

中文摘要

本论文利用新型柔性胺类联吡啶 L1-L4 配体与 Cu(I)、IIB 族盐反应制备出 16 个具有零维、一维、二维和三维金属配合物，且 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 诱导 L1-L4 分子构筑出 7 个联吡啶盐类超分子聚集体，并对其进行了元素分析、IR、PL、PXRD 和晶体结构等表征。发现了文献中未见报道的‘扭船式’ Cu_4L_4 构型配合物及罕见的左和右螺旋链共存的汞配合物。配体 L1-L4 采取顺式构型易形成零维配合物，而反式构型易形成高维配合物；辅助配体 PPh_3 的加入易形成低维亚铜配合物；相比于 NO_3^- 、 Br^- (Cl^-) 阴离子， ClO_4^- 易引导 IIB 族金属离子形成高维网络结构。荧光分析结果表明：铜(I)卤簇配合物、 ClO_4^- 引导的 IIB 族配合物及其诱导的联吡啶盐类有机超分子聚集体均呈现出很好的荧光性能，它们可以作为候选的光致发光材料进行研发。

关键词：配位聚合物；超分子聚集体；柔性联吡啶；晶体结构；荧光性质

Abstract

In this thesis, sixteen coordination complexes have been synthesized by the reaction of four flexible bis(pyridyl) ligands L1-L4 with Cu(I) and IIB metal salts, which possess an increasing dimensionality from zero-dimensional (0-D) to one-dimensional (1-D) to two-dimensional (2-D) to three-dimensional (3-D) frameworks, while the reactions of the above ligands with NO_3^- , ClO_4^- , HSO_4^- anion lead to the formation of seven new supermolecular congeries. All the complexes were structurally determined by single crystal X-ray diffraction and some complexes were characterized by element analysis, IR, PL and powder X-ray diffraction. Meanwhile, the “twisted-boat” conformation of Cu_4X_4 tetramer unit has not been reported so far and the mercury complexes containing left- and right-hand helical chains are also less documented. The *cis* conformation of these ligands L1-L4 can lead to the formation of discrete complexes while the *trans* conformation can lead to the formation of infinite coordination networks. The introduction of co-ligand PPh_3 molecule results in the formation of low-dimensional Cu(I) complex. Compared with NO_3^- , Br^- (Cl^-) anions, ClO_4^- anion tends to construct high-dimensional frameworks with the IIB meta salts. Copper(I) halide cluster complexes, ClO_4^- -induced IIB metal complexes and its bis(pyridinium) salt supramolecular network exhibit excellent fluorescent properties, which can be promising as candidate of photoluminescent materials.

Key words: coordination polymer; supermolecular congery; flexible bis(pyridyl) ligand; crystal structure; fluorescent property

第1章 绪论

1.1 引言

配位聚合物(Coordination Polymer)是由有机配体与金属离子通过自组装形成的具有周期性无限网络结构的金属有机骨架晶态材料。有机配体(organic ligand)与金属离子(metal ion)在不同的实验条件下因相互作用的多样性以及影响因素的不确定性,使得配位聚合物具有丰富新颖的分子结构,同时在电导、磁性、离子交换、非线性光学、生物学和催化方面具有潜在的应用,引起了国际上科研工作者广泛的兴趣,成为如今化学、材料等领域研究中的热点课题之一^[1-3]。

澳大利亚的 Robson 教授以及其它的化学工作者将晶体工程和超分子自组装的概念应用于配位化学中,开创了配位聚合物的先河。1989年, R. Robson 教授^[4]在 JACS 上首次提出配位聚合物的概念。在这篇论文中, R. Robson 将 Wells 在无机网络结构中的工作拓展到配位聚合物领域。R. Robson 通过 4,4',4'',4'''-四氰基苯基甲烷和亚铜盐 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\cdot\text{BF}_4$ 在硝基甲烷中反应得到第一个类似金刚石构型的三维网状配位聚合物。在这一理论的指导下,大量奇特的拓扑结构被合成出来,如一维的直线型、锯齿型、梯子型等结构,二维的长方形、方格型、砖墙型、蜂窝型等结构,三维的金刚石结构、八面体和类分子筛网络结构等。近年来,三维拓扑网络结构多在文献中被报道,大量的具有 SrSi_2 , ThSi_2 , Pt_3O_4 , NbO , PtS , 4^4 方格,立方格子(ReO_3),石英,方硼石,方钠石等拓扑结构的配位聚合物材料被合成出来,图 1-1 是几种常见的网络拓扑结构类型。

国外的如美国的 Moore、Yaghi、日本的 Fujita、Kitagawa、Zubieta、德国的 Muller 和意大利的 Ciani 等课题

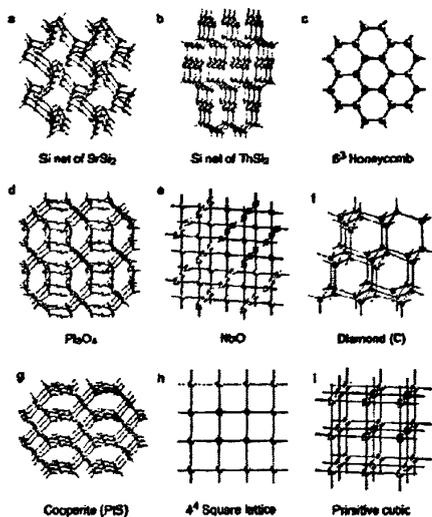


图 1-1 常见的拓扑结构类型

组，国内如中国科学院福建物质结构研究所、北京大学、南京大学、吉林大学、中山大学、南开大学等科研单位和高校在晶态配位聚合物的研究中也取得了一定的研究成果。

随着分子结构测定技术的发展，大量不同结构的配位聚合物被合成出来，但是对配位聚合物的分类没有一个明确统一的规定。R. Robson 教授^[5]在 1998 年的综述中把配位聚合物按照骨架结构分为三大类：一维链状聚合物，二维层状聚合物和三维网状聚合物，这种分类方法使人们对配位聚合物的空间结构有直观的了解。在配位聚合的建构过程中，影响配位聚合物结构及性能的因素有很多，如有机配体的选择、金属离子的多面体、抗衡阴离子、有机-无机组分的配比及反应条件等，其中金属离子和有机配体的选择起着至关重要的作用。

金属离子是配位聚合物构成的重要组成部分，它们通过配位作用不仅将配体分子连接起来，还使配体分子的排列具有一定的方向性，因此它们的配位构型将影响配位聚合物中网络的形状与维数。按中心金属离子的变化，可将配位聚合物分为过渡金属配位聚合物、稀土金属配位聚合物、碱金属配位聚合物、碱土金属配位聚合物、混合金属配位聚合物等。目前研究最为广泛的是过渡金属配位聚合物，尤其是以 d^{10} (次外层)金属为中心离子构筑的配位聚合物已被大量文献报道^[6,7]。例如铜(I)氧化态，由于d电子层处于完全充满状态，使得 d^{10} 配合物的基态不受配体场的影响，与具有 d^{1-9} 电子排布的配合物相比在结构和性质方面存在差异。因此，有关铜(I)配位聚合物的研究在金属酶的化学模拟、配合物结构及特殊的光化学性能^[8]等方面具有重要的理论和现实意义^[9-13]。

有机配体在配位聚合物的合成过程中起着关键的作用，配体种类的不同不仅影响到配合物的合成，而且还关系到配合物的空间结构和物理化学性质。目前根据有机配体配位角度的变化可以分为两类：即刚性配体和柔性配体。刚性配体成键原子间夹角较为固定，如果控制反应物的计量比，在适当的条件下可以生成预期形状分子组装体。而柔性配体的配位方式较多，易形成网状，片状，梯状等自组装结构。按照有机配体的配位原子种类的不同进行分类：有含氮杂环类配体的配位聚合物、含氧(羧酸)有机配体的配位聚合物和含混合有机配体(羧基及氮杂

环基)的配位聚合物、含氰根有机配体的配位聚合物等。其中多吡啶及其衍生物配体不仅具有良好的分子内电子传递和能量传递性质,而且具有分子内共扼 π 键,通过配位键、氢键和芳香环的堆积作用,使得有机配体和金属离子构筑成具有结构新颖和特殊功能的稳定配合物。在多吡啶桥联配体中应用最为广泛的是刚性的2,2'-联吡啶和4,4'-联吡啶。它们不仅具有良好的配位及桥联特性,而且与金属自组装过程中可以形成各种空间结构。但是2,2'-联吡啶和4,4'-联吡啶中两个配位点之间的长度固定,同时两个配位点的氮原子在一条直线上,形成的孔洞较小,使它的某些特定功能受到限制。因此化学工作者在研究中,通过改变配位原子间隔基的构像,设计合成新型的多吡啶类有机桥配体,极大的促进了含有吡啶基团类配体及其配位聚合物的发展,并且许多有关具有 d^{1-9} 电子排布的配合物文献综述被报道^[14,15]。下面主要对联吡啶配体与铜(I)-卤素所形成的配位聚合物进行总结。

1.2 联吡啶配体与铜(I)卤簇配位聚合物的研究概况

目前,对铜(I)卤簇配位聚合物的合成已经取得了一定的进展,不少具有新颖结构和特殊性质的配合物被合成出来^[16,17]。20世纪80年代至90年代,澳大利亚Allan H. White科研小组^[18]报道了大量中性的铜(I)卤簇,他们基本是以单齿或双齿螯合有机氮杂环分子为配体,直接合成铜(I)卤簇化合物,这些化合物在结构上都比较简单,有单核的、二聚的、四聚的等等,但是这些简单化合物的报道为人们认识和了解铜(I)卤簇配合物,并对其进行更深一步的研究提供了有用的经验。1997年,Zubieta小组^[19]报道了通过水热法合成的第一个具有三维螺旋结构的铜(I)氯阴离子簇 $[\text{Cu}(\text{ethylenediamine})_2]_2[\text{Cu}_7\text{Cl}_{11}]$,从而使有关设计和合成铜(I)卤簇配位聚合物的研究受到化学家的广泛重视。这主要是因为Cu(I)离子可以采取二配位、三配位、四配位、五配位等多种配位形式,且卤素原子 $X(X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 具有很好的配位能力,使卤化亚铜可以形成多种二级结构基元。卤化亚铜原子簇聚合物不仅有直线型的 $\text{Cu}_2\text{X}^{[20]}$,长方形的 Cu_2X_2 二聚体^[21],立方烷或类立方烷 Cu_4X_4 四聚体^[22],多核的 $[\text{Cu}_n\text{X}_n]$ 簇^[23],还能自身形成一维链状结构,这些一维链还可以作为结构单元构筑成其它的高维化合物。尽管报道的卤化亚铜自身形成的一维链状结构的化合物有

很多,但是链的种类却很有限。到目前为止,卤化亚铜的一维链有 $[\text{CuX}]_n$ 锯齿链^[24], $[\text{Cu}_2\text{X}_2]_n$ 梯子链^[25], $[\text{Cu}_6\text{X}_6]$ 六元环链^[26], 以及类立方烷链^[27], 双六元环链^[28]等多种构型,如图1-2所示。

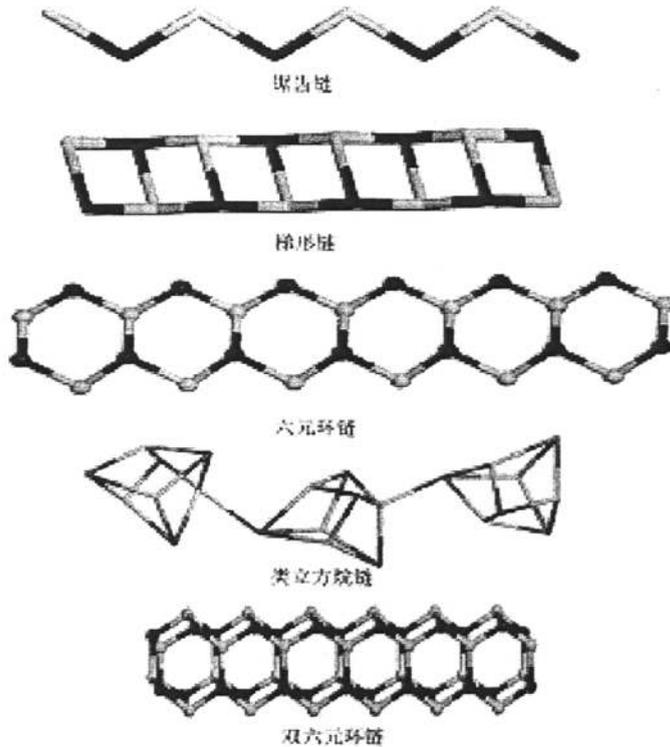
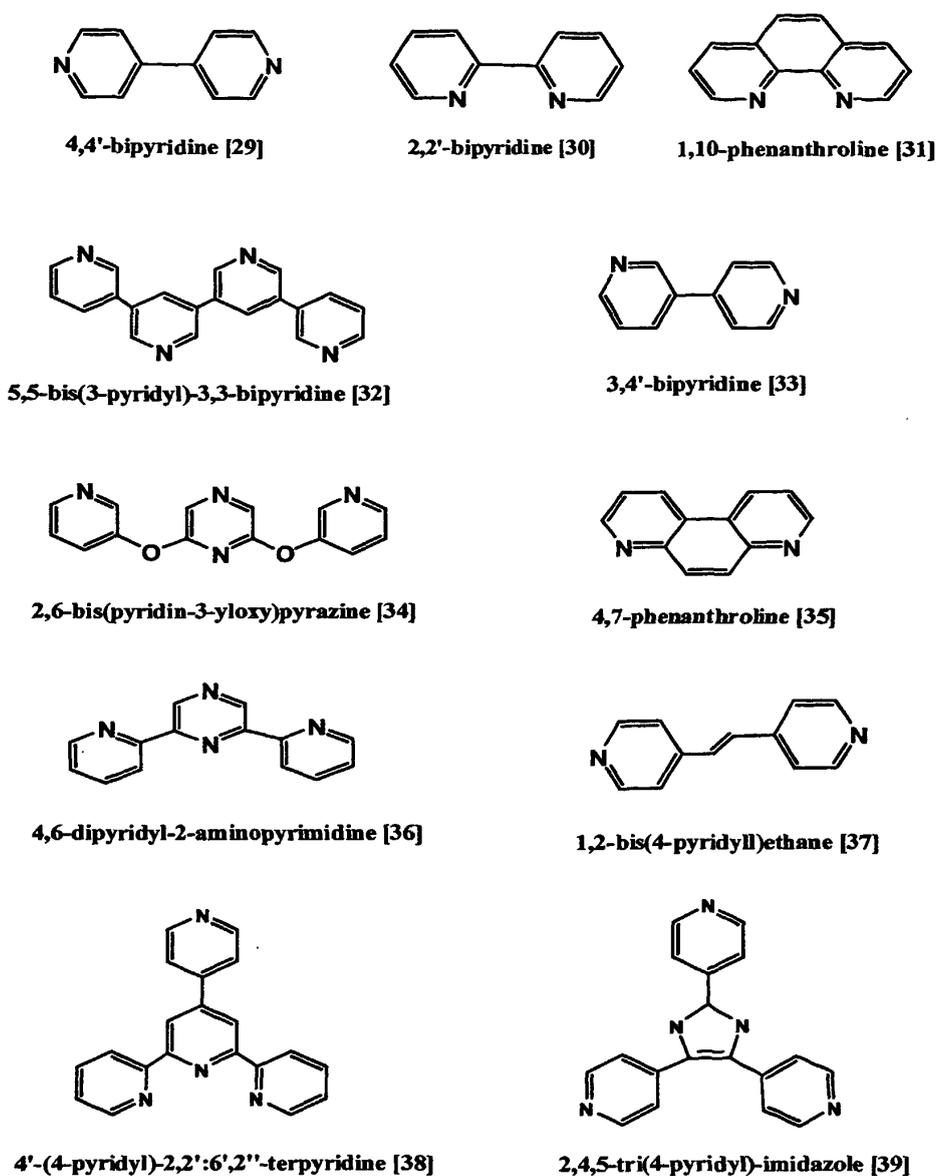


图1-2 常见的卤化亚铜一维链结构

1.2.1 刚性联吡啶配体与铜(I)卤簇配位聚合物的研究

吡啶及其衍生物是有机合成中十分重要的杂环化合物,吡啶配体中的 N 原子有孤对电子,易同 Cu(I)结合形成配合物,它是构筑 Cu(I)配合物比较常用的有机配体。这类刚性配体在配位过程中,配体配位点间的距离和夹角没有明显的变化,使得它们在配合物自组装过程中具有较少的不确定因素。

文献报道中常见的刚性联吡啶与卤化亚铜组装成配位聚合物的配体结构如图 Scheme 1-1 所示^[29-39]。其中联吡啶(2,2'-bipy, 4,4'-bipy)是最简单的刚性多吡啶配体,它们在亚铜聚合物的研究中也是使用较多的有机氮杂化配体。

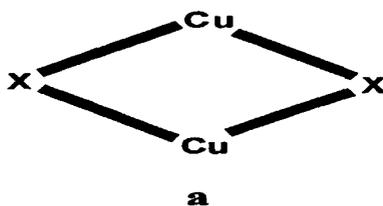


Scheme 1-1 卤化亚铜配位聚合物中常见刚性多吡啶配体

1.2.1.1 含 Cu_2X_2 结构单元的配位聚合物

在所报道的含有 Cu_2X_2 结构单元的配位聚合物中, Cu_2X_2 结构单元常见的基本

结构如图 Scheme 1-2 所示^[40]。



Scheme1-2 常见的 Cu_2X_2 基本结构图

Stuart R. Batte等人^[41]采用自然挥发法将 CuX ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)与4,4'-bipy在乙腈溶液中反应, 合成了蜂窝状配合物 $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{X}]_n$, 其结构如图1-3所示。该聚合物的分子结构中形成了 $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2$ 二聚体, 每个4,4'-bipy配体又键合相邻的两个Cu原子, 把每个 $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2$ 二聚体连接在一起, 形成六边形的(6,3)二维网络拓扑结构, 并且每个(6,3)层呈现二重穿插结构, 每个六边形中穿插着三个独立的(6,3)层(图1-4)。而Jack Y. Lu等人^[42]使用不同的溶剂, 则得到梯子链状的配位聚合物 $[\text{Cu}_2\text{X}_2\text{bipy}]_n$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)(图1-5)。

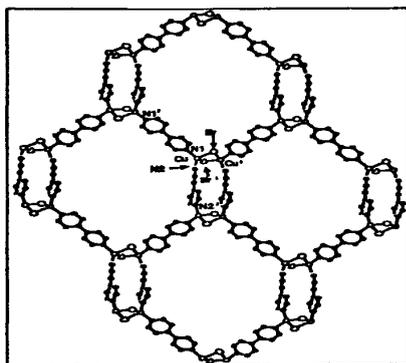


图 1-3 $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{X}]_n$ 蜂窝状结构

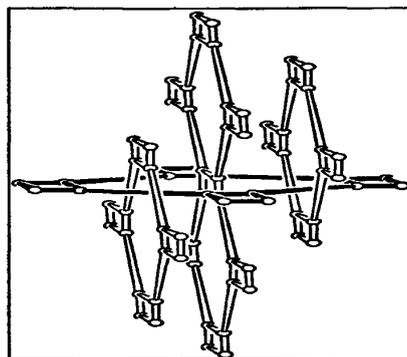


图 1-4 $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{X}]_n$ 二重穿插结构

2008年, 梁小强等人^[43]利用新颖的刚性联吡啶配体2,4,5-(4-吡啶基)咪唑与碘化亚铜、三苯基磷反应, 采用乙腈/甲醇溶剂热方法合成一个具有 Cu_2I_2 结构单元的配位聚合物 $\{[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Htpim})(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ 。在该配合物中两个Cu(I)原子的配位模式相同, 每个Cu(I)原子都采用扭曲的四面体构型, 分别与两个 $\mu_2\text{-I}$ 阴离子、一个三苯基磷的磷原子以及配体吡啶上的氮原子配位, 两个 $\mu_2\text{-I}$ 阴离子连接相邻的两个

Cu(I)离子, 形成 Cu_2I_2 菱形的二聚体, 并且由配体吡啶环的氮原子桥连相邻的 Cu_2I_2 单元形成一维链状结构, 如图1-6所示。

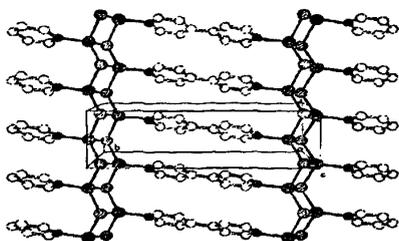


图 1-5 $[(\text{CuX})_2\text{bipy}]_n$ 梯子链状结构

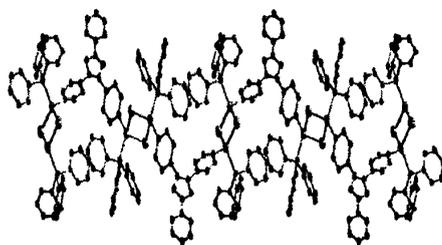
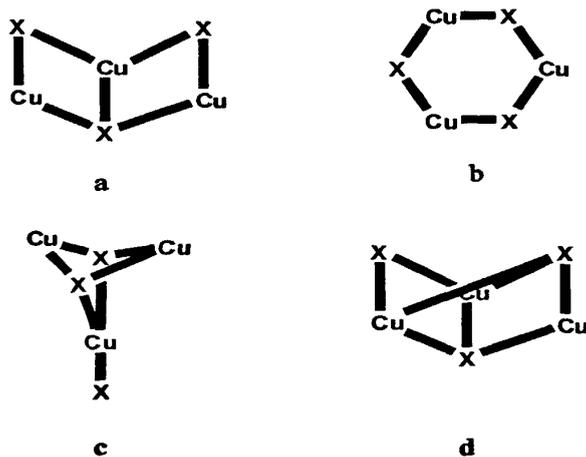


图 1-6 $\{[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Htpim})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}_n$ 一维链状结构

1.2.1.2 含 Cu_3X_3 结构单元的配位聚合物

在所报道的含有 Cu_3X_3 结构单元的配位聚合物中, Cu_3X_3 结构单元常见的基本结构如图 Scheme 1-3 所示^[44-47]。



Scheme1-3 常见的 Cu_3X_3 基本结构图

相比于 Cu_2X_2 结构单元, Cu_3X_3 结构单元的构型变化比较多, 其形成配合物的结构也更多样。但目前在已报道的Cu(I)卤簇化合物中含有 Cu_3X_3 结构单元的配合物比较少, 而以联吡啶为配体的则更是少见^[48]。

2009年, 乔正平等^[49]利用2,2'-联吡啶配体与CuBr反应, 得到含 Cu_3Br_3 结构单元的新型配位聚合物 $[(\text{CuBr})_2(\text{bipy})]_n$ 。其中Cu(I)原子为四面体构型, 配位原子分别

来自于2,2'-联吡啶的两个氮原子以及两个溴原子。由 μ_2 -Br和 μ_3 -Br桥连亚铜原子形成一个含有 Cu_3Br_3 六元环的链,并通过 $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ 弱的氢键作用形成二维超分子结构,如图1-7所示。

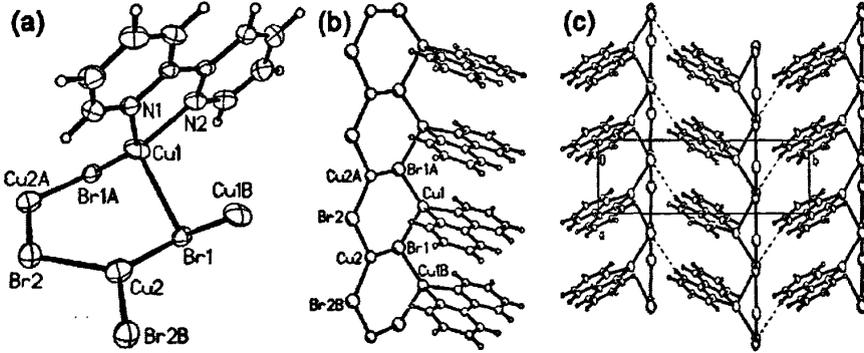


图 1-7 a $[(\text{CuBr})_2(\text{bpy})]_n$ 分子结构 b 一维链状结构 c 二维超分子结构

2004 年,吉林大学的于杰辉等人^[50]以 1,10-邻二氮杂菲为配体与 CuBr 和 CuI 在水热的条件下反应,得到含 Cu_3X_3 结构单元的化合物 $[\text{Cu}_3\text{X}_3(\text{phen})_2]$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$), 其分子结构如图 1-8 所示。其中 $\text{Cu}(\text{I})$ 原子为四面体构型,配位原子分别来自于 1,10-邻二氮杂菲的两个氮原子以及两个溴原子。所形成的 Cu_3Br_3 结构单元与配合物 $[(\text{CuBr})_2(\text{bipy})]_n$ 的不同,而是如 Scheme 1-3c 所示的构型,即 Cu_2Br_2 二聚体整合一个 $\text{Cu}(\text{I})$ 原子,并且 $\text{Cu}(\text{I})$ 原子又与一个 Br^- 阴离子配位形成了 Cu_3Br_3 结构单元。在这个结构单元中存在的 Cu_2Br_2 二聚体不再是平面的,而是呈现折叠的构型,形成的二面角为 167.2° 。

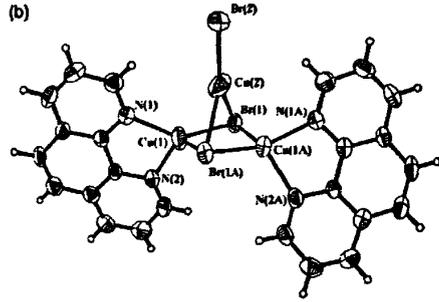
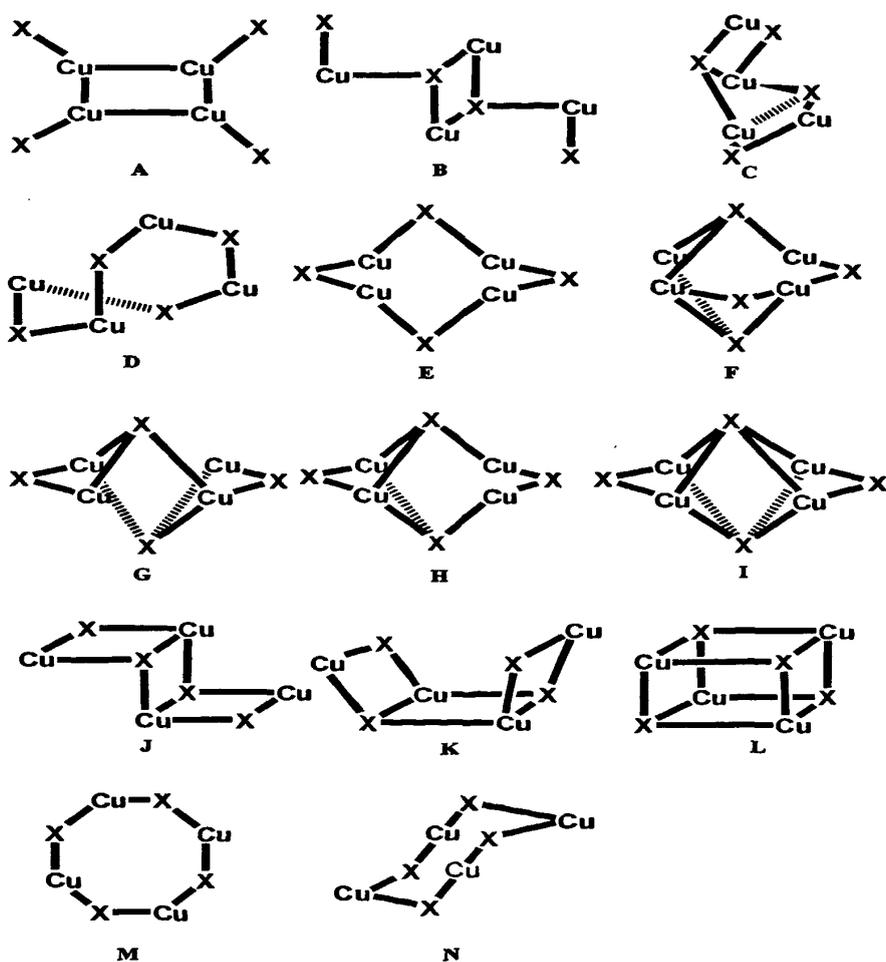


图1-8 $[\text{Cu}_3\text{Br}_3(\text{phen})_2]$ 分子结构

1.2.1.3 含 Cu_4X_4 结构单元的配位聚合物

在所报道的含有 Cu_4X_4 结构单元的配位聚合物中, Cu_4X_4 结构单元常见的基本结构如图 Scheme 1-4 所示^[51]。

Scheme 1-4 常见的 Cu_4X_4 基本结构图

随着卤素原子数量的增多, Cu_4X_4 要比前面的 Cu_2X_2 和 Cu_3X_3 结构单元具有更多的构型变化。目前在已报道的 Cu(I) 卤簇化合物中, Cu_4X_4 结构单元较常见的是椅形(Scheme 1-4J)和立方烷构型(Scheme 1-4L)。但对于刚性联吡啶配体, 目前含有 Cu_4X_4 结构单元的配合物报道非常少, 仅见 2003 年, Yanko Moreno 等人^[52]利用 2,2'-

联吡啶与氯化亚铜在水热合成条件下反应，得到了配合物 $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bipy})_2]$ ，如图 1-9 所示。在该配合物中 Cu1 原子与两个氯原子配位，形成线性构型，Cu2 原子则分别与两个氯原子以及 2,2'-联吡啶的两个氮原子配位，形成扭曲的四面体构型，且其中的 Cu_4Cl_4 结构单元呈现少见的正己烷椅式构型。

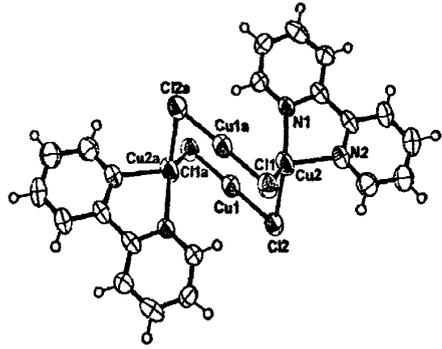
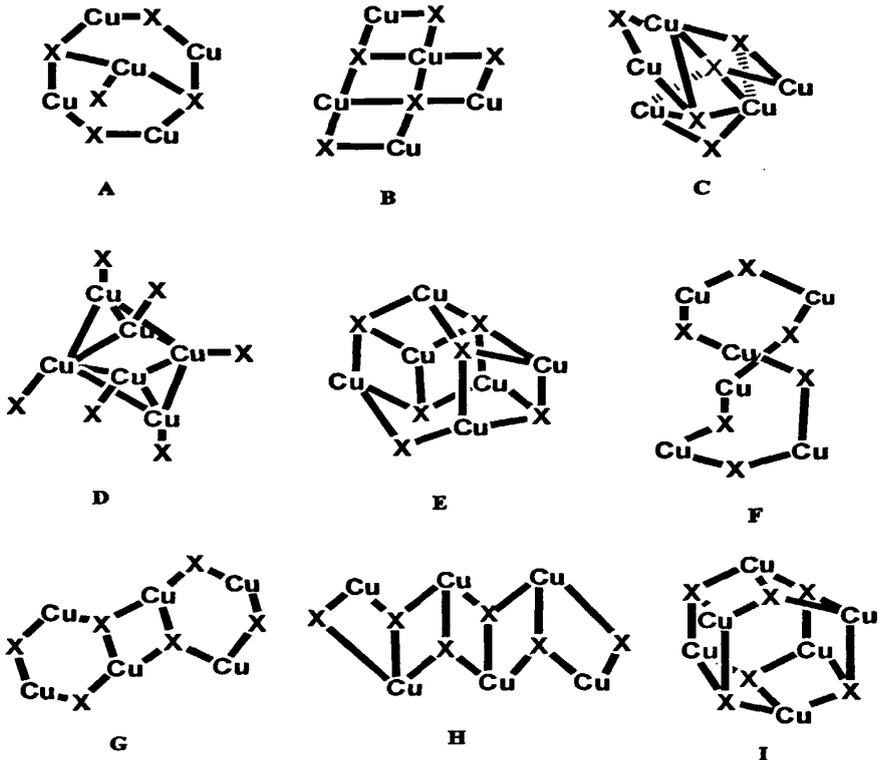


图 1-9 $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bipy})_2]$ 分子结构

1.2.1.4 含 Cu_nX_n ($n>5$) 结构单元的配位聚合物

在所报道的含有 Cu_nX_n ($n>5$) 结构单元的配位聚合物^[53]中， Cu_5X_5 结构单元常见的基本结构如图 Scheme 1-5(A-C)，而 Cu_6X_6 结构单元常见的基本结构如图 Scheme 1-5(D-I)。



Scheme 1-5 常见的 Cu_nX_n ($n>5$) 基本结构图

虽然 Cu_5X_5 和 Cu_6X_6 结构单元的构型变化也比较多,但对于刚性联吡啶配体,目前还未见含有 Cu_5X_5 结构单元的配合物报道,而拥有 Cu_6X_6 构型的配位聚合物报导仅有几例^[54-55]。2004年,吉林大学的冯守华教授^[56]报道了2,2'-bipy与碘化亚铜采用水热法合成了两个新的聚合物 $[\text{Cu}_3\text{I}_3(2,2'\text{-bipy})]_n$ 和 $[\text{Cu}_4\text{I}_4(2,2'\text{-bipy})]_n$,其结构如图1-10所示。在这两个聚合物中每个阴离子都存在 $\mu_3\text{-I}$ 和 $\mu_4\text{-I}$ 两种构型。值得惊奇的是在这两个聚合物中都存在双六元环 Cu_6I_6 结构(图1-11),每个 Cu_6I_6 核是由两个相连 Cu_3I_3 通过六个碘离子桥连构成,这种 Cu_6I_6 核结构与存在于沸石中的双六元环(D6R)结构相似。

