

由醋酸根桥连构筑的零维六核镉(II)格子型配合物和一维锌(II)配位聚合物的合成、晶体结构及荧光性质

鲁圣楠 吴文士* 石凤湘 全志龙

(华侨大学材料科学与工程学院, 厦门 361021)

摘要: 采用普通溶液法合成了配合物 $[\text{Cd}_6(\text{Tppahz})_2(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 $[\text{Zn}_{1.5}(\text{Tppahz})_{0.5}(\text{Ac})_2]_n$ (**2**)($\text{Tppahz}=N,N'$ -二(吡啶-2'-甲缩)-2,6-吡啶二甲酰肼),并通过 X 射线单晶衍射分析、X 射线粉末衍射分析、红外光谱分析和热重分析等对配合物的结构进行了测定。结果分析表明:配合物 **1** 是格子型结构,三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, Cd(II) 离子与周围原子采用 N_2O_5 、 N_3O_4 两种不同的配位类型,形成扭曲的五角双锥构型;配位聚合物 **2** 是一维链状结构,单斜晶系, $C2/c$ 空间群, Zn(II) 离子与周围原子采用 N_3O_2 、 N_2O_3 两种不同的配位类型,形成畸变的四角锥配位构型。配位聚合物 **2** 通过 π - π 堆积作用形成了三维超分子结构。在室温下研究了 2 个配合物的荧光性质。荧光分析表明,配体 Tppahz 与 d^{10} 过渡金属离子配位后其荧光发生了红移。

关键词: 席夫碱; 格子型配合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.24*2; O614.24*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)05-0837-07

DOI:10.11862/CJIC.2019.098

Syntheses, Crystal Structures, and Fluorescence Properties of 0D Hexanuclear Cadmium(II) Grid Complex and 1D Zinc(II) Coordination Polymer Constructed by Acetate-Bridge

LU Sheng-Nan WU Wen-Shi* SHI Feng-Xiang QUAN Zhi-Long

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

Abstract: Two new metal-organic complexes, namely $[\text{Cd}_6(\text{Tppahz})_2(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Zn}_{1.5}(\text{Tppahz})_{0.5}(\text{Ac})_2]_n$ (**2**), have been constructed from organic ligand N,N' -bis(pyridine-2'-methyl)-2,6-pyridinedicarboxylic acid hydrazide and d^{10} transition metals. The structures of complexes **1** and **2** are determined and characterized by single-crystal X-ray analysis, XRD powder diffraction analysis, infrared spectroscopy, thermal stability analysis and fluorescence analysis method. The crystal structural analysis reveals that the complex **1** belongs to triclinic system, space group $P\bar{1}$ and the whole molecule presents grid structure, the surrounding coordination atoms around the Cd(II) ions adopt two different coordination types of N_2O_5 and N_3O_4 to form a twisted pentagonal bipyramidal configuration. The complex **2** is a one-dimensional chain structure, belongs to monoclinic system, and space group $C2/c$, the surrounding coordination atoms around the Zn(II) ions adopt two different coordination types of N_3O_2 and N_2O_3 to form a distorted octahedral coordination geometry. Complex **2** forms a three-dimensional supramolecular structure through π - π stacking. In addition, fluorescent properties of these complexes were investigated at room temperature. The fluorescence spectroscopic analysis demonstrated the red-shifted phenomenon of ligand Tppahz after coordinated with d^{10} transition metals. CCDC: 1867217, **1**; 1867218, **2**.

Keywords: Schiff base; grid complex; crystal structure; fluorescence property

收稿日期:2018-11-17。收修改稿日期:2019-03-03。

福建省工业引导性(重点)项目(No.2017H0018)和华侨大学研究生科研创新能力培养计划资助。

*通信联系人。E-mail:wsw@hqu.edu.cn

近几十年来,由于席夫碱(Schiff base)容易合成、结构多变且易于修饰,可形成一系列结构多样且性质相异的席夫碱配体,其中的 N 原子可以提供孤对电子与金属离子配位,从而构筑结构新颖的席夫碱配合物。席夫碱配体构筑的配合物在光学^[1]、磁学^[2-3]、电化学^[4]、催化^[5]、生物医药^[6]、荧光探针^[7-8]、抗腐蚀^[9]等各个领域都有着较为广泛的应用。此外,双席夫碱因其配位原子比较多,经过配位后具有一定的刚性平面,分子中往往含有更大的共轭体系,具有较强的光致发光性能,因此,双席夫碱在荧光性质方面具有可观的研究前景。

