# 基于3,4-乙撑二氧基噻吩环配体的铜/锌配合物的 合成、晶体结构及性质

韦文厂1 刘 峥\*.1 魏润芝1 唐 群\*.1 梁楚欣1 张淑芬2 (1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) (2大连理工大学精细化工重点实验室,大连 116024)

**摘要:**利用3,4-乙撑二氧基噻吩-2,5-二羧酸(H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>)为主配体,2,2'-联吡啶(L<sub>2</sub>)、4,4'-联吡啶(L<sub>3</sub>)为辅配体,分别与二水合氯化铜、 氯化锌通过溶剂热反应得到配合物{[Cu<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DMF)]·3H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>(1)(DMF=N,N-二甲基甲酰胺)和配合物{[Zn(L<sub>1</sub>)(L<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]· H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>(2)。通过X射线单晶衍射法、红外光谱、元素分析、紫外光谱、荧光光谱、热重分析等测试手段对其结构进行了表征与性 质研究。单晶结构分析表明:配合物1是由L<sub>1</sub><sup>2-</sup>桥联Cu<sup>2+</sup>形成的二维层状结构,并进一步通过氢键作用形成三维网络结构。配 合物2是由L<sub>1</sub><sup>2-</sup>连接Zn<sup>2+</sup>形成一维链,并进一步桥联4,4'-联吡啶形成为一维带状结构,通过配位水分子与配体氧原子的氢键作 用及带与带之间的π-π堆积形成三维结构。荧光分析和热重分析结果分别表明配合物1和2均有良好的荧光性能和热稳定 性。配合物1和2的最大发射波长分别为364和365 nm。

关键词:配合物;3,4-乙撑二氧基噻吩-2,5-二羧酸;晶体结构;荧光性质;热稳定性
 中图分类号:0614.121;0614.24\*1
 文献标识码:A
 文章编号:1001-4861(2020)10-1891-08
 DOI:10.11862/CJIC.2020.217

# Syntheses, Crystal Structure and Properties of Cu/Zn Complexes Based on 3,4-Ethylenedioxythiophene Ring Ligand

 WEI Wen-Chang<sup>1</sup> LIU Zheng<sup>\*,1</sup> WEI Run-Zhi<sup>1</sup> TANG Qun<sup>\*,1</sup> LIANG Chu-Xin<sup>1</sup> ZHANG Shu-Fen<sup>2</sup> (<sup>1</sup>College of Chemical and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, Guilin, Guangxi 541004, China) (<sup>2</sup>Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

**Abstract:** Two transition metal coordination polymer materials  $\{[Cu_2(L_1)_2(L_2)(H_2O)_2(DMF)] \cdot 3H_2O\}_n$  (1) (DMF=N, N-dimethylformamide) and  $\{[Zn(L_1)(L_3)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$  (2), were successfully synthesized by solvothermal method with 3, 4-ethylenedioxythiophene-2,5-dicarboxylic acid  $(H_2L_1)$ , 2,2'-bipyidine  $(L_2)$ , and 4,4'-bipyidine  $(L_3)$ . The complexes were characterized by X-ray single crystal diffraction, infrared spectroscopy (IR), UV spectrum, fluorescence spectroscopy (FL) and thermogravimetric analysis (TG/DTG). The single crystal structure analysis shows that complex 1 is a two-dimensional (2D) layered structure formed by  $L_1^{2-}$  ligands bridging  $Cu^{2+}$  ions, and a three-dimensional (3D) network structure is further formed by hydrogen bonding interaction of  $L_2$  ligands. Complex 2 forms one-dimensional (1D) chain by  $L_1^{2-}$  ligands connecting  $Zn^{2+}$  ions, and further bridging  $L_3$  ligand to form 1D band structure, which is stacked to from 3D structure by the hydrogen-bonding and  $\pi - \pi$  stacking interaction between coordination water molecules and ligand oxygen atom. The FL and TG/DTG results indicate that complexes 1 and 2 have good thermal stability and fluorescence properties. The maximum emission peaks of complexes 1 and 2 are 364 and 365 nm, respectively. CCDC:1946117, 1; 1946113, 2.