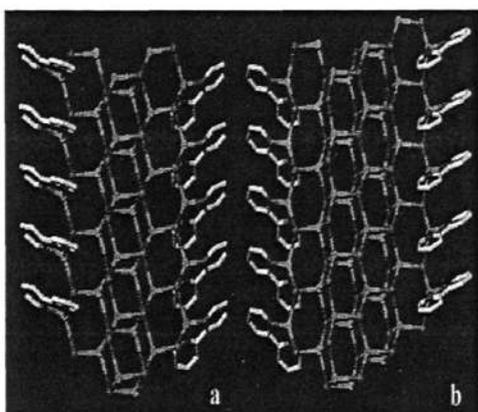


图 1-10 a $[\text{Cu}_3\text{I}_3(2,2'\text{-bipy})]_n$ 一维链结构
b $[\text{Cu}_4\text{I}_4(2,2'\text{-bipy})]_n$ 一维链结构

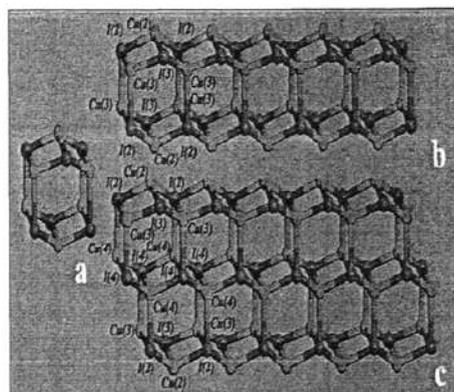


图 1-11 Cu_6I_6 核及其一维链的骨架结构

2007年,徐鑫鑫^[57]利用1,10-邻二氮杂菲与氯化铜反应也合成了含有 Cu_6Cl_6 结构单元的配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{I})_3(1,10\text{-phen})\text{Cl}_5]_n$,其结构如图1-12,1-13所示。

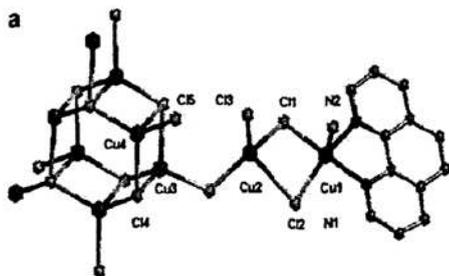


图 1-12 $[\text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{I})_3(1,10\text{-phen})\text{Cl}_5]_n$ 中的 Cu_6Cl_6 结构图

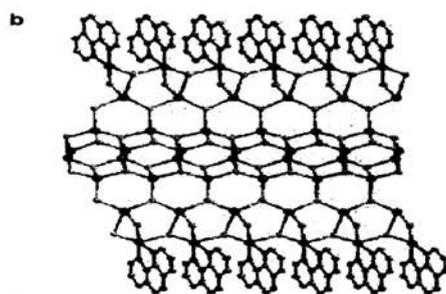
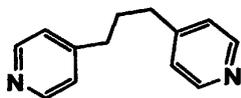


图 1-13 $[\text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{I})_3(1,10\text{-phen})\text{Cl}_5]_n$ 一维链结构

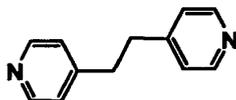
1.2.2 柔性联吡啶配体与铜(I)卤簇配位聚合物的研究

目前, 在金属配位聚合物的研究中主要是以刚性配体为主, 与之相比, 柔性联吡啶配体的研究则相对较少, 尤其是关于铜(I)卤簇配位聚合物的研究更是少见。柔性联吡啶与刚性联吡啶相比较, 具有较强的变形能力, 可以根据配位环境的变化采取多种构型, 配位齿间距离、夹角及连接基团的形状进行调整以适应配位环境的改变, 从而为构筑具有新颖拓扑结构的配位聚合物体系提供了丰富多彩的识别和组装方式。下面对柔性联吡啶与铜(I)卤簇形成的配位聚合物进行简要概述。

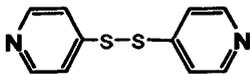
迄今文献报道中常见的柔性联吡啶与卤化亚铜组装成配位聚合物的配体如图 Scheme 1-6 所示^[58-64]。



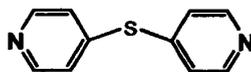
1,3-bis(4-pyridyl)propane [58]



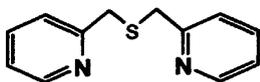
1,2-bis(4-pyridyl)ethane [59]



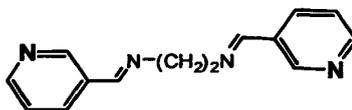
bis(4-pyridyl)disulfide [60]



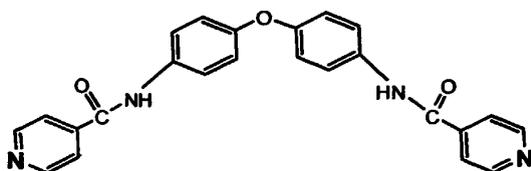
bis(4-pyridyl)sulfide [61]



bis(2-pyridyl-methyl)sulfide [62]



1,2-bis(3'-pyridyl)methyleneamino)ethane [63]

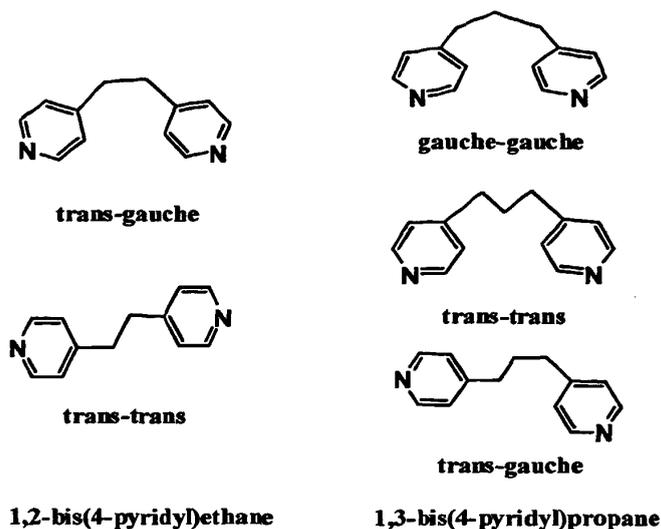


N,N'-Bis(pyridylcarbonyl)-4,4'-diaminodiphenyl Ether [64]

Scheme 1-6 卤化亚铜配位聚合物中常见柔性多吡啶配体

1.2.2.1 含 Cu_2X_2 结构单元的配位聚合物

文献报道中常见的柔性联吡啶与卤化亚铜组装成配位聚合物的配体有 1,2-(4-吡啶基)乙烷(bpe)和 1,2-(4-吡啶基)丙烷(bpp)，它们可以根据配位环境的变化采取多种构型，更容易形成较独特的结构，如图 Scheme 1-7 所示。



Scheme 1-7 bpe 和 bpp 不同的空间构型

2006年Sheng Hu等人^[65]利用1,2-(4-吡啶基)乙烷与溴化亚铜(I)反应得到具有 Cu_2Br_2 结构单元的配位聚合物 $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{bpe})_2]_n$ ，由图1-14可以看出配合物中含有两个不同的亚铜离子 $\text{Cu}1$ 和 $\text{Cu}2$ ，它们的配位环境相似，均与两个溴阴离子和两个配体(bpe)的氮原子配位，形成扭曲的四面体结构。各自形成两个独立的长方形(4,4)

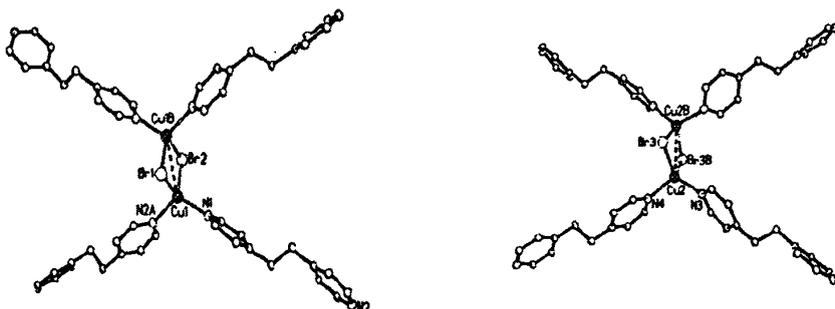


图 1-14 $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{bpe})_2]_n$ ($\text{Cu}1$ 和 $\text{Cu}2$) 分子结构

拓扑结构(图1-15), 且这两个不同的(4,4)长方形格子呈现垂直构型, 形成三维交叉的网络结构(图1-16)。

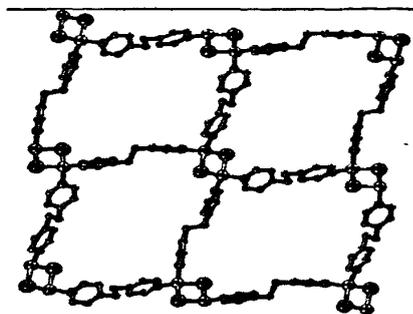


图 1-15 $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{bpe})_2]_n$ 的(4,4)拓扑结构

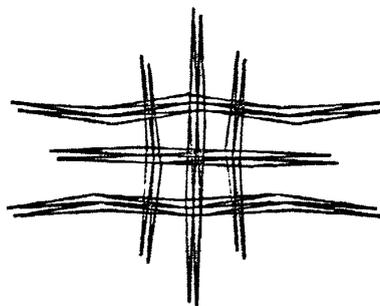


图 1-16 配合物的三维穿插网络结构

1,2-(4-吡啶基)丙烷(bpp)配体与溴化亚铜和碘化亚铜^[65,66]反应都形成了含 Cu_2X_2 次级结构单元的空穴配合物(图1-17), 但空穴中含有不同的客体分子, 包括苯胺^[58], 甲苯, 萘^[65]。

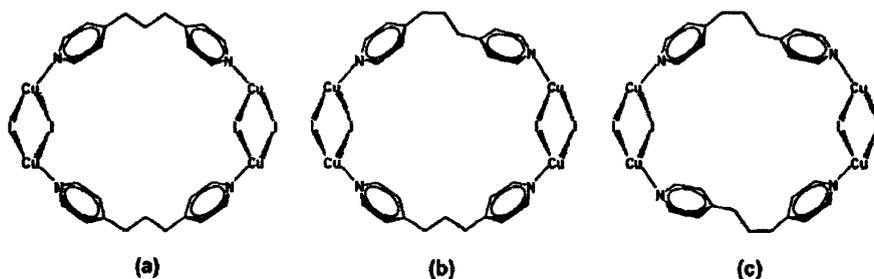
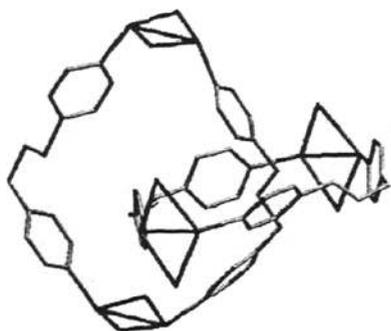
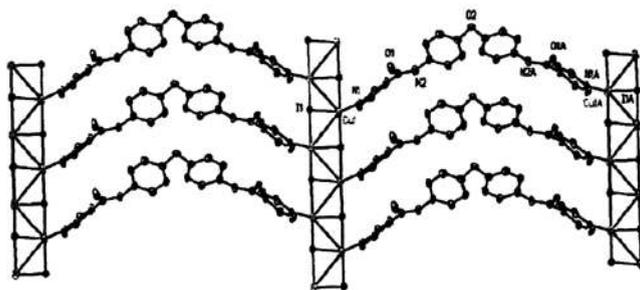


图1-17 三种 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{bpp})]$ 的大环化合物结构

2006年牛云垠等人^[67]利用bpp配体与碘化亚铜反应得到含有 Cu_2I_2 结构单元的配位聚合物 $[(\text{CuI})_4(\text{bpp})_4]_n$ 。由于柔性配体较强的变形能力, 配体bpp以两种不同的构型(trans-trans和trans-gauche)桥连 Cu_2I_2 二聚体, 形成的孔洞达 $12.56 \times 10.79 \text{ \AA}^2$ (图1-18)。值得关注的是含有两个bpp配体和两个 Cu_2I_2 二聚体沿 a 方向的独立单元与另一个组成相同且沿 b 方向的独立单元互相交织, 组装成二维聚合索烃的金属原子簇聚合物, 如图1-19所示。

图 1-18 两个独立 $[(\text{CuI})_2(\text{bpp})_2]_n$ 分子结构图 1-19 二维索烃 $[(\text{CuI})_4(\text{bpp})_4]_n$

目前, 柔性酰胺类联吡啶作为配体与铜(I)合成的配位聚合物很少, 2009年 Biing-Chiau Tzeng 等人^[64]报道了一个柔性酰胺类联吡啶配体的亚铜配合物 $[\text{CuI}(\text{papo})]_n$ ($\text{papo}=\text{N,N}'\text{-Bis}(\text{pyridylcarbonyl})\text{-4,4}'\text{-diaminodiphenyl Ether}$)。铜(I)原子分别与一个配体上的氮原子和三个碘离子配位, 采取扭曲的四面体构型。配合物中的 Cu_2I_2 二聚体单元形成了一维 Cu-I 梯子链, 再通过配体桥连相邻的梯子链形成二维层状结构, 如图 1-20 所示。

图 1-20 $[\text{CuI}(\text{papo})]_n$ 的二维层状结构

1.2.2.2 含 Cu_3X_3 结构单元的配位聚合物

相对于 Cu_2X_2 结构单元, 目前对含 Cu_3X_3 结构单元的配位聚合物的研究非常少。Biing-Chiau Tzeng 等人^[64]利用柔性酰胺类联吡啶配体 papo 与碘化亚铜反应, 合成了一个亚铜配合物 $[\text{Cu}_3\text{I}_3(\text{papo})]_n$ 。其中铜原子分别与一个配体上的氮原子以及三个碘离子配位, 且采取扭曲的四面体构型。配合物中 Cu_3I_3 结构单元形成了一维的 Cu-I 梯子双链, 并通过配体桥连相邻的梯子双链形成二维层状结构(图 1-21)。

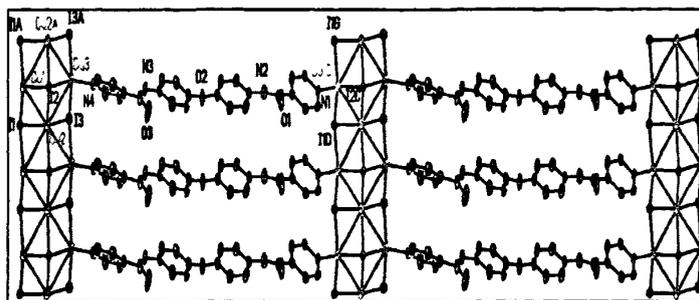


图 1-21 $[\text{Cu}_3\text{I}_3(\text{papo})]_n$ 的二维层状结构

1.2.2.3 含 Cu_4X_4 结构单元的配位聚合物

相对于 Cu_3X_3 结构单元，目前对含 Cu_4X_4 结构单元的配位聚合物的研究报道较多。2009年，李玲玲等人^[68]利用联吡啶乙烷配体与碘化亚铜合成了 $[\text{Cu}_3\text{I}(\mu\text{-I})(\mu_3\text{-I})(\text{bpe})_3]_n$ ，配位聚合物中的每个铜(I)原子均为四配位，但存在两种不同的配位环境。Cu1与三个碘原子和一个配体上的氮原子配位，而Cu2则与两个碘原子及两个配体上的氮原子配位，形成了一个椅形的 Cu_4I_4 结构单元(图1-22)，bpe桥连每个铜簇单元形成了沿bc方向的二维层状(4,4)拓扑结构(图1-23)。

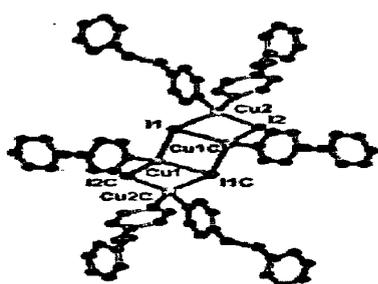


图1-22 $[\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2(\text{bpe})_6]_n$ 的分子结构
(包含椅形的 Cu_4I_4)

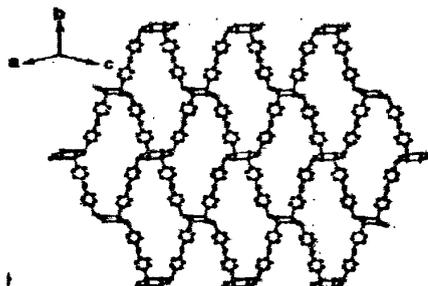


图 1-23 配合物的(4,4)拓扑结构

2008年，陈阳等人^[58]利用bpp与碘化亚铜组装合成了四个铜卤簇配位聚合物 $[\text{CuI}(\text{bpp})]_n$ (1)， $\{[\text{Cu}_3\text{I}_3(\text{bpp})_3] \cdot 2\text{aniline} \cdot \text{MeCN}\}_n$ (2)， $\{[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{bpp})_2] \cdot 2\text{aniline}\}_n$ (3)， $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{bpp})_2]_n$ (4)。在 $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{bpp})_2]_n$ 配合物中， Cu_4I_4 结构单元采取类立方烷构型(图1-24)，每个配体都是trans-trans构型，配体桥连 Cu_4I_4 结构单元形成沿ab方向的二维波浪形的(4,4)拓扑结构图(1-25)，其孔道大小为 $15.666\text{\AA} \times 15.928\text{\AA}$ 。孔道的大小足够单层之间的穿插，形成了四重穿插的二维网络结构(图1-26)。

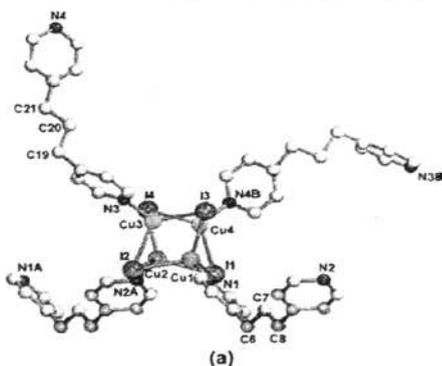


图 1-24 $[Cu_4I_4(bpp)_2]_n$ 分子结构

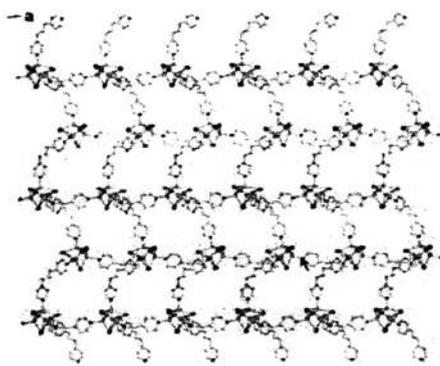


图 1-25 配合物的(4,4)拓扑结构

2005 年, 唐明良^[69]报道了碘化亚铜与联吡啶丙烷配体组装的具有类立方烷构型的 Cu_4I_4 结构单元的三维聚合索烃 $[Cu_4I_4(bpp)_2]_n$, 如图 1-27 所示。



图 1-26 配合物的四重穿插网络结构

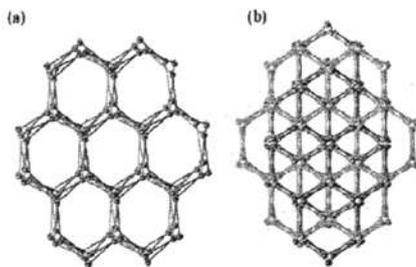


图1-27三维聚合索烃 $[Cu_4I_4(bpp)_2]_n$

a) 6^4-8^2 拓扑 b)三重穿插网络结构

1.2.2.4 含 Cu_nX_n ($n>5$) 结构单元的配位聚合物

迄今为止, 对于含有 Cu_nX_n ($n>5$) 结构单元, 并且以柔性联吡啶为配体所形成的亚铜卤簇配位聚合物还未见文献报道, 这为今后有关亚铜卤簇化合物的研究提供了新方向。

1.3 铜(I)卤簇配合物的荧光性质研究

金属配合物是由金属离子和有机配体组成, 其荧光性质与金属离子和有机配体的立体结构有关。一般金属配合物的发光常见的有两类: 配体发光和中心金属离子发光。有机配体的发光性能主要取决于其化学分子结构, 具有双键、刚性平面

和 π 电子共轭体系(如吡啶, 菲啰啉等)的分子通常会发生荧光; 而中心金属离子发光是中心离子与配体发生分子内的能量转移, 使得金属发生 $f^* \rightarrow f$ 或 $d^* \rightarrow d$ 电子跃迁, 从而产生荧光特性。

卤化亚铜配合物因其能级的不连续性、有机配体的不同、铜离子的多种配位构型以及卤簇结构单元的多样性, 使卤化亚铜配合物表现出很好的荧光性能。在铜卤簇的化合物中不仅存在常见的配体内的电子转移, 还存在铜(I)-卤簇(CC*)间的电子转移, 卤素与配体之间的电子转移(XLCT), 配体与金属之间的电子转移(LMCT), 卤素与金属之间的电子转移(XMCT)。在卤化亚铜的荧光研究中, 美国的 Ford 科研小组^[70]做出了杰出的贡献, 他们从 1989 年开始研究卤化亚铜配合物荧光性质, 尤其是以立方烷构型 Cu_4I_4 的配合物为主要研究对象, 系统的阐述了卤化亚铜配合物的荧光发光机理。

2006 年 Sheng Hu^[65]等人利用 1,2-(4-吡啶基)乙烷(bpe)和 1,2-(4-吡啶基)丙烷(bpp)与溴化亚铜(I)反应得到含有 Cu_2Br_2 结构单元的配位聚合物 $[Cu_2Br_2(bpe)_2]_n$ 和 $[Cu_2Br_2(bpp)_2]_n$ 。在这两个配合物中都含有 Cu_2Br_2 结构单元。分别以 380nm 或 389nm 为激发波长, 在 529nm 和 530nm 处有强的荧光发射峰, 如图 1-28 所示。这与文献报道的二聚物 $[Cu_2I_2(py)_4]$ (py=吡啶)在 517nm 处有强荧光发射峰一致^[71]。这些荧光发射峰可归属为铜-卤簇中各个铜原子之间的电子跃迁(CC*)以及碘与配体之间的电子转移(XLCT)^[72]。

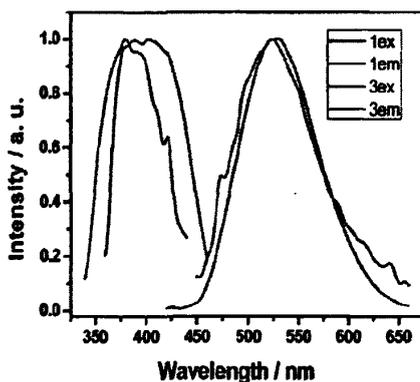


图 1-28 含有 Cu_2Br_2 结构单元配合物的荧光光谱

2005 年, 唐明良^[69]报道了利用 1,2-(4-吡啶基)丙烷(bpp)与碘化亚铜反应得到含有 Cu_4I_4 结构的配合物 $[Cu_4I_4(bpe)_2]_n$ 。以 377nm 为激发波长, 在 601nm 处存在荧光发射峰, 如图 1-29 所示。这与文献报道的四聚物 $[Cu_4I_4(py)_4]$ (py=吡啶)在 580nm 处

有强黄光发射峰基本一致^[70]。该荧光发射峰比较复杂,可归属为铜(I)-卤簇中各个铜原子之间的电子跃迁(CC*),同时还有卤素与金属之间电子跃迁(XMCT)并伴随着金属铜本身 Cu(I)-Cu(I)间的 d-s 电子跃迁^[73]。

陈阳等人^[58]利用柔性联吡啶配体 1,2-(4-吡啶基)丙烷(bpp)与碘化亚铜反应,合成出了4个亚铜配位聚合物[CuI(bpp)]_n (1), {[Cu₃I₃(bpp)₃]·2aniline·MeCN}_n (2), {[Cu₂I₂(bpp)₂]·2aniline}_n (3), [Cu₄I₄(bpp)₂]_n (4)。其中配合物 1-3 中含有 Cu₂I₂ 结构单元,而配合物 4 中含有 Cu₄I₄ 结构单元,并对其进行了荧光性质的研究。在配合物 1-3 中分别以 344nm, 333nm, 335nm 为激发波长,在 507nm, 502nm, 492nm 处有强的荧光发射峰(图 1-30),这与报道的二聚物[Cu₂I₂(py)₄] (py=吡啶)在 517nm 处有强荧光发射峰一致^[71]。这些荧光发射峰可归属为铜-卤簇中各个铜原子之间的电子转移(CC*)以及碘与配体之间的电子转移(XLCT),并且荧光发射峰发生不同程度的蓝移,其主要原因是配合

物氮上的氢原子与 Cu₂I₂ 结构单元形成氢键 N-H...I,由于氢键的存在降低了碘离子的电子密度,从而降低了碘与配体之间电子转移(XLCT)强度。对于配合物 4 中含有 Cu₄I₄ 结构单元,以 333nm 为激发波长,在 569nm 处存在黄光发射峰。这与文献报道的四聚物[Cu₄I₄(py)₄] (py=吡啶)在 580nm 处有强黄光发射峰基本一致^[70],该荧光发射峰可归属为铜(I)-卤簇中各个铜原子之间的电荷跃迁(CC*),同时还存在卤素与金属之间电荷转移(XMCT)并伴随着金属铜本身 Cu(I)-Cu(I)间 d-s 电子跃迁。

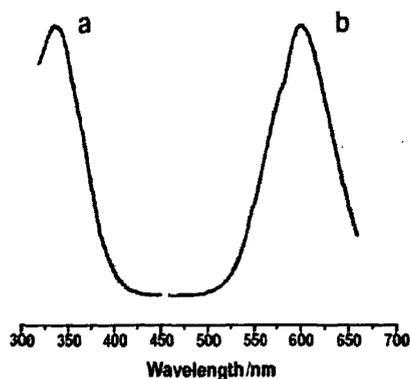


图 1-29 含 Cu₄I₄ 结构单元的荧光光谱

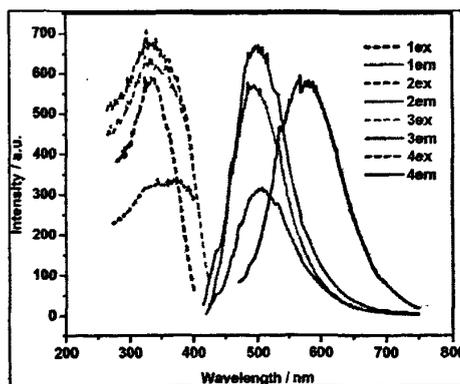


图 1-30 含有 Cu₂I₂ 及 Cu₄I₄ 结构单元配合物的荧光光谱

目前文献报道的多是对含有 Cu_2X_2 和 Cu_4X_4 结构单元的铜卤簇配合物荧光性质的研究，而对于含有 Cu_3X_3 和 Cu_nX_n ($n>5$) 结构单元的配合物荧光性质的研究还未见有文献报道。由于铜(I)卤簇配合物具有丰富的荧光性质，因此有关铜(I)卤簇配合物的研究对开发特殊的光化学性能材料具有重要的理论和现实意义。

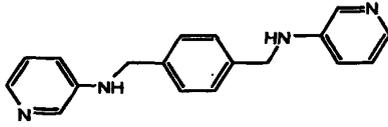
1.4 选题依据

对于联吡啶类 d^{10} 金属配位聚合物的研究主要集中在如 4,4'-bipy、席夫碱等刚性配体，而对于柔性联吡啶类配体的研究相对较少。近年来，有关柔性联吡啶类配体构筑的金属配位聚合物的研究已引起许多化学家的兴趣。这主要是由于柔性间隔基的引入，使柔性联吡啶类配体可以根据配位环境的变化而采取多种构型，并且配体为中性，通过抗衡阴离子等调控作用，可以得到不同结构和性质的金属配合物。因此柔性联吡啶配体多变的构型以及自身独特的性质，必将为构筑具有新颖拓扑网络结构的超分子体系提供丰富的识别和组装方式。

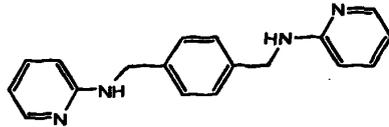
目前铜(I)卤簇配位聚合物的研究已经取得了一定的进展，结果显示 Cu(I)离子可以采取二配位、三配位、四配位、五配位等多种配位形式，且卤素原子 X(X=Cl, Br, I)具有很好的配位能力，能在不同的程度上以桥连或螯合的方式参与配位，使卤化亚铜可以形成多种零维簇和一维簇的二级结构基元，这极大丰富了卤化亚铜簇配合物的化学结构和物化性能。然而迄今柔性联吡啶配体与铜(I)卤簇配位聚合物的研究很少，尤其是具有长间隔基的柔性联吡啶配体的报道更少。因此，有关长间隔基的柔性联吡啶与铜(I)卤簇配位聚合物的研究在金属酶的化学模拟、特殊的光化学性能等方面具有重要的理论和现实意义。

本论文的研究主要运用超分子组装和晶体工程的思想，根据具有长间隔基的柔性胺类联吡啶配体 L1-L4 的结构特性，重点研究了柔性联吡啶配体与 Cu(I)卤簇配合物的结构和荧光性能的研究。同时也与其它 d^{10} 过渡金属离子 Zn(II)、Cd(II)、Hg(II)组装，探讨金属离子种类、阴离子模版、辅配体如 PPh_3 、有机配体间隔基的柔性特征及金属采取的配位构型等对配合物的维数、结构特征及相关性质的影响。此外，还研究了在无机阴离子如 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 诱导下，柔性联吡啶盐有机

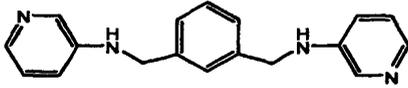
超分子聚集体的形成、结构与荧光性质。



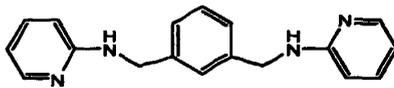
N,N'-二(3-吡啶基)-1,4-苯二甲胺 (L1)



N,N'-二(2-吡啶基)-1,4-苯二甲胺 (L2)



N,N'-二(3-吡啶基)-1,3-苯二甲胺 (L3)



N,N'-二(2-吡啶基)-1,3-苯二甲胺 (L4)

柔性胺类联吡啶配体 L1-L4 的分子结构示意图

第 2 章 实验部分

2.1 胺类联吡啶金属配合物的合成

2.1.1 主要试剂

对苯二甲醛	分析纯	上海化学试剂采购供应五联化工厂
间苯二甲醛	分析纯	上海化学试剂采购供应五联化工厂
2-氨基吡啶	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
3-氨基吡啶	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硼氢化钠	分析纯	天津傲然精细化学研究所
甲苯	分析纯	莱阳市双双化工有限公司
二氯甲烷	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
乙腈	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
N,N'-二甲基甲酰胺	分析纯	天津市化学试剂厂
高氯酸	分析纯	天津市东方化工厂
硝酸	分析纯	天津市化学试剂厂
硫酸	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
三苯基膦	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氧化亚铜	分析纯	上海振欣试剂厂
溴化亚铜	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
碘化亚铜	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
硝酸锌	分析纯	天津市博迪化工有限公司
硝酸镉	分析纯	北京朝阳西会化工厂
高氯酸锌	分析纯	自制
高氯酸镉	分析纯	自制
氯化汞	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
溴化汞	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

2.1.2 胺类联吡啶配体的合成

我们利用原料对苯二甲醛、间苯二甲醛分别与2-氨基吡啶、3-氨基吡啶分水回流，用硼氢化钠还原得到的席夫碱类联吡啶，最后得到柔性胺类联吡啶配体^[75]。

2.1.3 金属配合物的合成

2.1.3.1 配合物 $[\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L1}(\text{PPh}_3)_4]$ (1)

将10 mmol 配体 L1 溶于乙腈中，同时将20 mmol 的碘化亚铜与40 mmol 的三苯基膦溶于二氯甲烷中，搅拌半小时，直至溶解。将上述两溶液混合后装入50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内，于100 °C下晶化48 h，自然冷却至室温，得黄色柱状晶体。化学式为 $\text{C}_{90}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{P}_4\text{I}_2\text{Cu}_2$ ，元素分析值(理论计算值)%: C: 62.83 (62.84); H: 4.57 (4.53); N: 3.26 (3.24)。红外(cm^{-1}): 3313m, 3046m, 1592s, 1502s, 1477s, 1477s, 1432s, 1415s, 1295m, 1247m, 1184m, 1091s, 1025m, 997m, 802m, 744s, 696s, 505s。

2.1.3.2 配合物 $[\text{Cu}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2(\text{L4})_2(\text{PPh}_3)_6]\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (2)

该配合物的合成与配合物1的操作过程相似。将混合溶液装入50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内，于100 °C下晶化72 h，自然冷却至室温，得到黄色柱状晶体。化学式为 $\text{C}_{148}\text{H}_{132}\text{N}_{10}\text{P}_6\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{Cu}_4$ ，元素分析值(理论计算值)%: C65.32 (65.34); H 4.89 (4.92); N 5.15 (5.14)。红外(cm^{-1}): 3274m, 3052m, 2250w, 1606s, 1567s, 1521s, 1477s, 1457m, 1432s, 1336m, 1290m, 1261m, 1184w, 1157m, 1091s, 1025m, 995m, 919m, 850m, 809m, 775s, 744s, 694s, 505s。

2.1.3.3 配合物 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{L3})_2]$ (3)

将10mmol 的配体 L3 溶于乙腈中，然后加入20mmol 的碘化亚铜，搅拌半小时后，将上述溶液装入50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内，于120 °C下晶化48 h，自然冷却至室温，得到黄色柱状晶体。化学式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{I}_2\text{Cu}_2$ ，元素分析值(理论计算值)%: C 44.96 (44.95); H 3.77 (3.74); N 11.65 (11.64)。红外(cm^{-1}): 3342m, 3029w, 1592s, 1577s, 1508s, 1471m, 1417s, 1319m, 1301m, 1245m, 1187m, 1155m, 1132m, 1072m, 1047m, 981m, 875m, 794s, 740m, 696s, 638m。