格子型配合物(grid complex)因其独特的结构特征,在许多领域具有潜在的应用前景,近几年来成为材料科学的研究热点之一。格子型配合物的配体提供了与金属离子结合的呈线性序列的结合位点,格子型结构金属阵列的分子结构显示了由有机配体相互垂直排列而形成的有序且规整的网络结构。目前,相当多的正方形 $[n \times n]$ 和长方形 $[n \times m]$ 的格子型配合物($n, m \leq 5$)已经被报道,但其研究主要围绕在磁性和催化性质^[10-12]等方面,具有荧光性质的格子型配合物并不多见^[13],目前已被合成出来具有荧光性能的配合物其配位的金属多集中在 d^{10} 组态^[14]的 Cd(II)、Zn(II)等过渡金属上,但未发现 Cd(II)的格子型配合物。基于以上分析,我们把羧基进行酰肼化与醛缩合,合成了吡啶基酰胺类双希夫碱^[15]配体,每个配体都具有 3 个基本在同一直线上的配位点,包含 3 个吡啶环,且共面性良好,符合格子型配合物对配体的要求。然后把该配体与 Cd(II)自组装,合成了一种具有荧光性能的格子型配合物;与 Zn(II)自组装,合成了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,并讨论了其荧光性质。

1 实验部分

1.1 材料和方法

主要原料药品吡啶-2,6-二甲酸、水合肼(80%)、吡啶-2-甲醛、醋酸镉和醋酸锌购自北京百灵威公司,其他试剂均为分析纯,所有使用的试剂均未做进一步提纯。使用德国 Elmentar Vario EL 元素分析仪对碳、氢、氮元素进行元素分析。X 射线粉末衍射数据在日本理学公司微型 X 射线衍射仪 MiniFlex600 上完成收集,工作条件:辐射源为

Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),工作电压 40 kV,工作电流 15 mA,扫描角度(2θ)范围 $5^\circ\sim 50^\circ$,扫描速度 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。在傅立叶变换红外光谱仪 NICOLET iS50 上进行红外测试,使用 KBr 压片,波段范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。使用日本岛津公司 DTG-60H 热重分析仪,在氩气氛围下从 $25\ ^\circ\text{C}$ 开始以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 。2 个配合物的单晶数据在波兰安捷伦公司 Agilent GeminiE 单晶衍射仪进行收集。使用英国爱丁堡公司 Edinburgh FS5 荧光光度计完成配合物的固态荧光光谱分析。

1.2 有机配体 Tppahz 的合成

参照文献^[16]合成了配体 N,N' -二(吡啶-2'-甲缩)-2,6-吡啶二甲酰肼(Tppahz)(图 1),产率为 68%。元素分析按 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_2$ 计算值(%):C,61.13;H,4.02;N,26.27。实验值(%):C,61.57;H,4.82;N,26.18。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 7.5 (s, 1H), 7.8 (s, 1H), 8.2 (s, 1H), 8.6 (s, 1H), 8.7 (s, 1H), 8.3 (s, 1H), 8.4 (s, 1H), 12.5 (s, 1H)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 455 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 3 282, 3 172 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 1 675 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1 540 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1 088 $\nu(\text{py})$ ^[15]。

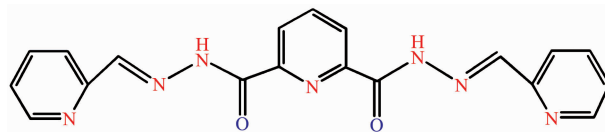


图 1 配体 Tppahz 的结构图

Fig.1 Structure of ligand Tppahz

1.3 配合物 1 的合成

称量 Tppahz(0.01 mmol, 3.73 mg)和醋酸镉(0.03 mmol, 6.92 mg)分别溶于 10 mL 甲醇溶液中,将混合物搅拌 30 min 后过滤,然后用 DMF 溶解,经自然挥发约 1 周得到浅黄色块状晶体,以 Tppahz 计算的产率为 68%。元素分析按 $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{N}_{14}\text{O}_{30}\text{Cd}_6$ 计算值(%):C,31.31;H,3.38;N,9.47。实验值(%):C,31.52;H,4.01;N,9.55。IR(KBr, cm^{-1}): 3 431 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 1 567 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1 414, 1 373 $\nu(\text{C}-\text{O}^-)$, 1 087 $\nu(\text{py})$ 。

1.4 配位聚合物 2 的合成

称量 Tppahz(0.01 mmol, 3.73 mg)和醋酸锌(0.03 mmol, 6.59 mg)分别溶于 10 mL 甲醇溶液中,混合后搅拌 30 min,过滤,用 DMF 溶解,自然挥发 2 周左右得到浅黄色柱状晶体,以 Tppahz 计算产率为 65%。元素分析按 $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_{10}\text{Zn}_3$ 计算值(%):C,40.32;H,3.11;N,12.19。实验值(%):C,40.78;H,3.53;N,12.73。IR (KBr, cm^{-1}): 3 412 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 1 567 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1 413, 1 371 $\nu(\text{C}-\text{O}^-)$, 1 087 $\nu(\text{py})$ 。

