杂环的伸缩振动峰), 1 240(C=N), 700(Co-O), 600(Co-N)。

#### 1.2.2 [Cu(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2)的合成

将15mL含有0.5mmol(0.0725g)的Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、0.5mmol(0.0861g)的噻吩-2,5-二羧酸(2,5-tdc, H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>)和0.5mmol(0.0781g)的4,4'-联吡啶(4,4'-bipy)的水溶液混合均匀,再往其中加入4mLCH<sub>3</sub>OH,在室温下磁力搅拌1h。然后将烧杯中的混合液转移至25mL带有聚四氟乙烯衬底的水热反应釜中。将反应釜放入烘箱中,加热至140℃,然后晶化72h。72h后进行程序降温,以10℃·h<sup>-1</sup>的速度降温到100℃,再保温10h,自然冷却至室温。有蓝色针状晶体生成,过滤,室温下干燥。产率72%(基于Cu)。元素分析实测值(括号内为按C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S计算值, %): C 49.27 (49.30), H 2.56 (2.59), N 7.21 (7.18), S 8.19(8.23)。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3 400(-OH), 3 150(芳环C-H伸缩振动), 1 650(C=O), 1 550(芳环C=C), 1 350(C=N), 880、700(芳环C-H面外弯曲), 750(Cu-N), 500(Cu-O)。

#### 1.2.3 [Ni<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (3)的合成

将6mL含有1mmol(0.249g)的Ni(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、0.5mmol(0.0861g)的噻吩-2,5-二羧酸(2,5-tdc, H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>)和0.5mmol(0.1g)的菲咯啉(1,10-phen)的水溶液混合均匀,再往其中加入4mLCH<sub>3</sub>OH,在室温下磁力搅拌30min。用氨水调节pH值至5~6之间,再继续搅拌30min。然后将烧杯中的混合液转移至25mL带有聚四氟乙烯衬底的水热反应釜中,将反应釜放入烘箱中,加热至140℃然后晶化72h。72h后进行程序降温,以10℃·h<sup>-1</sup>的速度降温到100℃,再保温10h,自然冷却至室温。有亮绿色针状晶体生成,过滤,室温下干燥。产率72%。元素分析实测值(括号内为按C<sub>36</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>计算值, %): C 48.51 (48.53), H 3.15 (3.14), N 6.32 (6.29), S 7.15 (7.18)。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3 400(-OH), 1 680(C=O), 1 460(芳环C=C), 1 300(C=N), 800、700(芳环C-H面外弯曲), 900(Ni-O), 600(Ni-O)。

### 1.3 晶体结构测试

选取尺寸分别为0.21 mm×0.16 mm×0.11 mm (1)、0.33 mm×0.28 mm×0.13 mm (2)和0.22 mm×0.16 mm×0.31 mm (3)的晶体,用Bruker SMART APEX CCD单晶衍射仪,采用经石墨单色化的Mo K $\alpha$ 射线( $\lambda=0.071\text{073 nm}$ ),用 $\varphi$ - $\omega$ 扫描模式收集配合物

的衍射点。衍射的强度数据用 SADABS 程序<sup>[20-21]</sup>进行经验吸收校正。晶体的结构用 SHELXS-97<sup>[22]</sup>程序通过直接法解析出来,对全部的非氢原子的坐标及其各向异性参数用 SHELXS-97 程序进行全矩阵最

