

· 快递论文 ·

基于混合配体的 Zn(II)/Co(II)配合物的晶体结构、荧光性能和磁性

李 波¹, 沈 红^{1*}, 毛逢银², 李勇辉¹

(1. 宜宾职业技术学院 新材料与化工学院, 四川 宜宾 644000;

2. 四川轻化工大学 化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要: 为探究对氯苯乙酸—锌、对氯苯乙酸—钴配合物的制备和性能, 室温下, 通过溶剂挥发法, 以对氯苯乙酸(PCPA)、2,2'-联吡啶(bipy)、氯化锌为原料合成了锌(II)配合物 **1** [$\text{Zn}(\text{PCPA})_2(\text{bipy})\text{H}_2\text{O}$]; 以对氯苯乙酸(PCPA)、4,4'-联吡啶(4,4'-bpy)、六水合硝酸钴为原料合成了钴(II)配合物 **2** [$\text{Co}(\text{PCPA})_2(4,4'\text{-bpy})\text{H}_2\text{O}$]. 用X射线单晶衍射测定了配合物的晶体结构。结果表明: 配合物 **1** 属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 每个不对称单元由一个锌原子, 两个对氯苯乙酸配体及一个2,2'-联吡啶配体组成。配合物 **2** 属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 每个不对称单元由1个钴原子, 2个对氯苯乙酸配体及1个4,4'-联吡啶配体组成。荧光光谱分析结果表明, 配合物 **1** 的最强激发峰和发射峰分别在335 nm和448 nm, 热重分析表明2个配合物在室温下稳定, 磁性研究表明配合物 **2** 中存在反铁磁性相互作用。

关键词: 锌配合物; 钴配合物; 对氯苯乙酸; 晶体结构; 2,2'-联吡啶; 4,4'-联吡啶

中图分类号: O614.121

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.22127

Crystal Structures, Fluorescent Properties and Magnetism of Zn(II)/Co(II) Complexes Based on Mixed Ligands

LI Bo¹, SHEN Hong^{1*}, MAO Fengyin², LI Yonghui¹

(1. School of New Materials and Chemical Engineering, Yibin Vocational Technical College, Yibin 644000, China;

2. School of Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: In order to explore the preparation and performance of *p*-chlorophenylacetic acid-zinc complex and *p*-chlorophenylacetic acid-cobalt complex, the Zinc(II) complex [$\text{Zn}(\text{PCPA})_2(\text{bipy})\text{H}_2\text{O}$] was synthesized with *p*-chlorophenylacetic acid (PCPA), 2,2'-Bipyridyl (bipy) and Zinc chloride as main raw materials *via* solvent evaporation method, the Cobalt(II) complex [$\text{Co}(\text{PCPA})_2(4,4'\text{-bpy})\text{H}_2\text{O}$] was synthesized with *p*-chlorophenylacetic acid, 4,4'-Bipyridine (4,4'-bpy) and Cobalt nitrate hexahydrate as main raw materials *via* solvent evaporation method. The crystal structures were determined by single crystal X-ray diffraction method. The results showed that complex **1** crystallizes in the Monoclinic space group $P2_1/n$ with each asymmetric unit consisting of one Zn(II) ion, two 4-chlorophenylacetic acid ligands and one 2,2'-bipyridine ligand. Complex **2** crystallizes in the Monoclinic space group $P2_1/c$ with each asymmetric unit consisting of one Co(II) ion, two 4-chlorophenylacetic acid ligands and one 4,4'-bipyridine ligand. Fluorescence spectrum analysis showed that the excita-

收稿日期: 2022-09-04; 修订日期: 2022-10-11。

基金项目: 宜宾职业技术学院院级-化工合成、分析环保科研平台项目(ybzy21kyp-10); 宜宾职业技术学院院级项目(ZRKY21YB-13)。

第一作者简介: 李波(1986-), 男, 汉族, 四川乐山人, 硕士, 讲师, 主要从事金属有机配合物合成研究。

通信联系人: 沈红, 副教授, E-mail: 398554673@qq.com。

tion peak of complex **1** was 335 nm, emission peak was 448 nm. The thermal stability study showed that the complexes are stable at room temperature. The magnetic measurement result of complex **2** showed weak antiferromagnetic interactions among Co(II) ions in complex **2**.

Keywords: zinc complex; cobalt complex; *p*-chlorophenylacetic acid; crystal structure; 2,2'-bipyridine; 4,4'-bipyridine

金属有机配合物是由有机配体分子连接金属离子所形成的一种结构材料,具有高孔隙率、大内表面积、稳定和可控的结构,在催化、储气分离、磁性、荧光材料和电导率等方面具有潜在的应用价值^[1]。利用不同的金属离子和不同结构的有机分子作为配体,可以设计合成具有特定结构和特定功能的金属-有机配合物^[2],形成一系列具有一定特定结构和特定性质的功能性材料^[3]。在配合物的合成中,有机羧酸配体配位能力强、配位方式灵活多变、合适的刚柔性、存在氢键以及“ $\pi\cdots\pi$ ”堆积等弱相互作用都有利于配合物的合成^[4]。含氮类的配体因有着十分丰富的配位能力、提供足够多的配位点与金属配位,是形成丰富多彩的结构的优良配体^[5]。所以,以羧酸类和吡啶类配体作为混配体合成配合物时,由于同时结合了2种配体的优势,所以所合成的配合物材料及性质研究也最为广泛^[6]。