Keywords: complex; 3,4-ethylenedioxythiophene-2,5-dicarboxylic acid; crystal structure; fluorescence; thermal stability

收稿日期:2020-04-01。收修改稿日期:2020-08-17。

广西自然科学基金(No.2016GXNSFAA380109)、国家自然科学基金(No.21501033)、桂林理工大学广西有色金属隐伏矿床勘查及材料开发协同创新中心基金(No.GXYSXTZX2017-II-3)和"广西特聘专家"专项经费(No.2401007012)资助项目。

<sup>\*</sup>通信联系人。E-mail:lisa4.6@163.com,tangq@glut.edu.cn

### 0 引 言

配位聚合物是一种新型的多功能材料,因其在 光、电、磁、吸附、催化等领域展现出极佳的性能,吸 引了越来越多的科研工作者去深入研究其结构与 性能的相关性<sup>[1-3]</sup>。通过改变金属离子、配体及合成 条件等途径,并运用晶体工程学原理对配合物组 成、结构和功能进行剪裁和调控,可使其具有最优 的性能及用途<sup>[4-6]</sup>。

利用含有羧基的配体合成配位聚合物较为常 见。除了结构稳定外,由于含羧基配体具有多种配 位模式和桥联模式,配合物易获得拓扑结构的多样 性及优异的性能。在构筑配合物时还可再引入含 噻吩基团、吡啶基团以及其他含氮或含氧基团的配 体,以增加活性位点,形成更多的配位模式,使孔道 多样化,提高其发光性能<sup>[7-9]</sup>。噻吩环中含有S原子, 当位于高电子共轭体系时,S原子中孤立电子能被 传递,因此可实现有效的电子转移,进一步影响光 学性能<sup>10]</sup>。2015年白俊峰课题组设计、合成了有机 配体3,4-二甲基-[2,3-b]并二噻吩基-2,6-二羧酸,并 利用该配体与稀土金属合成了含有三角形孔道的 配合物<sup>[11]</sup>,通过研究发现配合物比配体具有更好的 荧光性能。最近,我们课题组利用含噻吩官能团的 噻吩-2,5-二羧酸与硝酸铜配位得到具有良好荧光 性能的铜基配合物<sup>[12]</sup>。

近年来,越来越多结构新颖、功能强大的配位 聚合物被合成出来,其合成方法也成为当今的一个 研究热点。配位聚合物的合成方法有电化学法<sup>[13]</sup>、 微波法<sup>[14]</sup>、机械合成法<sup>[15]</sup>、超声辅助合成法<sup>[16]</sup>、离子 热法<sup>[17]</sup>、喷雾干燥法<sup>[18]</sup>、流动化学合成法<sup>[19]</sup>以及溶剂 热法<sup>[20]</sup>等。其中,溶剂热法是一种传统合成方法,它 是通过将水溶剂或有机溶剂置于反应釜中,利用外 部加热的方式,使密闭的反应釜内产生高温高压的 条件,从而促使反应物发生均相或非均相反应。溶 剂热法可有效地降低溶剂的粘度,使配合物更容易 地从多相体系中析出,缩短配合物形成时间。

我们选用3,4-乙撑二氧基噻吩-2,5-二羧酸 (H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>)为主配体,2,2'-联吡啶(L<sub>2</sub>)和4,4'-联吡啶(L<sub>3</sub>) 为辅助配体,与过渡金属离子通过溶剂热法合成得 到了一个铜配合物{ $[Cu_2(L_1)_2(L_2)(H_2O)_2(DMF)]$ ·3H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (1) (DMF=N, N-二甲基甲酰胺)和一个锌配合物 { $[Zn(L_1)(L_3)(H_2O)_2]$ ·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (2);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 时对其热稳定性及荧光性能进行了研究。

## 1 实验部分

报

#### 1.1 试剂与仪器

DMF、氯化锌、二水合氯化铜、三乙胺、H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、 L<sub>3</sub>等均为分析纯试剂,购于上海麦克林试剂有限公 司,使用时未经纯化。