小二乘法修正。所有的氢原子都为理论上加氢。有关晶体学数据见表 1。

CCDC: 1508171, 1; 1508172, 2; 1508114, 3。

表 1 配合物 1~3 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complexes 1~3

Complex	1	2	3
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>10</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	890.6	389.86	890.16
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2/n
a / nm	0.779 03(7)	0.825 8(3)	0.739 24(5)
b / nm	0.825 77(6)	1.050 15(13)	1.104 31(6)
c / nm	1.539 04(10)	1.117 25(10)	2.213 95(19)
$\alpha$ / (°)	104.711(6)	89.740(9)	
$\beta$ / (°)	99.921(6)	75.477(17)	92.405(5)
$\gamma$ / (°)	91.205(7)	83.629(17)	
V / nm <sup>3</sup>	0.941 14(12)	0.931 9(3)	1.805 8(2)
F(000)	637	394	896
Z	1	2	2
$D_c$ / (g·cm <sup>-3</sup> )	2.339	1.389	1.622
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.96	1.30	1.23
$\theta$ range / (°)	3.6~27.2	3.9~26.9	3.3~29.1
Reflection collected	3 731	2 198	5 478
$R_{\text{int}}$	0.026	0.067	0.038
Observed reflection	3 619	5 274	4 377
Data, restraint, parameter	4 414, 3, 536	3 296, 0, 217	5 478, 56, 56
$R_1^a$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.039	0.157	0.078
$wR_2^b$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.097	0.429	0.265
$R_1$ (all data)	0.036 9	0.177 1	0.124 7
$wR_2$ (all data)	0.726 4	0.434 7	1.112 1
GOF	1.054	1.093	1.018

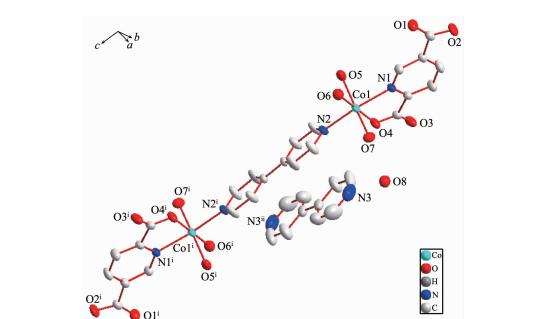
<sup>a</sup> $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2])^{1/2}$

## 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

配合物 1 的分子结构如图 1 所示, 主要键长和键角见表 2。配合物 1 属于三斜晶系,  $P\bar{1}$  空间群。由图 1 可知, 配合物 1 结构单元由 2 个中心离子 ( $\text{Co}^{2+}$ )、2 个吡啶-2,5-二羧酸阴离子 ( $\text{L}_1^{2-}$ )、2 个 4,4'-联吡啶中性分子和 7 个水分子组成。配合物 1 的钴离子配位环境如图 2, 吡啶-2,5-二羧酸根阴离子通过吡啶环上的氮原子与邻近羧基氧原子以双齿螯合的方式与钴离子配位。其中一个 4,4'-联吡啶中



Ellipsoid probability level: 50%; Symmetry codes: <sup>i</sup>  $x+2, y+1, z+2$ ; <sup>ii</sup>  $x+3, y+1, z+2$

图 1 配合物 1 的分子结构

Fig.1 View of molecular structure of complex 1

表 2 配合物 1 的主要键长(nm)和键角(°)

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

Co1-O4	0.207 3(2)	Co1-N1	0.215 6(2)	Co1-N2	0.214 2(2)
Co1-O5	0.209 8(2)	Co1-O6	0.208 3(2)	Co1-O7	0.213 6(2)
O4-Co1-O5	97.44(9)	O5-Co1-O7	169.11(9)	O7-Co1-N2	92.59(9)
O6-Co1-O7	83.20(9)	O6-Co1-O5	86.46(9)	O4-Co1-N2	87.72(9)
O4-Co1-O7	92.79(9)	O4-Co1-N1	77.86(8)	O4-Co1-O6	175.69(9)
O5-Co1-N1	86.31(8)	N2-Co1-N1	165.00(10)	O6-Co1-N2	94.01(9)
O5-Co1-N2	91.54(9)	O7-Co1-N1	92.23(9)	O6-Co1-N1	100.66(9)

性分子以双齿桥联的方式连接 2 个钴离子。另一个 4,4'-联吡啶则以游离的方式存在。钴离子分别与吡啶-2,5-二羧酸的 1 个氮原子(N1)和 1 个羧基氧原子(O2),与 4,4'-联吡啶的 1 个氮原子(N2)以及 3 个水分子(O5、O6、O7)发生配位。6 个配位原子在钴离子周围构成了畸变八面体构型。其中,N2、O2、N3、O5 构成赤道平面,O6、O7 呈轴向分布。该配合物通过分子间弱的范德华力、氢键等作用力构成了三维空间构型。图 3 为配合物 1 的 *a* 轴方向堆积图。

