

摘 要

本论文合成了 5 个新的噻二唑衍生物, 并通过选择合成的配体或其它含吡啶基、羧基的配体, 采用常规溶剂挥发法、溶剂热法和三层溶剂扩散法合成了包括噻二唑类和二羧酸类两个系列的配合物单晶。研究了这些化合物的合成条件和晶体结构, 并针对不同类型的配合物分别对它们的生物活性、荧光性质、磁学性质、电化学性质及热行为和热分解动力学进行了初步探讨。

首先, 以 5-乙基-2-氨基-1, 3, 4-噻二唑 (eatz) 为配体与 Zn(II)、Cu(II)、Cd(II) 离子反应合成了 3 个金属配合物 II 1-3。其中由 d^{10} 电子构型的 Zn(II) 和 Cd(II) 构筑的配合物热分解反应很有特色, 其主要分解过程进行十分迅速, 可在 5°C 之间完成。热分解动力学分析表明主要是自催化过程和爆炸反应的反应模式所导致。生物活性实验结果表明, 配合物 II 1-3 都具有良好的抗菌活性。以稠环化合物 3-甲基-6-苯基-1,2,4-三氮唑 [3,4-b]-1,3,4-噻二唑 (trtz) 为配体, 合成了配合物 II 4、II 5。因配体 trtz 中共轭效应显著, 使得 II 4、II 5 配合物中的 π - π 堆积作用广泛存在, 成为稳定结构的主要因素。

其次, 通过新型多齿配体 2,6-双(N,N'-5-乙基-1,3,4-噻二唑 2-甲酰胺)吡啶 (btzpy) 与金属离子作用, 合成了 13 个多核、单核和聚合配位化合物 III 1—III 13。在这些配合物中充分体现了我们的设计思路, 实现了配体的多种配位模式 (包括作为 2 齿、3 齿、4 齿、5 齿和 6 齿配体的 7 种配位模式)。III 1 为 μ_4 -O 桥连的 6 核 Zn(II) 配合物, 其六核骨架是由两个共边的四面体构成, 其中配体以 5 齿配位; III 4 为 μ_4 -O 桥连的 5 核 Cd(II) 配合物, 其五核骨架由两个以桥连氧原子为顶点的共点三角锥组成, 其中配体有 4 齿、5 齿和 6 齿配位模式; III 5 为聚合物, 其中的配体只以 2 齿桥连配位。在所制备的配合物中, III 2、III 3、III 6、III 7 和 III 12 是由 μ_3 -O 桥连的 3 核金属配合物, 分别是 $Zn_3^{(1)}$ 、 $Zn_3^{(2)}$ 、 Co_3 、 Ni_3 和 Mn_3 , 它们的结构单元类型相同 ($Zn_3^{(1)}$ 包裹的溶剂有所不同), 都有较高的热稳定性。热分解动力学分析表明, 除 Mn_3 配合物外, 都具有相同的热分解模式, 即 $A \xrightarrow{E_1} B \xrightarrow{E_2} C$, 且第二步分解反应的活化能顺序为 $E_{Zn_3} > E_{Ni_3} > E_{Co_3}$ 。另外, 在双核配合物 III 8、III 9 和 III 11 中配体均以 4 齿配位; 而在单核配合物 III 13 中, 配体则以 3 齿配位。与上述均以氮原子参与配位的模式不同, 在 Pb 配合物 III 10 中, 4 齿配体的配位基中有酰氨基氧原子参与, 也是所制得的诸多配合物中第一个由酰氨基氧原子参与配位的特殊模式。磁性研究表明, 双核 Ni 配合物 III 8 和三核 Mn 配合物 III 12 中, 金属离子之间存在反铁磁耦合的磁超交换作用, 双核 Cu 配合物 III 11 中则体现为铁磁交换作用。

第三, 在探索噻二唑衍生物合成的过程中我们也尝试了液晶性化合物的制备, 得到了 4 个具有液晶性能的噻二唑衍生物 I C、II A、II B、II C 和 1 个金属配合物, 其中的 II B 显示出低的相变温度和宽的相变范围, 具有继续开发和利用的应用前景。

最后, 利用脂肪二羧酸和芳香二羧酸制备了 5 个结构新颖的配位聚合物 V 1-5。其中 V 1、V 2 为 2, 2'-联吡啶与羧酸共同构筑的聚合物, V 3-5 为二羧酸异核金属聚合物。

在 V1、V3 和 V5 的结构中分别发现了草酸、酒石酸和 3-硝基邻苯二酸的新的配位模式。

本论文还对所合成的配合物的热行为进行了系统的研究，内容包括热稳定性测试和热分解动力学探讨。配合物的热分解动力学分析主要包括运用 Ozawa-Flynn-Wall 法和 Friedman 法进行热分解反应活化能的估算以及运用多元非线性回归法推断热分解反应模式。热行为研究所得结果为配合物的进一步开发利用提供了基础数据。

关键词： 1, 3, 4-噻二唑；羧酸；配合物；晶体结构；热分析；动力学

Abstract

In this paper, five new 1,3,4- thiadiazole derivatives have been successfully synthesized. By the assembling of the synthesized ligands or other polypyridyl and polycarboxylate based ligands with metal salts, two series of supramolecular complexes have been obtained at room temperature or under solvent thermal conditions and structurally characterized by elemental analyses, IR, TG-DSC and single crystal X-ray diffractions. The synthesis conditions of these complexes were studied, and the biological activity, fluorescence properties, magnetic and thermal behaviors as well as thermal decomposition kinetics of the complexes have also been investigated.

Firstly, three complexes II 1-3 have been synthesized by treatments of the synthesized ligand, 5-ethyl-2-amino-1,3,4- thiadiazole (EATZ), with Zn(II), Cu(II), Cd(II) metal ions. For complexes II 1-3, biological activity study shows that all of them have good antimicrobial activities against *Staphylococcus aureus*. Moreover, complexes II 1 and II 3, which are constructed by metal ion with d^{10} electronic configuration, have special thermal decomposition mode of simple Prout-Tompkins equation and n th-order reaction with autocatalysis, respectively. The main decomposition process of these two complexes proceeds very fast and can be finished within the temperature range of 5 °C . Using 3-methyl-6-phenyl-[1,2,4]-triazole [3,4-b][1,3,4] thiadiazole (TRTZ) as the ligand, we obtain complexes II 4 and II 5, in which $\pi - \pi$ stacking exists widely between the conjugate rings of ligand TRTZ, through which the supramolecular structure are stabilized and formed.

Secondly, by the reactions of the synthesized ligand, 2,6-di(N,N'-5-ethyl-1,3,4-thia-diazole-2-formamide)-pyridine (BTZPY), with different metal ions, we obtain 13 complexes III1-13, in which the BTZPY acts as bidentate, tridentate, tetradentate, penta-dentate and hexa-dentate ligands, respectively. III1 is a hexanuclear complex containing a $[Zn_6(\mu_4-O)_2]$ core which is formed from two edge-shared tetrahedron and the ligands chelate Zn atom with penta-dentate coordination mode. III4 is a pentanuclear complex with μ_3 -oxygen atoms in the metal polyhedrons and the five metal centers arrange in two triangles having one common vertex. BTZPY in this complex acts as tetradentate, penta-dentate and hexa-dentate ligands, respectively. Unlike above mentioned complexes, III5 is a two-dimensional network polymer linked by coordinating bond and BTZPY acts as bi-dentate ligand bridging two different metals chains. We also have explored the photo-luminescent properties of III1, 2, 5, and the results indicate that the fluorescent property of III1, 2 is induced by intermolecular charge transfer, and the fluorescent property of III5 is assigned to ligand-to-metal charge transfer(LMCT). Complexes III2, III3, III6, III7 and III12 are all trinuclear complex containing triangle frames formed by three metal ions which are bridged

by μ_3 -O in the center. Thermal decomposition kinetic studies show that they have the same decomposition mode of d:f, $A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{Fn} C$, except III12, and the sequence of E_a of the second transition of thermal decomposition is $E_{Zn3} > E_{Ni3} > E_{Co3}$. BTZPY coordinates two metal centers as a tetra-dentate ligand in dinuclear complexes III8, 9 and III11, and as a tridentate ligand in complex III13. BTZPY coordinates to two Pb(II) atoms as a tetra-dentate ligand using both N atoms and acyl O atoms as coordinate atoms in complex III13, this kind of coordinate mode is the first one found in the synthesized complexes. Magnetic measurements show that an antiferromagnetic coupling between metal ions exists in III8 and III12, and a ferromagnetic coupling exists in III11.

Thirdly, we have synthesized a complex and four 1,3,4-thiadiazole derivatives containing liquid crystal section, among which, compound II B shows a low phase transition temperature and a broad phase transition range. Besides these, we also obtained 5 novel coordination polymers V 1-5, which are constructed by dicarboxylic acids, and some new styles of coordinate modes of oxalic acid, tartaric acid and 3-nitro-phthalic acid are found in V 1, V 3 and V 5, respectively.

In this paper the thermal behaviors of the synthesized complexes are investigated by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Based on the results of TG and DSC, the kinetic parameters of thermal decomposition of some complexes have been calculated by employing Ozawa-Flynn-Wall or Friedman equation and the reaction models have been derived by means of non-linear regression method. The results and information obtained from thermal analysis can help us understand the structure and properties of these complexes and also can provide basic data for further application research of them.

Key words: 1,3,4-Thiadiazole; Carboxylic Acid; Complexes; Crystal Structure; Thermal analysis; Kinetics

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得东北师范大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：申小倩 日期：2006.11.30

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解东北师范大学有关保留、使用学位论文的规定，即：东北师范大学有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权东北师范大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：申小倩 指导教师签名：张鹏云
日 期：2006.11.30 日 期：2006.12.1

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：_____

电话：_____

通讯地址：_____

邮编：_____

第一章 前言

配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门交叉学科。随着现代测试技术的发展及量子力学理论技术的应用,现代配位化学以惊人的速度得到了迅猛发展,已成为化学、物理学、生命科学、材料科学、信息科学等多种学科的研究热点。它不仅与化学的其他分支,如有机化学、物理化学、分析化学等,相互交叉、综合,而且不断向其他学科如物理学、材料科学及生命科学等延伸和渗透,产生了许多富有生命力的崭新的边缘学科领域,^[1-4]这个相对年轻的领域目前已形成一个结构严谨的体系,其基础涉及有机化学及构造分子的合成线路、无机化学及金属离子-配体复合物、物理化学及对相互作用力的实验和理论研究、生物化学及生命科学生物进化过程、材料科学及固体的光、电、磁性质等多学科多领域,其中,有机化学及构造分子的合成线路的探索、配位化学及金属离子-配体复合物制备和物理化学及固体的光、电、磁新材料的研究开发是目前配位化学工作者最为关注的热点,也成为配位化学领域新的增长点。^[5]

配位化合物具有非常确定的结构、构象、化学热力学、动力学和分子动力学性质。配合物中的相互作用力包括配位键、静电引力、氢键、范德华力。这些不同类型的相互作用所体现的不同程度的强度、取向、以及对距离和角度的依赖性,使得配合物分子呈现出纷繁多样的结构特征并最终导致配位化合物产生与传统有机、无机化合物不同的物理、化学性能。

在众多的有机物中我们选取噻二唑和羧酸类作为研究对象,因为噻二唑类化合物的用途很广,在医药方面可合成抗菌类、抗病毒类药物,在农药方面可用作杀虫剂、除草剂和植物生长调节剂,此外,在液晶合成、功能材料、染料工业以及精细化工领域也有着广阔的应用前景;而羧酸类则因为其配位方式的多样性始终吸引着欲穷其变化的人们。

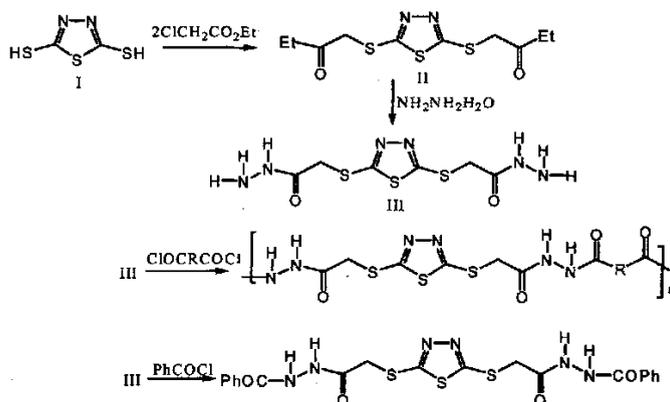
1.1 1, 3, 4-噻二唑类化合物及配合物的研究进展

1.1.1 1, 3, 4-噻二唑类化合物及配合物的制备研究

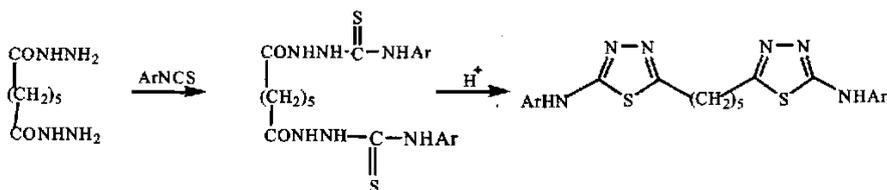
1, 3, 4-噻二唑类化合物是含有 N、S 原子的五元杂环化合物,具有明显的共轭效应和芳香性,其 2, 5 位上的取代基可参与众多的化学反应,是有机合成和药物化学中重要的中间体。1, 3, 4-噻二唑及其衍生物的分子结构中均含有碳氮硫基本骨架,可以螯合生物体内的某些微量金属离子,从而显示广泛的生物活性。^[6-10]

1, 3, 4-噻二唑衍生物的合成途径很多:首先,一些简单的衍生物可以由胍及其盐等与 CS₂ 直接反应得到;^[11,12]第二,由羧酸、酰氯等与氨基硫脲成环合成;^[13]第三,先合成 1, 4-二取代的(酰)氨基硫脲,然后在一定条件下环合制得目标化合物。^[14-16]1,4-二取代酰氨基硫脲由于具有 -CSNHNHCO- 的结构,常被用作合成 2,5-二取代 1,3,4-噻二唑

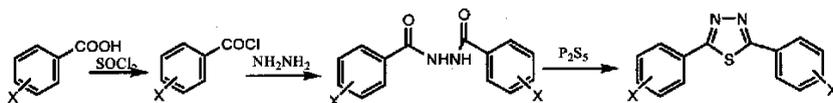
的廉价易得的前驱体，兰州大学的张自义等利用取代的酰肼和异硫氰酸酯在有机溶剂中加成制得多类的 1,3,4-噻二唑；^[17] 第四，先合成简单的 1, 3, 4-噻二唑，再通过 2, 5 位取代基的反应制备目标化合物。^[18-20] 例如，利用 2, 5 位上取代基的性质，Nayef S Al-Muaikel 等^[21]报导了以 2, 5-二巯基-1, 3, 4-噻二唑为原料合成 2, 5-二(巯基-乙酰肼基)-1, 3, 4-噻二唑的反应，目标产物 (III) 的合成使得主链原子可参与更多种类的反应：(1) 聚合，(2) 被酰化以生成更多新型噻二唑衍生物。合成线路如下：



在双噻二唑环的合成研究中，Vishnu J. Ram 等都合成了双噻二唑环化合物，^[22, 23] 如：



另外，N,N'-二酰肼与 P₂S₅ 反应也可得到 1, 3, 4-噻二唑，通常是将取代的羧酸先进行酰化处理，然后与水合肼反应合成具有 -CONHNHCO- 结构的 N,N'-二酰肼，再与 P₂S₅ 反应环合制得目标产物。常用于制备结构对称的 1, 3, 4-噻二唑衍生物。^[24, 25] 通式为：



由于取代基的复杂性和多样性，1, 3, 4-噻二唑衍生物的合成引起了有机化学工作者的广泛兴趣。目前该领域的合成研究逐渐向在 2, 5 位上引入具有生物活性的取代基团（如巯基、磺酸基、取代的苯，吡啶，咪唑等）和与其他种类杂环稠合（如三唑类）以及合成具有双-CSNHNHCO- 的结构的目标产物方向发展，近来不断有新的 1, 3, 4-噻二唑衍生物的合成报道。^[26-28]

1, 3, 4-噻二唑类化合物具有多个能够提供孤对电子的杂原子，所以可以和金属形成稳定的配合物。^[29-31] M. Maekawa 等制备了 Cu (II) 的四核配合物单晶，^[32] 得到了噻二唑环上两个 N 同时配位的 N-N 桥联形成稳定的六元环的新颖结构。如图 1.1 所示。

在众多噻二唑配合物中，一个噻二唑作为二齿配体以环上的两个 N 原子同时与金属离子配位还是较少见的。

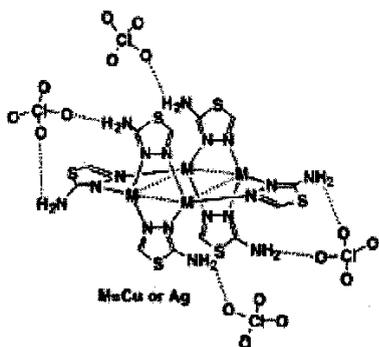


图 1.1 配合物 $[M_4(atdz)_6](ClO_4)_4$ 的分子结构

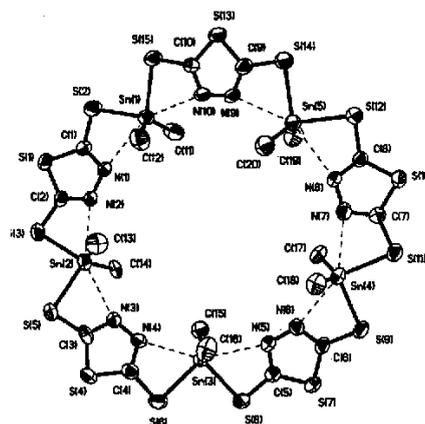


图 1.2 配合物^[33]的分子结构

大多数配合物中，配体都是以噻二唑环上的N原子作为配位原子与金属配位的，山东聊城大学的马春林等利用有机锡和2, 5-二巯基-1, 3, 4-噻二唑制备出了具有大环结构的5核Sn配合物（图1.2），James D.E.T.Wilton-Ely等^[34]也报导了2, 5-二巯基-1, 3, 4-噻二唑（SSS）的钾盐以巯基 S 原子与 $(R_3P)Au$ 形成系列配合物，如 $[(Ph_3P)Au]_2(SSS)$ 的合成和结构研究。晶体结构测定表明(SSS)上的巯基分别与两个Au(I)配位，如图3所示。根据 $[(R_3P)Au]^+$ 中 R 基团的不同，可分别形成开放式链状结构和环状结构。另外有关噻二唑的配位聚合物单晶的合成和结构研究也有报导。^[35-40]

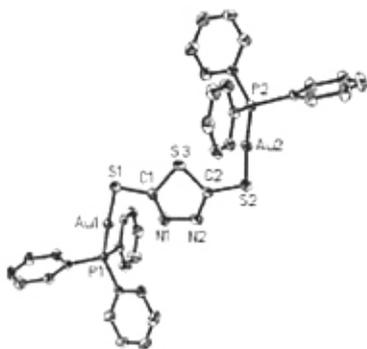


图1.3 配合物 $[(Ph_3P)Au]_2(SSS)$ 的分子结构

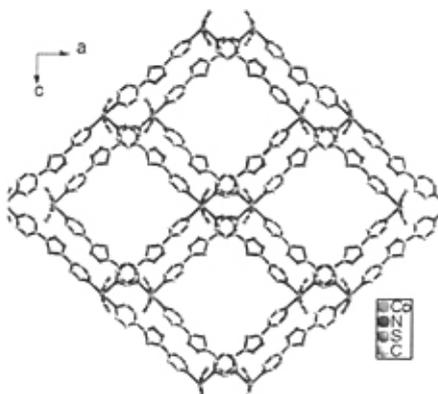


图1.4 聚合物^[35]的分子结构

1.1.2 噻二唑化合物及配合物的应用研究

在医药工业方面：噻二唑环是一个具有较强药理活性的环核，环上的 N、S 元素均能参与生命活动。文献报道，由于其 N、S 杂原子能与生物体内靶部位上的微量金属离子结合，故可产生足够的药物浓度而发挥药效，其衍生物还可能产生更强的生物活性。基于此种特性，噻二唑主要用于制备药物中间体，如 2-甲基-5 巯基-1, 3, 4-噻二唑就

大量用于制备抗菌素“头孢菌素 V”。兰州大学张自义教授等研究了一系列噻二唑衍生物、烷基/芳基-均三唑并[3, 4, -b]-1, 3, 4-噻二唑化合物的抗菌、除霉和植物生长调节等生物活性。噻二唑衍生物的生物活性的应用研究仍在不断深入进行, 其中含有磺胺基和巯基的 1, 3, 4-噻二唑衍生物是最受瞩目的类型。^[41-43] 现有的相关研究表明, 噻二唑衍生物在形成配合物之后, 其性质尤其是生物活性一般会有显著改善, 这可能是金属离子的存在, 增强了活性基团的细胞通透性, 而使活性基团更好的发挥了作用。这为抗菌药物的筛选提供新的信息与思路。^[44-46]

在农药方面: 噻二唑系列化合物因其良好的杀菌、驱虫、植物生长调节、以及诱导植物抗病机能等多种功能而受到植保工作者的关注, 且已经在高效、低毒的无磷除草剂中占有重要地位, 美国和澳大利亚已有用噻二唑化合物驱虫、消炎、除草、植物生长调节的专利。近期研究表明, 一些噻二唑的衍生物还具有比三唑类更为优良的促进植物生长的生物活性。^[47, 48]

在材料科学领域: 近年来 1,3,4-噻二唑衍生物作为酸性镀铜光亮剂, 在金属表面处理方面的应用有较快发展。^[49,50] 一些噻二唑系列化合物还因其具有良好的润滑性能而在聚合物纳米微粒摩擦学性能的研究中得到广泛关注。河南大学张治军教授等合成了大分子主链中含巯基噻二唑环的共聚物纳米微粒, 研究结果表明, 形成的共聚物纳米微粒作为润滑添加剂较普通的纳米微粒有更好的极压抗磨性能。^[51, 52]

另外, 1, 3, 4-噻二唑环也是近来液晶合成领域引人瞩目的结构单元。相关研究表明, 噻二唑环与苯环和环己烷环等直接相连的三环结构能形成稳定的液晶相。^[53,54] Nayef S. Al-Muaikel 在合成出 2, 5-二(巯基-乙酰肼基)-1, 3, 4-噻二唑之后, 使之与含有炔链的二芳基醛反应, 聚合得到了系列高分子液晶;^[55] 李国茂等还报道了以酰胺键为中心桥键的 1, 3, 4-噻二唑液晶的合成, 研究认为酰胺桥键的引入增加了分子的极性和分子的长径比, 能够形成稳定的液晶化合物。^[56] 这些含 1, 3, 4-噻二唑环的液晶化合物均具有高相变温度和宽相变范围, 可作为一种新的液晶材料应用于微电子工业。噻二唑环的引入为开发高性能液晶材料拓宽了道路。这项工作也将噻二唑类化合物的应用向前推进了一步。1, 3, 4-噻二唑衍生物在电化学领域和染料工业的相关应用研究也有报导。^[57-62]

1.2 羧酸类配位聚合物

配位聚合物是有机配体与金属离子以配位键方式结合而成的无限重复单元, 可以形成一维、二维或三维的结构。它既具有稳定的空间结构, 同时又具有不同于共价键的具有一定动力学活性的特点。配位聚合物通常能够表现出一些独特的化学、物理性质, 因此目前人们对配位聚合物的研究兴趣除了集中于其特殊的拓扑结构之外, 还更多地关注它们性质方面的研究, 诸如分子磁性、光学性质、催化性、气体吸附等, 配位聚合物在材料化学方面有很广泛的应用前景。^[63, 64] 近年来随着晶体工程的出现, 构筑配位聚合物的分子工程取得了重要进展, 常用的策略是采用线性多齿配体作为构筑块与具有各

种配位几何构型的金属离子作用，组装成各种维度的配位聚合物，如图 1.5 所示。^[65]

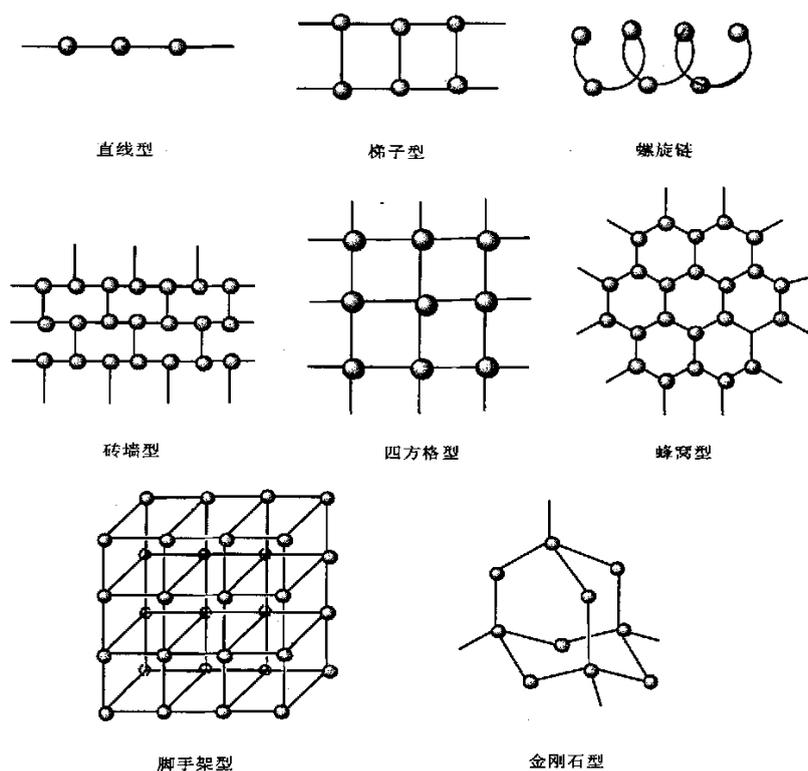


图 1.5 几种常见的配位聚合物的几何构型

1.2.1 羧酸类配位聚合物的特点

羧酸是构筑配位聚合物常用的一类配体。羧基不仅可以多种方式与金属离子键合，还可与金属离子自组装成多核的次级结构单元，从而构造出各种结构的配位聚合物网络；同时羧基本身的负电性可以与金属阳离子的正电性相补偿，从而减缓了离子抗衡效应；另外羧基所具有的柔韧性使得其在配位过程中产生丰富的结构类型。通常参与配位的金属原子与羧基在同一平面内形成配位键，其配位方式可以大致归结为三大类，即单齿配位、螯合配位和桥联配位。非共平面配位的有三种单齿配位方式，六种桥联方式。

多羧酸根也是常用来构建牢固的具有类似沸石结构的框架结构。其中，对于具有芳香环取代基的芳香羧酸类配体，由于它们在结构上具有一定的刚性和稳定性，同时芳香环上多个羧基的取代位置可变，羧基的配位平面还可发生旋转，取向灵活，芳香环上还可以进行其它的取代修饰等，已被广泛用于配位聚合物的构筑，现已得到大量具有新颖拓扑结构的芳香羧酸配位聚合物。^[66-68] 常用的羧酸类配体有乙二酸、丙二酸、丁二酸、酒石酸、邻苯二甲酸，均苯三酸和均苯四酸等。部分羧酸类配体的配位模式见图1.6和图1.7，与此同时，在配合物制备过程中引入第二桥连配体或多种金属离子会大大丰富羧酸类配位聚合物的晶体结构类型。^[69-74]

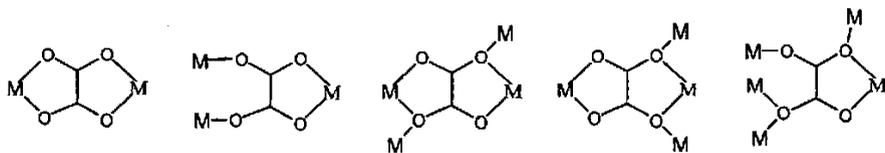


图1.6 草酸中羧基的常见配位模式

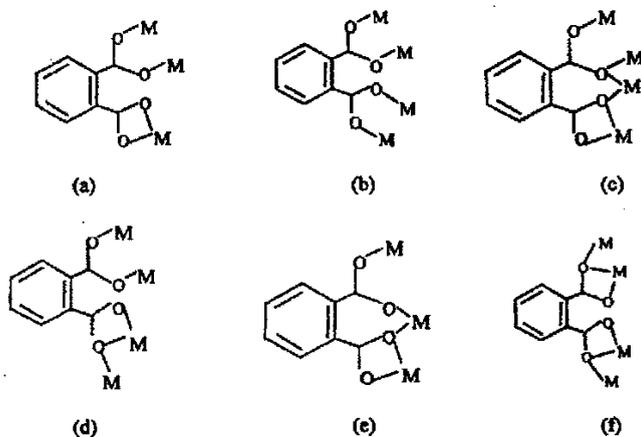


图1.7 邻苯二甲酸中羧基的常见配位模式

除以配位键键合的聚合物外,还存在以弱作用力自组装的配位聚合物。此类聚合物是由单核或多核的金属配合物通过适当的有机分子之间的弱相互作用(包括氢键、 π - π 相互作用、原子间相互作用)形成的配位聚合物。^[75,76]虽然氢键的强度弱于共价键和配位键,但是氢键具有很好的方向性和一定的灵活性,较容易预测组装后分子的结构。另外分子的外形和大小,特别是氢键给体和受体位置的排列对超分子阵列的合理镶嵌十分关键,二维和三维结构的建立要求在组分分子中存在两个或更多的能形成氢键的亚单元,这些亚单元的排列决定了最终的超分子结构。有目的地控制分子间作用力(氢键、给体-受体效应等)和通过互补单体组分的自组装(或通过侧链基团的缔合)可形成主链(或侧链)超分子高聚物。^[77,78]

1.2.2 羧酸类配位聚合物的应用

配位聚合物独特的结构使它具备了一般寡核配合物所不具备的特殊性质。配位聚合物中具有大量按一定几何构型规整排列的金属离子,它们彼此相互作用的累积可能在整个配位聚合物的宏观上表现出来。例如,物质的磁性是由于邻近原子间相互作用所导致的,是一种整体的相互作用,拥有大规模规整排列的金属离子的配位聚合物可以模拟天然磁性材料中的这种磁相互作用。1990年,日本的 Okawa 等报道的第一个表现出长程铁磁相互作用的草酸根桥联的双金属二维化合物 $[\text{NBu}_4][\text{CuCr}(\text{OX})_3]$,^[79]在这类配合物中,草酸根桥联的金属离子平面是无限延伸的,表现出六边形的对称性。最近日本的 Kumagai, Hitoshi^[80]等测定了一维螺旋链状聚合物 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)]$ ($\text{M}=\text{Co}$ 或 Ni , $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4=2,2'$ -联吡啶二羧酸根)的磁参数,得出 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)]$ 表现出抗铁磁交换

行为，而 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)]$ 表现出铁磁交换行为。

又如，使用羧酸根与金属离子形成的 $\text{M}_x(\text{OOC})_y$ 簇，作为二级结构单元构筑空旷骨架。羧酸根与金属离子配位时常得到有规则几何形状的 $\text{M}_x(\text{OOC})_y$ 簇。用这些体积较大的刚性 M-O-C 簇代替单个金属离子修饰网络的节点，不仅可以增大孔容，而且能降低贯穿的可能性，并且由于是中性框架，不再需要抗衡离子在孔道中来平衡电荷。所有这些都使得多羧酸体系在合成稳定性较高的具有永久性孔道的微孔材料方面具有吸引力。根据这种思想，Robson R.等设计合成了一系列具有较高结构稳定性和较大孔洞的金属有机酸空腔骨架材料。^[81]

再如，铱的化合物只有通过金属离子与配体之间的电子传递才能表现出光致发光的性能，利用这类配位聚合物则可以开发发光材料。^[82]

上述诸多特性使得配位聚合物在吸附、催化等方面具有很好的应用前景。^[83, 84] 目前这一领域的发展已空前的繁荣，人们不仅合成到种类繁多、形态各异的有序结构，而且对它们的化学、物理性质进行了深入地探讨，开辟了与材料科学交叉的新领域。

1.3 热分析技术在配合物研究领域的应用

1.3.1 热分析技术及发展现状

热分析技术是在程序控制温度下测量物质的物理性质随温度变化情况的技术。常用的热分析技术有差示扫描量热法(DSC)、差热分析法(DTA)和热重法(TG)等。它可以直接准确地测定样品在受热过程中热量、质量等性质的变化，因而已成为研究各种无机、有机化合物和高分子材料的热力学性质（包括测定比热(C_p)、热焓(ΔH)、熵(ΔS)等)和热行为（包括聚合，结晶、固化、热分解和热降解过程）的重要实验手段。随着仪器制造和计算机应用技术的进步，热分析技术作为一种物质属性和材料特性的表征手段，其研究领域已由金属、矿物和陶瓷逐步扩展到有机物、配合物、高聚物、药物、液晶和生物高分子等领域。^[85] 近年来伴随计算机化学的迅猛发展，热分析技术不仅广泛应用于上述应用领域，同时也可作为化学动力学的理论研究提供实验数据，已成为化学反应动力学研究领域中一个不可缺少的部份。进行热分析动力学研究除了常规目的的材料物性分析表征外，还可得到物质反应的活化能(E_a)、频率因子(A) 反应级数(n)等动力学参数。

1.3.2 热分析动力学及其研究方法—非等温动力学

热分析动力学(Thermal Analysis Kinetics)是通过应用热分析技术研究物质的物理变化或化学反应的速率和机理的一种方法。它具有快速、简便、样品用量少等特点。由于实验记录的热分析曲线中蕴藏着反应动力学信息，因此通过对固体物质的熔融、结晶以及热分解反应曲线进行一定的数学处理，可获取有关的动力学参数，从而对物质的熔融、结晶行为、热稳定性和热降解过程及反应机理等进行预测和推断。^[86]

从 20 世纪 60 年代至今，有关物质热分解动力学数据的处理方法已有许多种，目前公认的非等温多重扫描速率法，又称等转化率法(isoconversion method)由于用于计算

的数据来源于不同速率的升温过程，故可避免单曲线法计算时所造成的无法提供全面的动力学参数和准确的反应模型等弊端。

就其本质而言，等转化率法可分为微分法和积分法两类。其中应用最为广泛的是积分法中的 Ozawa-Flynn-Wall 法、Coats-Redfern 法、Avrami-Erofeev 法和微分法中的 Frindmain 法和 Freeman-Carrol 法等，^[87] 这些方法可在不使用动力学模式函数的情况下求出比较可靠的活化能数据，因此也称为免模式法 (model-free method)。我们将使用 Ozawa-Flynn-Wall 分析法和 Frindmain 分析法来讨论配合物的热分解过程的动力学处理。

1.3.2.1 Ozawa-Flynn-Wall (OFW) 动力学分析和 Friedman 动力学分析

OFW 方法^[88]是多曲线积分法，是通过几个不同速率 (β) 的线性升温过程，求得对应相同转化率时的不同分解温度 (T)，并在不涉及反应模型的情况下计算动力学参数。公式为：

$$\ln \beta \cong \text{常数} - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中 R 为气体常数。可以看出， $\ln \beta - 1/T$ 图的直线斜率为 $-1.05E/R$ ，由此可求出反应活化能 E 。

Friedman 动力学分析法^[89]是多曲线微分法，公式为：

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha=\alpha_j} = \ln [A \cdot f(\alpha_j)] - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中 α 为转化率， $f(\alpha_j)$ 为反应模式函数， A 为频率因子， E 为反应活化能， R 为气体常数。

Friedman 提出：同一反应中， $\alpha = \alpha_j$ 时，反应速率 $\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha=\alpha_j}$ 与 $\frac{1}{T}$ 成直线关系，斜率为 $-E/R$ ，从而可求出活化能 E 和频率因子 A 。

以上两种等转化率法出发的角度不同，如果得出的数据有较好的相关性则可说明动力学参数的估算接近了真实值。但由于反应体系各异，目前还没有一种是公认为最好的方法，因此也有不少文献用多种方程相结合的方法来考察所得动力学参数的可靠性，^[90-92] 如文献^[93]对 Co、Ni、Cu 与不同配体形成的配合物作了研究，并用 Coats-Redfern 法、Ozawa-Flynn-Wall 法、Doyle-Gorbache 法以及改良的 Coats-Redfern 法这 4 种积分法进行分析。也有不少研究者用 TG-DTG 技术来对配合物的热解动力学进行了大量的研究，并得出了许多有价值的结论。^[94-97]

1.3.2.2 多元非线性拟合推断反应机理

通过等转化率法可求得基本动力学参数 E 和 $\lg A$ ，这些基本参数可以用来作为初始值进行非线性拟合以推测反应机理。

多元非线性拟合法是：首先利用等转化率法的动力学分析结果设置动力学参数的初始值；其次结合其它反应信息，预设可能的反应过程是由那几个简单反应组合而成（见图 1.8），每个简单反应的反应模式函数 $f(\alpha)$ 由非均相体系中常见的 16 种固体可能反应基本方程（见表 1.1）提供；^[98] 再将各个反应步骤进行组合，简单反应的可能组合方式

包括连续反应 (d:f)、平行反应 (d:p)、竞争反应 (d:c) 和独立反应 (d:i)); [99] 然后对不少于三个扫描速率(最好四个以上)的热分析曲线采用混合规整的 Gauss-Newton 法 (Marquard 法) 进行非线性拟合, [100] 通过调整各步动力学参数以达到最佳拟合效果。比较各种可能预设过程的拟合结果, 最终以实验曲线和计算曲线拟合的相关程度 (相关系数) 以及结合其它相关信息来推断最可能的变化过程和机理, 同时将由等转化率法求得的基本动力学参数进行优化, 确定各动力学参数的大小从而得到“动力学三因子”。

表 1.1 固体热分解反应常见的动力学模式函数

符号	反应模式	函数形式	
		$f(a)$	$g(a)$
F1	一级反应	$(1-a)$	
F2	二级反应	$(1-a)^2$	$(1-a)$
F _n	n 级反应	$(1-a)^n$	$[1-(1-a)^{1-n}]/(1-a)$
D1	一维扩散反应	$0.5 \cdot a^{-1}$	a^2
D2	二维扩散反应	$-1/\ln(1-a)$	$a+(1-a) \cdot \ln(1-a)$
D3	三维扩散 Jander 方程	$1.5 \cdot (1-a)^{2/3} \cdot [1-(1-a)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-a)^{1/3}]^2$
D4	三维扩散 Ginstrom-Broun-shtein 方程	$1.5 \cdot [(1-a)^{1/3}]^{-1}$	$(1-2a/3) \cdot (1-a)^{2/3}$
R2	相界反应圆柱形对称	$2 \cdot (1-a)^{1/2}$	$1-(1-a)^{1/2}$
R3	相界反应球形对称	$3 \cdot (1-a)^{2/3}$	$1-(1-a)^{1/3}$
B1	Prout-Tomkin 方程	$(1-a) \cdot a$	$\ln[a/(1-a)]$
B _{na}	扩展的 Prout-Tomkin 方程	$(1-a)^n \cdot a^n$	
C1	级自催化反应	$(1-a) \cdot (1+K \cdot a)$	
C _n	n 级自催化反应	$(1-a)^n \cdot (1+K \cdot a)$	
A2	二维核化反应	$(1-a) \cdot [-\ln(1-a)]^{1/2}$	$[-\ln(1-a)]^{1/2}$
A3	三维核化反应	$3 \cdot (1-a) \cdot [-\ln(1-a)]^{2/3}$	$[-\ln(1-a)]^{1/3}$
A _n	n 维核化 Avrami-Erogeev 方程	$n \cdot (1-a) \cdot [-\ln(1-a)]^{n-1/n}$	$[-\ln(1-a)]^{1/n}$

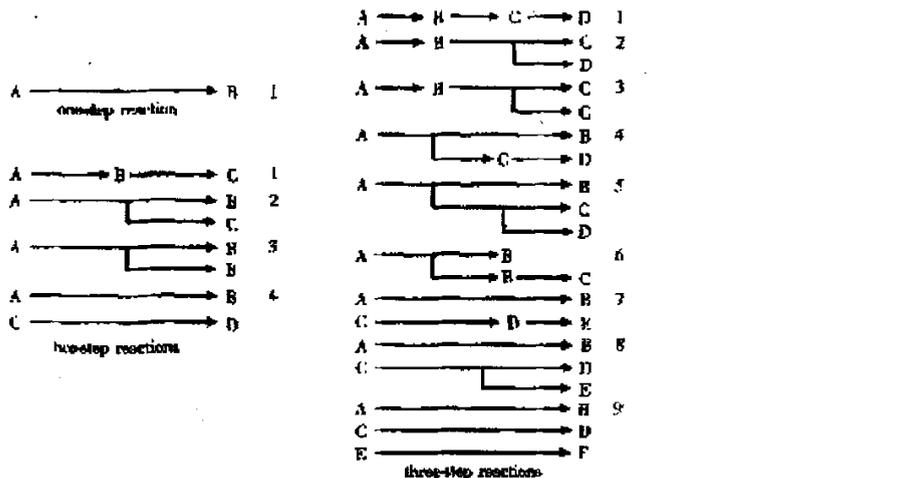


图 1.8 1-3 步反应的可能模式

1.3.3 热分析动力学在配合物研究中的应用

就热分析研究对象来说,人们已从早期对无机材料的研究,逐渐扩展到对具有一定生物功能的配合物材料的研究。近年来,人们试图通过对配合物热分解的动力学的研究得到活化能(E_a)、频率因子(A) 反应级数(n)等动力学参数与配合物结构之间的关系,从而推测配合物中化学键的性质和键的相对强弱。用热分析动力学方法研究配合物,目前还处在起步阶段,主要是研究配合物的热稳定性。由于配合物的热稳定性常与金属离子、配位基和配位基外部离子的特性以及环状结构的出现等密切相关,所以可采用各种分析手段对配合物的热稳定性进行研究,并用热分析动力学数据来帮助我们弄清其反应机理,从而了解配位基性质以及配合物结构的改变对材料性能的影响。随着合成技术的发展及制备水平的提高,新型配合物不断出现,^[101-103]如近年研究较多的一类含 N、S 和 O 作为潜在给体原子的多给体配体与过渡金属的配合物,由于此类含多给体的双核螯合物具有与一些有毒金属配合的能力,以及它们的特定大环分子结构对腐蚀作用的抑制能力,因此不仅引起了生物领域的研究者的兴趣,热分析动力学研究者们也对此类配合物的热稳定性作了相应的研究。^[104-107]

热分析技术在方法上属于表象技术范畴,在直接定位观察固态物质反应行为方面与 XRD、SEM 等技术相比有其局限性;但在信息的定量化和快捷化方面则明显优于它们。因此将热分析技术与其它技术相结合来对配合物的热分解动力学进行研究,可以为配合物热性能、结构、键能及应用等提供了大量有用的信息,^[108-110]比如对新型的磁性、非线性光学配合物材料进行使用寿命预测及材料最佳使用温度预测等等。随着科学的发展和科学工作者的不断努力,在揭示固体热分解过程的真实性方面,热分析动力学也将发挥着越来越重要的作用。