采用 Agilent Technologies G8910A 单晶衍射仪 测定晶体结构。Perkin-Elmer 240Q元素分析仪用于 测定元素含量(C、N、H)。用 Shimadzu FTIR-8400型 傅里叶红外光谱仪(采用 KBr 压片)测定配合物的红 外光谱, UV-5500PC 型双光束紫外-可见分光光度 计用于测定配合物的紫外-可见光谱。EDXRF 型荧 光光谱仪用于测定配合物的荧光光谱。利用 SDT-Q600型同步 TG/DTG 分析仪进行热重分析。

### 1.2 配合物的合成

配合物1:将配体H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>(0.0345g,0.15 mmol)和L<sub>2</sub> (0.0234g,0.15 mmol)溶于DMF(5 mL)中,室温下进 行磁力搅拌,缓慢滴加二水合氯化铜(0.0427g,0.25 mmol)的水溶液(5 mL),搅拌30 min后,移入带有聚 四氟乙烯内衬的反应釜中。在85℃下加热4d,然 后每1h降温5℃,直至降至室温,最终得到0.0302 g蓝色片状晶体。产率为70.7%(基于二水合氯化铜 计算)。元素分析理论值按C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>计算 (%):C,43.15;N,6.30;H,3.82。实测值(%):C,43.37; N,6.19;H,3.65。

配合物2的合成方法与配合物1类似,利用氯 化锌(0.0340g,0.25 mmol)与H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>(0.0345g,0.15 mmol)和L<sub>3</sub>(0.0234g,0.15 mmol)反应合成,得到 0.0237g白色片状晶体。产率为69.7%(基于氯化锌 计算)。元素分析理论值按C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ZnNO<sub>8</sub>S计算(%): C,38.26;N,3.43;H,2.94。实测值(%):C,38.03;N, 3.29;H,2.77。

#### 1.3 晶体结构的测试

选取无裂痕且大小合适的晶体,利用 Agilent Technologies G8910A 单晶衍射仪,在温度为 293 K 下采用 Mo Kα辐射(λ=0.071 073 nm)、φ-ω扫描的方 式来收集晶体的衍射点数据。使用 CryAlis pro 程序 还原原始数据,所有的数据均进行 Lp因子校正和经 验吸收校正<sup>[21]</sup>。使用 SHLEXS-97 中的直接法解出 粗结构,再利用 SHLEXL-97 程序对非氢原子坐标及 其各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法精 修<sup>[22]</sup>。利用理论加氢获取所有氢原子坐标,采用 第10期

表1 配合物1和2的晶体学数据 Table 1 Crystallographic data for complexes 1 and 2

SQUEEZE 程序将晶体1中高度无序的溶剂分子滤去<sup>[23]</sup>。有关晶体学数据列于表1中,主要键长和键

-

角列于表2中。 CCDC:1946117,1;1946113,2。

Complex	1	2
Empirical formula	$C_{32}H_{34}Cu_2N_4O_{14}S_2$	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ZnNO <sub>8</sub> S
Formula weight	889.83	407.67
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\overline{1}$	C2/c
<i>a</i> / nm	1.079 29(9)	1.857 82(15)
<i>b</i> / nm	1.131 71(13)	1.006 13(5)
<i>c</i> / nm	1.590 36(14)	1.799 16(11)
α / (°)	86.600(8)	
β/(°)	74.098(7)	107.314(8)
γ / (°)	82.306(8)	
$V / \text{nm}^3$	1.850 9(3)	3.210 6(4)
<i>F</i> (000)	912	1 656
Ζ	2	8
$D_{\rm c}$ / (g • cm <sup>-3</sup> )	1.597	1.687
$\mu$ / mm $^{-1}$	1.33	1.70
$\theta$ range / (°)	3.8~28.9	3.9~28.5
Ref. meas., indep.	11 305, 6 564	10 716, 3 765
Obs. ref. $[I{>}2\sigma(I)]$	5 379	2 891
$R_{\rm int}$	0.044	0.035
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.052	0.069
$wR_2$ (all data)	0.148	0.215
GOF	1.04	1.04