1.5 单晶 X 射线衍射实验

选择尺寸为 0.26 mm×0.22 mm×0.20 mm 的配合物晶体 **1** 和 0.24 mm×0.22 mm×0.20 mm 的配合物晶体 **2** 在 Agilent GeminiE 单晶衍射仪进行测试,以石墨单色器单色化的 $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$ 的 Mo $K\alpha$ 为辐射光源。在 291(2) K 条件下以 φ - ω 方式收集衍射数据,数据通过经验吸收校正。选取 $I>2\sigma(I)$ 的可

观察点用于结构解析,晶体结构先采用 SHELXTL-2008 程序^[17]由直接法解出,然后用 SHELXTL-2018 程序^[18]基于 F^2 对全部非氢原子的坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法精修至收敛,所有氢原子通过理论加氢确定。配合物的晶体数据和结构的精修数据列于表 1,而部分键长键角列于表 2。

CCDC:1867217, **1**; 1867218, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体数据及其精修参数

Table 1 Crystal data and refinement parameters of complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	C ₅₄ H ₇₀ N ₁₄ O ₃₀ Cd ₆	C ₂₇ H ₂₅ N ₇ O ₁₀ Zn ₃
Formula weight	2 069.64	803.65
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$C2/c$
a / nm	1.101 90(2)	1.503 93(11)
b / nm	1.189 12(15)	1.508 30(2)
c / nm	1.756 64(18)	1.594 26(12)
$\alpha / (^\circ)$	83.354(9)	
$\beta / (^\circ)$	73.844(12)	90.656(3)
$\gamma / (^\circ)$	64.891(14)	
V / nm^3	2.001 9(5)	3.616 1(7)
Z	1	4
$F(000)$	1 020	1 624
$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.648	2.032
Goodness-of-fit on F^2	1.024	1.021
Reflection collected, unique	17 458, 8 586 ($R_{\text{int}}=0.027\ 3$)	13 623, 3 560 ($R_{\text{int}}=0.097\ 8$)
Final R indices $[I>2\sigma(I)]^{\text{a, b}}$	$R_1=0.044\ 6$, $wR_2=0.095\ 8$	$R_1=0.034\ 2$, $wR_2=0.077\ 8$
R indices (all data) ^{a, b}	$R_1=0.077\ 7$, $wR_2=0.108$	$R_1=0.038\ 3$, $wR_2=0.078\ 4$
θ range for data collection / $(^\circ)$	2.247~26.996	1.912~25.999
Max. and min. transmission	0.734 and 0.674	0.641 and 0.687
$(\Delta\rho)_{\text{max}} (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	1 184, -773	478, -774

$$^{\text{a}} R = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; ^{\text{b}} wR = \left[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \right]^{1/2}$$

表 2 配合物 **1** 和 **2** 的部分键长(nm)和键角($^\circ$)

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

1					
Cd2-O6	0.229 0(4)	Cd2-N4	0.232 2(4)	Cd2-N3	0.236 0(3)
Cd2-O8 ⁱ	0.237 7(3)	Cd2-N5	0.238 5(4)	Cd2-O7 ⁱ	0.245 0(17)
Cd2-O5	0.264 3(4)	Cd3-O9	0.226 6(3)	Cd3-O7	0.231 9(3)
Cd3-N6	0.232 9(4)	Cd3-O3W	0.233 3(3)	Cd3-N7	0.239 3(4)
Cd3-O2	0.248 4(3)	Cd3-O9	0.262 2(3)	N5-N6	0.137 9(4)
Cd3-O7-Cd2 ⁱ	134.21(14)	O7-Cd3-O3W	173.97(10)	N4-Cd2-O8 ⁱ	163.08(13)
N4-Cd2-O7 ⁱ	109.47(13)	Cd3-N6-N5	120.50(3)	N6-N5-Cd2	124.70(3)
O7-Cd3-N6	90.65(13)				