金属锌是重要的生命元素,是人类生长所必须的有益物质,具有抗菌和抗过滤性病原体的作用^[7]。具有 d10 构型的 Zn^{2+} 与含氮类配体通过自组装形成的金属有机骨架配合物能提高配体化合物本身的稳定性,并且具有良好的各类性能^[8]。含锌配合物通常具有良好的荧光性质,且锌与芳香羧酸配体配位后,能提高配体的荧光强度和灵敏度^[9]。

金属钴是位于周期表中第四周期、第Ⅷ族的金属元素,在杀菌、抗癌、化工催化和功能材料等领域有较多的研究^[10],钴原子因具有多种配位方式,易和氧原子及氮原子形成稳定的配合物^[11],自首例磁体材料发现以来,人们陆续发现许多含钴的配合物表现出磁性行为^[12],由于钴离子在不同的配位材料中具有可变的磁各向异性,这就使得基于钴离子的有机框架材料的磁性研究更具研究意义^[13]。

本研究以 ZnCl_2 、对氯苯乙酸、2,2'-联吡啶为原料和以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、对氯苯乙酸、4,4'-联吡啶为原料构筑了2个配合物,表征了配合物的晶体结构、热稳定性、荧光性质和磁学性质,丰富了金属

有机物种类,为后期荧光材料和磁性材料的应用奠定了基础。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker APEX-III D8 VENTURE 型 X-射线单晶衍射仪(德国 Bruker 公司);LS55 型荧光光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);TGA Q500 型热重分析仪(美国 TA 公司);SQUID 型超导量子干涉磁性测量系统(美国 Quantum Design 公司);X-射线衍射仪(日本理学株式会社);DHG 型鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);SHZ-D 型水循环真空泵、DF-101S 型集热式磁力搅拌水浴锅(浙江巩义予华仪器有限责任公司)。

对氯苯乙酸、氢氧化钠、甲醇、氯化锌(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);2,2'-联吡啶、4,4'-联吡啶、硝酸钴六水合物(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.2 配合物的合成

(1) 配合物 **1** 的合成

将 0.8 g(0.02 mol) NaOH 固体加入烧杯中,再加入 10 mL 水溶解,将 3.4 g(0.02 mol) 对氯苯乙酸溶于 50 mL 甲醇中,加入配好的氢氧化钠溶液调节 $\text{pH} = 5 \sim 6$,再加入 1.6 g(0.01 mol) 2,2'-联吡啶,完全溶解,另取 1.4 g(0.01 mol) 氯化锌溶于 10 mL 水中,在搅拌情况下,缓慢滴加上述溶液,出现沉淀后继续搅拌 5 h,静置过夜,过滤,滤液在室温条件下自然挥发 2 d,得到适合于单晶分析的白色结晶,并用甲醇淋洗,干燥收集产品。

(2) 配合物 **2** 的合成

将 0.80 g(0.02 mol) NaOH 固体加入烧杯中,加入 10 mL 水溶解,将对氯苯乙酸 3.4 g(0.02 mol) 溶于 50 mL 甲醇中,加入配好的氢氧化钠溶液调节 $\text{pH} = 5 \sim 6$,加入 4,4'-联吡啶,完全溶解,另取 2.9 g(0.01 mol) 硝酸钴六水合物溶于 100 mL 无水甲醇中,搅拌下缓慢滴加溶解硝酸钴的甲醇溶液,出现沉淀后继续搅拌 5 h,静置过夜,过滤,

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal datas and structures refinements of the title complex

Parameter	Complex 1	Complex 2
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₅ Zn	C ₂₆ H ₂₂ Cl ₂ CoN ₂ O ₅
Formula weight	578.72	572.28
Temperature/K	313.00	298.15
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a/nm	1.23077(4)	1.1443(2)
b/nm	1.33964(4)	2.7185(5)
c/nm	1.59794(5)	0.85460(17)
α/(°)	90	90
β/(°)	103.2440(10)	105.27(3)
γ/(°)	90	90
Volume/nm ³	2.56459(14)	2.5646(10)
Z	4	4
Calculated density/(mg·m ⁻³)	1.499	1.482
Absorption coefficient/mm ⁻¹	1.206	0.917
F(000)	1184	1172
Crystal size/mm	0.32×0.3×0.28	0.2×0.18×0.12
Reflections collected/unique	38924/6395 [<i>R</i> (int) = 0.0686]	17443/4563 [<i>R</i> (int) = 0.1122]
Data/restraints/parameters	6395/0/326	4563/7/328
θrange/(°)	2.281~28.351	2.377~25.149
Final <i>R</i> indices[<i>I</i> > 2δ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0452, <i>wR</i> ₂ = 0.1022	<i>R</i> ₁ = 0.0486, <i>wR</i> ₂ = 0.1125
<i>R</i> indices(all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0995, <i>wR</i> ₂ = 0.1402	<i>R</i> ₁ = 0.0963, <i>wR</i> ₂ = 0.1454
GOF	1.084	0.999

滤液在室温条件下自然挥发 7 d,得到适合于单晶分析的红色结晶,并用甲醇淋洗,干燥收集产品。

1.3 晶体结构测定与解析

选取配合物 1 的单晶(0.32 mm×0.3 mm×0.28 mm)和配合物 2 的单晶(0.20 mm×0.18 mm×0.12 mm),在单晶衍射仪上用石墨单色化的 Mo Kα 射线(λ = 0.071073 nm),配合物 1 在 2.281°≤θ≤28.351°范围内,313 K 温度下;配合物 2 在 2.377°≤θ≤25.149°范围,298.15 K 温度下,采用 ω-scan 技术收集衍射数据,所有衍射数据还原和结构解析工作使用晶体学软件 SHELXT-2014 完成,所有非氢原子坐标用直接法解出,再采用全矩阵最小二乘法进行修正,氢原子坐标通过 Fourier 法和理论加氢确定^[14]。