#### 表2 配合物1和2的主要键长(nm)和键角(°)

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

1								
Cu1-01	0.197 1(3)	C1-C2	0.149 2(6)	C3-C4	0.142 9(6)			
Cu1-06	0.195 8(3)	C1-02	0.127 3(5)	Cu2-N2	0.201 7(4)			
Cu1-07	0.197 4(3)	C1-O3	0.124 0(5)	Cu2-02	0.192 4(3)			
Cu1-O9 <sup>iv</sup>	0.198 6(3)	C24-07 <sup>iii</sup>	0.125 5(5)	C24-C19 <sup>i</sup>	0.147 0(6)			
Cu2-N1	0.197 6(3)	C24-O6 <sup>ii</sup>	0.126 5(5)	C7-N1	0.135 2(5)			
Cu2-O3 <sup>i</sup>	0.229 2(3)	C9-N1	0.134 3(6)	C2-S1	0.171 7(4)			
02-Cu2-O10	94.94(13)	O6-Cu1-O8	101.59(13)	09 <sup>iv</sup> -Cu1-O8	94.23(12)			
01-Cu1-07	89.93(13)	O6-Cu1-O9 <sup>iv</sup>	90.44(13)	N1-Cu2-N2	81.04(15)			
01-Cu1-O8	97.38(12)	O2-Cu2-O3 <sup>i</sup>	92.16(13)	N1-Cu2-O4	88.06(13)			
01-Cu1-O9 <sup>iv</sup>	168.47(14)	07-Cu1-O8	90.43(13)	010-Cu2-O4	88.12(13)			
02-Cu2-N1	168.38(12)	07-Cu1-O9 <sup>iv</sup>	89.55(13)	N2-Cu2-O4	109.07(13)			
06-Cu1-O1	87.66(13)	O2-Cu2-N2	89.61(14)	06-Cu1-07	167.95(12)			
2								
S1 <sup>iii</sup> -C9	0.171 8(4)	Zn1-03	0.229 8(5)	C5-02	0.123 4(6)			
S1-C6	0.172 2(4)	Zn1-06	0.195 8(4)	C5-C6	0.147 5(6)			

1894		无 机	化	学	学	报		第36卷	
续表2									
Zn1-01	0.195 4(3)	Zn1-08 01-C5			0.216 1(4)	)	C8-C9	0.137 2(6)	
Zn1-N1	0.204 3(4)				0.128 0(6)	)	C8-C7	0.142 2(6)	
C8-04	0.135 4(5)	C9-C10 <sup>ii</sup>			0.148 1(6)	)	C3-C4	0.138 3(7)	
N1-C1	0.133 2(7)	C6-C5 <sup>iii</sup>			0.136 9(6)	)	C3-C2	0.138 0(7)	
C2-N1 <sup>i</sup>	0.133 6(7)	С7-С	)5		0.135 9(5)	)	C4-C4 <sup>ii</sup>	0.148 1(8)	
01-Zn1-N1	136.19(17)	06-Zn1-O3			88.9(2)		02-C5-01	123.6(4)	
01-Zn1-03	92.62(18)	06-Zn1-08			96.14(16	)	02-C5-C6	119.8(4)	
01-Zn1-06	121.67(15)	C16-N1	l <sup>i</sup> -C18		116.9(4)		C9-C8-C7	112.2(4)	
01-Zn1-O8	92.49(14)	C1-N1-	Zn1		121.4(3)		04-C8-C9	125.4(4)	
N1-Zn1-O3	85.07(17)	C2-N1-	Zn1		121.7(3)		O4-C8-C7	122.3(4)	
N1-Zn1-O8	89.79(15)	01-C5-	C6		116.6(4)		07 <sup>ii</sup> -C10 <sup>ii</sup> -O6 <sup>ii</sup>	125.4(4)	
03-Zn1-08	171.99(16)	C10-C9	9-S1		118.1(3)		01 <sup>iii</sup> -C5 <sup>iii</sup> -O2 <sup>iii</sup>	123.6(4)	

Symmetry codes: <sup>i</sup> 1-x, 2-y, 2-z; <sup>ii</sup> 1+x, -1+y, z; <sup>iii</sup> 2-x, 2-y, 1-z; <sup>iv</sup> 1-x, 3-y, 1-z for 1; <sup>i</sup> -x+1/2, -y+1/2, -z; <sup>ii</sup> x, 1+y, z; <sup>iii</sup> x, -1+y, z for 2.