续表 2

2					
Zn1-N4 ⁱⁱⁱ	0.217 20(2)	Zn1-O3 ^v	0.201 93(19)	Zn1-N4 ^{iv}	0.217 20(2)
Zn1-N3 ⁱⁱⁱ	0.215 60(3)	Zn1-O3	0.201 93(19)	Zn2-O1	0.216 40(2)
Zn2-N5	0.207 60(2)	Zn2-O2	0.194 68(16)	Zn2-N6	0.215 70(2)
Zn2-O4	0.198 10(2)				
N3 ⁱⁱⁱ -Zn1-N4 ⁱⁱⁱ	75.75(7)	O3 ^v -Zn1-N4 ⁱⁱⁱ	96.72(9)	O3 ^v -Zn1-N4 ^{iv}	103.15(8)
N3 ⁱⁱⁱ -Zn1-N4 ^{iv}	75.75(7)	O3-Zn1-N4 ^{iv}	96.72(9)	O3-Zn1-O3 ^v	91.13(11)
O3-Zn1-N4 ⁱⁱⁱ	103.15(8)	O3-Zn1-N3 ⁱⁱⁱ	134.43(6)	N5-Zn2-N6	74.81(8)
O2-Zn2-N6	93.71(8)	O2-Zn2-O1	93.94(8)	N5-Zn2-O1	74.61(8)
O4-Zn2-O1	98.71(9)	O4-Zn2-O2	112.60(8)	O4-Zn2-N6	108.49(9)
O4-Zn2-N5	119.09(9)				

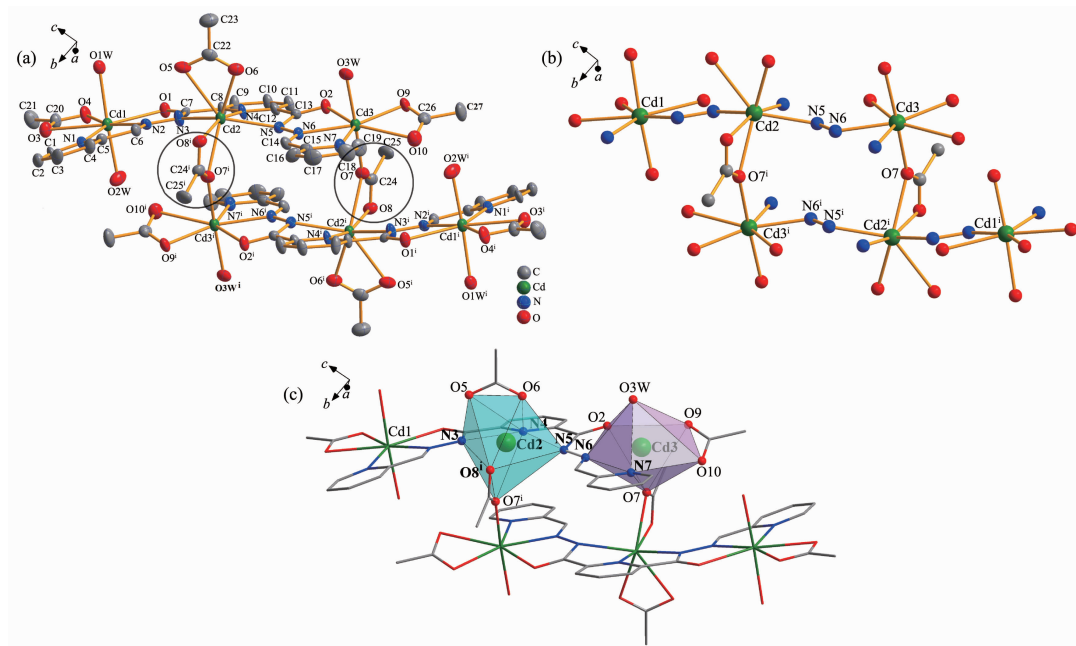
Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y+1, -z+1$ for **1**; ⁱ $-x+1, -y+1, -z+2$; ⁱⁱ $-x+2, y, -z+5/2$; ⁱⁱⁱ $-x+2, -y+1, -z+2$; ^{iv} $x, -y+1, z-1/2$; ^v $-x+2, y, -z+3/2$ for **2**.

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的晶体结构

配合物 **1** 属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 其晶体结构如图 2a 所示, 包含 2 个去氢的配体和 6 个镉离子, 配体通过与醋酸根离子桥连形成格子型配合物。格子型配合物的核心结构如图 2b 所示, 每个配体结合 2 个具有反式构象的 Cd(II) 离子, 形成具有 μ -N-N 桥接的矩形的长边, 醋酸根离子桥连 2 个配体上的 Cd(II) 离子, 形成 μ -O 桥接的矩形的短边。Cd2、Cd3 周围

的键长(Cd-N 和 Cd-O 的平均距离分别为 0.236, 0.236 nm 和 0.244, 0.240 nm) 均属正常的 Cd-N、Cd-O 配位键长范围^[19], N5-N6 键长为 0.138(4) nm, 说明格子型配合物非正方形。长边 Cd2-Cd3 的距离为 0.553 nm, 短边 Cd2-Cd3ⁱ 的距离为 0.439 nm, Cd2ⁱ-Cd3ⁱ-Cd2 的键角为 87.686(4)°, Cd3ⁱ-Cd2ⁱ-Cd3 的键角为 92.314(5)°, 可见自组装形成有一定畸变的矩形, $\angle$ Cd3-O7-Cd2ⁱ 为 134.21(14)°。Cd1、Cd1ⁱ 沿着矩形的 2 个长边伸展出去, 形成“风车”状结构, Cd1、Cd1ⁱ 位于“风车”臂上。