2.1.3.4 配合物 $\{[\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L2}(\text{PPh}_3)_2]\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_n\}$ (4)

该配合物的合成与配合物 1 的操作过程相似。同样于 100 °C 下晶化 72 h, 自然冷却至室温, 得到黄色柱状晶体。化学式为 $C_{56}H_{52}N_4P_2Cl_4Br_2Cu_2$, 元素分析值(理论计算值)(%): C: 52.89(52.87); H: 4.12(4.15); N: 4.41(4.40)。红外(cm^{-1}): 3311m, 3027w, 1643s, 1604s, 1571s, 1531s, 1465s, 1432s, 1376s, 1326s, 1280m, 1238m, 1159m, 1103s, 1052m, 991s, 833m, 775s, 738w, 661s, 516m。

2.1.3.5 配合物 $[CuL1(PPh_3)_2]_n \cdot nClO_4 \cdot nCH_2Cl_2 \cdot nH_2O$ (5)

将 10 mmol 配体 L1 溶于甲醇中, 同时将 20 mmol $[Cu(CH_3CN)_4]ClO_4$ 与 40 mmol 三苯基膦溶于二氯甲烷中, 搅拌半小时, 直至溶解。将上述两溶液混合后装入 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 于 100 °C 下晶化 48 h, 自然冷却至室温, 得无色柱状晶体。化学式为 $C_{55}H_{52}Cl_3N_4O_5P_2Cu$, 元素分析值(理论计算值)%: C 61.11 (61.06); H 4.78 (4.81); N 5.14 (5.18)。红外(cm^{-1}): 3384m, 3056w, 1592s, 1521m, 1479m, 1434m, 1309s, 1093s, 796m, 746m, 694s, 622m。

2.1.3.6 配合物 $[CuIL1]_n \cdot nCH_2Cl_2$ (6)

将 10mmol 的配体 L1 溶于 DMF/二氯甲烷混合溶剂中, 然后于 20mmol 的碘化亚铜中加入 2ml KI 的饱和溶液, 搅拌至溶解, 将碘化亚铜的水溶液加入到上述溶液体系中, 搅拌半小时, 过滤, 静止放置。三周后从滤液中得到黄色块状晶体。化学式为 $C_{19}H_{20}N_4Cl_2ICu$, 元素分析值(理论计算值)(%): C: 40.34 (40.35); H: 3.56 (3.59); N: 9.90 (9.89)。红外(cm^{-1}): 3311s, 3023w, 1668s, 1592s, 1577s, 1511s, 1482m, 1415s, 1384m, 1309s, 1243m, 1186m, 1083m, 1016m, 993m, 827m, 796s, 701s, 642m。

2.1.3.7 配合物 $[CuIL1]_n$ (7)

将 10mmol 的配体 L1 溶于乙腈溶剂中, 然后加入 20mmol 的碘化亚铜, 搅拌半小时后, 将上述溶液装入 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 于 120 °C 下晶化 48 h, 自然冷却至室温, 过滤, 得到黄色柱状晶体。化学式为 $C_{18}H_{18}N_4ICu$, 元素分析值(理论计算值)(%): C: 44.96 (44.97); H: 3.77 (3.75); N: 11.65 (11.66)。红外(cm^{-1}): 3397m, 3361m, 3050w, 1683w, 1592s, 1577s, 1506s, 1482s, 1417s, 1365m, 1301s, 1240m, 1189m, 1083m, 1016m, 987m, 835m, 790s, 744m, 696s,

644m。

2.1.3.8 配合物[CuIL₄]_n (8)

将 10mmol 的配体 L4 溶于中 DMF 中,然后在 20mmol 的碘化亚铜加入 2ml KI 的饱和溶液,搅拌至溶解,将 CuI 的水溶液加入到上述溶液体系中,搅拌半小时,将上述混合物装入 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内,于 120 °C 下晶化 48 h,自然冷却至室温,得到黄色柱状晶体。化学式为 C₁₈H₁₈N₄ICu,元素分析值(理论计算值)(%): C: 44.96 (44.98); H: 3.77 (3.73); N: 11.65 (11.66)。红外(cm⁻¹): 3307s, 3278s, 2998m, 1604s, 1565s, 1525s, 1454s, 1317s, 1290m, 1228m, 1149m, 1122m, 1072m, 997m, 883m, 809m, 765s, 736m, 700m, 661m, 613m, 518m。

2.1.3.9 配合物[Cu₂I₂L₄]_n (9)

将10mmol的配体L4同20mmol的碘化亚铜加入到乙腈溶剂中,搅拌半小时后,将上述混合物装入50 mL内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内,于160 °C下晶化96 h,自然冷却致室温取出,得到黄色柱状晶体。化学式为C₁₈H₁₈N₄I₂Cu₂,元素分析值(理论计算值)(%): C: 32.21 (32.24); H: 2.70 (2.75); N: 8.35 (8.34)。红外(cm⁻¹): 3343m, 3297m, 3031w, 1610s, 1565s, 1519s, 1457m, 1324m, 1272m, 1232w, 1157m, 1130w, 1072m, 1004m, 875m, 796m, 763s, 698m, 638m, 590m, 516m。

2.1.3.10 配合物[Zn(L1)(NO₃)₂]_n (10)

将 10 mmol 配体 L1 和 20 mmol 的硝酸锌溶于甲醇溶剂中,将上述溶液装入 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内,于 120 °C 下晶化 72 h,自然冷却至室温,得到无色色块形晶体。化学式为 C₁₈H₁₇N₆O₆Zn,元素分析值(理论计算值)%: C 53.84 (53.88); H 4.49 (4.51); N 12.56 (12.53)。红外(cm⁻¹): 3418m, 3322m, 3035w, 1610s, 1567s, 1509s, 1453s, 1350w, 1288s, 1016m, 826w, 791s, 741m, 697m, 605w。

2.1.3.11 配合物[Zn(L1)ClO₄]_n (11)

该配合物的合成方法与配合物 10 的操作过程相似。于 120 °C 下晶化 72 h,自然冷却至室温,得到无色菱形晶体。化学式为 C₃₆H₃₆N₈O₈Cl₂Zn,元素分析值(理论计算值)%: C 51.12 (51.10); H 4.22 (4.25); N 13.25 (13.28)。红外(cm⁻¹): 3396m, 3025w, 1612s, 1587s, 1521m, 1478m, 1421s, 1350w, 1299m, 1085s, 798m, 765w, 695m,

625s, 551w。

2.1.3.12 配合物 $[\text{Cd}(\text{L}2)_{1.5}(\text{NO}_3)_2]_n$ (12)

将 10 mmol 配体 L2 和 20 mmol 硝酸镉溶于乙腈溶剂中，将上述溶液装入 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内，于 120 °C 下晶化 72 h，自然冷却至室温，得到无色菱形晶体。化学式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_8\text{O}_6\text{Cd}$ ，元素分析值(理论计算值)(%)：C: 48.29 (48.33); H: 4.02(4.05); N: 16.67 (16.65)。红外(cm^{-1}): 3412m, 3362m, 3032w, 1613s, 1569s, 1524m, 1461m, 1332w, 1277w, 1164m, 1078m, 1003m, 819m, 769s, 732m, 642m, 609m, 482w。

2.1.3.13 配合物 $[\text{Cd}(\text{L}1)_{1.5}(\text{ClO}_4)]_n$ (13)

该配合物的合成与配合物 10 的操作过程相似。于 120 °C 下晶化 72 h，自然冷却至室温，得到无色的菱形晶体。化学式为 $\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{Cl}_2\text{Cd}$ ，元素分析值(理论计算值)%：C 53.21 (53.25); H 4.76 (4.80); N 13.79 (13.76)。红外(cm^{-1}): 3396s, 3041w, 1597s, 1521s, 1479m, 1415s, 1303s, 1192w, 1093s, 798m, 701m, 621m, 469w。

2.1.3.14 配合物 $[\text{Hg}(\text{L}1)(\text{Br})_2]_n \cdot \text{DMF}$ (14)

将 10 mmol 配体 L1 溶于 DMF 溶剂中，同时将 20 mmol 溴化汞溶解于四氢呋喃溶剂中，将溴化汞溶液加入到上述溶液中，室温搅拌 30min 后，过滤。滤液放置约一周后，块状无色晶体从溶液中长出。化学式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{OBr}_2\text{Hg}$ ，元素分析值(理论计算值)%：C 34.81 (34.85); H 3.45 (3.47); N 9.67 (9.68)。红外(cm^{-1}): 3311m, 3051w, 2921w, 1656s, 1598m, 1590m, 1486m, 1411m, 1382m, 1335m, 1254m, 1135m, 1104w, 1051w, 789s, 697s, 509m, 483w。

2.1.3.15 配合物 $[\text{Hg}(\text{L}1)(\text{Cl})_2]_n \cdot \text{DMF}$ (15)

该配合物的合成与配合物 14 的操作过程相似。滤液放置约一周后，块状无色晶体从溶液中长出。化学式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{OCl}_2\text{Hg}$ ，元素分析值(理论计算值)%：C 39.67 (39.69), H 3.94 (3.98), N 11.02 (11.08)。

2.1.3.16 配合物 $[\text{Hg}_2(\text{L}2)(\text{Br})_4] \cdot 2\text{DMF}$ (16)

该配合物的合成与配合物 14 的操作过程相似。滤液放置三天后，无色块状的晶体从溶液中长出。化学式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2\text{Br}_4\text{Hg}_2$ ，元素分析值(理论计算值)(%)：C:

24.91 (24.93); H: 2.60 (2.62); N: 7.27 (7.30)。红外(cm^{-1}): 3310m, 3033w, 2918w, 1643s, 1606m, 1571w, 1521m, 1466m, 1375w, 1325m, 1280w, 1151m, 828m, 773s, 659s, 633m, 548w。

2.1.3.17 超分子 $[\text{H}(\text{L}2)_{0.5}\text{NO}_3]_n$ (17)

将10mmol的配体L2溶于甲醇中, 同时用硝酸调节pH~3, 在常温下搅拌30min后, 过滤。滤液放置约四天后, 块状无色晶体从溶液中长出。化学式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_6$, 元素分析值(理论计算值)%: C 51.87 (51.90); H 4.80 (4.82); N 20.17 (20.18)。红外(cm^{-1}): 3259s, 3206s, 3125s, 3018w, 2910m, 2837m, 1618s, 1570m, 1521m, 1443w, 1328s, 1225m, 998m, 824m, 765s, 618m。

2.1.3.18 超分子 $[\text{H}_2\text{L}3(\text{NO}_3)_2]_n$ (18)

该超分子的合成与超分子17的操作过程相似, 滤液放置约四天后, 针状无色晶体从溶液中长出。化学式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_6$, 元素分析值(理论计算值)%: C 51.87 (51.88); H 4.80 (4.84); N 20.17 (20.20)。红外(cm^{-1}): 3324s, 3027w, 2934w, 1617m, 1565s, 1467m, 1415s, 1330s, 1294s, 1129m, 1030m, 997m, 848m, 786s, 707m, 674s, 646m, 621w。

2.1.3.19 超分子 $[\text{H}(\text{L}4)_{0.5}\text{NO}_3]_n$ (19)

将10 mmol 配体L4和20 mmol 硝酸锌溶于甲醇溶剂中, 将上述溶液装入50 mL内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 于120 °C下晶化48 h, 自然冷却至室温, 得到无色菱形晶体。化学式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_6$, 元素分析值(理论计算值)%: C 51.87 (51.90); H 4.80 (4.81); N 20.17 (20.22)。红外(cm^{-1}): 3318s, 3019w, 2938w, 1620m, 1567s, 1517w, 1471m, 1412s, 1340s, 1283w, 1124m, 1035m, 1004m, 883m, 794s, 705m, 676s, 619w。

2.1.3.20 超分子 $[\text{H}(\text{L}1)_{0.5}\text{ClO}_4]_n$ (20)

该超分子的合成与超分子17的操作过程相似, 滤液放置约三天后, 柱状无色晶体从溶液中长出。化学式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2$, 元素分析值(理论计算值)%: C 43.97 (43.99); H 4.07 (4.12); N 11.40 (11.42)。红外(cm^{-1}): 3404s, 3258s, 3045w, 3026w, 1617m, 1561s, 1515m, 1466m, 1394m, 1338m, 1273s, 1081s, 928m, 829m, 772m,

669m, 618s。

2.1.3.21 超分子 $[H(L2)_{0.5}ClO_4]_n$ (21)

将10 mmol 配体L2和20 mmol 高氯酸锌溶于甲醇溶剂中，将上述溶液装入50 mL内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内，于100 °C下晶化48 h，自然冷却至室温，得到柱状无色晶体。化学式为 $C_{18}H_{20}N_4O_8Cl_2$ ，元素分析值(理论计算值)%: C 43.97 (43.96); H 4.07 (4.10); N 11.40 (11.44)。红外(cm^{-1}): 3346m, 3205s, 3055w, 2943w, 1607s, 1567s, 1451s, 1428m, 1364m, 1264m, 1092s, 928m, 816m, 763s, 713w, 623s。

2.1.3.22 超分子 $[H_2L3(ClO_4)_2]_n$ (22)

该超分子的合成与超分子17的操作过程相似，滤液放置约两天后，柱状无色晶体从溶液中长出。化学式为 $C_{18}H_{20}N_4O_8Cl_2$ ，元素分析值(理论计算值)%: C 43.97 (43.96); H 4.07 (4.10); N 11.40 (11.44)。红外(cm^{-1}): 3384m, 3285m, 3053w, 1624m, 1558s, 1472m, 1346m, 1337m, 1271m, 1098s, 927m, 777m, 671m, 623s。

2.1.3.23 超分子 $[H(L2)_{0.5}(HSO_4)(H_2O)]_n$ (23)

该超分子的合成与超分子17的操作过程相似，滤液放置约四天后，块状无色晶体从溶液中长出。化学式为 $C_{18}H_{26}N_4O_{10}S_2$ ，元素分析值(理论计算值)%: C 41.53 (41.49); H 4.61 (4.60); N 10.76 (10.80)。红外(cm^{-1}): 3234s, 3219m, 3021w, 1610s, 1565m, 1450m, 1427m, 1369m, 1283m, 1217m, 1169s, 1067s, 1006m, 881m, 849s, 760s, 664m, 611s。

2.2 元素分析与谱学表征

2.2.1 元素分析

所合成配合物及有机超分子聚集体的 C、H、N 元素分析是在意大利 CARLO ERBA 1106 元素分析仪上完成。

2.2.2 红外光谱(IR)

IR 谱是在德国 Bruker 公司的 EQUINOX 55 型红外光谱仪上完成，波段 4000~400 cm^{-1} ，样品均采用 KBr 压片，1 cm^{-1} 分辨率。

2.2.3 荧光光谱(PL)

配体 L1-L4、配合物及有机超分子聚集体的荧光光谱是在 Perkin Elmer 公司的 L-55 荧光光谱仪上进行。测试利用固体样品架，分辨率：1nm，狭缝宽度：入射 15nm，出射 2.5nm，扫描速度：700nm/min。

2.2.4 粉末 XRD

粉末 X-射线衍射数据是在 Bruker 公司的 Scintag X1 型 X-射线衍射仪上测定，工作电流 10 mA，管压 40 kV，Cu-K α 靶辐射。

2.3 X 射线衍射实验和单晶结构分析

2.3.1 X 射线衍射实验

配合物及有机超分子聚集体的晶体结构是在日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID Weissenberg IP 衍射仪上完成。在 293K 温度下，采用经石墨单色器单色化的 Mo-K α 射线($\lambda=0.071073\text{nm}$)，扫描方式为 ω 扫描。设定衍射实验时所需电流、电压分别为 40 毫安和 50 千伏，根据晶体的类别、大小和衍射强度等设定衍射实验时所需时间。在适宜衍射角范围内收集衍射数据。

2.3.2 单晶结构分析

配合物及有机超分子聚集体的晶体衍射数据的还原使用 TEXSAN 程序完成，晶体结构分析工作是在 PC 机上用 SHELX 97 程序系统进行解析。所有配合物及有机超分子聚集体的衍射强度数据经 L_p 因子和经验吸收校正，采用直接法或 Patterson 法，并经数轮差值 Fourier 合成，找到全部非氢原子。H₂O 上的氢原子由差值 Fourier 合成法得到，其它氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子的坐标及各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。结构分析过程中使用的最小二乘函数、偏离因子、权重偏离因子，权重因子等数学表达式如下：

$$\text{最小二乘函数} = \sum W \left(|F_o| - |F_c| \right)^2$$

$$\text{温度因子: } U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j$$

$$\text{偏离因子: } R = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$\text{权重偏离因子: } wR_2 = \left\{ \frac{\sum \left[w(F_o^2 - F_c^2)^2 \right]}{\sum \left[w(F_o^2)^2 \right]} \right\}^{1/2}$$

$$\text{权重因子: } w = \left[\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP \right]^{-1} \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

配合物及有机超分子聚集体的晶体学数据见表 2.1。

第 2 章 实验部分

Table 2.1 Crystal data and data collection condition

Compounds	1	2	3
Formula	$C_{90}H_{78}N_4P_4I_2Cu_2$	$C_{148}H_{132}N_{10}P_6Cl_2Br_2Cu_4$	$C_{36}H_{36}N_8I_2Cu_2$
Formula weight	1720.32	2721.34	961.61
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	13.212(3)	10.3154(4)	9.2176(18)
b (Å)	21.848(4)	13.0512(5)	10.102(2)
c (Å)	14.014(3)	26.0607(10)	10.842(2)
α (°)	90.00	78.0138(10)	96.15(3)
β (°)	93.91(3)	79.3595(10)	114.74(3)
γ (°)	90.00	75.4086(11)	98.70(3)
V (Å ³)	4035.8(15)	3288.7(2)	889.9(3)
Z	2	1	1
D_c (g · m ⁻³)	1.416	1.374	1.794
μ (mm ⁻¹)	1.418	1.414	2.968
$F(000)$	1740	1400	472
Crystal color	yellow	yellow	yellow
Crystal dimension (mm)	0.30×0.22×0.20	0.20×0.14×0.13	0.21×0.17×0.15
θ_{min} , θ_{max} (°)	3.06, 27.46	3.01, 25.00	3.12, 27.45
Reflections collected	63151	25593	8763
Unique reflections (R_{int})	9201(0.0417)	11477(0.0388)	4013(0.0288)
Data with $I > 2\sigma(I)$	9201	11477	4013
Parameters refined	460	798	217
R	0.0615	0.0652	0.0266
wR	0.1827	0.1401	0.0615
Goodness-of-fit (on F^2)	1.110	1.159	1.018
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e · Å ⁻³)	0.868, -1.932	0.588, -0.481	0.997, -0.624
$(\Delta\sigma)_{max}$	0.000	0.001	0.000

Table 2.1 Continued

Compounds	4	5	6
Formula	$C_{56}H_{52}N_4P_2Cl_4Br_2Cu_2$	$C_{55}H_{52}N_4O_5P_2Cl_3Cu$	$C_{19}H_{20}N_4Cl_2ICu$
Formula weight	1271.66	1080.84	565.70
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	12.700(3)	10.6581(4)	8.2067(5)
b (Å)	14.989(3)	15.4244(6)	12.7371(10)
c (Å)	17.037(3)	16.9083(6)	12.8425(11)
α (°)	108.43(3)	80.1140(10)	112.781(3)
β (°)	108.43(3)	76.0060(10)	102.329(2)
γ (°)	99.63(3)	82.7160(10)	102.976(19)
V (Å ³)	2793.1(15)	2646.50(17)	1136.65(15)
Z	2	2	2
D_c (g · m ⁻³)	1.512	1.356	1.405
μ (mm ⁻¹)	2.481	0.676	2.324
$F(000)$	1284	1120	472
Crystal color	yellow	colorless	yellow
Crystal dimension (mm)	0.22×0.20×0.14	0.34×0.25×0.18	0.22×0.18×0.14
θ_{min} , θ_{max} (°)	3.00, 25.01	3.02, 25.01	3.13, 25.00
Reflections collected	21619	20829	8960
Unique reflections (R_{int})	9777(0.0347)	9282(0.0278)	3985(0.0341)
Data with $I > 2\sigma(I)$	9777	9282	3985
Parameters refined	631	659	217
R	0.0750	0.0684	0.0617
wR	0.2074	0.2128	0.1877
Goodness-of-fit (on F^2)	1.062	1.074	1.192
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.834, -1.577	0.766, -0.617	1.880, -1.399
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.000	0.000	0.000

 注：配合物 4, 6 中 CH₂Cl₂ 分子无序；5 中 H₂O 分子、ClO₄⁻ 离子无序

Table 2.1 Continued

Compounds	7	8	9
Formula	$C_{18}H_{18}N_4CuI$	$C_{18}H_{18}N_4ICu$	$C_{18}H_{18}N_4I_2Cu_2$
Formula weight	480.80	480.80	671.24
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$C2/c$
a (Å)	9.2955(19)	8.6245(17)	8.2047(16)
b (Å)	21.656(4)	21.039(4)	29.110(6)
c (Å)	9.4977(19)	10.674(2)	16.703(3)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	105.69(3)	113.48(3)	95.60(3)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
V (Å ³)	1840.7(7)	1776.4(7)	3970.3(13)
Z	4	4	8
D_c (g · m ⁻³)	1.735	1.798	2.246
μ (mm ⁻¹)	2.870	2.974	5.262
$F(000)$	944	944	2544
Crystal color	yellow	yellow	yellow
Crystal dimension (mm)	0.21×0.17×0.13	0.21×0.15×0.15	0.25×0.24×0.20
θ_{min} , θ_{max} (°)	3.31, 27.42	3.22, 27.44	3.06, 27.47
Reflections collected	17877	17087	19475
Unique reflections (R_{int})	4189(0.0473)	4042(0.0294)	4553(0.0854)
Data with $I > 2\sigma(I)$	4189	4042	4553
Parameters refined	217	217	235
R	0.0366	0.0250	0.0499
wR	0.0754	0.0623	0.1170
Goodness-of-fit (on F^2)	1.100	1.044	1.112
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e · Å ⁻³)	0.867, -1.112	0.745, -0.506	1.245, -1.757
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.000	0.002	0.001

Table 2.1 Continued

Compounds	10	11	12
Formula	$C_{18}H_{17}N_6O_6Zn$	$C_{36}H_{36}N_8O_8Cl_2Zn$	$C_{27}H_{27}N_8O_8Cd$
Formula weight	478.75	845.00	671.97
Crystal system	Monoclinic	Tetragonal	Monoclinic
Space group	$C2/c$	$P-4c2$	$C2/c$
a (Å)	13.771(3)	10.7613(15)	32.354(6)
b (Å)	14.650(3)	10.7613(15)	9.855(2)
c (Å)	20.312(4)	16.348(3)	18.599(4)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	101.59(3)	90.00	99.41(3)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
V (Å ³)	4014.4(14)	1893.2(5)	5850(2)
Z	8	2	8
D_c (g · m ⁻³)	1.584	1.482	1.526
μ (mm ⁻¹)	1.273	0.852	0.801
$F(000)$	1960	872	2728
Crystal color	colorless	colorless	colorless
Crystal dimension (mm)	0.25×0.20×0.16	0.36×0.30×0.24	0.22×0.17×0.14
θ_{min} , θ_{max} (°)	3.02, 25.00	3.13, 25.01	3.02, 25.01
Reflections collected	15441	14112	35319
Unique reflections (R_{int})	3529(0.0614)	1672(0.0482)	5141(0.0473)
Data with $I > 2\sigma(I)$	3529	1672	5141
Parameters refined	281	135	379
R	0.0596	0.0571	0.0415
wR	0.1473	0.1503	0.1067
Goodness-of-fit (on F^2)	1.080	1.107	1.067
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e · Å ⁻³)	0.831, -1.103	0.366, -0.508	0.973, -0.848
$(\Delta\sigma)_{max}$	0.000	0.000	0.001

 注：配合物 11 中 ClO_4^- 离子无序

第 2 章 实验部分

Table 2.1 Continued

Compounds	13	14	15
Formula	$C_{54}H_{58}N_{12}O_{10}Cl_2Cd$	$C_{21}H_{25}N_5OBr_2Hg$	$C_{21}H_{25}N_5OCl_2Hg$
Formula weight	1218.42	723.87	634.95
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$
a (Å)	10.998(2)	8.4459(17)	8.4851(17)
b (Å)	11.800(2)	15.703(3)	15.122(3)
c (Å)	12.793(3)	19.137(4)	19.308(4)
α (°)	70.09(3)	90.00	90.00
β (°)	66.74(3)	101.67(3)	101.43(3)
γ (°)	73.43(3)	90.00	90.00
V (Å ³)	1412.1(5)	2485.6(9)	2428.2(8)
Z	1	4	4
D_c (g · m ⁻³)	1.433	1.934	1.737
μ (mm ⁻¹)	0.549	9.428	6.580
$F(000)$	628	1376	1232
Crystal color	colorless	colorless	colorless
Crystal dimension (mm)	0.21×0.15×0.14	0.15×0.11×0.11	0.31×0.25×0.20
θ_{min} , θ_{max} (°)	3.00, 25.00	3.16, 27.48	3.17, 27.48
Reflections collected	10730	38372	23226
Unique reflections (R_{int})	4890(0.0408)	5660(0.1082)	5544(0.0893)
Data with $I > 2\sigma(I)$	4890	5660	5544
Parameters refined	396	284	284
R	0.0685	0.0486	0.0505
wR	0.1768	0.0876	0.1185
Goodness-of-fit (on F^2)	1.071	1.023	1.043
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.980, -1.269	0.988, -0.948	1.267, -1.320
$(\Delta\sigma)_{max}$	0.000	0.002	0.001

注：配合物 13 中 ClO_4^- 离子无序；14、15、16 中 DMF 分子无序

Table 2.1 Continued

Compounds	16	17	18
Formula	$C_{24}H_{30}N_6O_2Br_4Hg_2$	$C_{18}H_{20}N_6O_6$	$C_{18}H_{20}N_6O_6$
Formula weight	1155.36	416.40	416.40
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a (Å)	14.368(3)	7.9451(16)	8.2787(17)
b (Å)	7.9362(16)	8.6039(17)	16.705(3)
c (Å)	14.784(3)	8.7100(17)	13.977(3)
α (°)	90.00	64.75(3)	90.00
β (°)	107.61(3)	73.33(3)	98.07(3)
γ (°)	90.00	63.46(3)	90.00
V (Å ³)	1606.8(6)	478.4(2)	1913.8(7)
Z	2	1	4
D_c (g · m ⁻³)	2.388	1.445	1.445
μ (mm ⁻¹)	14.548	0.111	0.111
$F(000)$	1064	218	872
Crystal color	colorless	colorless	colorless
Crystal dimension (mm)	0.16×0.13×0.17	0.24×0.22×0.20	0.20×0.20×0.16
θ_{min} , θ_{max} (°)	3.10, 27.48	3.10, 27.47	3.06, 25.01
Reflections collected	24771	4710	14158
Unique reflections (R_{int})	3685(0.1310)	2174(0.0448)	3359(0.0859)
Data with $I > 2\sigma(I)$	3685	2174	3359
Parameters refined	174	136	271
R	0.0534	0.0672	0.0899
wR	0.1261	0.1495	0.1716
Goodness-of-fit (on F^2)	1.014	1.058	1.039
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e · Å ⁻³)	2.077, -3.693	0.216, -0.181	0.181, -0.213
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001	0.000	0.000

第 2 章 实验部分

Table 2.1 Continued

Compounds	19	20	21
Formula	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₆	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₈ Cl ₂	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₈ Cl ₂
Formula weight	416.40	491.28	491.28
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C 2/c	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	14.556(3)	4.9429(10)	5.6350(11)
<i>b</i> (Å)	9.1625(18)	15.579(3)	11.689(2)
<i>c</i> (Å)	16.157(3)	13.581(3)	15.962(3)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	116.29(3)	91.78(3)	97.04(3)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1932.0(7)	1045.3(4)	1043.5(4)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>D_c</i> (g · m ⁻³)	1.432	1.561	1.564
μ (mm ⁻¹)	0.110	0.366	0.367
<i>F</i> (000)	872	508	508
Crystal color	colorless	colorless	colorless
Crystal dimension (mm)	0.24×0.20×0.18	0.25×0.21×0.20	0.22×0.20×0.18
θ_{\min} , θ_{\max} (°)	3.12, 27.46	3.00, 27.42	3.11, 25.01
Reflections collected	9133	9994	8027
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	2196(0.0380)	2381(0.0554)	1842 (0.1170)
Data with <i>I</i> >2σ(<i>I</i>)	2196	2381	1842
Parameters refined	137	146	145
<i>R</i>	0.0549	0.0732	0.0833
<i>wR</i>	0.1586	0.1958	0.1671
Goodness-of-fit (on <i>F</i> ²)	1.090	1.160	1.081
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.289, -0.213	0.556, -0.636	0.852, -0.508
($\Delta\sigma$) _{max}	0.000	0.000	0.000

Table 2.1 Continued

Compounds	22	23
Formula	$C_{18}H_{20}N_4O_8Cl_2$	$C_{18}H_{26}N_4O_{10}S_2$
Formula weight	491.28	522.57
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P 2_1/c$	$P\bar{1}$
a (Å)	5.0052(10)	7.1718(14)
b (Å)	20.411(4)	9.1471(18)
c (Å)	20.976(4)	9.5113(19)
α (°)	90.00	80.37(3)
β (°)	94.02(3)	87.66(3)
γ (°)	90.00	68.26(3)
V (Å ³)	2137.7(7)	571.3(2)
Z	4	1
D_c (g · m ⁻³)	1.527	1.519
μ (mm ⁻¹)	0.358	0.296
$F(000)$	1016	274
Crystal color	colorless	colorless
Crystal dimension (mm)	0.23×0.20×0.15	0.25×0.20×0.18
θ_{min} , θ_{max} (°)	3.09, 25.00	3.06, 27.44
Reflections collected	8900	5648
Unique reflections (R_{int})	3734(0.1050)	2604(0.0236)
Data with $I > 2\sigma(I)$	3734	2583
Parameters refined	290	163
R	0.0841	0.0402
wR	0.2171	0.0921
Goodness-of-fit (on F^2)	1.086	1.170
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e · Å ⁻³)	0.802, -0.277	0.489, -0.427
$(\Delta\sigma)_{max}$	0.000	0.000

第3章 胺类联吡啶铜(I)配合物的结构与性质

3.1 零维 Cu(I)配合物的晶体结构

3.1.1 配合物 $[\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L1}(\text{PPh}_3)_4]$ (1)的晶体结构

配合物1的主要键长和键角数据列于附表3-1, 配合物1的晶体学不对称结构单元是由一个Cu(I)离子、一个I离子、两个三苯基膦分子以及半个配体L1分子组成。Cu(I)离子分别与I离子, 配体L1的吡啶基团的氮原子, 以及两个不同的三苯基膦分子的磷原子配位形成扭曲的四面体结构。其中键角范围在 $101.64(12)^\circ(\text{N1}-\text{Cu1}-\text{P1})$ - $124.73(5)^\circ(\text{P2}-\text{Cu1}-\text{P1})$ 之间。配体L1分子桥连两个相互对称的Cu(I)离子, 形成一个双核结构的配合物, 如图3-1所示, $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 之间的距离为 $16.656(5) \text{ \AA}$ 。

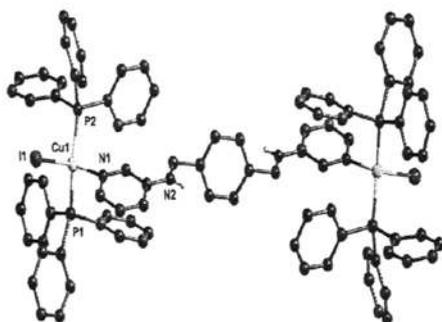


图 3-1 配合物 1 的双核结构

3.1.2 配合物 $[\text{Cu}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2(\text{L4})_2(\text{PPh}_3)_6]\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (2)的晶体结构

配合物2的主要键长和键角数据列于附表3-2, 配合物2为不连续的四核结构, 其晶体学不对称单元中包含两个配位环境不同的Cu(I)离子、两个Br⁻离子、三个三苯基膦分子、一个配体L4分子以及一个游离的乙腈分子, 如图3-2所示。在配合物2中Br⁻离子采取两种不同配位模式, 单齿配位以及 μ_2 -Br配位。配合物2中两个不同的Cu(I)离子都为扭曲的四面体构型, 其中Cu1离子与两个 μ_2 -Br⁻离子、配体L4吡啶基团的氮原

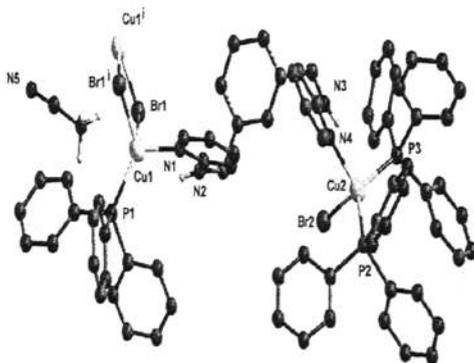


图 3-2 配合物 2 的不对称单元

子以及三苯基磷的的磷原子配位，而 Cu₂ 离子则与一个单齿配位的 Br⁻ 离子、配体 L4 另一个吡啶基团的氮原子以及两个不同三苯基磷分子的磷原子配位，Cu₁ 的键角在 95.9(3)° (N1-Cu₁-Br1¹) -120.60(14)° (N1-Cu₁-P1) 之间，Cu₂ 的键角在 99.60(12)° (N4-Cu₂-Br2) -123.60(6)° (P2-Cu₂-P3)