配合物 1 最后的残差因子 *R*₁ = 0.0995, *wR*₂ = 0.1402;配合物 2 最后的残差因子 *R*₁ = 0.0963, *wR*₂ = 0.1454,配合物 1 和配合物 2 的主要晶体学数据列于表 1,配合物 1 主要的键长和键角列于表 2,配合物 2 主要的键长和键角列于表 3。

配合物 1 CCDC:2171381,配合物 2 CCDC:2171760

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

(1) 配合物 1

X-射线晶体学分析结果表明,配合物 1 属于单斜晶系,*P*2₁/*n* 空间群。每个不对称单元包括 1

表 2 配合物 1 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond distances and bond angles of the complex 1

Bond	Length/nm	Bond	Angle/(°)	Bond	Angle/(°)
Zn(1)—O(1)	0.2051(2)	O(1)—Zn(1)—O(3)	92.54(9)	O(5)—Zn(1)—O(3)	156.54(9)
Zn(1)—O(3)	0.2242(3)	O(1)—Zn(1)—O(4)	97.19(9)	O(5)—Zn(1)—O(4)	97.89(9)
Zn(1)—O(4)	0.2206(2)	O(1)—Zn(1)—O(5)	92.69(9)	O(5)—Zn(1)—N(1)	89.71(9)
Zn(1)—O(5)	0.2063(2)	O(1)—Zn(1)—N(1)	170.62(10)	O(5)—Zn(1)—N(2)	104.20(10)
Zn(1)—N(1)	0.2162(2)	O(1)—Zn(1)—N(2)	94.00(10)	O(5)—Zn(1)—C(9)	127.43(11)
Zn(1)—N(2)	0.2106(3)	O(1)—Zn(1)—C(9)	95.86(10)	N(1)—Zn(1)—O(3)	88.82(9)
Zn(1)—C(9)	0.2551(3)	O(3)—Zn(1)—C(9)	29.18(10)	N(1)—Zn(1)—O(4)	91.45(10)
Cl(1)—C(6)	0.1744(4)	O(4)—Zn(1)—O(3)	58.76(9)	N(1)—Zn(1)—C(9)	89.85(10)
Cl(2)—C(14)	0.1740(4)	O(4)—Zn(1)—C(9)	29.58(10)	N(2)—Zn(1)—O(3)	98.21(9)

表 3 配合物 2 的主要键长和键角

Table 3 Selected bond distances and bond angles of the complex 2

Bond	Length/nm	Bond	Angle/(°)	Bond	Angle/(°)
Co(1)—O(1)	0.2077(3)	O(1)—Co(1)—O(2)#1	81.95(10)	O(5)—Co(1)—O(1)	177.29(11)
Co(1)—O(2)#1	0.2104(3)	O(1)—Co(1)—N(1)	90.67(12)	O(5)—Co(1)—O(2)#1	96.20(10)
Co(1)—O(3)	0.2071(3)	O(1)—Co(1)—N(2)#2	89.18(12)	O(5)—Co(1)—N(1)	91.28(12)
Co(1)—O(5)	0.2069(3)	O(2)#1—Co(1)—N(1)	88.97(11)	O(5)—Co(1)—N(2)#2	88.87(12)
Co(1)—N(1)	0.2154(3)	O(2)#1—Co(1)—N(2)#2	91.06(11)	N(1)—Co(1)—N(2)#2	179.84(14)
Co(1)—N(2)#2	0.2195(3)	O(3)—Co(1)—O(1)	95.49(11)	C(1)—O(1)—Co(1)	138.4(2)
Cl(1)—C(6)	0.1746(5)	O(3)—Co(1)—O(2)#1	177.37(11)	C(1)—O(2)—Co(1)#3	129.9(3)
Cl(2)—C(14)	0.1737(5)	O(3)—Co(1)—O(5)	86.34(11)	C(9)—O(3)—Co(1)	133.7(3)
O(1)—C(1)	0.1250(5)	O(3)—Co(1)—N(1)	91.67(12)	Co(1)—O(5)—H(5A)	118.7
O(2)—C(1)	0.1262(5)	O(3)—Co(1)—N(2)#2	88.28(12)	Co(1)—O(5)—H(5B)	123.3

对称操作码: #1: $x, -y+1/2, z+1/2$; #2: $x+1, y, z$; #3: $x, -y+1/2, z-1/2$

表 4 配合物 1 的氢键数据

Table 4 Hydrogen bond geometry data for complex 1

D—H⋯A	d(D—H)/nm	d(H⋯A)/nm	d(D⋯A)/nm	<DHA/(°)
O(5)—H(5A)⋯O(2)	0.085	0.181	0.2588(3)	150.5
O(5)—H(5B)⋯O(4)#2	0.085	0.190	0.2726(3)	164.4

对称操作码: #2: $-x+1, -y+1, -z+1$

表 5 配合物 2 的氢键数据

Table 5 Hydrogen bond geometry data for complex 2

D—H⋯A	d(D—H)/nm	d(H⋯A)/nm	d(D⋯A)/nm	<DHA/(°)
O(5)—H(5A)⋯O(4)	0.085	0.186	0.2593(4)	143.2
O(5)—H(5B)⋯O(2)#5	0.085	0.193	0.2745(4)	160.5