Hydrogen atoms are omitted for clarity; Ellipsoid probability level: 30%; Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y+1, -z+1$

图 2 配合物 **1** 的结构图: (a) 分子结构图; (b) 六核核心结构图; (c) 多面体图

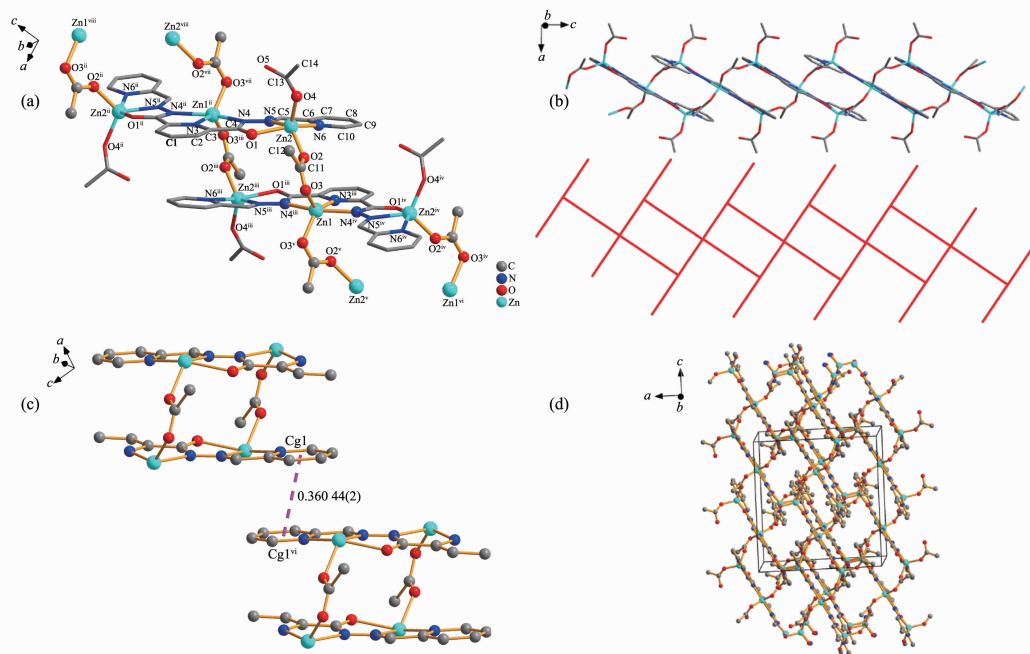
Fig.2 Structure of complex **1**: (a) Molecular structure; (b) Structural representation of the hexanuclear core; (c) Polyhedral graphs

核心结构中每一个 Cd(II)离子与周围原子配位形成扭曲的五角双锥构型(图 2c),分别位于矩形的 4 个顶点。4 个 Cd(II)离子采用 2 种不同的配位类型, Cd3, Cd3ⁱ 构型相同,采用 N₂O₃ 构型,以 Cd3 为例,其中, O2、N6、N7 分别来自于配体中的烯醇式氧原子、偶氮原子和吡啶氮原子, O7 来自于单齿桥连的醋酸根离子, O9、O10 来自于双齿螯合的醋酸根离子, O3W 由配位水分子提供,这 7 个配位原子在 Cd3 离子周围形成变形的五角双锥, O2、O9、O10、N7、N6 形成五角双锥的赤道平面, O3W 和 O7 分别位于五角双锥的顶点位置, $\angle O7-Cd3-O3W=173.97(10)^\circ$, 近乎直线。Cd2 与 Cd2ⁱ 构型相同,采用 N₃O₄ 构型,以 Cd2 为例,其中, N3、N4、N5 分别来自于配体的吡啶氮原子、2 个偶氮原子, O5、O6 来自于双齿螯合的醋酸根离子, O7ⁱ、O8ⁱ 来自于同一个醋酸根离子(O7ⁱ 桥连 2 个相邻的 Cd(II)离子, O8ⁱ 单齿配位),这 7 个配位原子在 Cd2 离子周围形成变形的五角双锥形, O5、O6、N5、O7ⁱ、N3 形成五角双锥的赤道平面, O8ⁱ 和 N4 分别位于五角双锥的顶点位置, $\angle N4-Cd2-O8^i=163.08(13)^\circ$ 。