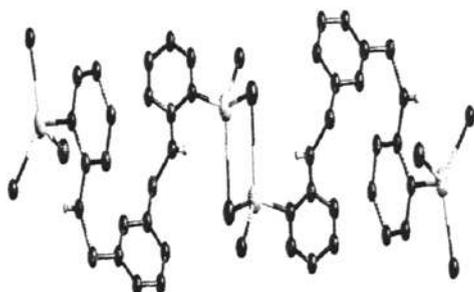


图 3-3 配合物 2 的四核结构图 (省略 PPh₃ 分子, 乙腈溶剂分子)

之间。Cu-Br 键长在 2.4767(18)–2.726(7) Å 范围内，而 Cu-P 的平均键长(2.270 Å) 稍短于配合物 1 中的键长(2.293 Å)。两个 μ₂-Br⁻ 离子桥连两个对称的 Cu₁ 离子形成 Cu₂Br₂ 次级结构单元，Cu[⋯]Cu 之间的距离为 3.250(1) Å，次级结构单元通过两个配体 L4 桥连形成一个四核的配合物(如图 3-3 所示)，Cu₁[⋯]Cu₂ 之间的距离 10.201(1) Å。

3.1.3 配合物 [Cu₂I₂(L3)₂] (3) 的晶体结构

配合物 3 的主要键长和键角数据列于附表 3-3，其双核结构如图 3-4。配合物 3 的晶体学不对称单元是由两个 Cu(I) 离子、两个 L3 配体、以及两个 μ₂-I⁻ 阴离子构成。每个 Cu(I) 离子与两个 μ₂-I⁻ 离子及配体 L3 两个吡啶基团的氮原子配位形成扭曲的四面体结构，其中 Cu(I) 离子的键角在 105.19(13)° (N1-Cu₁-N4) -117.68(3)° (I1-Cu₁-I1¹) 范围内，与正四面体构型(即 109.4°) 相差无几。与配合物 1 相比较，配合物 3 中 Cu-I 的键长稍长，但 Cu-N 的键长则相对较短。两个 μ₂-I⁻ 阴离子桥连两个对称的 Cu(I) 离子，形成一个菱形的 Cu₂I₂ 二聚物，Cu[⋯]Cu 之间的距离为 2.757(1) Å 稍短于范德华半径(2.8 Å) 但长于铜金属键(2.56 Å)。两个对称的配体螯合 Cu₂I₂ 二聚物形成“手铐状”

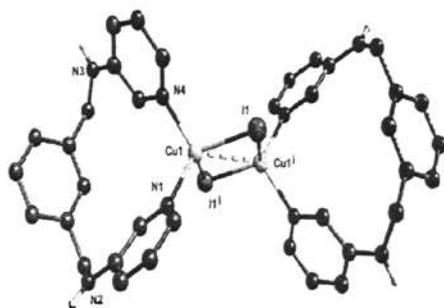


图 3-4 配合物 3 的双核结构

的两个 14 员大环双核结构。从键长键角表可以看出, 配体 L3 的氨基基团与 I 离子之间形成了 N-H...I 氢键, “手铐状”的双核结构通过氢键的作用进一步形成了沿 bc 方向的二维氢键超分子网络结构, 整个二维网络属于(4,4)拓扑结构, 拓扑学符号 4^4 (图 3-5), 并且二维层中双核结构苯环与苯环间存在 π - π 堆积作用, 进一步加固了二维层的稳定性。平行相邻的二维层中配体吡啶环之间存在弱的 π - π 堆积作用 [质心距离为 3.755(3) Å], 通过这些 π - π 堆积作用连接相邻的二维层形成三维网络结构(图 3-6)。

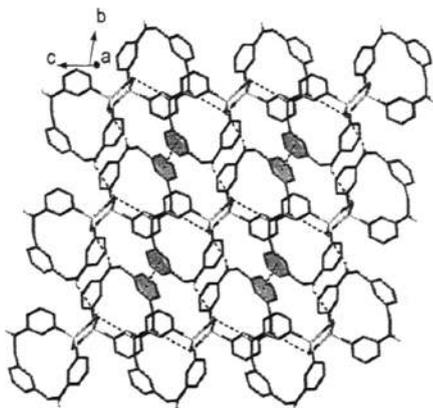


图 3-5 配合物 3 由氢键构成的二维 (4,4)拓扑结构

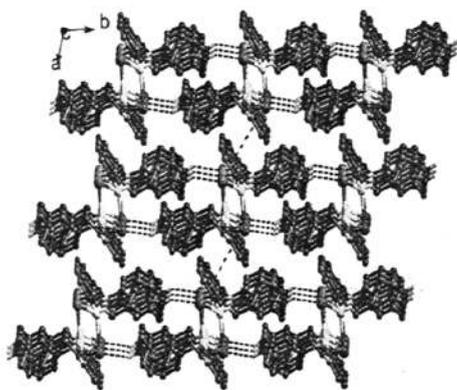


图 3-6 配合物 3 的三维网络结构

3.2 一维 Cu(I)配合物的晶体结构

3.2.1 配合物 $\{[\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L2}(\text{PPh}_3)_2] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2\}_n$ (4) 的晶体结构

配合物4的主要键长和键角数据列于附表3-4, 其分子结构如图3-7。配合物4的晶体学不对称单元是由两个不同的Cu(I)离子、两个 μ_2 -Br⁻阴离子、两个三苯基膦分子、一个配体L2分子以及两个游离的二氯甲烷溶剂分子组成。两个Cu(I)离子都呈现扭曲的四面体构型, 配位原子分别来自于两个 μ_2 -Br⁻阴离子、配体L2吡啶基团的氮原子和三苯基膦分子的磷原子, 键角在98.84(18) -121.44(17)°之间。Cu-N, Cu-P和 Cu-Br之间的键长同配合物1, 2和3的键长相似。两个 μ_2 -Br⁻离子桥连相邻的Cu(I)离子, 形成Cu₂Br₂菱形二聚体, Cu...Cu之间的距离为3.162(2) Å, 配体L2桥连两个

相邻的 Cu_2Br_2 菱形二聚体形成沿 a 方向的一维链状结构(图3-8)。

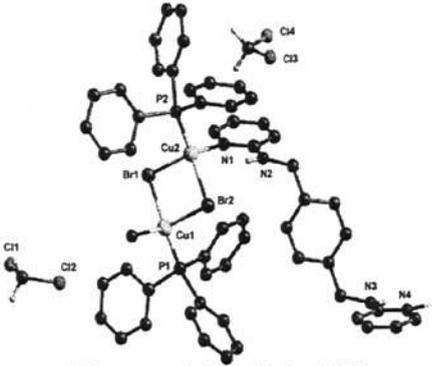


图 3-7 配合物 4 的分子结构

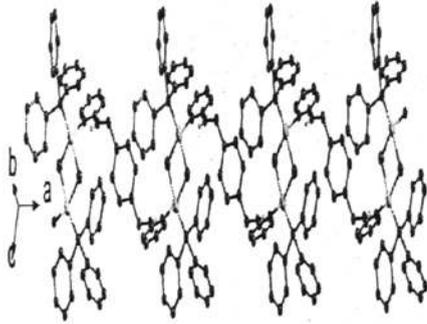


图 3-8 配合物 4 的一维链状结构

3.2.2 配合物 $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]_n \cdot n\text{ClO}_4 \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (5)的晶体结构

配合物 5 的主要键长和键角数据列于表 3-5, 其分子结构如图 3-9 所示。配合物 5 的不对称结构单元包含着一个 Cu(I)离子、两个处于反演中心的配体 L1 分子、两个三苯基膦分子、一个抗衡 ClO_4^- 离子、一个游离的水分子以及一个游离的二氯甲烷分子。在配阳离子 $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]^+$ 中, Cu(I)离子与来自不同配体的两个吡啶基团的 N 原子, 以及两个 PPh_3 的 P 原子配位形成扭曲的四面体构型。Cu1-N1 与 Cu1-N3 的键长分别为 2.115(3) 和 2.135(3)Å, Cu-P 键长 [2.282(11)-2.284(11) Å] 也与报道的 Cu-P 键长范围相近。在与 Cu(I)形成的四面体夹角中, 最小夹角为 $97.18(14)^\circ$ (N1-Cu1-N3), 与正四面体构型的

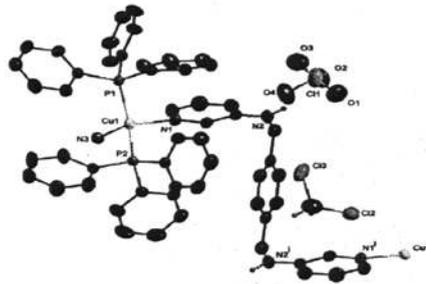


图 3-9 配合物 5 的分子结构(省略了结晶水分子)

成扭曲的四面体构型。Cu1-N1 与 Cu1-N3 的键长分别为 2.115(3) 和 2.135(3)Å, Cu-P 键长 [2.282(11)-2.284(11) Å] 也与报道的 Cu-P 键长范围相近。在与 Cu(I)形成的四面体夹角中, 最小夹角为 $97.18(14)^\circ$ (N1-Cu1-N3), 与正四面体构型的

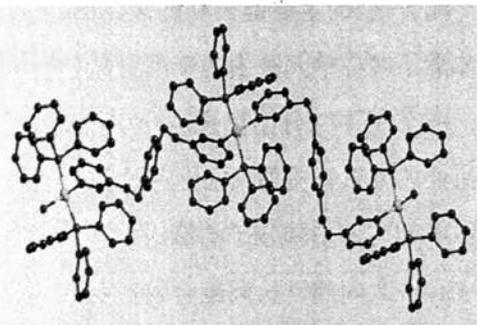


图 3-10 配合物 5 的一维链结构

109.5° 有较大的偏离,其原因可能是由于辅配体 PPh_3 的空间位阻较大所致。

配体 **L1** 上的两个吡啶基团位于中心苯环的两侧呈反式构型,且两个吡啶环之间相互平行。每个配体 **L1** 桥联相邻的两个 Cu(I) 原子形成了如图 3-10 所示的一维折叠链状结构,相邻 Cu 原子之间的距离($\text{Cu1} \cdots \text{Cu1}^{\text{h}}$)为 13.008(3) Å。

如图 3-11 所示,配合物中热振动较大的水分子、配体 **L1** 中 N4 上的氢原子与无序的二氯甲烷分子间形成了氢键短链 $\text{N4H} \cdots \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdots \text{HN}_4$,其键长、键角分别在 2.861-3.426 Å 和 178.7(3)-179.2(3)° 范围内。配体 **L1** 连接的一维链通过这些氢键短链,在 *ac* 平面内构筑成“砖墙式”的氢键超分子二维层状结构。此外,相邻的层之间进一步通过范德华力构筑成沿 *a* 方向的三维超分子结构,如图 3-12 所示。

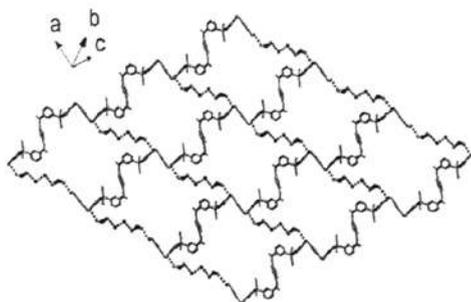


图 3-11 配合物 **5** 由氢键形成的二维层状结构
(氢键用虚线表示)

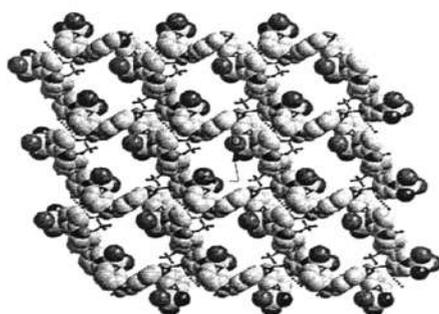


图 3-12 配合物 **5** 的三维堆积图
(省略三苯基膦的苯环)

3.3 二维 Cu(I) 配合物的晶体结构

3.3.1 配合物 $[(\text{CuIL1}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]_n$ (**6**) 的晶体结构

配合物 **6** 的主要键长和键角数据列于附表 3-6,其分子结构如图 3-13。配合物 **6** 的晶体学不对称单元是由一个 Cu(I) 离子、一个 μ_2 -I 阴离子、两个不同的半个配体 **L1** 分子以及一个二氯甲烷溶剂分子组成。其中 Cu(I) 离子为扭曲的四面体构型, Cu(I) 离子与来自不同配体 **L1** 的两个吡啶基团的氮原子,以及两个 μ_2 -I 阴离子配位。 Cu-I 和 Cu-N 的键长与键角分别在 2.675-2.045 Å、103.2(3)-118.3(4)° 范围,与配合物 **3** 的键长和键角相似。两个 μ_2 -I 离子与两个对称的 Cu(I) 形成 Cu_2I_2 菱形的二聚体, $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$

之间的距离为2.828(3)Å, 略长于范德华半径(2.8 Å), 表明Cu^{II}-Cu间存在弱的相互作用。配体L1进一步桥连相邻的Cu₂I₂菱形的二聚体, 形成形成沿ac方向的二维层

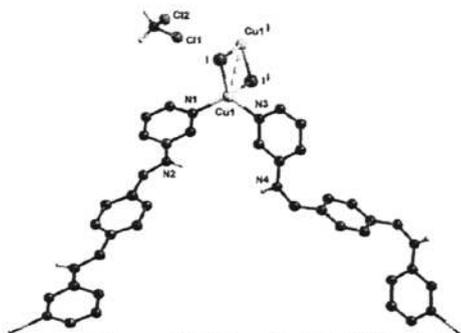


图 3-13 配合物 6 的分子结构

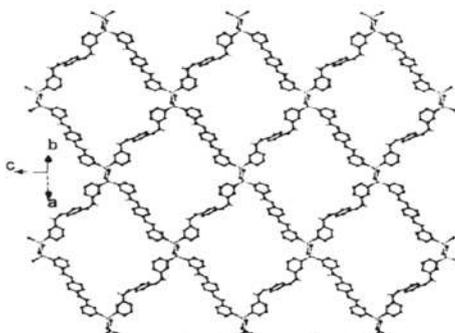


图 3-14 配合物 6 的二维层结构

状结构(图3-14)。每个菱形格子都包含四个Cu₂I₂二聚体和四个L1配体, 形成64员[Cu₆I₂(L1)₄]大环结构, 其中六个铜原子几乎共面形成Cu₆平面。所形成的每个菱形格子结构中对角线Cu^{II}-Cu之间的距离为27.475(3)×22.338(3) Å。

从键长键角表可以看出, 配体 L1 的氨基基团 N 原子与 I 离子之间形成了 N-H⁺I 氢键, 由于氢键的作用, 相邻的二维层状结构构筑成在 a 方向具有孔道的三维网络结构(图 3-15), 分析表明通道的体积(323.9)占晶体体积(1136.7)的 28.5%, 两个无序的二氯甲烷溶剂分子填充于孔道中(图 3-16)。

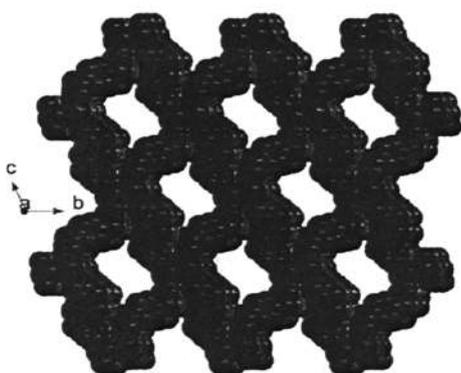


图 3-15 配合物 6 的三维堆积图
(省略氢键和二氯甲烷分子)

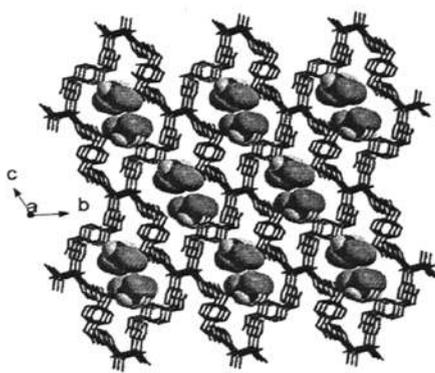


图 3-16 配合物 6 的三维网络结构
(客体二氯甲烷分子填充在孔道中)

3.3.2 配合物[CuIL1]_n (7)的晶体结构

配合物7的主要键长和键角数据列于附表3-7, 其分子结构如图3-17。配合物7

的晶体学不对称单元是由一个Cu(I)离子、一个配体L1分子以及一个 μ_2 -I⁻阴离子组成。与配合物6相似，Cu(I)离子为四配位，配位原子分别来自于两个配体L1的吡啶氮原子以及两个 μ_2 -I⁻阴离子，呈现扭曲的四面体构型，Cu-I 和Cu-N 的键长键角分别在 2.661-2.076 Å、102.30(18)-116.00(13)°范围。两个 μ_2 -I⁻阴离子与两个不同的Cu(I)形成 Cu₂I₂ 菱形的二聚体，Cu⁺·Cu⁺ 之间的距离为 3.009(2)Å。配体桥连相邻的 Cu₂I₂ 二聚体，形成沿 *ab* 方向的菱形格子状的二维层状结构，每个格子中包含四个 Cu₂I₂ 二聚体和四个 L1 配体形成 64 员[Cu₆I₂(L1)₄]大环结构，其中六个铜原子几乎共面形成 Cu₆ 平面。

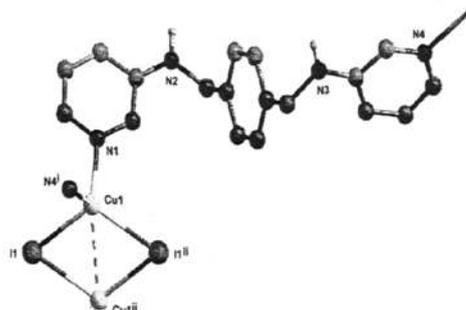


图 3-17 配合物 7 的分子结构

每个菱形格子结构中对角线 Cu⁺·Cu⁺ 之间的距离为 23.051(6) × 19.338(4) Å，较小于配位物 6。配合物 7 中的二维层是由两个相互交叉的夹角为 86.6°一维螺旋链构筑而成(图 3-18)。配体 L1 的氨基基团 N 原子与 I⁻阴离子之间形成了 N-H···I 氢键，二维方格形结构通过氢键的作用进一步构筑成三维氢键超分子网络结构。与配合物 6 形成的多孔结构不同的是在配合物 7 中二维层是以交织的 ABCABC 模式堆积，形成平行交错的无孔三维网络结构，如图 3-19 所示。

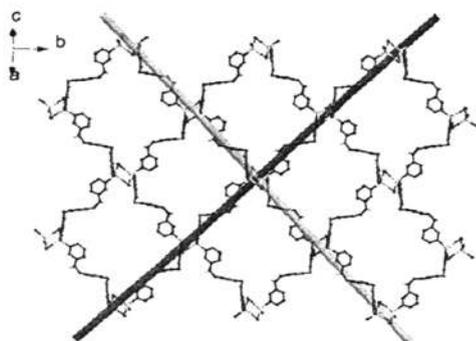


图 3-18 配合物 7 的二维方格结构

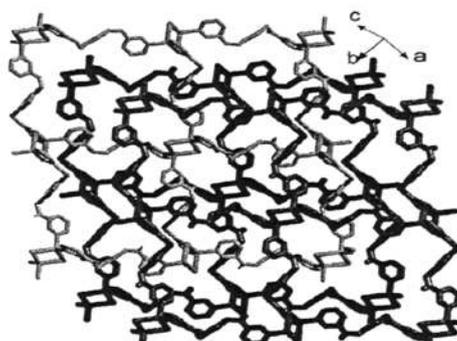


图 3-19 配合物 7 的三维氢键网络结构

3.3.3 配合物[Cu(L1)₂]_n (8)的晶体结构

配合物8的主要键长和键角数据列于附表3-8，其分子结构如图3-20。配合物8

的晶体学不对称单元是由一个Cu(I)离子、一个 μ_2 -I阴离子和一个L4配体分子组成。其中Cu(I)离子为扭曲的四面体构型，配位原子分别来自于两个 μ_2 -I阴离子，以及两个配体L4的吡啶基团的氮原子。Cu(I)-N和Cu(I)-I的键长分别为2.722和2.082Å。

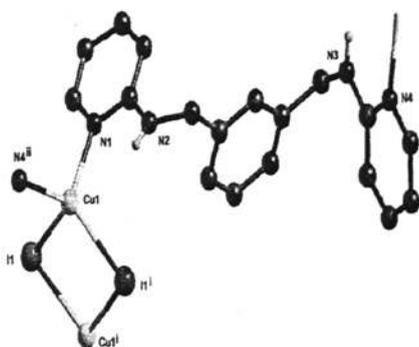


图 3-20 配合物 8 的分子结构

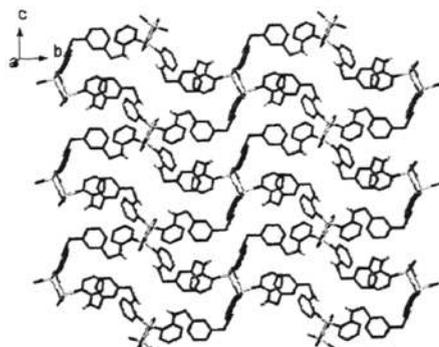


图 3-21 配合物 8 的二维层状结构

Cu(I)离子的键角在102.05(6)-119.53(6)°范围内。 μ_2 -I阴离子桥连两个对称的Cu(I)离子，形成 Cu_2I_2 二聚物，Cu...Cu 之间的距离为3.324(1)Å。由配体桥连相邻的 Cu_2I_2 二聚物形成沿bc方向的二维波浪形的层状结构。在二维层中“花生状”的单元中含有四个 Cu_2I_2 二聚物和四个配体L4分子，形成了52元的 $[\text{Cu}_6\text{I}_2(\text{L4})_4]$ 大环。与同样形成大环结构的配合物6,7相比，配合物8的孔道较小，同时六个铜原子呈椅状构型，其原因可能是由于配体以及配体中 $\text{C}_{(\text{py})}\text{-N-C-C}_{(\text{py})}$ 扭曲角度的不同所致(图3-21)。

3.3.4 配合物 $[\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L4}]_n$ (9)的晶体结构

配合物 9 的主要键长和键角数据列于附表 3-9，其分子结构如图 3-22。配合物 9 的晶体学不对称单元是由两个化学环境不同 Cu(I)离子、一个 μ_2 -I阴离子、一个

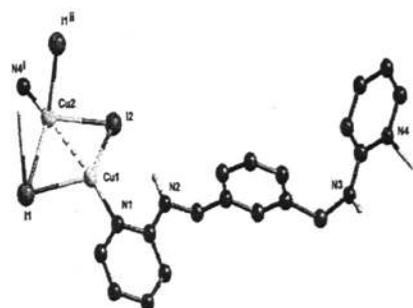


图 3-22 配合物 9 分子结构

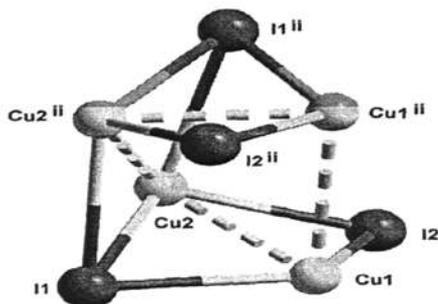


图 3-23 Cu_4I_4 四聚物构型

μ_3 -I⁻阴离子以及一个配体 L4 分子组成。其中 Cu1 离子与两个 I⁻阴离子以及一个吡啶基团的氮原子配位，形成扭曲的平面三角形结构。所形成的三个键角在 113.1(2) - 125.6(2)° 范围内。而 Cu2 离子则与三个 I⁻阴离子和一个吡啶基团的氮原子配位，形成扭曲的四面体构型，键角在 103.9(2)-121.7(2)° 范围内。与配合物 8 不同的是，配合物 9 中的四个 I⁻阴离子桥连相邻的 Cu(I)离子，形成 Cu₄L₄ 四聚物。在四聚物的结构单元中 I1 与 Cu1 以及两个对称的 Cu2, Cu2ⁱⁱ 配位，而 I2 则是与相邻的 Cu1 和 Cu2 桥连，如图 3-23 所示。Cu1ⁱ...Cu2 之间的距离为 2.635(2) Å。而 Cu1ⁱ...Cu1ⁱⁱ、Cu1ⁱⁱ...Cu2ⁱⁱ 的距离分别为 3.080(2)和 2.967(2)Å。相邻的 Cu₄L₄ 四聚物经由配体 L4 桥连形成了沿 *ab* 方向的二维层状结构，如图 3-24 所示。在配合物 9 中形成新颖的“扭船形”Cu₄L₄ 结构单元在文献中未见报道。

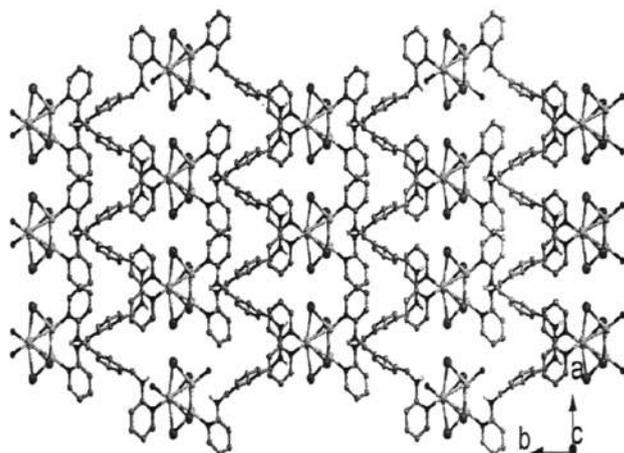


图 3-24 配合物 9 的二维层状结构

3.4 配合物的粉末 XRD 物相分析

在室温条件下，对配合物 1-4,6-9 的样品进行粉末 XRD 分析，粉末 XRD 谱图以及由单晶结构数据模拟的 XRD 谱图如图 3-25 所示。在每个谱图中粉末 XRD 谱图与单晶数据模拟的 XRD 谱图衍射峰的位置一致，这表明产物为纯相。衍射峰的强度差异可能是由晶体的空间取向造成的。

3.5 配合物的荧光性质

卤化亚铜因其结构的不连续以及多维结构使得其具有很好的荧光性能。本文对配合物 1,2,3,4,7,8,9 在室温下固态荧光光谱进行分析,如图 3-26 所示。配体 L1-L4 的荧光反射峰^[74]为(L1: $\lambda_{\text{ex}} = 243 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 380 \text{ nm}$; L2: $\lambda_{\text{ex}} = 243 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 367 \text{ nm}$; L3: $\lambda_{\text{ex}} = 243 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 401 \text{ nm}$; L4: $\lambda_{\text{ex}} = 243 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 364 \text{ nm}$)。在激发波长为 243nm 时,配合物 1 在 462nm 呈现出很强的荧光发射,同配体 L1 和 PPh₃ ($\lambda_{\text{ex}}^{\text{max}} = 243 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 443 \text{ nm}$)相比较,配合物 1 荧光发射峰可归属为配体与金属之间的电子转移(LMCT)。对于配合物 2-4, 7, 8 在激发波长为 243nm (3,4,7,8)和 337nm (2) 时,它们分别在 497nm, 563nm, 485nm, 504nm 以及 487nm 处呈现出很强的荧光发射峰,与配体相比都发生一定程度的红移,其荧光发射峰可以归属于铜(I)-卤簇中各个铜原子之间的电荷跃迁(CC*)及卤素与配体之间的电荷转移(XLCT)^[72]。对于配合物 9,在 358nm 激发波长激发时,在 487nm 处存在弱的蓝光发射峰,而在 606nm 处存在强的黄光发射峰。第一个发射峰可归属为铜(I)-卤簇中铜原子之间的电荷跃迁(CC*)和卤素与配体之间的电子转移(XLCT),而第二个发射峰可归属为铜(I)-卤簇中各个铜原子之间的电荷跃迁(CC*),同时还存在卤素和金属间的电荷转移(XMCT)及 Cu(I)-Cu(I)间 d-s 电子跃迁^[73]。

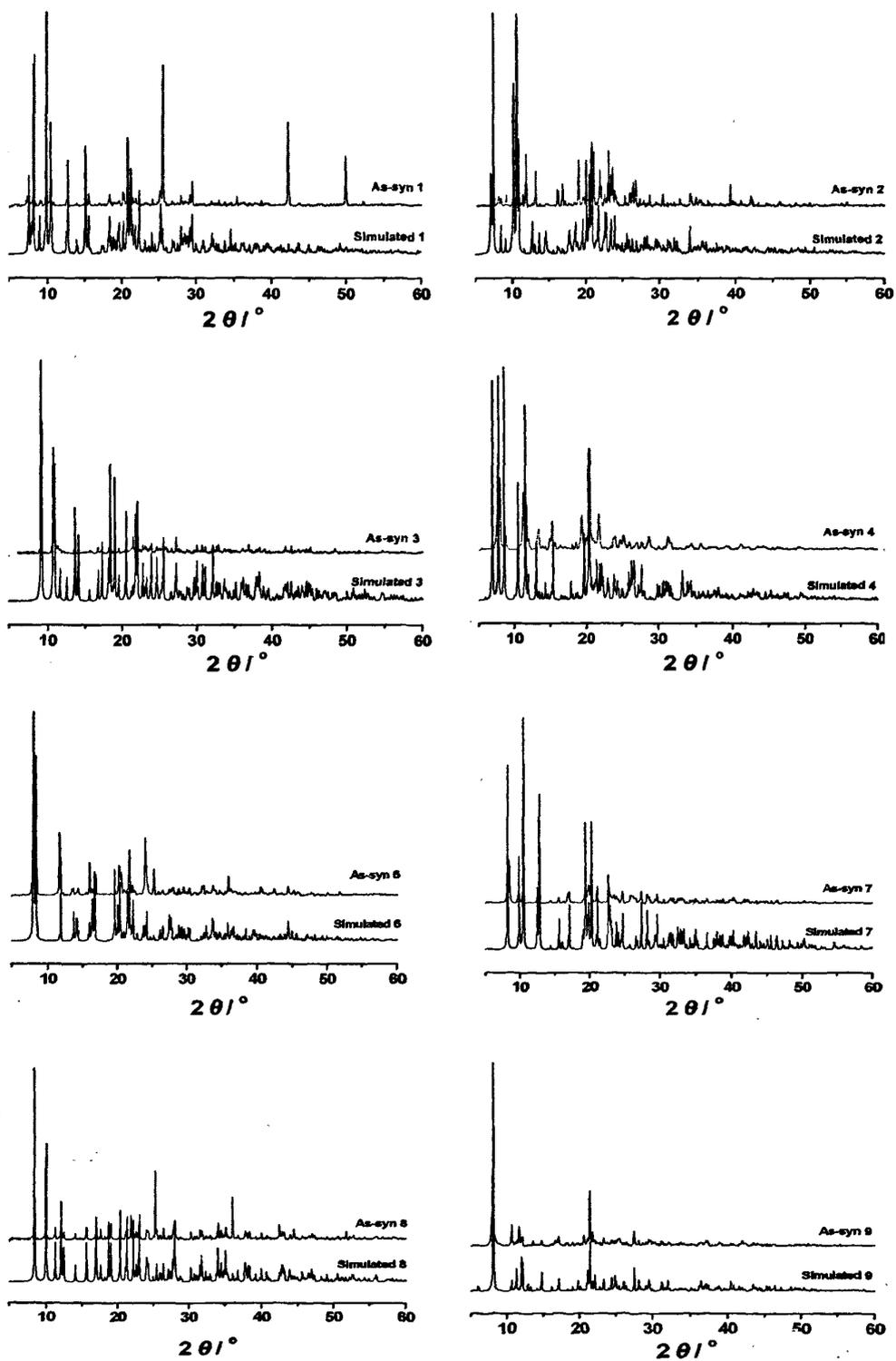


图 3-25 配合物 1-4,6-9 的粉末 XRD 谱图

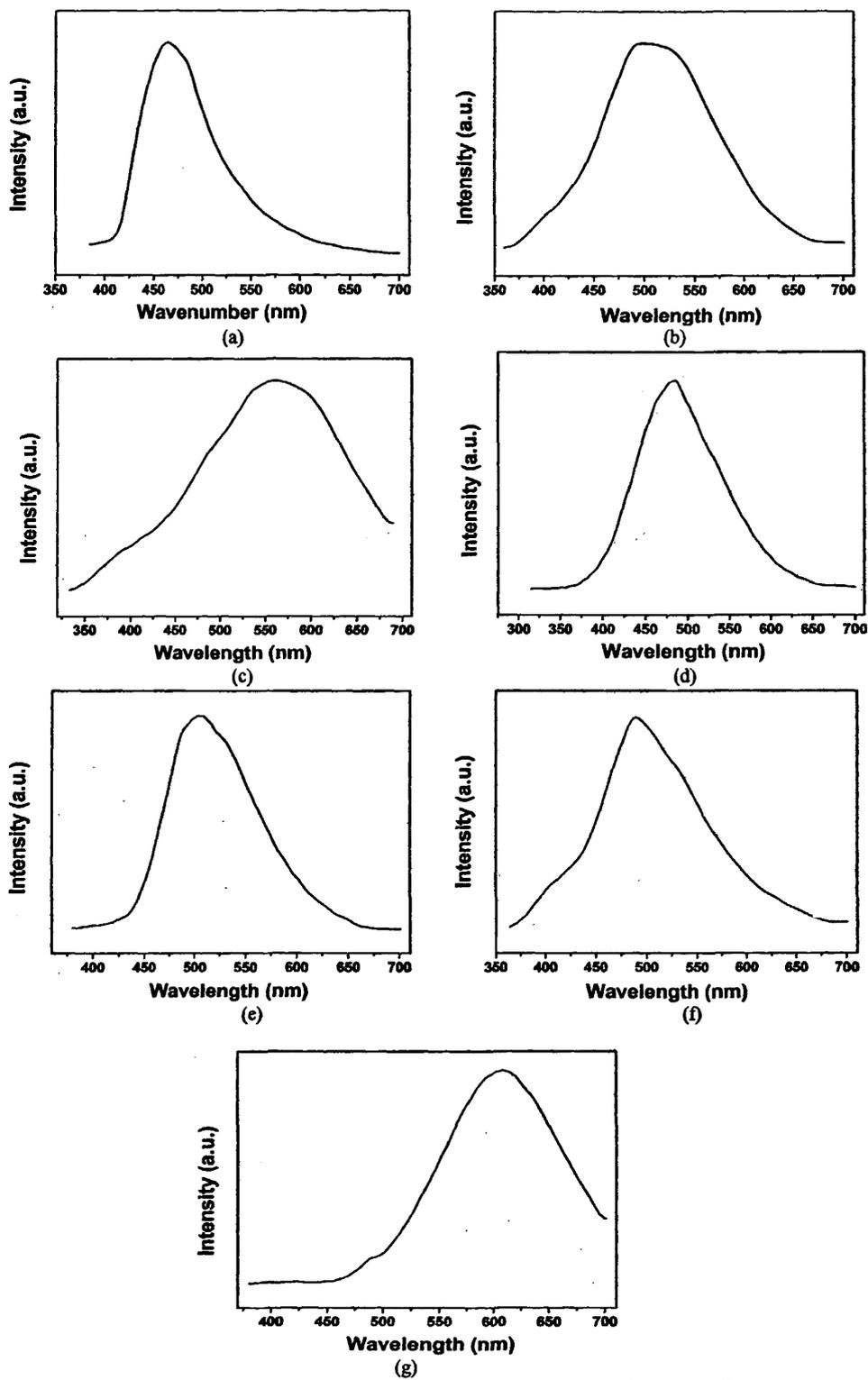


图 3-26 配合物 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 7 (e), 8 (f), 9 (g) 的荧光光谱图