对称操作码: #5: $x, y, z+1$

个 Zn(II)、2 个去活泼氢的对氯苯乙酸配体、1 个 2,2'-联吡啶分子和 1 个结晶水分子。从图 1 可以看到,Zn(II)与来自对氯苯乙酸中的 3 个氧原子(O1, O3, O4), 2,2'-联吡啶中的 2 个氮原子(N1, N2)及水分子中的氧原子(O5)配位,形成了配位数为 6,八面体构型的配合物。其中键角: O(1)—Zn(1)—O(4), O(1)—Zn(1)—N(2), N(2)—Zn(1)—N(1), N(1)—Zn(1)—O(4) 键角分别为 97.18(9)°, 94.02(10)°, 76.63(10)°, 91.44(9)°,这 4 个键角之和为 359.27°,表明 O1、O4、N1、N2 和 Zn 这 5 个原子几乎处于同一平面,氧原子(O3)和氧原子(O5)位于轴向,处于锥顶位置的氧原子(O3)与平面原子之间的键角分别为: O(1)—Zn(1)—O(3) = 92.55(9)°, N(2)—Zn(1)—O(3) = 98.20°, O(4)—Zn(1)—O(3) = 58.76(9)°, N(1)—Zn(1)—O(3) = 88.83(9)°,其中 O(4)—Zn(1)—O(3) 键角偏离 90°较多。氧原子(O5)与平面原子之间的键角分别为: O(5)—Zn(1)—N(1) = 89.69(9)°, O(1)—Zn(1)—O(5) = 92.69(9)°, O(5)—Zn(1)—N(2) = 104.22°, O(5)—Zn(1)—O(4) = 97.89(9)°,其中前面 2 个在 90°左右,后面 2 个偏离 90°较多,形成了扭曲的八面体几何构型。

从表 2 可看出,锌离子是六配位,与报道的锌离子配合物类似,配合物中 Zn(1)—O(1), Zn(1)—O(3), Zn(1)—N(1), Zn(1)—O(5) 的键长分别是 0.2052(2) nm, 0.2241(2) nm, 0.2162(2) nm, 0.2030(3) nm,这些都在常见的 Zn—O 和 Zn—N 键长范围内都属于正常的配位键^[15]。

从图 2 可以看到,配合物中存在 O—H…O 氢键, O(5)…O(2) 键长 0.2588(3) nm, 键角 150.5°, O(5)…O(4)#1 键长 0.2726(3) nm, 键角 164.4°,具体氢键数据总结于表 4。

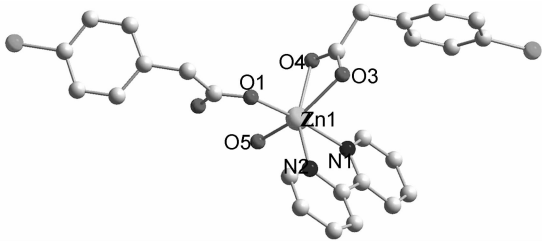


图 1 配合物 1 中锌原子的配位环境
Figure 1 Coordination environment of Zn(II) atom in complex 1

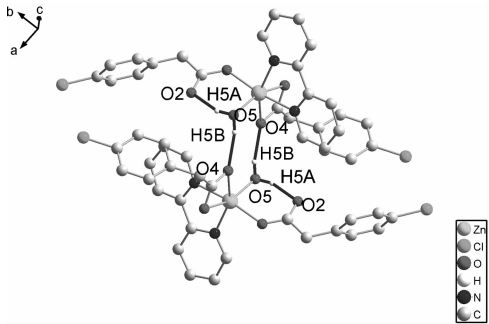


图 2 配合物 1 的氢键
Figure 2 Hydrogen bonds of complex 1

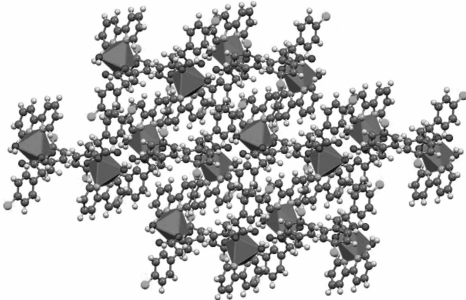


图 3 配合物 1 的堆积图
Figure 3 Crystal packing of complex 1

(2) 配合物 2

单晶分析结果表明,该配合物属于单斜晶系,空间群为 P2₁/c,从图 4 可以看出,该配合物是由 4,4'-联吡啶和对氯苯乙酸 2 种桥联配体桥联钴原子形成的配合物。其中每个钴原子与 2 个不同的 4,4'-联吡啶的 2 个氮原子,3 个不同的对氯苯乙酸根的 3 个氧原子和 1 个结晶水中的氧原子配位,形成了六配位的八面体配位环境。其中,每个 4,4'-联吡啶桥联 2 个钴原子,形成了沿 a 轴方向无线延伸的一维链。从表 3 中可以看出,N(1)—Co(1)—N(2) #2 = 179.84(13)°, O(3)—Co(1)—O(2) #1 = 177.36(11)°,说明轴向上的 2 个氮原子与中心钴原子在同一直线上,N1、N2 #2、O(2) #1 和 O3 在同一平面。O1, O5 分别处于 2 个锥顶位置,O1 与平面原子之间的键角: O(1)—Co(1)—O(2) #1 = 81.95(10)°, O(1)—Co(1)—N(1) = 90.66(11)°, O(3)—Co(1)—O(1) = 95.48(11)°, O(1)—Co(1)—N(2) #2 = 89.18(12)°,其中 O(1)—Co(1)—O(2) #1 偏离 90°较多。O5 与平面原子之间的键角: O(3)—Co(1)—O(5) = 86.34(11)°, O(5)—Co(1)—N(1) = 91.30(12)°, O(5)—Co(1)—O(2) #1 = 96.20(10)°, O(5)—Co(1)—N(2) #2 = 88.86