2.2 配合物 2 的晶体结构

配合物 2 属单斜晶系,空间群 $C2/c$, 是一个一维链状结构分子,其最小不对称单元(图 3a)由 1.5 个

Zn(II)离子、0.5 个配体通过与 1 个双齿桥连的醋酸根离子、1 个单齿螯合的醋酸根离子自组装组成。2 个 Zn(II)离子采用 2 种不同的配位类型, Zn1 离子采用 N₃O₂ 构型, Zn1 离子和 2 个双齿桥连的醋酸根离子(O3、O3^v 桥连相邻 2 个锌离子)、配体的 2 个偶氮原子和 1 个吡啶氮原子(N4ⁱⁱⁱ、N4^{iv}、N3ⁱⁱⁱ)配位,形成一个变形的四角锥几何配位结构。其中, N4ⁱⁱⁱ、N3ⁱⁱⁱ、N4^{iv}、O3^v 形成四角锥的赤道平面, $\angle N3^{iii}-Zn1-N4^{iii}=75.75(7)^\circ$, $\angle O3^v-Zn1-N4^{iii}=96.73(9)^\circ$, $\angle O3^v-Zn1-N4^{iv}=103.15(8)^\circ$, $\angle N3^{iii}-Zn1-N4^{iv}=75.75(7)^\circ$, 4 个角总和为 351.38° , 接近 360° , O3 为四角锥的顶点位置。Zn2 离子采用 N₂O₃ 构型, Zn2 离子和 1 个双齿桥连的醋酸根离子(O2 桥连相邻 2 个锌离子)、1 个单齿螯合的醋酸根离子(O4 与 Zn2 配位)、配体的 1 个烯醇式氧原子、1 个吡啶氮原子和 1 个偶氮原子(O1、N6、N5)配位,形成一个四角锥几何配位结构。其中, O1、O2、N5、N6 形成四角锥的赤道平面, $\angle N(5)-Zn(2)-O(1)=74.61(8)^\circ$, $\angle N(5)-Zn(2)-N(6)=74.81(8)^\circ$, $\angle O(2)-Zn(2)-N(6)=93.71(8)^\circ$, $\angle O(2)-Zn(2)-O(1)=93.94(8)^\circ$, 4 个角总和为 337.07° , 接近 360° , O4 为四角锥的顶点位置。Zn-N 键键长在 0.207~0.217 nm 之间(表 2), Zn-O 键键长在 0.195~0.216 nm 之间,均和文献报道一致^[20]。



Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y+1, -z+2$; ⁱⁱ $-x+2, y, -z+5/2$; ⁱⁱⁱ $-x+2, -y+1, -z+2$; ^{iv} $x, -y+1, z-1/2$; ^v $-x+2, y, -z+3/2$; ^{vi} $-x+2, -y+1, -z+1$; ^{vii} $x, -y+1, z+1/2$; ^{viii} $x, y, z+1$

图 3 配合物 2 的结构图: (a) 部分分子结构图; (b) 一维链结构图; (c) π - π 堆积图; (d) 三维分子结构图

Fig.3 Structure of complex 2: (a) Part of the molecular structure; (b) 1D chain structure; (c) π - π stacking; (d) 3D structure

如图 3b 所示,1 个配体与 3 个金属配位,形成配位化合物后,配体分子几乎在同一平面上,与相邻配体形成平面的二面角为 0.930° ,桥连配体的醋酸根离子组成的平面与相邻平面的二面角为 2.635° ,4 个平面两两近乎平行,桥连配体的醋酸根离子组成的平面与配体平面的夹角为 72.507° 。由此看来,一维链的中心重复结构为平行四边形,双齿桥连的醋酸根离子与相邻的锌离子配位,将配合物分子拓展为一维链“麦穗”状结构。

相邻 2 条一维分子链上,配体的吡啶环部分重叠(图 3c): π 平面(C6,C7,C8,C9,C10,N6,质心 Cg1(0.826 77,0.275 55,0.917 46))与相邻 π 平面(C6^{vi},C7^{vi},C8^{vi},C9^{vi},C10^{vi},N6^{vi},Symmetry codes:^{vi}1.5-x,0.5-y,2-z;Cg1^{vi}(0.673 23,0.224 45,1.082 54))的二面角为 $0.343(210)^\circ$,2 个 π 平面近似平行,质心间的距离为 0.360 44 nm,说明分子间存在 π - π 堆积^[21]。正是因为这一特殊的空间排布,将相邻的一维分子链连接起来,把配合物拓展为 3D 网络超分子结构(图 3d)。