# 2 结果与讨论

#### 2.1 晶体结构

#### 2.1.1 配合物1的结构

配合物1以铜(II)为金属中心,属于三斜晶系,P1 空间群。如图1a所示,配合物1的金属离子Cu(II)有 2种配位环境,Cu1与5个氧原子配位形成四方锥结 构,Cu2则与4个氧原子、2个氮原子进行配位。在 Cu1的配位环境中,01、06、07、09<sup>iv</sup>来自配体L<sup>2-</sup>上 羧基的氧原子,08来自DMF分子上的氧原子;在 Cu2的配位环境中,03<sup>i</sup>、02、04来自配体L<sub>1</sub><sup>2-</sup>上羧基 的氧原子,010来自配位水分子的氧原子,N1、N2来 自配体L,上的氮原子。配位原子N2、04、010与中 心Cu2离子形成的键角之和为359.28°,说明这3个 配位原子处于三角锥的赤道平面,且共面性好[24]; N1原子和O2原子位于三角双锥的2个顶点,由此 形成了一个扭曲的CuO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>三角双锥几何构型<sup>[25]</sup>。 由表2可知,Cu-O(0.195 8~0.229 2 nm)、Cu-N(0.197 6~ 0.201 7 nm)键长均在正常范围。键角 O-Cu-O 在 87.66(13)°~168.47(14)°范围, N-Cu-N的键角为 81.04(15)°,均在正常范围内<sup>[26]</sup>。

如图 1b 所示, L<sub>1</sub><sup>2-</sup>的 1 个羧酸基团以二齿螯合的 形式连接 2 个 Cu<sup>2+</sup>, 另一个羧酸基团以单齿配位的 形式连接 1 个 Cu<sup>2+</sup>, 并通过 Cu2…O3 弱作用(Cu2… O3 距离为 0.280 5 nm, 小于 Cu 和 O 的范德华半径之 和 0.292 nm)连接形成了二维层状结构。该二维层 状结构通过配体 L<sub>1</sub><sup>2-</sup>的氧原子与配位水分子(O10-H10A…O3)的氢键作用进一步堆积形成三维网络结 构,如图1c所示。通过OLEX2软件的platon模块计 算可知O10-H10A···O3的键长(O10···O3)为0.2694 nm,在正常范围内<sup>[27]</sup>。

### 2.1.2 配合物2的结构

配合物2为单核锌(II)结构,属于单斜晶系,C2/c空间群。在图2a中,配合物2的金属离子Zn(II)与4 个氧和1个氮进行配位,其中O1和O6来自配体L<sub>1</sub><sup>2-</sup> 上羧基的氧原子,O3和O8来自配位水分子的氧,N1 来自配体L<sub>3</sub>的氮原子。由表2可知,配位键Zn-O (0.1954~0.2298 nm)、Zn-N(0.2043 nm)的键长均在 正常范围。O-Zn-O在88.90(12)°~171.99(16)°之间,N -Zn-O处于85.07(17)°~136.19(17)°之间,均在正常范 围内<sup>[26]</sup>。配位原子N1、O1、O6与中心Zn(II)离子形成 的键角之和为359.87°,说明这3个配位原子处于三 角锥的赤道平面,且共面性好<sup>[24]</sup>;O3原子和O8原子 位于三角双锥的2个顶点,形成了一个扭曲的 ZnO<sub>4</sub>N三角双锥几何构型<sup>[28]</sup>。

通过 OLEX2 软件的 platon 模块计算可知: O8-H8B…O7 的键长(O8…O7)为0.180 8 nm, O3-H3B… O2 的键长(O3…O2)为0.258 5 nm, O3-H3A…O2 的 键长(O3…O2)为0.235 4 nm,均在正常范围内<sup>[27]</sup>。从 图 2b 的一维带状结构图可以看出,配合物 2 是由 L<sub>1</sub><sup>2-</sup>连接 Zn<sup>2+</sup>形成一维链,并进一步桥联4,4'-联吡啶 形成为一维带状结构。如图 2c 所示,配合物 2 的一 维带状结构进一步利用配位水分子 O3 和 O8,分别 与配体氧原子 O2和 O7形成氢键作用,从而堆积成 三维结构。带与带之间的距离为0.360 3 nm,说明 还存在一定的π-π堆积作用。