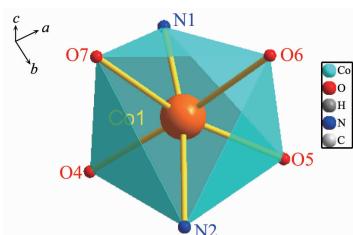
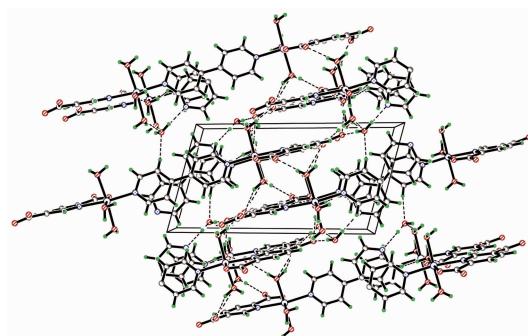


图 2 配合物 1 的 Co(II)配位多面体图

Fig.2 Coordination polyhedron for Co(II) of complex 1

图 3 配合物 1 的 *a* 轴方向的堆积图Fig.3 Packing diagram of complex 1 viewed along *a* axis

### 2.1.2 配合物 2 的结构分析

配合物 2 的分子结构图见图 4, 主要键长和键角见表 3。配合物 2 属于三斜晶系,  $P\bar{1}$  空间群。由图 4 可知, 配合物 2 结构单元由 1 个中心离子( $Cu^{2+}$ )、2 个噻吩-2,5-二羧酸阴离子( $L_2^{2-}$ )、2 个 4,4'-联吡啶中

性分子组成。配合物 2 的铜离子配位环境如图 5 所示, 在中心铜离子的配位环境中, O1、O2、O4<sup>i</sup> 分别来自 2 个不同的噻吩-2,5-二羧酸中的羧基氧原子, 同时 N1<sup>i</sup>、N2<sup>i</sup> 来自辅助配体 2 个不同的 4,4'-联吡啶上的氮原子, 形成三角双锥构型。通过氢键及  $\pi-\pi$  堆积的弱相互作用力构成了配合物 2 的三维网状空间结构。图 6 为配合物 2 在 *a* 方向上的堆积图。

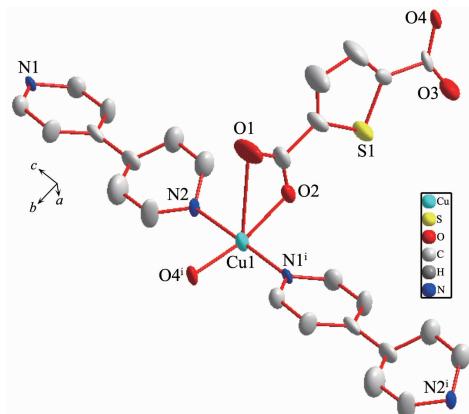
Ellipsoid probability level: 50%; Symmetry codes: <sup>i</sup>  $x, y, z+1$ 

图 4 配合物 2 的结构单元图

Fig.4 Crystal structure unit of complex 2

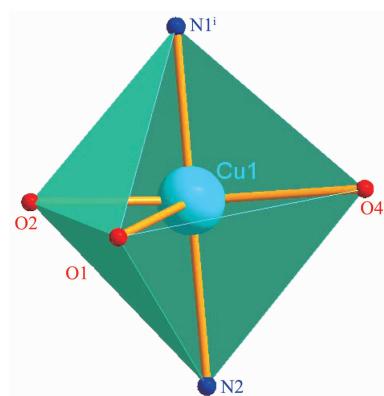
Symmetry codes: <sup>i</sup>  $x, y, z+1$ 