1.4 本课题选题意义及取得进展

1.4.1 选题意义

噻二唑类化合物具有杀菌、抑霉、抗病毒及植物生长调节等广谱生物活性,是合成药物和农药的重要中间体。还能与许多金属离子发生灵敏显色反应而用作显色剂。在电镀、印染、抗氧化、防腐蚀等方面也有应用。近年来最新研究发现,一些噻二唑衍生物具有高的相变温度和宽相变范围,具有明显的液晶性,可做为新型液晶材料;一些噻二唑衍生物还具有较强的承载能力和较好的润滑性能,可用作无磷润滑剂;一些噻二唑系列化合物因其具有良好的成膜通透性在聚合物渗透膜的合成研究中得到关注。所以深入研究噻二唑类化合物的合成、结构、性质、构效关系及其应用,对开发新药物、新材料具有重要意义。我们综合多年来众多研究者对噻二唑类化合物的合成、结构、性质及其生物活性方面的大量研究成果发现:

(1) 通过可调控结构组装在噻二唑中引入其他活性基团,合成具有新颖结构和特殊性能的噻二唑类化合物还有待深入研究。

(2) 金属配位对噻二唑类化合物的性能影响很少有文献报道。

(3) 噻二唑类配合物在相关领域，特别是材料学科的应用是一个有着极大潜力的新领域，但是在其热行为方面的研究还很有限，目前仍需要广泛积累该类配合物的热稳定性及热分解动力学的基础数据。

根据上述原因，我们拟将具有特殊功效的活性基团与噻二唑进行结构的可调控组装，合成具有新颖结构和特殊性质的新型噻二唑类化合物及其金属的配合物。在制备和研究配合物单晶的基础上，针对配合物可能的应用领域开展生物活性和热稳定性研究，为该类化合物在相关领域的应用提供重要依据。

与此同时，羧酸类配位聚合物无限丰富的结构形式也同样吸引着我们的研究兴趣，引入羧酸之外的第二配体或者是在结构中引入不同的金属离子可以预期将有独特新颖的结构产生。

用热分析动力学方法研究配合物，目前还是在起步阶段。我们拟采用动力学分析方法及时温等效原理对配合物的热分解过程作以预测，用以指导配合物的合成，减少水热合成配合物过程中的盲目性，提高合成效率，减少浪费。

1.4.2 已取得的进展

首先我们进行了噻二唑衍生物的制备研究，其中包括含液晶基元的噻二唑衍生物的制备，并在此基础上分别采用常规溶液法和水热法合成了三个系列，18个单核、多核以及聚合的噻二唑基金属配合物。

其次利用含羧基配体与金属盐分别采用常规溶液法和溶剂扩散法合成了5个不同系列的过渡金属配位聚合物和超分子聚合物，并且分别对它们的晶体结构以及性质进行了初步的分析与研究。

另外，系统地研究了金属配合物的热稳定性和热分解过程，利用多曲线法即等转化率法（包括 Ozawa-Flynn-Wall 法和 Friedman 法）进行了热分解反应过程活化能和频率因子的估算，并利用多元非线性回归法对配合物的热分解模式进行了模拟，得到了不同类型配合物的热分解反应模型。

最后，首次探讨了运用热分析技术确定配合物晶体中水配位模式的方法，并结合峰分离技术计算了配合物晶体中不同结合类型水的比例。

第二章 含氨基的和稠合的噻二唑衍生物配合物的制备、结构及性能

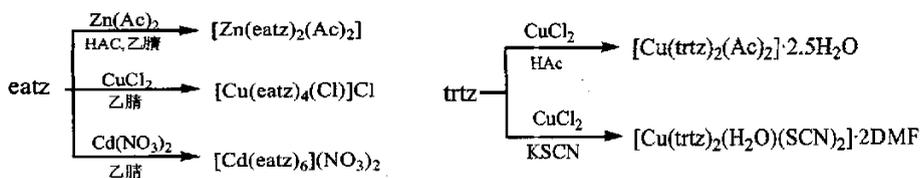
2.1 前言

在衍生物众多的噻二唑系列化合物中，我们首先关注的是含有氨基和巯基的 1, 3, 4-噻二唑类衍生物。这类衍生物的合成途径很多：一些简单的衍生物可以由胍及其盐等与 CS_2 直接反应制得；^[11,12] 也可由羧酸、酰氯等与氨基硫脲成环合成；^[13] 就含氨基、烷基的噻二唑的合成而言，其主要方法有氨基硫脲与羧酸在酸催化条件下的闭环以及在已有的噻二唑环上进行 5 位的烷基化取代。这类衍生物一方面由于氨基、巯基都具有较高的化学反应活性，因此可以以此为母环通过 2, 5 位上的取代反应，加成反应和消去反应以及酰化反应制得系列噻二唑衍生物。^[18-20] 另一方面具有杀菌，驱虫、调节植物生长以及诱导植物抗病机能等多种生物活性，可用作药物及农药合成的重要中间体，具有很好的应用前景。^[6-10] 噻二唑环上的 N、S 原子和相应的氨基（巯基）均可参与配位，为金属配合物形成提供了可能。

其次我们也关注了稠合的噻二唑衍生物制备。由于一些刚性较强的小配体（如 4,4'-联吡啶、2,2'-联吡啶和 1,10'-菲啰啉等）因其配位基所处位置的不同可与金属自组装成各种不同空间构型的配合物，所形成的结构很多都具有独特的性质，从而使得这些配合物在分子识别、物质的分离与提纯、催化及离子交换等领域具有很好的应用前景。^[111,112] 因此在设计噻二唑的分子构型时，我们也进行了相关稠合的噻二唑衍生物的制备和配合物的合成。

本章中我们的工作重心在于设计和制备相关的噻二唑衍生物，并由此制备相应的配合物，研究这些配合物的相关性质，包括热行为和生物活性等。作为一门现代实验技术，热分析主要用来观察物质的热稳定性和热行为，以及用于可由反应 $\text{A(s)} \rightarrow \text{B(s)} + \text{C(g)}$ 代表的配合物解离、无机物的脱水、分解和降解等非均相过程的动力学研究中。^[86]

我们首先制备了 5-乙基-2-氨基-1, 3, 4-噻二唑 (eatz) 单晶并以其为配体合成了金属锌 Zn(II)、Cu(II) 和 Cd(II) 的配合物 $[\text{Zn}(\text{eatz})_2(\text{Ac})_2]$ (II 1)、 $[\text{Cu}(\text{eatz})_4(\text{Cl})]\text{Cl}$ (II 2) 和 $[\text{Cd}(\text{eatz})_6]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II 3)。其次我们制备了 3-甲基-6-(3-苯基)-1,2,4-三氮唑 [3,4-b]-1,3,4-噻二唑 (trtz)，合成了两个 Cu(II) 的配合物 $[\text{Cu}(\text{trtz})_2(\text{OAc})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (II 4) 和 $[\text{Cu}(\text{trtz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (II 5)。



第三, 对所得配合物测定了晶体结构; 运用 DSC 和 TG-DTG 热分析技术结合红外光谱对配合物热分解行为和热稳定性进行了探讨; 并对 II 1 和 II 3 的主要分解阶段的热解反应进行了非等温动力学计算, 得到了相应的动力学参数; 最后运用对比法对配体和配合物 II 1-3 进行了抗菌活性研究。

2.2 含氨基的噻二唑衍生物的合成及配合物的制备

2.2.1 合成

2.2.1.1 试剂和仪器

试剂: 氨基硫脲, 丙酸, 浓盐酸, 醋酸, 无机盐等, 所用试剂均为分析纯。

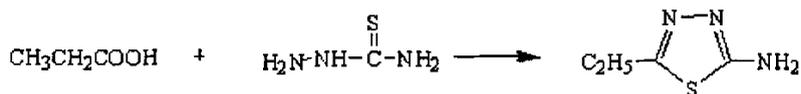
测试仪器及条件: 元素分析采用 Carlo-Erba 1106 型元素分析仪测试; 红外光谱采用美国 NICLET 公司 460 型傅立叶变换红外光谱仪, 测试条件为 KBr 压片法, 波长范围 4000—400 cm^{-1} 。

晶体结构的 X-ray 衍射测定在 Rigaku-Raxis-IV X-ray 单晶衍射仪上进行, 采用经石墨单色仪单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) 进行 X 衍射测定。

热分析测试: 使用德国 NETZCH TG209 热重分析仪及 DSC 204 差示扫描量热仪进行测试, 样品预先研碎以利于热传导。样品用量 3-5mg, 气氛为动态高纯氮气及空气, 流速 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.2.1.2 配体 5-乙基-2-氨基-1, 3, 4-噻二唑(eatz) 的制备^[113]

将 5.0g 氨基硫脲加到 50mL 圆底烧瓶中, 再加入 5.9mL 丙酸和 11.2mL 36%的浓盐酸, 电磁搅拌器上搅拌回流 4 小时。自然冷却后用 40%的 NaOH 中和至 pH=8-9, 再用冰水冷却 15 分钟, 抽滤, 洗涤, 干燥得粗产品。用水重结晶两次得淡黄色晶体。熔点 200.3-201.5 $^{\circ}\text{C}$ 。反应式如下:



收率 89%。found: C, 37.52; H, 4.55; N, 32.36%。Calc. for $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$: C, 37.19; H, 5.46; N, 32.53%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 4.44$ (m, 2H, NH_2), 2.92 (m, 2H, CH_2), 1.38 (s, 3H, CH_3) ppm。IR (KBr, cm^{-1}): 3288s, 3110s,] 2979]m,]1637s, 1498, 1458d, 691m。将所得晶体溶于乙腈, 静置数日后得到适合进行 X 衍射测定的淡黄色单晶。

2.2.1.3 配合物的制备

配合物 $[\text{Zn}(\text{eatz})_2(\text{OAc})_2]$ 的制备 (II 1)

取配体 (eatz) 0.391g (3.03 mmol)与 0.133g (1.5mmol) 的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 20ml 乙腈中, 充分溶解后混合, 加入乙酸 1ml, 安装空气冷凝管, 在磁力搅拌上加热回

流 4 小时后静置, 几天后长出淡黄色晶体, 将所得晶体经过滤、洗涤后真空干燥得到晶体 0.326g, 产率 49.2%。found: C, 37.44; H, 5.58; N, 32.76%, Calc. for $C_{12}H_{20}N_6O_4S_2Zn$: C, 37.30; H, 5.43; N, 32.41%。IR (KBr, cm^{-1}): 3300s, 3106s, 2932m, 1648w, 1517s, 1386m, 1061m, 712m。

配合物 $[Cu(eatz)_4(Cl)]Cl$ 的制备 (II 2)

称取配体 (eatz) 0.258g (2mmol) 与 0.171g (1mmol) 的 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 分别溶于 20ml 乙腈中, 操作步骤与制备 II 1 相同, 三周后长出暗绿色晶体, 将所得晶体经过滤、洗涤后干燥。产率 39%。found: C, 37.44; H, 5.58; N, 32.76%。Calc. for $C_{12}H_{20}N_6O_4S_2Zn$: C, 37.30; H, 5.43; N, 32.41%。IR(KBr, cm^{-1}): 3388s, 3270s, 2974m, 1608m, 1505m, 1049m, 716w。

配合物 $[Cd(eatz)_6](NO_3)_2 \cdot H_2O$ 的制备 (II 3)

称取配体 (eatz) 0.258g (2mmol) 与 0.309g (1mmol) 的 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 分别溶于 20ml 乙腈中, 处理方法与制备 II 1 相同, 两周后长出无色透明晶体。将所得晶体经过滤、洗涤后真空干燥, 产率 52%。元素分析: C, 37.44; H, 5.58; N, 32.76%, Calc. for $C_{12}H_{20}N_6O_4S_2Zn$: C, 37.30; H, 5.43; N, 32.41%。IR (KBr, cm^{-1}): 3330s, 3078s, 2972m, 1640s, 1542-1499d, 1394s, 1024s, 825m, 698m。

2.2.2 晶体结构

2.2.2.1 X-ray 晶体学衍射数据的测定:

配体 eatz 和配合物 II 1-3 晶体的 X-ray 衍射测定, 在 Rigaku-Raxis-IV X-ray 单晶衍射仪上, 采用 经石墨单色仪单色化的 Mo K α 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 进行。衍射数据在 293(2)K 下收集, 收集范围 II 1 为 $-13 \leq h \leq 10, -34 \leq k \leq 34, -10 \leq l \leq 10$; II 2 为 $-14 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 20$; II 3 为 $-9 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 16, -23 \leq l \leq 23$; 配体 eatz 为 $0 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 13, 0 \leq l \leq 20$ 。晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到并进行修正。在整个数据收集过程中不存在明显衰减。结构均使用 *SHELXS-97*^[14] 程序通过直接法解得, 并由傅立叶技术扩展, 按各向异性进行修正, 最后采用全矩阵最小二乘法使用 *SHELXL-97*^[15] 程序进行修正, 用直接法得到全部非氢原子坐标, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到, 由全矩阵最小二乘法优化, 所有非氢原子(无序原子除外)经过各向异性修正。晶体测定的详细参数和重要键长及键角列于表 2.1 和 2.2 中。

2.2.2.2 $[Zn(eatz)_2(Ac)_2]$ (II 1) 的晶体结构

图 2.1 和 2.2 分别为配合物 II 1 晶体结构单元图和堆积图。从图中可以看出, Zn 为四配位构型。两个来自不同噻二唑分子的 N 原子, 和两个来自不同醋酸根的氧原子均以单齿配位, 其中 Zn-O 键长 (1.947(5) 和 1.971(5) \AA) 比 Zn-N 键长 (2.027(5) 和 2.043(5) \AA) 稍短, 在 Zn(II) 离子周围的最大和最小键角分别为 $123.0(3)^\circ$ (O(3)-Zn(1)-O(1)) 和 $99.4(2)^\circ$ (O(3)-Zn(1)-N(5))。Zn-O 键的长度 (1.947(5)、1.971(5) \AA) 较 Zn-N 键 (2.027(5)、

2.043(5) Å)短,表明[Zn(eatz)₂(OAc)₂]结构单元是一个扭曲的四面体,这种严重的扭曲缘于氧和氮不同的成键能力,以及 eatz 与 OAc之间不同的空间位阻,同时也由于醋酸根氧原子所带的负电荷。相对于氨基,乙基存在较大的位阻影响,故噻二唑环上离氨基较近的 N 原子进行配位。在结构中存在着复杂的分子内和分子间氢键(见图 2.2)。这些

表 2.1 配合物 II 1-3 和配体 eatz 的晶体结构参数

	II 1	II 2	II 3	eatz
Formula	C ₁₂ H ₂₀ N ₆ O ₄ S ₂ Zn	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₁₂ S ₄	C ₂₄ H ₄₄ CdN ₂₀ O ₈ S ₆	C ₈ H ₁₄ N ₆ S ₂
Formula weight	441.83	446.62	1045.55	258.37
Crystal system	Monoclinic	Tetragonal	Triclinic	orthorhombic
Space group	Cc	P4ncc	P-1	Pbca
a (Å)	10.712(2)	12.4308(18)	8.4460(17)	7.2280 (14)
b (Å)	27.651(6)	12.4308(18)	13.777(3)	10.811 (2)
c (Å)	8.4412(17)	17.862(4)	19.623(4)	16.210 (3)
α(°)	90	90	91.52(3)	90
β(°)	129.26(3)	90	98.58(3)	90
γ(°)	90	90	94.87(3)	90
Volume (Å ³)	1935.7(7)	2102.0(7)	2247.9(8)	1266.6 (4)
Z	4	5	2	4
Dc (Mg m ⁻³)	1.516	1.567	1.545	1.355
F(000)		1340	1072	544
Reflections	3534 / 2017	7058 / 1216	6556/ 6556	1099 /1099
collected / unique	[R(int) = 0.0879]	[R(int) = 0.0342]	[R(int) = 0.0000]	[R(int)= 0.0000]
F ²	1.016	.231	1.086	1.016
Final R indices	R ₁ = 0.0423,	R ₁ = 0.0366,	R ₁ = 0.0536,	R ₁ = 0.0448
[I > 2σ(I)]	wR ₂ = 0.0943	wR ₂ = 0.0728	wR ₂ = 0.1523	wR ₂ = 0.0862

表 2.2 配合物 II 1 选择的键长和键角 (Å, °)

Bond distance			
Zn(1)-O(3)	1.947(5)	Zn(1)-N(5)	2.043(5)
Zn(1)-O(1)	1.971(5)	S(1)-C(2)	1.742(7)
Zn(1)-N(2)	2.027(5)	S(2)-C(5)	1.732(7)
S(1)-C(1)	1.730(6)	S(2)-C(6)	1.771(9)
O(1)-C(9)	1.255(8)	O(2)-C(9)	1.228(9)
Bond angles			
O(3)-Zn(1)-O(1)	123.0(3)	N(2)-Zn(1)-N(5)	111.0(2)
O(3)-Zn(1)-N(2)	114.0(2)	O(1)-Zn(1)-N(5)	109.1(2)
O(1)-Zn(1)-N(2)	100.4(2)	C(5)-S(2)-C(6)	86.8(4)
O(3)-Zn(1)-N(5)	99.4(2)	C(9)-O(1)-Zn(1)	111.1(5)
D-H	(D-H)	d(H...A)	<DHA d(D...A)
N1-H1A	0.860	2.062	149.81 2.838
N1-H1B	0.860	1.986	165.99 2.828

复杂的三维氢键网络给晶体提供了额外的稳定性。尽管两个噻二唑环之间有较大部分的重叠并且相互平行，二面角仅为 1.4° ，但是两环间的距离为 4.221 \AA ，大于公认的 π - π 堆积作用范围，故此并无 π - π 堆积作用存在。也就是说，整个晶体主要靠分子内和分子间氢键来稳定。[116]

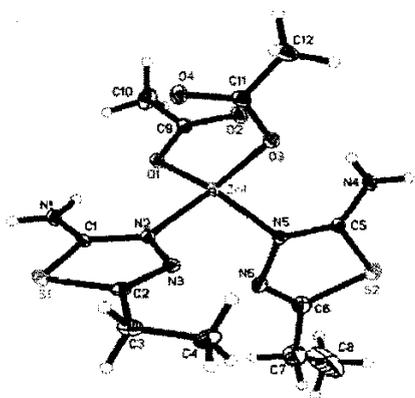


图 2.1 配合物 II 1 的晶体结构图

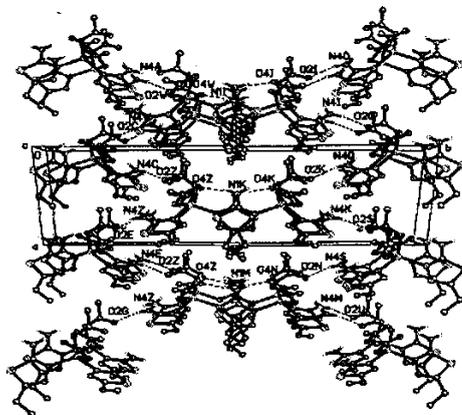


图 2.2 配合物 II 1 的晶胞堆积图

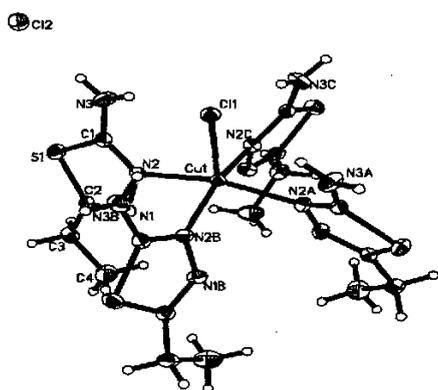


图 2.3 配合物 II 2 的晶体结构单元

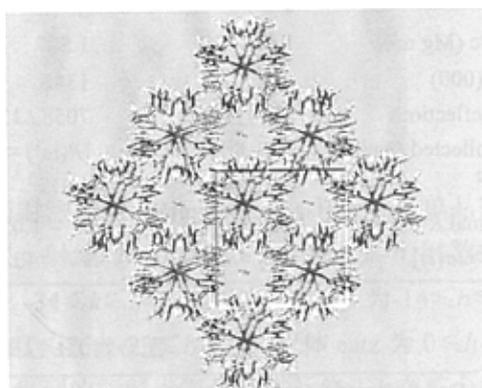


图 2.4 配合物 II 2 (011) 晶面的晶胞堆积

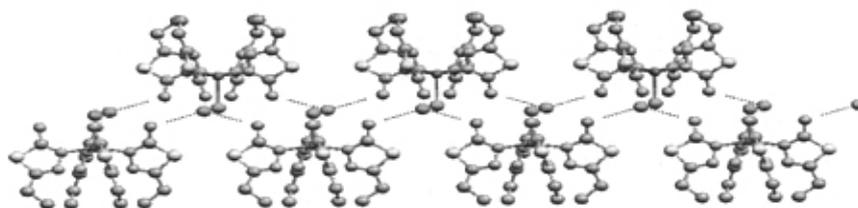


图 2.5 配合物 II 2 沿 a 轴排列

2.2.2.3 $[\text{Cu}(\text{eatz})_4(\text{Cl})]\text{Cl}$ (II 2) 的晶体结构

图 2.3 为配合物 II 2 的晶体结构图。从中可以看出 Cu 为 5 配位，四方锥构型。分别来自四个噻二唑环上的 N 原子与 Cu 形成 Cu—N 键构筑了四方锥底面，一个 Cl 原子占

据四方锥的顶点，其 $N-Cl=2.511\text{\AA}$ 。基于相同的原因，噻二唑均以距氨基较近的氮原子 N2 进行配位，使得四个噻二唑分子在 Cu 周围在四方锥平面下呈涡轮状排列。噻二唑环平面相互之间的二面角为 85.88° ，另一未参与成键的 Cl^- 存在于晶格中，一方面起到平衡电荷的作用，另一方面与相邻的噻二唑基团上的氨基 N 原子之间产生弱作用 $N-H\cdots Cl=3.329\text{\AA}$ 。 Cl^- 有较大的离子半径，导致四个噻二唑分子的氨基 N 原子在空间以四面体的分布排列在其周围，加之以配合物的空间位阻作用，最终导致配合物 II 2 沿 a 轴呈交错的“头碰头”排列（见图 2.5）。

表 2.3 配合物 II 2 选择的键长和键角 (\AA , $^\circ$)

Bond distane				
Cu(1)-N(2)#1	2.028(2)	Cu(1)-Cl(1)	2.5107(14)	
Cu(1)-N(2)#2	2.028(2)	N(1)-C(2)	1.288(3)	
Cu(1)-N(2)	2.028(2)	N(1)-N(2)	1.396(3)	
Cu(1)-N(2)#3	2.028(2)	N(2)-C(1)	1.317(3)	
Bond angle				
N(2)#1-Cu(1)-N(2)#2	160.57(11)	N(2)-Cu(1)-N(2)#3	160.57(11)	
N(2)#1-Cu(1)-N(2)	88.369(19)	N(2)#1-Cu(1)-Cl(1)	99.71(6)	
N(2)#2-Cu(1)-N(2)	88.369(19)	N(2)#2-Cu(1)-Cl(1)	99.71(6)	
N(2)#1-Cu(1)-N(2)#3	88.369(19)	N(2)-Cu(1)-Cl(1)	99.71(6)	
N(2)#2-Cu(1)-N(2)#3	88.369(19)	N(2)#3-Cu(1)-Cl(1)	99.71(6)	
C(1)-S(1)-C(2)	87.63(12)	C(1)-N(2)-N(1)	113.5(2)	
D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	<(DHA)
N(3)-H(3F) \cdots Cl(2)	0.89(3)	2.44(3)	3.329(3)	178(3)
N(3)-H(3E) \cdots Cl(1)	0.83(3)	2.46(3)	3.260(3)	162(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-y+1/2, x, z$ #2 $y, -x+1/2, z$ #3 $-x+1/2, -y+1/2, z$

除去上述弱作用之外，相邻的不同分子的噻二唑环间相互平行（二面角为 1.9 ）， 3.548\AA 的平面间距表明其间的 $\pi-\pi$ 堆积作用存在但较弱。图 2.4 为配合物 II 2 的晶胞堆积图，从中可以看出几种弱作用共同决定了 II 2 在空间的规则排列，构筑了 II 2 的超分子结构。

2.2.2.4 $[Cd(eatz)_6](NO_3)_2 \cdot H_2O$ (II 3) 的晶体结构

配合物 II 3 选择的键长和键角见表 2.4。晶体的结构单元图见图 2.6。晶体的 X 射线衍射表明配合物 II 3 的基本结构单元中， $Cd(II)$ 为六配位模式，八面体构型，分子中存在有一个对称中心和 3 个 C_2 对称轴。 $Cd(II)$ 与 6 个噻二唑环上的六个 N 原子配位，噻二唑分子的配位环境基本相同。其中， $Cd-N$ 键在三个不同轴向上的键长分别为 $2.409(4)$ ， $2.414(4)$ 和 $2.441(4)\text{\AA}$ ，键角 $N-Cd-N$ 除轴向为 180° 外，其余在 $87.16(16)\sim 92.84(15)^\circ$ 之间。因此该八面体只略微有些变形，几乎接近正八面体。 Cd 处于正八面体中心，6 个配位 N 原子分别位于八面体的 6 个顶点。与 II 1 和 II 2 相似，乙基相比较于

氨基而言存在较大的位阻影响，故噻二唑环上离氨基较近的 N 原子进行配位。在任意赤道平面噻二唑分子均顺时针方向排列，形成双层涡轮结构（见图 2.7）。单元结构中，将

表 2.4 配合物 II 3 选择的键长和键角 (Å, °)

Bond distance			
Cd(1)-N(2)	2.409(4)	Cd(1)-N(5)	2.441(4)
Cd(1)-N(2)#1	2.409(4)	Cd(1)-N(5)#1	2.441(4)
Cd(1)-N(8)	2.414(4)	Cd(1)-N(8)#1	2.414(4)
Bond angle			
N(2)-Cd(1)-N(2)#1	180.000(2)	N(8)-Cd(1)-N(8)#1	180.00(16)
N(2)-Cd(1)-N(8)	92.84(16)	N(2)-Cd(1)-N(5)	88.15(15)
N(2)-Cd(1)-N(8)#1	87.16(16)	N(8)-Cd(1)-N(5)	87.57(15)
N(2)#1-Cd(1)-N(8)#1	92.84(16)	N(8)#1-Cd(1)-N(5)	92.43(16)
N(14)-Cd(2)-N(17)#2	92.76(15)	N(14)#2-Cd(2)-N(11)#2	87.03(15)
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A) <(DHA)
N(1)-H(1A)...O(7)#3	0.88(2)	2.22(5)	2.991(9) 146(6)
N(1)-H(1A)...O(5)#3	0.88(2)	2.42(3)	3.271(10) 161(6)
N(4)-H(4E)...N(3)#1	0.90(2)	1.97(2)	2.866(7) 174(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+2, -y+2, -z+1$ #2 $-x+3, -y+1, -z$

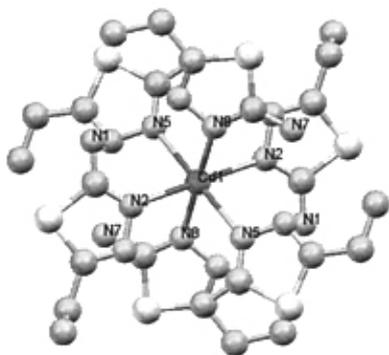


图 2.6 配合物 II 3 的结构单元

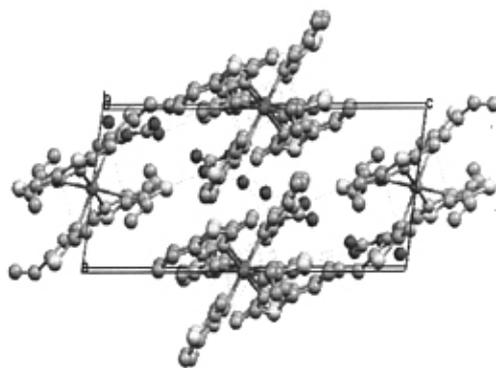


图 2.7 配合物 II 3 的晶胞堆积

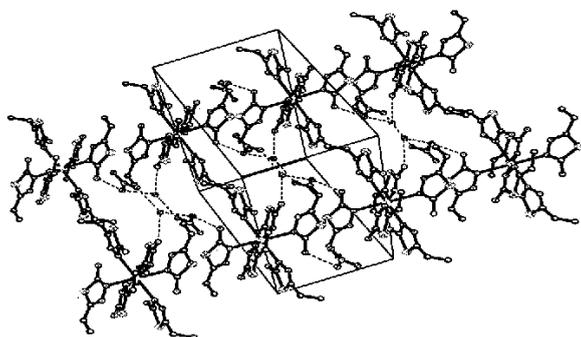


图 2.8 配合物 II 3 沿 a 轴向的晶胞堆积

任意一个噻二唑 N 原子作为八面体的顶点，都有四个位于赤道平面的噻二唑环与之相邻，相邻的噻二唑环之间的二面角均为 21.09°。任一轴向上的两个噻二唑环则完全平行（没有二面角），平面间距为 2.678 Å。由于它们分别位于 Cd 离子的两侧，相互之间没有平面重叠，故不存在 π - π 堆积作用，但这却使得分子内的氢键作用十分显著。分子间靠硝基氧原子、H₂O 分子与噻二唑氨基之间的氢键结合，并在 *ab* 平面伸展，见图 2.8。堆积方式如图 2.7 所示。

2.2.2.5 配体 eatz 的晶体结构

配体 eatz 选择的键长和键角见表 2.5。晶体的结构单元图见图 2.9，晶胞堆积图见图 2.10。eatz 晶体是微黄色晶体，属于正斜方晶系，Pbca 空间群。实验式 C₈H₁₄N₆S₂ 表明一个结构单元中包含有两个分子，这两个分子通过氢键(N3BA-H...N2AA, N3AA-H...N2BA)相互连接形成了一个分子对(图 2.9)。其键长 N(1)-C(3) = 1.290(4) 和 N(2)-C(4) = 1.315(3)Å 表明在噻二唑环中有共轭效应存在，而两个键长的略微差异则是由于氨基对环上电子的吸引力大于乙基。

表 2.5 配体 eatz 选择的键长和键角 (Å, °)

Bond distances (Å)			
S(2)-C(8)	1.736(4)	N(1)-N(2)	1.311(4)
S(1)-C(8)	1.742(4)	N(2)-C(9)	1.350(5)
N(1)-C(8)	1.384(4)	N(3)-C(9)	1.350(5)
Angles (°)			
C(8)-S(2)-C(9)	86.90(17)	N(1)-C(8)-S(1)	121.9(3)
C(9)-N(2)-N(1)	112.1(2)	S(2)-C(8)-S(1)	123.9(2)
N(1)-C(8)-S(2)	113.8(3)	N(2)-C(9)-N(3)	124.0(3)
Hydrogen bonds		Angles (°)	
N3-H1F...N2	3.018	N3-H1F-N2	164.78
N3-H1E...N1	3.038	N3-H1E-N1	164.59

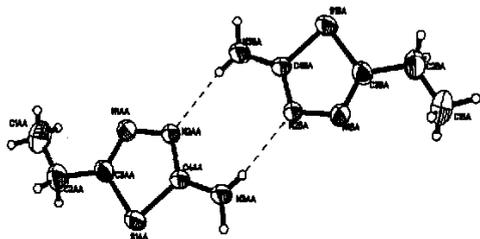


图 2.9 配体 eatz 的二聚体结构单元

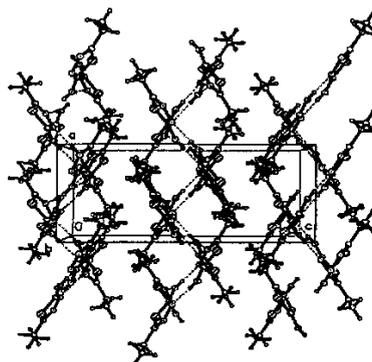


图 2.10 配体 eatz 的晶胞堆积图

在同一个单元内，两个噻二唑环和两个氨基几乎共平面，他们偏离平面的平均偏差只有 0.18 Å，而两个同属一个二聚体单元的两个乙基稍稍位于平面之外。二聚体单元之

间通过分子间氢键相互交叉连接形成分子束(图 2.10)。这些氢键是一个二聚体的噻二唑环上的 N 原子(N1)和另一个二聚体中的氨基-NH₂之间形成的, N3-H...N1=3.038 Å。这些相互交叠的二聚体单元间形成的二面角为 58.7°。在每个独立的分子束中氢键的作用导致分子堆积沿 *a* 轴伸展,而位于二聚体结构单元两端的乙基阻碍了更多氢键的形成,限制了结构在 *b* 轴方向上的延伸。在氢键构筑的分子束间存在范德华力,由于-NH₃和-C₂H₅,间明显的电负性差异使得分子间由于静电诱导效应形成诱导偶极,因此范德华力在这里主要是诱导力和色散力。

2.2.3 表征

2.2.3.1 配体 eatz 和配合物 II 1-3 的红外光谱

配体 5-乙基-2-氨基-1, 3, 4-噻二唑 eatz 及配合物 II 1-3 的红外吸收光谱见图 2.11。

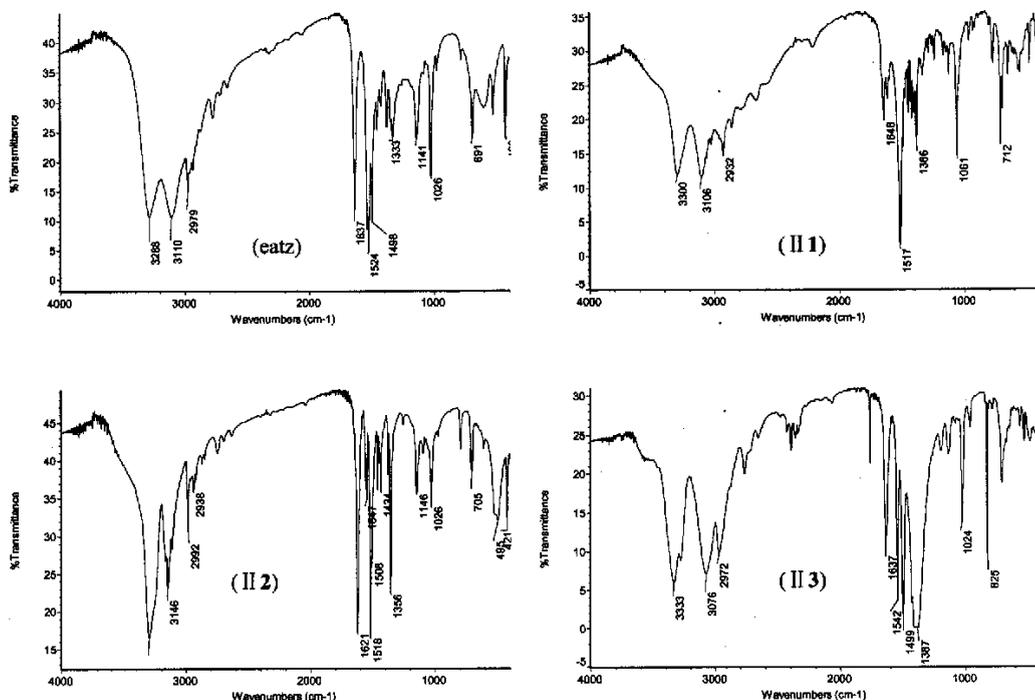


图 2.11 配体 eatz 及配合物 II 1-3 的红外吸收谱图

从图 (eatz) 中可看出, 3288 cm⁻¹、3111 cm⁻¹ 和 1550 cm⁻¹、1500 cm⁻¹ 分别为 NH₂ 的 N-H 伸缩振动和变形振动吸收, 2979 cm⁻¹、2850 cm⁻¹ 和 1380 cm⁻¹、分别为 CH₃ CH₂ 的 C-H 伸缩振动和变型振动吸收峰, 1500cm⁻¹ 和 1458cm⁻¹ 为噻二唑环的特征吸收。^[17] 与配体的谱图相比较可观察到不同之处: 配合物 II 1 中增加了两个 C=O 的吸收峰, 由于空间位阻和共轭效应使其吸收峰向低波数位移至 1640 cm⁻¹ 和 1620 cm⁻¹ 处, 1380 cm⁻¹ 吸收变强。并且由于噻二唑环上的一个氮原子参加了配位使其吸收变弱又向高波数位移

至 1535 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} 处, 证实了配合物的形成。配合物 II 2 中, 噻二唑环的特征吸收变弱并向高波数位移至 1549 和 1505 cm^{-1} 处, 配合物 II 3 中噻二唑环的特征吸收变弱又向高波数位移至 1542 和 1499 cm^{-1} 处。并且图中 1764 cm^{-1} 处出现了 NO_3^- 的吸收谱带, 进一步证实了配合物的结构。

2.2.3.2 配合物晶体 II 1-3 的热分析表征

1. 配合物 $[\text{Zn}(\text{eatz})_2(\text{Ac})_2]$ (II 1) 的热分解

图 2.12 所示为 II 1 的 DSC 和 TG-DTG 曲线, 与多数配合物的无熔点特征不同, 晶体 II 1 有熔点, 其峰值温度为 143.3°C , 这在配合物中还是比较少见的。^[101,109] 由 TG-DTG 曲线可以看出, 配合物的热分解分三个阶段进行: 第一阶段分解在 $205.9\sim 209.7^\circ\text{C}$ 之间, 该过程实测失重为 33.10% , 相应的 DSC 曲线有一个窄而尖锐的放热峰, 峰温 207.5°C , 热效应为 $575.8\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 峰宽小于 5°C , 这在配合物的分解反应中是十分罕见的,^[109,110] 可以推测该过程对应于配合物分解、噻二唑环断裂生成 $\text{H}_2[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{Ac})_2]$ 的反应过程, 理论计算失重为 33.52% ;

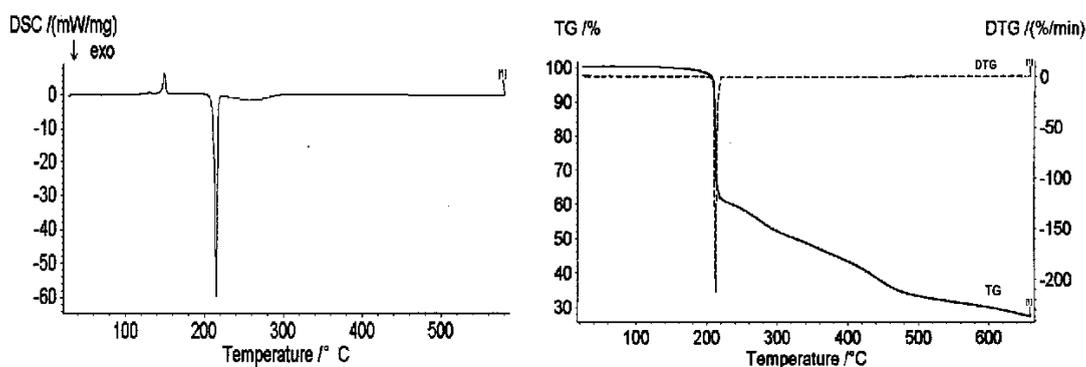


图 2.12 配合物 II 1 的 DSC 曲线 (a) 和 TG-DTG 曲线 (b)

第二阶段分解在 $209.7\sim 366^\circ\text{C}$ 范围内, 此为 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的脱羧分解阶段,^[118] 实测失重百分率为 19.21% , 对应于两个 CH_3COO^- 失去两分子 CO_2 的理论失重 19.93% 有高质量的吻合, 该阶段相应 DSC 曲线上有一小而平缓的放热峰, 峰顶温度 252.5°C ; 第三阶段分解温度大于 366°C , 此为有机碎片的分解、炭化过程并伴随 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 的生成, 该过程进行较为缓慢, 热效应较小, 在 DSC 曲线上已无明显的热量变化, 同时由于积碳现象的存在使得 TG 曲线下降缓慢,^[103] 该阶段的失重为 20.88% 。 650°C 时最终分解产物为 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 和烷基的碳化产物, 残留物实测值 27.2% , 计算值为 29.3% 。

表 2.6 配合物 II 1 与其分解产物的 IR 光谱 (cm^{-1})

Sample	$\nu(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{NCS}^-)$	$\nu(\text{COO}^-)^{\text{as}}$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{COO}^-)^{\text{s}}$
$[\text{Zn}(\text{eatz})_2(\text{OAc})_2]$	2979	--	1560-1540d	1523, 1500s	1384s
the product at 210°C	2976	2081s	1553	--	1384

d, doublet; s, strong.