Symmetry codes: i 1-x, 2-y, 2-z; ii 1+x, -1+y, z; iii 2-x, 2-y, 1-z; iv 1-x, 3-y, 1-z

图 1 配合物 1 的晶体结构: (a) Cu(II)的配位环境; (b)二维层状结构; (c) 通过 O10-H10A…O3 氢键作用形成的三维堆积结构 Fig.1 Crystal structure of complex 1: (a) coordination environment of Cu(II) ion; (b) 2D layered structure of complex 1; (c) 3D stacked structure of complex 1 via O10-H10A…O3 hydrogen bonding interactions



Symmetry codes: ' –*x*+1/2, –*y*+1/2, –*z*; '' *x*, 1+*y*, *z*; ''' *x*, −1+*y*, *z* 

- 图 2 配合物 2 的晶体结构: (a) Zn(II)的配位环境; (b) 一维带状结构; (c) 通过 O8-H8B…O7、O3-H3A…O2 和 O3-H3B…O2 氢键作用形成的三维堆积结构
- Fig.2 Crystal structure of complex **2**: (a) coordination environment of Zn(II) ion; (b) 1D band structure of complex **2**; (c) 3D stacked structure of complex **2** via O8–H8B····O7, O3–H3A····O2 and O3–H3B····O2 hydrogen bonding interactions

#### 2.2 红外光谱分析

利用日本岛津 Shimadzu FTIR-8400型红外谱 仪,以KBr压片,在4000~400 cm<sup>-1</sup>范围内测定配体 H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>和配合物1、2的红外光谱(图3)。如图3a 所示,配体L<sub>2</sub>在1586 cm<sup>-1</sup>出现N-H的弯曲振动吸收 峰,配合物1中此峰移至1603 cm<sup>-1</sup>;H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>在3555~ 3441 cm<sup>-1</sup>出现羧基中的O-H伸缩振动吸收峰,配合 物1中此峰移至3518 cm<sup>-1</sup>;H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>在1308 cm<sup>-1</sup>出现羧 基中的O-H弯曲振动吸收峰,配合物1中此峰移至 1370 cm<sup>-1</sup>;H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>在1667 cm<sup>-1</sup>出现羧基的C=O的伸 缩振动吸收峰,配合物1中此峰移至1665 cm<sup>-1</sup>。这 些都说明H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>配体上的羧基参与了铜离子的配位。 配合物1在728 cm<sup>-1</sup>处出现Cu-N键吸收峰,进一步 说明氮原子参与了配位<sup>[29-30]</sup>。

对于配合物2,配体L<sub>3</sub>在1595 cm<sup>-1</sup>出现N-H的 弯曲振动吸收峰,配合物2中此峰移至1617 cm<sup>-1</sup>; 而H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>在3555~3441、1308和1667 cm<sup>-1</sup>处的羧基 特征吸收峰(见上文),在配合物2中均发生了位移 (分别移至3439、1337和1666 cm<sup>-1</sup>),这说明H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>配 体上的羧基参与了锌离子的配位。配合物2在728 cm<sup>-1</sup>处出现Zn-N键吸收峰,进一步说明氮原子参与 了配位<sup>[31-32]</sup>。



图 3 配合物 1、2 及其配体的红外光谱图 Fig.3 IR spectra of complexes 1, 2 and the ligands

#### 2.3 紫外-可见光谱与荧光光谱分析

分别利用UV-5500PC型双光束紫外-可见分光 光度计、SDT-Q600荧光光谱仪,在室温条件下测试 配合物1、2及配体 $H_2L_1$ 、 $L_2$ 和 $L_3$ 的紫外-可见光谱、 荧光光谱(样品溶解于参比液 DMF,浓度均为10  $\mu$ mol· $L^{-1}$ )。

配合物1、2及配体H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>和L<sub>3</sub>的紫外-可见光 谱如图4所示。配体H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>和L<sub>3</sub>及其配合物1、2均 在280 nm 左右出现一个吸收峰,根据分子结构分 析,可归属为分子内杂环上发生*π*-*π*\*跃迁的 B带<sup>[33]</sup>。