图 5 配合物 2 的 Cu(II)配位多面体图

Fig.5 Coordination polyhedron for Cu(II) of complex 2

表3 配合物2的主要键长(nm)和键角(°)

Table 3 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of complex 2

Cu1-O4 <sup>i</sup>	0.195 6(8)	N2-Cu1 <sup>iv</sup>	0.208 7(9)	Cu1-O3 <sup>ii</sup>	0.227 0(11)
Cu1-N2 <sup>i</sup>	0.208 7(9)	O3-Cu1 <sup>ii</sup>	0.227 0(11)	Cu1-O2 <sup>iii</sup>	0.197 0(8)
Cu1-N1	0.196 7(9)	O2-Cu1 <sup>v</sup>	0.197 0(8)	C6-O1	0.123 6(18)
O4-Cu1-N2 <sup>i</sup>	89.0(4)	N1-Cu1-O2 <sup>iii</sup>	88.1(3)	C11 <sup>ii</sup> -N2-Cu1 <sup>iv</sup>	119.2(16)
O4-Cu1-N1	90.7(3)	O2 <sup>iii</sup> -Cu1-N2 <sup>i</sup>	92.9(4)	C11 <sup>ii</sup> -N2-Cu1 <sup>iv</sup>	120.0(13)
O4-Cu1-O3 <sup>ii</sup>	115.8(4)	O2 <sup>iii</sup> -Cu1-O3 <sup>ii</sup>	86.5(4)	C12-N1-Cu1	123.5(8)
O4-Cu1-O2 <sup>iii</sup>	157.7(4)	C5-O4-Cu1	125.2(8)	C16-N1-Cu1	123.9(8)
N2 <sup>i</sup> -Cu1-O3 <sup>ii</sup>	86.6(4)	C7-N2-Cu1 <sup>iv</sup>	120.9(8)	C5-O3-Cu1 <sup>ii</sup>	152.1(10)
N1-Cu1-N2 <sup>i</sup>	177.8(4)	N1-Cu1-O3 <sup>ii</sup>	91.6(4)	C6-O2-Cu1 <sup>v</sup>	114.8(9)

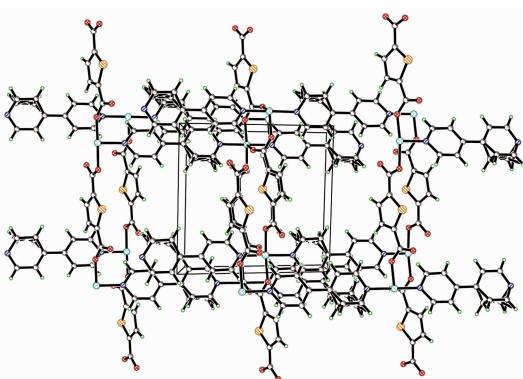
Symmetry codes: <sup>i</sup> x, y, z+1; <sup>ii</sup> x+1, y+2, z+1; <sup>iii</sup> x, y-1, z; <sup>iv</sup> x, y, z-1; <sup>v</sup> x, y+1, z.

图6 配合物2的a方向的堆积图

Fig.6 Packing diagram of complex 2 viewed along *a* axis

### 2.1.3 配合物3的结构分析

配合物3的分子结构如图7所示,主要键长和键角见表4。由图7可知,配合物3最小结构单元由2个Ni<sup>2+</sup>,2个噻吩-2,5-二羧酸根阴离子(L<sub>2</sub><sup>2-</sup>),2个菲咯啉中性分子,2个氢氧根离子和2个配位水分子组成。

中心离子Ni1分别与1个噻吩-2,5-二羧酸根阴离子的羧基(O1)以单齿形式配位,与1个中性菲咯啉分子(N1,N2)以双齿螯合的形式配位,与2个氢氧根离子(O6,O6<sup>i</sup>)以单齿桥联的形式配位,以