为证实分解过程的可靠性,将样品在升温速率为 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,升温至 210°C 后恒 10 分钟,对残留物进行红外光谱分析以确定此时分解产物的组成。结果见表 2.6。

从表 2.6 可以看出,配合物的分解产物中表示噻二唑环的特征吸收双峰、 NH_2 、和 $\text{C}=\text{N}$ 双键的特征吸收峰全部消失,但在 2088cm^{-1} 处出现一强吸收峰,表明 $-\text{NCS}$ 生成,且 1380cm^{-1} 、 2979cm^{-1} 、 2850cm^{-1} 处分别归属于 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动和变型振动的吸收峰仍存在,表明此时 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 仍存在,主要生成产物为 $\text{H}_2[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{Ac})_2]$ 。此前阶段为噻二唑开环分解、此后为羧酸脱羧反应的过程,该分析结果与我们对第一、二阶段热分解过程的推测是吻合的。

2. 配合物 II2、II3 的热分解

图 2.13-2.14 分别为配合物 II2 和 II3 的 TG-DTG 及 DSC 曲线。可以看出二者的热分解过程大不相同。

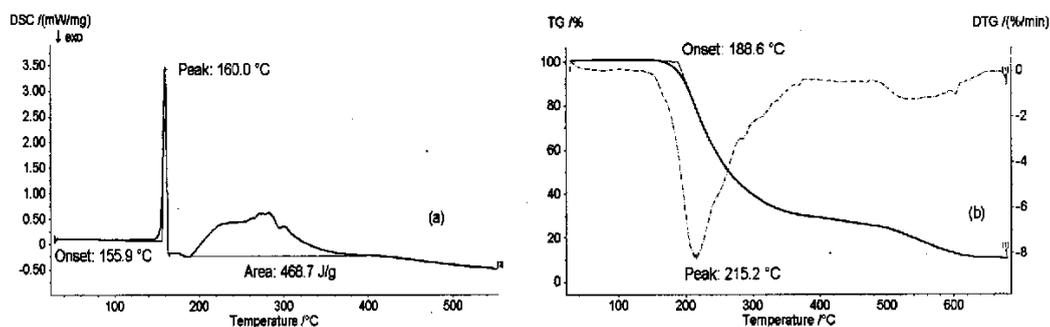


图2.13 配合物 II2 的 DSC 曲线 (a) 和 TG-DTG 曲线 (b)

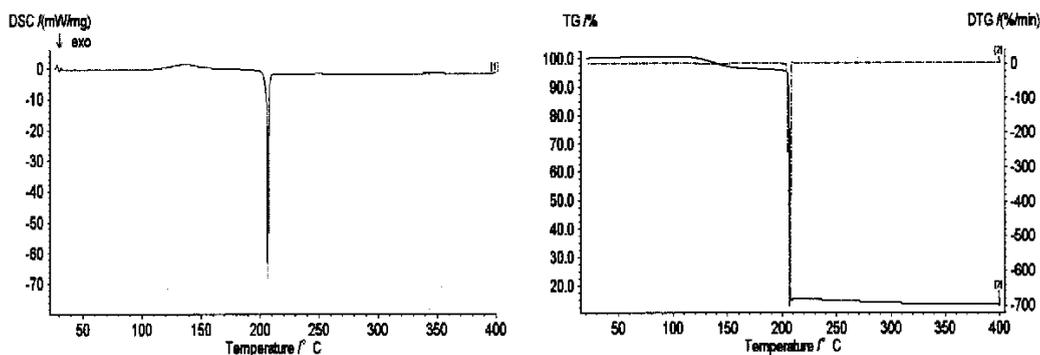


图2.14 配合物 II3 的 DSC 曲线 (a) 和 TG-DTG 曲线 (b)

配合物 II2 与 II1 的相同之处是也具有熔点,其熔点峰值温度为 160.0°C 。但不同的是 II2 自熔融之后很快就进入分解阶段,自 188°C 时开始分解, 215°C 时达到最大分解速率 (DTG 图),整个分解过程发生在大约 200°C 的温度范围内,该过程在 DSC 曲线上出现 $\Delta H=468.7\text{J/g}$ 的吸热峰。 400°C 之后则是有机化合物在缺氧条件下炭化产生的积炭的高温逸出。TG 在 650°C 之后出现恒重平台,此时的总失重为 86.8% ,这与推测最终产物为金属 Cu 的计算值 (85.8%) 接近。

从配合物 II 3 的 DSC 及 TG-DTG 曲线中可以看出该配合物的热分解过程与 II 1 十分相似。首先在 123-160℃ 之间是水的脱除，^[10] 在 DSC 曲线上出现扁平的吸热峰，对应于失去两分子结晶水。第二阶段分解在 204.3~209.7℃ 之间，最大失重速率出现在 207.1℃，对应 DSC 曲线上出现十分尖锐的放热峰，分解过程在瞬间完成，温度范围小于 5℃。该过程实测失重为 81.2%，可以推测该过程对应于配合物分解、噻二唑环断裂的过程；整个分解过程相对失重为 87.7%，与将 CdO 作为最终产物的理论计算失重 87.5% 十分接近。配合物 II 1 和 II 3 同属 d¹⁰ 金属配合物，它们的分解过程相似且又与 II 2 不同，表明这种热分解特性并非完全由配体引起，而是不同种类的金属和配体共同作用的结果。

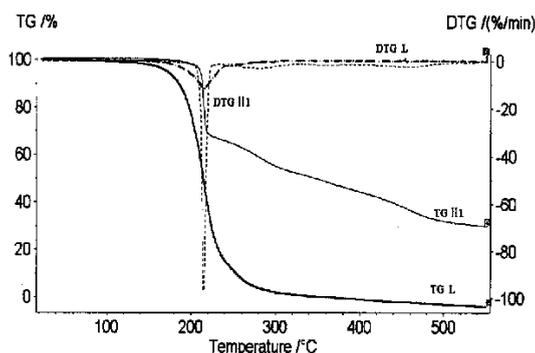


图 2.15 配合物 II 1 与配体 (eatz) 的 TG-DTG 曲线

3. 配合物 II 1 与配体 eatz TG 曲线的比较

图 2.15 所示为配合物以及配体噻二唑的 TG 和 DTG 曲线，从图中可以看出，配合物的形成十分显著地改变了 5-乙基-2-氨基-1, 3, 4-噻二唑 (eatz) 的热分解方式。对比二者可以看出，eatz 在形成配合物后其热稳定性有所提高，以 4% 的分解率为例，5-乙基-2-氨基-1, 3, 4-噻二唑的分解温度在 185.0℃，而形成配合物后分解温度则升高到 201.0℃。但由于配合物的分解可能对噻二唑的开环产生协同促进作用，故其分解过程较之配体分解温度范围减小，分解速率有明显提高。

2.2.4 配合物 II 1、3 的热分解过程的非等温动力学研究

2.2.4.1 配合物 II 1 的热分解动力学

1. 等转化率法估算反应活化能

等转化率法（避免反应模式法）为多曲线法，可分为积分法和微分法两类，前言中已有阐述。下面应用 Ozawa-Flynn-Wall 分析法和 Friedman 分析法估算分解过程的活化能。

Ozawa-Flynn-Wall 动力学分析^[88] (OFW 方法):

根据 ARRHENIUS 基本方程有:

$$d\alpha/dt = A e^{-E/RT} \cdot f(\alpha) \quad (2-1)$$

其中, da/dt 为反应速率, A 为频率因子, E 为反应活化能, R 为气体常数, T 为反应温度, $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, α 为反应转化率, n 为反应级数。

Ozawa 等在引入加热速率 β 后, 将 (1) 式改写为:

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln f(\alpha) - 5.3305 - 1.052 \cdot \frac{E}{RT} \quad (2-2)$$

对于几种在恒定转化率 α 下的升温速率, (2) 式可写为:

$$\ln\beta = \text{常数} - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (2-3)$$

可以看出, $\ln\beta - 1/T$ 图的直线斜率为 $-1.052E/R$, 由此可求出活化能 E 。

同样应用 Friedman 方程:^[89]

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha=\alpha_i} = \ln[A \cdot f(\alpha)_i] - \frac{E}{RT} \quad (2-4)$$

进行多曲线模式处理, 以 $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha=\alpha_i}$ 对 T^{-1} 作图, 从得到的一系列直线的斜率可求出反应活化能 E , 从截距可求出频率因子 A 。

图 2.16 所示为配合物 II1 分别采用 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 四个升温速率时的 TG 曲线, 可看出随着升温速率加快, 分解温度向高温方向移动。^[119]

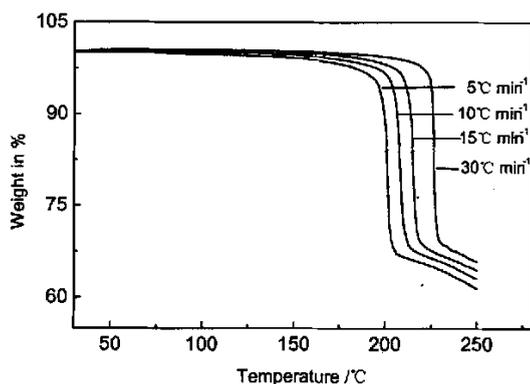


图 2.16 配合物 II1 不同升温速率下的 TG 曲线

从 TG 曲线上分别选取基础数据, 包括不同升温速率 β 、不同的反应转化率 α_i 和与之对应温度 T_i 、失重速率 $(d\alpha/dt)$, 应用 OFW 方程(2)和 Friedman 方程进行多曲线模式处理, 分别以 $\ln\beta$ 、 $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha=\alpha_i}$ 对 T^{-1} 作图, 得到一系列直线, 从直线的斜率可求出反应活化能 E , 从截距可求出频率因子 A 。具体参数数值见表 2.7。从表中可以看出, 两种方法求得的活化能和频率因子比较接近, 说明所得结果可靠。同时第一阶段分解反应活化能当部分失重率在 5% 之后基本为一定值, 大致稳定在 $129.9 \sim 133.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间。说明若不考虑前阶段的微小失重, 则可认为该反应为简单反应。

表 2.7 配合物 II 1 由 OFW 法和 Friedman 法估算的活化能

Degree of Conversion(α)	Ozawa-Flynn-Wall Analysis $E / (\text{kJmol}^{-1})$	Friedman Analysis $E / (\text{kJmol}^{-1})$
0.02	209.09 ± 40.63	193.09 ± 28.58
0.04	133.62 ± 26.38	133.95 ± 3.96
0.05	123.31 ± 3.26	124.22 ± 4.36
0.10	128.23 ± 3.46	126.90 ± 3.27
0.20	129.90 ± 6.73	130.94 ± 2.49
0.30	132.28 ± 11.90	132.60 ± 3.43
0.40	133.79 ± 12.19	131.15 ± 3.65
0.50	133.96 ± 11.89	127.09 ± 2.88
0.60	128.88 ± 6.44	119.81 ± 3.93
0.70	129.39 ± 2.81	120.17 ± 4.66
0.80	129.53 ± 3.88	129.47 ± 11.91
0.90	133.47 ± 2.05	129.93 ± 9.98
0.95	137.70 ± 3.13	139.45 ± 9.82
0.98	122.98 ± 13.45	139.38 ± 26.87

2. 线性回归推断热分解反应机理

从表 2.7 可以看出主要分解阶段占有了 96% 的重量损失，而预分解阶段只占到总重量损失的 4%，由于这个原因，动力学参数的估算和反应模式的推测可以近似的按一个简单反应来处理。^[120] 反应机理的计算可以用 Achar 方程：^[121]

$$\ln \frac{d\alpha / dt}{f(\alpha)} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (2-5)$$

计算结果用于和试验数据相拟合，拟合结果列于表 2.8。综合考虑拟合质量（相关系数），回归参数和由 OFW 法所计算的活化能值，从表 2.8 可以看出 Cn 机理是最为适合该反应

表 2.8 II 1 主要分解阶段的拟合结果

model	$f(\alpha)$	$E / (\text{kJmol}^{-1})$	$\lg A / (\text{s}^{-1})$	corr. coef.	reg. par.	ord.
F1	$(1-\alpha)$	185.9309	18.1583	0.9476896	0.000074	
F2	$(1-\alpha)^2$	243.5560	24.6391	0.9284248	0.001586	
Fn	$(1-\alpha)^n$	152.5736	14.3462	0.9638180	0.584508	0.003
D1	$0.5 \cdot \alpha$	233.5999	22.8886	0.9264153	0.000314	
D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	261.3192	25.7063	0.9209163	0.000033	
D3	$1.5 \cdot (1-\alpha)^{2/3} \cdot [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	295.3493	28.8638	0.9149858	0.000160	
D4	$1.5 \cdot [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	272.3679	26.2917	0.9188512	0.000108	
R2	$2 \cdot (1-\alpha)^{2/3}$	166.6545	15.6639	0.9563922	0.002088	
R3	$3 \cdot (1-\alpha)^{2/3}$	172.3316	16.1363	0.9536346	0.000051	
B1	$(1-\alpha) \cdot \alpha$	130.2988	13.2051	0.9910313	0.000225	
Bna	$(1-\alpha)^n \cdot \alpha^n$	129.9278	13.1629	0.9923596	0.000144	1.25
C1	$(1-\alpha) \cdot (1+k\alpha)$	129.8888	9.9414	0.9924775	0.000994	
Cn	$(1-\alpha)^n \cdot (1+k\alpha)$	129.9161	9.5467	0.9984977	0.000077	1.23
A2	$(1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	139.4910	13.1379	0.9783842	0.000130	
A3	$3 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	132.1372	12.3400	0.9874371	0.000104	
An	$n \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}$	129.9048	12.0199	0.9920686	0.000220	0.65

$K_{c1}=3.0967, K_{cn}=3.5354$

的机理，相关系数达 0.9984977。这就意味着配合物第一阶段的热分解过程是一个反应级数是 1.23 的 n 级自催化反应，其 $E=129.9\text{kJmol}^{-1}$, $\lg A=9.55\text{s}^{-1}$ 。主要反应的动力学方程是：

$$d\alpha/dt = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot (1-\alpha)^n \cdot (1+k\alpha)$$

其中 $n=1.23$, $K=3.5354$ 。

动力学结果也可以说明配合物的快速分解过程，作为一个自催化反应，预反应阶段所产生的少量分解产物促进了主反应的进行，这就使得配合物在 5°C 的温度范围内损失了 31% 的质量。

2.2.4.2 配合物 II 3 的热分解动力学

1. OFW 法估算反应活化能

图 2.17 所示为晶体 II 3 在氮气气氛下分别采用 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 四个不同升温速率时的 TG 曲线，可看出随着升温速率加快，分解温度向高温方向移动。由于在 180°C 附近 TG 曲线上出现了失重平台，说明此时的分解反应速率为零，因此可以认为两个分解反应过程相对独立，故我们将对整个反应的第一阶段和第二阶段分别进行 OFW 分析。^[88]

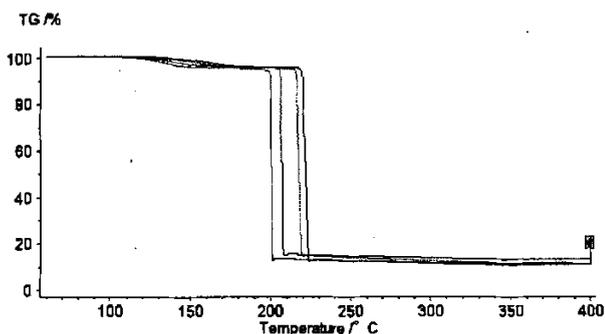


图 2.17 配合物 II 3 不同升温速率的 TG 曲线
 $\beta=5、10、20$ 和 $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

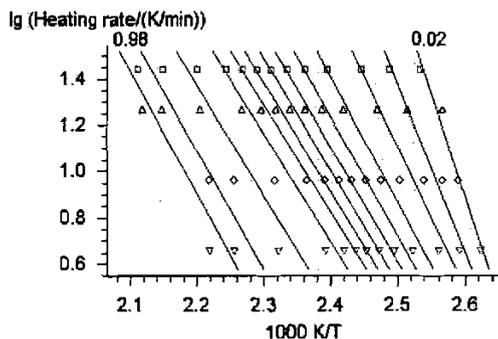


图 2.18 II 3 第一步反应的 OFW 分析

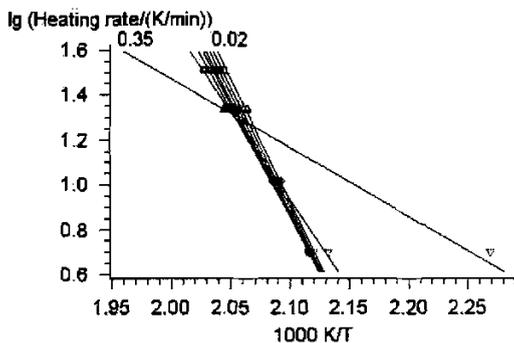


图 2.19 II 3 第二步反应的 OFW 分析

表 2.9 配合物 II3 的反应活化能和频率因子数据

Partial Mass Loss	First transition		Second transition	
	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg A/(\text{s}^{-1})$	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg A/(\text{s}^{-1})$
0.02	164.39 ± 19.18	18.88	67.96 ± 6.14	7.80
0.05	132.63 ± 13.57	14.64	64.28 ± 3.63	7.14
0.10	111.63 ± 16.36	11.87	61.34 ± 2.41	6.51
0.20	97.07 ± 16.97	9.99	64.33 ± 1.52	6.62
0.30	91.65 ± 16.68	9.33	61.46 ± 2.41	6.00
0.40	88.82 ± 16.15	8.99	80.03 ± 39.02	7.68
0.50	86.38 ± 14.98	8.70	173.78 ± 20.45	14.99
0.60	83.82 ± 13.56	8.40	156.19 ± 3.66	12.39
0.70	81.99 ± 12.42	8.19	160.79 ± 7.80	12.36
0.80	82.83 ± 13.39	8.29	160.54 ± 11.55	12.02
0.90	84.61 ± 23.91	8.40	150.05 ± 13.89	10.81
0.95	90.49 ± 29.18	8.94	137.36 ± 16.25	9.58
0.98	94.58 ± 28.14	9.36	129.63 ± 18.17	8.85

图 2.18-2.19 所示为根据 OFW 分析公式 (3) 所作的第一、二分解阶段不同转化率时对应的 $\ln\beta-1/T$ 图, 其中的每一条直线对应于相同的转化率。表 2.9 所示为配合物 II3 根据各条直线的斜率计算出的不同失重率时对应的反应活化能 E 和频率因子 A 。

从表 2.9 中可以看出, 第一阶段分解反应活化能最大值在转化率为 0.02 处, 活化能数值为 $164.39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 第二阶段分解反应活化能最大值出现在转化率为 0.5 处。表明配合物 II3 的热分解过程分两步, ^[120,122] 其中 $E_1=164.39 \pm 19.18 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg A_1/\text{s}^{-1}=18.88$; $E_2=173.78 \pm 20.45 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg A_2/\text{s}^{-1}=14.99$ 。此数据可作为初始值用于下面的非线性回归计算。

2. 非线性回归推断反应机理

等转化率法已经解决了基本动力学参数 E 和 $\lg A$ 的问题, 这些基本参数可以用来推测反应机理。作为初始值进行非线性回归。

非线性回归是利用数学趋近法将已知的 16 种固体反应基本方程^[98]代入 2.2.4.1 的公式(2-2)中, 通过计算寻找出与试验数据点相吻合的模拟曲线, 由此推断反应的适当机理, 并且可以将由等转化率法求得的基本动力学参数进行优化。

首先选择不同的简单反应模型的机理函数 $f(\alpha)$ 。尝试所有的两步反应的不同连接方式, 如连续反应 (d:f)、竞争反应 (d:c)、独立反应 (d:i) 和平行反应 (d:p), 从 TG 曲线上可以看出, 样品的失重率与升温速率无关, 故可以排除竞争反应的可能性。^[99] 按照 OFW 法所得的 E_1 、 E_2 和 $\lg A_1$ 、 $\lg A_2$ 设定回归初始值, 经数学运算得到拟合曲线。图 2.20 为所得拟合曲线, 可以看出计算曲线与试验点之间有较好的吻合。相关系数达到 0.997999。非线性回归所得参数列于表 2.10。

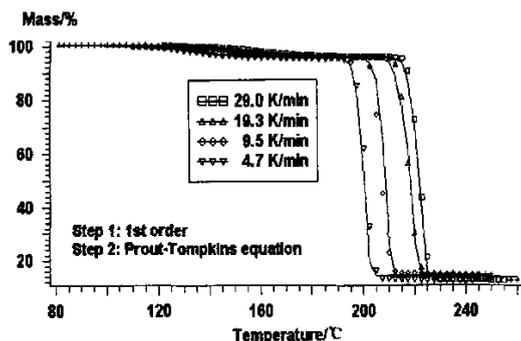


图 2.20 配合物 II 3 的拟合曲线, ∇ , \diamond , \triangle , \square 实验点, — 计算值

表 2.10 配合物 II 3 非线性回归拟合结果

Corr. Coeff.	Reg. Par.	Step	Mode	E (kJmol ⁻¹)	$\lg(A/s^{-1})$	FollReact.
0.997999	0.00100	I	F1	96.05512	9.92468	0.05
		II	B1	166.35581	17.2767	

总之, 动力学分析表明, 配合物 $[Cd(eatz)_6](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (II 3) 的热分解过程为一个连续的两步反应, 可表示为 $A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{B1} C$, 其中第一步反应为简单一级反应 (F1), 活化能和频率因子分别为 $E1=69.06$ kJmol⁻¹, $\lg A1/s^{-1}=9.9$, 第二步反应为爆炸反应模式 (B1), 其活化能和频率因子分别为 $E2=166.4$ kJmol⁻¹, $\lg A2/s^{-1}=17.3$ 。

2.2.5 配合物 II 1-3 的抗菌活性研究

2.2.5.1 实验方法

配体和配合物的抗菌活性采用修正的圆环扩散法^[123]进行: 在琼脂培养基中加入 1 ml 金黄色葡萄球菌悬浊液, 混合均匀后分装在培养皿中 37°C 培养 72 小时。在不同的培养皿中分别加入含有配体 eatz 和 II 1-3 各个配合物的乙醇溶液, 浓度均为 0.0155 mmolL⁻¹。

2.2.5.2 实验结果

抗菌活性主要由抑菌环的直径来表示。自由配体、配合物以及空白对照样品抗微生物的实验结果列于表 2.11。

表 2.11 配合物 II 1-3 及配体 eatz 的抗菌试验结果

Sample	I	II	III
blank	8	8	8
eatz	23	24	26
II 1	22	22	26
II 2	23	24	25
II 3	28	29	28

^aDiameter of 15 mm and above considered active

结果显示所有的配合物以及配体均显示清晰的直径超过 15mm 的抑菌环, 这表明他们均有对抗金黄色葡萄球菌的抗菌活性。II3 的抑菌环较其它大很多, 则主要可以归因于金属镉的生物毒性。并且除 II3 外, 其余的 II1、II2 与配体 eatz 抗菌活性差别并不大, 表明配合物的形成并没有过多的改变抗菌活性的大小, 这也说明抗菌活性的活性基团主要是噻二唑环。

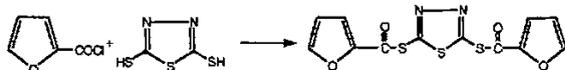
2.2.6 讨论

本节中我们利用化合物 eatz 制备了三个新的配合物单晶, 其性质方面很有特点, 尤其是 II1、II3 热分解模式颇与众不同, 它们的主要热分解过程峰宽小于 5°C, 反应在瞬间完成, 这在配合物的分解反应中是十分罕见的。

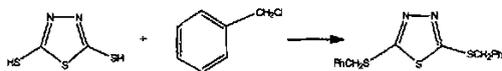
但研究中也发现所得到的配合物在结构上未免过于简单, 原因是该配体可用于与金属离子配位的配位基团并不多, 靠近乙基的氮原子很难参与配位, S 原子由于原子半径和空间位阻的关系也难以与金属离子成键。故此我们设想将该配体作为中间体进行多活性基团拼接, 实验设计中我们以水合肼、硫代氨基脲、二硫化碳及一系列羧酸为原料合成了 3 类含氨基、巯基的 1, 3, 4-噻二唑, 然后在此基础上, 通过酰化、苄化、曼尼奇反应生成了噻二唑系列衍生物。如:

2, 5-二巯基-1, 3, 4-噻二唑衍生物

1. 2, 5-(S,S-二呋喃甲酰基)-1, 3, 4-噻二唑

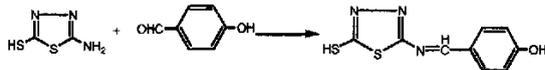


2. 2, 5-(S,S-二苄基)-1, 3, 4-噻二唑

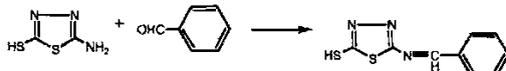


2-氨基-5-巯基-1, 3, 4-噻二唑衍生物

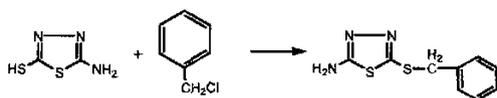
1. 2-氨基-5-巯基-1, 3, 4-噻二唑席夫碱(1)



2. 2-氨基-5-巯基-1, 3, 4-噻二唑席夫碱(2)

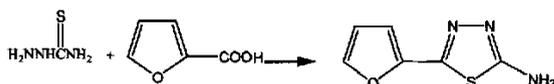


3. 2-氨基-5-(S-苄基)-1, 3, 4-噻二唑

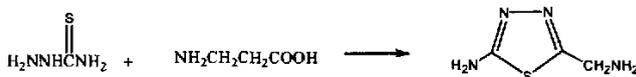


含氨基的噻二唑的衍生物

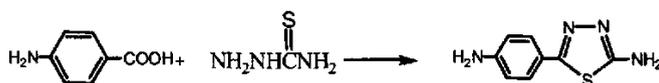
1. 2-呋喃基-5-氨基-1, 3, 4-噻二唑



2. 2-氨基-5-氨基-1,3,4-噻二唑



3. 2-对氨基苯基-5-氨基-1,3,4-噻二唑



通过上述诸多合成反应制得噻二唑衍生物之后，配合物的合成工作并不顺利，配体或是遇金属即产生大量沉淀或是溶解性极差，再或者是即使高温条件下也不与金属离子发生反应。在这过程中我们对所制配体的结构进行了分析，包括立体的 3D 结构图示。结果发现，这些配体中，有一些是分子中能够提供孤对电子的原子相距太近或者太远，不易与金属离子形成稳定的 5、6 元环。还有一些就是在平面图中似乎可以形成螯合结构，但由于空间位阻和电荷效应使得螯合环无法形成。这就使得我们在寻找适当配体的过程中必需考虑到分子的空间构型。由此我们开始寻找和设计平面型分子以期通过扩大分子间的相互作用来提高构筑配合物形成的可能性。

2.3 稠合的噻二唑衍生物的合成及配合物的制备

2.3.1 合成

2.3.1.1 试剂和仪器

试剂：1-氨基-2-巯基-5-甲基-1,3,4-三氮唑，苯甲酸，浓盐酸，冰醋酸， POCl_3 ，无机盐等，所用试剂均为分析纯。配体 3-甲基-6-苯基-1,2,4-三氮唑[3,4-b]-1,3,4-噻二唑 (trtz) 参考文献^[124]合成，熔点：192.9-194.1℃。合成路线如图 2.21 所示。测试仪器及条件与 2.2.1.1 相同。

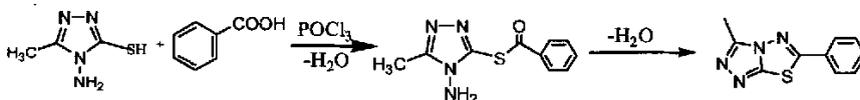


图 2.21 配体 trtz 的合成路线

2.3.1.2 配合物的合成

配合物 $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trtz})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (II 4) 的合成

称取配体 trtz 0.108g (0.5mmol) 溶于 DMF/H₂O (20mL, v: v =1:1)的溶液中, 搅拌下, 向其中滴加溶有 CuCl₂·2H₂O 0.085g (0.5mmol) 的甲醇溶液 10mL, 最后再滴加 0.5mL 冰醋酸, 搅拌回流 30min, 反应液置于空气中自然挥发, 两月后, 长出蓝色块状晶体, 产率: 45%。found: C, 42.39; H, 4.26; N, 16.48 %。Calc. for C₄₈H₅₈Cu₂N₁₆O₁₅S₄ (II 4): C, 42.53; H, 4.28; N, 16.54 %。IR(cm⁻¹): 3129s, 1593s, 1480m, 1403s, 779w, 692w。

配合物[Cu(trtz)₂(H₂O)(SCN)₂]·2DMF (II 5)的合成

称取配体 trtz 0.108g (0.5mmol)溶于 DMF/H₂O (20mL, v: v =1:1)的溶液中, 搅拌下, 向其中滴加溶有 CuCl₂·2H₂O 0.085g(0.5mmol)的甲醇溶液 10mL, 之后再滴加溶有 1mmol KSCN (0.097g) 的甲醇溶液 10mL, 搅拌回流 30min, 反应液置于空气中自然挥发, 两周后, 得到绿色晶体(产率: 50%)。元素分析 C, 42.25; H, 4.27; N, 21.11%。Calc. for C₂₈H₃₄CuN₁₂O₄S₄ (II 5): C, 42.29; H, 4.28; N, 21.15%。IR(cm⁻¹): 3216s, 2100s, 1645s, 1485m, 1393w, 779m, 691w。

2.3.2 晶体结构

2.3.2.1 X-ray 晶体学衍射数据的测定

配合物 II 4、II 5 的晶体数据是在 Rigaku-Raxis-IV 型 X 射线单晶衍射仪上进行, 用石墨单色化的 Mo K α ($\lambda = 0.071073$ nm)为射线, 于 291(2) K 下收集的。收集范围 II 4 为 $0 \leq h \leq 13, -8 \leq k \leq 8, -23 \leq l \leq 22$, II 5 为 $-22 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 16, -15 \leq l \leq 16$ 。所有配合物的结构由直接法解出, 结构分析程序为 SHELXL-97 程序^[115], 用直接法得到全部非氢原子坐标, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到, 由全矩阵最小二乘法优化, 所有非氢原子(无序原子除外)经过各向异性修正。晶体测定的详细参数和重要键长、键角见表 2.12-2.14。

表 2.12 配合物 II 4-5 的晶体参数

Empirical formula	C ₄₈ H ₅₈ Cu ₂ N ₁₆ O ₁₅ S ₄ (II 4)	C ₂₈ H ₃₄ CuN ₁₂ O ₄ S ₄ (II 5)
<i>M</i>	1354.42	794.50
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2/n	C2/c
<i>a</i> /Å	11.626(2)	19.256(4)
<i>b</i> /Å	6.8820(14)	14.227(3)
<i>c</i> /Å	19.560(3)	13.726(3)
β /°	100.18(3)	105.69(3)°
<i>V</i> (Å ³)	1540(5)	3620.2(14)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.460	1.458
<i>F</i> (000)	700.0	1644
Reflections collected / unique	4351 / 2531	4648 / 2787
	[<i>R</i> (int) = 0.0420]	[<i>R</i> (int) = 0.140]
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0487, <i>wR</i> ₂ = 0.1525	<i>R</i> ₁ = 0.0722, <i>wR</i> ₂ = 0.1965

表 2.14 配合物 II 4-5 选择的键长和键角 (Å, °)

Bond distance		Angle	
II 4			
Cu1-O1	1.947(4)	N3-Cu1-N3#1	174.14(15)
Cu1-O1#1	1.947(4)	O1-Cu1-O1#1	175.21(15)
Cu1-N3	1.989(3)	O1-Cu1-N3	92.81(14)
Cu1-N3#1	1.989(3)	O1#1-Cu1-O3	92.40(11)
Cu1-O3	2.545(5)	Cu1-O1-C11	118.10(3)
O1-C11	1.286(6)	O1-Cu1-N3	92.81(14)
II 5			
Cu1-O1	2.540(5)	O1-Cu1-N1	86.44(17)
Cu1-N1	1.993(4)	O1-Cu1-N5	83.30(2)
Cu1-N5	1.965(5)	O1-Cu1-O1#1	180.00
Cu1-N1#1	1.993(4)	N1-Cu1-N1#1	180.00
N5-C11	1.136(8)	Cu1-N5-C11	176.4(5)
S2-C11	1.642(7)	S2-C11-N5	179.4(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms #1: $-x+3/2, y, -z+1/2$.

表 2.13 配合物 II 4-5 氢键的键长和键角 (Å, °)

D-H	(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
II 4					
O3-H3C	0.850	2.280	127.00	2.877(5)	O2 [3/2-x, 1+y, 1/2-z]
O3-H3D	0.850	2.590	101.00	2.877(5)	O2 [x, -y, z-1/2]
O5-H5B	0.850	2.540	102.00	2.842(7)	O2 [3/2-x, 1+y, 1/2-z]
O5-H5E	0.850	2.410	123.00	2.959(7)	O1 [x+1/2, -y+1/2, z+1/2]
II 5					
O1-H1B	0.8500	2.8200	129.00	3.415(6)	S1 [3/2-x, 1/2-y, -z]
O1-H1C	0.8500	2.1200	135.00	2.793(7)	O2 [3/2-x, 1/2-y, -z]

2.3.2.2 配合物 $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trtz})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (II 4) 的晶体结构

配合物 II 4 的结构如图 2.22 所示。中心原子 Cu(II) 采取四配位的平面四边形模式，来自两个配体分子的均三唑环的 1 位氮原子(N3、N3A)和两个醋酸根的氧原子(O1、O1A)以反式配位，构成四边形的四个顶点。同时，水分子的氧原子 O3 位于四边形的中心正

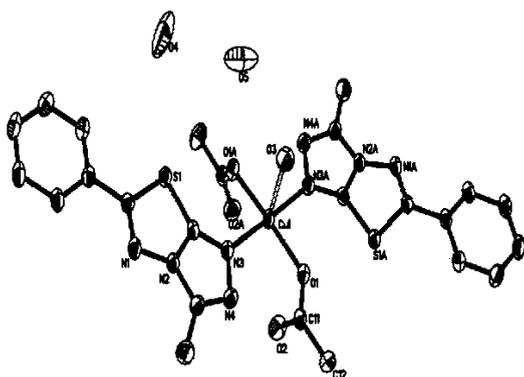


图 2.22 配合物 II 4 的结构单元

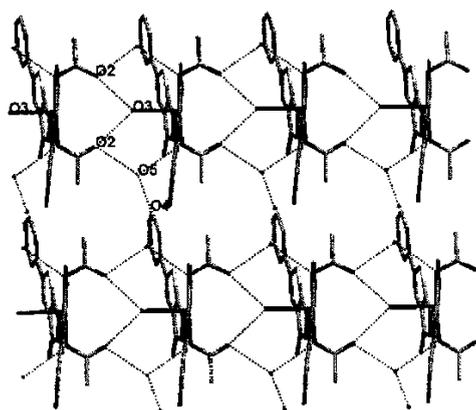


图 2.23 配合物 II 4 的氢键作用

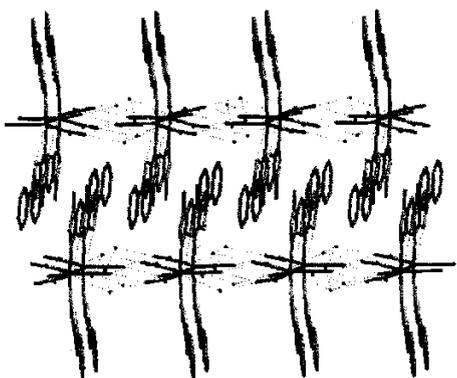


图 2.24 配合物 II 4 沿 a 轴的 π - π 堆积作用

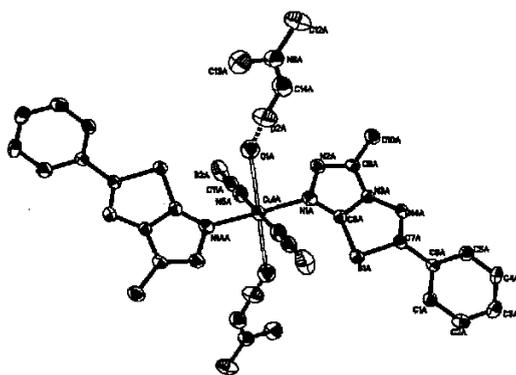


图 2.25 配合物 II 5 的晶体结构单元

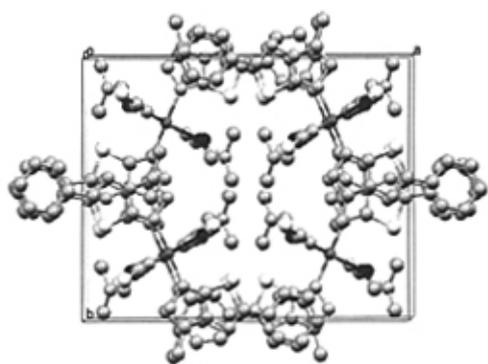


图 2.26 配合物 II 5 (110) 晶面的堆积图

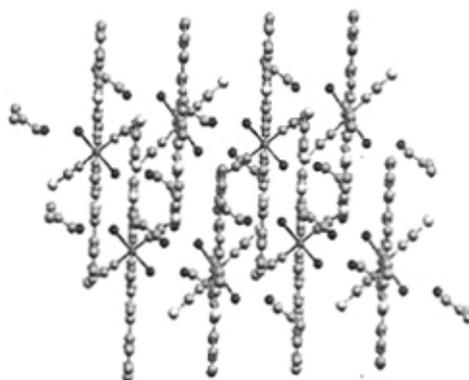


图 2.27 配合物 II 5 (100) 晶面的堆积图

上方, 且对 Cu(II) 有相对弱的配位作用 ($\text{Cu1-O3}=2.545 \text{ \AA}$), 所以也可认为, Cu(II) 采取 '4+1' 配位模式, 成为拉长的四方锥。^[125] 四方锥的底面有些微形变 (平均偏差为 0.0918 \AA), Cu(II) 离子则位于轴向 O3 的相反方向距底面中心 0.01 \AA 处。配体分子 trtz 由于共轭效应基本上为平面分子 (平均偏差为 0.0105 \AA), 而两个配体 trtz 在配位于 Cu 离子后由于结构中 OAc^- 的排斥作用, 相互之间形成了 162.4° 的二面角。

形成于 OAc^- 的 O 原子 (O2) 和配位 H_2O 分子 (O3) 之间的氢键 ($\text{O3-H3}\cdots\text{O2}=2.877(5) \text{ \AA}$) 将 II 4 沿 b 轴连接成 1D 长链, 晶格水 O5 的存在又将长链沿 a 轴扩展, 形成 2D 平面, 其中 $\text{O5-H5E}\cdots\text{O1}=2.959(7)$ 、 $\text{O5-H5B}\cdots\text{O2}=2.842(7) \text{ \AA}$ (见图 2.23)。这种氢键网络由晶格水的位置和两个 OAc^- 的扭曲角的影响呈现出折线形状 (见图 2.24), 除氢键作用之外, 相邻层间的 2D 网络中, 配体 trtz 的由苯环、均三唑并噻二唑组成的大共轭环相互穿插且相互平行, 其二面角为 2.2° 。结合 3.339 \AA 的平面间距就证明了 π - π 堆积作用的存在。因此配合物 II 4 的 2D 网络结构通过 π - π 堆积作用就形成了 3D 的空间结构。

2.3.2.3 配合物[Cu(trtz)₂(H₂O)(SCN)₂·2DMF(II 5)晶体结构

配合物 II 5 的结构如图 2.25 所示。在 II 5 中, Cu(II)离子也是采取四配位的平面四边形构型, 同样, 来自两个配体 trtz 的均三唑环的 1 位氮原子和两个 NCS⁻的 N 原子也是以反式配位于中心原子, 构成了四边形的四个顶点。II 5 中 Cu(II)离子与四个配位原子严格共平面(平面偏差为 0.000 Å)。在平面的两侧有两个水分子与 Cu(II)离子有弱的配位作用(Cu1A-O1A=2.536(5) Å), 考虑到 Jahn-Teller 效应, Cu(II)离子也可认为是“4+2”配位模式, 拉长的八面体空间构型。^[126,127]配体分子 trtz 在此配合物中与 II 4 相同, 仍为平面分子(平均偏差为 0.0283 Å), 但配位于同一中心原子 Cu(II)的两个 trtz 分子的间的二面角为 2.4°表明它们几乎在同一平面上, NCS⁻基团基本呈直线形(S2-C11-N5=179.4(5)°, Cu-N-C 亦接近于直线(Cu1-N5-C11, 176.4(5)°), 这就使得通过 Cu(II)连接的两个 NCS⁻位于同一直线上。这与文献^[127]中报道的 NCS⁻(S1-C7-N5, 154.3(5)°)的配位方式有所不同。

配合物 II 5 中, 分子间氢键只存在于 DMF 和水分子之间, 其 O1-H1F...O2=2.793(7) Å。而 π - π 堆积作用广泛存在于 trtz 分子相邻的各单元的均三唑并噻二唑环与苯环之间(平面间距为 3.353 Å, 二面角为 2.9°)。图 2.26 和 2.27 分别为 110 晶面和 100 晶面上可观察到的 π - π 堆积作用。通过 π - π 堆积作用, 整个结构获得了额外的稳定性并由此构筑成三维超分子晶体。

2.3.3 表征

2.3.3.1 IR 光谱

配合物 II 4、II 5 的红外光谱如图 2.28 所示, 数据见表 2.15。

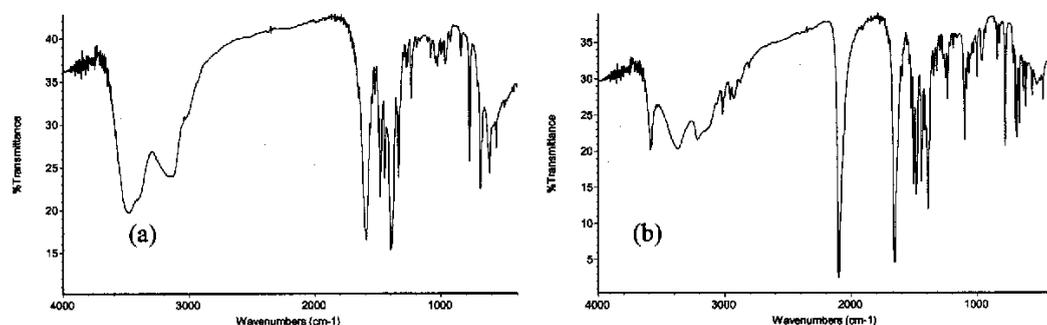


图 2.28 配合物 II 4 (a) 和配合物 II 5 (b) 的红外光谱

在配合物 II 4、II 5 的光谱图中, 分别在 3472 和 3475 cm^{-1} 处的宽吸收谱带归属为水的 O-H 伸缩振动, 在 779、692 和 799、691 处的中强吸收谱带均为苯环的面内振动; 在 II 4 中位于 1480、1403 cm^{-1} 的吸收峰和 II 5 中位于 1485、1393 cm^{-1} 的吸收峰归属于 1,3,4-噻二唑环的特征吸收; 在 II 4 中, 位于 1593 cm^{-1} 的强吸收表现为羧基的特征吸收, 在 II 5 中, 位于 2100 cm^{-1} 处的强吸收表明 NCS⁻以端基配位, 而 1645 cm^{-1} 处的肩峰则归属于 DMF 分子羰基的伸缩振动。红外分析结果与晶体解析一致。

表 2.15 配合物 II 4-5 的 IR 谱 (cm^{-1})

Complex	$\nu(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{NCS}^-)$	$\nu(\text{CON})$	$\nu(\text{COO}^-)^{\text{as}}$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{ph})^{\text{s}}$
II 4	3129	--	--	1593s	1480, 1403d	779, 692
II 5	3216	2100s	1645s	--	485, 1393d	779, 691

d, doublet; s, strong.