(12)°, 其中 O(5)—Co(1)—O(2)#1 偏离 90° 较多, 形成了扭曲的八面体几何构型。

从表 3 可以看出, 配合物中 Co(1)—O(1), Co(1)—O(5), Co(1)—N(1), Co(1)—N(2)#2 的键长分别为 0.2077(3) nm, 0.2069(3) nm, 0.2153(3) nm, 0.2194(3) nm, 这些都在常见的 Co—O 和 Co—N 键长范围内, 均属于正常的配位键^[16]。从图 5 可以看出, 配合物中存在 O—H…O 氢键, O(5)…O(4) 键长 0.2593(4) nm, 键角 143.2°, O(5)…O(2)#5 键长 0.2745(4) nm, 键角 160.5°, 具体氢键数据总结于表 5。

图 7 为室温下配合物 1 和 2 的粉末衍射测试结果, 实验测定的粉末衍射图谱与 Mercury 软件基于晶体结构模拟得到的衍射峰角度基本吻合, 证明配合物为纯相。

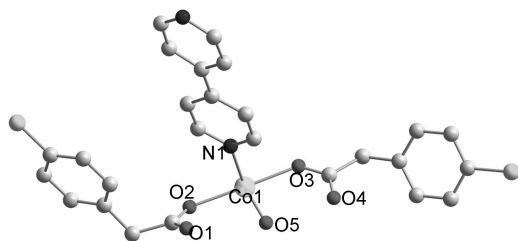


图 4 配合物 2 中钴原子的配位环境

Figure 4 Coordination environment of Co(II) atom in complex 2

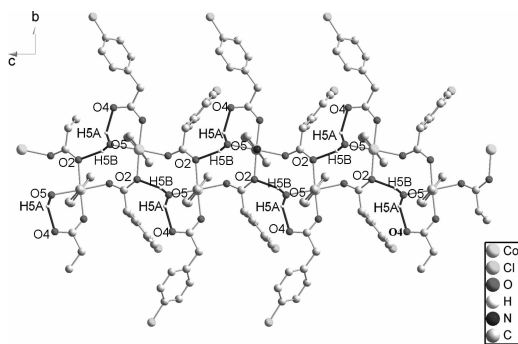


图 5 配合物 2 的氢键

Figure 5 Hydrogen bonds of complex 2

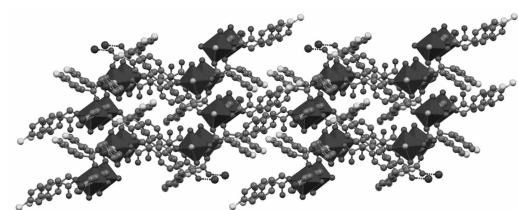


图 6 配合物 2 的堆积图

Figure 6 Crystal packing of complex 2

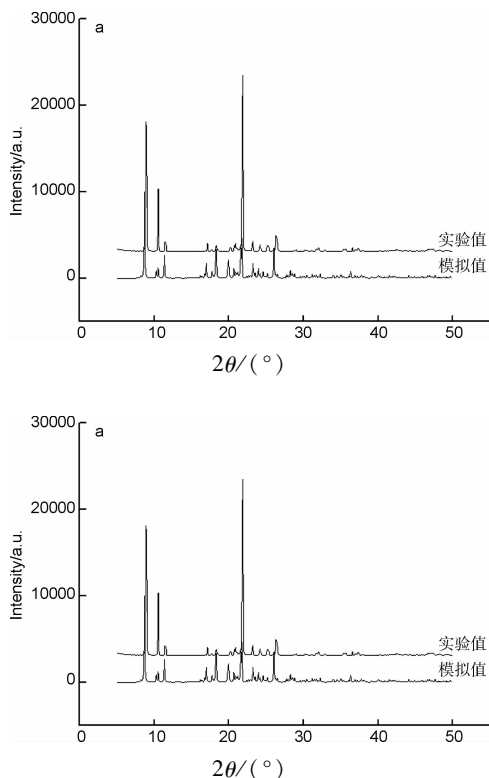


图 7 配合物 1(a) 和 2(b) 的 PXRD 谱图

Figure 7 PXRD patterns of complex 1(a) and 2(b)

2.2 配合物的热重曲线分析

测试温度为 30 ~ 800 °C, 空气氛围, 升温速率为 15 °C/min。

(1) 配合物 1

配合物 1 的 TG 曲线如图 8 所示, 该配合物主要分 3 步失重, 第 1 步从 133 ~ 148 °C, 失重率为 3.44%, 对应失去配合物中的水分子 (理论失重为 3.11%)。第 2 步失重位于 310 ~ 400 °C 之间, 失重率为 68.70%, 第 3 步失重位于 569 ~ 655 °C 之间, 失重率为 15.27%, 第 2 和第 3 步失重对应为配合物中的对氯苯乙酸和 2,2'-联吡啶配体的分解, 但保留了锌需要的氧 (2 步失重共为 83.97%, 理论失重率为 83.05%) 最终残留 12.58%, 与 ZnO 13.98% 相符。结果表明: 该配合物在室温下稳定。

(2) 配合物 2

配合物 2 的 TG 曲线如图 8 所示, 该化合物主要分 4 步失重, 第 1 步从 157 ~ 179 °C, 失重率为 3.91%, 对应失去配合物中的结晶水分子 (理论失重为 3.15%)。第 2 步失重位于 280 ~ 353 °C 之间, 失重率为 43.64%。第 3 步失重位于 473 ~ 691 °C 之间, 失重率为 38.89%, 第 2 和第 3