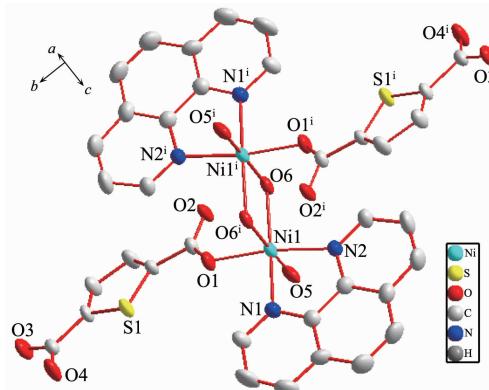
Ellipsoid probability level: 50%; Symmetry codes: <sup>i</sup> 2-x, 1-y, 1-z

图7 配合物3的结构单元图

Fig.7 Crystal structure of complex 3

表4 配合物3的主要键长(nm)和键角(°)

Table 4 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of complex 3

Ni1-O1	0.204 6(5)	Ni1-O6	0.210 7(5)	Ni1-N1	0.205 8(6)
Ni1-N2	0.209 4(6)	Ni1-O6 <sup>i</sup>	0.208 9(6)	O1-Ni1 <sup>i</sup>	0.208 9(6)
Ni1-O5	0.202 3(5)				
C14-N1-Ni1	128.3(6)	Ni1 <sup>i</sup> -O6-Ni1	99.5(2)	O1-Ni1-N2	171.8(2)
O5-Ni1-N1	93.2(2)	O5-Ni1-O1	87.0(2)	O1-Ni1-O6	89.8(2)
O6-Ni1-N2	92.8(2)	O5-Ni1-N2	90.6(2)	O1-Ni1-O6 <sup>i</sup>	90.3(2)
O6-Ni1-O6	80.5(2)	O5-Ni1-O6	93.9(2)	O1-Ni1-N1	91.6(2)
N1-Ni1-N2	80.6(2)	O5-Ni1-O6 <sup>i</sup>	173.8(2)	N2-Ni1-O6	98.2(2)
C6-N2-Ni1	111.7(5)	C9-N1-Ni1	113.2(5)	N1-Ni1-O6 <sup>i</sup>	92.5(2)
C10-N2-Ni1	130.6(5)	N1-Ni1-O6	172.8(2)		

Symmetry codes: <sup>i</sup> x+2, y+1, z+1.

及与1个水分子单齿配位。6个配位原子在镍离子周围形成了畸变八面体构型(图8),其中N1、O5、O6和O6<sup>i</sup>占据赤道平面,O1和N2占据轴向位置。氢键及π-π堆积的弱相互作用力构筑了配合物3的三维网状空间结构。图9为配合物3在a方向上的堆积图。