2.3.3.2 热失重 TG

配合物 II 4、II 5 的失重曲线见图 2.29 和图 2.30, 在室温至 600°C 的范围内, 配合物 II 4、II 5 失重都可分为两个阶段进行。

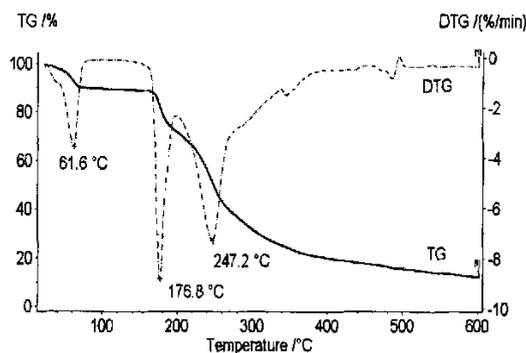


图 2.29 配合物 II 4 的 TG 曲线

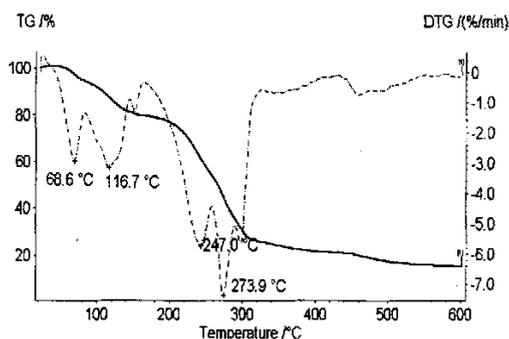


图 2.30 配合物 II 5 的 TG 曲线

配合物 II 4 在 35-90°C 的范围内失重约 6.7%，对应于水分子的失去(理论计算为 6.6%)，配合物 II 5 在 35-182°C 范围内失重为 22.0%，对应于水分子和 DMF 分子的失去(理论计算值为 22.9%)；两者的主要热分解过程发生温度范围均在 203.0-320.5°C 之间，并且两者在 247°C 都有一个最大失重速率，期间的失重分别为 63.9% 和 55.4%，对应于配位键的断裂、芳香环的开环炭化即配合物的分解。另外在该温度范围内，II 4 中出现在 DTG 曲线上最大峰值为 176.8°C 的分解过程为 OAc⁻ 的分解，^[118] II 5 中出现在 273.9°C 的分解过程为 SCN⁻ 的分解；^[128,129] 400°C 以后出现在二者 TG 曲线上的缓慢失重为积炭的高温逸出过程，在 700°C 时，配合物 II 4、II 5 的总失重率分别为 88.5% 和 85.8%，与将 CuO 和 Cu(CN)₂ 分别作为最终产物的理论计算值有很好的吻合(理论失重百分率分别为 88.4%、85.5%)。

2.3.4 讨论

本小节我们利用噻二唑衍生物 trtz 合成了两个 Cu(II) 配合物，通过单晶 X-衍射测定了其结构。金属-有机配合物的结构受到多种因素的影响，当金属离子和主要配体均相同时，辅助配体、溶液中的阴离子类型、溶剂的性质以及金属与配体的摩尔比等都将决定自组装过程的重要影响因素。由于我们在反应体系中引入了不同的附加配体 HAc

和 KSCN, 得到了不同结构单元, 并通过分子间氢键和 π - π 作用进一步组装成为具有不同特征的超分子晶体。

结构研究表明该配体由于芳环间的共轭效应构成一个大平面, 因此 π - π 堆积作用就十分显著, 这符合我们的配体设计思路。同时也必需看到, 由于稠合的芳香环刚性很强, 因此作为配体使用时其配位的灵活性就有所降低, 另外该配体的配位点或过于集中(两个 N 原子相连), 或过于分散(两个 N 原子远离), 不能形成螯合作用, 因此很难产生出很新颖的结构。

2.4 小结

本章利用配体 eatz 和 trtz 与金属盐制备了 5 个配合物 II 1-5, 其中 II 1-3 为 5-乙基-2-氨基-1, 3, 4-噻二唑与金属 Zn(II)、Cu(II)、Cd(II)的配合物。II 4-5 为 3-甲基-6-苯基-1,2,4-三氮唑[3,4-b]-1,3,4-噻二唑与金属 Cu(II)的配合物。

在结构方面 II 1-3 主要是噻二唑环上氨基邻位 N 原子参与配位形成的单核配合物, 靠晶格间的水与结构单元间形成的氢键构筑成三维超分子结构。II 4-5 中则是稠合环中三唑的 1 位 N 原子进行配位的, II 4 是通过结晶水与乙酸根间的氢键、芳环间的 π - π 堆积作用连接成的三维超分子结构, II 5 是通过芳环间的 π - π 堆积作用连接而成的三维结构。因此 π - π 堆积广泛存在于晶体中成为稳定结构的主要因素。

在性质方面 II 1-3 很有特点, 尤其是其热分解模式颇与众不同。主要热分解过程峰宽小于 5°C, 反应在瞬间完成, 这在配合物的分解反应中是十分罕见的。热分解动力学计算了 II 1-3 热分解过程的反应活化能、频率因子等动力学参数, 并推断了反应模式, 结果表明, 此类配合物的快速分解与反应模式有关, 或者包含自催化(II 1), 或者包含爆炸反应模式(II 3)。另外该系列配合物均有较强的生物活性, 这为其在生物医药领域和农药领域的应用提供了可能。

第三章 含双酰胺基的噻二唑衍生物及其配合物的 的结构和性质研究

3.1 引言

噻二唑系列化合物中含酰胺基的衍生物是可以通过 2 位上的氨基与羧酸的酰氯化产物反应得到的。我们在设计新配体时发现,在目前众多 V 字型结构配体的合成中,由 2,6-吡啶二羧酸形成的酰胺类衍生物占据了相当大的份额。这类配体大多为类平面分子,并可进行多配位基配位,其中由吡啶和酰胺形成的 V 字底部可借助吡啶环的氮原子和酰胺的氮原子与金属离子形成两个稳定五员螯合环,产生包夹作用以螯合金属离子,而外围则可以有其它配位原子与另外的金属离子进行配位,使得其结构产生多样性和特异性,^[130-134]另外酰胺类配体在配位过程中还可以脱质子,用以平衡电荷。^[135,136]因此在自组装过程中,可以利用这一特性,主动地去控制配合物的结构,以达到预期的目标。^[137-140]

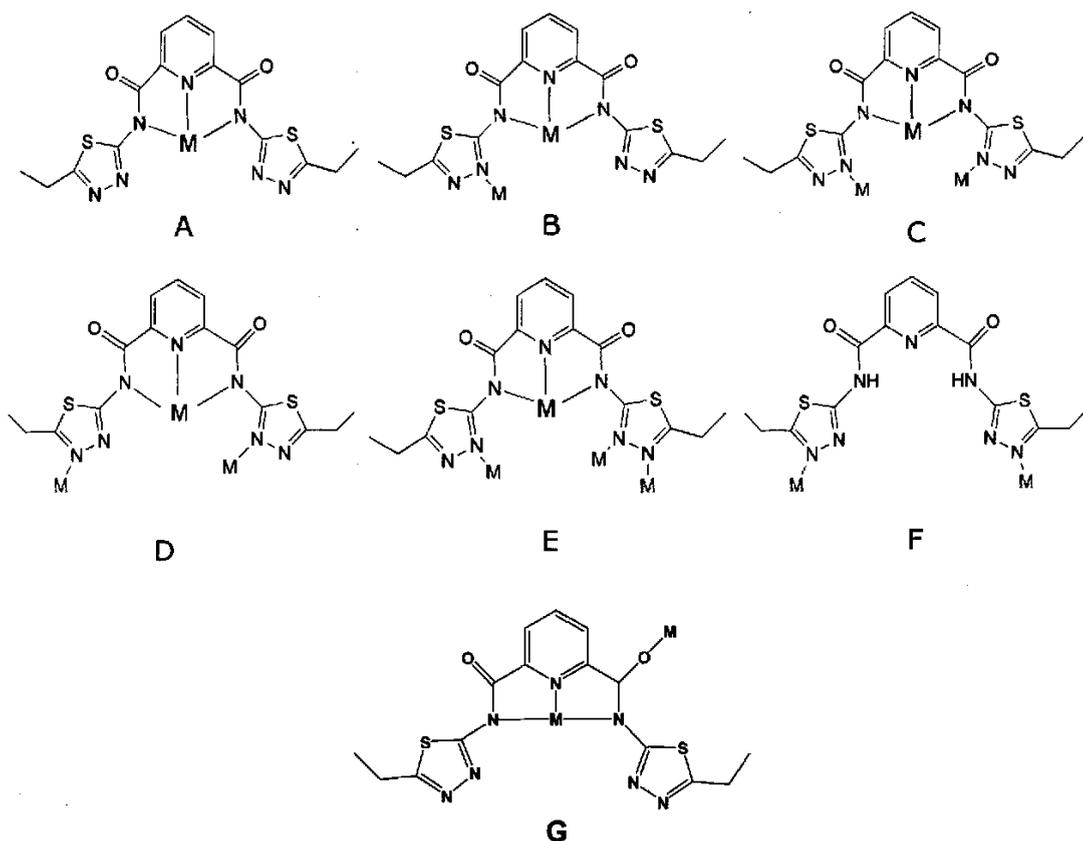
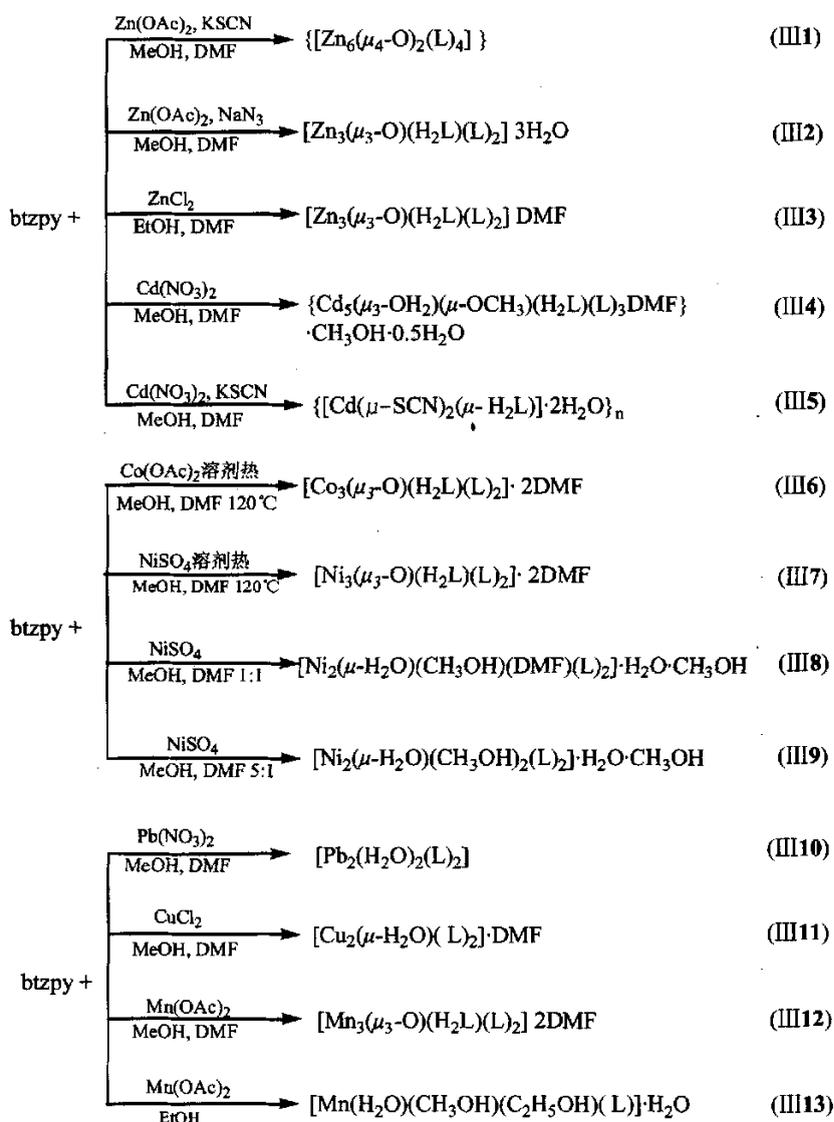


图 3.1 2,6-双(N,N'-5-乙基-1,3,4-噻二唑 2-甲酰胺)吡啶(btzpy) 的配位模式

本章中我们合成了 2,6-双(N,N'-5-乙基-,1,3,4-噻二唑 2-甲酰胺)吡啶 (btzpy), 从结构特征上分析, 该化合物可作为两齿、三齿、四齿、五齿和六齿配体, 配位模式至少应有 7 种, 具体配位情况如图 3.1 所示。如何在溶液中通过自组装实现上述配位模式是我们在实验中需要探索和解决的问题。这里我们通过常温溶剂挥发法和溶剂热法培养了 13 个多核、单核以及聚合配合物。如图 Scheme 1 所示。下面就按照金属离子的类别, 分别对这些配合物的单晶结构, 性质和部分配合物的热分解动力学进行讨论。



Scheme 1

3.2 由 d^{10} 金属构筑的多核配合物及配位聚合物的合成、晶体结构及性质研究

3.2.1 合成

3.2.1.1 试剂和仪器

试剂: 5-乙基-2-氨基-1, 3, 4-噻二唑, ^[113] 氯化亚砷, 草酰氯, 甲苯, 吡啶, 醋酸, 无机盐等。所用试剂均为分析纯, 其中溶剂经无水化处理。

测试仪器及条件: 元素分析采用 Carlo-Erba 1106 型元素分析仪测试; 红外光谱采用美国 Niclet 公司 460 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片, 波长范围 4000-400cm⁻¹。

晶体结构的 X-ray 衍射测定在 Rigaku-Raxis-IV X-ray 单晶衍射仪上进行, 采用经石墨单色仪单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) 进行 X 衍射测定; 荧光光谱的测定采用 Hitachi F-4500 型荧光光谱仪在室温下测定固体化合物的荧光光谱, 激发狭缝和发射狭缝均为 2.5nm, 响应时间为 2 秒。在测定时, 尽可能地把样品研细, 将粉末在样品槽的石英窗上压实, 并在测定过程中保持仪器的各种参数不变; 热分析测试用德国 Netzsch 公司热重分析仪 TG209 及差示扫描量热仪 DSC 204 进行测试, 样品预先研碎以利于热传导。样品用量 3-5mg, 气氛为动态高纯氮气或空气, 流速 20mL·min⁻¹, 升温速率 10 °C·min⁻¹。动力学测试升温速率通常为 5 °C·min⁻¹、10 °C·min⁻¹、20 °C·min⁻¹ 和 30 °C·min⁻¹。

3.2.1.2 配体 2,6-双(N,N'-5-乙基-1,3,4-噻二唑 2-甲酰胺)吡啶(btzpy) (or H₂L)的制备

配体的合成路线如图 3.2 所示。称取 1.67g 的 2,6-吡啶甲酸加入到 10mL 的 SOCl₂ 中, 加热回流至固体全部溶解后, 再回流两个小时, 减压蒸出过量的 SOCl₂, 得到白色固体 2,6-吡啶甲酰氯, 用无水甲苯将其溶解, 搅拌下滴入溶有 2.58g 2-氨基-5-乙基-1,3,4-噻二唑的 20mL 无水吡啶中, 滴毕, 继续搅拌 2h, 此时有大量的白色沉淀生成, 过滤, 滤饼经水洗涤, 无水乙醇重结晶, 产物再经 150 °C 干燥 2h 得产品 2.92g, 产率 75%。熔点 309-310 °C。Anal. Calcd for H₂L (C₁₆H₁₅N₇O₂S₂): C, 47.88; H, 3.74%; N, 24.44%; Found: C, 47.95; H, 3.76; N, 24.40%; ¹H NMR(DMSO): $\delta_{\text{H}} = 8.47, 8.45$ (m, 2H, CONH), 8.38-8.31(w, 3H, py), 3.09-3.05 (m, 4H, CH₂), 1.34 (s, 6H, CH₃) ppm。IR(KBr, cm⁻¹): 3295s, 3163s, 2977m, 2937m, 1684s, 1534s, 1438m, 1298s, 1071m, 1001w, 888m, 747m, 650m。

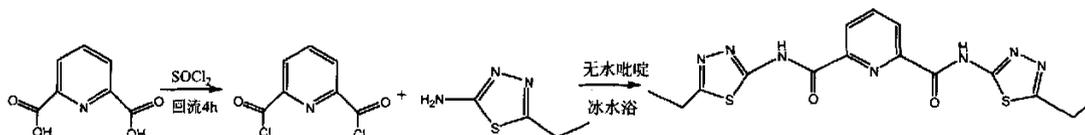


图 3.2 配体的合成路线

3.2.1.3 配合物的制备

1. 六核配合物 [Zn₆(μ_4 -O)₂(L)₄] (III1) 的合成

称取配体 btzpy 0.0389g (0.1mmol) 溶于 10mL DMF 中, 搅拌下, 缓慢滴加含 Zn(OAc)₂·2H₂O (0.0219g, 0.1mmol) 的乙醇溶液(5ml), 搅拌均匀后, 加入含 KSCN 0.0097g (0.1mmol) 的乙醇溶液 5mL, 混合溶液加热回流 1h, 过滤, 滤液室温放置挥发, 一周后长出无色块状晶体。产率 36%。Anal. Calcd for III1 (C₆₀H₅₂N₂₈O₁₀S₈Zn₆): C, 36.51;

H, 2.65; N, 19.87%; Found: C, 36.54; H, 2.55; N, 19.88%. IR(cm^{-1}): 3448m, 3134w, 2975m, 2935w, 1660s, 1617s, 1593s, 1463s, 1442s, 1379s, 1308m, 1356s, 1073m, 957m, 904m, 696m, 529m.

2. 三核配合物 $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{L})(\text{L})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III2) 的合成

称取配体 btzpy 0.0389g (0.1mmol)溶于 10mL DMF 中, 搅拌下, 缓慢滴加含 $\text{ZnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.0256g (0.1mmol) 的乙醇溶液 (5mL), 加入含 KSCN 0.0097g (0.1mmol)的乙醇溶液 5mL, 混合溶液搅拌加热回流 1h, 过滤, 滤液室温放置挥发, 一个月后长出无色块状晶体(产率: 45%)。Found: C, 37.31; H, 3.39; N, 20.24%; Anal. Calcd for III2 ($\text{C}_{45}\text{H}_{49}\text{N}_{21}\text{O}_{11}\text{S}_6\text{Zn}_3$): C, 37.36; H, 3.41; N, 20.31%. IR(cm^{-1}): 3422m, 3197w, 2931w, 1576s, 1455s, 1425s, 1367s, 1306m, 1306m, 761m.

3. 三核配合物 $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{L})(\text{L})_2]\cdot \text{DMF}$ (III3) 的合成

称取配体 btzpy 0.0389g (0.1mmol)溶于 10mL 乙醇中, 搅拌下, 缓慢滴加含 $\text{Zn}(\text{OAc})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0219g, 0.1mmol) 的甲醇溶液 (5mL), 再加入含 KSCN 0.0097g (0.1mmol) 的乙醇溶液 5mL, 滴加完毕搅拌 30min 有大量沉淀产生。经过滤、洗涤, 沉淀用 10mL DMF 溶解, 并室温放置挥发, 一个月后长出淡黄色块状晶体(产率: 47%)。Found: C, 37.55; H, 3.13; N, 19.57%; Anal. Calcd for III3 ($\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{N}_{21}\text{O}_{11}\text{S}_6\text{Zn}_3$): C, 37.46; H, 3.21; N, 19.51%. IR(cm^{-1}): 3422m, 3197m, 2971w, 2931w, 1617m, 1576s, 1593s, 1456s, 1425s, 1387s, 1367s, 1306m, 762m.

4. 五核配合物 $\{\text{Cd}_5(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{L})_3(\text{OCH}_3)\text{DMF}\}\cdot \text{CH}_3\text{OH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (III4) 的合成

称取配体 btzpy 0.0389g (0.1mmol)溶于 10mL DMF 中, 搅拌下, 缓慢滴加含甲酸钠 0.0104g (0.1mmol)的甲醇溶液(5mL) 和含 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.0308g (0.1mmol)的甲醇溶液 (5mL), 滴毕, 混合溶液加热回流 1h. 过滤, 滤液室温下静置, 半年后长出无色块状单晶。(产率 20%)。Found: C, 33.82; H, 2.88, N, 17.85%; Anal. Calcd for III4 ($\text{C}_{64}\text{H}_{67}\text{N}_{29}\text{O}_{13}\text{S}_6\text{Cd}_5$): C, 33.88; H, 2.98; N, 17.90%. IR(cm^{-1}): 3411m, 2971m, 1660s, 1617s, 1577s, 1450s, 1420s, 1374s, 1354m, 1299w, 951m, 898m, 756m.

5. 配位聚合物 $[\text{Cd}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-H}_2\text{L})_2]_n$ (III5) 的合成

称取配体 btzpy 0.0389g (0.1mmol)溶于 10mL DMF 中, 搅拌下, 缓慢滴加 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 含量为 0.0308g (0.1mmol) 的乙醇溶液 (5ml), 搅拌均匀后, 再加入 5ml 含 KSCN 0.0194g (0.2mmol) 的乙醇溶液, 加热回流 1h. 过滤, 滤液室温放置挥发, 两周后长出无色块状晶体。(产率: 65%)。Found: C, 33.40; H, 2.35, N, 17.45%; Anal. Calcd for III5 ($\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_9\text{O}_4\text{S}_4\text{Cd}$): C, 33.43; H, 3.31; N, 18.47%. IR(cm^{-1}): 3504m, 3898m, 3246m, 3980m, 2114s, 1686m, 1548s, 1449m, 1291m, 1075m, 889m, 746m.

3.2.2 晶体结构

3.2.2.1 X-ray 晶体学衍射数据的测定

配合物III1-5 晶体的 X-ray 衍射在 Rigaku-Raxis-IV X-ray 单晶衍射仪上进行, 采用经石墨单色仪单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.71073$ Å) 进行 X 衍射测定。衍射数据在 293(2)K 下收集, 收集范围配合物III1 为 $1.60 \leq \theta \leq 25.00$, $0 \leq h \leq 17$, $-28 \leq k \leq 28$, $-25 \leq l \leq 24$; III2 为 $2.30 \leq \theta \leq 25.00$, $-28 \leq h \leq 26$, $-20 \leq k \leq 15$, $-20 \leq l \leq 19$; III3 为 $2 \leq \theta \leq 25.00$, $-26 \leq h \leq 26$, $-20 \leq k \leq 0$, $-20 \leq l \leq 20$; III4 为 $2.5 \leq \theta \leq 25.00$, $-14 \leq h \leq 14$, $-21 \leq k \leq 21$, $-25 \leq l \leq 26$; III5 为 $1.60 \leq \theta \leq 25.00$, $-13 \leq h \leq 0$, $-29 \leq k \leq 30$, $-10 \leq l \leq 12$ 。晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到并进行修正。结构均使用 *SHELXS-97*^[115] 程序通过直接法解得, 并由傅立叶技术扩展, 按各向异性进行修正, 最后采用全矩阵最小二乘法使用 *SHELXL-97* 程序进行修正。全部非氢原子坐标由直接法得到, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到, 由全矩阵最小二乘法优化, 所有非氢原子(无序原子除外)经过各向异性修正。晶体测定的详细参数列于表 3.1 中, 重要键长及键角列于表 3.2-3.5 中。

表 3.1 配合物 III1-5 的晶体结构参数

	III1	III2	III3	III4	III5
Empirical formula	C ₆₀ H ₃₂ N ₂₈ O ₁₀ S ₈ Zn ₆	C ₄₉ H ₆₁ N ₂₁ O ₁₃ S ₆ Zn ₃	C ₄₇ H ₄₇ N ₂₁ O ₁₃ S ₆ Zn ₃	C ₆₄ H ₆₇ N ₂₉ O ₁₃ S ₆ Cd ₅	C ₁₉ H ₂₃ N ₉ O ₄ S ₄ Cd
Formula weight	1974.20	1540.66	1502.53	2268.95	682.10
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P21/n	P21/c	C2/c	P-1	C2/c
a / Å	15.025(3)	22.632(5)	24.1903(18)	11.9828(16)	11.559(2)
b / Å	23.826(5)	17.040(3)	16.8497(13)	17.987(2)	25.382(5)
c / Å	21.611(4)	16.935(3)	16.8265(13)	21.914(3)	10.141(2)
α / °	90.0	90.0	90.0	100.022(2)	90.0
β / °	103.46(3)	105.34(3)	115.5900(10)	99.054(2)	114.87(3)
γ / °	90.0	90.0	90.0	108.569(2)	90.0
Volume / Å ³	7524(3)	6298(2)	6185.7(8)	4292.9(10)	2699.2(9)
Z	2	4	4	2	4
D _{cal} (g·cm ⁻³)	1.743	1.625	1.556	1.755	1.679
μ / mm ⁻¹	2.180	1.410	1.428	1.487	1.163
F(000)	3984	3168	2960	2252	1376
Total/ unique data, R _(int)	19037/11233, 0.065	14499 / 8988 0.0401	15821/ 5422, 0.078	30880/ 15028, 0.051	4101 / 2181 0.0199
R ₁	0.0788	0.0775	0.0768	0.0494	0.0419
wR ₂ , [I > 2 σ (I)]	0.2172	0.1864	0.2463	0.1243	0.1169

$$R_1 = \sum \| |F_o| - |F_c| \| / \sum |F_o|, \quad wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

3.2.2.2 六核配合物 [Zn₆(μ_4 -O)₂(L)₄] (III1) 的结构

六核配合物III1 为无色透明晶体, 属于单斜晶系, P_{21/n} 空间群。其选择的键长与键

角列于表 3.2, 结构单元图见图 3.3。

表 3.2 配合物 III1 的键长 (Å) 和键角 (°)

Bond distance			
Zn1-O9	1.960(6)	Zn1-N3	2.242(8)
Zn1-N4	2.044(8)	Zn1-N5	2.220(8)
Zn1-N9	1.998(9)	Zn2-O9	1.951(5)
Zn2-N11	2.051(8)	Zn2-N12	2.245(8)
Zn3-O9	1.959(6)	Zn3-O10	1.976(6)
Zn3-N2	1.952(8)	Zn3-N16	1.978(9)
Zn4-O9	1.974(6)	Zn4-O10	1.969(6)
Zn4-N13	1.970(8)	Zn4-N23	1.976(10)
Zn5-O10	1.961(6)	Zn5-N17	2.281(7)
Zn6-N25	2.035(9)	Zn6-N26	2.221(8)
Angle			
O9-Zn1-N3	100.5(3)	O9-Zn1-N4	140.3(3)
O9-Zn1-N5	97.5(3)	O9-Zn1-N9	106.5(3)
N4-Zn1-N9	113.2(3)	N5-Zn1-N9	99.7(3)
N10-Zn2-N12	150.8(3)	O9-Zn3-N2	114.3(3)
O9-Zn3-O10	93.1(2)	O10-Zn3-N2	109.0(3)
O10-Zn3-N16	113.5(4)	N2-Zn3-N16	113.5(4)
O9-Zn4-O10	92.9(2)	O10-Zn5-N17	98.3(3)
O10-Zn5-N18	143.9(3)	O10-Zn6-N20	104.5(3)
N20-Zn6-N24	90.5(3)	Zn1-O9-Zn4	113.2(3)
Zn2-O9-Zn3	116.9(3)	Zn1-O9-Zn3	114.7(3)
Zn3-O9-Zn4	87.1(2)	Zn2-O9-Zn4	116.2(3)
Zn3-O10-Zn5	116.0(3)	Zn3-O10-Zn4	86.8(2)

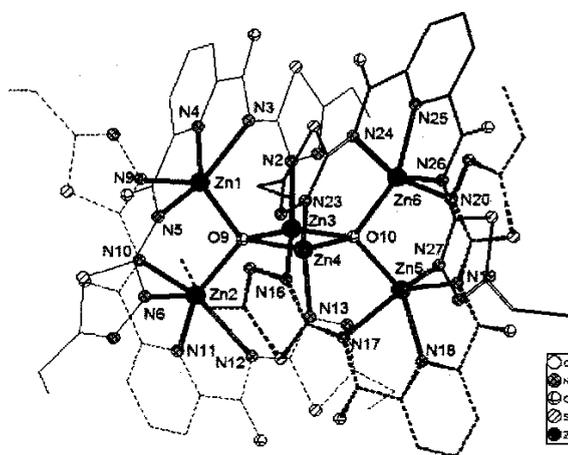


图 3.3 $[Zn_6(\mu_4-O)_2(L)_4]$ (III1) 的结构单元

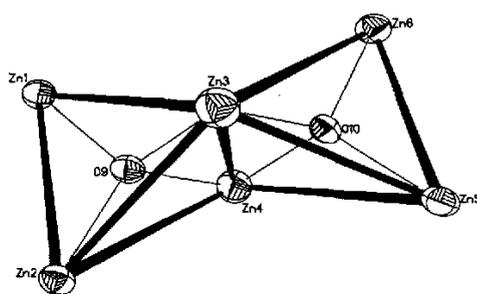


图 3.4 $[Zn_6(\mu_4-O)_2(L)_4]$ (III1) 的六核骨架

配合物 III1 的结构单元中包含着一个 $[Zn_6(\mu_4-O)_2]$ 核, Zn 原子具有两种构型模式, 第一种是 5 配位的变形四方锥, 采用该模式的有 Zn1、Zn2、Zn5、Zn6, 其中每个 Zn

原子由一个 μ_4 -O 原子，三个来自同一配体的吡啶氮和酰胺基氮原子以及来自另一配体的噻二唑环上的氮原子配位，形成一个 $ZnON_4$ 的配位环境。各个 Zn 核所形成的 Zn-O 键的长度基本相同，在 1.951(5) Å – 1.965(5) Å 之间，同时 Zn-N 的键长在 2.010(8) Å – 2.281(7) Å 之间。这与文献报道的其它六核锌配合物键长相似：^[137] 第二种模式是 4 配位的四面体构型，Zn3 和 Zn4 以该模式配位。其中每个锌原子由两个 μ_4 -O 原子及两个分别来自不同配体分子的噻二唑环上的氮原子形成一个 ZnO_2N_2 构型的四面体。配合物 III1 结构单元的核心部分可以认为是由两个共边 (Zn3、Zn4) 的四面体构筑成的六核骨架，每个四面体的中心是一个 μ_4 -O 原子 (O9, O10)。同时其核心部分也看作是由六个 Zn 原子构成的以 Zn3、Zn4 为轴，Zn1、Zn2、Zn5、Zn6 为赤道平面的八面体，如图 3.4 所示。

在 $[Zn_6(\mu_4-O)_2]$ 核的外围缠绕着四个配体分子。配体的配位是以吡啶氮和两个酰胺氮共同配位于同一个中心原子 Zn，由螯合形成的两个五元环以及吡啶环共同构成配体分子主平面，而位于两侧的两个噻二唑环的内侧氮原子分别和位于配体平面上方和下方向的另外两个 Zn 原子进行配位，即 C 配位模式。并由此导致整个配体分子发生扭曲，偏离了平面，例如 L2 (C16-C30) 的扭曲角 C18-N8-N9-Zn1 为 177.8(8)°，Zn4-N13-N14-C28 为 169.2(9)°。两个噻二唑环与吡啶环形成的二面角分别为 $\pm 13.5^\circ$ 。四个配体分子在 III1 中均为脱质子的二价负离子，并以相同的 C 模式进行配位。

3.2.2.3 三核配合物 $[Zn_3(\mu_3-O)_2(H_2L)(L)_2]$ (III2) 的结构

三核配合物 III2 的单晶结构中包含了三个结晶水，属于单斜晶系，C2/c 空间群。其选择的键长与键角列于表 3.3，结构单元图见图 3.5。

表 3.3 配合物 III2 选择的键长 (Å) 和键角 (°)

Bond distance			
Zn(1)-O(4)	1.972(4)	Zn(1)-N(4)	2.085(8)
Zn(1)-N(3)	2.177(7)	Zn(1)-N(5)	2.176(9)
Zn(1)-N(6)#1	2.272(7)	Zn(1)-N(9)	2.338(5)
Zn(2)-O(4)	1.874(7)	Zn(2)-N(10)#1	2.204(5)
Zn(2)-N(11)	2.038(8)	Zn(2)-N(10)	2.204(5)
Zn(2)-N(2)#1	2.458(7)	Zn(2)-N(2)	2.458(7)
Angle			
O(4)-Zn(1)-N(4)	176.2(3)	O(4)-Zn(1)-N(5)	103.9(4)
N(4)-Zn(1)-N(5)	77.9(4)	O(4)-Zn(1)-N(3)	103.5(2)
N(5)-Zn(1)-N(6)#1	93.8(3)	N(3)-Zn(1)-N(6)#1	86.9(3)
O(4)-Zn(1)-N(9)	88.62(19)	N(4)-Zn(1)-N(9)	88.0(2)
N(6)#1-Zn(1)-N(9)	177.4(2)	O(4)-Zn(2)-N(11)	180.000(1)
O(4)-Zn(2)-N(10)#1	104.31(15)	N(11)-Zn(2)-N(10)#1	75.69(15)
N(11)-Zn(2)-N(2)#1	95.44(15)	N(10)-Zn(2)-N(2)#1	85.39(19)
N(10)#1-Zn(2)-N(2)#1	97.3(2)	O(4)-Zn(2)-N(2)	84.56(15)
N(11)-Zn(2)-N(2)	95.44(15)	N(10)#1-Zn(2)-N(2)	85.39(19)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,y,-z+3/2

配合物III2的分子中有一个 C_2 对称轴，Zn2, N11和O4位于二重轴上。三个Zn原子由 μ_3 -O桥联构成等腰三角形骨架，中心氧原子 μ_3 -O4通过 C_2 轴，并与Zn三角形严格共平面（平均偏差为0.000 Å）。结构单元中每个Zn原子都采取八面体配位模式，由一个 μ_3 -O原子和五个分别来自三个配体分子的吡啶氮、酰氨基氮和噻二唑氮原子进行配位。其中结晶学上独立的两个Zn(II)离子的Zn-O(μ_3 -O)键长（Zn1-O4=1.868(6) Å、Zn2-O4=1.974(3) Å）与文献值^[141-143]相近，其键角Zn1-O4-Zn2=121.59°，Zn1-O4-Zn1=116.81°，Zn1-Zn2间距为3.355 Å，Zn2-Zn2A间距为3.364 Å。Zn-N键的键长在2.045(9) Å-2.442(6) Å的范围内，比文献值偏长。^[144-146]尽管三个配体分子如在III1中一样，均以相同的C模式与金属Zn配位，但是与III1中配体的酰胺氢完全脱去不同的是，此化合物中，我们发现配体进行配位后，配体L1的羰基键C6-O1，C6A-O1都有不同程度的增长，其中C6-O1=1.244 Å，C19-O3=1.261 Å（未配位时，配体的羰基键的平均值为1.226 Å）。而另一配体L3(C31-C45)的羰基键长基本与未配位时一致。说明配体在配位过程中有一个配体酰氨基的羰基存在一定程度的烯醇化。在烯醇式中，我们推断羰基键较长的配体未脱去质子，有羟基氢存在。我们发现参考文献中由氧桥联多核Zn簇的氧多为OH⁻或O²⁻，这一点可以从电荷平衡以及Zn-N键的键长也可以得到证实。因此III2可以认为是一个拥有[Zn₃(μ_3 -O)]核的笼状结构，三个环绕在外围的配体分子中一个是中性分子，两个是脱去质子的负二价阴离子。

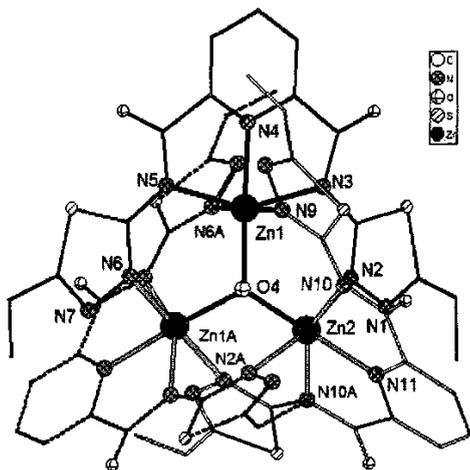


图3.5 配合物III2的结构单元

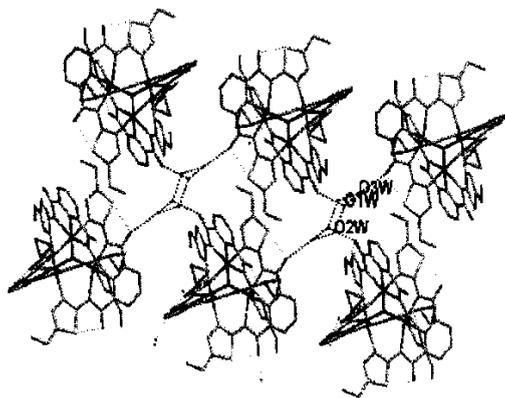


图3.6 配合物III2的堆积图

结构中的水分子相互间存在氢键，水分子通过氢键之间的作用(O5...O6=2.187 Å, O6...O7=2.288 Å, O5...O7=2.513 Å)连接成椅式构象的六员环，六员环通过水分子O5与配体的羟基O3、羰基O2间的氢键，及其水分子O6与配体羰基氧O1间的氢键，把各单元连接成三维网络结构。

三核配合物III3亦属于单斜晶系，为P2₁n空间群。其单晶结构单元的内界与III2相同，只是晶体结构中包裹的是一个DMF分子而非结晶水。因此结构差异仅表现在分子间的相互作用方面，这里不再对其结构进行详述。

3.2.2.4 五核配合物 $[\text{Cd}_5(\mu_3\text{-O})_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{DMF})]$ (III4)的晶体结构

五核配合物III4属于单斜晶系, $P-1$ 空间群。其核心部分可被描述为两个共顶点(Cd2)的镉三角形。结构单元见图3.7, 具体键长和键角见表3.4。

表3.4 配合物III4选择的键长 (Å) 和键角 (°)

Bond distance			
Cd1-O9	2.558(6)	Cd3-O12	2.234(5)
Cd1-O12	2.183(4)	Cd3-N6	2.423(7)
Cd1-N3	2.339(6)	Cd3-N28	2.452(4)
Cd1-N4	2.253(6)	Cd4-O11	2.202(4)
Cd1-N9	2.289(6)	Cd4-N14	2.451(6)
Cd2-O9	2.417(5)	Cd4-N23	2.471(6)
Cd2-O11	2.216(4)	Cd5-O11	2.193(4)
Cd2-O10	2.276(7)	Cd5-N1	2.573(6)
Cd2-O12	2.296(4)	Cd5-N20	2.522(6)
Cd2-N2	2.458(5)	Cd5-N25	2.281(4)
Cd2-N16	2.334(7)	Cd5-N26	2.314(6)
Angle			
O9-Cd1-N9	176.9(2)	O12-Cd1-N3	102.54(18)
O9-Cd1-O12	76.22(17)	O9-Cd1-N3	79.45(18)
O12-Cd1-N3	102.54(18)	O10-Cd2-N16	94.4(3)
N2-Cd2-N16	174.22(15)	O9-Cd2-O10	83.3(2)
O11-Cd2-O9	164.24(11)	O11-Cd2-O12	88.60(11)
N6-Cd3-N28	162.12(2)	O2-Cd3-N11	172.99(12)
N14-Cd4-N23	168.48(19)	O11-Cd4-N18	175.5(2)
N1-Cd5-N20	173.89(18)	O11-Cd5-N25	175.87(11)
Cd1-O12-Cd3	101.37(12)	Cd5-O11-Cd4	106.09(12)
Cd1-O12-Cd2	102.62(11)	Cd5-O11-Cd2	121.12(11)
Cd3-O12-Cd2	147.60(12)	Cd4-O11-Cd2	114.53(12)

配合物III4中有一个由 $[\text{Cd}_5(\mu_3\text{-OH})_2]$ 构成的五核中心骨架, 中心原子 Cd 有四种不同的配位模式。Cd1 是变形的八面体配位模式 CdN_4O_2 , 由三个来自同一个配体分子的吡啶和酰胺氮原子 N3, N4, N5, 和一个桥连 $\mu_3\text{-OH}$ (O12)构成配位八面体的赤道平面, 来自另一配体的噻二唑环上氨基邻位氮原子 N9 和一个甲醇羟基氧原子 O9 占据轴向位置。Cd2 的八面体配位模式为 CdO_4N_2 , 与其它 Cd 原子的配位环境明显不同: 四个氧原子, 即来自 $\mu_3\text{-OH}$ 的氧原子 (O11、O12), 甲氧基的 $\mu\text{-O9}$ 以及 DMF 分子的氧 O10 构成八面体的赤道平面, 两个来自不同分子的噻二唑 N 原子 (N2、N16) 占据了八面体的轴向位置。Cd3、Cd4、Cd5 的配位环境相似, 均为 CdN_5O 八面体配位模式, 都是由来自同一配体的吡啶氮和两个酰胺的氮原子与 $\mu_3\text{-OH}$ 的氧原子形成八面体的赤道平面, 来自另两个配体的噻二唑环的 N 原子分别从上下方向对其进行配位构成八面体的轴。结构单元中, 五个 Cd 原子通过共用的顶点 Cd2 连接形成的两个三角形亚单元, 如图 3.8 所示。由 Cd1、

Cd2 和 Cd3 三个原子组成的三角形的三条边较接近, 分别为 3.420 Å、3.346 Å 和 3.497 Å, 而由 Cd2、Cd4、Cd5 三原子组成的三角形的边长相对较长, 分别为 3.720 Å、3.843 Å 和 3.510 Å, 考虑到 μ_3 -OH 配位作用可认为五核 Cd 与两个桥连 μ_3 -OH (O11、O12)分别构成两个三角锥, 两三角锥底面形成的二面角为 89.0°。O 原子位于三角锥顶部, 所形成的 Cd-O 的键长在 2.187-2.293 Å 范围内, 与文献报道的 μ_3 -OH 桥联形成的 Cd-O 相一致。[147-150]

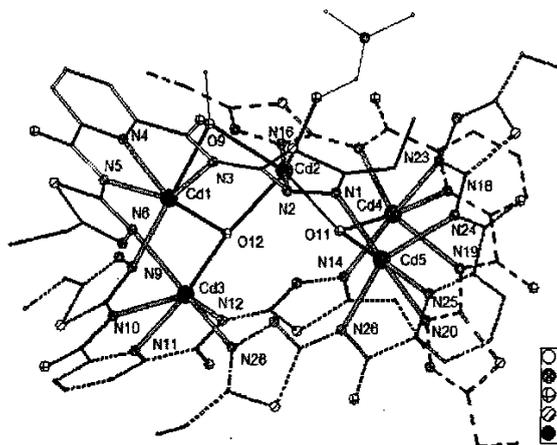


图3.7 配合物III4的分子结构

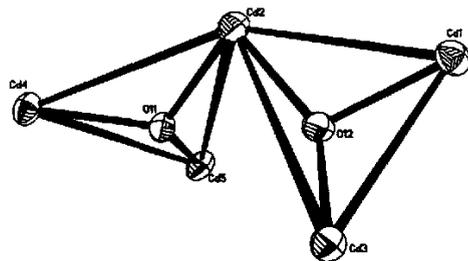


图3.8 配合物III4中的五核骨架

环绕在五核骨架之外的四个配体分子的配位方式存在着明显差异。四个配体中, 三个配体 L_2 (C16-C30), L_3 (C31-C45)和 L_4 (C46-C50) 的噻二唑环都是单齿配位, 故配体是作为五齿配体同时配位于三个金属原子, 而另一个配体 L_1 (C1-C15)的一个噻二唑环是桥联配位的, 因此该配体为六齿配体, 同时配位于 Cd1、Cd2、Cd3、Cd5 四个金属原子, 这在噻二唑形成的配合物中还是比较少见的。同时, 和在配合物III2 中一样, 配体 L_4 的羰基 C50-O7 的键长有所增长(1.262Å), 说明酰胺的羰基烯醇化程度较高, 我们也认为烯醇上存在羟基氢, 因此配体在III4 中也有分子型和脱质子型两种形式。