配合物1和2及其配体的荧光发射光谱如图5 所示。配体H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>和配合物1、2结构中均含有 杂环共轭 $\pi$ 键,容易发射荧光,其中配体H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub> 最大发射峰的波长分别为352、341、336 nm( $\lambda_{ex}$ 分别 为281、265、278 nm),这归属为 $\pi$ - $\pi$ \*电子跃迁;而配 合物1和2的最大发射峰的波长分别为364和365 nm(λ<sub>ex</sub>分别为 305 和 297 nm),较配体均发生了一定的红移。这可能是因为配体与金属离子配位后,金属配合物的最高占据轨道(HOMO)能级降低,HOMO与最低空轨道(LUMO)之间的能级差变大;而金属化作用使金属配合物的HOMO升高,HOMO与LUMO



图4 配合物1、2及其配体的紫外-可见光谱 Fig.4 UV-Vis spectra of complexes 1, 2 and the ligands

的能级差减小<sup>[34]</sup>。配合物1和2的最大发射波长极 其相近,说明两者的荧光性质主要是基于其中 $L_1^{2-}$ 本身的发光。主配体 $H_2L_1$ 的最大激发波长为281 nm,斯托克斯位移 $\Delta\lambda$ 为71 nm;配合物1的最大激 发波长为320 nm,斯托克斯位移 $\Delta\lambda$ 为44 nm;配合 物2最大激发波长为327 nm,斯托克斯位移 $\Delta\lambda$ 为 38 nm。与主配体 $H_2L_1$ 相比,配合物1和2的斯托克



图5 配合物1和2及其配体的荧光发射光谱

Fig.5 Fluorescence emission spectra of complexes 1, 2 and the ligands

斯位移更小,荧光效率更高。

#### 2.4 热重分析

将配合物1和2在测试前置于100℃烘箱内干 燥1h以去除水分。配合物1的TG/DTG曲线如图 6a所示,配合物1第一个明显失重阶段出现在100~ 210℃范围内,这归属于DMF分子、配体L。发生分解 及配体L12发生脱羧基反应[35],失重率51.87%(理论 值为51.46%);随后失重曲线开始缓慢下滑,这归属 为L,配体分子上杂环骨架的分解;700℃时开始出 现平台,800℃时仍有残留,残留率约为20.59%,残 留物可能为CuO (理论值为20.13%)。如图6b所示, 配合物2在120℃前几乎不发生分解;第一个失重 阶段在120~200 ℃范围内,这归属于L<sub>1</sub>配体上的羧 基发生脱羧基反应,失重率为19.03%(理论值为 19.51%);第二个失重阶段出现在 250~560 ℃范围 内,这归属于配体L,和L,<sup>2-</sup>杂环骨架的分解;560℃ 开始出现平台,800℃时仍有残留,残留率约为 18.07%, 残留物可能为 ZnO(理论值为 17.96%)。综 上所述,2种化合物都具有一定的热稳定性。



图 6 配合物 1 (a)和 2 (b)的 TG/DTG 曲线图 Fig.6 TG/DTG curves of complexes 1 (a) and 2 (b)

# 3 结 论

(a)

100

80

60

40

20

100

200

300

400

 $T/^{\circ}C$ 

500

600

700

Weight / %

采用溶剂热法,以H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>为主配体、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>分别为 辅配体,成功合成了铜配合物{[Cu<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (DMF)]·3H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>(1)和锌配合物{[Cu<sub>1</sub>(L<sub>1</sub>)(L<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]· H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>(2),并对其进行了结构和性质表征。晶体结 构分析表明配合物1通过L<sub>1</sub><sup>2-</sup>配体的氧原子与配位 水分子的氢键作用堆积形成三维网络结构;配合物 2是通过配位水分子与L<sub>1</sub><sup>2-</sup>配体的氧原子的氢键作 用以及带与带之间的*π*-*π*堆积形成三维结构。荧光 性质和热稳定性研究结果表明2种配合物均具有较

#### 参考文献:

好的荧光性质及热稳定性。

- [1] Batten S R, Champness N R, Chen X M, et al. Pure Appl. Chem., 2013,85(8):1715-1724
- [2] ZHANG Zhuo-Ming(张倬铭), YANG Jiang-Feng(杨江峰),
  WANG Yong(王勇). Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 2015,31(4):627-634
- [3] Feng D, Xia Y. J. Sep. Sci., 2018,41(3):732-739
- [4] Zhang G, Luo W, Qin Q, et al. *CrystEngComm*, **2018**,**20**:1141 -1150