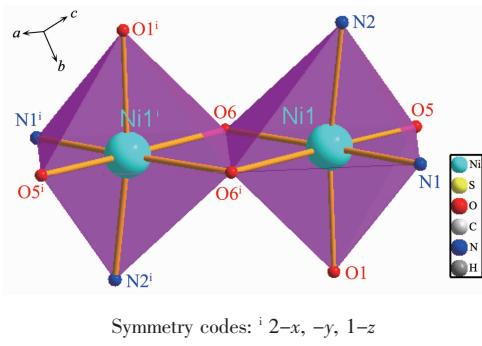


图8 配合物3的Ni(II)配位多面体图

Fig.8 Coordination polyhedron for Ni(II) of complex 3

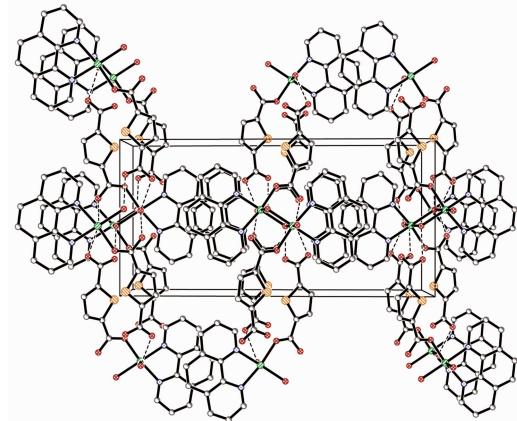


图9 配合物3的a方向的堆积图

Fig.9 Packing diagram of complex 3 viewed along a axis

## 2.2 配合物材料的荧光性质研究

图10~12分别为配合物1(激发波长为376 nm),2(激发波长为402 nm)和3(激发波长为440 nm)及相应配体的荧光发射光谱。由图10~12可知,配合物1、配合物2和配合物3最大发射峰分别位于λ<sub>Em</sub>=468、469和470 nm,与相应的配体相比,发射波长红移(配体吡啶-2,5-二羧酸、噻吩-2,5二羧酸、菲咯啉、4,4'-联吡啶的最大发射峰分别位于λ<sub>Em</sub>=321、385、362和327 nm)。配体形成配合物后,谱带形状、强度有所增强,发射波长红移。这是由于配体与金属离子形成配合物结构,刚性和共平面程度增强,增大了共轭体系,因而引起发射波长红移,有较多

的电子回到基态,引起荧光强度增强<sup>[23-24]</sup>。配合物2和3的最大发射峰波长非常相近,说明发光主要是基于主配体噻吩-2,5二羧酸本身的发光。

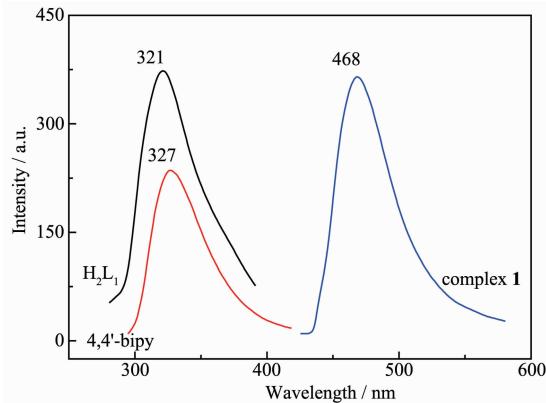


图10 配体H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>、4,4'-联吡啶和配合物1的发射光谱

Fig.10 Emission spectra of H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>, 4,4'-bipy and complex 1

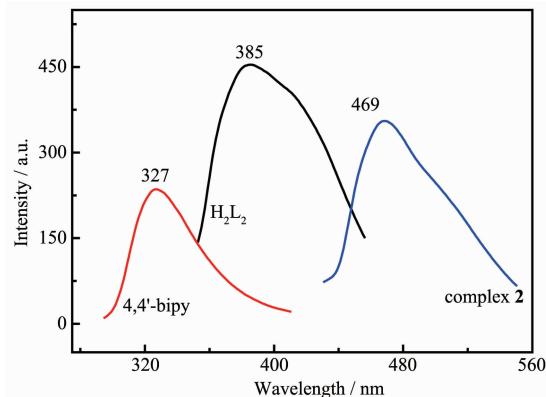


图11 配体H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>、4,4'-联吡啶和配合物2的发射光谱

Fig.11 Emission spectra of H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, 4,4'-bipy and complex 2

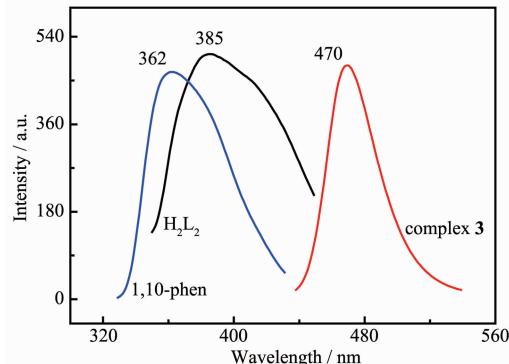


图12 配体H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>、菲咯啉和配合物3的发射光谱

Fig.12 Emission spectra for H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, 1,10-phen and complex 3

## 2.3 配合物的热稳定性研究

三种配合物以及相应的配体的TG/DTG曲线如图13~15所示。由图13可知,配合物1的热重曲

线表明,配合物**1**在室温至100℃时,失重率为26.25%,归属于配合物**1**晶体中的1个游离的4,4'-联吡啶和1个游离水分子的脱去,理论失重率为19.26%,实验测试失重率与理论计算失重率有一定