需要指出的是噻二唑环在进行单齿配位时, 配位的氮原子并非全部以氨基邻位氮配位, 其中 Cd3 轴向配位的是 3 位噻二唑 N 原子, 即靠近乙基的 N 原子 (N6、N28), 而 Cd3、Cd4 则是 4 位的噻二唑 N 原子即靠近酰氨基的氮原子。对比文献同类配体的五核化合物,^[137] 我们把这个归因于乙基空间位阻的影响。这样看来, 配体在III4 中的配位模式就有 C、D 和 E 三种模式。

相邻的两单元之间存在有吡啶环 C51C52C53C54C55N25 与噻二唑环 C57C58N27N28S8 间的 π - π 堆积作用 (两者质心间距为 3.584Å, 二面角为 8.3°), 以及乙基的 C-H 与羰基氧 O8 形成的氢键(C2-H2A...O8=2.993 Å), 二者共同作用形成二聚体, 二聚体间通过分子间作用力堆积成三维结构。

3.2.2.5 聚合物[Cd(μ -SCN) $_2$ (μ -H $_2$ L)·2H $_2$ O] $_n$ (III5) 的晶体结构

III5 为一聚合物, 结构单元见图 3.9, 二维平面结构见图 3.10, 键长和键角见表 3.5。

表 3.5 配合物III5 的选择的键长 (Å) 和键角 (°)

Bond distance			
Cd(1)-N(5)#1	2.273(4)	Cd(1)-N(5)#2	2.273(4)
Cd(1)-N(1)#3	2.492(4)	Cd(1)-N(1)	2.492(4)
Cd(1)-S(2)	2.7234(15)	Cd(1)-S(2)#3	2.7234(15)
Angle			
N(5)#1-Cd(1)-N(5)#2	180.0(2)	N(5)#1-Cd(1)-N(1)#3	91.65(14)
N(5)#2-Cd(1)-N(1)#3	88.35(14)	N(5)#1-Cd(1)-N(1)	88.35(14)
N(5)#2-Cd(1)-N(1)	91.65(14)	N(1)#3-Cd(1)-N(1)	180.0(2)
N(5)#1-Cd(1)-S(2)	92.11(12)	N(5)#2-Cd(1)-S(2)	87.89(12)
N(1)#3-Cd(1)-S(2)	89.21(11)	N(1)-Cd(1)-S(2)	90.79(11)
N(5)#1-Cd(1)-S(2)#3	87.89(12)	N(5)#2-Cd(1)-S(2)#3	92.11(12)
N(1)#3-Cd(1)-S(2)#3	89.79(11)	N(1)-Cd(1)-S(2)#3	89.21(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

与配合物III1-4 不同的是, 配体 L 此时作为双齿桥联配体存在, 即 F 模式。由于由吡啶和酰胺形成的“V 字”底部可产生包夹作用以螯合金属离子, 其配位能力超过噻二唑, 所以这种仅作为两齿桥连配体的配位模式在众多的 V 字型结构配体中是很少见的。[151]

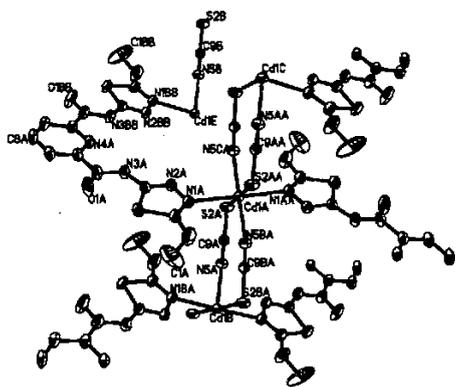


图 3.9 聚合物III5 配位环境

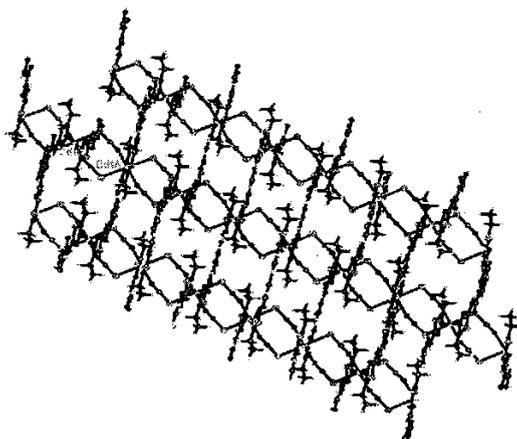


图 3.10 聚合物III5 的 2D 结构

聚合物中金属 Cd 中心为 6 配位, 八面体配位构型, 两个 SCN^- 的两个 S 原子和另外两个 SCN^- 的两个 N 原子参与配位构成八面体的赤道平面, 两个来自不同配体的噻二唑氮原子占据轴向位置。每一对相邻的金属原子通过两个反向的 SCN^- 相连接, 形成具有八员环单元的一维链结构, 链内 $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ 距离为 5.871 Å。这种结构在 Cd(II) 与硫氰根及另一有机配体形成的混合化合物体系中曾经见于报道, 且 $\text{Cd}-\text{N}_{\text{SCN}}$ (2.273(4) Å) 和 $\text{Cd}-\text{S}$ (2.7234(15) Å) 的键长均与文献报道值相近^[152], 有所不同的是, 如图 3.10 所示, 配体 L 利用噻二唑环上的氨基邻位氮把各条长链桥连接成二维平面。聚合物中 $\text{Cd}-\text{N}_{\text{thiazole}}$

的键长为 2.492(4) Å, 与配合物III4 中的 Cd-N_{thiazole} 相近。由于空间位阻作用, 配体上下交替地配位于链间相邻的金属原子。配体配位前后相比较, 配体配位之前, 同一配体中吡啶环与两噻二唑环的二面角分别为 9.1°和 6.6°, 配位后, 吡啶环与噻二唑环间的二面角分别为 7.3°和 14.6°, 因此整个配体分子仍可看为平面分子, 只发生了微小的扭曲, 较 L 作为五齿或六齿配体时产生的扭曲要小的多。

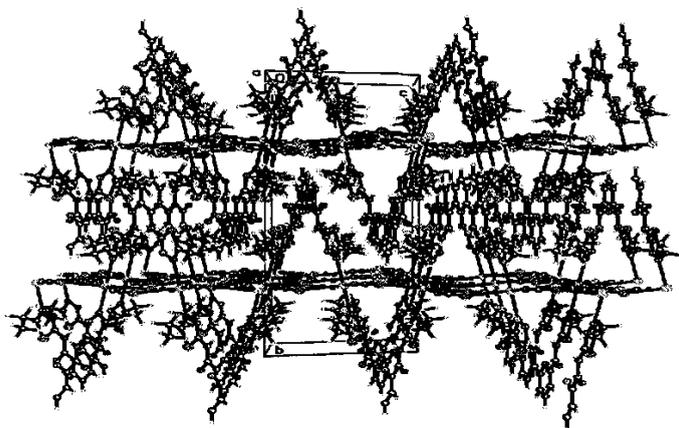


图 3.11 聚合物III5 的三维结构堆积图

另外, 从图 3.11 中看出, 由 SCN⁻经 L 桥连形成的平面因 SCN⁻基团的配位取向导致其并非真正的平面, 而是呈波浪型。不同的二维平面之间通过配体 L 的“V 字”底部进行相互叠加排列, 导致不同层间相邻的配体吡啶环与噻二唑环间的质心间距为 3.665 Å, 二面角为 7.3°, 因此存在有 $\pi-\pi$ 堆积作用, 从而使整个二维结构延伸为三维结构。水分子通过与酰胺基氮原子间形成的氢键被包裹在晶体中。

3.2.3 表征

3.2.3.1 红外光谱

配合物的红外光谱如图 3.12 所示。独立的配体分子的酰胺基 N-H 伸缩振动吸收在 3295cm⁻¹处、其弯曲振动的吸收在 1534cm⁻¹; 吡啶环上的 C-H 伸缩振动在 3163 cm⁻¹、吡啶环面内弯曲和面外弯曲振动分别在 888 和 650 cm⁻¹处; C=O 键的伸缩振动吸收位于 1684cm⁻¹, 噻二唑环特征吸收在 1540、1483 cm⁻¹处。配合物III1 与干燥的配体相比较, 酰胺 N-H 的吸收由于形成配合物而消失, 酰胺基的 C-N 伸缩振动位于 1308cm⁻¹; 配位后吡啶环上的 C-H 伸缩振动红移至 3134cm⁻¹处; 吡啶环面内、外弯曲振动均较大幅度地向高频移动至 696 和 529 cm⁻¹。配合物III2 中的各类吸收与III1 相似, 只是由于烯醇式共振偶合使 C=O 键的键级减小而 C—O 键的键级增加, 造成 C=O 伸缩振动频率 1660 cm⁻¹减弱并部分红移至 1617 cm⁻¹, 这也是烯醇式配位的证据之一。^[153] 配合物III4 中, 同样, 在 1660 cm⁻¹, 1617 cm⁻¹处出现的吸收峰表明配合物中, 配体的酰胺羰基及其部分烯醇化的羰基共同存在, 晶体结构解析也证明了这一点。由于甲醇和 DMF 均参与了配位,

则其红外图谱又复杂许多。

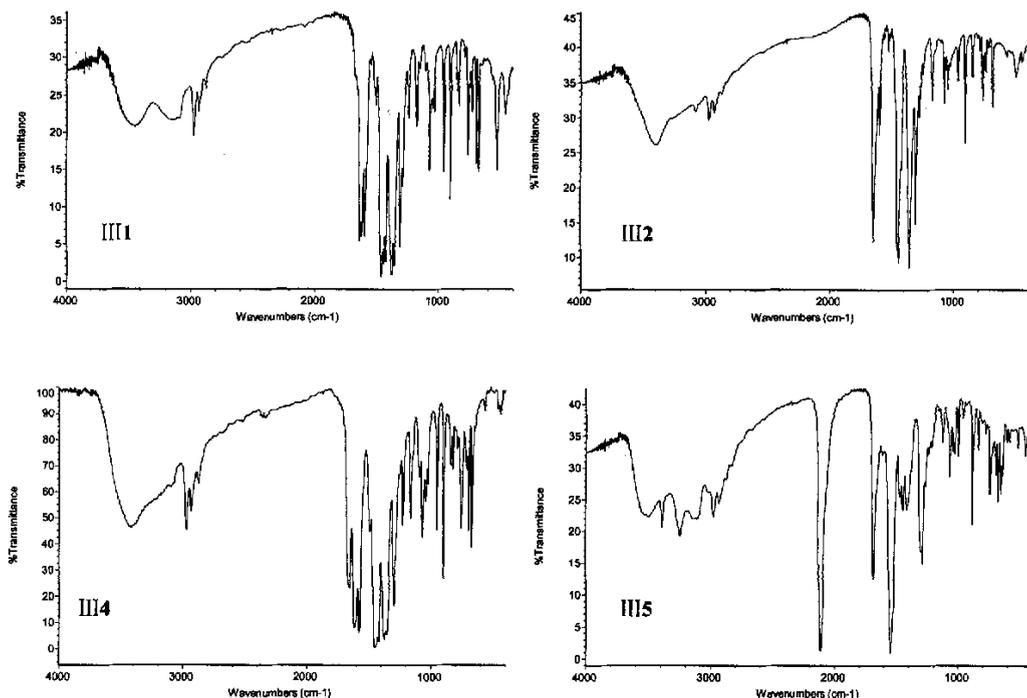


图 3.12 配合物III1-5 的红外光谱

配合物III5中, 2113cm^{-1} 处的强吸归属于配位的 SCN^- 的弯曲振动。位于 1686cm^{-1} 处的吸收波数与配体相同, 为 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动。其吡啶环面内、外弯曲振动分别在 888 和 650cm^{-1} 处, 同时 1370cm^{-1} 左右未出现吸收, 说明配体的酰胺基及吡啶N均未参与配位。

3.2.3.2 荧光性质

配合物III1、III2、III5及配体L的固态荧光光谱在室温下测定, 如图3.13 所示。配体L的光谱在 350nm 波长下激发, 在 444.4nm 处出现一强的发射, 同样III5 的发射光谱也在此处有最大的发射波长, 只是强度较配体弱, 可见III5 的发光同配体一样, 都是配体的电荷转移所致。配合物III1 和III2 在同样的波长下激发, 最大发射波长红移至 512.1nm 及 493.6nm 处, 发出蓝色的荧光, 应属于配体到金属间的电荷转移(LMCT)所致。^[141]

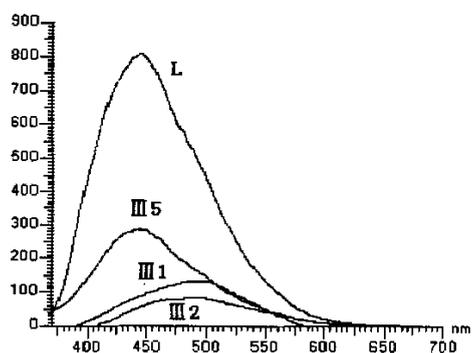


图 3.13 化合物III1、2、5 和配体 L 的发射光谱

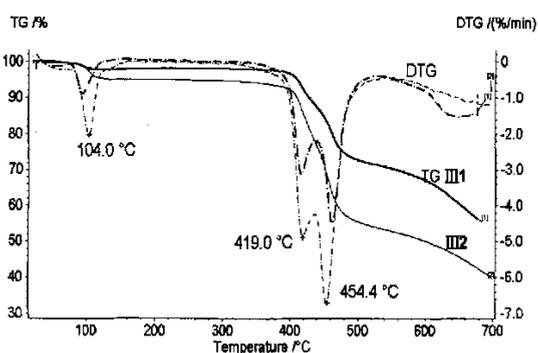


图 3.14 配合物III1和III2 的 TG-DTG 曲线

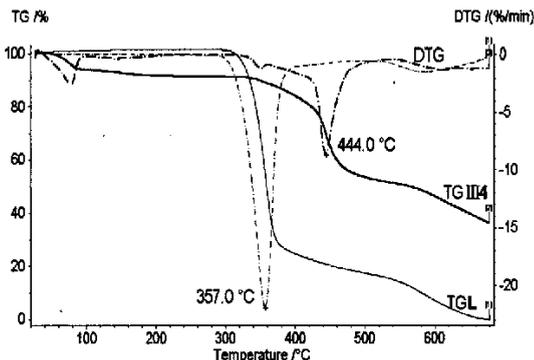


图 3.15 配合物III4 和配体 L 的 TG-DTG 曲线

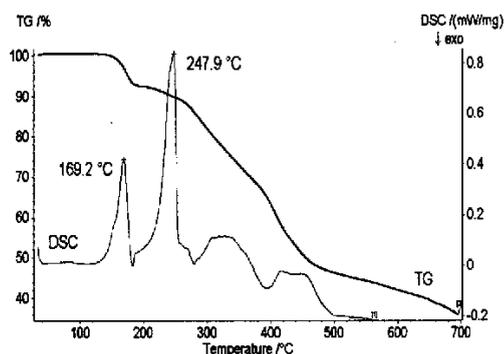


图 3.16 聚合物III5 的 TG 和 DSC 曲线

3.2.3.3 TG 和 DSC 表征

标题配合物的 TG 和 DSC 如图 3.14-3.16 所示, 从图中可以看出配合物中包含溶剂分子的现象十分普遍, 这就导致在 130°C 之前各配合物均有不同程度的质量损失。在 III1 中, 分子中存在有少量的吸附水, 并会在 100°C 之前失去; 配合物 III2 中存在的是结晶水, 失水范围在 94.4—112.8°C 之间, DTG 峰值温度为 104.0°C, 其间 4.5% 的质量损失对应于从一个配合物分子中失去 3 分子的结晶水; III2 中的失水温度较 III1 中高是因为在分子中存在有氢键的作用。配合物 III4 中的水也是结晶水, 其失水温度范围与 III2 基本相同, 在 95.1—115°C 之间。聚合物 III5 中, 晶格水被包夹在配体分子形成的 V 字形结构内, 并且形成的氢键作用较强, 故失水温度更高, 在 158.5—188.0°C 之间。

配合物 III1-2 具有相似的热分解温度, 其 *Onset*(ICTA 标准分解温度) 为 404.9°C。从 DTG 曲线上可以看出它们的分解方式基本相同, 都在 419.0 和 454.4°C 时出现分解速率极大值, 这是由其结构中配体的配位方式相似所致。TG-DTG 曲线同时也显示分解反应的主要阶段在 400—540.0°C, 在此温度区间内 III1 和 III2 分别失重 36% 和 41%, 这主要是由配位键的断裂和芳环(包括吡啶环和噻二唑环)的解体引起。540.0°C 以上的缓慢失重则主要是氮气气氛下有机物产生的积炭缓慢逸出造成的。^[145]

虽然 III4 的 *Onset* 分解温度与配体的分解温度很接近, 但是其失重 5% 时的温度 (ASTM 标准分解温度) 则从配体 L 的分解温度 328.5°C 提高到了 383.4°C。同时 DTG 峰值显示的最大失重速率温度由配体的 357°C 提高到了 444°C。

III5 的热分解较为复杂, 溶剂分子在温度升高到 186.5°C 时才能完全失去。其主要分解过程包括配位键的断裂, 配体分子的分解和桥连配体 SCN⁻ 的部分脱除。总之, 较之于配体, 各个配合物的热分解温度均由于配位化合物的构筑而得以提高, 也就是说, 配体 L (btzpy) 通过配位键的形成, 可以获得更高的稳定性。

3.2.4 配合物 III2、5 的热分解动力学研究

3.2.4.1 配合物 III2 的热分解动力学研究

1. 等转化率法估算反应活化能

图 3.17 所示为配合物 III2 分别采用 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 四个升温速率时的 TG 曲线, 可看出随着升温速率加快, 分解温度向高温方向移动。从 TG、DTG 曲线上分别选取基础数据: 不同升温速率 β 下, 不同的反应转化率 α_i 和与之对应温度 T_i 、失重速率 $(d\alpha/dt)$, 应用下列方程:

Ozawa-Flynn-Wall 方程: [88]

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln g(\alpha) - 5.3305 - 1.052 \cdot \frac{E}{RT} \quad (1)$$

进行多曲线模式处理, 分别以 $\ln \beta$ 、 $\ln (d\alpha/dt)_{\alpha=\alpha_i}$ 对 T^{-1} 作图, 得到一系列直线 (见图 3.18), 从直线的斜率可求出反应活化能 E , 从截距可求出频率因子 A 。

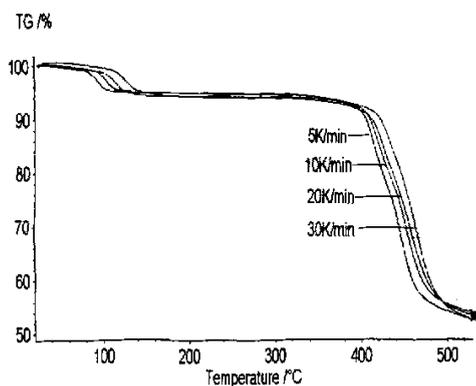


图 3.17 配合物 III2 不同升温速率的 TG 曲线

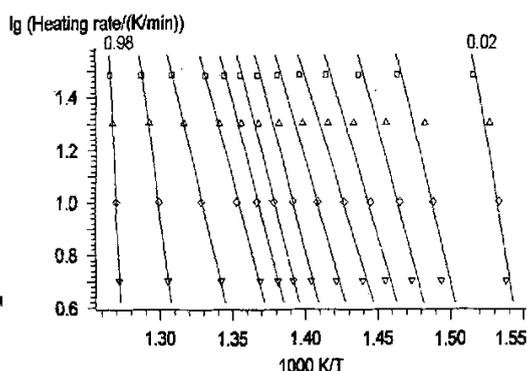


图 3.18 配合物 III2 的 OFW 分析

表 3.6 配合物 III2 主要分解阶段不同转化率时的 E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和 $\lg(A/\text{s}^{-1})$

Partial Mass Loss (α)	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	Partial Mass Loss (α)	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$
0.02	68.36 ± 9.82	6.16	0.60	395.15 ± 26.26	26.34
0.05	88.88 ± 4.87	7.06	0.70	360.75 ± 25.12	23.78
0.10	141.47 ± 39.11	4.89	0.80	325.70 ± 27.32	21.09
0.20	302.95 ± 77.44	20.29	0.90	326.39 ± 23.12	20.63
0.30	307.75 ± 63.67	20.63	0.95	371.10 ± 48.05	23.09
0.40	332.04 ± 53.31	22.16	0.98	353.57 ± 62.53	21.49
0.50	416.89 ± 50.74	28.09			

表 3.6 所示为 III2 根据各条直线的斜率计算出的不同失重率时对应的反应活化能 E 和频率因子 A 。从表中可以看出, 配合物主要分解阶段分解反应活化能不是常数, 其最大值分别出现在转化率为 0.5 和 0.95 处, 表明 III2 的热分解过程为两步反应, [120] 其中的极大值 $E_1=416.89 \pm 50.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\lg(A_1/\text{s}^{-1})=28.09$; $E_2=371.10 \pm 48.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\lg(A_2/\text{s}^{-1})=21.49$ 。此数据可作为初始值用于下面的非线性回归计算。

2. 非线性回归推断反应机理

将已知的 16 种固体反应基本方程代入 3.3.1 的公式 (3) 中, 通过计算寻找出与试验数据点相吻合的模拟曲线, 由此推断反应的适当机理, 并且同时将估算的基本动力学参数进行优化。

首先选择不同的简单反应模型的机理函数 $f(\alpha)$ 。尝试所有的两步反应的不同连接方式, 如连续反应 (d:f)、竞争反应 (d:c)、独立反应 (d:i) 和平行反应 (d:p), [99]按照 3-2.4.1 所得的 $E1$ 和 $\lg A1$ 和 $E2$ 和 $\lg A2$ 设定回归初始值, 经多步非线性回归运算得到拟合曲线, 如图 3.19 所示, 从中可以看出计算曲线与试验点之间有较好的吻合。相关系数达到 0.999456。由非线性回归所得参数列于表 3.7。

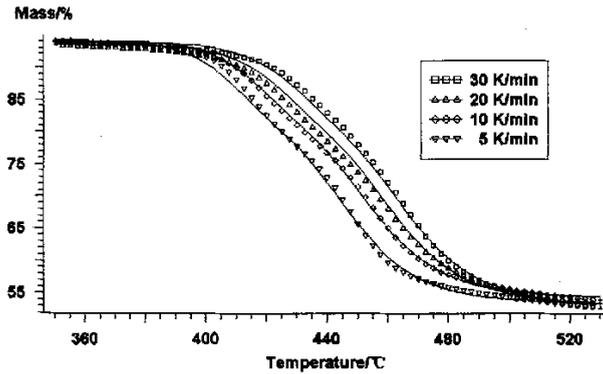


图 3.19 计算曲线与实验曲线的拟合图, $\nabla, \diamond, \triangle, \square$ 实验点, — 计算值

表 3.7 非线性回归结果

Corr. Coeff.	Reg. Par.	Step	Mode	E (kJmol ⁻¹)	$\lg(A/s^{-1})$	Order
0.999456	0.00100	I	F1	345.29049	24.22900	
		II	Fn	396.02971	26.69950	2.34924

总之, 上述动力学分析表明, 配合物 III2 的热分解过程为一个两步连续的反应, 可表示为 $A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{Fn} C$, 其中第一步反应为简单一级反应 (F1), 活化能和频率因子分别为 $E1=345.3 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A1/s^{-1})=24.2$, 第二步反应为 n 级反应模式 (Fn) 其活化能和频率因子分别为 $E2=396.0 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A2/s^{-1})=26.7$, 反应级数 $n=2.35$ 。

3.2.4.2 聚合物 III5 的热分解动力学研究

1. 等转化率法估算反应活化能

配合物 III5 进行动力学分析进行的 TG 测试所采用升温速率分别为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。这里我们拟同时运用积分法和微分法对体系进行处理, 图 3.20 和 3.21 所示分别为根据 OFW 分析公式和 Friedeman 分析公式所作的不同转化率时的 $\ln \beta$ (或 $\ln \alpha$) - $1/T$ 图, 图中的每一条直线对应于一定的转化率, 可以看出不同转化率时两种方法所得直线的疏密程度相一致。表 3.8 所示为 III5 根据各条直线的斜率计算出的不同失重率时对应的反应活化能 E 和频率因子 A 。

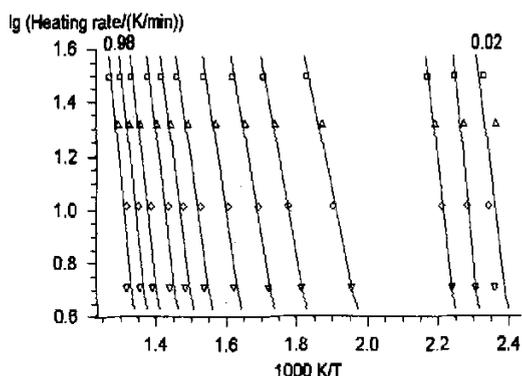


图 3.20 III5 主要分解阶段的 OFW 分析

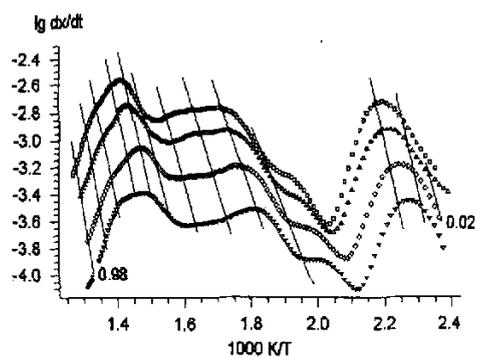


图 3.21 III5 主要分解阶段的 Friedman 分析

表 3.8 不同方法估算 III5 的反应活化能和频率因子

Partial Loss	OFW Analysis		Friedman Analysis	
	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$
Mass				
0.02	196.12 ± 241.84	20.88	169.71 ± 154.55	17.43
0.05	256.30 ± 49.85	27.79	235.66 ± 23.13	22.54
0.10	220.90 ± 19.73	22.95	217.77 ± 20.36	22.04
0.20	114.04 ± 11.80	8.69	121.39 ± 8.03	8.62
0.30	132.86 ± 8.97	9.84	135.29 ± 11.42	9.49
0.40	142.48 ± 15.10	10.22	155.35 ± 21.21	10.66
0.50	160.53 ± 28.89	11.20	166.15 ± 38.94	10.87
0.60	168.31 ± 37.87	11.25	179.53 ± 37.73	11.43
0.70	186.41 ± 42.88	12.33	204.60 ± 50.03	13.15
0.80	201.89 ± 54.11	13.21	214.98 ± 61.23	13.62
0.90	215.29 ± 52.49	13.81	221.62 ± 50.54	13.71
0.98	247.87 ± 88.07	15.52	269.68 ± 113.83	16.44

对 III5 进行的非等温动力学分析表明体系反应活化能的数值是变化的(由表 3.8 可看出), 说明 III5 的热分解过程不是简单的一步反应。两个极大值 E_1 , E_2 分别出现在转化率为 0.05 和 0.98 处, 且在 0.70 处有突变, 由此可得出热分解过程至少是两步反应,^[120] 对应的估算值 $E_1=217.77 \pm 20.36 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_1/\text{s}^{-1})=22.54$ 和 $E_2=269.68 \pm 113.83 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_2/\text{s}^{-1})=16.44$ 。由表 3.8 还可以看出: 用 OFW 和 Friedman 这两种分析方法所得到的 III5 反应体系的活化能和频率因子都比较接近, 只是 OFW 法所得数值略有偏低。由于两种方法分别隶属于积分法和微分法, 所进行的化简过程各不相同, 所得结论相近说明都接近了真实值。这就为下一步推断反应机理奠定了基础。

2. 非线性回归推断反应机理

同样是选择不同的简单反应模型的机理函数 $f(\alpha)$ 。^[98] 尝试所有的两步反应的不同连接方式,^[99] 将 OFW 法所得的 E_1 和 $\lg A_1$ 和 E_2 和 $\lg A_2$ 设定回归初始值, 进行多元非线性回归运算, 需要指出的是, 两步反应的所有连接方式(即 d:f、d:c、d:i 和 d:p) 均不能在保证误差较小的前提下得到合理的模型(相关系数 0.999), 结合等转化率估算

活化能时在 OFW 和 Friedman 法中均出现的且在 $\alpha=0.70$ 处有突变，我们考虑存在三步反应的可能。按照三步反应进行处理，经多元非线性回归运算，相关系数达到了 0.999570。拟合结果如图 3.22 所示，从中可以看出计算曲线与试验点之间有较好的吻合。由非线性回归所得参数列于表 3.9。

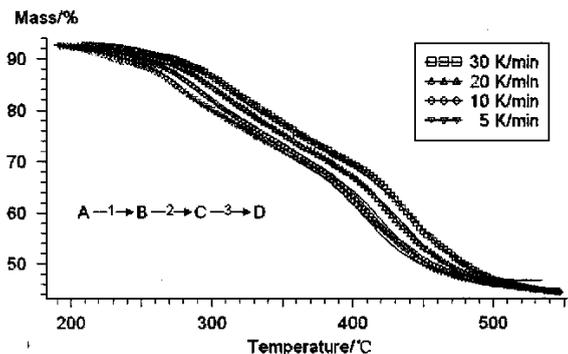


图 3.22 计算曲线与实验曲线的拟合图， ∇ , \diamond , Δ , \square 实验点，— 计算值

表 3.9 非线性回归结果

Corr. Coeff.	Reg. Par.	Step	Mode	E (kJmol^{-1})	$\lg(A/s^{-1})$	FollReact
0.999570	0.00100	I	D2	133.37494	10.07233	
		II	D3	141.15538	8.79718	0.19
		III	F2	182.76513	11.58919	0.30

上述结果显示，聚合物 III5 的热分解主要阶段为一个三步连续的反应，可表示为 $A \xrightarrow{D2} B \xrightarrow{D3} C \xrightarrow{F2} D$ ，其中第一步反应为二维相界面碰撞反应 (D2)， $E_1=133.4 \text{ kJmol}^{-1}$ ， $\lg(A_1/s^{-1})=10.1$ ，第二步反应为三维相界面碰撞反应 (D3) 其 $E_2=141.1 \text{ kJmol}^{-1}$ ， $\lg(A_2/s^{-1})=8.8$ ，跟随在最后的是第三步二级反应 (F2)，其 $E_3=182.8 \text{ kJmol}^{-1}$ ， $\lg(A_3/s^{-1})=11.6$ 。

3.2.5 讨论

在配体制备过程中，配体经过多次重结晶及真空干燥后，所得白色粉末理论上应该达到相当高的纯度，但 ^1H 核磁谱显示其中还有较多杂质，且杂质含量相对稳定。这与一般有机化合物有所不同。配体的热重分析显示有小分子物质在 187°C 才完全脱除，结合所制配体的结构特征，我们考虑将样品加热到 180°C 并恒温 30 分钟以破坏分子间氢键，这样才确保将配体所包夹的溶剂分子彻底除去，并由此得到 2,6-双(N,N'-5-乙基-1,3,4-噻二唑 2-甲酰胺)吡啶纯品和符合结构特征的核磁图谱。

在配合物的制备过程中，当 Zn^{II} 和 Cd^{II} 体系中仅使用单一配体 L 时， Zn^{II} 体系中根本不能得到相应的配合物单晶，而 Cd 配合物晶体的形成需要经过漫长的时间（约 6 个月）。当在相应体系中添加 KSCN 之后，情况发生了显著变化，一周内我们分别得到了六核 Zn^{II} (III1) 和 Cd^{II} 的聚合物 (III5)。虽然在 Zn^{II} 体系中， SCN^- 并未象在 Cd^{II} 中那

样直接参与配合物的构筑，但也是晶体形成所必不可少的。由此我们推断，SCN⁻的加入主要是增大了溶液中的离子强度 I ，从而有利于配合物晶体的形成。

在 d^{10} 金属构筑的配合物中，Zn 采用了四配位和六配位两种模式，六核配合物可以看成是由桥联氧连接而成的两个三核 Zn 配合物。结构上的相似性导致了它们红外光谱，荧光性和热稳定性上的可比性。

配体 L 的配位模式在五核 Cd 配合物(III4)中存在的类型最多，在以配体分子形成的 V 字形结构整合金属离子的基础上，位于 L 两端的噻二唑环上的两个氮原子充分展示了其配位的可能性与多样性，作为五齿和六齿配体即以 C、D 和 E 三种配位模式出现。

3.3 由VIII族金属构筑的多核配合物的合成、晶体结构及性质研究

3.3.1 合成

3.3.1.1 试剂和仪器

试剂，测试仪器及条件同 3.2。

变温磁化率在 Quantum Design MPMS-5 SQUID 磁化仪上测定，温度范围 5.0~300K，场强为 500G。

3.3.1.2 配合物[C₀₃(μ_3 -O)(H₂L)(L)₂] \cdot 2DMF(III6)的合成

称取 0.0389g (0.1mmol) 的配体 L 溶于 5mL 的 DMF 溶剂之中，另外称取 0.0249g (0.1mmol) Co(Ac)₂·4H₂O 和 0.0045g (0.05mmol) 乙二酸分别溶于 5mL 甲醇中。将配体溶液和乙二酸溶液逐滴加入 Co(Ac)₂·4H₂O 溶液中，搅拌均匀后密封于 20ml 的水热反应釜中。放入烘箱，升温至 120℃并恒温 72h，然后自然冷却至室温。得到细小的黑红色晶体。过滤，收集所得晶体，并用甲醇洗涤。产率 46%。Found: C, 40.77; H, 3.51, N, 21.43%。Anal. Calcd for III6 (C₅₁H₅₃C₀₃N₂₃O₉S₆): C, 40.76; H, 3.53; N, 21.45%。IR(cm⁻¹): 3441m, 3278w, 2971m, 1600s, 1583s, 1450s, 1422s, 1374s, 1303m, 1076m, 901m。

3.3.1.3 配合物[Ni₃(μ_3 -O)(H₂L)(L)₂] \cdot 2DMF(III7)的合成

在 20ml 的水热反应釜中加入事先制备的 NiC₂O₄ 0.0292g (0.2mmol)、配体 L 0.0778g (0.2mmol)和甲醇与 DMF 的混合溶剂 18mL(V_{甲醇}:V_{DMF} = 2:1)，振荡后密封，放入 120℃的烘箱中恒温 72h，然后在 6h 内降至室温，得到绿色片状单晶，过滤，洗涤(产率: 45%)。Found: C, 40.79; H, 3.41, N, 21.47%。Anal. Calcd for III7 (C₅₁H₅₁N₂₃Ni₃O₉ S₆): C, 40.84; H, 3.40; N, 21.49%。IR(cm⁻¹): 3440m, 3079w, 2970m, 1601s, 1582s, 1452s, 1423s, 1374s, 1303m, 1076m, 900m。

3.3.1.4 配合物[Ni₂(μ -H₂O)(CH₃OH)(DMF)(L)₂] \cdot H₂O \cdot CH₃OH(III8)的合成

称取 0.0389g(0.1mmol)的配体 L 并溶于 5ml 的 DMF。称取 0.0525 g (0.2mmol) 的

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0194g (0.2mmol) 的 KSCN , 分别溶于 5ml 的 CH_3OH 中。充分溶解后把 KSCN 的甲醇溶液和配体的 DMF 溶液逐滴加入 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液中, 不断搅拌并回流半小时。过滤, 收集滤液并使其常温蒸发。两周后, 长出暗绿色晶体。取出晶体, 用无水 CH_3OH 洗涤, 并干燥。(产率: 43.5%)。Found: C, 40.01; H, 4.21, N, 19.87%。Anal. Calcd for III8 ($\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{N}_{15}\text{Ni}_2\text{O}_9\text{S}_4$): C, 39.42; H, 4.22; N, 19.35%。IR(cm^{-1}): 3415m, 2971m, 2933m, 1670m, 1650s, 1615s, 1592m, 1456s, 1371s, 1307m, 1104m, 903m。

3.3.1.5 配合物 $[\text{Ni}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (III9)的合成

称取 0.0389g (0.1mmol) 的配体 L 溶于 5ml 的无水乙醇中, 再分别称取 0.0263g (0.1mmol) 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0097g (0.1mmol) 的 KSCN , 分别溶于 5ml 的 CH_3OH 中。待充分溶解后, 将 KSCN 的甲醇溶液和配体的乙醇溶液逐滴加入 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液中, 不断搅拌回流半小时。过滤, 收集滤液并使其常温蒸发。一周后, 长出暗绿色块状晶体。取出晶体, 用无水 CH_3OH 洗涤, 并干燥。(产率: 48%)。Found: C, 39.63; H, 3.91, N, 19.47%。Anal. Calcd for III9 ($\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_{14}\text{Ni}_2\text{O}_8\text{S}_4$): C, 39.52; H, 3.89; N, 19.56%。IR(cm^{-1}): 3415m, 2973m, 2934m, 1604s, 1535w, 1460s, 1380s, 1355m, 1307m, 1074w, 906m。

3.3.2 晶体结构

3.3.2.1 X-ray 晶体学衍射数据的测定

配合物 III6-9 的晶体的 X-ray 衍射, 在 Rigaku-Raxis-IV X-ray 单晶衍射仪上进行, 采用经石墨单色仪单色化的 $\text{Mo K } \alpha$ 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 进行 X 衍射测定。衍射数据在 293(2)K 下收集, 收集范围配合物 III6 为 $2.39 \leq \theta \leq 27.50$, $-30 \leq h \leq 31$, $-11 \leq k \leq 21$, $-22 \leq l \leq 18$; III7 为 $2.40 \leq \theta \leq 27.5$, $-32 \leq h \leq 32$, $-21 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 14$; III8 为 $1.44 \leq \theta \leq 25.00$, $0 \leq h \leq 13$, $-25 \leq k \leq 25$, $-23 \leq l \leq 22$; III9 为 $1.10 \leq \theta \leq 25.00$, $-10 \leq h \leq 10$, $-15 \leq k \leq 0$, $-23 \leq l \leq 21$; 晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到并进行修正。在整个数据收集过程中不存在明显衰减。结构均使用 *SHELXS-97*^[115] 程序通过直接法解得, 并由傅立叶技术扩展, 按各向异性进行修正, 最后采用全矩阵最小二乘法使用 *SHELXL-97* 程序进行修正。用直接法得到全部非氢原子坐标, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到, 由全矩阵最小二乘法优化, 所有非氢原子(无序原子除外)经过各向异性修正。晶体测定的详细参数列于表 3.10 中, 重要键长及键角列于表 3.11-3.12 中。

3.3.2.2 三核配合物 $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{L})(\text{L})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (III6) 的结构

配合物 III6 的结构单元见图 3.23, 选择的键长和键角见表 3.11。与配合物 III2 相似, III6 是以 $\mu_3\text{-O}$ 桥连的三核金属配合物, 有所不同的是在结构单元中所包含的是溶剂 DMF 分子。此结构中三个 Co 原子中的两个在结晶学上等同, 分子存在一个 C_2 轴, 它通过 $\text{Co}1$, $\mu_3\text{-O}$ 占据的三角形中心, 故由金属原子组成的三角形为等腰三角形, $\text{Co} \cdots \text{Co}$ 间距离分别为 3.297 \AA , 3.256 \AA 和 3.256 \AA 。Co-O 的键长为 1.969 \AA , 与文献报道的 $\mu_3\text{-OH}$ 桥

联的 M-O 的键长相比偏短。 [130,131]

表 3.10 配合物 III6-9 的晶体结构参数

	III6	III7	III8	III9
Chemical formula	C ₅₁ H ₅₃ Co ₃ N ₂₃ O ₉ S ₆	C ₅₁ H ₅₁ N ₂₃ Ni ₃ O ₉ S ₆	C ₃₅ H ₄₅ N ₁₅ Ni ₂ O ₉ S ₄	C ₃₃ H ₃₉ N ₁₄ Ni ₂ O ₈ S ₄
Formula weight	1501.31	1498.64	1065.52	1001.95
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	C2/c	C2/c	P2(1)/n	P-1
a/ Å	25.317(4)	25.264(2)	11.754(2)	9.2467(18)
b/ Å	16.427(2)	16.3600(14)	21.612(4)	13.378(3)
c/ Å	17.309(5)	17.248(3)	19.573(4)	19.387(4)
α/°	90	90	90	73.59(3)
β/°	121.633(2)	121.8400(10)	106.20(3)	83.77(3)
γ/°	90	90	90	71.52(3)
V/ Å ³	6129(2)	6056.4(13)	4774.9(17)	90
Dc/g cm ⁻³	1.627	1.644	1.482	6160.6(7)
Z	4	4	4	1.525
μ/mm ⁻¹	2	1.026	1.029	1.118
F ²	0.281	1.020	1.072	1.027
Reflections	14831 / 7032	18208 / 6951	12082 / 7298	6183 / 6183
collected/unique	(Rint=0.0823)	(Rint=0.0379)	(Rint=0.0663)	(Rint=0.0000)
R1,wR2[I>2σ(I)]	0.0654, 0.1424	0.0483, 0.1116	0.0790, 0.1531	0.0361, 0.0882

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$$

表 3.11 配合物 III6 的键长(Å)和键角(°)

Bonds length			
Co(1)-O(4)	1.897(3)	O(2)-C(9)	1.236(8)
Co(1)-N(9)#1	2.219(6)	N(1)-C(1)	1.269(8)
Co(2)-O(4)	1.869(6)	N(1)-N(2)	1.321(8)
Co(2)-N(10)#1	2.113(5)	N(11)-C(19)#1	1.335(7)
S(1)-C(1)	1.744(7)	C(1)-C(12)	1.508(9)
O(1)-C(3)	1.229(7)	C(5)-C(6)	1.390(10)
Angle			
O(4)-Co(1)-N(4)	179.73(19)	N(1)-N(2)-Co(2)	113.9(4)
N(4)-Co(1)-N(3)	75.7(2)	C(4)-N(4)-C(8)	120.9(6)
O(4)-Co(2)-N(10)#1	103.85(15)	N(1)-C(1)-C(12)	122.6(7)
N(11)-Co(2)-N(10)#1	76.15(15)	O(3)-C(18)-N(10)	128.1(7)
Co(2)-O(4)-Co(1)#1	119.67(15)	O(3)-C(18)-C(19)	120.6(7)
Co(1)-O(4)-Co(1)#1	120.7(3)	N(2)#1-Co(2)-N(2)	176.5(3)
C(1)-S(1)-C(2)	87.2(3)	N(10)#1-Co(2)-N(2)#1	88.07(19)
Co(2)-O(4)-Co(1)	119.67(15)	C(2)-N(2)-Co(2)	131.8(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x, y, -z+3/2

Co 原子的配位环境与三核的 Zn 配合物相同，一个配体 L 是以其酰胺氮和吡啶氮共同配位于一个中心原子，构成两个相连的平面螯合环，而两个噻二唑环的氨基邻位氮分别配位于另外两个 Co 原子，配体以 C 模式进行配位。配位后，L 分子发生一定程度的扭曲。三个配体分子中有两个羰基键长 C9—O1 增长为 1.236 Å（其余为 1.214 和 1.229 Å），说明此化合物中，也存在酰胺部分烯醇化。此种结构特征也符合电荷平衡。