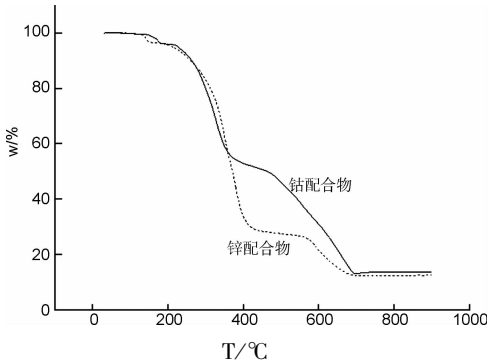


图 8 配合物 1 和 2 的热重曲线
Figure 8 TGA curves of complexes 1 and 2

步失重归于对氯苯乙酸和 4,4'-联吡啶配体的分解,但保留了钴原子所需的氧(2 步失重共为 82.53%, 理论失重为 83.87%), 最终残留 13.82%, 与 CoO 13.09% 相符,结果表明该配合物在室温下稳定。

2.3 配合物 1 的荧光光谱分析

从图 9 可以看出,对氯苯乙酸配体的发射峰在 350 nm,配合物 1 在 448 nm 出现宽的发射峰。通常,配体的荧光发射波长取决于分子中的 π 和 π^* 分子轨道的能级差,而能级差与分子的 π 共轭程度相关。

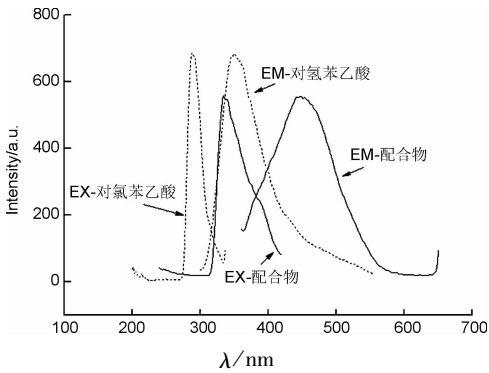


图 9 对氯苯乙酸和配合物 1 的荧光谱
Figure 9 Fluorescence spectra of *p*-chlorophenylacetic acid and complex 1

对于配合物 1 来说,有 2,2'-联吡啶配体,配合物的发射峰平移了大约 98 nm,可以认为配合物发射光谱的变化是配体电子发生跃迁的结果^[17-19]。

2.4 配合物 2 磁性分析

在 2 ~ 300 K 温度范围内、1000 Oe 场强条件下,对配合物进行了磁性研究,磁性如图 10 所示,描述了 χ_M 、 $\chi_M T$ 、 χ_M^{-1} 与温度的关系,在 300 K 时, $\chi_M T$ 值为 3.15 emu · K · mol⁻¹,样品从室温开始

冷却, $\chi_M T$ 值逐渐下降,在较低的温度时下降速度更快,在 9 K 时达到最小值 1.94 emu · K · mol⁻¹,在 $T = 7.6 \sim 2$ K 时, $\chi_M T$ 随 T 的减小而增加,在 2 K 时配合物的 $\chi_M T$ 值为 0.88 emu · K · mol⁻¹。磁性数据符合居里-外斯定律,拟合得到 $C = 0.125$ emu · K · mol⁻¹, $\theta = -0.04$ K。 θ 拟合值为负数,且绝对值较小,证明配合物中具有弱的反铁磁性相互作用^[20-22]。

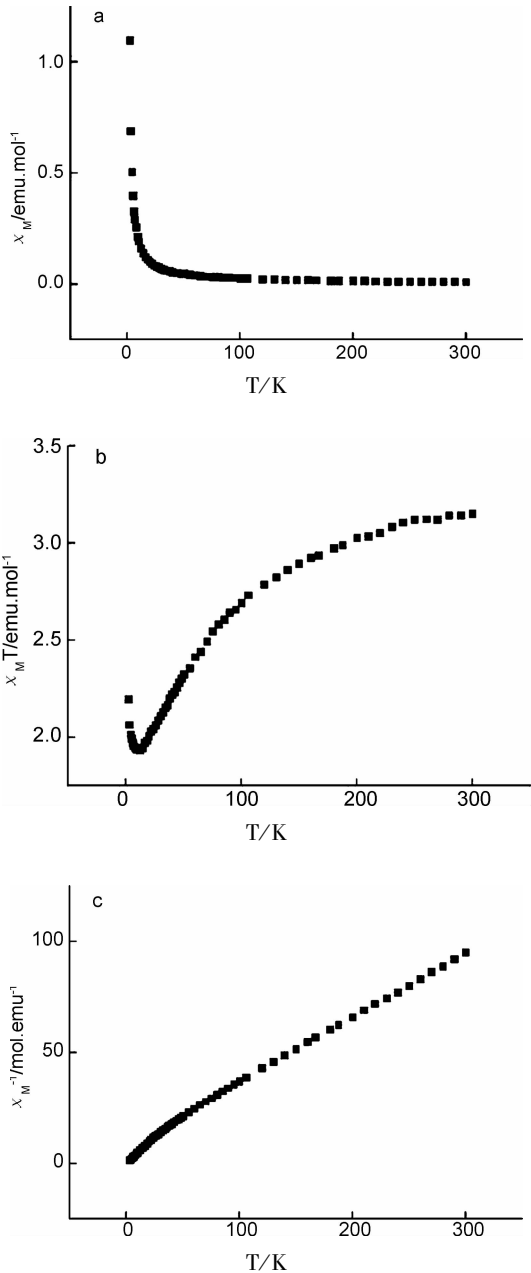


图 10 配合物 2 的 χ_M 与 T 的曲线(a), $\chi_M T$ 与 T 的曲线(b), χ_M^{-1} 与 T 的曲线(c) and T of complex 2
Figure 10 Curves of χ_M and T (a)、 $\chi_M T$ and T (b)、 χ_M^{-1} (c) and T of complex 2