本章小结

本章利用四个柔性胺类多吡啶配体 L1-L4 与卤化亚铜及 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 反应构筑了 9 个新颖的零维、一维和二维的配合物, 并对其进行了分子结构和荧光、粉末 XRD 等谱图分析。

(1) 配体间隔基的柔性特征及辅助配体 PPh_3 的加入对卤化亚铜配合物的结构有一定的影响。在配合物 1 和 2 中, Cu(I) 离子与 Γ 阴离子、两个 PPh_3 的磷原子以及配体的吡啶氮原子键合形成不同的配合物, 由于中性辅助配体 PPh_3 是具有较大空间位置的端基配体, 它的引入使得配合物呈较低维数, 而配位聚合物 4 中的 Cu(I) 离子只与一个 PPh_3 键合, 在自组装的过程中由于降低了空间位阻使其形成一维链状结构。当体系中不存在 PPh_3 分子时, 只有配合物 3 中的 L3 配体两端的氮原子独自桥连 Cu(I) 离子, 阻碍了配合物的空间扩展, 形成一个“手铐形”的双核大环结构, 而其余均得到了高维的配位聚合物 6, 7, 8, 9, 其中配体既可以采用顺式构型, 也可以采取反式构型。

(2) 在配位聚合物 6 和 7 中, 配体 L1 桥连相邻的 Cu_2I_2 结构单元都形成了二维 (4,4) 菱形格子的层状结构, 因堆积形式的不同, 6 形成三维多孔网络结构, 而 7 则形成了平行交错的三维空间结构。

(3) 在配合物 9 中存在 Cu_4I_4 结构单元, 尽管已报道的 Cu_4X_4 的构型有很多种, 但本章中合成的 Cu_4I_4 结构单元具有文献中未见报道的新颖‘扭船式’构型。

(4) 铜(I) 卤簇配合物呈现出较好的荧光性能。在含有 Cu_2X_2 结构单元的配合物中, 其荧光发射峰可以归属为铜(I) 卤簇中各个铜原子之间的电荷跃迁(CC*)及卤素与配体之间的电荷转移(XLCT)。而对于含有 Cu_4X_4 结构单元的配合物 9 中, 荧光发射峰可归属为铜(I) 卤簇中各个铜原子之间的电荷跃迁(CC*), 同时还存在卤素和金属间的电荷转移(XMCT)及 $\text{Cu(I)}-\text{Cu(I)}$ 间 d-s 电子跃迁。

第4章 胺类联吡啶IIB金属配合物的结构与性质

4.1 Zn 配合物的晶体结构

4.1.1 配合物 $[Zn(L1)(NO_3)_2]_n$ (10)的晶体结构

配合物 **10** 的主要键长和键角数据列于附表 4-1, 其分子结构如图 4-1。配合物 **10** 的不对称结构单元是由一个 Zn(II)离子、两个 NO_3^- 阴离子和两个不同的半个配体 **L1** 组成, 其中的两个 NO_3^- 离子均采用双齿配位模式。Zn(II)离子为六配位的反三棱柱构型, 配位原子分别来自于两个配体 **L1** 的吡啶氮原子 N1、N3 以及两个 NO_3^- 阴离子的四个氧原子 O1、O2、O4、O5。其中 Zn-N, Zn-O 的键长在 1.977(7)-2.052(6) Å 之间, Zn(II)离子的键角在 95.0(3)-126.6(3)°之间。

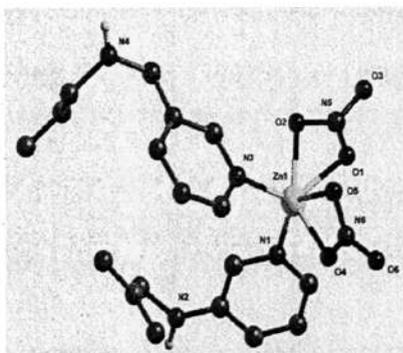


图 4-1 配合物 **10** 的分子结构

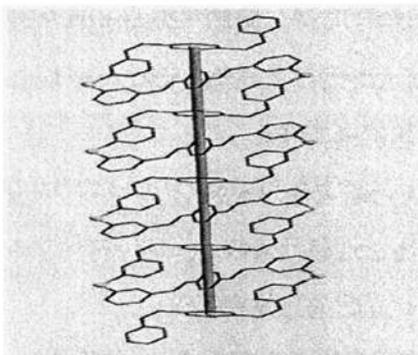


图 4-2 一维-Zn-L1-Zn-L1-螺旋链
(省略 NO_3^- 阴离子)

如图 4-2 所示, 配体 **L1** 分子的两个吡啶基团位于中心苯环的两侧呈反式构型, 且两个吡啶环之间相互平行。通过配体端基两个吡啶氮原子桥联相邻两个 Zn(II)离子, 形成一维-Zn-L1-Zn-L1-螺旋链状结构。两个 NO_3^- 离子分列于 Zn(II)离子的两侧。相邻 Zn 离子之间的距离($Zn1 \cdots Zn1'$)为 11.289(34) Å

4.1.2 配合物 $[Zn(L1)(ClO_4)]_n$ (11)的晶体结构

配合物 **11** 的主要键长和键角数据列于附表 4-2, 其分子结构如图 4-3 所示。配合物 **11** 的晶体学不对称结构单元是由一个处于二重轴的 Zn(II)离子、一个配体 **L1** 分子以及一个游离的 ClO_4^- 阴离子组成。每个 Zn(II)原子分别与配体 **L1** 分子中的

N1、N1ⁱ、N1ⁱⁱ、N1ⁱⁱⁱ 原子配位，形成了扭曲的四面体构型，其中 N1ⁱ-Zn1-N1ⁱⁱ 和 N1-N1ⁱⁱⁱ 的键角为 106.2(3)°，而另外两个 Zn-N 的键角都为 111.15(14)°，Zn-N 的键长为 2.002(5) Å。

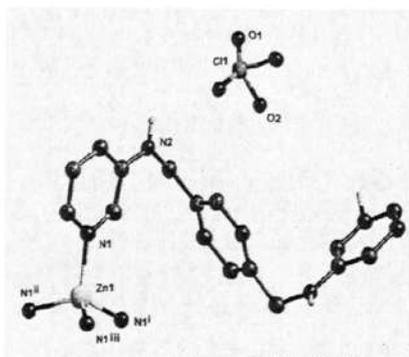


图 4-3 配合物 11 的分子结构

在配合物 11 中，配体 L1 分子采用反式构型，并通过两个吡啶基团的氮原子桥连相邻的 Zn(II) 原子形成正方形格子状二维层结构，正方形方格的大小为 10.761(15)×10.761(15) Å (图 4-4)。未参与配位的 ClO₄⁻ 阴离子中的 O2 原子与配体胺基的 N2 原子形成氢键，使得相邻的十字架形的层状结构交错的相互叠加，形成三维网络结构。在形成的三维结构中，封闭了原来较大的通道，仅形成新的较小的孔道，且孔道大小为 8.510(26)×8.549(28) Å，如图 4-5 所示。

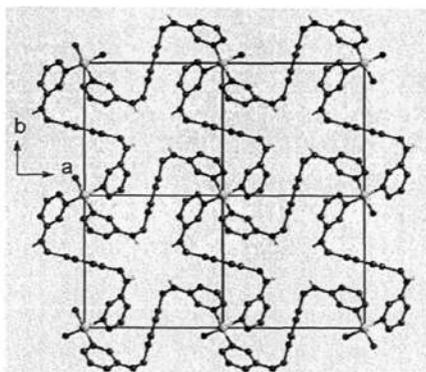


图4-4 配合物11的二维层状结构(省略ClO₄⁻)

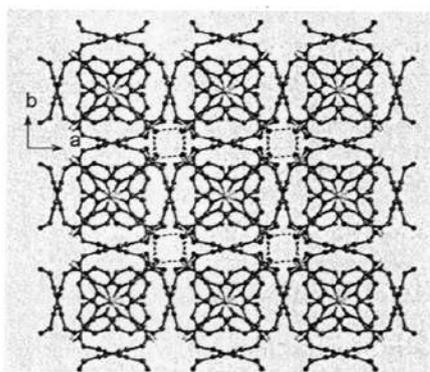


图 4-5 由氢键连接的三维网络结构

4.2 Cd 配合物的晶体结构

4.2.1 配合物 [Cd(L2)_{1.5}(NO₃)₂]_n (12) 的晶体结构

配合物 12 的主要键长和键角数据列于附表 4-3，其分子结构如图 4-6。配合物 12 的晶体学不对称单元是由一个 Cd(II) 离子、两个 NO₃⁻ 阴离子、一个半配体 L2 分子组成。每个 Cd(II) 原子分别与三个不同配体 L2 分子的三个氮原子 N1、N5、

$N4^i$ 以及两个 NO_3^- 阴离子的四个氧原子 O1、O2、O4、O5 配位，形成七配位的五角双锥构型。其中 N5、O1、O2、O4、O5 原子组成了赤道平面，轴向的配位位置被 N1、N4 原子所占据，N1-Cd1-N5 与 N5-Cd1-N4ⁱ 的键角分别为 $87.26(10)^\circ$ 和 $90.04(11)^\circ$ 。

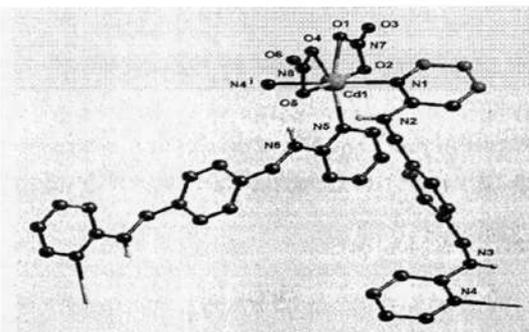


图 4-6 配合物 12 的分子结构

配合物 12 中两个 NO_3^- 阴离子均采用双齿配位的模式与 Cd(II) 原子配位。而配体 L2 分子中两个吡啶基团位于中心苯环的两侧呈反式构型，且两个吡啶环之间相互平行。在 *c* 方向由配体 L2 分子桥连相邻的 Cd(II) 原子，形成两个平行的一维长链，并且配体 L2 吡啶环的氮原子进一步与两个平行长链中的 Cd(II) 原子配位，形成一维双链结构，如图 4-7 所示。配体 L2 中胺基的氮原子 N2、N3、N6 与 NO_3^- 的氧原子 O5 形成分子内氢键，其氢键的键长和键角分别在 $2.959(5)$ - $3.009(5)$ Å 和 146.2° - 153.7° 之间，这些氢键的存在增强了配合物晶体的稳定性。

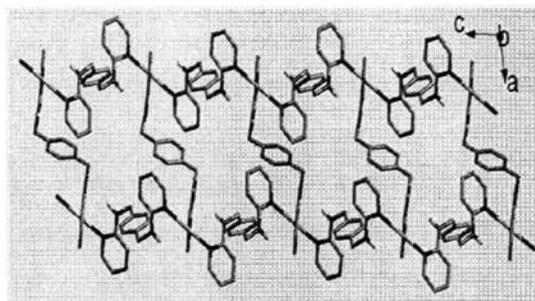


图 4-7 配合物 12 的一维双链结构
(省略 NO_3^- 阴离子)

4.2.2 配合物 $[Cd(L1)_{1.5}(ClO_4)]_n \cdot nH_2O$ (13) 的晶体结构

配合物 13 的主要键长和键角数据列于表 4-4，其分子结构如图 4-8。配合物 13 的晶体学不对称结构单元是由一个处于二重轴的 Cd(II) 离子、三个不同的半个配体 L1、一个游离的 ClO_4^- 阴离子以及一个游离的水分子组成。Cd(II) 分别与六个配体 L1 分子中的吡啶氮原子 N1、N3、N5、N1ⁱ、N3ⁱ、N5ⁱ 配位，构成了扭曲的六配位八面体构型，其中 N1-Cd1-N1ⁱ、N3-Cd1-N3ⁱ 以及 N5-Cd1-N5ⁱ 的键角都为 180.0° ，

Cd-N 的键长在 2.405(5) -2.420(5) Å 之间。

配体L1上的两个吡啶基团位于中心苯环的两侧呈反式构型，吡啶环(N1,C1-C5)与苯环(C7-C9,C7i-C9i)之间的二面角为 56.0°。在配合物13中金属Cd原子与配体的氮原子由配位键桥连形成三维网络结构，游离的ClO₄⁻和水分子间存在O-H...O分子间氢键，填充于三维网络结构的空隙中(图 4-9)。同时配体L1中胺基的氮原子N4、N6

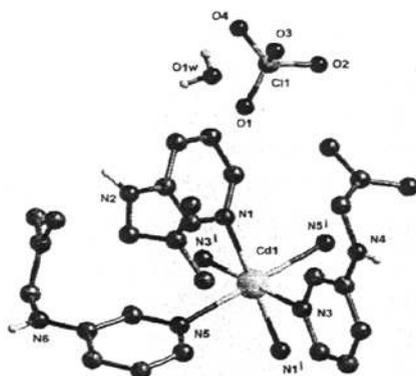


图 4-8 配合物 13 的分子结构

与ClO₄⁻的氧原子O2以及游离水分子形成分子内氢键，其氢键的键长分别为 3.181(14), 3.096(11) Å，键角分别为155.9, 156.5°。这些氢键的存在增强了标题配合物晶体的稳定性。

根据拓扑学的观点，将Cd原子简化为六连接的虚拟节点，配体为连接棒，整个三维网络属于 α-Po 型拓扑结构，它的长 Schläfli 符号为 4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.6₄.6₄.6₄，可以用符号4¹².6³表示(图4-10)。

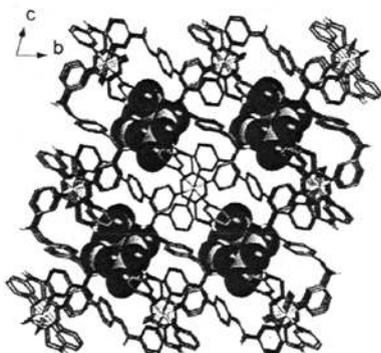


图 4-9 配合物 13 的三维堆积图

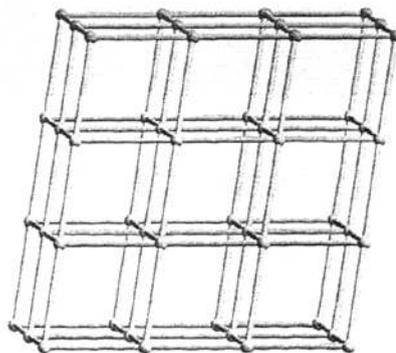


图 4-10 配合物 13 的 α-Po 型拓扑结构

4.3 Hg配合物的晶体结构

4.3.1 配合物[Hg(L1)(X₂)]_n·nDMF (X= Br, Cl) (14, 15)的结构

配合物 14 的主要键长和键角数据列于附表 4-5，而配合物 15 的主要键长和键

角数据列于附表 4-6。由于配合物 15 同配合物 14 是同构，只是与金属汞配位的卤素原子为氯原子，结构与配合物 14 相同。下面以配合物 14 为例描述其晶体结构。

配合物 14 的分子结构如图 4-11，其晶体学不对称单元是由一个 Hg(II)离子、两个 Br⁻阴离子、一个配体 L1 分子以及一个游离的 DMF 分子构成。Hg(II)离子与两个不同配体 L1 的吡啶基团的氮原子，以及两个 Br⁻阴离子配位形成扭曲的四面体构型，其中键角 N1-Hg1-N4ⁱ 为 98.29(18)°，偏离正四面体构型(即 109.4°)的原因，可以归于 Br⁻阴离子的半径较大所致，Hg1-Br1 与 Hg1-Br2 键长分别为 2.4776(11) 和 2.5086(10) Å。

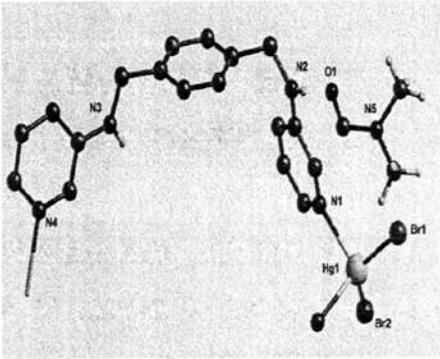


图 4-11 配合物 14 的分子结构

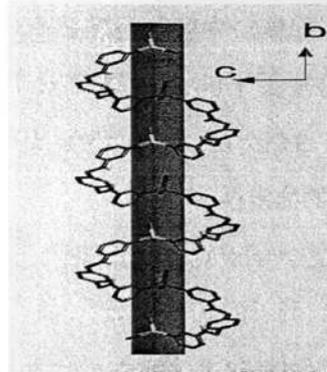


图 4-12 配合物 14 的一维螺旋链状结构

配合物中配体 L1 为顺式构型，且每个配体桥连相邻的两个 Hg(II)原子形成一维螺旋链结构，如图 4-12 所示，Hg^{II}···Hg 间距离 15.703(3) Å。同时 Hg(II)离子又与两个 Br⁻阴离子配位，且每对 Br⁻阴离子沿一维链方向左右交替出现。相邻的螺旋链通过范德华力构筑成沿 *b* 方向的具有纳米孔道的三维结构，游离 DMF 客体分子填充于孔道中，如图 4-13 所示。配体 L1 中胺基的氮原子 N2, N3 同溶剂分子 DMF 的氧原子 O1 形成分子间氢键，这些氢键的存在有利于增强配合物晶体的稳定性。同时在三维堆积图中，螺旋链呈现左旋和右旋两种构型交替堆积的特殊构型，如图 4-14 所示。

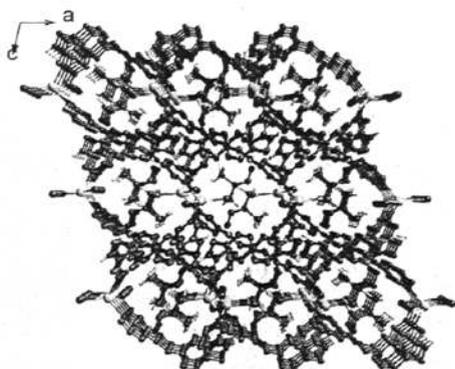


图 4-13 配合物 14 的三维堆积图

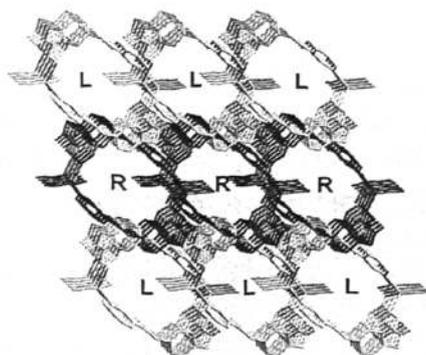


图 4-14 配合物 14 螺旋链堆积图

4.3.2 配合物 $[\text{Hg}(\text{L}2)_{0.5}\text{Br}_2]\cdot\text{DMF}$ (16) 的晶体结构

配合物 16 的主要键长和键角数据列于附表 4-7, 其双核结构如图 4-20。配合物 16 的晶体学不对称单元是由一个 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子、两个 Br^- 阴离子、一个 DMF 分子以及半个配体 L2 分子组成。 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子与两个 Br^- 阴离子、DMF 的氧原子以及配体 L2 的吡啶基团的氮原子配位, 形成扭曲的四面体构型。其中配体 L2

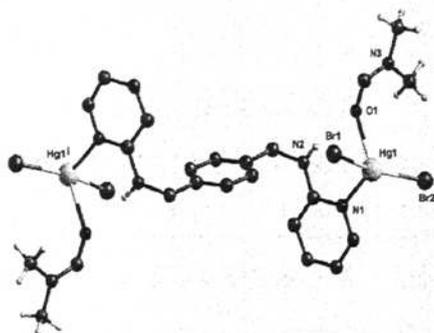


图 4-20 配合物 16 的双核结构

采用反式构型连接配位环境相同的 Hg 离子, 由于溶剂 DMF 分子的氧原子占据配位点, 因此形成了一个双核结构的汞配合物, $\text{Hg}\cdots\text{Hg}$ 之间的距离为 $12.953(26) \text{ \AA}$ 。

4.4 配合物的荧光性质

本章对配合物 10-16 室温下的固态荧光发射光谱进行分析, 结果表明: 由硝酸盐形成配合物的荧光强度均明显弱于由高氯酸盐形成的配合物的荧光强度, 其原因可能与高氯酸根阴离子能够诱导形成高维的空间结构有关。配体 L1, L2 的荧光发射峰为 $\lambda_{\text{em}} = 380 \text{ nm}$ (L1: $\lambda_{\text{ex}} = 243 \text{ nm}$) 和 $\lambda_{\text{em}} = 367 \text{ nm}$ (L2: $\lambda_{\text{ex}} = 243 \text{ nm}$)。如图 4-21 所示, 在激发波长为 243 nm 时, 配合物 10、11 为配体 L1 与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$

组装的一维或二维配位聚合物，其分别在 405nm，404nm 处展现出荧光发射峰，且配合物 11 的荧光发射强度远大于配合物 10，这可能与前者为二维层状结构，而后者具有一维螺旋结构有关，也说明配体 L1 在配合物 11 中的能量损失较少。同配体 L1 相比较，配合物 10、11 荧光发射峰可以归属为配体内发光，但配合物的荧光发射峰均红移了至少约 20nm。

配合物 $[\text{Cd}(\text{L1})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ [75]与配合物 13 为配体 L1 与 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 组装的二维和三维配位聚合物。如图 4-22 所示，在激发波长为 243nm 时，配合物 $[\text{Cd}(\text{L1})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ 、12、13 分别在 381nm，385nm，391nm 处展现出荧光发射峰，且配合物 13 的荧光发射峰最强，这可能与其三维网络的空间结构有关，也说明 L1 配体具有较好的刚性特征，从而减少了能量损失。同配体 L1 相比较，配合物 $[\text{Cd}(\text{L1})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ 、13 的荧光发射峰可以归属为配体内发光，其荧光发射峰均略有红移，最大红移为 11nm (配合物 13)；同配体 L2 相比较，配合物 12 的荧光发射峰也可以归属为配体内发光，且红移了 18nm。

如图 4-23 所示，在激发波长为 243nm 时，配合物 14、16 分别在 405nm 和 410nm 处存在荧光发射峰，同配体 L1、L2 相比较，配合物的荧光发射峰均发生明显的红移现象，并且峰强度也明显降低，这主要是由于汞原子的重金属效应所致。

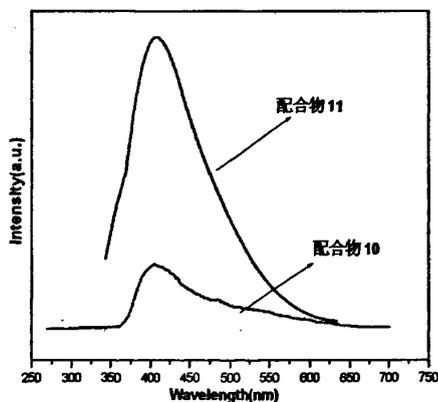


图 4-21 配合物 10、11 的荧光光谱图

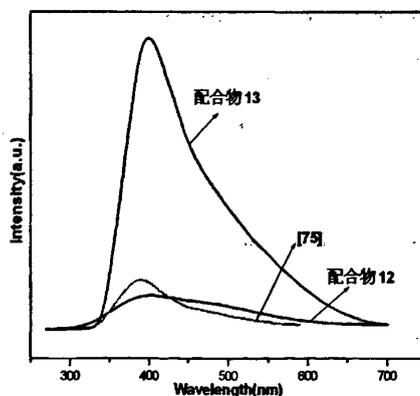


图 4-22 配合物 12、13、[75]的荧光光谱图

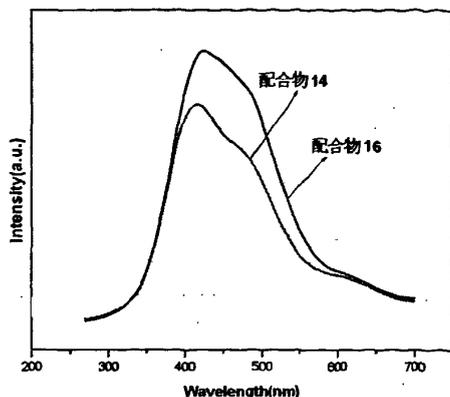


图 4-23 配合物 14、16 的荧光光谱图

本章小结

本章以柔性胺类联吡啶配体 L1、L2 与 d^{10} (次外层)金属离子(Zn,Cd, Hg)盐反应构筑了 7 个新型的配合物, 并对其进行了结构和荧光等谱学性质的研究。

(1) 利用配体 L1 和 L2 与 Zn 或 Cd 的硝酸盐、高氯酸盐反应得到四个新型配合物 10-13。在配合物 10 和 12 中, NO_3^- 的氧原子与金属(Zn,Cd)都采取双齿配位的模式, 占据配位点, 形成两个一维链状的合作物。而在配合物 11 和 13 中, ClO_4^- 都未参与配位, 以游离的形式存在于晶体结构中, 因此金属(Zn,Cd)更易于同配体键合, 形成二维和三维的配位聚合物, 这说明无机阴离子的选择对配位聚合物的结构有较大的影响。

(2) 在 Hg 金属配合物中, 14, 15 形成一维的螺旋链状结构, 并且在三维堆积结构中, 呈现少见的左右螺旋链共存的构型。而在配合物 16 中, 由于 DMF 溶剂分子参与配位, 降低了配合物的维数, 形成一个零维的双核结构。

(3) 荧光分析结果表明, d^{10} (次外层)的 IIB 金属配合物都具有光致发光的性能, 且均属于配体内发光。配合物的荧光发射峰与配体相比都发生了不同程度的红移, 且这种红移趋势的大小与金属离子的不同有关; 硝酸盐形成配合物的荧光强度均明显弱于由高氯酸盐形成的配合物的荧光强度, 而重金属汞原子使其荧光峰强度明显降低。

第 5 章 无机阴离子诱导的有机超分子聚集体的研究

自 1989 年 Lehn 首次提出了超分子化学^[76]概念以来,通过弱相互作用(静电作用、氢键、范德华力等)建构的具有特定结构和功能实体的超分子化学得到蓬勃的发展。超分子化学的组装基元一般主要分为两类:低维配合物和纯有机分子建筑块。与传统的配位化学基于原子间的共价键作用不同,有机超分子化学是基于分子间的非共价键相互作用而形成的多分子体系,其热力学稳定性不如配位聚合物^[77]。但有机超分子化学的出现为利用分子聚集体来创造新物质提供了途径,同时对于传统的合成化学、材料化学、生命化学以及纳米科学的发展也产生了深远影响。近年来,人们已经合成得到了大量具有新奇结构及性质的有机超分子晶态固态材料,尤其是具有纳米孔结构的有机超分子固体材料在催化、离子交换、有机小分子的选择性识别和分离及气体吸附等方面具有重要的应用前景^[78]。

氢键可以看作是一种特殊的偶极-偶极相互作用,它具有一定的方向性,并且存在较强的作用能(最强者可达 $\sim 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。与共价键不同,氢键的形成不受严格的几何限制,具有一定的灵活性和适应性,即使在室温下氢键的形成也是可逆的;氢键因其方向性好的特性,尽管其键能不是很大,但对物质性质的影响却很大。因为物质内部趋向于尽可能多地生成氢键以降低体系的能量(即形成最多氢键原理),同时由于氢键键能小,它的形成和断裂所需要的活化能也小,加上形成氢键的空间条件比较灵活,在物质内部分子间和分子内不断运动变化的条件下,氢键仍能不断地断裂和形成,在物质内部保持一定数量的结合。基于氢键的这些特点,使其在生命体、功能材料、晶体工程中占有极其重要的地位。

迄今为止,许多含羧酸、吡啶及芳香胺类的有机分子被选择用来建构由氢键连接的有机超分子网络结构,其中基于吡啶类构造块的可分为有机-吡啶盐超分子聚集体(即主要由有机羧酸与吡啶盐形成氢键组装)和无机-吡啶盐超分子聚集体(即主要由无机阴离子 X^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 等与吡啶盐形成氢键组装)。吡啶环中的 N 原子有孤对电子,由于电子诱导效应,使得吡啶环上的 N^+ 周围的 $\alpha\text{-H}$ 具有一定的酸性,增强了 N 作为氢键的给体的能力。在形成的有机超分子聚集体中,不仅

存在 N-H \cdots O、O-H \cdots O、C-H \cdots O 氢键作用, 还存在 π - π 和范德华力等弱相互作用。有机吡啶类分子在无机阴离子的诱导和上述的弱相互协调作用下, 不仅能够构筑具有较好荧光特性的一维、二维、三维超分子聚集体结构, 而且它对不同的无机阴离子产生了一定的识别作用。目前对于有机-吡啶盐超分子聚集体的研究较为广泛, 而对于由无机阴离子诱导构筑的有机超分子网络结构与性质研究则较少。下面仅对含联吡啶基团的有机分子与无机阴离子 NO₃⁻、ClO₄⁻、SO₄²⁻ 等组装的有机超分子聚集体进行简要的文献概述。

目前, 在 NO₃⁻、ClO₄⁻、SO₄²⁻ 阴离子诱导下组装的有机超分子体系中常见的联吡啶类有机分子结构如图 5-1, 5-2, 5-3 所示^[79-81]。在三种常见的无机阴离子诱导的有机超分子体系中, 相对于刚性联吡啶类分子而言, 柔性联吡啶类分子研究的较少, 尤其是 SO₄²⁻ 阴离子诱导的超分子体系及无机阴离子-柔性胺类联吡啶的超分子聚集体就更少报道^[79f,80h]。因此, 本章中我们选择三种 NO₃⁻、ClO₄⁻、HSO₄⁻ 无机阴离子, 在其诱导下与前文的四个柔性胺类联吡啶 L1-L4 分子构筑成有机超分子聚集体, 并对其结构、红外及荧光等性质研究。