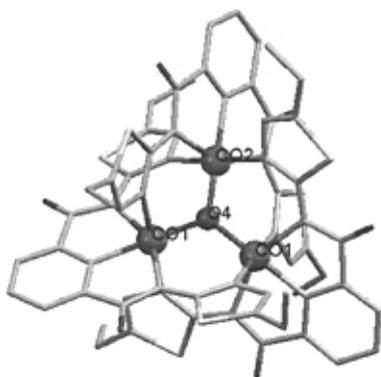


图 3.23 配合物III6 的结构单元图

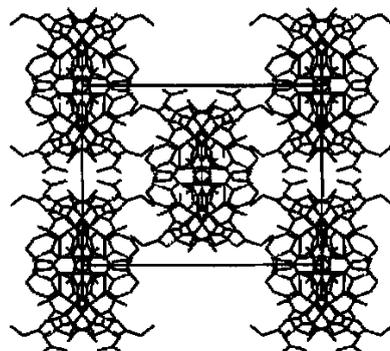


图 3.24 配合物III6 的(001)晶面堆积图

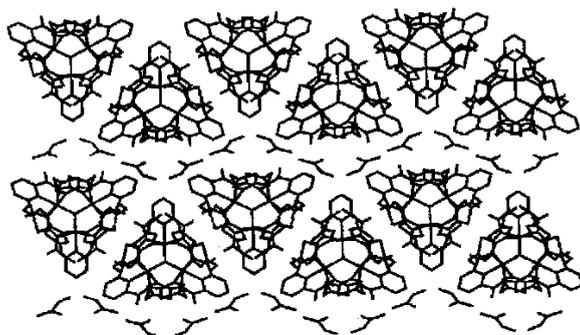


图 3.25 配合物III6 的 (110) 晶面堆积图

晶体在 (001) 晶面的结构堆积图如图 3.24 所示，其结构显示出单斜晶系的特征，分子沿 c 轴排列形成纵行，各个纵行按砖墙型排列堆积。将堆积图中的纵行展开，单分子的分布在 110 晶面上呈规则的交错型排列，DMF 分子则规则地排列在由 III6 分子所形成的层间（如图 3.25）。值得注意的是，由于三核 Co 单元为四面体构型，分子有一定的立体形状，因此图 3.25 所显示的呈波浪型分布的 DMF 并不在同一平面上，并分属于两层间尾尾相连三核 Co 单元，分子间也没有明显的氢键存在。Co-N_{amine}、Co-N_{thiazole} 键长比配合物 III2 的相应键长要长，但 Co-N_{py} 与配合物 III2 相应的 Zn-N_{py} 键长相近。层与层之间亦无明显作用力。

3.3.2.3 三核配合物 $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{L})(\text{L})_2]\cdot 2\text{DMF}$ (III7) 的结构

配合物 III7 所属的晶系和空间群与 III6 相同，其晶胞参数和晶体结构等也与 III6 相近，

键长与键角列于表 3.12。结构单元见图 2.26。

表 3.12 配合物III7 的键长(Å)和键角(°)

Bond distance			
Ni(1)-O(2)	1.9679(6)	Ni(1)-N(4)#1	1.969(4)
Ni(1)-N(3)#2	2.123(3)	Ni(1)-N(3)#1	2.123(3)
Ni(1)-N(2)#3	2.196(3)	Ni(1)-N(2)	2.196(3)
Angle			
O(2)-Ni(1)-N(4)#1	180.0	O(2)-Ni(1)-N(3)#2	101.30(8)
N(4)#1-Ni(1)-N(3)#2	78.70(8)	O(2)-Ni(1)-N(3)#1	101.30(8)
N(4)#1-Ni(1)-N(3)#1	78.71(8)	N(3)#2-Ni(1)-N(3)#1	157.40(17)
O(2)-Ni(1)-N(2)#3	90.12(8)	N(4)#1-Ni(1)-N(2)#3	89.88(8)
N(3)#2-Ni(1)-N(2)#3	90.04(12)	N(3)#1-Ni(1)-N(2)#3	89.92(12)
O(2)-Ni(1)-N(2)	90.12(8)	N(4)#1-Ni(1)-N(2)	89.88(8)
N(3)#2-Ni(1)-N(2)	89.93(12)	N(3)#1-Ni(1)-N(2)	90.02(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+y+1,-x+1,z ; #2 y+1/3,x-1/3,-z+1/6 ; #3x-y+1/3,-y+2/3,-z+1/6;

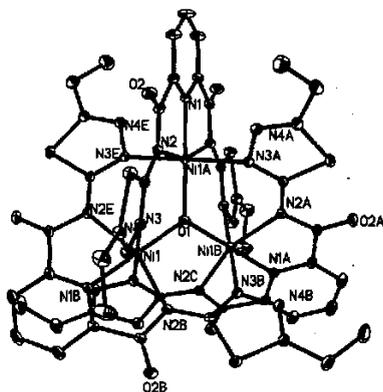


图 3.26 配合物III7 的结构单元图

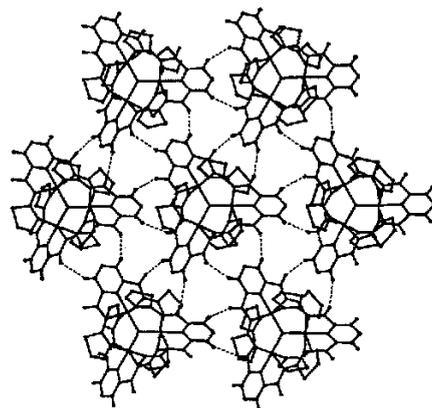


图 3.27 III7 由氢键连接成的二维结构

三个金属离子 Ni 构成的三角形更加接近于等边三角形。其三边长即 Ni...Ni 距离分别为 3.388 Å, 3.387 Å 和 3.387 Å。使得分子中存在的 C2 轴几乎演变为 C3 对称轴。分子中两个较长的羰基键为 1.231 Å, 说明该配合物中, 也存在酰胺键的部分烯醇化, 只是较 III6 中略有减小 (1.236 Å)。Ni 原子与 μ_3 -O 间的键长 Ni-O 为 1.966, 1.966 和 1.936 Å, 较 III6 中的相应键长有所增长。与文献报道的由 μ_3 -OH 桥联的 Ni-O 键长相比偏短。^[133,137] 配体此时仍以 C 模式进行配位。其结构单元和空间堆积情况与 III6 完全相同, 这里不再赘述。各单元之间通过羰基与吡啶环上的氢形成的氢键(C2-H2...O2=3.375 Å)沿 (110) 晶面连接成二维层状结构 (见图 3.27)。层与层之间无明显作用力, DMF 与三核中心间无氢键作用, 只是被包裹在层间。

3.3.2.4 两核配合物 $[\text{Ni}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{DMF})(\text{L})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (III8) 的结构

配合物III8是以水桥连的两核金属配合物,属于单斜晶系, $P2_1n$ 空间群。其主要键长键角列于表 3.13 其结构单元图见图 3.28。在 $[\text{Ni}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{DMF})(\text{L})_2]$ 单元中,两个 Ni 原子均为六配位的八面体构型,水分子桥联了两个 Ni 原子,配体 L 也同时配位于两个 Ni 原子,但与前面所述不同的是配体在此间为四齿配体,即 **B** 配位模式(两个噻二唑环仅有一个 N 原子参与配位)。相邻单元通过配位的甲醇分子的羟基氧(O7)与酰胺基(O4)通过氢键相连形成二聚体单元,氢键键长为 3.204Å 和 3.235Å (见图 3.29)。对于 Ni1,桥连水分子的氧(O6)与吡啶氮原子(N3)及两个酰胺基的氮原子(N4、N5)构筑了八面体的赤道平面,占据轴向位置的是另一配体的噻二唑氮(N9)和来自的 DMF 酰胺基氧原子(O5) ($\text{O5-Ni-N9}=172.7(2)^\circ$),而对于 Ni2 来说,噻二唑环上的氮原子(N6)与甲醇的羟基氧(O7)则位于轴向位置($\text{N(6)-Ni(2)-O(7)}=176.3(2)^\circ$)。两个金属中心间 Ni1—Ni2 间

表 3.13 III8 的主要键长(Å)和键角($^\circ$)

Bond distance			
Ni(1)-N(4)	1.976(5)	Ni(1)-O(6)	2.051(5)
Ni(1)-N(5)	2.096(5)	Ni(1)-N(3)	2.096(5)
Ni(1)-O(5)	2.123(5)	Ni(1)-N(9)	2.151(6)
Ni(2)-N(11)	1.995(5)	Ni(2)-O(6)	2.061(5)
Ni(2)-N(10)	2.080(6)	Ni(2)-N(12)	2.109(5)
Ni(2)-N(6)	2.126(5)	Ni(2)-O(7)	2.151(5)
Angle			
Ni(1)-O(6)-Ni(2)	110.6(3)	N(4)-Ni(1)-N(5)	79.0(2)
O(6)-Ni(1)-N(5)	104.3(2)	N(4)-Ni(1)-N(3)	79.0(2)
O(6)-Ni(1)-N(3)	97.6(2)	N(5)-Ni(1)-N(3)	158.0(2)
N(4)-Ni(1)-O(5)	94.1(2)	O(6)-Ni(1)-O(5)	81.2(2)
N(4)-Ni(1)-N(9)	92.7(2)	O(6)-Ni(1)-N(9)	91.9(2)
N(11)-Ni(2)-N(10)	79.2(2)	O(6)-Ni(2)-N(10)	103.5(2)
N(11)-Ni(2)-N(12)	77.8(2)	O(6)-Ni(2)-N(12)	99.1(2)
N(10)-Ni(2)-N(12)	157.0(2)	N(11)-Ni(2)-N(6)	94.3(2)

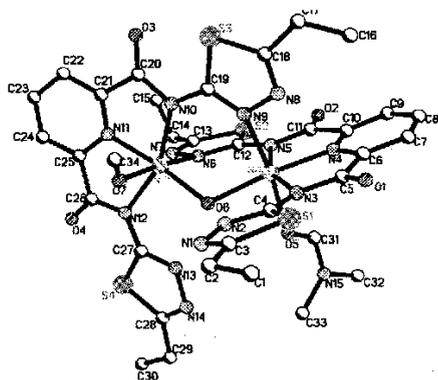


图 3.28 配合物III8 的结构单元图

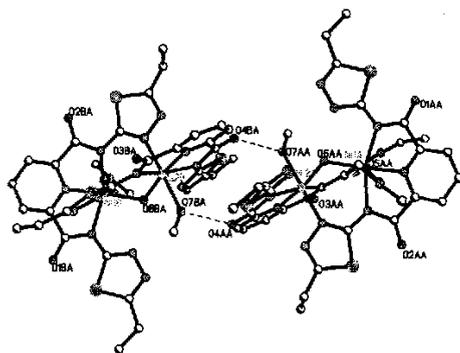


图 3.29 配合物III8 的二聚体单元图

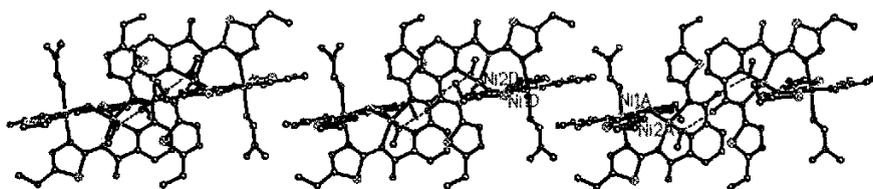


图 3.30 配合物III8 二聚体由 π - π 堆积构筑的一维链结构

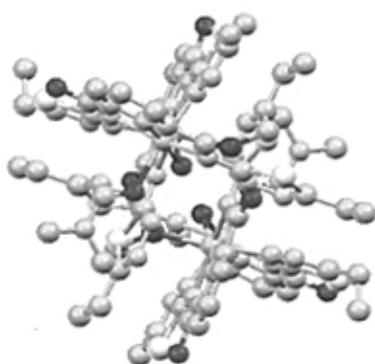


图 3.31 III8 链在(110)晶面上的截面

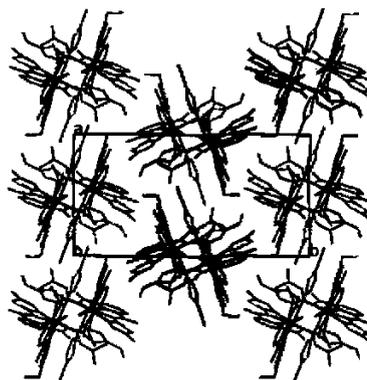


图 3.32 配合物III8 堆积图

距离为 3.390 Å, Ni1-O-Ni2 的键角为 110.06°。Ni-N_(amide)键长在 2.096(5)~2.109(5) Å 范围内, Ni-N_(thiazole)距离相对较长,为 2.151(6)和 2.126(5) Å)。相邻的二聚体单元间相互邻近的配体 L 平面形成的二面角为 9.2°, 质心间距离为 3.4593Å, 因此存在有 π - π 堆积作用。通过 π - π 堆积作用二聚体单元沿 *c* 轴形成一维长链(见图 3.30)。此链在 (001) 晶面的截面图如图 3.31 所示, 如同一个倾斜的“#”字。氢键存在于分子内的羰基氧和噻二唑的 S 之间 (O7-H7E...O4=2.716 Å、O7-H7E...S4=3.581Å), 位于外界的水分子和甲醇分子并未参与形成氢键, 仅仅是简单分布在晶格中。另外噻二唑环 C3C4N1N2S1 和吡啶环 C21C22C23C24C25N11 的二面角为 14.1°, 所以二者之间无 π - π 堆积作用。这样以来, 如图 3.32 所示, 晶体的空间结构主要是靠各一维链以不同取向构成的最密堆积构筑而成, 分子间范德华力广泛存在于结构之中。

3.3.2.5 两核配合物 $[\text{Ni}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{L})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (III9) 的结构

配合物III9 同样是以水桥连的两核金属 Ni 配合物, 但它属于三斜晶系, P-1 空间群。其主要键长键角列于表 3.14, 其结构单元见图 3.33, 其中溶剂水和甲醇未给出。

在 $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{L})_2]$ 单元中, 两个 Ni 原子的配位环境与III8 相似, 均为六配位的八面体构型, 同时配体 L 同样采用的是四齿配位模式, 即 B 模式。不同的是对于 Ni1 和 Ni2 配位环境相同, Ni1 占据轴向位置的分别是配体的噻二唑氮(N14)和来自甲醇

表 3.14 配合物III9 的主要键长(Å)和键角(°)

Bonds length (Å)			
Ni(1)-N(4)	1.970(9)	Ni(2)-N(11)	1.990(11)
Ni(1)-O(7)	2.051(8)	Ni(2)-O(7)	2.029(8)
Ni(1)-N(3)	2.096(9)	Ni(2)-N(10)	2.099(11)
Ni(1)-N(5)	2.118(9)	Ni(2)-N(2)	2.100(9)
Ni(1)-N(14)	2.154(9)	Ni(2)-N(13)	2.105(10)
Ni(1)-O(5)	2.167(8)	Ni(2)-O(7)	2.151(5)
Bonds Angle (°)			
N(4)-Ni(1)-N(3)	78.6(4)	N(3)-Ni(1)-N(14)	91.3(4)
O(7)-Ni(1)-N(3)	103.2(3)	N(5)-Ni(1)-N(14)	89.0(3)
N(4)-Ni(1)-N(5)	78.4(4)	N(4)-Ni(1)-O(5)	89.3(3)
O(7)-Ni(1)-N(5)	99.7(3)	O(7)-Ni(1)-O(5)	85.3(3)
N(3)-Ni(1)-N(5)	157.0(4)	N(3)-Ni(1)-O(5)	91.6(3)
N(4)-Ni(1)-N(14)	93.5(3)	N(5)-Ni(1)-O(5)	89.2(3)
O(7)-Ni(1)-N(14)	91.8(3)		

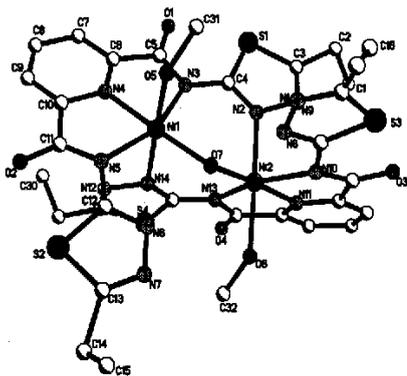


图 3.33 配合物III9 的结构单元

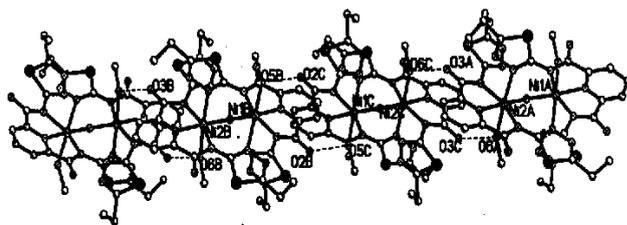


图 3.34 配合物III9 由氢键构筑的一维链结构

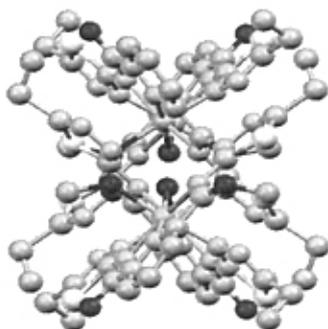


图 3.35 III9 链在(110)晶面上的截面

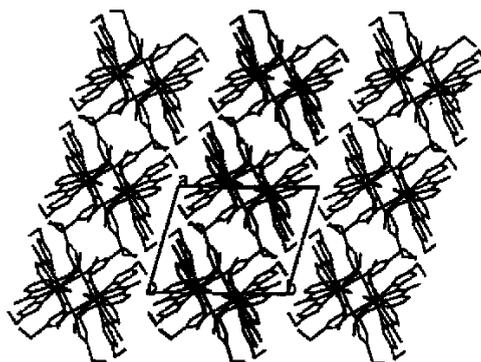


图 3.36 配合物III9 的空间堆积图

分子的氧原子(O5) ($O5-Ni-N14=176.32(2)^\circ$); Ni2 为噻二唑氮原子 (N2) 与甲醇的羟基氧 (O6) ($N(2)-Ni(2)-O(6)=176.42(2)^\circ$)。使得分子的对称性有所提高。两个金属中心间 Ni1-Ni2 间距离为 3.383 Å, Ni1-O-Ni2 的键角为 111.98° 。

相邻的分子间通过酰胺基与醇羟基间的氢键构筑成一维长链,如图 3.34 所示。例如,一个分子的醇羟基 O3C 与相邻 O6A 的形成一对氢键,同时又通过其酰胺基氧原子 O2C 与另一分子的醇羟基 O5B 形成一对氢键, $O6-H6A \cdots O3=2.683 \text{ \AA}$, $O5-H5A \cdots O2=2.677 \text{ \AA}$ 。该链结构沿 *b* 轴呈现出交错排列状(见图 3.34),而链结构的截面在 (110) 晶面上为一旋转了 45° 的空心“十”字(见图 3.35)。这样的结构导致其空间堆积采用与 III8 不相同的排列方式,即如图 3.36 所示在 (110) 晶面上以倾斜的四方格子形规则堆积。溶剂分子同样也没有参与形成氢键,只是被包含于晶格中。

3.3.3 表征

3.3.3.1 红外光谱

配合物 III6-9 的红外光谱如图 3.37 所示。III6 中,酰胺基 N-H 伸缩振动吸收在 3278cm^{-1} 处、其弯曲振动的吸收在 1583cm^{-1} 但强度减弱较多。由于烯醇式共振偶合使 C=O 键的键级减小而 C-O 键的键级增加,造成 C=O 伸缩振动频率减弱并部分红移至 1600cm^{-1} ,酰胺基中 C-N 键产生的振动吸收位于 1374cm^{-1} 处;图 3.37 中可以看出配合物 III7 和 III6 的红外吸收十分相似,只是 III7 中 C=O 伸缩振动吸收峰在 1617cm^{-1} 处。

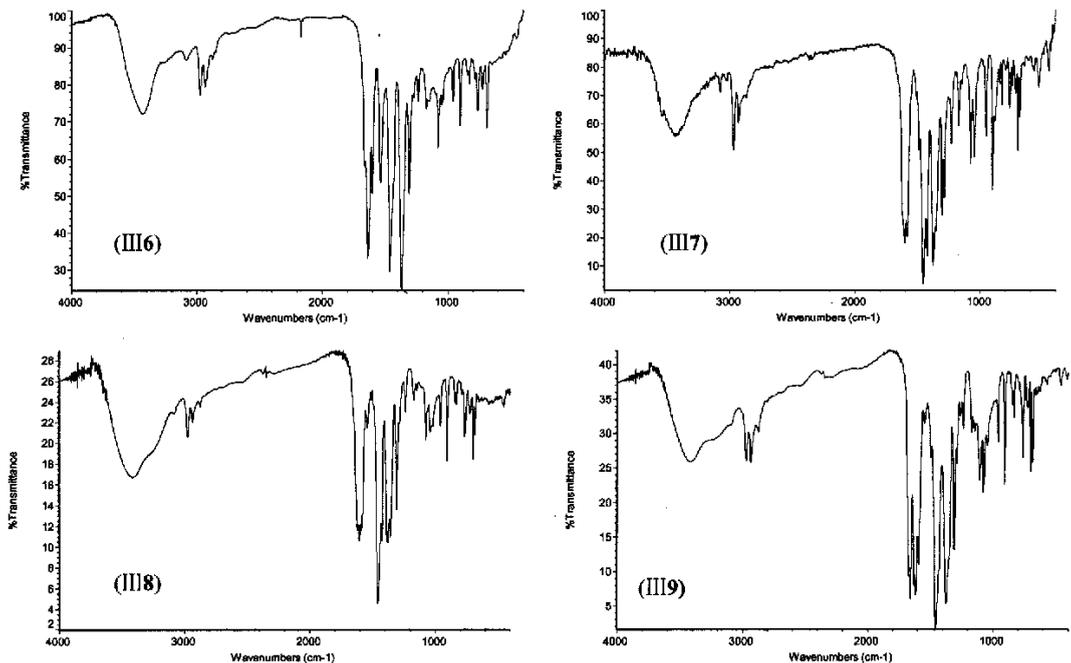


图 3.37 配合物 III6-9 的红外光谱

配合物 III8, $\nu(O-H)$ 分别在 3448 cm^{-1} 、 3431cm^{-1} 处, 1670cm^{-1} 处的吸收为 DMF 分子的

C=O振动峰, 配体的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 在 1615cm^{-1} ; 配合物III9中, 配体的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 在 1634cm^{-1} 处。III8和III9分别在 1533cm^{-1} 、 1540cm^{-1} 处出现噻二唑环的特征吸收, 说明两者中均有未参与配位的噻二唑环。

3.3.3.2 TG 和 DSC 表征

配合物III6-9的热分析如图3.37-3.41所示。所采用的升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

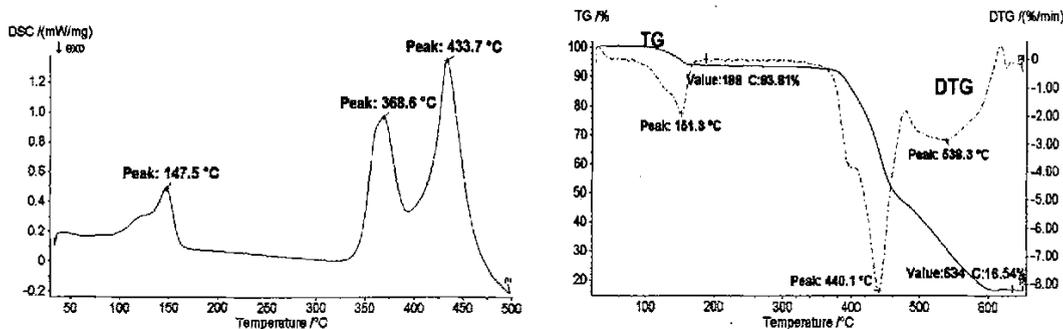


图 3.38 配合物III6的DSC曲线(a)和TG-DTG曲线(b)

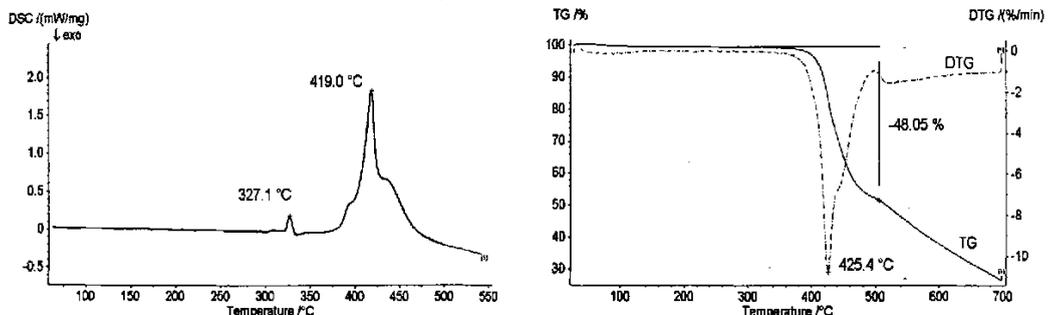


图 3.39 配合物III7脱除DMF后的DSC曲线(a)和TG-DTG曲线(b)

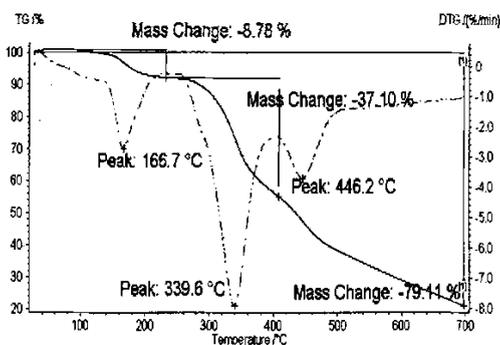


图 3.40 配合物III8的TG-DTG曲线图

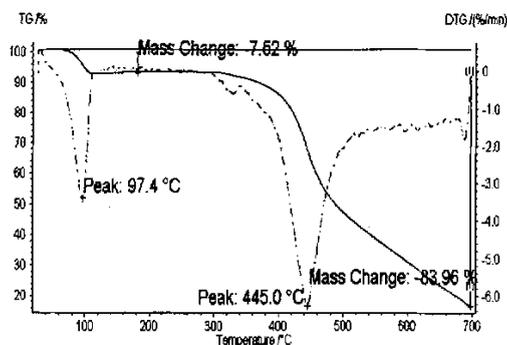


图 3.41 配合物III9的TG-DTG曲线

配合物III6在空气气氛中的分解经历两个阶段(见图3.38), 第一阶段从 $121.7\sim 161.1^\circ\text{C}$, 失重 6.27% , 是晶体所含溶剂分子DMF的逸出造成的。第二阶段从 $330\sim 615^\circ\text{C}$, 又可分为两步: 第一步为主要的分解阶段($380\sim 525^\circ\text{C}$), 对应的DTG曲线上 440.1°C 有最大失重速率, DSC曲线上在 368.6°C 和 433.7°C 处有两个吸热峰, 此时失重达 47.04% 。第二步为分解所产生的有机物的氧化排出过程($525\sim 615^\circ\text{C}$)。整个分解过程总失重为

83.65%，与将 CoO 作为最终产物的理论计算失重 85.01% 十分接近。

配合物 III7 在结构上与 III6 基本相同，我们选择了首先脱除溶剂分子 DMF 之后氮气气氛下的热分解研究。从图 3.39 可以看出样品的分解速率（DTG 峰值）与反应所需的热量（DSC 峰值）直接相关，DTG 曲线上 425.4℃ 有最大失重速率，对应的 DSC 曲线在 419.0℃ 处有大的吸热峰，此阶段失重达 48.05%，与 III6 相一致。说明分解气氛的影响仅存在于分解进行的最后阶段，也就是说，有机物分解产生的积炭在空气气氛下可以完全转化为 CO₂，在氮气气氛下只能随温度的升高缓慢逸出，而气氛在这里对配位键的断裂没有实质性的影响。

配合物 III8 的热分解经历三个过程，第一阶段从 151.4—217.9℃，失重 8.78%，对应于失去一分子配位水；第二阶段从 299.2—417.7℃，失重 37.10%，伴随 Ni-O、Ni-N 键的断裂和配体 L 的分解；第三阶段从 419 到 518.9℃，700℃ 时总失重为 79.11%；剩余残渣 20.89%，可能为 NiO 和 Ni₂O₃ 的混合物。配合物 III9 的分解经历两个过程，第一阶段从 78.1—105.7℃，失重 7.52%，对应于失去一分子配位水和两分子甲醇（8.18%）；第二阶段从 288.5—476.9℃，到 700℃ 时总失重为 83.96%；剩余残渣 16.04%，这与最终产物为 NiO 的理论值（14.97%）相近。对比以上三核和两核配合物可以看出，就热稳定性而言，没有小分子参与配位的三核金属配合物具有较高的热稳定性。

3.3.4 配合物 III6、7 的热分解动力学研究

3.3.4.1 配合物 III6 的热分解动力学研究

1. 等转化率法估算反应活化能

等转化率法估算动力学参数的详细过程这里不再赘述，配合物 III6 分别采用 10℃·min⁻¹、20℃·min⁻¹ 和 30℃·min⁻¹ 三个不同升温速率进行 TG 测试，根据图 3.38(b) 可知，III6 的分解过程可分为两个阶段处理，其中第二阶段为配合物主要分解阶段。图 3.42 所示为不同阶段根据 OFW 分析公式所作的不同转化率时的 lnβ-1/T 图，表 3.15 所示为 III6 根据各条直线的斜率计算出的不同失重率时对应的反应活化能 E 和频率因子 A。

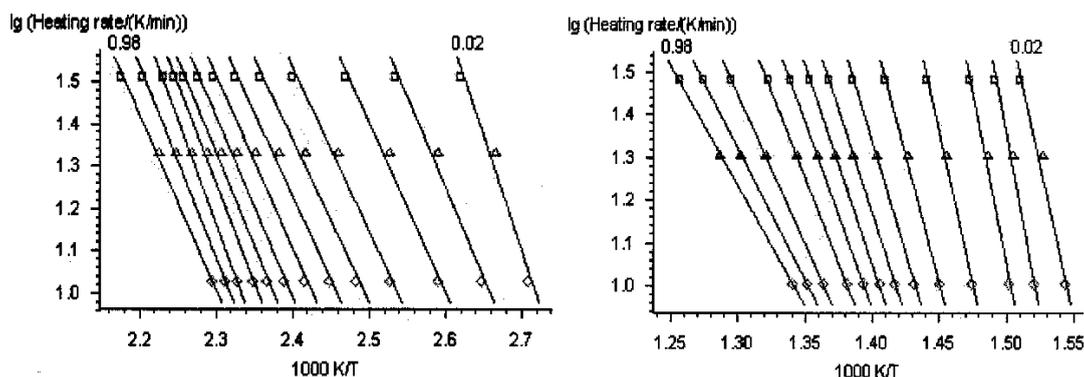


图 3.42 III6 第一阶段反应的 OFW 分析(a) 和第二阶段的 OFW 分析(b)

表 3.15 配合物III6 的反应活化能和频率因子数据

Partial Mass Loss	第 1 阶段		第 2 阶段	
	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$lg(A/s^{-1})$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$lg(A/s^{-1})$
0.02	95.49 ± 18.63	10.05	260.20 ± 41.69	17.42
0.05	74.56 ± 10.96	7.13	304.87 ± 42.07	21.10
0.10	69.41 ± 8.95	6.47	297.59 ± 42.80	20.53
0.20	66.59 ± 8.28	6.15	257.30 ± 23.77	17.24
0.30	66.86 ± 8.20	6.22	216.28 ± 10.42	13.92
0.40	68.29 ± 8.46	6.43	188.53 ± 4.44	11.72
0.50	71.16 ± 8.55	6.82	173.42 ± 3.14	10.55
0.60	74.25 ± 8.84	7.23	164.91 ± 1.82	9.91
0.70	77.51 ± 8.78	7.68	155.60 ± 1.83	9.23
0.80	82.84 ± 6.80	8.40	142.49 ± 0.73	8.26
0.90	86.64 ± 2.90	8.94	121.27 ± 0.57	6.70
0.98	71.64 ± 4.16	7.13	96.39 ± 1.02	4.93

第一阶段反应由表 3.15 可看出体系反应活化能有两个极大值说明第一阶段的热分解过程为两步反应。 $E_1=95.49 \pm 18.63 \text{ kJmol}^{-1}$, $lg(A_1/s^{-1})=10.05$; $E_2=86.64 \pm 2.90 \text{ kJmol}^{-1}$, $lg(A_2/s^{-1})=8.94$ 。第二阶段为主要分解反应, 体系反应活化能的数值也是变化的, 0.8 处也可以看为一个失重速率变化转折点, 说明 $E_1=304.87 \pm 42.07 \text{ kJmol}^{-1}$, $lg(A_1/s^{-1})=21.10$ 。 $E_2=142.49 \pm 0.37 \text{ kJmol}^{-1}$, $lg(A_2/s^{-1})=8.26$ 。下面我们对主要热分解反应阶段进行机理推断。

2. 非线性回归推断反应机理

首先选择不同的简单反应模型的机理函数 $f(a)$ 。^[98] 尝试所有的两步反应的不同连接方式,^[99] 如连续反应 (d:f)、竞争反应 (d:c)、独立反应 (d:i) 和平行反应 (d:p), 将 OFW 法所得的 $E1$ 和 $lgA1$ 和 $E2$ 和 $lgA2$ 设定回归初始值, 经多步非线性回归运算得到拟合曲线, 如图 3.43 所示, 从中可以看出计算曲线与试验点之间有很好的吻合。相关系数达到 0.999766。由非线性回归所得参数列于表 3.16。

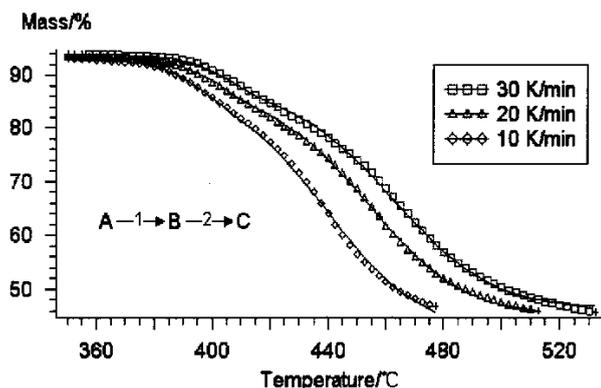


图 3.43 计算曲线与实验曲线的拟合图, $\diamond, \triangle, \square$ 实验点, — 计算值。

表 3.16 非线性回归结果

Corr. Coeff.	Reg. Par.	Step	Mode	E (kJmol ⁻¹)	lg (A /s ⁻¹)	Order
0.999766	0.00100	I	F1	375.5873	27.6098	
		II	Fn	195.9609	12.2188	1.4410

上述动力学分析表明配合物 III6 在第一阶段的失溶剂过程为一两步反应,活化能较低在 86.6 到 95.5 之间。其主要热分解阶段也为一个两步连续的反应,可表示为 $A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{Fn} C$, 其中第一步反应为简单一级反应 (F1), 活化能和频率因子分别为 $E_1=375.6 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A1 /s^{-1})= 27.6$, 第二步反应为 n 级反应模式 (Fn) 其活化能和频率因子分别为 $E_2=196.0 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A2 /s^{-1})= 12.2$, 反应级数 $n=1.44$ 。

3.3.4.2 配合物III7 的热分解动力学研究

1. 等转化率法估算反应活化能

配合物III7 分别采用 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 四个不同升温速率进行 TG 测试, 根据图 3.39 (b) 可知, III7 的热分解主要分解阶段在 350 至 500°C 之间。图 3.44 为根据 OFW 分析公式所作的不同转化率时的 $\ln\beta-1/T$ 图及活化能变化, 表 3.17 所示为 III7 不同转化率对应的反应活化能 E 和频率因子 A 。由表可看出体系反应活化能的两个极大值出现在 $\alpha=0.02$ 和 0.5 处, 故为两步反应。估算值 $E_1=384.7\text{kJmol}^{-1}$, $E_2=315.7 \text{ kJmol}^{-1}$ 。

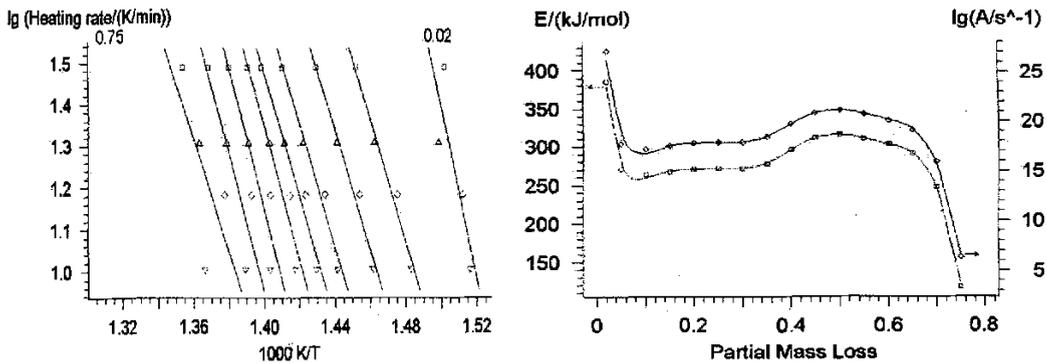


图 3.44 配合物III7 热分解反应的 OFW 分析及活化能变化

表 3.17 配合物III7 的反应活化能和频率因子数据

α	E / (kJ·mol ⁻¹)	lg(A /s ⁻¹)	α	E / (kJ·mol ⁻¹)	lg(A /s ⁻¹)
0.02	384.65 ± 74.00	27.09	0.50	315.70 ± 88.13	21.18
0.05	270.10 ± 28.31	17.75	0.55	310.62 ± 14.36	20.77
0.10	262.94 ± 29.74	17.19	0.60	302.35 ± 14.30	20.12
0.20	270.35 ± 30.34	17.81	0.65	290.41 ± 49.61	19.18
0.30	271.22 ± 33.76	17.91	0.70	246.26 ± 23.03	16.51
0.40	295.42 ± 59.56	19.74	0.75	258.85 ± 4.50	16.92

2. 非线性回归推断反应机理

选择简单反应模型的机理函数 $f(\alpha)$ 。按照两步反应进行简单反应的组合, 包括连续反应 (d:f)、独立反应 (d:i) 和平行反应 (d:p), 将 OFW 法所得的 $E1$ 和 $\lg A1$ 和 $E2$ 和 $\lg A2$ 设定回归初始值, 经多步非线性回归运算得到图 3.45 所示的拟合曲线, 相关系数达到 0.999702。由非线性回归所得参数列于表 3.18。

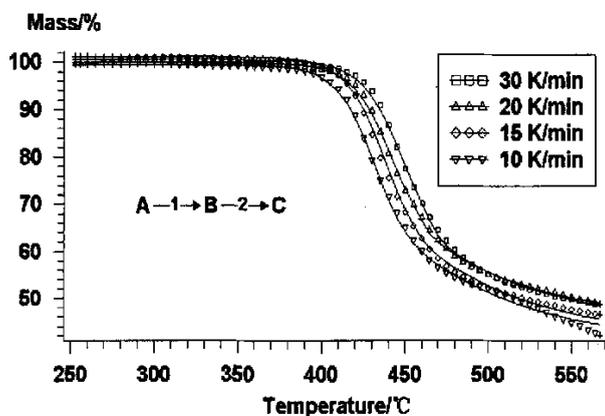


图 3.45 配合物 III7 的拟合图, ∇ , \diamond , \triangle , \square 实验点, — 计算值。

表 3.18 配合物 III7 的非线性回归结果

Corr. Coeff.	Reg. Par.	Step	Mode	E (kJmol ⁻¹)	$\lg(A/s^{-1})$	Order
0.999702	0.00100	I	F1	386.7020	19.2851	
		II	F _n	293.2791	17.5811	2.6816

经过上述动力学分析可以认为配合物 III7 的主要热分解过程为一个两步连续反应, 可表示为 $A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{F_n} C$; 第一步为一简单一级反应(F1), 其活化值 $E1=386.7$ kJmol⁻¹, $\lg(A1/s^{-1})=19.3$; 第二步为一个 n 级反应, $E2=293.3$ kJmol⁻¹, $\lg(A2/s^{-1})=17.6$, $n=2.68$ 。

3.3.5 双核 Ni 配合物 III8 的磁性研究

配合物 III8 的磁性在 5.0 ~ 300 K 范围内测定, χ_m^{-1} 和 $\chi_M T$ 对温度的曲线见图 3.46。在测定的温度范围内, χ_m^{-1} 对温度的曲线完全符合 Curie-Weiss 定律, $\chi_M = C/(T - \theta)$, 其中 Weiss 常数 $\theta = -0.103$ K; Curie 常数 C_M 为 1.612 cm³ K mol⁻¹。在 300 K, $\chi_M T$ 值为 1.615 cm³ K mol⁻¹, 这个数值比文献报道的双核镍配合物 $[\text{Ni}_2(\text{LH})_2][\text{ClO}_4]_2(\text{H}_2\text{O})$ (L=2-((bis(2-aminoethyl)amino)methyl)phenol)^[154] 的 $\chi_M T$ 值稍低。随着温度的降低, $\chi_M T$ 值基本上保持不变, 略有升高, 到 75 K 为止, 然后缓慢下降, 到 5.0 K 时为 1.43 cm³ K mol⁻¹。从负的 θ 值以及 $\chi_M T$ 曲线走势, 可以判断在 III8 中存在着弱的反铁磁交换作用, 为了从理论上分析离子之间的磁作用, 采用以下方程式(5.1)^[155]对磁数据进行了最小二乘法的拟合, 该方程是基于各向同性的自旋哈密顿算符, $H = -2JS_1S_2$ 其中 $S_1 = S_2 = 1$ 推导而得到的。

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{KT} \left[\frac{\exp(2J/KT) + 5\exp(6J/KT)}{1 + 3\exp(2J/KT) + 5\exp(6J/KT)} \right] \quad (5.1)$$

这里的符号具有其通常的物理意义。拟合出的曲线在图中以实线给出，最佳的拟合参数为： $J = -0.3 \text{ cm}^{-1}$ 和 $g = 1.811$ ，拟合的偏差因子 $\sigma = [\sum(\chi_{\text{obs}} - \chi_{\text{calc}})^2 / \sum\chi_{\text{obs}}]^{1/2}$ 为 4.1×10^{-4} 。

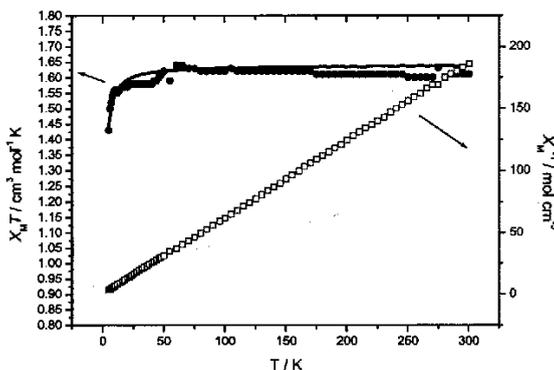


图 3.46 III8 的 χ_M^{-1} 和 $\chi_M T$ 对温度的曲线，实线为最佳拟合值 ($g = 1.811, J = -0.3 \text{ cm}^{-1}$)