3 结论

采用溶剂挥发法,选择 $\text{Zn}(\text{II})$ 或 $\text{Co}(\text{II})$ 作中心离子,分别与对氯苯乙酸、2,2'-联吡啶,对氯苯乙酸和 4,4'-联吡啶合成了 2 个配合物。用 X-射线单晶衍射仪测定了 2 个金属有机配合物的结构。热重分析表明:两者均具有较好的热稳定性。配合物 **1** 的荧光测试表现出由配体内部电子跃迁而产生的荧光性能;配合物 **2** 的磁性测试表明该配合物的 $\chi_{\text{M}}T$ 随 T 的变化规律,说明其具有反铁磁性。

参考文献

- [1] 梁记者,刘瑞超,袁春雪. $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物的合成、表征及性能研究[J]. 合成化学, 2021, **29** (8): 637–643.
(LIANG J Z, LIU R C, YUAN C X. Synthesis, characterization and properties of $\text{Zn}(\text{II})$ and $\text{Co}(\text{II})$ complexes[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2021, **29**(8): 637–643.)
- [2] 张亚男,成晶,张鹏,等. 基于 1,4-二((3-羧基-苯基)甲基)哌嗪与 4,4'-联吡啶 $\text{Ni}(\text{II})$ 的配合物的合成、结构及性质[J]. 陕西科技大学学报, 2018, **36**(3): 98–102.
(ZHANG Y N, CHENG J, ZHANG P, *et al.* Synthesis, crystal structure and properties of Ni-coordination polymer based on 1,4-bis((3-carboxy-phenyl) methyl) piperazine with 4,4'-bipyridine[J]. Journal of Shanxi University of Science Technology, 2018, **36**(3): 98–102.)
- [3] 夏祥,王胜,杨兴乾,等. 基于 2,5-双(三氟甲基)对苯二甲酸配体的锌配合物的合成、晶体结构及性质[J]. 无机化学学报, 2021, **37**(12): 2133–2140.
(XIA X, WANG S, YANG X Q, *et al.* Synthesis, crystal structure and properties of Zinc complex based on 2,5-bis(trifluoromethyl) terephthalic acid ligand[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2021, **37**(12): 2133–2140.)
- [4] 保玉婷,李海朝,马琴,等. 基于有机羧酸配体的 $\text{Co}(\text{III})/\text{Cu}(\text{II})$ 配合物的合成、结构及表征[J]. 人工晶体学报, 2021, **50**(11): 2129–2137.
(BAO Y T, LI H C, MA Q, *et al.* Synthesis, structure and characterization of $\text{Co}(\text{III})/\text{Cu}(\text{II})$ complexes based on organic carboxylic acid ligands[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2021, **50**(11): 2129–2137.)
- [5] 李杨华,刘宇奇,代思玉,等. 基于氮唑配体和羧酸的过渡金属 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 配合物的水热合成,晶体结构和荧光性质[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2022, **42**(2): 338–348.
(LI Y H, LIU Y Q, DAI S Y, *et al.* Hydrothermal synthesis, crystal structure and fluorescent properties of transition metal plumbum and zinc complexes based on azazole ligands and carboxylic acids[J]. Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition), 2022, **42**(2): 338–348.)
- [6] 黄秋萍,曾振芳,黄秋婵,等. 一维链状锌配合物的合成、晶体结构及性质研究[J]. 化学试剂, 2020, **42**(10): 1207–1212.
(HNUANG Q P, ZENG Z F, HUANG Q C, *et al.* Synthesis, crystal structure and property of one-dimensional chain Zinc complex[J]. Chemical Reagents, 2020, **42**(10): 1207–1212.)
- [7] 荆补琴,梁文娟,刘田田,等. 一种新型的二邻菲咯啉硫酸锌配合物的合成及晶体结构[J]. 山西大同大学学报(自然科学版), 2020, **36**(5): 1–3.
(JING B Q, LIANG W J, LIU T T, *et al.* Synthesis and crystal structure of the complex by Zinc sulfate and 1,10-phenanthroline[J]. Journal of Shanxi Datong University (Natural Science), 2020, **36**(5): 1–3.)
- [8] 罗亚楠,高永为,孔森,等. 配合物 $[\text{Zn}(\text{en})\text{Cl}_2]_n$ 的构筑以及抗菌性能的研究[J]. 化学研究与应用, 2020, **32**(10): 1832–1838.
(LUO Y N, GAO Y W, KONG M, *et al.* Structure and antibacterial properties of coordination polymer $[\text{Zn}(\text{en})\text{Cl}_2]_n$ [J]. Chemical Research and Application, 2020, **32**(10): 1832–1838.)
- [9] 许明媛,朱莉娜,李涛. 1,8-萘二酸构筑的六核锌配合物的合成、结构和荧光性质[J]. 化学试剂, 2020, **42**(11): 1351–1354.
(XU M Y, ZHU L N, LI T. Synthesis, crystal structure and fluorescent properties of hexanuclear Zinc complex constructed by 1,8-Naphthalene[J]. Chemical Reagents, 2020, **42**(11): 1351–1354.)
- [10] 李程,郭奇峰,朱鑫辉,等. 精氨酸与钴配合物合成及其性能研究[J]. 化学试剂, 2021, **43**(10): 1348–1352.
(LI C, GUO Q F, ZHU X H, *et al.* Study on synthesis and properties of complexes of arginine and Cobalt[J]. Chemical Reagents, 2021, **43**(10): 1348–1352.)
- [11] 李飒英. 配合物 $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]\text{Br}_2$ 的离子热合成、表征及荧光性能[J]. 人工晶体学报, 2020, **49**(9): 1716–1720+1742.