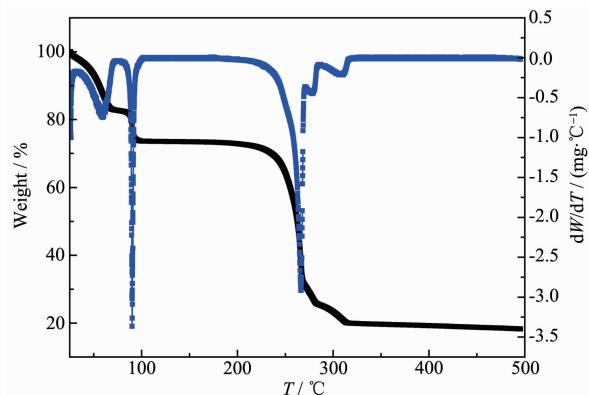


图13 配合物**1**的TG/DTG曲线

Fig.13 Thermal gravimetric analysis (TG/DTG) for complex **1**

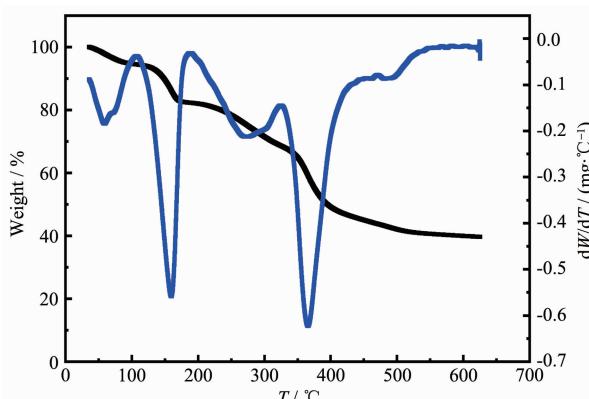


图14 配合物**2**的TG/DTG曲线

Fig.14 Thermal gravimetric analysis(TG/DTG) for complex **2**

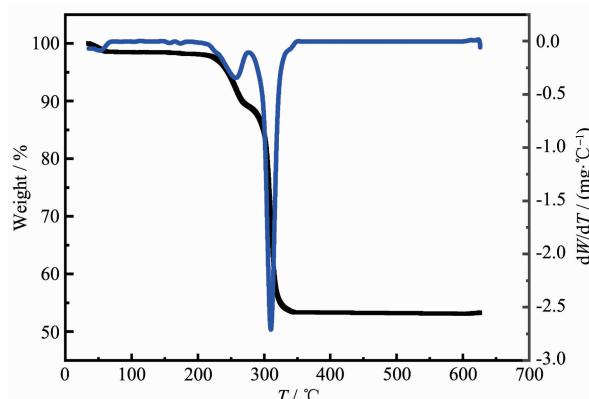


图15 配合物**3**的TG/DTG曲线

Fig.15 Thermal gravimetric analysis(TG/DTG) for complex **3**

的偏差,可能是样品中含有少量吸附水导致实验测试失重率偏高;在100~250℃范围内,TG曲线趋于平台,表明此时样品没有发生分解;随后TG曲线急速下降,表明样品的主体骨架开始分解;300℃后曲线不再下降,表明配合物**1**不再发生分解,最后的残余量为19.93%,剩余物可能为CoO(理论值:16.56%)。

由图14可知从室温到100℃区间,配合物**2**失重率为5.35%,归属于配合物**2**晶体吸附水的失去;随后配合物**2**的TG曲线逐渐下降,表明配合物**2**的骨架开始分解;550℃之后,TG曲线趋于平缓,不再下降,表明配合物**2**不再分解,残余率为39.61%,理论计算值为20.40%(CuO),残余率高于理论计算值,可能是由于配合物含碳量较高,产生积碳效应<sup>[25]</sup>。