人们研究发现双核Ni(II)的Ni-O-Ni键角大小与配合物的磁性有着密切的关系：若Ni-O-Ni键角较大，则配合物中磁作用多为反铁磁耦合，如配合物 $[\text{Ni}_2(\text{L}^1)(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L}^1 = \text{tetraaminodiphenol macrocyclic ligand}$; 105.7°)^[156] $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)\text{im}]_2(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L}^2 = \text{tetraamino diphenol macrocyclic ligand}$; 105.7°)等的 J 值均小于零；若Ni-O-Ni键角较小，则配合物中磁作用多为铁磁耦合，如 $[\text{Ni}_2(\text{L}^3)(\text{OAc})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^3 = 2,6\text{-di(aminomethyl)-4-methylphenol macrocyclic ligand}$; 95.6°)^[157] 和 $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)(1\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^4 = \text{tetraaminodiphenol macrocyclic ligand}$; 93.8°)^[158] 的 J 值均大于零。在配合物III8中，Ni1-O6-Ni2键角为 $111.1(2)^\circ$ ，比较大，理论拟合也表明镍离子间为反铁磁耦合，这与以前的研究结果相一致。

3.3.6 讨论

1. 室温下挥发溶剂是最常用的单晶培养方法，该方法中溶剂对单晶生长的影响一般包括溶剂的配位能力、溶剂的极性及溶剂分子体积的大小等。通过调控配合物单晶生长环境的极性，就可能控制或改变所生长单晶的晶体结构。如本研究中在制备金属镍配合物时，当我们采用DMF与甲醇的混合溶剂时，得到的是配合物III8，而采用极性相对较小的甲醇和乙醇的混合溶剂时则得到双核镍配合物III9。

2. 本节中的三核配合物Co和Ni都是通过溶剂热法制备的。水热和溶剂热目前广泛应用于配合物单晶的制备。由于高温高压为体系提供了额外的能量，就使得一些靠室温溶剂挥发法无法合成的反应得以实现。并且使反应速度大大提高。本实验由于配体属酰胺系列，在水溶液中易于水解，故采取了甲醇和DMF的混合溶剂。就Ni配合物而言，高温下生成三核配合物，室温下为两核配合物，说明在以金属Ni为中心时，活化噻二唑环上的N原子，体系需要获得更多的能量。

3.4 Cu、Mn、Pb 构筑的多核及单核配合物的合成、晶体结构及性质研究

3.4.1 合成

3.4.1.1 试剂和仪器

试剂、测试仪器及测试条件同 3.3。

3.4.1.2 双核配合物 $[\text{Pb}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2]$ (III10) 的制备

将 0.0389g (0.1mmol) 的配体 L 溶于 10mL 的 DMF 中, 搅拌下滴入溶有等摩尔量的 $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液 (5mL) 中, 滴加过程中有沉淀生成, 充分搅拌并回流 30 分钟后过滤。收集滤液, 室温下置于空气中, 一月后, 有亮黄色块状晶体生成。洗涤、干燥, 产率 40%。Found: C, 29.35; H, 2.48, N, 16.08%。Anal. Calcd for III10 ($\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_{14}\text{O}_6\text{Pb}_2\text{S}_4$): C, 29.38; H, 2.45; N, 16.02%。IR(cm^{-1}): 3401m, 3232m, 2973m, 1610s, 1551s, 1447s, 1374m, 1296m, 1164m, 956m。

3.4.1.3 双核配合物 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{L})_2] \cdot \text{DMF}$ (III11) 的制备

称取 0.0389g (0.1mmol) 配体 L 溶于 10mL DMF 中, 搅拌下, 缓慢滴加溶有 0.017g (0.1mmol) 的 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液 (5mL), 充分搅拌并回流 30 分钟, 此时有大量浅绿色沉淀出现, 将沉淀经过滤, 洗涤后用 15mL DMF 溶解。将所得溶液放置于空气中, 两天后, 长出绿色块状晶体。产率: 57%。Found: C, 39.83; H, 3.53, N, 21.23%。Anal. Calcd for III11 ($\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{Cu}_2\text{N}_{15}\text{O}_6\text{S}_4$): C, 39.88; H, 3.52; N, 21.15%。IR(cm^{-1}): 3448m, 3078w, 1681m, 1662s, 1634s, 1600s, 1533w, 1463s, 1370s, 1306s, 1076m, 900m, 690m。

3.4.1.4 三核配合物 $[\text{Mn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{L})(\text{L})_2] \cdot \text{DMF}$ (III12) 的制备

称取 0.0389g (0.1mmol) 配体 L 溶于 10mL DMF 中。搅拌下, 缓慢滴加溶有 0.0245g (0.1mmol) 的 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液 (5mL), 搅拌均匀后, 室温放置挥发, 两周后长出墨绿色块状晶体。产物经过滤、洗涤、干燥, 产率 86%。Found: C, 41.03; H, 3.51; N, 21.57%。Anal. Calcd for III12 ($\text{C}_{51}\text{H}_{53}\text{Mn}_3\text{N}_{23}\text{O}_9\text{S}_6$): C, 41.09; H, 3.56; N, 21.62%。IR(cm^{-1}): 3448m, 3079w, 1673s, 1637m, 1582s, 1458s, 1423s, 1366s, 1300m, 1076m, 900m。

3.4.1.5 配合物 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III13) 的制备

将 0.0389g (0.1mmol) 的配体 L 溶于 10mL 的乙醇中, 搅拌下滴入溶有等摩尔数量的 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0245g) 的 5mL 乙醇溶液中, 滴加过程中有沉淀生成, 过滤, 滤液在室温下置于空气中, 两周后, 长出无色块状晶体。晶体只能稳定存在于母液中, 离开母液即风化, 可能是失结晶水, 所以元素分析存在较大误差。Found: C, 39.92; H, 4.73; N, 18.17%。Anal. Calcd for III13 ($\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{MnN}_7\text{O}_6\text{S}_2$): C, 38.81; H, 4.85; N, 17.61%。IR(cm^{-1}): 3345m, 2973m, 1609s, 3259m, 1570s, 1550s, 1449s, 1379s, 1299m, 1173w, 903m, 670m。

3.4.1.6 超分子化合物 H₂L·DMF 的合成

称取 0.0389g (0.1mmol)的配体 L 加入 10mL 的 DMF 中溶解, 并于空气中静置, 一个月后长出淡黄色块状晶体, 洗涤、干燥。Yields: 55%。Anal. Calcd for H₂L·DMF (C₁₈H₂₂N₈O₃S₂): C, 46.69; H, 4.76%; N, 24.21%; Found: C, 46.95; H,4.76; N, 24.20%; IR(KBr, cm⁻¹): 3295s, 3163s, 1684s, 1534s, 1438m, 1298s, 1071m, 1001w, 888m, 747m。

3.4.2 晶体结构

3.4.2.1 X-ray 晶体学衍射数据的测定

配合物 III10-13 及 H₂L·DMF 的晶体的 X-ray 衍射在 Rigaku-Raxis-IV X-ray 单晶衍射仪上进行, 采用经石墨单色仪单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) 进行测定。衍射数据在 293(2)K 下收集, 收集范围配合物 III10 为 $2.47 \leq \theta \leq 27.50$, $-11 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$; III11 为 $2.40 \leq \theta \leq 27.5$, $-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 14$; III12 为 $2.38 \leq \theta \leq 27.50$, $-32 \leq h \leq 32$, $-21 \leq k \leq 21$, $-19 \leq l \leq 22$; III13 为 $2.58 \leq \theta \leq 27.50$, $-27 \leq h \leq 27$, $-14 \leq k \leq 11$, $-30 \leq l \leq 30$; H₂LDMF 为 $1.93 \leq \theta \leq 25.00$, $-11 \leq h \leq 10$, $-12 \leq k \leq 0$, $-13 \leq l \leq 13$ 。晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到, 并进行修正。结构均使用 SHELXS-97 程序通过直接法解得。详细参数列于表 3.19 中。

表 3.19 配合物 III10-III13 及 H₂L 的晶体结构参数

	III10	III11	III12	III13	H ₂ LDMF
Chemical formula	C ₃₀ H ₃₀ N ₁₄ O ₆ Pb ₂ S ₄	C ₃₃ H ₃₅ Cu ₂ N ₁₅ O ₆ S ₄	C ₅₁ H ₅₃ Mn ₃ N ₂₃ O ₉ S ₆	C ₁₈ H ₂₇ MnN ₇ O ₆ S ₂	C ₁₈ H ₂₂ N ₈ O ₃ S ₂
Formula weight	1225.3	993.08	1489.34	556.53	462.56
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1	C2/c	C2/c	P-1
a/ \AA	9(2)	12.4625(11)	25.4005(13)	21.101(3)	9.853(2)
b/ \AA	11(2)	13.1510(12)	16.3691(8)	11.1516(13)	10.765(2)
c/ \AA	10.7639(7)	14.3912(12)	17.3488(17)	23.525(3)	11.569(2)
α°	90.2760(10)	73.359(2)	90	90	79.21(3)
β°	97.6280(10)	84.964(2)	121.3440(10)	103.9170(10)	65.38(3)
γ°	115.088(2)	63.645(2)	90	90	86.26(3)
V/ \AA^3	946(271)	2022.8(3)	6160.6(7)	5373.2(11)	1 095.7(4)
D _c /g cm ⁻³	2.152	1.630	1.606	1.376	1.402
Z	2	2	4	8	2
F ²	1.224	1.004	1.047	1.100	1.057
Reflections collected/unique	11271 / 4297 R _{int} =0.0560	12120 / 8897 R _{int} =0.0321	18456 / 7078 R _{int} =0.0222	13193 / 4665 R _{int} =0.0357	3136 / 3136 R _{int} =0.0000
R ₁ ,wR ₂ [>2 σ (I)]	0.0560, 0.1850	0.0579, 0.1128	0.0361, 0.0882	0.0675, 0.1955	0.0491, 0.0970

$$R_1 = \sum \| |F_o| - |F_c| \| / \sum |F_o|, \quad wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$$

3.4.2.2 双核配合物 $[\text{Pb}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_2]$ 的 (III10) 的结构

配合物 III10 属于三斜晶系, P-1 空间群。其主要键长键角列于表 3.20 中, 其结构单元图见图 3.47。如图中所示, 分子中存在对称中心。中心原子 Pb(II) 处于 5 配位的四方锥构型环境。来自一个配体的两个酰胺基氮原子(N3, N5)和另一个配体的羰基氧原子(O1A)及配位水的氧原子(O3)形成四方锥的底面。吡啶氮原子(N4)位于轴向位置, 因为 Pb-N_{py} 相对最短, 故形成的四方锥变形较为严重。配体 L 在配位后噻二唑环与吡啶环的二面角几乎未发生变化, 分别为 4.4° 和 8.9°。Pb—N 的键长 (2.44(16) Å、2.5(3) Å) 较文献中所报道的要短。^[159] 配体 L 在这里是四齿配位, 但与 III8、9 不同的是配位原子中有一个是酰氨基氧原子, 其配位模式为前言中所述的 G 模式。III10 也是在我们所制备的第一例酰氨基氧原子参与配位的配合物。

表 3.20 配合物 III10 的主要键长(Å)和键角(°)

Bond distance			
Pb(1)-O(3)	2.4(3)	Pb(1)-O(1A)	2.828(3)
Pb(1)-N(5)	2.44(16)	N(2)-C(4)	1.3(2)
Pb(1)-N(3)	2.5(3)	N(3)-C(5)	1.3(3)
Pb(1)-N(4)	2.5(5)	N(3)-C(4)	1.38(19)
Angle			
O(3)-Pb(1)-N(5)	85(7)	C(3)-N(1)-N(2)	112(10)
O(3)-Pb(1)-N(3)	81(10)	C(5)-N(3)-Pb(1)	121(2)
N(5)-Pb(1)-N(3)	129(7)	C(4)-N(3)-Pb(1)	115(8)
O(3)-Pb(1)-N(4)	85(10)	C(10)-N(4)-Pb(1)	120(10)
Pb(1)-O(3)-H(1W)	118(10)	C(6)-N(4)-Pb(1)	120(3)

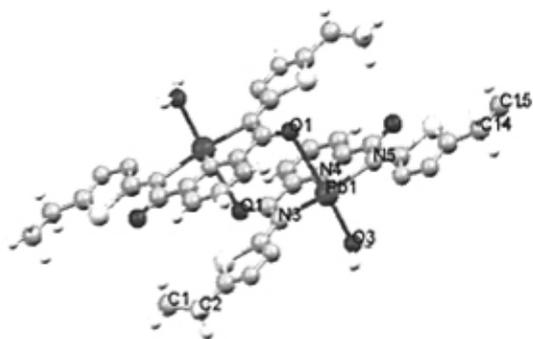


图 3.47 配合物 III10 的结构单元

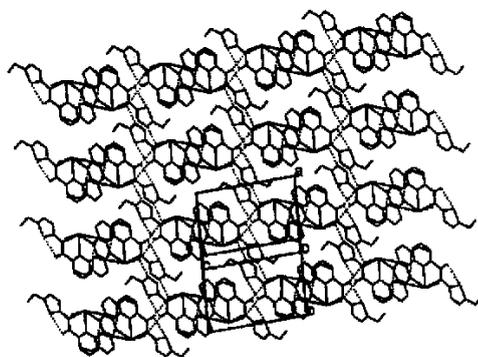


图 3.48 配合物 III10 的二维网络

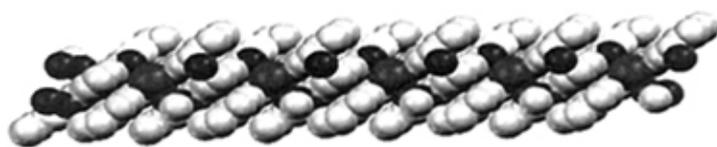


图 3.49 配合物 III10 的一维链结构

配位水所形成的 Pb—O 键长 ($Pb1-O3 = 2.4(3)\text{\AA}$) 在正常的配位键范围内。由于配体仍为平面分子，故广泛存在有 $\pi-\pi$ 堆积作用。相邻各单元的配体也是两两相互平行，其中，相邻单元吡啶环 $N4C6C7C8C9C10$ 与噻二唑环 $C3C4N1N2 S1$ ，平面间距为 3.2994\AA ，存在 $\pi-\pi$ 堆积作用；相邻单元的吡啶环 $C6C7C8C9C10N4$ 和噻二唑环 $C12C13N6N7S2$ 之间二面角为 8.9° ，平面之间距离为 3.2483\AA 也存在有 $\pi-\pi$ 堆积作用。另外，配位水与羰基氧存在氢键 ($O3-H1W\cdots O2=2.710\text{\AA}$)，通过 $\pi-\pi$ 堆积和氢键作用，结构单元沿 c 轴反向交替排列成一维链（见图 3.49），链间也存在配位水与相邻噻二唑环的 N 原子之间的氢键 ($O3-H2W\cdots N7=2.777\text{\AA}$)。进而通过氢键作用延伸为二维平面结构（见图 3.48）。需要指出的是，配位于 $Pb1$ 的 $O1A$ 其键长为 2.843\AA ，已介于配位键和弱作用之间，某种程度上可认为该配合物也可看做是两个单核配合物形成的二聚体结构。

3.4.2.3 双核配合物 $[Cu_2(\mu-H_2O)(L)_2]\cdot DMF$ 的(III11)的结构

配合物 III11 是水分子桥连的两核金属配合物，其主要键长键角列于表 3.21，结构单元见图 3.50。

表 3.21 配合物 III11 的主要键长(\AA)和键角($^\circ$)

Bond distance			
Cu(1)-O(5)	1.937(3)	Cu(1)-N(4)	1.945(4)
Cu(1)-N(3)	2.048(5)	Cu(1)-N(5)	2.084(5)
Cu(1)-N(9)	2.204(4)	Cu(2)-N(11)	1.931(4)
Cu(2)-O(5)	1.932(3)	Cu(2)-N(12)	2.076(4)
Cu(2)-N(10)	2.083(4)	Cu(2)-N(2)	2.204(4)
Angle			
O(5)-Cu(1)-N(4)	166.45(15)	O(5)-Cu(1)-N(3)	103.77(16)
N(4)-Cu(1)-N(5)	78.23(19)	O(5)-Cu(1)-N(5)	95.71(17)
O(5)-Cu(1)-N(9)	90.66(15)	N(3)-Cu(1)-N(5)	157.43(17)
N(11)-Cu(2)-O(5)	165.28(17)	N(5)-Cu(1)-N(9)	87.16(16)
O(5)-Cu(2)-N(12)	96.79(15)	N(11)-Cu(2)-N(10)	79.05(17)
O(5)-Cu(2)-N(10)	101.09(15)	N(12)-Cu(2)-N(10)	155.09(16)

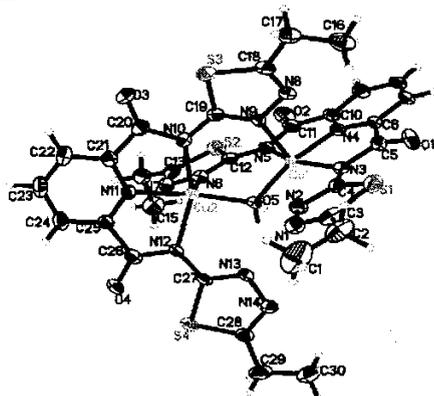


图 3.50 配合物 III11 的结构单元

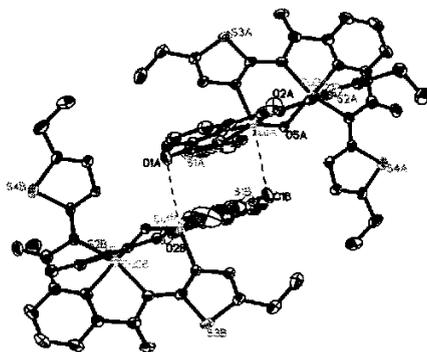


图 3.51 配合物 III11 的二聚体

Cu(II)为四方锥构型。配体的吡啶环的氮原子、酰胺氮原子与桥联的配位水的氧一起构成四方锥的底面，四个配位原子(N3、N4、N5、O5)基本在同一平面上(平均偏差为0.0238 Å)，Cu(II)位于平面中心的上方0.1884 Å处，来自另一个配体的噻二唑环的氨基邻位氮占据轴向位置。Cu1-O-Cu2的键角为114.92°，Cu...Cu间距离为3.262 Å，与III8、9相近。因此分子构型相似。只是由于Cu(II)为五配位构型，两个配体和桥连水已完成全部配位，所以结构单元中没有溶剂分子与金属中心成键。配体L在此结构中为四齿配体，同时配位于两个金属离子，即B配位模式。

相邻的结构单元中配体的羰基氧O1对Cu1有弱的配位作用(Cu1A...O1B=3.484 Å, Cu1B...O1A=3.484 Å)，相邻单元间还有两个配体分子L(C1A-C15A)和L(C1B-C15B)相互平行，二面角为7.7°。两平面的质心间距为3.5383 Å，表明两者之间还存在 π - π 堆积作用，这样二者共同作用就形成了二聚体(见图3.51)。各个二聚体之间沿a轴通过噻二唑环C14C14N6N7S2与吡啶环N4C6C7C8C9C10间的 π - π 堆积作用(平面间距离为3.3563 Å，二面角为8.5°)形成离散的堆积构型。溶剂分子DMF并未参与氢键的形成，而仅仅是包裹在整个晶格中。

3.4.2.4 三核配合物[Mn₃(μ_3 -O)(H₂L)(L)₂·DMF(III12)的结构

配合物III12与III6、7相似，是以氧桥连的三核金属配合物，属于单斜晶系，C₂c空间群。其主要键长键角列于表3.22其结构单元图与III6完全相同。

表 3.22 配合物III12的主要键长(Å)和键角(°)

Bond distance			
Mn(1)-O(4)	1.817(2)	Mn(1)-N(11)	1.989(3)
Mn(1)-N(10)	2.1217(19)	Mn(1)-N(10)#1	2.1218(19)
Mn(1)-N(6)#1	2.2400(17)	Mn(1)-N(6)	2.2401(17)
Mn(2)-O(4)	1.9272(11)	Mn(2)-N(4)	2.0629(17)
Mn(2)-N(5)	2.1549(17)	Mn(2)-N(3)	2.1864(18)
Mn(2)-N(9)#1	2.2442(19)	Mn(2)-N(2)#1	2.2940(19)
Angle			
O(4)-Mn(1)-N(11)	180.0	O(4)-Mn(1)-N(10)	102.16(5)
N(11)-Mn(1)-N(10)	77.84(5)	O(4)-Mn(1)-N(10)#1	102.16(5)
N(11)-Mn(1)-N(10)#1	77.84(5)	N(10)-Mn(1)-N(10)#1	155.68(10)
O(4)-Mn(1)-N(6)#1	92.01(5)	N(11)-Mn(1)-N(6)#1	87.99(5)
N(6)#1-Mn(1)-N(6)	175.97(9)	O(4)-Mn(2)-N(4)	178.28(7)
N(4)-Mn(2)-N(9)#1	88.42(7)	N(5)-Mn(2)-N(9)#1	92.48(7)
N(3)-Mn(2)-N(9)#1	86.51(7)	O(4)-Mn(2)-N(2)#1	92.20(6)
N(4)-Mn(2)-N(2)#1	89.41(7)	N(5)-Mn(2)-N(2)#1	90.78(7)
N(3)-Mn(2)-N(2)#1	89.16(7)	N(9)#1-Mn(2)-N(2)#1	175.52(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x, y, -z+3/2

结构单元为一个有 C_2 对称轴的 μ_3 -O 桥联的三角形 Mn 骨架, 中心氧原子 μ_3 -O4 通过 C_2 轴并且与 Mn 三角形完全共平面(平均偏差为 0.000 Å)。Mn1-O4 的键长为 1.817 Å, Mn2-O4 的键长为 1.927 Å。Mn2...Mn2A 距离为 3.301 Å 比 Mn1...Mn2(3.261 Å)略长, 因此该结构更类似于三核 Co 配合物 III6, 三金属核构成 Mn_3 等腰三角形。此中配体仍为五配位, C 模式。

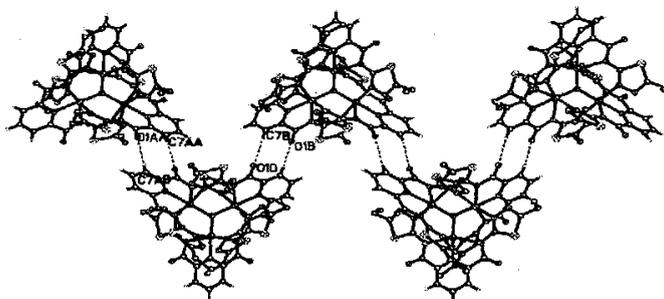


图 3.52 III12 由氢键连接的一维链结构

对比于配合物 III6, Mn 离子也为扭曲的 6 配位八面体构型, 每一个 Mn 原子都同时与三个配体相连, 分别与配体上的五个氮原子及一个 μ_3 -O 配位。三种 Mn-N 键中, Mn-N_{pyridine} 的键最短而 Mn-N_{thiazole} 的键长最长。其结构和空间堆积也与 III6 相同, 这里不再赘述。如果考虑吡啶环上 H 的作用, 可认为配体的酰胺基 O 原子通过 O1、O1A 与相邻单元的吡啶环的 C7-H 形成的氢键(C7-H...O1=3.272 Å), 沿 c 轴各单元连接成一维正弦链超分子结构。该弱氢键连接也可以从图 3.52 中看出。链与链间无明显的分子间 π - π 堆积相互作用。DMF 分子与结构单元间不存在明显的氢键, 仅被包裹在整个结构中。

3.4.2.5 单核配合物[Mn(H₂O)(CH₃OH)(C₂H₅OH)(L)]·H₂O (III13)的结构

配合物 III13 是由氢键和 π - π 堆积连接的一维链状结构。其主要键长键角列于表 3.23, 结构单元图见图 3.53。

表 3.23 配合物 III13 的主要键长(Å)和键角(°)

Bond distance			
Mn(1)-O(5)	2.168(6)	Mn(1)-O(4)	2.200(4)
Mn(1)-O(3)	2.203(4)	Mn(1)-N(4)	2.228(4)
Mn(1)-N(5)	2.295(4)	Mn(1)-N(3)	2.309(4)
Angle			
O(5)-Mn(1)-O(4)	84.65(18)	O(5)-Mn(1)-O(3)	88.82(19)
O(4)-Mn(1)-O(3)	172.96(15)	O(5)-Mn(1)-N(4)	164.31(19)
O(4)-Mn(1)-N(4)	91.18(15)	O(3)-Mn(1)-N(4)	95.81(15)
O(5)-Mn(1)-N(5)	123.89(18)	O(4)-Mn(1)-N(5)	89.03(14)
O(4)-Mn(1)-N(3)	93.53(15)	N(4)-Mn(1)-N(3)	71.16(14)
Hydrogen bonds			
O3-H3A...O1	2.683(5)	O5-H5A...N7	2.771(5)
O4-H4A...O2	2.659(5)		

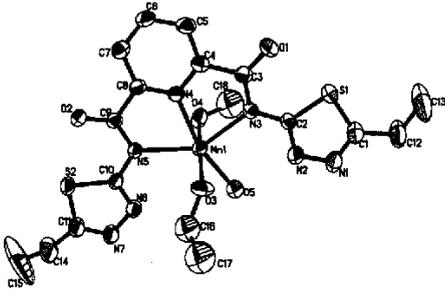


图 3.53 配合物III13 的结构单元

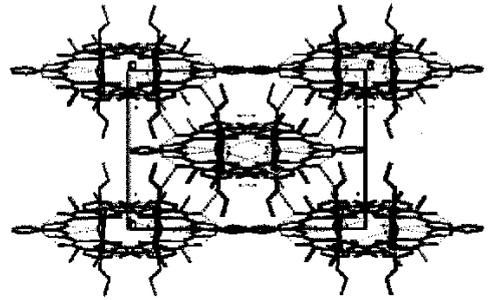


图 3.54 配合物III13 的三维网络结构

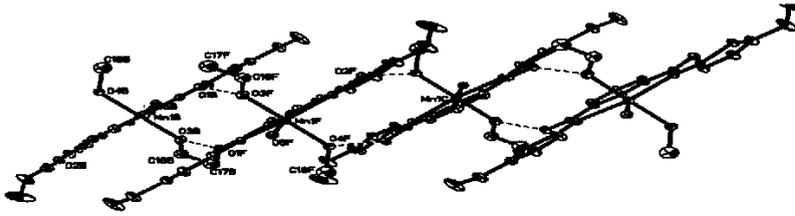


图 3.55 配合物III13 的一维链结构

如图 3.53 所示, $Mn(II)$ 离子为 6 配位的八面体结构, 来自配体 L 的三个氮原子, 和来自水分子的 O5、甲醇分子的 O4、乙醇分子的 O3 均参与配位。N3、N4、N5、O5、Mn1 五个原子基本在同一平面内(平均偏差为 0.0453 \AA)。O4 和 O3 占据轴向位置, 其中 $O4-Mn1-O3=172.96(15)^\circ$ 。配体 L 在该结构中是作为三齿配体出现的, 也就是分子两端的噻二唑氮均未参与配位作用, 即 A 模式。

配合物 III13 中存在三种氢键: 一是甲醇分子的羟基与相邻的单元的酰胺基氧形成 ($O3-H3A \cdots O1 = 2.683(5) \text{ \AA}$), 二是乙醇分子的羟基与酰胺基氧形成 ($O4-H4A \cdots O2 = 2.659(5) \text{ \AA}$), 第三种是配位水与噻二唑环上的氮之间的氢键 ($O5-H5A \cdots N7 = 2.771 \text{ \AA}$)。从图 3.55 可看出, 相邻的单元间反向交错排列, 从而各单元连接成一维链状, 同时相邻结构单元的吡啶环与噻二唑环相互平行, 与前后相邻环的二面角分别为 2.2° 、 6.2° , 质心间距离分别为 3.4945 \AA 、 3.4239 \AA , 表明芳香环间存在 $\pi-\pi$ 堆积作用, 从而进一步稳定了一维链结构。一维链间, 存在于配位水与噻二唑环上的氮之间的氢键作用使链与链互相交错排列, 结晶水则以氢键方式充分连接各个单元, 整个体系由此连接形成三维网状结构(见图 3.54)。

3.4.2.6 超分子化合物 $H_2L \cdot DMF$ 的结构

配体超分子晶体的结构单元由一个 2,6-双(N,N'-5-乙基-,1,3,4-噻二唑 2-甲酰胺)吡啶分子(H_2L)和一个溶剂 DMF 分子通过氢键组成。其主要键长和键角见表 3.24。结构见图 3.56, 配体分子可认为是一个平面分子, 两个噻二唑环与吡啶环的二面角分别为 7.1° 和 6.6° , DMF 分子通过分子间氢键 ($N3-H3E \cdots O3 = 2.837(3) \text{ \AA}$, $N5-H5E \cdots O3 = 2.861(3) \text{ \AA}$) 被包夹在配体分子中。同时 DMF 分子形成的氢键 $C18-H18A \cdots O1 = 3.379 \text{ \AA}$ 虽然强度较

弱却可使相邻单元连接为二聚体，并且由于相邻的两个配体分子相互平行（二面角为 172.9° ），平面间距离为 3.3228 \AA ，因此稳定二聚体单元的还有 π - π 堆积作用。

表 3.24 配合物 III13 的主要键长(\AA)和键角($^\circ$)

Bond distance			
O(1)-C(5)	1.224(3)	O(2)-C(11)	1.227(3)
N(1)-N(2)	1.395(3)	N(4)-C(6)	1.338(3)
N(3)-C(5)	1.362(4)	N(5)-C(11)	1.349(4)
N(3)-C(4)	1.387(4)	N(6)-N(7)	1.397(3)
Angle			
C(5)-N(3)-C(4)	123.8(2)	C(6)-N(4)-C(10)	117.0(3)
C(11)-N(5)-C(12)	123.4(2)	C(12)-N(6)-N(7)	111.8(2)
C(13)-N(7)-N(6)	112.2(3)	O(1)-C(5)-N(3)	123.0(3)
O(1)-C(5)-C(6)	121.4(3)	N(3)-C(5)-C(6)	115.6(2)
Hydregen bond			
N3-H3E...O3	2.837(3)	N5-H5E...O3	2.861(3)
C18-H18A...O1	3.379(5)		

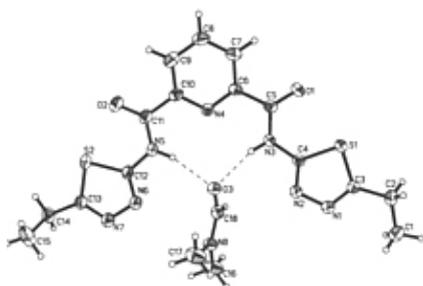


图 3.56 化合物 $\text{H}_2\text{L}\cdot\text{DMF}$ 结构单元

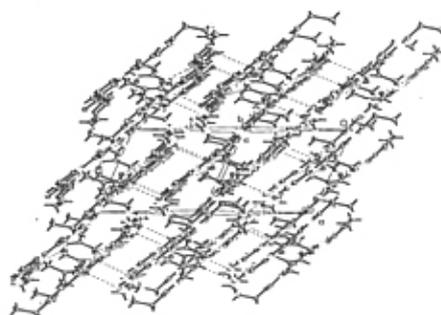


图 3.57 $\text{H}_2\text{L}\cdot\text{DMF}$ 的堆积图

相邻二聚体之间沿 c 轴存在吡啶环与噻二唑环间的 π - π 堆积作用（两者之间的距离约为 3.5797 \AA ，二面角为 6.6° ），沿 a 轴存在噻二唑环间的 π - π 堆积作用（两者之间的距离为 3.4921 \AA ，二面角为 0.9° ）。此外，且沿 c 轴存在 $\text{S}\cdots\text{S}$ 间的弱作用，共同的作用使二聚体单元连接成三维立体结构（见图 3.57）。这也就是我们在配体制备过程中，溶剂难以除去的原因。

3.4.3 表征

3.4.3.1 红外光谱表征

配合物的红外光谱见图 3.58。配合物 III10 中， 3401cm^{-1} 处的宽谱带是配位水分子的 $\nu(\text{O-H})$ 的振动吸收，配体分子的 $\nu(\text{C=O})$ 在 1610 cm^{-1} 处，配体的噻二唑环特征吸收位于 1551 、 1447cm^{-1} 处，表明噻二唑环上的氮原子未参与配位。而在 1374cm^{-1} 出现的吸

收是酰胺基配位后的 C-N 键的吸收; [161]

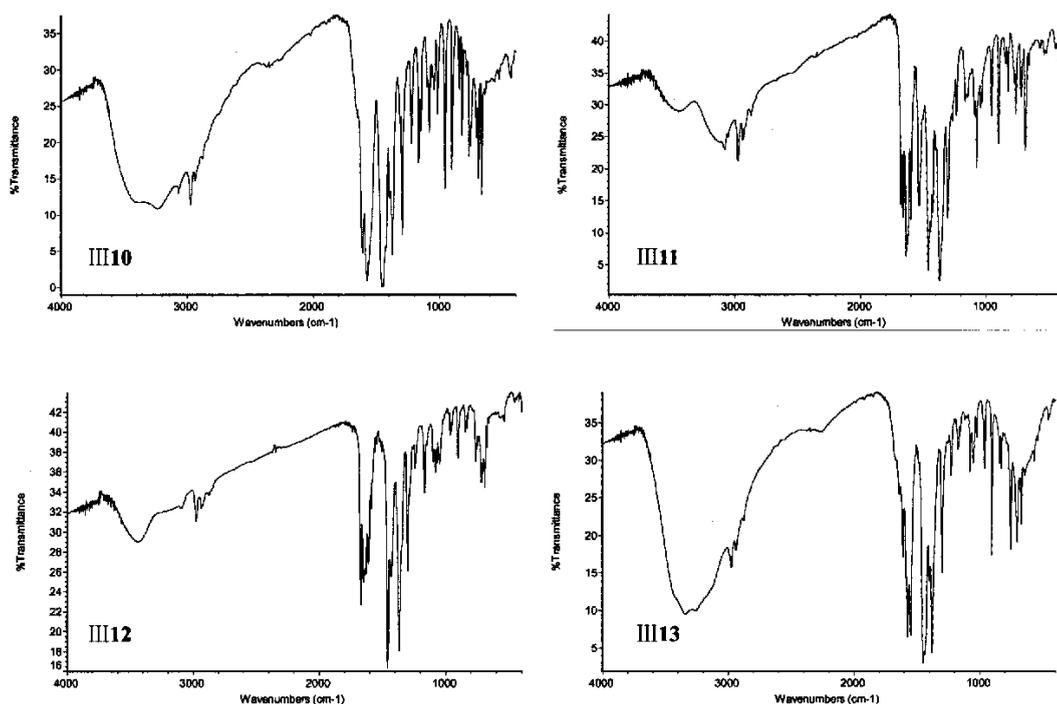


图 3.58 配合物III10-13 的红外光谱

配合物III11 的 $\nu(\text{O-H})$ 在 3448 cm^{-1} 处, 1662 cm^{-1} 为 DMF 分子的 C=O 振动吸收峰, 配体分子的 $\nu(\text{C=O})$ 在 1634 cm^{-1} , 噻二唑环的特征吸收位于 1553 、 1433 cm^{-1} 处, 与配体分子相同, 说明了配体分子至少有一个噻二唑环未参与配位; 配合物III12 中, $\nu(\text{O-H})$ 在 3448 cm^{-1} 处, 1673 cm^{-1} 处的吸收峰为 DMF 分子的 C=O 振动吸收峰, 配体的 $\nu(\text{C=O})$ 在 1637 cm^{-1} 处, 与前面的三核配合物III6、7 相似; 配合物III13 在 3345 处出现的宽谱带应为水分子的 O-H 振动吸收, 配体中噻二唑的特征吸收位于 1550 、 1449 cm^{-1} 处, 表明噻二唑环未参与配位。而酰胺氮脱质子配位后 C-N 键的吸收在 1379 cm^{-1} 处。

3.4.3.2 TG 和 DSC 表征

配合物III10-12 的 DSC 和 TG 测试使用升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 结果见图 3.59-3.61。配合物III10 的热分解过程分解经历三个阶段, 第一阶段在 $80\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 失重 4.54% , 对应于失去一分子配位水。第二阶段在 $200\text{--}520\text{ }^\circ\text{C}$ 间, DSC 曲线上在 $393\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现放热最大值, 此阶段失重 32.0% , 为配体的分解。第三阶段从 520 到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 为积炭逸出, $670\text{ }^\circ\text{C}$ 时总失重为 64.0% ; 剩余残渣 36.0% , 与最终产物为 PbO 的理论值 (36.3%) 相符; 配合物III11 的分解过程较为复杂, 只能粗略地分为两个阶段。第一阶段在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 之前为失去溶剂阶段。经历短暂的恒重之后, 于 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 开始出现持续的重量损失, 伴随着复杂的吸热、放热过程 (见图 3.60), 至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时仍未出现恒重, 因此产物的推定还须借助其他仪器, 如红外和质谱等。

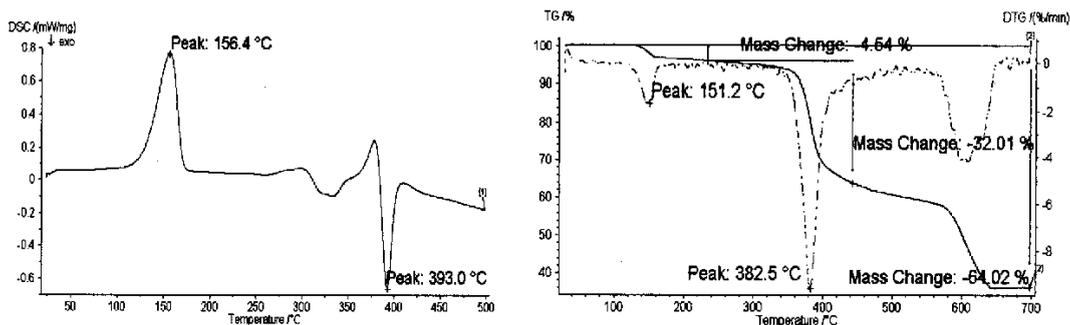


图 3.59 配合物III10的DSC曲线(a)和TG-DTG曲线(b)

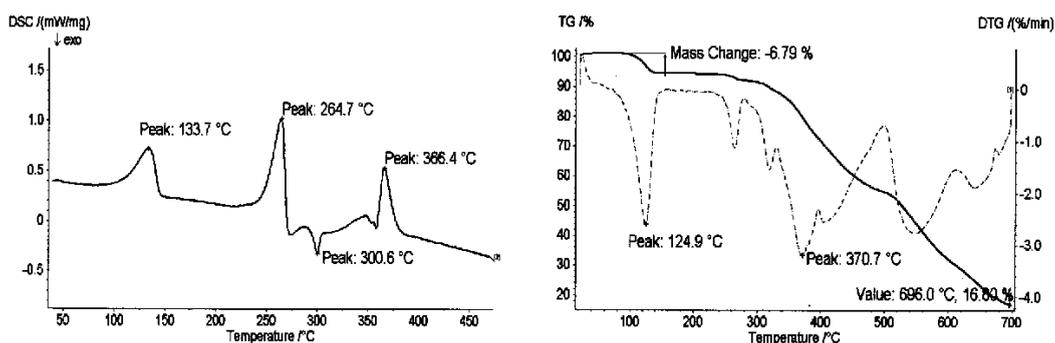


图3.60 配合物III11的DSC曲线(a)和TG-DTG曲线(b)

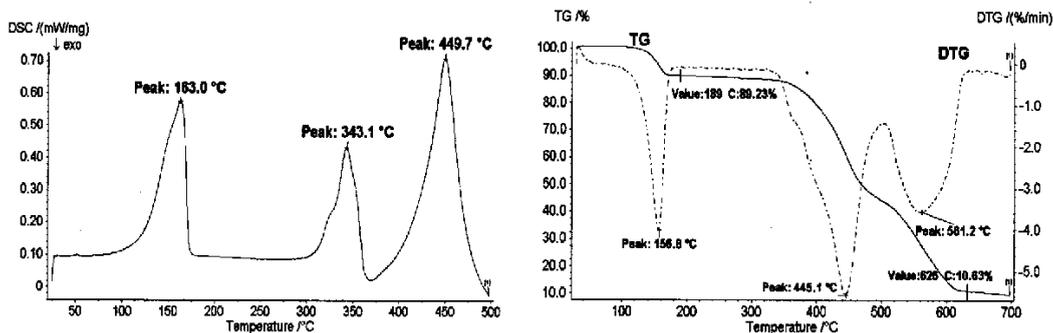


图 3.61 配合物III12的DSC曲线(a)和TG-DTG曲线(b)

配合物III12的分解也经历两个阶段(见图3.61):第一阶段在80~200°C之间,对应DSC曲线上163.0°C处有一吸热最大值,失重11.0%,此为配合物晶体失去其所含溶剂DMF。第二阶段(300~615°C)又可以分为两步。第一步(330~502°C)是主要的分解过程,对应的DTG曲线上445°C有最大失重速率,DSC曲线上在343°C和450°C处有两个吸热最大值,失重达44.9%。第二步(502~626°C)是积炭产物的逸出过程。整个热分解过程总失重为89.0%,与将金属Mn作为最终产物的理论计算失重88.9%吻合;配合物III13晶体的稳定性较差,只能稳定存在于母液中,因此不能进行热分析研究。

3.4.4 配合物III12的热分解动力学研究

3.4.4.1 等转化率法估算反应活化能

配合物III12 分别采用 $7.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 四个不同升温速率进行 TG 测试。根据图 3.65(b)可以看出III12 热分解过程的第一、二阶段之间有恒重平台，故可以分阶段研究。图 3.62 所示为不同阶段的 OFW 分析。