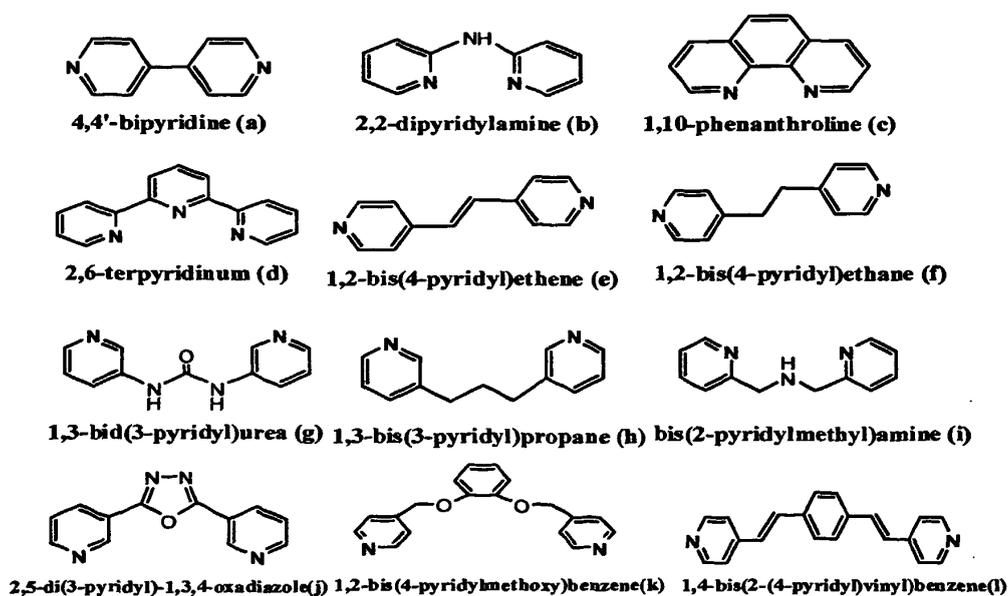


图 5-1 NO₃⁻ 诱导构筑的有机超分子体系中常见的联吡啶类分子结构

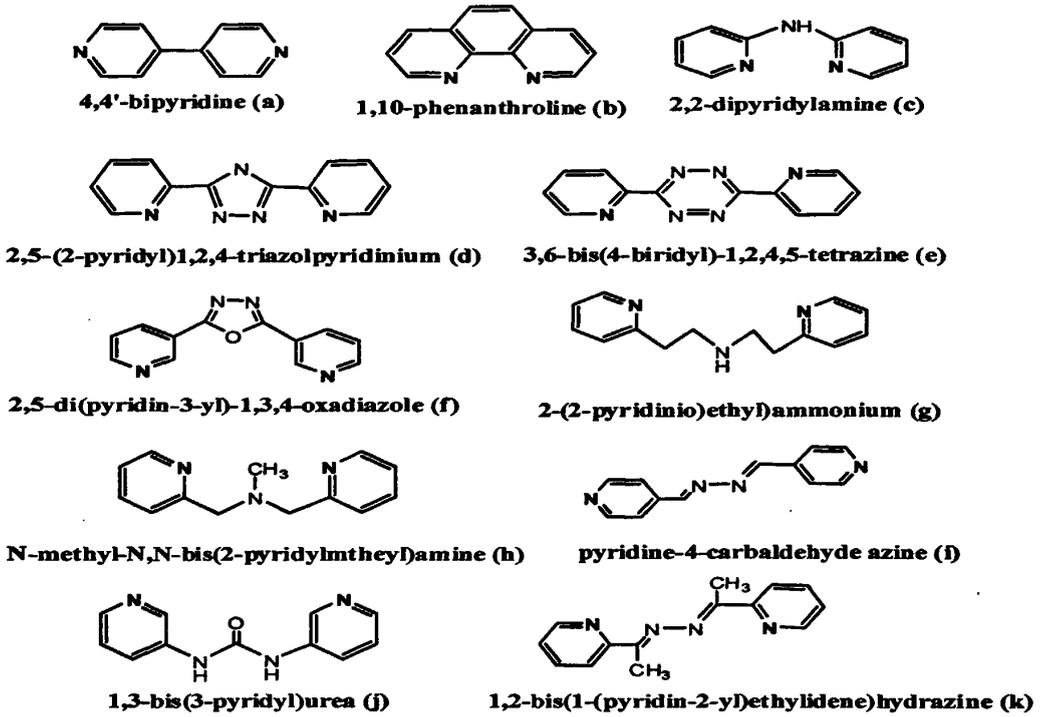


图 5-2 ClO_4^- 诱导构筑的有机超分子体系中常见的联吡啶类分子结构

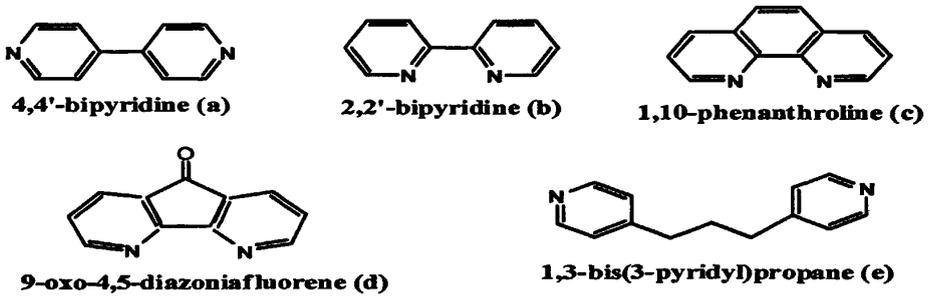


图 5-3 SO_4^{2-} 诱导构筑的有机超分子体系中常见的联吡啶类分子结构

5.1 NO₃⁻诱导的有机超分子聚集体的晶体结构

5.1.1 超分子[H(L2)_{0.5}NO₃]_n(17)的晶体结构

超分子 17 为配体 L2 的硝酸根化合物, 其主要键长和键角数据列于附表 5-1, 其分子结构如图 5-4 所示。超分子 17 的晶体不对称单元结构是由半个配体 [H(L2)_{0.5}]⁺阳离子与一个 NO₃⁻阴离子组成, 其中配体 [H₂L2]²⁺阳离子具有中心对称结构, 两个吡啶环相互平行, 且以反式构型存在, 苯环与吡啶环之间的二面角为 87.91(2)°。

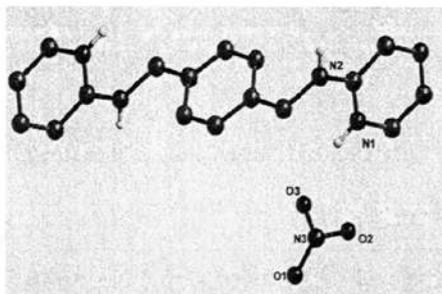


图5-4 超分子17的分子结构

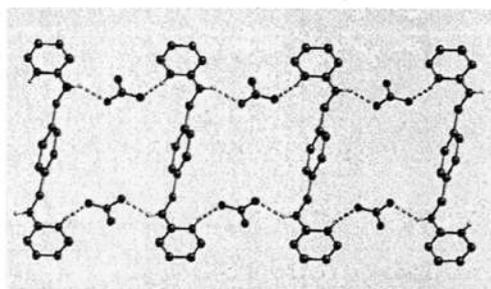


图 5-5 超分子 17 的一维氢键双链结构

从附表 5-1 可以看出, 配体 L2 吡啶环 N1 上结合了一个氢原子, 使得 N1 原子的氢键方向发生改变, 即原氢键受体 N1 原子转变为氢键给体原子。每个 [H₂L2]²⁺ 阳离子中 N1 原子的氢原子以及胺基 N2 原子的氢原子同 NO₃⁻ 阴离子的氧原子 O1, O3ⁱⁱ 之间形成了 N-H[⋯]O 氢键, 其键长分别为 2.843(4) Å 和 2.819(3) Å, 相应的键角 N1-H1[⋯]O3ⁱⁱ、N2-H2[⋯]O1 分别为 166.0° 和 148.5°。因此这些氢键作用下, 使得两个 NO₃⁻ 阴离子连接相邻的 [H₂L2]²⁺ 阳离子, 形成了一维氢键双链结构(图 5-5)。

5.1.2 超分子[H₂L3(NO₃)₂]_n(18)的晶体结构

超分子 18 的主要键长和键角数据列于附表 5-2, 其分子结构如图 5-6 所示。该超分子的分子结构是由一个配体 [H₂L3]²⁺ 阳离子以及两个 NO₃⁻ 阴离子组成, 其中 [H₂L3]²⁺ 阳离子呈顺式-反式构型存在, 苯环与 N1 吡啶环或与 N4 吡啶环之间的二面角分别为 73.0(2)° 和 68.2(3)°。

由附表 5-2 可以看出, 吡啶环质子化的氮原子 N1 与一个 NO₃⁻ 阴离子的氧原子

O5、O6 形成分子内氢键，同时配体 $[\text{H}_2\text{L3}]^{2+}$ 阳离子中的胺基 N2、N3 的氢原子分别同一个 NO_3^- 阴离子的氧原子 O1^{ii} 、 O3^{i} 之间形成 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键作用，其键长为 3.023 (6) Å 和 3.026 (6) Å，键角 $\text{N2-H2}\cdots\text{O1}^{\text{ii}}$ 、 $\text{N3-H3}\cdots\text{O3}^{\text{i}}$ 分别为 141.9° 和 160.1° ，在这些氢键的作用下， NO_3^- 阴离子桥连相邻的 $[\text{H}_2\text{L3}]^{2+}$ 阳离子形成了一维氢键链结构 (图 5-7)。

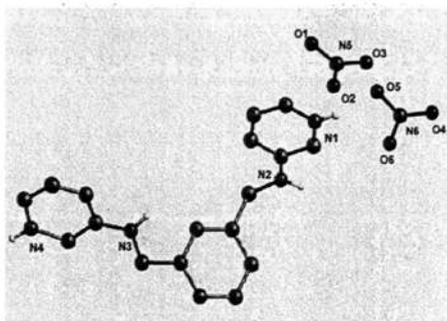


图 5-6 超分子 18 的分子结构

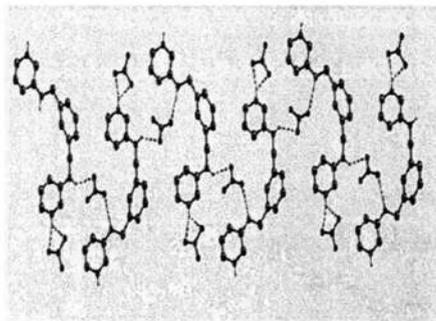


图 5-7 超分子 18 的一维氢键链结构

5.1.3 超分子 $[\text{H}(\text{L4})0.5\text{NO}_3]_n$ (19)的晶体结构

超分子 19 的主要键长和键角数据列于附表 5-3，其分子结构如图 5-8 所示。该超分子的晶体不对称单元结构是由半个质子化配体 $[\text{H}(\text{L4})_{0.5}]^+$ 阳离子与一个 NO_3^- 阴离子组成。从图 5-8 可以看出，阳离子 $[\text{H}_2\text{L4}]^{2+}$ 为中心对称结构，两个吡啶环并列于中心苯环两侧，呈顺式-反式构型存在，苯环与吡啶环之间的二面角为 $88.0(7)^\circ$ 。

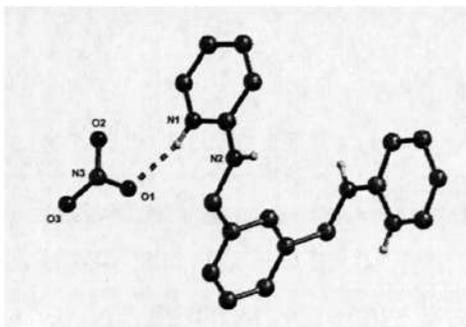


图5-8 超分子19的分子结构

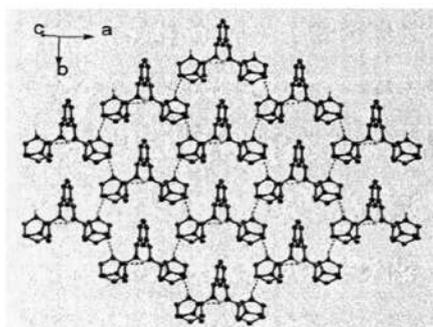


图5-9 超分子19的二维氢键层状结构

在超分子 19 中，吡啶环 N1 原子结合一个氢原子，使 N1 原子的构型发生改变，从而增强了 N 作为氢键给体的能力。每个 $[\text{H}_2\text{L4}]^{2+}$ 中 N1 原子的氢原子及胺基

N2 的氢原子同 NO_3^- 阴离子的氧原子 O1、O3ⁱⁱ 原子间存在 N-H \cdots O 氢键作用, 其键长为 2.825 (3) Å 和 2.819(3) Å, 键角 N1-H1 \cdots O1、N2-H2 \cdots O3 分别为 165.6° 和 146.4°。由于这些氢键作用, NO_3^- 阴离子连接相邻的阳离子 $[\text{H}_2\text{L4}]^{2+}$, 形成了沿 *ab* 方向的二维氢键层状结构, 如图 5-9 所示。

5.2 ClO_4^- 诱导的有机超分子聚集体的晶体结构

5.2.1 超分子 $[\text{H}(\text{L1})_{0.5}\text{ClO}_4]_n$ (20) 的晶体结构

超分子 20 的主要键长和键角数据列于附表 5-4, 其分子结构如图 5-10。超分子 20 的晶体不对称单元结构是由半个质子化配体 $[\text{H}(\text{L1})_{0.5}]^+$ 阳离子与一个 ClO_4^- 阴离子组成, 其中 $[\text{H}_2\text{L1}]^{2+}$ 阳离子为中心对称结构, 且呈反式构型存在, 苯环与吡啶环之间的二面角为 82.42(2)°。

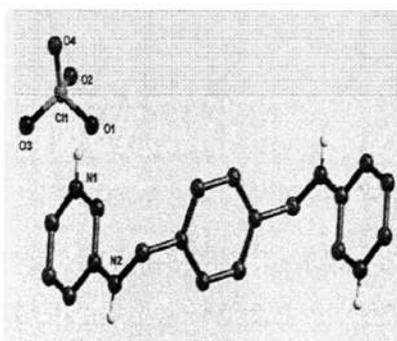


图5-10 超分子20的分子结构

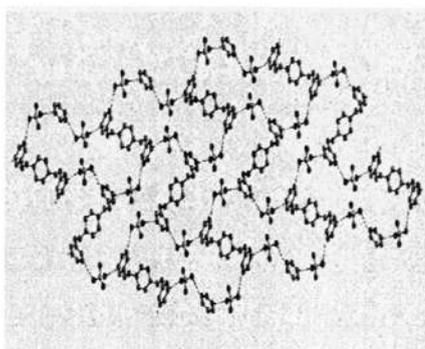


图5-11 超分子20的二维氢键层状结构

从附表 5-4 可以看出, $[\text{H}_2\text{L1}]^{2+}$ 阳离子中吡啶环 N1 的氢原子同 ClO_4^- 阴离子的氧原子 O3 存在 N-H \cdots O 氢键作用, 其 N1-H1 \cdots O3 键长和键角分别为 3.177(5) Å、154.4°, 并形成一维的氢键链结构。同时, 吡啶环的碳原子 C2 与 ClO_4^- 阴离子中氧原子 O2 形成弱的 C-H \cdots O 氢键, 其键长为 3.062(7) Å, 并进而将一维 N-H \cdots O 的氢键链组装成二维层状结构, 如图 5-11 所示。

5.2.2 超分子 $[\text{H}(\text{L2})_{0.5}\text{ClO}_4]_n$ (21) 的晶体结构

超分子 21 的主要键长和键角数据列于附表 5-5, 其分子结构如图 5-12。该超分子的晶体不对称单元结构是由半个质子化配体 $[\text{H}(\text{L2})_{0.5}]^+$ 阳离子与一个 ClO_4^- 阴

离子组成,由分子结构图可以看出,阳离子 $[\text{H}_2\text{L}_2]^{2+}$ 为中心对称结构,且呈反式构型存在,苯环与吡啶环之间的二面角为 $66.57(2)^\circ$ 。

在超分子 **21** 中,阳离子 $[\text{H}_2\text{L}_2]^{2+}$ 中 N1 原子的氢原子及胺基 N2 的氢原子同 ClO_4^- 阴离子的氧原子 O1, O3 原子发生 N-H \cdots O 氢键作用,其 N1-H1 \cdots O4 和 N2-H2 \cdots O3 的键长分别为 $2.921(9)\text{\AA}$ 和 $3.033(9)\text{\AA}$ 、键角分别为 165.2° 和 166.7° 。因此, ClO_4^- 阴离子连接相邻的阳离子 $[\text{H}_2\text{L}_2]^{2+}$,形成了沿 *bc* 方向的二维氢键层状结构,如图 5-13 所示。

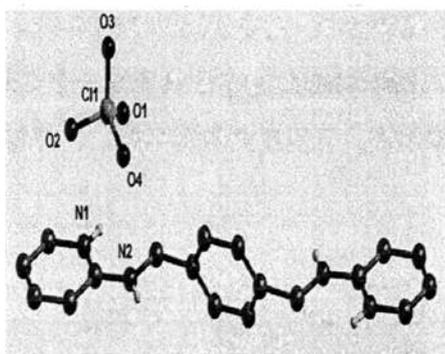


图5-12 超分子21的分子结构

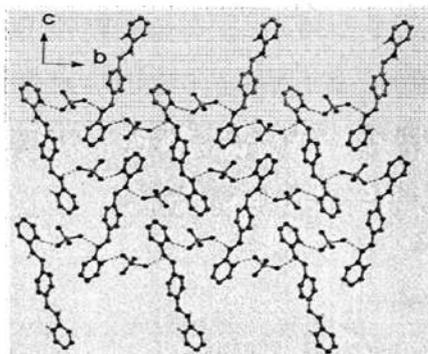


图5-13 超分子21的二维氢键层状结构

5.2.3 超分子 $[\text{H}_2\text{L}_3(\text{ClO}_4)_2]_n$ (22)的晶体结构

超分子 **22** 的主要键长和键角数据列于附表 5-6,其分子结构如图 5-14 所示,该超分子的结构单元是由质子化配体 $[\text{H}_2\text{L}_3]^{2+}$ 阳离子以及两个 ClO_4^- 阴离子组成。 $[\text{H}_2\text{L}_3]^{2+}$ 阳离子呈反式构型存在,苯环与 N1 吡啶环或与 N4 吡啶环之间的二面角分别为 $85.0(5)^\circ$ 和 $86.0(4)^\circ$,且两个吡啶环之间的夹角为 $29.46(6)^\circ$ 。

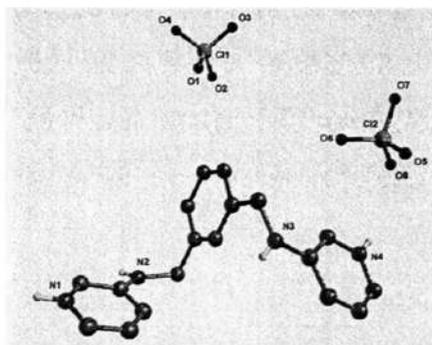


图 5-14 超分子 22 的分子结构

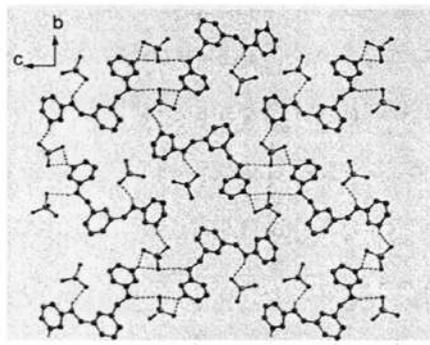


图 5-15 超分子 22 的二维氢键层状结构

在超分子 **22** 中, 每个 $[\text{H}_2\text{L3}]^{2+}$ 中吡啶环的 N1, N4 原子的氢原子以及胺基 N2, N3 的氢原子分别与不同 ClO_4^- 离子的氧原子 $\text{O}(7)^i$, $\text{O}(6)^i$, $\text{O}(7)^{ii}$, $\text{O}(3)^i$, $\text{O}(5)^{iii}$ 间存在 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键作用, 其键长在 3.081(19)- 3.298(15) Å 范围内, 键角在 147.6°-158.7° 范围内。依靠这些氢键作用, 通过 ClO_4^- 阴离子桥连相邻的 $[\text{H}_2\text{L3}]^{2+}$ 阳离子, 形成如图 5-15 所示的沿 bc 方向的二维氢键层状结构。

5.3 SO_4^{2-} 诱导的有机超分子的晶体结构

5.3.1 超分子 $[\text{H}_2\text{L2SO}_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**23**) 的晶体结构

超分子 **23** 的主要键长和键角数据列于附表 5-7, 其分子结构如图 5-16 所示。该超分子的晶体不对称单元结构是由半个质子化配体 $[\text{H}(\text{L2})_{0.5}]^+$ 阳离子、一个 HSO_4^- 阴离子和一个结晶水分子组成。阳离子 $[\text{H}_2\text{L2}]^{2+}$ 为中心对称结构, 呈反式构型存在, 苯环与吡啶环之间的二面角为 78.47(5)°。

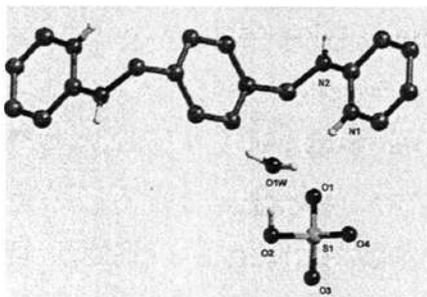


图 5-16 超分子 **23** 的分子结构

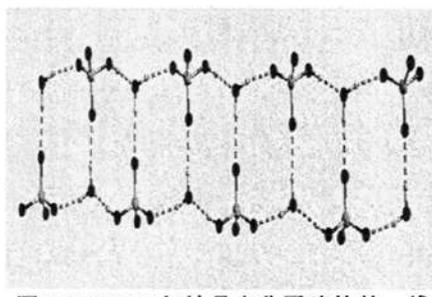


图 5-17 HSO_4^- 与结晶水分子建构的一维氢键链结构

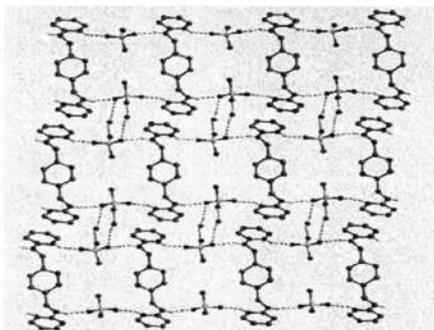


图 5-18 超分子 **23** 的二维氢键层状结构

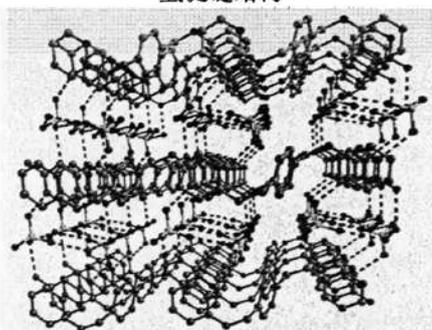


图 5-19 超分子 **23** 的三维氢键网状结构

结晶水分子既是氢键良好的给体, 也是氢键良好的受体, 对网络结构的形成

有着重要的作用。由附表 5-7 和图 5-17 可以看出, 水分子的氧原子 O1w 同与之相邻的 HSO_4^- 阴离子的氧原子 O2, O3ⁱⁱⁱ, O4ⁱⁱⁱⁱ 间存在 O-H \cdots O 氢键作用, 其 O2-H2B \cdots O1w、O1w-H1w \cdots O3ⁱⁱⁱ 和 O1w-H1w \cdots O4ⁱⁱⁱⁱ 的键长分别为 2.591(3) Å、2.815(3) Å 和 2.746(4) Å, 键角分别为 178.5、169.4° 和 166.5°, 并形成一维的氢键链结构。如图 5-18 所示, 由于超分子中每个 $[\text{H}_2\text{L}_2]^{2+}$ 中 N1 原子的氢原子及胺基 N2 原子的氢原子同 HSO_4^- 阴离子氧原子 O1, O3ⁱⁱ 存在 N-H \cdots O 氢键作用, 其 N1-H1 \cdots O1 和 N2-H2 \cdots O3ⁱⁱ 的键长分别为 2.845(3) Å 和 2.906(4) Å, 键角分别为 153.7° 和 164.0°, 并进一步将一维氢键链组装成二维层状结构。水分子的氧原子 O1w 同与之相邻的 HSO_4^- 阴离子的氧原子 O2 之间存在 O-H \cdots O 氢键作用, 使得形成的一维氢键链结构穿插于二维层结构中, 进而构筑了三维氢键网络结构(图 5-19)。

5.4 有机超分子的荧光性质

本章对超分子 17-23 室温下的固态荧光发射光谱进行分析, 如图 5-20 所示。配体 L1-L4 的荧光发射峰为 $\lambda_{\text{em}} = 380 \text{ nm}$ (L1: $\lambda_{\text{ex}} = 243 \text{ nm}$)、 $\lambda_{\text{em}} = 367 \text{ nm}$ (L2: $\lambda_{\text{ex}} = 243 \text{ nm}$)、 $\lambda_{\text{em}} = 401 \text{ nm}$ (L3: $\lambda_{\text{ex}} = 243 \text{ nm}$)、 $\lambda_{\text{em}} = 372 \text{ nm}$ (L4: $\lambda_{\text{ex}} = 243 \text{ nm}$)。在激发波长为 243nm 时, 超分子 17、21、23 分别在 434nm、441nm 和 439nm 处展现出很强的荧光发射峰, 且荧光强度是依 NO_3^- (17)、 HSO_4^- (23)、 ClO_4^- (21) 的顺序逐渐增强。同配体 L2 相比较, 超分子聚集体的荧光发射峰均发生较大的红移, 荧光发射峰强度明显增强, 这可能由于在 NO_3^- 、 HSO_4^- 和 ClO_4^- 无机阴离子诱导下, 超分子聚集体形成了较多的氢键, 增强了配体 L2 的刚性结构, 减少了能量损失, 同时上述无机阴离子分别存在着一个 Π_4^6 、两个 Π_4^6 和两个 Π_5^8 离域 π 键, 这些 π 键电子也可以通过氢键作用提高配体 L2 上电子密度, 使有机超分子聚集体的荧光发射峰红移, 进而增强其荧光峰强度。尤其是由于 ClO_4^- 阴离子具有相对较大的两个 Π_5^8 离域 π 键, 更能有效提高配体 L2 电子密度, 从而使超分子 21 具有较强的荧光发射。在激发波长为 243nm 时, 超分子 19 在 395nm 处呈现较强的荧光发射峰, 与配体 L4 比较, 其荧光发射峰也明显红移, 且荧光强度增强, 这也与 NO_3^- 阴离子存在着一个 Π_4^6 离域 π 键有关。

在激发波长为 243nm 时, 超分子 **18**、**22** 分别在 445nm 和 456nm 处展现出荧光发射峰, 同配体 **L3** 相比较, 超分子聚集体的荧光发射峰均发生明显的红移, 且超分子 **22** 的荧光强度远强于超分子 **18** 的荧光强度, 其原因可能与上述无机阴离子分别存在着一个 Π_4^6 、两个 Π_5^8 离域 π 键有关, 这些 π 键电子可以通过氢键作用提高配体 **L3** 上电子密度, 使有机超分子聚集体的荧光发射峰红移。尤其是 ClO_4^- 阴离子具有相对较大的两个 Π_5^8 离域 π 键, 更能提高配体 **L3** 电子密度, 使超分子 **22** 具有较强的荧光发射, 而且该推论进一步得到超分子 **20** 的荧光发射实验结果佐证, 即在激发波长为 243nm 时, 超分子 **20** 在 446nm 处也出现很强的荧光发射峰, 同配体 **L1** 相比, 超分子 **20** 的荧光发射峰不仅发生显著的红移, 且荧光发射峰强度明显增强。可以预计, 无机阴离子诱导下的胺类吡啶盐超分子聚集体可能是未来具有较好发光性能的有机杂化候选材料。

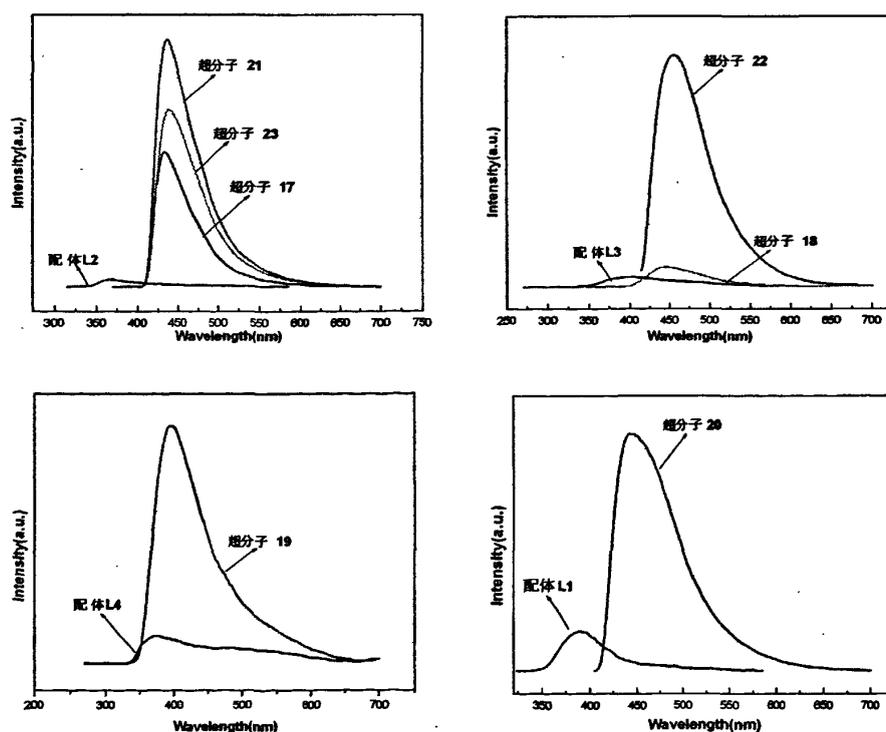


图 5-20 超分子 17-23 的荧光光谱图

本章小结

本章研究了在无机阴离子如 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 诱导下，柔性胺类联吡啶有机超分子聚集体的形成、结构与荧光性质。在有机超分子聚集体 17-23 中，存在着不同强度、不同数量、不同种类的 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 氢键，这些氢键对超分子的空间结构与荧光性质有重要影响。

(1) 在 NO_3^- 诱导的有机超分子 17-19 中，主要通过形成 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键，构筑成一维链(17, 18)和二维层(19)聚集体结构；在 ClO_4^- 诱导的有机超分子 20-22 中， ClO_4^- 阴离子分别通过形成 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键和 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 氢键，构筑成二维层状超分子网络结构；在 HSO_4^- 阴离子诱导的超分子 23 中，主要通过形成 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键 $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 氢键，构筑成三维超分子网络结构，同时表明结晶水分子既是氢键良好的给体，也是氢键良好的受体。

(2) 荧光分析结果表明，无机阴离子诱导的有机超分子聚集体与游离的有机配体的荧光相比较，荧光峰位都发生了不同程度的明显红移，尤其是具有两个较大的 Π_5^8 离域 π 键 ClO_4^- 阴离子能够明显增强超分子聚集体的荧光发射，它可以作为具有较好发光性能的有机杂化候选材料进行研发。

结 语

1. 利用四个柔性胺类联吡啶配体L1-L4与Cu(I)、Zn(II)、Cd(II)、Hg(II)金属盐反应,通过液相自主装和溶剂热法合成出16个具有零维、一维链、二维和三维金属配合物;在无机阴离子NO₃⁻、ClO₄⁻、HSO₄⁻诱导下与L1-L4分子构筑出7个有机联吡啶盐类超分子聚集体。

2. 配体L1-L4中间隔基的柔性和辅助配体PPh₃的加入对卤化亚铜配合物的结构有重要影响。配体采取顺式构型更易形成零维的四核配合物 2 和双核‘手铐形’配合物 3;而当配体采取反式构型时,易于形成一维、二维的配位聚合物 4-9。中性辅助配体 PPh₃是具有较大空间位置的端基配体,它的引入使得配合物呈较低维数,如零维配合物 1-3 和一维配位聚合物 4、5。

3. 分子间作用力和堆积形式的不同对卤化亚铜配合物的结构有一定影响。在配位聚合物 6 和 7 中,配体 L1 桥联相邻的 Cu₂I₂ 结构单元,虽然都形成了二维(4,4)菱形格子的层状结构,但是 6 形成了三维多孔网络结构,7 则形成了三维平行交错的网络结构。

4. 铜(I)卤簇配合物呈现出较好的荧光性能。依据 Cu_nX_n 结构单元的不同,其荧光发射峰的位置不同,尤其是具有文献中未见报道的新颖‘扭船式’Cu₄I₄ 构型(配位聚合物 9)呈现出 CC*、XLCT、XMCT 及 Cu(I)-Cu(I)间 d-s 电子跃迁。

5. 无机阴离子的选择对 IIB 族金属配位聚合物的结构有较大影响。NO₃⁻引导配位聚合物 10 和 12 形成一维链状结构,ClO₄⁻引导配位聚合物 11 和 13 形成二维和三维网络结构,Br⁻(Cl⁻)引导汞配位聚合物 14 和 15 形成一维链状结构,且在其三维堆积结构中,螺旋链呈现少见的左旋和右旋共存的构型。

6. IIB 族金属配合物都具有光致发光的性能。依据金属离子和无机阴离子的种类,其配体内的荧光发射峰都发生了不同程度的红移。硝酸盐形成配合物的荧光强度均明显弱于由高氯酸盐形成的配合物的荧光强度,而重金属汞原子使其配合物的荧光峰强度明显降低。

7. 在有机超分子聚集体 17-23 中,氢键的强度、数量、种类对有机超分子的

空间结构有重要影响。 NO_3^- 通过 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键诱导构筑成一维链(17, 18)和二维层(19)聚集体结构； ClO_4^- 通过 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 氢键诱导形成二维层状超分子 20-22 网络结构； HSO_4^- 通过 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 氢键及结晶水的协同作用下，诱导构筑成三维超分子 23 网络结构。

8. 无机阴离子对其诱导的有机超分子聚集体的荧光性质有重要影响。与游离的有机 L1-L4 分子相比较，超分子聚集体的荧光峰位都发生了不同程度的明显红移，尤其是具有两个较大的 Π_s^{δ} 离域 π 键 ClO_4^- 阴离子能够明显增强超分子聚集体的荧光发射，它可以作为具有较好发光性能的有机杂化候选材料进行研发。

致 谢

本论文是在导师高山教授的悉心指导下完成的。导师严谨的治学态度，对科学孜孜不倦的探索都将使我终生受益。几年来，导师对我的生活、学习各方面都给予了无微不至的帮助，在此，谨向我的导师表示由衷的感谢。

衷心感谢霍丽华教授、赵辉教授、陈鹏刚、朱志彪、程晓丽、孙丽萍、李强、夏天、徐英明等老师及其他无机教研室老师在我学习时期给予的帮助和支持。

感谢功能无机固体材料课题组已经毕业和在读硕士研究生邓兆鹏、朱莉娜、张竹艳、康伟、李明帅、林楠、何芳、白晓辉、尹红哲、郭欣、曾旭、王凰、方向倩、徐静等同学的帮助和支持，我从他们那里学到许多东西，和他们相处的日子给我留下了许多美好的回忆。

衷心感谢我的朋友及家人，是他们的在精神上的鼓励和生活上的无微不至的关怀使我全身心投入到学位论文的研究中。

最后，感谢黑龙江省科委、省教育厅和黑龙江大学的大力资助；深深感谢所有关心过我的老师、朋友、同学们，在这三年的学习生活中给予我的帮助！

齐慧玲

2010年5月

攻读学位期间发表和拟投稿的论文

1. 齐慧玲, 邓兆鹏, 霍丽华, 高山, 赵辉. 一维链状铜配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{bpb})(\text{PPh}_3)_2]_n \cdot n\text{ClO}_4 \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构与荧光性质研究. *无机化学学报*, 2010, 26(4):721-724.
2. Deng Z-P, Qi H-L, Huo L-H, Zhao H, Gao S. Syntheses, structures, and luminescent properties of copper(I) complexes based on Cu_nX_n ($\text{X} = \text{Br}$ and I ; $n = 1, 2,$ and 4) units and bis(pyridyl) ligands with longer flexible spacer. *Dalton Transactions*, 2010, 已投稿
3. Qi H-L, Deng Z-P, , Huo LH, Zhao H, Gao S. Syntheses, structures, and luminescent properties of IIB metal complexes based on bis(pyridyl) ligands with longer flexible spacer. *Dalton Transactions*, 2010, 撰写中
4. Qi H-L, Deng Z-P, Huo LH, Zhao H, Gao S. Inorganic anions induced the supermolecular structure and luminescent properties of bis(pyridyl) salt with longer flexible spacer. *CrystEngCom*, 2010, 撰写中