2.3 配合物热稳定性分析及其固体粉末衍射分析

从 TG 曲线可以看出(图 4a),配合物 **1** 是分步分解的:第一阶段在 168°C 之前,失重约 9.31%,这说明了配合物 **1** 大约失去了 5 个结晶水和 6 个配位水(理论值为 9.56%);第二阶段从 301°C 开始失重,到 487°C 左右趋于稳定,曲线趋近于平坦,残重为 36.80%,与剩余产物 CdO 的含量几乎一致(理论值为 37.23%),当温度高于 480°C 时,重量基本不再变化,趋于稳定,此时重量共损失了 63.20%。配合物 **2** 的 TG 曲线如图 4b 所示,从 274°C 开始失重,TG 曲线迅速下降,失重明显,这是由于一维链骨架坍塌和分解,一直到 499°C TG 曲线趋于平稳,样品基本完全分解,残重为 29.52%,与剩余产物 ZnO 的含量几乎一致(理论值为 30.39%)。

在室温条件下,对配合物 **1** 和 **2** 进行了 X 射线粉末衍射表征,如图 5 所示,配合物 **1** 单晶模拟图与实验测定图高度相近(图 5a),表明该配合物晶相纯度较高。配合物 **2** 的模拟峰和实验测定的峰基本吻合,但是峰强度存在一定的差异(图 5b),表明配合物

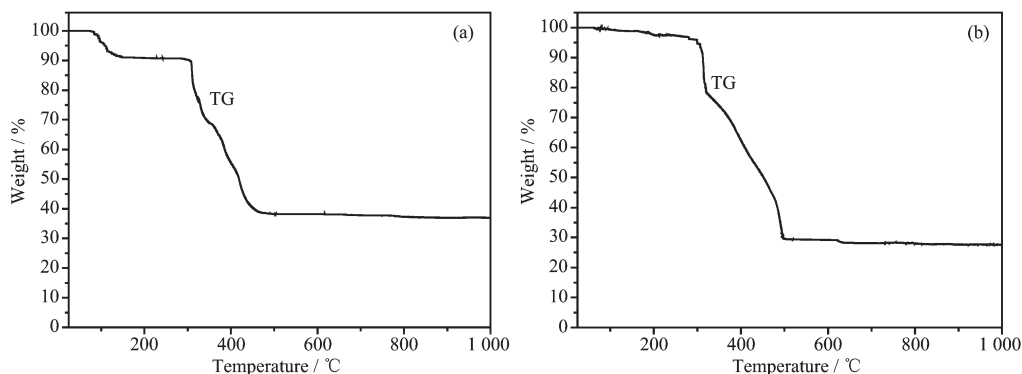


图 4 配合物 **1** (a) 和 **2** (b) 的热重分析图

Fig.4 TG curves of the complexes **1** (a) and **2** (b)