由图15可知从室温到100℃区间,配合物**3**的失重率为1.53%,归属为配合物**3**吸附水的失去;在100~220℃区间,TG曲线出现平台,表明此时样品没有发生分解,随后TG曲线下降,表明配合物**3**骨架开始分解;350℃之后,曲线趋于平台,表明配合物**3**不再分解,残余率为53.24%,理论计算值为37.16%(Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),残余率高于理论计算值,可能是由于配合物含碳量较高,产生积碳效应<sup>[25]</sup>。

### 3 结 论

以2种主配体2,5-bipy、2,5-tdc和2种辅助配体1,10-phen、4,4'-bipy与金属盐反应,成功合成出3种金属配合物材料。配合物**1**和配合物**3**均为零维双核小分子结构,配合物**2**为二维层状结构。用荧光光谱(FL)分析了3个配合物材料的荧光性质,结果表明配体形成配合物材料后,发射波长红移,荧光强度增强。

### 参考文献:

- [1] Gao M, Zhang G, Tian M, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, *485*: 58-63
- [2] Xu X, Xu X Y, Mei H, et al. *Food Chem.*, **2019**, *276*: 419-426
- [3] Li Q L, Li H M, Xu S, et al. *Food Chem.*, **2019**, *176*: 50-56
- [4] Zhang Z H, Dong M F, Hao X H, et al. *Food Chem.*, **2019**, *276*: 140-146
- [5] Wang J Y, Zhang L H, Sun Y L, et al. *Fuel Process. Technol.*, **2018**, *177*: 81-88

- [6] Xuan D L, Ishida T, Taketoshi A, et al. *Appl. Catal. B*, **2019**, *241*:539-547
- [7] Li X H, Zhang J, Zhou F, et al. *Mol. Catal.*, **2018**, *452*:93-99
- [8] Nasrollahzadeh M, Issaabadi Z, Safari R. *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, *209*:136-144
- [9] Wang Y P, Li X Y, Li H H, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2016**, *70*:27-30
- [10] Fang M, Chen Z, Yin G W, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2016**, *70*:51-55
- [11] Jiang D Y, Sui W, Liu B, et al. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2016**, *35*(9):1445-1450
- [12] Hong D F, Wang S J, Zou Y, et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2018**, *664*(10):175-181
- [13] ZHENG Yun-Yun(郑云云), HUANG Rui-Min(黄锐敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2018**, *34*(4): 733-738
- [14] Gurudevaru C, Gopalakrishnan M, Swanthikumar K, et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **2018**, *32*:3998-4016
- [15] Pang X L, Li L, Yu X D, et al. *Dalton Trans.*, **2018**, *47*:11530-11538
- [16] Gharagozlu M, Naghibi S, Ataei M. *J. Chin. Chem. Soc.*, **2018**, *65*:1210-1217
- [17] Lu X X, Shi C, Zhu J, et al. *Food Hydrocolloids*, **2019**, *88*: 58-67
- [18] Palamarchuk M, Voit A, Papynov E, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2019**, *363*:233-241
- [19] QIAN Yan-Tao(钱岩涛), PENG Ye-Dong(彭烨栋), ZHANG Wen-Wei(章文伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2015**, *5*(31):857-864
- [20] LI Guo-Wu(李国武), XIONG Ming(熊明), SHI Ni-Cheng(施倪承), et al. *Earth Science Frontiers(地学前缘)*, **2003**, *10*(2): 492-493
- [21] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2015**, *C71*(1):3-8
- [22] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [23] QIU Dong-Fang(邱东方), GUO Ying-Cheng(郭应臣), FENG Yu-Quan(冯玉全), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2010**, *9*(26):1663-1668
- [24] HAN Xiao(韩晓). *Thesis for the Doctorate of Zhengzhou University(郑州大学博士论文)*. **2017**.
- [25] LIU Hong(刘鸿), DONG Yi-Ping(董义平), LIAO Ya-Si(廖亚四), et al. *Chemical Reagents(化学试剂)*, **2014**, *86*(10):897-900