参考文献

- [1] K.M.Fromm. Coordination Polymer Networks with S-block Metal Ions[J]. Coordination Chemistry Reviews,2008, (108):856-885.
- [2] Z.Cheng. S.Z.Wang. Q.Wang. B.Y.Geng. A Facile Solution Chemical Route to Self-assembly of CuS Ball-Flowers and Their Application as an Efficient Photocatalyst[J]. CrystEngComm,2010, (12):144-149.
- [3] E.Zangrando. M.Casanova. E.Alessio. Trinuclear Metallacycles: Metallatriangles and Much More[J]. Chemistry Reviews,2008, (108):4979-5013.
- [4] B.F.Hoskins. R.Robson. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-Like Segments[J]. Journal of the American Chemical Society,1989, (111):5962-5964.
- [5] S.R.Batten. B.F.Hoskins. R.Robson. Synthesis and Rutilelike Structure of $[\text{Cd}(\text{tcm})(\text{hmt})(\text{H}_2\text{O})](\text{tcm})(\text{tcm}=\text{Tricyanomethanide}),\text{C}(\text{CN})_3^-;\text{hmt}=\text{Hexamethylenetetramine}]$ [J]. Inorganic Chemistry,1998, (37):3432-3434.
- [6] Y.Y.Niu. H.Zheng. H.Hou. X.Xin. Heterothiometallic polymeric clusters[J]. Coordination Chemistry Reviews,2004, (248):169-183.
- [7] J.Xiang. Y.G.Yin. P.Mei. Cu(II)-assisted Oxidation of Quinoline-2-Carbaldehyde Hydrazone to Give[1,2,3]Triazolo[1,5- α]Quinoline: The First Example of Cu(I) Complex Containing [1,2,3]Triazolo-Ligand[J]. Inorganic Chemistry Communications,2007, (10):1168-1171.
- [8] P.C.Ford. Photochemical and Photophysical Studies of Tetranuclear Copper(I) Halide Clusters: an Overview[J]. Coordination Chemistry Reviews,1994, (132): 129-140.
- [9] H.W.Hou. B.Liang. X.Q.Xin. K.B.Yu. P.Ge. W.Ji. S.Shi. Crystal Structure and Non-linear Optical Properties of a Novel Half-open Cubane-like Cluster $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{WOS}_3(\text{CuI})_3(\mu_2\text{-I})]\text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions,1996, (92):2343-2345.
- [10] G.A.Bowmaker. J.V.Hanna. F.E.Hahn. Structural and Spectroscopic Studies of Some Copper(I) Halide Tert-butyl Isocyanide Adducts[J]. Dalton Transactions,2008,

- (8):1710-1720.
- [11] N.P.Mankad. W.E.Antholine. R.K.Szilagy. J.C.Peters. Three-Coordinate Copper(I) Amido and Aminyl Radical Complexes[J]. Journal of the American Chemical Society,2009, (131):3878-3880.
- [12] P.E.Ryan. C.Lescop. D.Lallberte. Engineering New Metal-Organic Framework Built from Flexible Tetrapyridines Coordinated to Cu(II) and Cu(I)[J]. Inorganic Chemistry,2009, (48):2793-2807.
- [13] S.B.Ren. X.L.Yang. An Infinite Photoluminescent Coordination Nanotube [CuSCN(L)]-(DMF)_{0.5}[J]. CrystEngComm,2009, (11):246-248.
- [14] Lyan. Q.Yue. Q.X.Jia. G.Lemercier. E.Q.Gao. Lanthanide Metal-Organic Frameworks Based on Octahedral Secondary Building Units:Rare Net Topology and Luminescence[J]. Crystal Growth&Design,2009, (9):2284-2987.
- [15] J.A.Larrabee. S.A.Chyun. A.S.Volwiler. Magnetic Circular Dichroism Study of a Dicobalt(II) Methionine Aminopeptidase/Fumagillin Complex and Dicobalt II-II and II-III Model Complexes[J]. Inorganic Chemistry,2008, (47):10499-10508.
- [16] W.Wel. M.Wu. Q.Gao. A Novel Supramolecular Tetrahedron Assembled from Tetranuclear Copper(I) Cluster Molecules Via Aryl Embrace Interactions [J]. Inorganic Chemistry,2009, (48):420-422.
- [17] Q.G.Zhai. C.Z.Lu. S.M.Chen. A Novel 3D Hybrid Architecture Based on (H₂O)₆ Encircling Cu₄I₄-O-Cu₄I₄ Cluster and Hexanuclear Cu₆(datrz)₆ Ring[J]. Inorganic Chemistry Communications,2006, (9):819-822.
- [18] B.E.Green. C.L.Kennard. A.H.White. Crystal Structures of α - and β -(1,10-phenanthroline)tetrahydroborato(triphenylphosphine)Copper(I) and (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)tetrahydroborato Copper(I)[J]. Inorganica Chimica Acta,1984, (83):177-189.
- [19] R.D.Debord. Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of [Cu(en)₂]₂Cu₇Cl₁₁: a Three-dimensional Open-framework Copper Halide With Occluded [Cu(en)₂]²⁺ cation[J]. Chemistry Communication,1997, (15):1365-1366.
- [20] S.Hu. J.C.Chen. M.L.Tong. B.Wang. Y.X.Yan. S.R.Batten[J]Angewandte Chemie International Edition,2005, (44):5471-5474.

- [21] V.I.Shishkov. F.Rominger. P.Hofmann. Reversible Substrate Binding at Copper Centers in Neutral Copper(I) Carbene Complex Derived from bis(3-tert-butylimidazole-2-ylidene)methane[J]. Dalton Transactions,2009, (8):1428-1435.
- [22] M.Bi. G.Li. Y.Zou. Z.Shi. S.Feng. Zeolite-like Copper Iodide Framework with New 6^6 Topology[J]. Inorganic Chemistry,2007, (46):604-606.
- [23] H.Ohi. Y.Tachi. T.Kunimoto. S.Itoh. Structure and Photoluminescence Property of Two-dimensional Coordination Polymer Complexs Involving Cu_2X_2 (X=Cl, Br, I) Hexagon Prism Cluster Supportde by a Tripodal Tripyridine Ligand with 1,3,5-triethylbenzene Spacer[J]. Dalton Transactions,2005, (19):3146-3147.
- [24] M.Knorr. F.Guyon. A.Khatyr. C.Däschlein. C.Strohmann. S.M.Aly. A.S.Abd-El-Aziz. D.Fortin. P.D.Harvey. Rigidity Effect of the Dithioether Spacer on the Size of the Luminescent Cluster $(\text{Cu}_2\text{I}_2)_n$ ($n=2,3$) in Their Coordination Polymers[J]. Dalton Transactions,2009, (6):948-955.
- [25] J.K.Cheng. Y.G.Yao. J.Zhang. Z.J.Li. Z.W. Cai. X.Y.Zhang. Z.N.Chen. Y.B.Chen. Y.Kang. Y.Y.Qin. Y.H.Wen. A Simultaneous Redox, Alkylation, Self-Assembly Reaction Under Solvothermal Conditions Afforded a Luminescent Copper(I) Chain Polymer Constructed of Cu_3I_4^- and $\text{EtS-4-C}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{Et}$ Components($\text{Et}=\text{CH}_3$, CH_2)[J]. Journal of the American Chemical Society,2004, (126):7796-7797.
- [26] G.H.Li. Z.Shi. X.M.Liu. Z.M.Dai. S.H.Feng. Low-Dimensional Hybrid Copper Halides with Novel D6R Cu_6I_6 Cores[J]. Inorganic Chemistry,2004, (43):6884-6886.
- [27] Q.G.Zhai. C.Z.Lu. S.M.Chen. X.J.Xu. W.Byang. A Novel 3D Hybrid Architecture Based on $(\text{H}_2\text{O})_6$ Encircling Cu_4I_4 -O- Cu_4I_4 Cluster and Hexanuclear $\text{Cu}_6(\text{datrz})_6$ Ring[J]. Inorganic Chemistry Communications,2006, (9):819-822.
- [28] J.Y.Lu. B.R.Cabrera. R.J.Wang. J.Li. Chemical Rearrangement Under Hydrothermal Conditions: Formation of Polymeric Chains $(\text{CuX})_2(\text{dpiz})$ and $(\text{CuX})_2(\text{dpiz})$ (X=Cl, Br; dpiz=Dipyrido[1, 2-a:2 '3'-d]imidazole) and Crystal Structures of $[(\text{CuCl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3)]$ and $[(\text{CuBr})_3(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3)]$ [J]. Inorganic Chemistry,1998, (37):4480-4481.
- [29] M.Wriedt. S.Sellmer. C.Nather. Coordination Polymer Changing its Magnetic

- Properties and Colour by Thermal Decomposition: Synthesis, Structure and Properties of New Thiocyanato Iron(II) Coordination Polymers Based on 4,4'-bipyridine as Ligand[J]. Dalton Transactions,2009, (9):7975-7984.
- [30] F.Thébault. S.A.Barnett. A.J.Blake. C.Wilson. N.R.Champness. M.Schröder. Control of Copper(I) Iodide Architectures by-Ligand Design: Angular Versus Linear Bridging Ligands[J]. Inorganic Chemistry,2006, (45):6179-6187.
- [31] J.H.Yu. Z.L.Lu. J.Q.Xu. H.Y.Bie. J.Lu. X.Zhang. Syntheses, Characterization and Optical Properties of some Copper(I) Halides with 1,10-phenanthroline Ligand[J]. New Journal of Chemistry,2004, (28):940-945.
- [32] K.Biradha. M.Aoyagi. M.Fujita. Coordination Polytubes with the Affinity for Guest Inclusion[J]. Journal of the American Chemical Society,2000, (122): 2379-2398.
- [33] H.K.Fun. S.Shanmuga. S.Raj. R.G.Xiong. J.L.Zuo. Z.Yu. X.L.Zhu. X.Z.You. The First Structurally Characterized 3,4'-bipyridine Copper(I) Coordination Polymer with an Approximately Rectangular Molecular Box[J]. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions,1999, (11):1711-1712.
- [34] D.A.Mcmorran, P.J.Steel. New U- and Y-shaped Components for Metallosupramolecular Assemblies: Synthesis and Coordination Chemistry of 2,6-bis(3-pyridyloxy)pyrazine[J].Journal ofChemical Society,Dalton Transactions 2002, (17):3321-3326.
- [35] T.Kromp. W.S.Sheldrick. C.Nather. Network Motifs and Thermal Properties of Copper(I) Halide and Pseudohalide Coordination Polymers with 1, 7- and 4, 7-Phenanthroline[J]. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 2003, (639):45-54
- [36] Y.N.Chi. F.Y.Cui. Y.Q.Xu. C.W.Hu. Three 1D Copper(I/II) Complexes of 4,6-dipyridyl-2-aminopyrimidine: Effect of the Ligand Isomerism on the Structural Motif[J]. Inorganic Chemistry Communication,2007, (10):695-698.
- [37] A.J.Blake. N.R.Champness. S.M.Chung. W.S.Li. M.Schroder. Control of Interpenetrating Copper(I) Adamantoid Networks: Synthesis and Structure of $\{[Cu(bpe)_2]BF_4\}_n$ [J]. Chemistry Communication,1997, (24):1005-1006.

- [38] X.P.Zhou. D.Li. T.Wu. X.J.Zhang. Syntheses of Supramolecular CuCN Complexes by Decomposing CuSCN: a General Route to CuCN Coordination Polymers?[J]. Dalton Transactions,2006, (48):2435-2443.
- [39] X.Q.Liang. H.P.Xiao. B.L.Liu. Y.Z.Li. J.L.Zuo. X.Z.You. Syntheses, Structures and Luminescent Properties of Four d^{10} -metal Coordination Polymers Based on the 2,4,5-tri(4-pyridyl)-imidazole Ligand[J]. Polyhedron, 2008, (27):2494-2500.
- [40] J.Zhang. J.K.Cheng. Y.Y.Qin. Z.J.Li. Y.G.Yao. A Luminescent Cu(I) Complex Ligated by 1,3-bis(4-pyridyl)trisulfane Generated in Situ by the Coupling of Pyridine-4-thiol[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2008, (11):164-166.
- [41] S.R.Batten. J.C.Jeffery. M.D.Ward. Studies of the Construction of Coordination Polymers Using Linear Pyridyl-donor Ligands[J]. Inorganica Chimica Acta, 1999, (292):231-237.
- [42] J.Y.Lu. B.R.Cabrera. R.J.Wang. J.Li. Cu-X-bpy(X=Cl,Br;bpy=4,4'-bipyridine) Coordination Polymers: The Stoichiometric Control and Structural Relations of $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{bpy})]_n$ and $[\text{CuBr}(\text{bpy})]_n$ [J]. Inorganic Chemistry,1999, (38):4608-4611.
- [43] X.Q.Liang. H.P.Xiao. X.Z.You. Syntheses, Structures and Luminescent Properties of Four d^{10} -metal Coordination Polymers Based on the 2,4,5-tri(4-pyridyl)-imidazole Ligand[J]. Polyhedron,2008, (27):2494-2500.
- [44] C.Nather. M.Wriedt. I.Jess. Synthesis, Crystal Structures, and Properties of the Copper(I) Halide Coordination Polymers $2[\text{CX}(-2\text{-chloropyrazine-N,N}')](\text{X}=\text{Cl, Br})$, $1[\text{CuI}(2\text{-chloropyrazine-N})]$, and $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\mu_2\text{-chloropyrazine})]$ [J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie,2002, (628):394-400.
- [45] W.F.Fu. X.Gan. C.M.Che. Q.Y.Cao. Z.Y.Zhou. N.Y. Zhu. Cuprophilic Interactions in Luminescent Copper(I) Clusters with Bridging Bis(dicyclohexylphosphino) methane and Iodide Ligands: Spectroscopic and Structural Investigations[J]. Chemistry-A European Journal,2004, (10): 2228-2236
- [46] J.H.Yu. Z.L.Lu. J.Q.Xu. H.Y.Bie. Syntheses, Characterization and Optical Properties of Some Copper(I) Halides with 1,10-phenanthroline Ligand[J]. New Journal of Chemistry,2004, (28):940-945.
- [47] G.Nardin. L.Randaccio. E.Zangrando. Stereochemistry of Copper(I) Complexes.

- Part II. The Molecular Structure of the 3: 2 Reaction Product between Copper Iodide and bis(diphenylphosphino)methane: di- μ -[bis(diphenylphosphino)methane]- μ -iodo-di- μ_2 -iodo-triangulo-tricopper(I)-0.5 dichloromethane[J]. *Journal of Chemistry Society, Dalton Transactions*, 1975, (23):2566-2568.
- [48] J.Q.Xu. D.Q.Chu. W.J.Jin. H.Ding. J.Hua. J.N.Xu. X.B.Cui. T.G.Wang. L.J.Zhang. C.B.Li. Q.X.Zeng. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of $\text{Cu}_3\text{I}_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ [J]. *Polish Journal of Chemistry*, 2001, (75):1785-1789.
- [49] Z.F.Liu. A.X.Zhu. Z.P.Qiao. Oriented Growth of a Single Crystalline Cu(111) Flake Synthesized by Pyrolysis of Coordination Polymer $[(\text{CuBr})_2(\text{bpy})]_n$ (bpy=2,2'-bipyridine)[J]. *CrystEngComm*, 2009, (11):1303-1305.
- [50] J.H.Yu. Z.L.Lu. J.Q.Xu. H.Y.Bie. J.Lu. X.Zhang. Syntheses, Characterization and Optical Properties of some Copper(I) Halides with 1,10-phenanthroline Ligand[J]. *New Journal of Chemistry*, 2004, (28):940-945.
- [51] (a) V.Schramm. K.F.Fischer. *Naturwissenschaften*, 1974, (61):500-504.
- (b) H.Y.Xie. L.Zhang. W.J.Shi. *Acta Cryst*, 2008, (E64):m42-43.
- (c) P.M.Boorman. K.A.Kerr. R.A.Kydd. K.J.Moynihan. K.A.Valentine. Synthetic, Structural, and Spectroscopic Studies of the Ligating Properties of Organic Disulphides: X-ray Structure of Copper(I) Iodide-diethyl Disulphide(2/1)[J]. *Journal of Chemistry Society, Dalton Transactions*, 1982, (8):1401-1406.
- (d) C.T.Chen. S.C.Sheu. G.H. Lee. T.I.Ho. Y.Wang. Y.C.Lin. Y.O.Su. Molecular Structure of a New Tetrameric μ_4 -oxo- $\text{Cu}(\text{II})_4$ Complex Derived from the Dicopper(I) 4-Methyl- 2,6-bis(pyrazol-1-ylmethyl)phenolate and Molecular Oxygen[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1998, (45):83-88.
- (e) C.W.Lee. Z.K.Chan. T.R.Chen. J.D.Chen. Structural Characterization of Copper Complexes Containing N,N'-di(6-methyl-2-pyridyl)formamidine[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, (348):135-142.
- (f) K.C.Schwan. A.Adolf. M.Bodensteiner. M.Zabel. M.Scheer. Synthesis and Crystal Structures of Novel Copper(I) Complexes of a Phosphanylborane[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2008, (634):1383-1387.
- (g) U.Vogel. J.F.Nixon. M.Scheer. Copper(I) Mediated Oligomerisation of a

- Phosphaalkyne[J]. *Chemical Communications*,2007, (47):5055-5057.
- (h) N.P.Rath. E.M.Holt. K.Tanimura. Fluorescent Copper(I) Complexes: Correlation of Structural and Emission Characteristics of {[Cu(quin)₂]₂} and [Cu₄L₄(quin)₄](quin=quinoline)[J]. *Journal of Chemistry Society,Dalton Transactions*,1986, (11):2303-2310.
- (i) W.F.Fu. X.Gan. C.M.Che. Q.Y.Cao. Z.Y. Zhou. N.Y.Zhu. Cuprophilic Interactions in Luminescent Copper(I) Cluster with Bridging Bis(dicyclohexylphosphino)methane and Iodide Ligands: Spectroscopic and Structural Investigations[J]. *Chemistry-A European Journal*,2004, (10): 2228-2236
- (j) J.Diez. M.P.Gamasa. M.Panera. Tetra-, Di-, and Mononuclear Copper(I) Complexes Containing (S,S)-Pr-pybox and (R,R)-Ph-pybox Ligands[J]. *Inorganic Chemistry*,2006, (45):10043-10045.
- (l) T.S.Perruchas. S.Maron. X.F.Goff. F.Guillen. A.Garcia. J.Vignerón. A. Etcheberry. T.Gacoin. J.P.Boilo. Thermochromic Luminescence of Sol-Gel Films Based on Copper Iodide Cluster[J]. *Chemistry of Materials*,2008, (20): 7010-7016.
- (m)X.H.Bao. E.M.Holt. [J] *Journal of the Crystallogr Spectrosc Resviews*,1990, (20):339
- [52] Y.Moreno. E.Spodine. A.Vega. J.Y.Saillard. Structure and Bonding in the Hydrothermally Synthesized Copper(I) Complex Cu₄(μ₂-Cl)₄(BIPY)₂[J]. *Inorganica Chimica Acta*,2003, (350):651-655.
- [53] (a) D.A.Clemente.A.Marzotto[J].*Journal of the Chemistry Crystal* ,2003,(33),933
- (b) T.Kromp. W.S.Sheldrick. C.Nather. Network Motifs and Thermal Properties of Copper(I) Halide and Pseudohalide Coordination Polymers with 1,7-and 4,7-Phenanthroline[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2003, (639):45-54
- (c) L.I.Victoriano. M.T.Garland. A.Vega. C.Lopez. Crystal and Molecular Structures of a Neutral Pentanuclear Copper(I)-Iodide Complex[J]. *Inorganic Chemistry*,1998, (37):2060-2062.

- (d) R.M.Kocker. K.Dehnicke. D.Fenske.[J]Z.Naturforsch.,Teil B,1994, (49):987
- (e) T.S.Lobana. P.Kaur. T.Nishioka.Synthesis of an Unprecedented Bicapped $[\text{Cu}_6(\mu_2\text{-I})(\mu_3\text{-I})(\mu_4\text{-I})(\text{mtolyI}_3\text{P})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ Cluster[J]. Inorganic Chemistry, 2004, (43):3766-3767.
- (f) R.Angamuthu. L.L.Gelauff. M.A.Siegler. A.L.Spek. E.Bouwman. A Molecular Cage of Nickel(II) and Copper(I): a $[\{\text{Ni}(\text{L})_2\}_2(\text{CuI})_8]$ Cluster Resembling the Active Site of Nickel-containing Enzymes[J]. Chemistry Communications,2009, (19):2700-2702.
- (g) I.M.Muller. W.S.Sheldrick. Tetramethylcyclotetraarsoxane Bridging of Copper(I) Halide Units Cu_6Br_6 , Cu_2I_2 , $[\text{Cu}_6\text{I}_8]^{2-}$, and $\infty^1[\text{Cu}_3\text{I}_4]$ in Porous Coordination Polymers[J]. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie,1999, (625):443-448.
- (h) M.Du. X.S.Wang.[J]Chinese Journal Inorganic Chemistry,2005, (21):941
- [54] X.Xue. X.S.Wang. R.G.Xiong. X.Z.You. B.F.Abrahams. C.M.Che. H.X.Ju. A Cluster Rearrangement of an Open Cubane (Cu_4Br_4) to a Prismane (Cu_6Br_6) in a Copper(I)-Olefin Network[J]. Angewandte Chemie International Edition,2002, (41):2944-2946.
- [55] D.Adam. B.Herrschaft. H.Z.Hartl.[J]Naturforsch B 1991, (46):738.
- [56] G.H.Lin. Z,Shi. X.M.Liu. Z.M.Dai. S.H.Feng. Low-Dimensional Hybrid Copper Halides with Novel D6R Cu_6I_6 Cores[J]. Inorganic Chemistry,2004,(43): 6884-6886.
- [57] X.X. Xu. Y.Ma.E.B.Wang. Cu-halide Complex Constructed from Novel D6R Cu_6Cl_6 Cores[J]. Inorganic Chemistry Communications,2007, (10):1113-1116.
- [58] Y.Chen. H.X.Li. D.Liu. L.L.Liu. N.Y.Li. H.Y.Ye. Y.Zhang. J.P.Lang. Solent Effects on the Assembly of $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$ -or $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ -Based Coordination Polymers: Isolation, Structures, and Luminescent Properties[J]. Crystal Growth&Design, 2008, (8):3810-3816.
- [59] L.L.Li. H.X.Li. Z.G.Ren. D.Liu. Assembly of $[\text{Cu}_n\text{In}]$ -basde Coordination Polymers from Cracking the 3D Framework of Bulk CuI via Flexible N-heterocyclic Ligands[J]. Dalton Transactions, 2009, (48):8567-8573.

- [60] A.J.Blake. N.R.Brooks. N.R.Champness. M.Crew. Topological Isomerism in Coordination Polymers[J]. Chemical Communications,2001,(24):1432-1433.
- [61] R.Peng. T.Wu. D.Li. A Chiral Coordination Polymer Containing Copper(I) Iodide Layer Composed of Intersecting $[CuI]_n$ Helices[J]. CrystEngComm,2005, (7), 595-598
- [62] L.C.Davies. D.H.Gregory. L.R.Hanton. J.M.Turnbull. Probing Copper Halide Supramolecular Arrays of a Ditopic Ligand with Complexes of a Monotopic Analogue[J]. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions,2002, (8): 1574-1580.
- [63] X.H.Zhou. T.Wu. D.Li. Structural Variations and Spectroscopic Properties of Copper(I) Complexes with bis(schiff base) Ligands[J]. Inorganica Chimica Acta,2006, (359):1442-1448.
- [64] B.C.Tzeng. T.Y.Chang. Toward Copper(I)-Iodide-Based Coordination Architecture via N,N' -Bis(pyridylcarbonyl)-4,4'-diaminodiphenyl Ether with Different Solvent Compositions[J]. Crystal Growth & Design, 2009, (9):5343-5350.
- [65] S.Hu. A.J.Zhou. Y.H.Zhang. S.Ding. M.L.Tong. 1D Tubular Chain and 3D Polycatenane Framework Constructed with Cu_2X_2 Dimers ($X=Br,I,CN-$) and Flexible Dipyridyl Spacers[J]. Crystal Growth & Design, 2006, (6):2543-2550.
- [66] X.Q.Wang. J.K.Cheng. Y.H.Wen. J.Zhang. Z.J.Li. Y.G.Yao. $[Cu_2Br_2(BPP)]_n$ (BPP=1,3-bis(4-pyridyl)propane): A Luminescent 2-D Inorganic-organic Hybrid Coordination Network with 1-D Copper(I) Chains Bridged by trans-Br Atoms[J]. Inorganic Chemistry Communications,2005, (8):897-899.
- [67] Y.Y.Niu. Y.L.Song. N.Zhang. H.Hou. Reactivity of Polyiodides Towards 1,3-Bis(4-pyridyl)propane(bpp): A New CuI Cluster Polycatenane Framework and a Novel 2D AgI Cluster Motif[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2006,2259-2267.
- [68] L.L.Li. H.X.Li. Z.G.Ren. D.Liu. Y.Chen. Y.Zhang. J.P.Lang. Assembly of $[Cu_nI_n]$ -base Coordination Polymers from Cracking the 3D Framework of Bulk CuI via Flexible N-heterocyclic Ligands[J]. Dalton Transactions,2009,(9): 8567-8573.
- [69] S.Hu. M. L. Tong. Rational Design and Construction of the First Tetrahedral Net

- with Photoluminescent Cu_4I_4 Cubane Cluster as the Tetrahedral Node[J]. Dalton Transactions,2005, (7):1165-1167.
- [70] P.C.Ford. E.Cariati. J.Bourassa. Photoluminescence Properties of Multinuclear Copper(I) Compounds[J]. Chemical Review,1999,(99):3625-3647.
- [71] M.Vitale. C.K.Ryu. W.E.Palke. P.C.Ford.Ab Initio Studies of the Copper(I) Tetramers $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4$ (X=I, Br, Cl).Effects of Cluster Structure and of Halide on Photophysical Properties[J]. Inorganic Chemistry,1994,(33):561-566.
- [72] E.Cariati. X.H.Bu. P.Ford. Solvent-and Vapor-Induced Isomerization between the Luminescent Solids $[\text{CuI}(4\text{-pic})]_4$ and $[\text{CuI}(4\text{-pic})]_n$ (pic=methylpyridine). The Structural Basis for the Observed Luminescence Vapochromism[J]. Chemistry Material,2000, (12):3385-3391.
- [73] A.Vega. J.Y.Saillard. Bonding in Tetrahedral $\text{Cu}_4(\mu_3\text{-X})_4\text{L}_4$ Copper(I) Clusters: A DFT Investigation[J]. Inorganic Chemistry,2004, (43):4012-4018.
- [74] Z.P.Deng. L.N.Zhu. S.Gao. L.H.Huo. S.W.Ng. Self-Assembly of Discrete Metallocycle Versus Coordination Polymer Based on Silver(I) and Di-2-and Di-3-pyridines with Spacer[J]. Crystal Growth&Design,2008, (8):3277-3284.
- [75] 朱莉娜. 新型柔性多吡啶胺类配位聚合物材料的分子建构与性质研究[D]. 硕士论文,黑龙江大学,2008.
- [76] J.M.Lehn. A Cryptates:Inclusion Complexes of Macropolycyclic Receptor Molecules[J]Pure and Applied Chemistry,1978, (50):873-892.
- [77] J.M.Lehn. Supramolecular Chemistry--Scope and Perspectives:Molecules, Supermolecules,and Molecular Devices[J]. Angewandte Chemie International Edition,1989,(27):89-112.
- [78] G.A.Patani. E.J.Lavoie.A Rational Approach in Drug Design[J]. Chemical Reviews 1996, (19):3174-3176.
- [79] a) P.A.Iyere. W.Y.Boadi. D.Atwood. S.Parkin. Supramolecular Aggregation in 4,4'-bipyridin-1,1'-ium dichloride,4,4'-bipyridin-1,1'-ium dinitrate and 4,4'-bipyridin-1,1'-ium bromide[J]. Acta Crystallographica Section B,2003, (59):664-669.
- b) M.Du. X.J.Zhao. 2-(2-Pyridylamino)pyridinium nitrate monohydrate:

- two-dimensional supramolecular aggregation through hydrogen-bonding and π - π stacking interactions[J]. *Acta Crystallographica Section E*,2004, (60):o439-o441.
- c) G.Thevenet. N.Rodier. Structure Cristalline du Dinitrate d'o-phenanthroline $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HNO_3$ [J]. *Acta Crystallographica Section B*,1978, (34):880-882.
- d) P.C.Junk. C.J.Kepert. L.I.Semenova. B.W.Skelton. A.H.White. The Structural Systematics of Protonation of Some Important Nitrogen-base Ligands. I Some Univalent Anion Salts of Doubly Protonated 2, 2':6', 2''-Terpyridyl[J]. *Zeitschrift Anorganische und Allgemeine Chemie*,2006, (632):1293-1302.
- e) M.Felloni. A.J.Blake. P.Hubberstey. C.Wilson. M.Schroder. Hydrogen-bonding interactions between linear bipyridinium cations and nitrate anions[J] *CrystEngComm*,2002, (4):483-495.
- f) F.A.Paz. Y.Z.Khimyak. J.Klinowski. 4-[2-(4-Pyridyl)ethyl]pyridinium nitrate trihydrate[J]. *Acta Crystallographica Section E*,2003,(59):o132-o134.
- g) R.Custelcean. D.E.Jiang. B.P.Hay. W.S.Luo. B.H.Gu. Hydrogen-Bonded Helices for Anion Binding[J]. *Crystal Growth and Design*,2008,(8):1909-1915.
- h) T.W.Lee. P.K.Lau. L.Szeto. 4,4'-Trimethylenedipyridinium dinitrate[J]. *Acta Crystallographica Section E*,2003,(59):o792-o793.
- i) P.C.Junk. Y.Kim. B.W.Skelton. A.H.White. The Structural Systematics of Protonation of Some Important Nitrogen-Base Ligands. V. Some Univalent Anion Salts of Mono- and Bis(2-picolyl)amine[J]. *Zeitschrift.Anorganische und Allgemeine Chemie*,2006,(632):1340-1360.
- j) Y.Z.Jiang. L.Q.Zhang. J.M.Zhao. [J].*Chinese.J.Struct.Chem*,2007,(26):737
- k) P.Zou. S.Zhang. Y.Liu. J.Qiao. J.S.Gao[J]*Acta Crystallogr Sect E*,2009,(65): o2672
- l) S.R.Batten. J.C.Jeffery. M.D.Ward. Studies of the Construction of Coordination Polymers Linear Pyridyl-donor Ligands[J]. *Inorganica.Chimica.Acta*,1999,(292): 231-237.
- [80] a) S.W.Ng. 4,4'-Bipyridinium diperchlorate[J]. *Acta Crystallographica Section C*,1999,(55):2105-2107.

- b) L.Maresca. G.Natile. F.P.Fanizzi. The Bisphenanthrolium ion An x-ray Crystal Structure[J].Journal of the American Chemical Society,1989, (111): 1492-1493
- c) Y.M.Guo. Z.G.Geng. X.Feng. 2-(2-Pyridylamino)pyridinium perchlorate displaying a one-dimensional hydrogen-bonding supramolecular chain[J]. Acta Crystallographica Section E,2004, (60):o645-o646.
- d) R.Prins. P.J.M. W.L.Birker. G.C.Verschoor. Structure of 2-[5-(2-pyridyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl]pyridinium Perchlorate[J]. Acta Crystallographica Section B,1982, (38):2934-2935.
- e) H.Liu. M.Du. X.H.Bu. 3,6-Di-2-pyridinio-1,2,4,5-tetrazine diperchlorate[J]. Acta Crystallographica Section E,2001, (57):o127-o128.
- f) J.Y.Cheng. Y.B.Dong. J.P.Ma. R.Q.Huang. M.D.Smith. Two-dimensional Hydrogen-bonded Networks Based on Bent Oxadiazole Bridging Organic Spacers[J]. Inorganic Chemistry Communications,2005, (8):6-8.
- g) R.J.Butcher. Y.Gultneh. A.R.Khan. Bis[2-(2-pyridinio)ethyl]ammonium triperchlorate[J]. Acta Crystallographica Section,2002, (58):o1207-o1209.
- h) S.Dick. A.Weiss. Z Naturforsch Teil B,1997, (52):188
- i) W.Chen. C.M.Liu. D.G.Li. X.Z.You. 4,4'-Azinodimethyldipyridinium Diperchlorate, $C_{12}H_{12}N_4^{2+} \cdot 2ClO_4^-$ [J]. Acta Crystallographica Section C,1997, (53):1499-1501.
- j) R.Custelcean. D.E.Jiang. B.P.Hay. W.S.Luo. B.H.Gu. Hydrogen-Bonded Helices for Anion Binding[J]. Crystal Growth and Design,2008, (8):1909-1915.
- k)D.Radanovic. G.Kaluderovic. S.G.Ruiz. D.Sladic. M.S.Ristovic. I.Brcesky. K. Andjerkovic[J]. Journal of Chemistry Crystal,2009, (39):138.
- [81] a) S.P.Petrosyants. A.B.Ilyukhin. A.Yu.Sukhorukov[J]. Koord Khim,2005,(31):576
- b) S.J.Kavitha. K.Panchanatheswaran. J.N.Low. G.Ferguson. C.Glidewell. Simple Hydrogen-bonded Chains in 2,2'-bipyridinium Thiocyanate, Hydrogen-bonded Chains of Rings in 2,2'-bipyridinium Picrate and Hydrogen-bonded Sheets in 2,2'-bipyridinium Hydrogensulfate[J]. Acta Crystallographica Section C,2006, (62):o165-o169.