- (LI S Y. Ionothermal synthesis, characterization and fluorescent property of a complex $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]\text{Br}_2$ [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, **49**(9): 1716 – 1720 + 1742.)
- [12] 孙同明, 张梦珂, 时旭, 等. $\{\text{Ln}_2^{\text{III}}\text{Co}_6^{\text{II}}\}$ 异金属配合物的合成及性质[J]. *无机化学学报*, 2021, **37**(7): 1177 – 1183.
(SUN T M, ZHANG M K, SHI X, *et al.* Synthesis and properties of $\{\text{Ln}_2^{\text{III}}\text{Co}_6^{\text{II}}\}$ heterometallic complexes [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, **37**(7): 1177 – 1183.)
- [13] 金楠皓, 刘宇奇, 王开明, 等. 基于羧酸盐配位的两种二维钴配合物的合成、晶体结构和磁性研究[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2021, **46**(6): 98 – 108.
(JIN N H, LIU Y Q, WANG K M, *et al.* Synthesis, structure and magnetic properties of two 2D cobalt complexes based on carboxylate [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Sciences)*, 2021, **46**(6): 98 – 108.)
- [14] SHELDRICK G M. Crystal structure refinement with SHELXL. *acta crystallogr* [J]. *Sect. C: Struct. Chem*, 2015, **71**(1): 3 – 8.
- [15] 李欣, 周尚永, 田丽, 等. 基于联苯四羧酸的 Zn(II) 配合物的合成、结构和性质[J]. *无机化学学报*, 2015, **31**(2): 338 – 344.
(LI X, ZHOU S Y, TIAN L, *et al.* Zinc(II) coordination polymers based on aromatic tetracarboxylate: Syntheses, structures, and properties [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **31**(2): 338 – 344.)
- [16] 李秀梅, 杨佳琦, 潘亚茹, 等. 两个基于双咪唑基配体的 Co(II)/Zn(II) 配合物的合成、晶体结构及荧光性质[J]. *无机化学学报*, 2020, **36**(4): 730 – 736.
(LI X M, YANG J Q, PAN Y R, *et al.* Syntheses, crystal structures and photoluminescent properties of two Co(II)/Cu(II) coordination polymers based on bis(imidazol) ligands [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, **36**(4): 730 – 736.)
- [17] 彭艳芬, 刘天宝, 吴秋艳, 等. 刚性 4-取代双三唑配体构筑的三个锌配合物的合成和荧光[J]. *无机化学学报*, 2022, **38**(2): 342 – 352.
(PENG Y F, LIU T B, WU Q Y, *et al.* Syntheses and luminescence of three Zinc complexes constructed by rigid 4-Substituted bis(1,2,4-triazole) ligand [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, **38**(2): 342 – 352.)
- [18] 刘露, 靳平宁, 杨杰, 等. 基于柔性四羧酸的三个一维/二维/三维 Zn(II)/Co(II) 配合物的晶体结构及荧光性质[J]. *无机化学学报*, 2021, **37**(5): 921 – 928.
(LIU L, JIN P N, YANG J, *et al.* Structure and fluorescence properties of three 1D/2D/3D Zn(II)/Co(II) complexes based on flexible tetracarboxylic acid [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, **37**(5): 921 – 928.)
- [19] 施梅, 喻敏, 刘光祥. 以 9,10-双(咪唑基)蒽为配体的锌配合物的合成、晶体结构和荧光性质[J]. *无机化学学报*, 2020, **36**(12): 2367 – 2376.
(SHI M, YU M, LIU G X. Syntheses, crystal structures and photoluminescent properties of three Zinc(II) coordination polymers constructed from 9,10-di(1H-imidazol-1-yl) anthracene [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, **36**(12): 2367 – 2376.)
- [20] 代思玉, 刘宇奇, 李杨华. 双配体配位的 Ni(II) 和 Cu(II) 金属配合物的结构和性能[J]. *人工晶体学报*, 2021, **50**(12): 2283 – 2292.
(DAI S Y, LIU Y Q, LI Y H. Structure and properties of Ni(II) and Cu(II) metal complexes coordinated by two ligands [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, **50**(12): 2283 – 2292.)
- [21] 潘昊, 陈琪骐, 谢燕婷, 等. 偶氮基双核钴配合物的合成、结构及光学性质[J]. *化学试剂*, 2022, **44**(4): 544 – 549.
(PAN H, CHEN Q Q, XIE Y T, *et al.* Synthesis, structure and optical properties of an azo-based dinuclear Cobalt complex [J]. *Chemical Reagents*, 2022, **44**(4): 544 – 549.)
- [22] 左明辉, 刘影, 项双龙, 等. 吡啶-3-甲酸和 4,4'-联吡啶桥联金属铜配合物晶体的制备、磁性及生物活性[J]. *分子科学学报*, 2021, **13**(11): 1 – 6.
(ZUO M H, LIU Y, XIANG S L, *et al.* Preparation, magnetism and biological activity of copper(II) complex constructed by pyrazole-3-carboxylic acid and 4,4'-bipyridine [J]. *Journal of Molecular Science*, 2021, **13**(11): 1 – 6.)