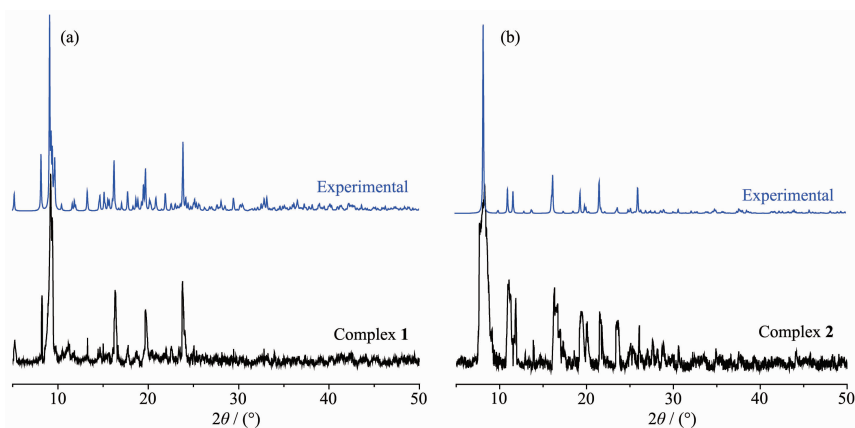


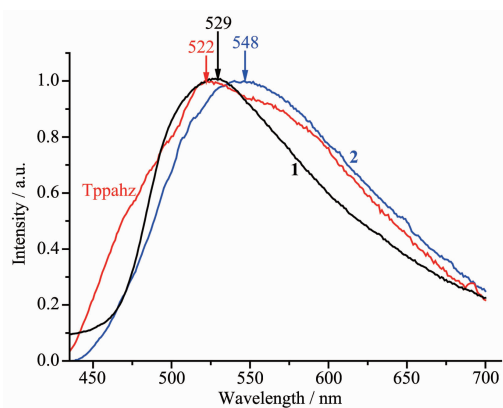
图 5 配合物 **1** 和 **2** 的 PXRD 图

Fig.5 PXRD patterns of complexes **1** and **2**

更接近粉末。

2.4 荧光光谱分析

Cd(II)离子和 Zn(II)是第二副族金属, d 轨道全充满, 此类金属配合物发光类型属于金属离子微扰的配体发光,在这种类型的发光中一般 $L \rightarrow L^*$ 跃迁较强。在室温下,对 Tppahz、配合物 **1**、配聚物 **2** 这3种固体进行荧光光谱分析。从图6分析可知,在固态状态下用波长为 375 nm 的光作为激发光,配体 Tppahz 具有荧光,最大发射波长为 522 nm。以 410 nm 波长的光激发,配合物 **1** 在 529 nm 处出现了荧光发射峰,发生了 7 nm 的红移,这主要是由于形成配合物后,配体内部的电子跃迁造成^[20]。用 418 nm 的光作为激发光,配位聚合物 **2** 在 548 nm 处出现了较强的荧光发射峰,与配体相比,发生了 26 nm 的红移。这主要是由于形成一维链状结构后固定了配体,令其刚性增强,分子的旋转受限。另一方面扩大了共轭体系,电子离域效应增大,减少了配体内部电荷转移带来的能量损失,使得配位聚合物 **2** 的吸收峰向低波数移动^[22]。



Tppahz: λ_{ex} =375 nm; complex **1**: λ_{ex} =410 nm; complex **2**: λ_{ex} =418 nm

图6 配体 Tppahz 与配合物 **1** 和 **2** 归一化的荧光发射光谱

Fig.6 Normalized fluorescence emission spectra of Tppahz and complexes **1** and **2**

3 结论

通过普通溶液法合成了配合物 $[Cd_6(Tppahz)_2(Ac)_2(H_2O)_6] \cdot 5H_2O$ (**1**)和配位聚合物 $\{[Zn_{1.5}(Tppahz)_{0.5}](Ac)_2\}_n$ (**2**), 并且通过 X 射线单晶衍射、X 射线粉末衍射分析、红外光谱分析和热重分析确定了 2 个配合物的晶体结构。这 2 个配合物分别是零维六核镉(II)格子型配合物和一维锌(II)配位聚合物, 荧光测试表明这两种配合物都具有很好的荧光性质, 将成为一种潜在的荧光材料。

参考文献:

- [1] Song X X, Yu H B, Yan X J, et al. *Dalton Trans.*, **2018**,**47** (17):6146-6155
- [2] Zhang H L, Wu X Y, Liao J Z, et al. *Dalton Trans.*, **2018**,**47** (6):1796-1800
- [3] She S, Gao C, Chen K, et al. *Inorg. Chem.*, **2018**,**57**(3):963-969
- [4] Adam M S S, EI-Lateef H M A, Soliman K A. *J. Mol. Liq.*, **2018**,**250**:307-322
- [5] Tang L H, Wu F, Lin H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2018**,**477**: 212-218
- [6] Dhanakodi P, Jayandran M, Balasubramanian V. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2018**,**29**(9):7526-7530
- [7] Kumar M, Kumar A, Singh M K, et al. *Sens. Actuators B*, **2017**,**241**:1218-1223
- [8] Peng H P, Shen K S, Mao S S, et al. *J. Fluoresc.*, **2017**,**27** (5):1191-1200
- [9] ZHANG Zhe(张哲), RUAN Le(阮乐), LI Xiu-Ying(李秀莹), et al. *Surface Technology*(表面技术), **2017**,**46**(1):193-199
- [10] Hossain S M, Lakma A, Pradhan R N, et al. *Dalton Trans.*, **2017**,**46**:12612-12618
- [11] Shiga T, Newton G N, Oshio H. *Dalton Trans.*, **2018**,**47**:7384-7394
- [12] Dhers S, Mondal A, Aguila D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, **140**(26):8218-8227
- [13] WANG Juan-Juan(王娟娟), ZHANG Li(张丽), XU Guan-Cheng(许贯诚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(12):2609-2614
- [14] Han Z X, Wang J J, Hu H M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2008**, **891**:364-369
- [15] Li C H, Guo J B, Wu W S. *Z. Kristallogr.: New Cryst. Struct.*, **2014**,**229**:245-246
- [16] Huang Y M, Wu W S, Wang X Y. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2012**,**E68**:m783
- [17] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**,**A64**:112-122
- [18] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2015**,**C71**:3-8
- [19] Lin H Y, Cui Z W, Wang X, et al. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2018**,**28**:1810-1820
- [20] SHI Feng-Xiang(石凤湘), WU Wen-Shi(吴文士), HUANG Miao-Ling(黄妙龄). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(8):1327-1336
- [21] Janiak C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**:3885-3896
- [22] HUANG Miao-Ling(黄妙龄), WU Wen-Shi(吴文士), CHEN Wan-Zhen(陈婉贞). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(1):66-72