参考文献

- c) G.Thevenet. N.Rodier. Structure Cridtalline du Sulfate d'o-phenanthroline $C_{12}H_8N_2H_2SO_4$ [J]. Acta Crystallographica Section B,1978, (34):1280-1283.
- d) D.P.Rillema. R.Kirgan. C.Moore. 9-Oxo-4,5-diazonizfluorene Sulfate[J]. Acta Crystallographica Section E,2007, (63):o3740.
- e) A.Ilyukhin. S.P.Petrosyants[J]. Private Communication,2005

附表一 主要键长与键角

表 3-1 配合物 1 的主要键长(Å)和键角(°)

Table3-1 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 1			
Cu(1)-I(1)	2.6085(8)	Cu(1)-N(1)	2.115(4)
Cu(1)-P(1)	2.3039(16)	Cu(1)-P(2)	2.2821(14)
N(1)-Cu(1)-P(1)	101.64(12)	N(1)-Cu(1)-P(2)	108.52(12)
P(2)-Cu(1)-P(1)	124.73(5)	N(1)-Cu(1)-I(1)	102.24(11)
P(1)-Cu(1)-I(1)	113.08(4)	P(2)-Cu(1)-I(1)	104.41(5)

表 3-2 配合物 2 的主要键长(Å)和键角(°)

Table3-2 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 2			
Cu(1)-N(1)	2.077(5)	Cu(1)-P(1)	2.2254(16)
Cu(1)-Cl(1)	2.367(10)	Cu(1)-Cl(1)#1	2.457(16)
Cu(1)-Br(1)#1	2.592(10)	Cu(1)-Br(1)	2.726(7)
Cu(2)-N(4)	2.207(4)	Cu(2)-P(2)	2.2828(15)
Cu(2)-P(3)	2.3014(15)	Cu(2)-Cl(2)	2.401(17)
Cu(2)-Br(2)	2.4767(18)	Br(1)-Cu(1)#1	2.592(10)
Cl(1)-Cu(1)#1	2.457(16)	N(2)-H(2N)···Cl(1)	3.343(16)
N(2)-H(2N)···Br(1)	3.528(11)	N(3)-H(3N)···Cl(2)	3.388(19)
N(3)-H(3N)···Br(2)	3.483(5)		
N(1)-Cu(1)-P(1)	120.60(14)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	106.0(4)
P(1)-Cu(1)-Cl(1)	114.9(4)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	100.5(4)
P(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	115.8(4)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	95.3(3)
N(1)-Cu(1)-Br(1)#1	95.9(3)	P(1)-Cu(1)-Br(1)#1	113.6(3)
Cl(1)-Cu(1)-Br(1)#1	103.0(5)	Cl(1)#1-Cu(1)-Br(1)#1	8.1(4)
N(1)-Cu(1)-Br(1)	107.8(3)	P(1)-Cu(1)-Br(1)	112.1(3)
Cl(1)-Cu(1)-Br(1)	2.8(6)	Cl(1)#1-Cu(1)-Br(1)	96.9(4)
Br(1)#1-Cu(1)-Br(1)	104.71(19)	N(4)-Cu(2)-P(2)	105.33(12)
N(4)-Cu(2)-P(3)	110.17(12)	P(2)-Cu(2)-P(3)	123.60(6)
N(4)-Cu(2)-Cl(2)	99.1(4)	P(2)-Cu(2)-Cl(2)	108.4(5)
P(3)-Cu(2)-Cl(2)	107.5(4)	N(4)-Cu(2)-Br(2)	99.60(12)
P(2)-Cu(2)-Br(2)	106.46(7)	P(3)-Cu(2)-Br(2)	109.01(7)
Cl(2)-Cu(2)-Br(2)	2.0(5)	Cu(1)#1-Br(1)-Cu(1)	75.29(19)
N(2)-H(2N)···Cl(1)	124.5	N(2)-H(2N)···Br(1)	125.9
N(3)-H(3N)···Cl(2)	123.0	N(3)-H(3N)···Br(2)	122.3

Symmetry code: #1 -x+2,-y+1,-z

附表

表 3-3 配合物 3 的主要键长(Å)和键角(°)

Table3-3 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 3			
I(1)-Cu(1)	2.6391(9)	I(1)-Cu(1)#1	2.6884(10)
Cu(1)-N(4)	2.065(3)	Cu(1)-N(1)	2.072(3)
Cu(1)-I(1)#1	2.6884(10)	Cu(1)-Cu(1)#1	2.7569(15)
N(2)-H(2N)···I(1)#2	3.802(4)	N(3)-H(3N)···I(1)#3	3.900(4)
Cu(1)-I(1)-Cu(1)#1	62.32(3)	N(4)-Cu(1)-N(1)	105.19(13)
N(4)-Cu(1)-I(1)	111.89(10)	N(1)-Cu(1)-I(1)	108.02(9)
N(4)-Cu(1)-I(1)#1	105.98(10)	N(1)-Cu(1)-I(1)#1	107.31(10)
I(1)-Cu(1)-I(1)#1	117.68(3)	N(4)-Cu(1)-Cu(1)#1	128.71(10)
N(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	125.89(10)	I(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	59.72(3)
I(1)#1-Cu(1)-Cu(1)#1	57.96(3)	N(2)-H(2N)···I(1)#2	140.1
N(3)-H(3N)···I(1)#3	156.2		

Symmetry codes: #1 -x+1,-y+1,-z; #2 x,y-1,z; #3 x,y,z+1

表 3-4 配合物 4 的主要键长(Å)和键角(°)

Table3-4 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 4			
Cu(1)-N(4)#1	2.067(6)	Cu(1)-P(1)	2.223(2)
Cu(1)-Br(2)	2.5663(17)	Cu(1)-Br(1)	2.688(2)
Cu(2)-N(1)	2.081(6)	Cu(2)-P(2)	2.223(2)
Cu(2)-Br(1)	2.5822(16)	Cu(2)-Br(2)	2.637(2)
N(2)-H(2N)···Br(2)	3.402(7)	N(3)-H(3N)···Br(1)#2	3.500(7)
N(4)#1-Cu(1)-P(1)	121.44(17)	N(4)#1-Cu(1)-Br(2)	100.29(18)
P(1)-Cu(1)-Br(2)	113.55(7)	N(4)#1-Cu(1)-Br(1)	108.84(16)
P(1)-Cu(1)-Br(1)	106.40(6)	Br(2)-Cu(1)-Br(1)	105.22(5)
N(1)-Cu(2)-P(2)	119.87(18)	N(1)-Cu(2)-Br(1)	98.84(18)
P(2)-Cu(2)-Br(1)	112.74(7)	N(1)-Cu(2)-Br(2)	108.97(16)
P(2)-Cu(2)-Br(2)	109.10(7)	Br(1)-Cu(2)-Br(2)	106.24(5)
Cu(2)-Br(1)-Cu(1)	73.70(5)	Cu(1)-Br(2)-Cu(2)	74.82(5)
N(2)-H(2N)···Br(2)	143.5	N(3)-H(3N)···Br(1)#2	131.8

Symmetry codes: #1 x-1,y,z; #2 x+1,y,z

表 3-5 配合物 5 的主要键长(Å)和键角(°)

Table3-5 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 5			
Cu(1)-N(1)	2.115(4)	Cu(1)-N(3)	2.134(4)
Cu(1)-P(1)	2.2819(12)	Cu(1)-P(2)	2.2855(12)
N(2)-H(2A)···O(2)#1	3.127(12)	O(1W)-H(1WC)···O(1W)#2	2.861

O(1W)-H(1WD)···Cl(2)'	3.426	N(4)-H(4A)···Cl(3)'	3.160
N(1)-Cu(1)-N(3)	97.35(15)	N(1)-Cu(1)-P(1)	110.80(11)
N(3)-Cu(1)-P(1)	101.73(11)	N(1)-Cu(1)-P(2)	103.49(11)
N(3)-Cu(1)-P(2)	114.27(11)	P(1)-Cu(1)-P(2)	125.77(5)
N(2)-H(2A)···O(2)#1	154.7	O(1W)-H(1WC)···O(1W)#2	179.25
O(1W)-H(1WD)···Cl(2)'	178.74	N(4)-H(4A)···Cl(3)'	94.1

Symmetry codes: #1 -x+1,-y+1,-z; #2 -x+2,-y,-z

表 3-6 配合物 6 的主要键长(Å)和键角(°)

Table3-6 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 6			
I(1)-Cu(1)	2.6731(16)	I(1)-Cu(1)#1	2.6763(19)
Cu(1)-N(3)	2.036(10)	Cu(1)-N(1)	2.054(9)
Cu(1)-I(1)#1	2.6763(19)	Cu(1)-Cu(1)#1	2.828(3)
N(2)-H(2N)···I(1)#4	3.791(10)	N(4)-H(4N)···I(1)#4	3.662(12)
Cu(1)-I(1)-Cu(1)#1	63.84(6)	N(3)-Cu(1)-N(1)	118.3(4)
N(3)-Cu(1)-I(1)	104.7(2)	N(1)-Cu(1)-I(1)	108.4(3)
N(3)-Cu(1)-I(1)#1	103.2(3)	N(1)-Cu(1)-I(1)#1	106.5(3)
I(1)-Cu(1)-I(1)#1	116.16(6)	N(3)-Cu(1)-Cu(1)#1	117.1(3)
N(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	124.6(3)	I(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	58.14(5)
I(1)#1-Cu(1)-Cu(1)#1	58.03(6)	N(2)-H(2N)···I(1)#4	125.2
N(4)-H(4N)···I(1)#4	164.0		

Symmetry codes: #1 -x+1,-y+1,-z+1; #4 x+1,y,z

表 3-7 配合物 7 的主要键长(Å)和键角(°)

Table3-7 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 7			
Cu(1)-N(1)	2.067(5)	Cu(1)-N(4)#1	3.3760(16)
Cu(1)-I(1)#2	2.6015(11)	Cu(1)-I(1)	2.7213(10)
Cu(1)-Cu(1)#2	3.0089(17)	I(1)-Cu(1)#2	2.6015(11)
N(3)-H(3N)···I(1)#4	3.730(5)		
N(1)-Cu(1)-N(4)#1	102.30(18)	N(1)-Cu(1)-I(1)#2	112.69(13)
N(4)#1-Cu(1)-I(1)#2	116.00(13)	N(1)-Cu(1)-I(1)	108.90(14)
N(4)#1-Cu(1)-I(1)	105.06(13)	I(1)#2-Cu(1)-I(1)	111.20(3)
N(1)-Cu(1)-Cu(1)#2	128.80(14)	N(4)#1-Cu(1)-Cu(1)#2	127.89(13)
I(1)#2-Cu(1)-Cu(1)#2	57.48(3)	I(1)-Cu(1)-Cu(1)#2	53.72(3)
Cu(1)#2-I(1)-Cu(1)	68.80(3)	N(3)-H(3N)···I(1)#4	160.6

Symmetry codes: #1 x-1,-y+1/2,z+1/2; #2 -x-1,-y,-z+1; #4 -x-1,y+1/2,-z+1/2

附表

表 3-8 配合物 8 的主要键长(Å)和键角(°)

Table3-8 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 8			
I(1)-Cu(1)#1	2.6533(6)	I(1)-Cu(1)	2.7908(6)
Cu(1)-N(4)#2	2.065(2)	Cu(1)-N(1)	2.0994(19)
Cu(1)-I(1)#1	2.6533(6)	N(2)-H(2N)···I(1)#1	3.654(2)
N(3)-H(3N)···I(1)#4	3.631(3)		
Cu(1)#1-I(1)-Cu(1)	75.22(3)	N(4)#2-Cu(1)-N(1)	109.45(8)
N(4)#2-Cu(1)-I(1)#1	119.53(6)	N(1)-Cu(1)-I(1)#1	116.05(6)
N(4)#2-Cu(1)-I(1)	102.23(6)	N(1)-Cu(1)-I(1)	102.05(6)
I(1)#1-Cu(1)-I(1)	104.78(3)	N(2)-H(2N)···I(1)#1	124.9
N(3)-H(3N)···I(1)#4	173.9		

Symmetry codes: #1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 -x+1,y+1/2,-z+3/2; #4 x,-y+1/2,z+1/2

表 3-9 配合物 9 的主要键长(Å)和键角(°)

Table3-9 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 9			
Cu(1)-N(1)	2.017(7)	Cu(1)-I(2)	2.5551(15)
Cu(1)-I(1)	2.6148(13)	Cu(1)-Cu(2)	2.6348(17)
Cu(2)-N(4)#1	2.027(8)	Cu(2)-I(1)	2.6140(14)
Cu(2)-I(2)	2.6968(15)	Cu(2)-I(1)#2	2.8278(17)
Cu(2)-Cu(2)#2	2.967(3)	I(1)-Cu(2)#2	2.8278(17)
N(2)-H(2N)···I(2)	3.578(8)	N(3)-H(3N)···I(1)#3	3.648(8)
N(1)-Cu(1)-I(2)	125.6(2)	N(1)-Cu(1)-I(1)	113.1(2)
I(2)-Cu(1)-I(1)	117.38(5)	N(1)-Cu(1)-Cu(2)	171.7(2)
I(2)-Cu(1)-Cu(2)	62.59(4)	I(1)-Cu(1)-Cu(2)	59.73(4)
N(4)#1-Cu(2)-I(1)	121.7(2)	N(4)#1-Cu(2)-Cu(1)	155.4(2)
I(1)-Cu(2)-Cu(1)	59.76(4)	N(4)#1-Cu(2)-I(2)	106.5(2)
I(1)-Cu(2)-I(2)	112.54(5)	Cu(1)-Cu(2)-I(2)	57.26(4)
N(4)#1-Cu(2)-I(1)#2	103.9(2)	I(1)-Cu(2)-I(1)#2	112.09(6)
Cu(1)-Cu(2)-I(1)#2	96.93(5)	I(2)-Cu(2)-I(1)#2	97.04(5)
N(4)#1-Cu(2)-Cu(2)#2	119.8(2)	I(1)-Cu(2)-Cu(2)#2	60.49(5)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(2)#2	83.22(5)	I(2)-Cu(2)-Cu(2)#2	128.84(4)
I(1)#2-Cu(2)-Cu(2)#2	53.56(5)	Cu(2)-I(1)-Cu(1)	60.52(4)
Cu(2)-I(1)-Cu(2)#2	65.95(6)	Cu(1)-I(1)-Cu(2)#2	86.39(4)
Cu(1)-I(2)-Cu(2)	60.15(4)	N(2)-H(2N)···I(2)	152.0
N(3)-H(3N)···I(1)#3	172.3		

Symmetry codes: #1 x+1/2,y-1/2,z; #2 -x+1,y,-z+1/2; #3 x-1/2,y+1/2,z

表 4-1 配合物 10 的主要键长(Å)和键角(°)

Table4-1 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 10			
Zn(1)-O(1)	1.968(6)	Zn(1)-N(3)	1.986(6)
Zn(1)-N(1)	2.006(7)	Zn(1)-O(4)	2.049(6)
O(1)-Zn(1)-N(3)	126.5(3)	O(1)-Zn(1)-N(1)	116.0(3)
N(3)-Zn(1)-N(1)	106.9(2)	O(1)-Zn(1)-O(4)	95.0(2)
N(3)-Zn(1)-O(4)	113.8(2)	N(1)-Zn(1)-O(4)	92.7(2)

表 4-2 配合物 11 的主要键长(Å)和键角(°)

Table4-2 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 11			
Zn(1)-N(1)	2.002(5)	Zn(1)-N(1)#1	2.002(5)
Zn(1)-N(1)#2	2.002(5)	Zn(1)-N(1)#3	2.002(5)
N(2)-H(2N)···O(2)	3.12(3)		
N(1)-Zn(1)-N(1)#1	111.15(14)	N(1)-Zn(1)-N(1)#2	111.15(14)
N(1)#1-Zn(1)-N(1)#2	106.2(3)	N(1)-Zn(1)-N(1)#3	106.2(3)
N(1)#1-Zn(1)-N(1)#3	111.15(14)	N(1)#2-Zn(1)-N(1)#3	111.15(14)
N(2)-H(2N)···O(2)	125.6		

Symmetry codes: #1 -y+2,x,-z+2;#2 y,-x+2,-z+2;#3 -x+2,-y+2,z

表 4-3 配合物 12 的主要键长(Å)和键角(°)

Table4-3 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 12			
Cd(1)-N(5)	2.327(3)	Cd(1)-N(1)	2.356(3)
Cd(1)-N(4)#1	2.374(3)	Cd(1)-O(4)	2.384(3)
Cd(1)-O(1)	2.423(3)	Cd(1)-O(2)	2.476(3)
Cd(1)-O(5)	2.554(4)	N(2)-H(2N)···O(5)	3.009(5)
N(3)-H(3N)···O(2)#2	2.959(5)	N(6)-H(6N)···O(5)	2.962(5)
N(5)-Cd(1)-N(1)	87.26(10)	N(5)-Cd(1)-N(4)#1	90.04(11)
N(1)-Cd(1)-N(4)#1	177.22(11)	N(5)-Cd(1)-O(4)	144.74(12)
N(1)-Cd(1)-O(4)	88.86(12)	N(4)#1-Cd(1)-O(4)	92.96(12)
N(5)-Cd(1)-O(1)	139.23(12)	N(1)-Cd(1)-O(1)	95.28(12)
N(4)#1-Cd(1)-O(1)	87.21(12)	O(4)-Cd(1)-O(1)	76.03(13)
N(5)-Cd(1)-O(2)	88.17(10)	N(1)-Cd(1)-O(2)	88.83(12)
N(4)#1-Cd(1)-O(2)	91.77(11)	O(4)-Cd(1)-O(2)	126.79(11)
O(1)-Cd(1)-O(2)	51.33(11)	N(5)-Cd(1)-O(5)	93.95(10)
N(1)-Cd(1)-O(5)	89.13(12)	N(4)#1-Cd(1)-O(5)	90.37(11)
O(4)-Cd(1)-O(5)	50.94(10)	O(1)-Cd(1)-O(5)	126.71(11)
O(2)-Cd(1)-O(5)	176.99(9)	N(2)-H(2N)···O(5)	146.2

附表

N(3)-H(3N)···O(2)#2	148.1	N(6)-H(6N)···O(5)	153.7
---------------------	-------	-------------------	-------

Symmetry codes: #1 x,-y+1,z+1/2; #2 x,-y+1,z-1/2;

表 4-4 配合物 13 的主要键长(Å)和键角(°)

Cd(1)-N(3)	2.405(5)	Cd(1)-N(3)#1	2.405(5)
Cd(1)-N(5)#1	2.409(4)	Cd(1)-N(5)	2.409(4)
Cd(1)-N(1)#1	2.420(5)	Cd(1)-N(1)	2.420(5)
O(1W)-H(1W1)···O(4)#5	3.098(15)	O(1W)-H(1W2)···O(4)#6	3.041(19)
N(4)-H(4N)···O(2)#3	3.181(14)	N(6)-H(6N)···O(1W)#7	3.096(11)
N(3)-Cd(1)-N(3)#1	180.000(1)	N(3)-Cd(1)-N(5)#1	89.72(17)
N(3)#1-Cd(1)-N(5)#1	90.28(17)	N(3)-Cd(1)-N(5)	90.28(17)
N(3)#1-Cd(1)-N(5)	89.72(17)	N(5)#1-Cd(1)-N(5)	180.0(2)
N(3)-Cd(1)-N(1)#1	90.09(18)	N(3)#1-Cd(1)-N(1)#1	89.91(18)
N(5)#1-Cd(1)-N(1)#1	88.44(17)	N(5)-Cd(1)-N(1)#1	91.56(17)
N(3)-Cd(1)-N(1)	89.91(18)	N(3)#1-Cd(1)-N(1)	90.09(18)
N(5)#1-Cd(1)-N(1)	91.56(17)	N(5)-Cd(1)-N(1)	88.44(17)
N(1)#1-Cd(1)-N(1)	180.000(1)	O(1W)-H(1W1)···O(4)#5	177.2
O(1W)-H(1W2)···O(4)#6	176.1	N(4)-H(4N)···O(2)#3	155.9
N(6)-H(6N)···O(1W)#7	156.5		

Symmetry codes: #1 -x,-y+1,-z+1; #3 -x+1,-y+1,-z+1; #5 -x+1,-y,-z+1; #6 x+1,y,z-1
#7 x-1,y,z

表 4-5 配合物 14 的主要键长(Å)和键角(°)

Hg(1)-N(4)#1	2.345(5)	Hg(1)-N(1)	2.367(6)
Hg(1)-Br(1)	2.4776(11)	Hg(1)-Br(2)	2.5086(10)
N(3)-H(3N)···O(1)#3	3.004(8)	N(2)-H(2N)···O(1)	2.960(10)
N(4)#1-Hg(1)-N(1)	98.29(18)	N(4)#1-Hg(1)-Br(1)	111.10(15)
N(1)-Hg(1)-Br(1)	103.57(16)	N(4)#1-Hg(1)-Br(2)	100.65(14)
N(1)-Hg(1)-Br(2)	102.39(16)	Br(1)-Hg(1)-Br(2)	135.01(4)
N(2)-H(2N)···O(1)	176.4	N(3)-H(3N)···O(1)#3	170.0

Symmetry codes: #1 -x+3/2,y+1/2,-z+3/2; #3 x+1,y,z

表 4-6 配合物 15 的主要键长(Å)和键角(°)

Hg(1)-N(4)#1	2.345(6)	Hg(1)-Cl(1)	2.351(3)
--------------	----------	-------------	----------

Hg(1)-N(1)	2.363(7)	Hg(1)-Cl(2)	2.387(3)
N(2)-H(2N)···O(1)	2.958(10)	N(3)-H(3N)···O(1)#3	2.996(9)
N(4)#1-Hg(1)-Cl(1)	111.56(19)	N(4)#1-Hg(1)-N(1)	98.3(2)
Cl(1)-Hg(1)-N(1)	102.2(2)	N(4)#1-Hg(1)-Cl(2)	99.11(18)
Cl(1)-Hg(1)-Cl(2)	137.29(12)	N(1)-Hg(1)-Cl(2)	101.9(2)
N(2)-H(2N)···O(1)	176.5	N(3)-H(3N)···O(1)#3	164.1

Symmetry codes: #1 -x+3/2,y+1/2,-z+3/2; #3 x+1,y,z

表 4-7 配合物 16 的主要键长(Å)和键角(°)

Table4-7 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 16			
Hg(1)-Br(1)	2.4455(9)	Hg(1)-N(1)	2.462(5)
Hg(1)-Br(2)	2.4638(10)	Hg(1)-O(1)	2.7058(6)
N(2)-H(2N)···O(1)	2.955(8)		
Br(1)-Hg(1)-N(1)	104.47(12)	Br(1)-Hg(1)-Br(2)	157.76(3)
N(1)-Hg(1)-Br(2)	96.39(12)	C(1)-N(1)-Hg(1)	114.6(4)
C(5)-N(1)-Hg(1)	125.1(4)	N(2)-H(2N)···O(1)	154.5

表 5-1 化合物 17 的主要键长(Å)和键角(°)

Table5-1 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 17			
O(1)-N(3)	1.225(4)	O(2)-N(3)	1.217(4)
O(3)-N(3)	1.255(3)	N(1)-C(5)	1.344(4)
N(1)-C(1)	1.345(4)	N(2)-C(1)	1.330(4)
N(2)-C(6)	1.460(4)	C(1)-C(2)	1.410(4)
C(8)-C(9)#1	1.379(4)	N(1)-H(1N)···O(3)#2	2.843(4)
N(2)-H(2N)···O(1)	2.821(4)		
C(5)-N(1)-C(1)	122.2(3)	C(5)-N(1)-H(1N)	118.9
C(1)-N(2)-C(6)	125.9(2)	C(1)-N(2)-H(2N)	117.0
O(2)-N(3)-O(1)	121.1(3)	O(2)-N(3)-O(3)	119.8(3)
O(1)-N(3)-O(3)	119.1(3)	N(2)-C(1)-N(1)	121.0(3)
N(2)-C(1)-C(2)	121.6(3)	N(1)-C(1)-C(2)	117.4(3)
N(1)-H(1N)···O(3)#2	166.0	N(2)-H(2N)···O(1)	148.5

Symmetry codes: #1 -x+1,-y+1,-z; #2 x,y+1,z

附表

表 5-2 化合物 18 的主要键长(Å)和键角(°)

Table5-2 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 18			
O(1)-N(5)	1.224(5)	O(2)-N(5)	1.226(5)
O(3)-N(5)	1.232(5)	O(4)-N(6)	1.226(5)
O(5)-N(6)	1.241(5)	O(6)-N(6)	1.256(5)
N(1)-C(1)	1.318(6)	N(1)-C(5)	1.329(7)
N(2)-C(2)	1.343(6)	N(2)-C(6)	1.438(6)
N(1)-H(1N)···O(5)	2.960(6)	N(1)-H(1N)···O(6)	2.884(6)
N(2)-H(2N)···O(3)#1	3.023(6)	N(3)-H(3N)···O(1)#2	3.026(6)
C(1)-N(1)-C(5)	124.1(6)	C(2)-N(2)-C(6)	123.2(5)
C(15)-N(3)-C(13)	121.8(4)	C(18)-N(4)-C(14)	118.9(5)
O(1)-N(5)-O(2)	121.2(5)	O(1)-N(5)-O(3)	120.2(5)
N(1)-H(1N)···O(5)	161.8	N(1)-H(1N)···O(6)	137.1
N(2)-H(2N)···O(3)#1	141.9	N(3)-H(3N)···O(1)#2	160.1

Symmetry codes: #1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 x-1/2,-y+3/2,z-1/2

表 5-3 化合物 19 的主要键长(Å)和键角(°)

Table5-3 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 19			
O(1)-N(3)	1.243(2)	O(2)-N(3)	1.223(3)
O(3)-N(3)	1.216(3)	N(1)-C(1)	1.352(2)
N(1)-C(5)	1.357(3)	N(2)-C(1)	1.336(2)
N(2)-C(6)	1.445(3)	N(1)-H(1N)···O(1)	2.825(3)
N(2)-H(2N)···O(3)#2	2.819(3)		
C(1)-N(1)-C(5)	122.27(19)	C(1)-N(2)-C(6)	125.65(17)
O(3)-N(3)-O(2)	119.4(2)	O(3)-N(3)-O(1)	120.1(2)
O(2)-N(3)-O(1)	120.5(2)	N(2)-C(1)-N(1)	120.76(19)
N(2)-C(1)-C(2)	121.33(18)	N(1)-C(1)-C(2)	117.89(18)
N(1)-H(1N)···O(1)	165.6	N(2)-H(2N)···O(3)#2	146.4

Symmetry code: #2 x-1/2,y+1/2,z

表 5-4 化合物 20 的主要键长(Å)和键角(°)

Table5-4 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 20			
Cl(1)-O(3)	1.418(4)	Cl(1)-O(2)	1.420(4)
Cl(1)-O(4)	1.426(3)	Cl(1)-O(1)	1.428(3)
N(2)-C(4)	1.367(5)	N(2)-C(6)	1.450(6)
N(1)-C(5)	1.356(5)	N(1)-C(1)	1.369(7)
C(7)-C(9)#1	1.375(6)	N(1)-H(1B)···O(3)#2	3.177(5)

O(3)-Cl(1)-O(2)	110.4(2)	O(3)-Cl(1)-O(4)	109.1(2)
C(4)-N(2)-C(6)	124.2(4)	C(4)-N(2)-H(2B)	117.9
N(2)-C(4)-C(3)	120.9(4)	N(2)-C(4)-C(5)	122.2(4)
C(3)-C(4)-C(5)	116.9(4)	C(5)-N(1)-C(1)	121.4(4)
C(9)-C(8)-C(7)	120.5(4)	C(9)#1-C(7)-C(8)	117.6(4)
N(1)-H(1B)···O(3)#2	154.4		

Symmetry codes: #1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 x-1,y,z

表 5-5 化合物 21 的主要键长(Å)和键角(°)

Table5-5 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 21			
Cl(1)-O(1)	1.371(7)	Cl(1)-O(4)	1.413(6)
Cl(1)-O(3)	1.428(6)	Cl(1)-O(2)	1.435(7)
N(1)-C(5)	1.346(8)	N(1)-C(1)	1.381(8)
N(2)-C(5)	1.345(8)	N(2)-C(6)	1.436(9)
C(1)-C(2)	1.330(10)	C(2)-C(3)	1.393(11)
C(7)-C(8)	1.371(10)	C(7)-C(9)#1	1.380(10)
N(1)-H(1N)···O(4)#2	2.921(9)	N(2)-H(2N)···O(3)#3	3.033(9)
O(1)-Cl(1)-O(4)	112.1(5)	O(1)-Cl(1)-O(3)	112.3(5)
O(4)-Cl(1)-O(3)	111.0(4)	O(1)-Cl(1)-O(2)	107.3(6)
O(4)-Cl(1)-O(2)	106.0(5)	O(3)-Cl(1)-O(2)	107.6(4)
C(5)-N(1)-C(1)	121.6(6)	C(5)-N(2)-C(6)	123.6(6)
C(2)-C(1)-N(1)	120.1(7)	N(2)-C(5)-N(1)	117.9(6)
N(2)-C(5)-C(4)	122.7(7)	N(2)-C(6)-C(7)	112.1(6)
N(1)-H(1N)···O(4)#2	165.2	N(2)-H(2N)···O(3)#3	166.7

Symmetry codes: #2 x-1,y,z; #3 -x+2,y-1/2,-z+1/2

表 5-6 化合物 22 的主要键长(Å)和键角(°)

Table5-6 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 22			
Cl(1)-O(1)	1.385(8)	Cl(1)-O(2)	1.403(8)
Cl(1)-O(3)	1.410(7)	Cl(1)-O(4)	1.427(7)
Cl(2)-O(5)	1.391(7)	Cl(2)-O(6)	1.405(7)
Cl(2)-O(8)	1.415(7)	Cl(2)-O(7)	1.438(6)
N(1)-C(1)	1.27(2)	N(1)-C(5)	1.29(2)
N(2)-C(2)	1.406(18)	N(2)-C(6)	1.476(14)
N(3)-C(15)	1.388(13)	N(3)-C(13)	1.396(13)
N(4)-C(18)	1.344(13)	N(4)-C(14)	1.380(13)
N(1)-H(1N)···O(7)#1	3.081(19)	N(1)-H(1N)···O(6)#1	3.156(15)
N(2)-H(2N)···O(7)#2	3.298(15)	N(3)-H(3N)···O(3)#1	3.086(10)
N(4)-H(4N)···O(5)#3	3.237(12)		

附表

O(1)-Cl(1)-O(2)	109.6(5)	O(1)-Cl(1)-O(3)	109.3(5)
O(2)-Cl(1)-O(3)	108.5(5)	O(1)-Cl(1)-O(4)	110.5(5)
O(2)-Cl(1)-O(4)	109.7(5)	O(3)-Cl(1)-O(4)	109.2(4)
O(5)-Cl(2)-O(6)	108.6(5)	O(5)-Cl(2)-O(8)	108.0(5)
O(6)-Cl(2)-O(8)	112.3(5)	O(5)-Cl(2)-O(7)	111.3(5)
O(6)-Cl(2)-O(7)	107.6(5)	O(8)-Cl(2)-O(7)	109.0(4)
C(1)-N(1)-C(5)	125(2)	C(2)-N(2)-C(6)	127.9(14)
C(15)-N(3)-C(13)	125.1(9)	C(18)-N(4)-C(14)	120.1(10)
N(1)-H(1N)···O(7)#1	152.6	N(1)-H(1N)···O(6)#1	147.6
N(2)-H(2N)···O(7)#2	158.7	N(3)-H(3N)···O(3)#1	148.5
N(4)-H(4N)···O(5)#3	148.9		

Symmetry codes: #1 $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; #2 $x-1, -y+1/2, z-1/2$; #3 $x-1, y, z$

表 5-7 化合物 23 的主要键长(Å)和键角(°)

Table 5-7 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex 23

S(1)-O(4)	1.426(2)	S(1)-O(1)	1.437(2)
S(1)-O(3)	1.443(2)	S(1)-O(2)	1.556(2)
N(1)-C(5)	1.355(4)	N(1)-C(1)	1.361(4)
N(2)-C(5)	1.331(4)	N(2)-C(6)	1.459(4)
N(1)-H(5A)···O(1)	2.845(3)	N(2)-H(2A)···O(3)#2	2.904(4)
O(1W)-H(2W)···O(3)#3	2.811(3)	O(1W)-H(1W)···O(4)#4	2.747(4)
O(2)-H(2B)···O(1W)	2.591(3)		
O(4)-S(1)-O(1)	112.35(16)	O(4)-S(1)-O(3)	113.39(17)
O(1)-S(1)-O(3)	112.94(14)	O(4)-S(1)-O(2)	106.71(17)
O(1)-S(1)-O(2)	107.06(14)	O(3)-S(1)-O(2)	103.58(14)
C(5)-N(1)-C(1)	122.4(2)	C(5)-N(2)-C(6)	125.8(3)
N(2)-C(5)-N(1)	121.3(2)	N(2)-C(6)-C(7)	112.2(2)
N(1)-H(5A)···O(1)	153.7	N(2)-H(2A)···O(3)#2	164.0
O(1W)-H(2W)···O(3)#3	169(4)	O(1W)-H(1W)···O(4)#4	166(5)
O(2)-H(2B)···O(1W)	178(5)		

Symmetry codes: #2 $x-1, y+1, z$; #3 $x-1, y, z$; #4 $-x+1, -y, -z+1$