- [5] Hee S K, Min S K, Won C Y. J. Mater. Chem. A, 2019,7:5561 -5574
- [6] ZUO Ming-Hui(左明辉), SHEN Jin-Ming(沈金铭), XU Jie(徐杰), et al. Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2019,48(7):1298-1302
- [7] Li L J, Tang S F, Wang C, et al. Chem. Commun., 2014, 50 (18):2304-2307
- [8] Wang W Z, Gong N, Yin H, et al. Inorg. Chem., 2019,58(15): 10295-10303
- [9] Song C L, Hu J Y, Ling Y J, et al. Dalton Trans., 2015, 44 (33):14823-14829
- [10]Al-Maqtari H M, Jamalis J, Chander S, et al. Lett. Drug Des. Discovery, 2018,15(11):1202-1210
- [11]Wang S N, Cao T T, Yan H, et al. *Inorg. Chem.*, 2016,55(11): 5139-5151
- [12]HAN Jia-Xing(韩佳星), LIU Zheng(刘峥), LIANG Chu-Xin (梁楚欣), et al. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 2019,35(4):605-612
- [13]Samira J, Javad M, Zohreh M. RSC Adv., 2019,9(39):22749-22754
- [14]Guo Z, Li L, Han W, et al. J. Cryst. Growth, 2017,475:220-231
- [15]Bhunia M K, Abou-hamad E, Anjum D H, et al. Part. Part. Syst. Char., 2017,35(1):1700183
- [16]Ayati P, Rezvani A R, Morsali A, et al. Ultrason. Sonochem., 2017,35:81-91
- [17]Zhang B H, Xue Y G, Jiang A N, et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017,9(8):7217-7223
- [18]Kuang M J, Shang Y S, Yang G L, et al. Environ. Sci. Pollut. Res., 2019,26(6):18825-18833
- [19]Newton S, Carter C F, Pearson C M, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2014,53(19):4915-4920
- [20]Tan X W, Li C H, Chen Z H, et al. Chin. J. Struct. Chem., 2017,36(2):1967-1971

- [21]Raduca M, Ene C D, Ionescu S, et al. J. Coord. Chem., 2019, 72(8):1222-1237
- [22]Mandal S C, Rawat K S, Nandi S, et al. Catal. Sci. Technol., 2019,9(8):1867-1878
- [23]Sheldrick G M. Acta Crystallogr. Sect. A, 2015, A71(1):3-8
- [24]Naidu N S. Aesthetic Plast. Surg., 2019,43(3):591-592

报

- [25]DONG Xiu-Yan(董秀延), GAO Lei(高垒), WANG Fei(王飞), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2018,34 (4):739-749
- [26]Inci D, Aydin R, Vatan O, et al. J. Biol. Inorg. Chem., 2017, 22(1):61-85
- [27]ZHANG Yu(张愚), MA Ning(马宁), WANG Wei-Zhou(王伟周). Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报), 2012,28(3):499-503
- [28]YANG Yu-Hua(杨玉华), HAO Jing(郝静), DONG Yin-Juan (董银娟), et al. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 2017,33(7):193-205
- [29]Wang S, Bao Y Y, An C W, et al. J. Mater. Sci., 2019,54: 4646-4651
- [30]XIA Yong(夏勇), ZENG Xue-Hua(曾雪花), LUO Yan-Sheng (罗燕生), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2016,32(11):2012-2016
- [31]Chen Z N, Zhang S P, Shao J P, et al. J. Coord. Chem., 2019, 72(11):1833-1844
- [32]CHEN Zhi-Min(陈志敏), YANG Ying-Qun(杨颖群), MAO Fang-Fang(毛芳芳), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学 学报), 2016,32(10):1713-1722
- [33]Saldias M, Guzman N, Palominos F, et al. ACS. Omega, 2019.4(3):4679-4690
- [34]Umadevi D, Sastry G N. J. Phys. Chem. Lett., 2015, 2(13): 1572-1576
- [35]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