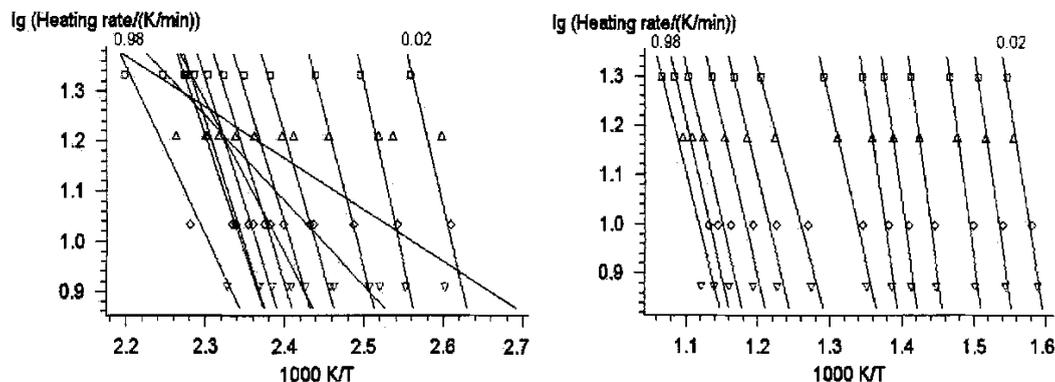


图 3.62 配合物III12 第一、二分解阶段的 OFW 分析

表 3.25 配合物III12 的反应活化能和频率因子数据

Partial Mass Loss	First Transition		Second Transition	
	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\text{Lg}(A/\text{s}^{-1})$	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\text{lg}(A/\text{s}^{-1})$
0.02	122.62 ± 63.11	13.27	162.39 ± 17.10	9.61
0.05	130.24 ± 11.76	14.26	178.02 ± 27.39	10.93
0.10	110.02 ± 4.57	11.50	193.64 ± 31.33	12.09
0.20	97.80 ± 7.66	9.90	191.63 ± 29.71	11.69
0.30	92.64 ± 8.09	9.26	183.92 ± 23.87	10.93
0.40	90.35 ± 7.80	9.00	172.98 ± 19.50	9.99
0.50	89.07 ± 7.42	8.87	111.58 ± 14.76	5.28
0.60	87.60 ± 6.65	8.72	88.84 ± 14.75	3.31
0.70	81.91 ± 4.06	8.10	103.46 ± 18.96	4.18
0.80	51.37 ± 17.54	4.44	105.69 ± 21.08	4.25
0.90	14.71 ± 12.45	-0.25	108.51 ± 24.72	4.39
0.98	57.42 ± 11.31	5.33	98.16 ± 32.42	3.77

表 3.25 所示为III12 根据 OFW 分析计算出的不同失重率时对应的反应活化能 E 和频率因子 A 。从表中可看出两个阶段均非简单一级反应，应为连续反应。其中 $E_1=130.24 \pm 11.76 \text{ kJmol}^{-1}$, $\bar{E}_2=57.42 \pm 11.31 \text{ kJmol}^{-1}$; $\text{lg}(A_1/\text{s}^{-1})=14.26$, $\text{lg}(A_2/\text{s}^{-1})=5.33$ 。第二阶段也是两步反应, $E_1=191.63 \pm 29.71 \text{ kJmol}^{-1}$, $\bar{E}_2=108.51 \pm 24.72 \text{ kJmol}^{-1}$; $\text{lg}(A_1/\text{s}^{-1})=12.09$, $\text{lg}(A_2/\text{s}^{-1})=4.39$ 。我们分别对第一、二阶段进行反应机理推断。

3.4.4.2 多元非线性回归推断反应模式

选择简单反应模型的机理函数 $f(\alpha)$ 。并按照两步反应的不同连接方式进行组合，将 OFW 法估算所得的 E_1 和 $\text{lg}A_1$ 和 E_2 和 $\text{lg}A_2$ 设定回归初始值，分别对第一阶段和第

二阶段反应进行多元非线性回归运算。由非线性回归所得参数列于表 3.26。图 3.63 所示为第二阶段主要分解反应的拟合曲线。

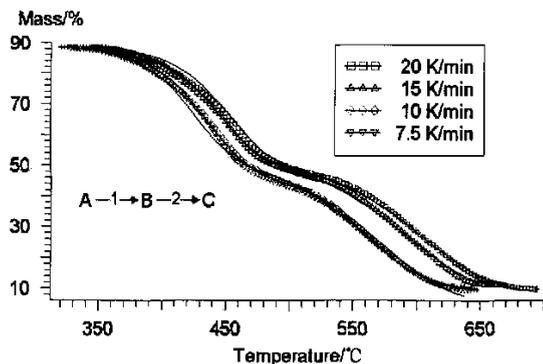


图 3.63 III12 第二阶段的拟合曲线, ∇ , \diamond , \triangle , \square 实验点, — 计算值

表 3.26 配合物 III12 的非线性回归结果

Transition	Corr. Coeff.	Reg. Par.	Step/ Mode	E (kJmol^{-1})	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	Order
1st	0.999813	0.00100	I F1	125.1352	13.4436	
			II F1	112.7891	17.8759	
2nd	0.999416	0.00100	I F1	137.9704	7.9373	
			II F1	114.1393	4.5555	0.4654

动力学分析结果表明, 配合物 III12 的热分解过程为两个阶段, 第一阶段失溶剂阶段为一两步连续的反应, 可表示为 $A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{F1} C$, 其中 $E_1=125.1 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_1/\text{s}^{-1})=13.44$; $E_1=112.8 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_1/\text{s}^{-1})=17.88$ 。主要分解阶段也为一个两步连续的反应, 可表示为 $A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{F1} C$, 即一个活化能和频率因子分别为 $E_1=138.0 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_1/\text{s}^{-1})=7.94$ 的简单一级反应 (F1) 跟随了另一个活化能和频率因子分别为 $E_2=114.1 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_2/\text{s}^{-1})=4.56$ 的一级反应 (F1)。

3.4.5 配合物 III11、12 的磁性研究

3.4.5.1 配合物 III11 的磁性研究

此配合物的磁性是采用单晶样品, 在 5.0~300 K 范围内测定。 $\chi_M T$ 对温度 T 的曲线参见图 3.65。在测定的温度范围内, χ_M^{-1} 对温度的曲线完全符合 Curie-Weiss 定律, $\chi_M = C/(T - \theta)$, 其中 Weiss 常数 $\theta=3.47 \text{ K}$; Curie 常数 C_M 为 $0.442 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 。在室温下, Cu^{2+} 离子的有效磁矩实验值为 $1.908 \mu_B$, 此数值接近正常的 Cu(II) 化合物的有效磁矩, ^[161] 也与文献中的双核铜化合物的有效磁矩数值接近。^[162] 在 300 K, $\chi_M T$ 值为 $0.455 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, 随温度下降 $\chi_M T$ 值不断缓慢升高, 直到 54 K, 随后到 10K 间有一个波动, 在 10K 以后, 又下降至在 5.0 K 时为 $0.512 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 。从正的 θ 值以及 $\chi_M T$ 曲线走势, 可以判断在 III11 中存在着铁磁交换作用。为了进一步从理论上分析铜离子之间的磁作用,

采用以下修正的 Bleaney-Bowers 方程式 (5.2)^[163] 对测试的磁数据进行了最小二乘方的拟合, 该方程是基于各向同性的自旋哈密顿算符, $H = -2JS_1S_2$ 其中 $S_1 = S_2 = 1/2$ 推导而得到的。

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3KT} \left[1 + \frac{1}{3} \exp(-2J/KT) \right]^{-1} (1-P) + \frac{Ng^2\beta^2}{4KT} P \quad (5.2)$$

这里的符号具有其通常的物理意义, 其中 P 表示样品中单核铜配合物或其他不纯物的含量. 拟合出的曲线在图中以实线给出, 我们发现在 50–300 K 的温度范围内, 得到了比较理想的拟合, 得到的拟合参数为: $J = 18.5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $g = 2.16$ 和 $P = 0.001$, 拟合的偏差因子 $\sigma = [\sum(\chi_{\text{obs}} - \chi_{\text{calc}})^2 / \sum\chi_{\text{obs}}]^{1/2}$ 为 7.8×10^{-4} 。

根据我们掌握的文献, 大多数双聚铜(II)配合物一般表现为铜离子间的反铁磁耦合,^[164] 此种呈现铁磁耦合的双核铜(II)配合物比较少见, 如 $\{[\text{CuL}(\text{HL}^1)\text{Cl}]_2\}$ ($\text{HL}^1 = N\text{-ferrocenecarbonyl-}N9,N9\text{-dimethylthiourea}$) 的 $J = -196 \text{ cm}^{-1}$; $\{[\text{CuL}_2]_2\}$ ($\text{HL}^2 = N\text{-benzoyl-}N,N\text{-dimethylthiourea}$)^[162] 的 J 值为 -4.5 cm^{-1} 等。显然, 这些双核铜配合物所呈现出的不同的磁交换作用是由于结构的不同, 其中桥联原子的种类、桥联键角以及两个铜离子间的距离的大小对磁超交换的性质、大小都有着重要的影响。

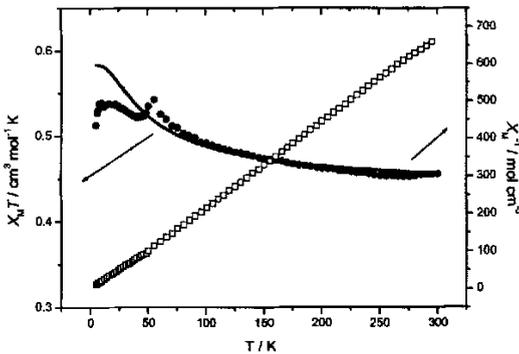


图3.64 III11的 χ_M^{-1} 和 $\chi_M T$ 对温度的曲线图
实线表示最佳拟合值 ($g=2.16, J=18.5 \text{ cm}^{-1}, P=0.001$)

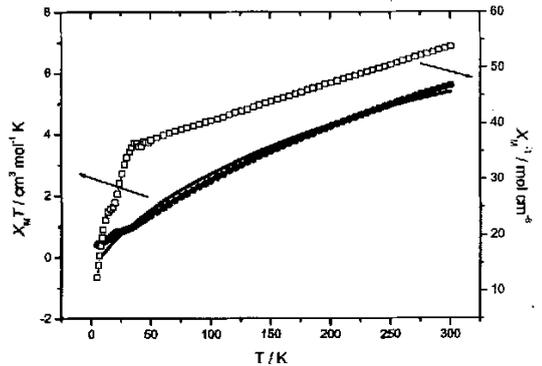


图3.65 III12的 χ_M^{-1} 和 $\chi_M T$ 对温度的曲线图,
实线表示最佳拟合值 ($g=2.05, J=-15.7 \text{ cm}^{-1}$)

3.4.5.2 配合物III12的磁性研究

此配合物的磁性是采用单晶样品, 在 5.0~300 K 范围内测定。 $\chi_M T$ 对温度 T 的曲线参见图 3.64 所示。可以看出, 在 30-300 K 温度范围内, χ_M^{-1} 对温度的曲线完全符合 Curie-Weiss 定律, $\chi_M = C/(T - \theta)$, 其中 Weiss 常数 $\theta = -500.7 \text{ K}$; Curie 常数 C_M 为 $14.87 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Curie 常数的数值与配合物中存在着三个 $S=5/2$ 的锰(II)离子在 $g=2$ 的情况下的理论 Curie 常数的数值: $13.125 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 一致。^[165] 在 300 K, $\chi_M T$ 值为 $5.59 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, 随温度下降 $\chi_M T$ 值不断降低, 下降至在 5.0 K 时, $\chi_M T$ 值为 $0.406 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 。从负的 θ 值以及 $\chi_M T$ 曲线走势, 可以判断在 III12 中, 锰离子间存在着反铁磁的磁超交换作用。为了进一步从理论上分析锰离子之间的磁作用, 采用以下方程式(5.3)^[166]对测试的磁数据进行了最小二乘方的拟合, 该方程是基于各向同性的自旋哈密顿算符, $H =$

$-2[J_{12}(S_1S_2) + J_{23}(S_2S_3) + J_{31}(S_3S_1)]$ 其中 $S_1 = S_2 = S_3 = 5/2$ 推导而得到的, 那么配合物中的三个锰离子均为 Mn^{2+} 时, $J_{12} = J_{23} = J_{31} = J$

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{KT} [A/B] \quad (5.3)$$

其中: $A = 91 + 110 \exp(-12/kT) + 90 \exp(-22J/KT) + 56 \exp(-30/kT) + 25 \exp(-36/kT) + 3 \exp(-40/kT)$

$B = 13 + 22 \exp(-12J/kT) + 27 \exp(-22J/KT) + 28 \exp(-30J/kT) + 25 \exp(-36/kT) + 9 \exp(-40J/kT) + \exp(-42J/kT)$

其他的符号具有其通常的物理意义。拟合出的曲线在图中以实线给出, 我们发现在 25–300 K 的温度范围内, 得到了比较理想的拟合, 得到的拟合参数为: $J = -15.7 \text{ cm}^{-1}$ 、 $g = 2.05$, 拟合的偏差因子 $\sigma = [\sum(\chi_{\text{obs}} - \chi_{\text{calc}})^2 / \sum \chi_{\text{obs}}]^{1/2}$ 为 5.3×10^{-4} 。显然, 此配合物中锰离子间的磁交换作用应该主要通过中心桥联氧原子的传递。在低温下 $< 24 \text{ K}$, 理论曲线拟合得不很理想主要是由于零场作用的缘故。此配合物的磁作用从 J 值大小来看, 比一些文献中报道的类似三核配合物要稍强一些。

3.4.6 讨论

本章制备的多核配合物中有 5 个三核金属配合物, 分别是 Co_3 、 Ni_3 、 Mn_3 和 $Zn_3^{(1),(2)}$ 配合物, 除 $Zn_3^{(2)}$ 配合物中包括溶剂有所不同外, 其它 4 种配合物结构单元类型相同, 并且都具有较高的热稳定性。表 3.27 列出了其相关性质, 以便进行比较。

表 3.27 三核金属配合物的性质比较

	Mn_3	Co_3	Ni_3	$Zn_3^{(1),(2)}$
分子量	1489.34	1501.31	1498.64	1502.53/1540.66
晶系, 空间群	单斜 C/2c	单斜 C/2c	单斜 C/2c	单斜 C/2c
颜色, 所含溶剂	黑色, DMF	深红, DMF	暗绿, DMF	无色, DMF/H ₂ O
分解温度*/°C	402	403	403	405 ⁽²⁾
分解产物	Mn	CoO	NiO	ZnO
热分解步骤	2 步连续	2 步连续	2 步连续	2 步连续 ⁽²⁾
热分解模式	$A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{F1} C$	$A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{F2} C$	$A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{F2} C$	$A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{F2} C$
E/kJmol^{-1}	137.8/114.1	375.6/196.0	386.7/293.3	345.3/396.0 ⁽²⁾

*分解温度 *Onset* 为 ICTAC 标准分解温度, 定义为失重前后曲线两切线之交点温度。

从表 3.27 可以看出, Mn_3 配合物的热分解模式与其他三核配合物明显不同, 为 $A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{F1} C$, 而且第二步反应所需能量较低, 这一现象可能是由于第一步分解反应产物 Mn 对其后的第二步反应起到了催化作用, 因此导致第二步反应活化能降低。除 Mn_3 配合物外, 其它三核配合物的分解模式均相同, 为 $A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{F2} C$ 。它们的第一步分解反应活化能相近, 第二步分解反应活化能 $E_{Zn3} > E_{Ni3} > E_{Co3}$, 符合高温热分

解反应活化能变化的一般规律,即反应所需能量随配合物中心离子核电荷数的增加而增大。

3.5 小 结

1. 设计和合成了一个新型的多功能配体 btzpy, 该配体具有多个潜在配位基, 并且具有小分子的吸附功能。同时配体 Btzpy 具有 310.5℃ 的高熔点和相对于一般有机化合物而言的高稳定性 (其分解温度大于 345℃)。这些特性为新型配合物的制备奠定了基础。

2. 采用不同的制备方法共得到了 13 个多核、单核和聚合配位化合物。在这些配合物中充分体现了我们的设计思路, 实现了配体的多种配位模式: 即 btzpy 作为 2 齿、3 齿、4 齿、5 齿和 6 齿配体时采取的 A、B、C、D、E、F 和 G 配位模式 (图 3.1), 其中包括配体作为 4 齿配体时出现的酰氨基氧原子参与配位的新模式。

3. 配体 btzpy 所形成的过渡金属配合物中, 除六核 Zn 配合物外均在晶格间包裹有溶剂, 并且在混合溶剂体系中 Co_3 、 Ni_3 、 Mn_3 和 Cu_2 配合物对溶剂的吸附具有选择性 (只吸附 DMF), 同时热分析表明失去这些溶剂所需能量并不高, 因此它们有可能在吸附领域得到应用。

4. 制备了 5 个三核金属配合物, 分别是 Co_3 、 Ni_3 、 Mn_3 、 $\text{Zn}_3^{(1)}$ 和 $\text{Zn}_3^{(2)}$ 配合物, 除 $\text{Zn}_3^{(2)}$ 配合物包裹的溶剂有所不同外, 它们的结构单元类型相同, 且都有较高的热稳定性。除三核 Mn 配合物热分解的最终产物为金属 Mn 之外。其余均为金属氧化物。

5. 磁性研究表明, 三核 Mn(II)配合物和双核 Ni(II)配合物相似, 在金属离子之间存在反铁磁耦合的磁超交换作用, 双核铜(II)配合物中则体现为铁磁交换作用。说明金属原子的种类、桥联原子的种类、桥联键角以及金属离子间的距离的大小对磁超交换的性质、大小都有着重要的影响。

第四章 含液晶基元的 1, 3, 4-噁二唑衍生物 及配合物的合成与表征

4.1 引言

普通的无机物或有机物在熔点以下呈固态，熔点以上呈液态，在液态时晶体所具有的各种特性均消失，变成各相同性的液体。具有液晶性的物质在熔化时要经历一系列的中介相 (mesophase)，一方面象液体一样具有流动性和连续性，另一方面又保留着晶体的某种有序排列而在宏观上表现出与晶体一样的各向异性。这样的有序流体就称为液晶。^[167] 液晶态是物质既具有液体的流动性又具有晶体的各向异性的一种状态，其分子排列介于理想的液体和晶体之间，呈一维或二维远程有序。图 4.1 为液晶的相态变化示意图，其中 T_1 为熔点 (mp), T_2 为清亮点(cp)。



图 4.1 液晶的相态变化

在 T_1 - T_2 之间为液晶相区间，此时物质处于一种介于固态和液态之间的热力学稳定中间相态。相变时具有严格的焓变 (ΔH) 和熵变 (ΔS)，液晶态的可流动性有序排列使得液晶态物质具有特有的介电各向异性、导电各向异性、双折射以及磁各向异性等特殊性质。目前液晶作为新型信息显示材料已广泛应用于电子工业，并显示出其它材料所无法比拟的优越性质。首先液晶材料的功耗极低，为微瓦数量级 (微瓦/cm²)。因为液晶显示是依靠液晶分子在电场作用下改变取向而调制光强的，并无原子、电子的激发；其次，所需驱动电压低，液晶是有序流体，分子间相互作用力比较小，易于扰动，通常 1-3 伏电压即可驱动；此外还有抗干扰强，显示清晰度高和成本低廉等优点。^[168]

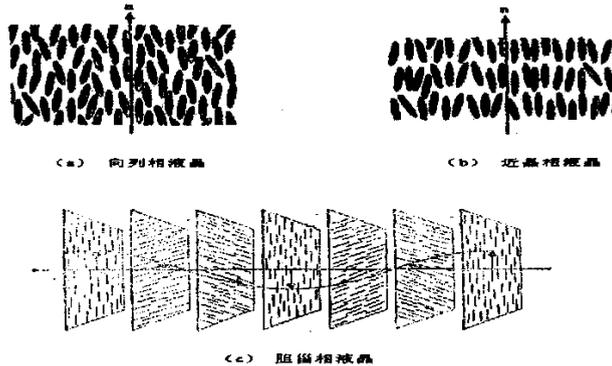


图 4.2 不同类型的液晶态分子排列示意图

液晶按其分子量大小可分为小分子液晶和高分子液晶；按其形成液晶的物理条件，液晶又可分为热致性液晶、溶致性液晶、压制性液晶和流致性液晶等；这四类液晶体系都表现为多形性，即可能存在一种以上的液晶相态结构，因此按相态结构特征又可分为向列相 (Nematic)、近晶相 (Smectic)和胆甾相 (Cholesteric) 液晶三大类(图 4.2)，其中近晶相液晶分子呈层排列其规整性接近于晶体为二维有序，具有多种近晶型 (S_A-S_I)。

包含有刚性核的棒状分子一直被认为是最适合产生液晶性的几何单元。^[169] 1,3,4-噻二唑环具有芳香性，具备合成液晶基元的基本条件，在现阶段已报道的液晶性化合物中含有噻二唑环的一类化合物正在引起人们的关注，^[55,56] 因为该环具有较大的永久偶极矩，其分子的自发极化率高，介电各向异性大，热稳定性高，并且他们多数具有较宽的相变范围，使其成为当代显示用宽温度范围和低电压优良基质液晶材料^[53,54]。并且作为氮硫杂环，噻二唑环较苯环具有更强的易取代性可以产生更多的衍生物，这就为应用提供了有利条件。

在分子结构上，液晶化合物已从传统单一的有机化合物发展到多种化合物液晶，如有机化合物与过渡金属形成的金属有机液晶。此类液晶的分子的设计与合成是液晶科学的一个新的研究领域。过渡金属常常有多种 d 电子组态，并因配位环境不同可能具有磁性，这就使它们在磁场里极易取向而形成独特、优异的光电性能和磁学性质，^[170] 目前，一些金属离子位于分子中心的有机金属液晶化合物已经制备出来。^[171,172]

本章中我们合成了两个系列，4 个具有液晶性的噻二唑衍生物，其中 II B 具有较好的液晶性能，以此为配体制备了过渡金属配合物，并利用元素分析、核磁、红外光谱对其进行了结构表征，利用 DSC 和热台偏光显微镜进行了液晶性能测定并对液晶性能较好的 II B 的结晶行为进行了动力学研究。

4.2 制备

4.2.1 试剂和仪器

5.2.1.1 主要试剂及纯化

水合肼，三乙胺，二硫化碳，1-溴代正丁烷，1-溴代正己烷，1-氯乙烷，草酰氯，冰乙酸，氯化亚砷，对羟基苯甲酸，吡啶（加KOH回流6h以上蒸出，收集115-116℃馏分），其它所用溶剂均经过脱水干燥处理及进一步提纯。

5.2.1.2 仪器

ST-02元素分析仪；瑞典Bruker DPX-400型超导核磁共振仪(TMS为内标，DMSO为溶剂，室温)；Nicolet IR-470红外光谱仪(KBr压片)；DDS-II A型电导率仪，光亮电极；Leitz热台偏光显微镜；X 4型显微熔点测定仪。德国NETZSCH DSC 204示差扫描量热仪。

4.2.2 反应中间体的制备

4.2.2.1 1, 3, 4-噻二唑中间体的制备

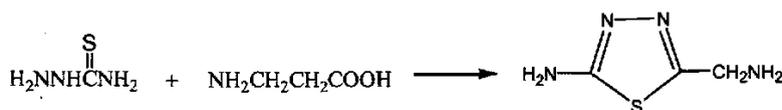
1. 2, 5-二巯基-1,3,4-噻二唑 (I) 的制备^[12]

在反应装置中加入 67.2g (1.2mol) 氢氧化钾和 320ml 水, 搅拌溶解后冷却至室温, 加入 62.6g (0.6mol) 80%的水合肼和 40 mg 的三乙胺, 并与 5℃以下缓慢滴加 266g (2.1mol) 二硫化碳, 搅拌 2h 后再升温至 80℃, 反应 2.5h, 冷却至室温后过滤, 减压蒸馏脱除未反应的二硫化碳。在搅拌条件下进行酸化至 pH 值为 0.5~1.0, 有大量淡黄色沉淀析出, 过滤, 用无水乙醇重结晶得产品。收率为 90.01%。PM. 167-168℃ IR(KBr, cm⁻¹): 3448m, 3064s, 2861s, 2484m, 1640w, 1505, 1453d, 1265s, 715s, 659m。其反应方程式如下:



2. 2-甲氨基-5-氨基-1, 3, 4-噻二唑 (II) 的制备

将 2.0g 氨基硫脲加到 50mL 圆底烧瓶中, 再加入甘氨酸 2.5mg 和 5mL 36%的浓盐酸, 搅拌回流 5 小时。冷却, 用 40%的 NaOH 中和至 pH=8-9, 再用冰水冷却 15 分钟, 抽滤, 洗涤, 干燥得粗产品。用无水乙醇进行重结晶的到白色固体。其产率为 68%。熔点 200.3℃, IR(KBr, cm⁻¹): 3365s, 3168s, 2482, 1630s, 1505s, 1453m, 715m, 692m。其反应方程式如下:

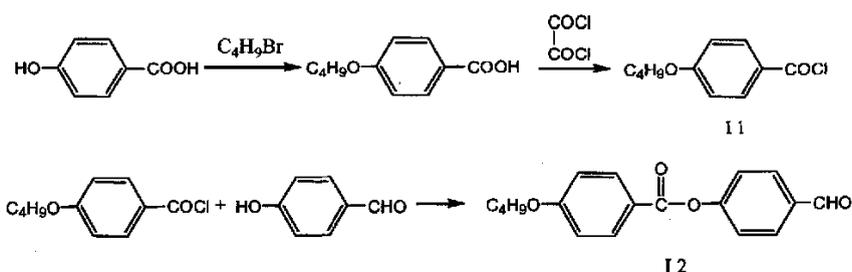


4.2.2.2 对丁氧基苯甲酰氯与相应醛 (B) 的制备

将氢氧化钾 4.9g (0.087mol), 溶于 2mL 水和 11mL 95%乙醇的混合溶液, 充分溶解后加入对羟基苯甲酸 5.0g (0.0362mol)。回流下缓慢滴加溴代正丁烷 5.3 mL, 待反应至均相, 加入 2.0g 氢氧化钾 (溶解在 11.2ml 95%的乙醇和 6.8mL 水中), 回流 3h。加浓盐酸酸化至 pH =1, 析出白色固体, 抽滤。水洗至中性, 真空干燥, 得产品。产率 83.3%—89.2%, 依次用冰乙酸、无水乙醇重结晶。取上述产物 1.0687g 与草酰氯 6ml 混合回流, 待溶液透明后, 再回流 3h。回流结束后, 旋蒸出过量的草酰氯, 得对丁氧基苯甲酰氯。此溶液无需重结晶即可进行下一步合成。

向上述溶液中加入 THF 约 5ml, 三乙胺 1ml。室温下将用 THF 溶解的对羟基苯甲醛 0.8g (0.0362mmol) 缓慢滴加, 约 1h 滴加完毕。在常温下搅拌 3h。反应结束后, 旋蒸出 THF, 用丙酮重结晶。产率 68.5%。同样的反应分别用 C₂H₅Br 和 C₆H₁₃Br 进行, 分别得到不同烷基链的酰氯和醛 1A, 1C。其中以溴己烷与对羟基苯甲酸为原料合成对己烷氧基苯甲酸采用二氯亚砷做为酰化试剂的效果比用草酰氯的效果要好。

该反应的反应方程式如下:

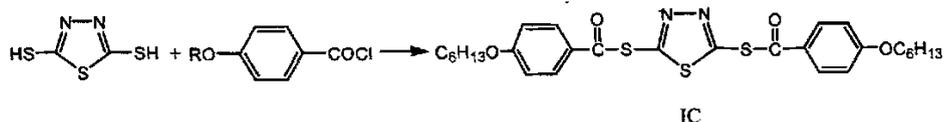


4.2.3 液晶型 1, 3, 4-噻二唑衍生物的制备

4.2.3.1 含巯基的噻二唑衍生物 (I)

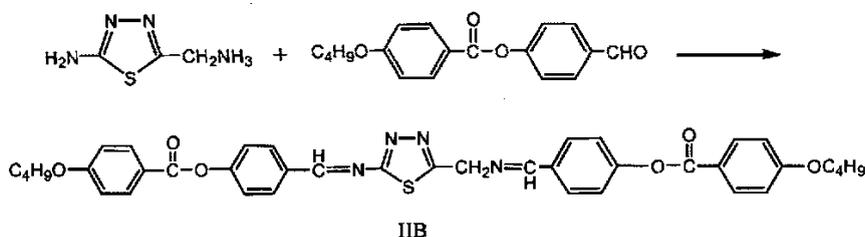
向上述溶液 B 中加入 THF 约 5ml, 三乙胺 1ml。将用 THF 溶解的 2, 5-二巯基-1, 3, 4-噻二唑 0.3217g (2.25mmol) 在冰浴下搅拌滴加, 滴加完后, 在冰浴下再搅拌 2h。旋蒸出过量的 THF, 用蒸馏水溶解, 抽滤。将粗产品用丙酮溶解, 得重结晶的产物 I B, 收率为 92.8%, PM. 129.5-130°C。I A 和 I C 以相同方法制得, 产率分别为 86.5% 和 91.2%。

I C 制备反应方程式如下:



4.2.3.2 含酰氨基的噻二唑衍生物(II)

将 2-甲氨基-5-氨基-1,3,4-噻二唑用无水乙醇溶解, 滴加到 4.2.2.2 中得到的产物 B 中。滴加完毕, 搅拌回流 4h, 溶液呈黄色, 回流结束后, 蒸去溶剂, 静置, 抽滤。将粗产品用无水乙醇重结晶, 得淡黄色固体粉末 II B, 产率 90.3%。



同样的反应分别用醛 A 及 C 与噻二唑反应, 得到 II A 和 II C。产率分别为 68.9% 和 88.7%。经初步测定, 衍生物 II B, II C 能显示较好的热致液晶性, I A, I B 无液晶性, 其余衍生物均有液晶性, 但是相变温度范围小, 液晶性较差。

4.2.4 金属配合物的合成

将配体 II B (2mmol) 溶于 20mL 乙醇溶液, 搅拌条件下加入含有 0.5mmol 的 MCl_2 ($\text{M}=\text{Cu}^{2+}$ 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+}) 甲醇溶液 10mL 中, 回流 60 分钟, 收集沉淀, 经充分洗涤, 干燥得配合物产品。产率分别为 68%, 85% 和 80%。经初步测定, 墨绿色的 Cu 配合物 1 在升温时能显示较好的液晶性。

4.3 结构表征

在所合成的 6 个衍生物和多个配合物中, 经过初步测定, 除 I A, I B 外均具有液晶性, 但是液晶性能较好的只有 II B, II C 和 II B-Cu 配合物 1。配合物 1 易溶于 DMF, 不溶于水、甲醇和乙醇。对所制得化合物进行元素分析、核磁共振(NMR)及红外光谱(IR)测定以确定结构。

4.3.1 元素分析、核磁共振(NMR)及配合物电导测定

I C: $C_{28}H_{34}O_4N_2S_3$ 元素分析(%), 实测值(计算值):C, 61.13(61.19); H, 6.07(6.13); N, 5.10(5.01)。 1H NMR(DMSO), δ : 7.28-6.08 (m, 8H, $2 \times ArH_4$), 4.01-3.94 (m, 4H, $2 \times ArOCH_2$), 1.73-1.35(m, 16 H, $2 \times (CH_2)_4$), 0.98-0.96(m, 6 H, $2 \times CH_3$)。

II A : $C_{35}H_{30}O_6N_4S$ 元素分析(%), 实测值(计算值):C, 66.20(66.23); H, 4.75(4.76); N, 8.86(8.83)。 1H NMR(DMSO), δ : 8.198-7.106(m, 18 H, $4 \times ArH_4$), 4.11-4.08(m, 4H, $2 \times ArOCH_2$), 3.341-3.318 (s, 4H, $2 \times C=NH + C=NH_2$), 0.962-0.925 (m, 6H, $2 \times CH_3$)。

II B: $C_{39}H_{38}O_6N_4S$ 元素分析(%), 实测值(计算值): C, 68.18(67.81); H, 5.51(5.54); N, 8.13(8.11)。 1H NMR(DMSO), δ : 8.19-7.11(m, 18 H, $4 \times ArH_4$), 4.11-4.08(m, 4H, $2 \times ArOCH_2$), 3.34-3.32 (s, 4H, $2 \times C=NH + C=NH_2$), 1.77-0.93 (m, 14H, $2 \times (CH_2)_2 + 2 \times CH_3$)。

II C: $C_{43}H_{46}O_6N_4S$ 元素分析(%), 实测值(计算值):C, 69.18(69.15); H, 6.12(6.21); N, 7.58(7.50)。 1H NMR(DMSO), δ : 8.20-6.92(m, 18 H, $4 \times ArH_4$), 4.11-3.94(m, 4H, $2 \times ArOCH_2$), 3.38-3.31 (s, 4H, $2 \times C=NH + C=NH_2$), 1.71-0.95 (m, 22H, $2 \times (CH_2)_4 + 2 \times CH_3$)。

配合物 1: 摩尔电导($CHCl_3$): $6.00 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。说明配合物为非电解质。元素分析(%), 实测值: C, 61.06; H, 5.10; N, 7.30。推测可能结构为 $[Cu(C_{39}H_{38}O_6N_4S)_2(H_2O)_2]Cl_2$, 计算值 C, 60.37; H, 5.16; N, 7.22。

4.3.2 红外吸收图谱

化合物 I 和 II 系列的红外特征吸收数据见图 4.3。II 系列化合物具有相似的红外特征吸收, 差别仅存在于-CH₂的吸收强度不同。

I C 中, 1509 、 1486 cm^{-1} 为噻二唑环的特征吸收, 3080 、 11600 cm^{-1} 处的吸收证明了苯环的存在。 1221 cm^{-1} 证明 S 和 N 之间为间位。 1270 、 1069 cm^{-1} 为=C-O-C 的特征吸收。 1468 和 2932 cm^{-1} 为-CH₂-的弯曲振动和对称、不对称伸缩振动的吸收。 832 处的吸收说明苯环上发生了对位取代。 1600 、 1573 cm^{-1} 处的强吸收说明苯环与羰基相连, 731 cm^{-1} 为 C-S 的吸收, 进一步证明了上述推断。

II B-C 出现在 1219 、 1075 cm^{-1} 处的强吸收证明分子中拥有=C-O-C 键, 1510 、 1471 cm^{-1}

为噻二唑环的特征吸收, 1382 、 2975 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动和对称、不对称伸缩振动的吸收, 1731 、 1704 cm^{-1} 处的吸收表明有 $\text{C}=\text{O}$ 基团存在, 3080 、 1601 和 1561 cm^{-1} 处同等强度的吸收且强于 1731 cm^{-1} , 进一步证实芳香酯基的存在。配合物 1 中其噻二唑的特征吸收红移至 1430 、 1392 cm^{-1} 处, 则表明与金属之间形成了配位键。

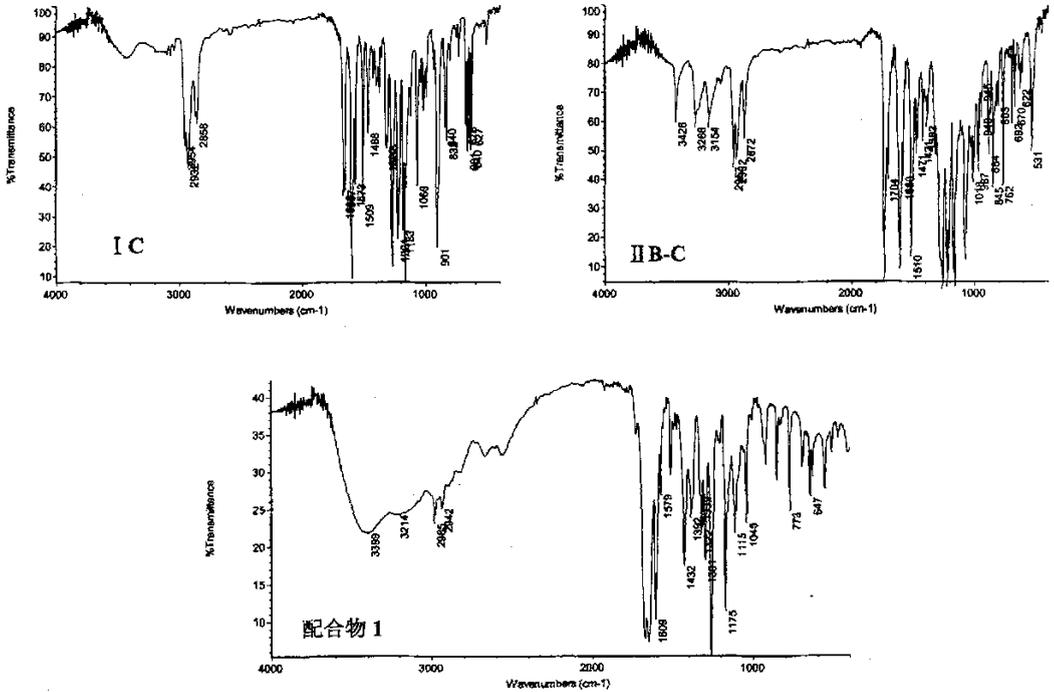


图 4.3 标题化合物的红外光谱

4.4 衍生物和配合物的液晶相态的观察与确定

化合物的相态由 DSC 和偏光显微镜观察确定。熔点、相转变温度及液晶态的温度范围 (ΔT) 见表 4.1。

表 4.1 系列衍生物与配合物 1 的相转变温度(DSC)

化合物	$T_m / ^\circ\text{C}$	S/N	$T_i / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	$T_d(15\%) / ^\circ\text{C}$
I C	129.8	--	144.1	14.3	235.9
II A	184.2	--	216.8	32.6	344.3
II B	179.3	221.7	300.1	120.8	305.6
II C	169.8	224.1	--	40.5	257.1
配合物 1	246.7	--	~350.5	10.8	350.5

由表中可见, 化合物 I C 的升温 DSC 曲线上有两个吸热峰, 第一个是固相向近晶相的转变峰, 峰顶的温度为 129.8°C ; 第二个峰是液晶相向各相同性态的转变峰, 峰顶的温度为 144.1°C 。

偏光显微镜观察发现, 在 125°C 附近时样品开始熔融, 熔融后进入近晶相, 呈现出近晶相的扇形织构, 随着温度的升高, 到达 144°C 时, 双折射消失进入各向同性液态。

在缓慢降温过程中，又重新出现双折射，可观察到短暂的液晶相态转变及其相应的组织结构变化。I C的偏光照片见图4.3-4.4。

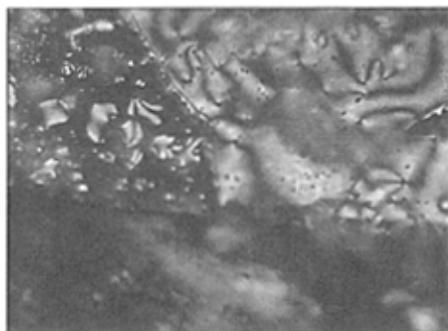


图4.3 I C升温过程138°C

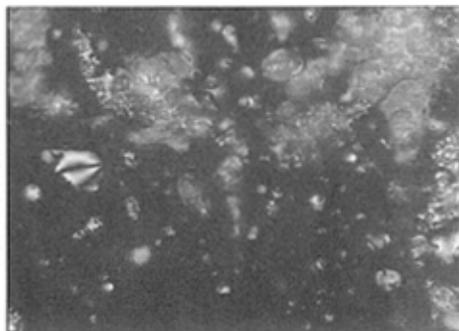


图4.4 I C降温过程140°C

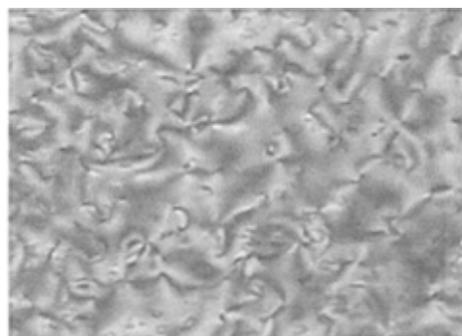


图4.5 II A升温过程192°C

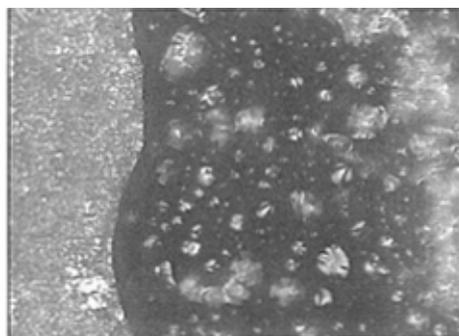


图4.6 II A降温过程210°C

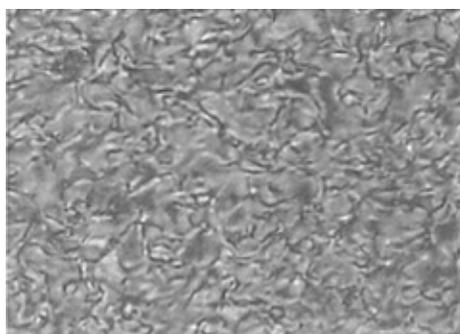


图4.7 II B升温过程193°C

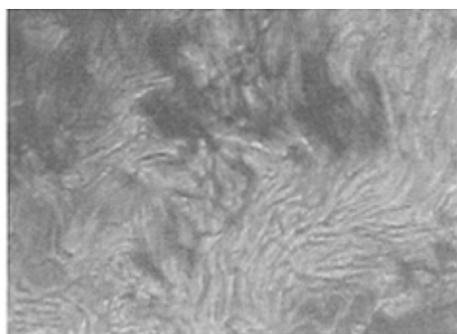


图4.8 II B升温过程265°C

化合物II A仅有向列相的织构，但并不十分典型，在降温过程有较好的双折射，偏光照片见图4.5-4.6；化合物II B的升温DSC曲线上有三个吸热峰，第一个是固相-近晶相的转变峰，峰顶的温度为179.3°C；第二个峰是近晶相-向列相的转变峰，峰顶温度为221.7°C；第三个峰是向列相-各相同性态的转变峰，峰顶的温度为300.1°C。偏光显微镜观察发现，在177°C附近时样品开始熔融，熔融后进入近晶相，呈现出近晶相的扇形织构，随着温度的升高，达到223°C时，近晶相转变为向列相，呈现出向列相典型的纹影织构，

到达303℃时，双折射消失进入各向同性液态。在缓慢降温过程中，又重新出现双折射，可观察到明显的液晶相态转变温度及其相应的织构变化见图4.7-4.9；图4.10-4.11为化合物ⅡC的偏光照片，ⅡC呈现出的织构更倾向于近晶相，降温过程中，也能重新出现双折射。

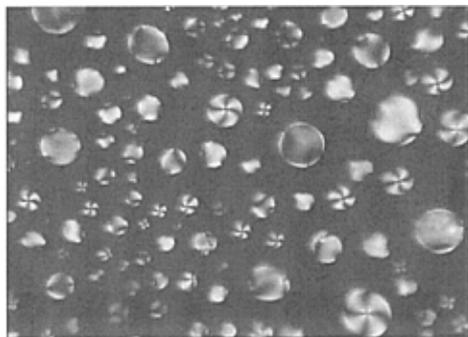


图4.9 ⅡB降温过程287℃

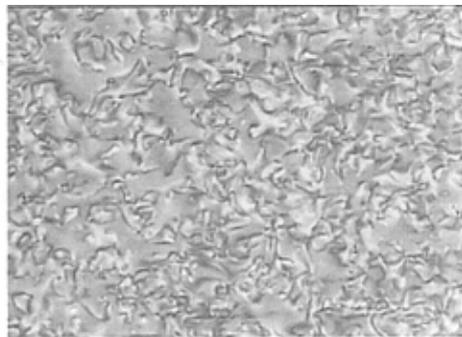


图4.10 ⅡC升温过程189℃

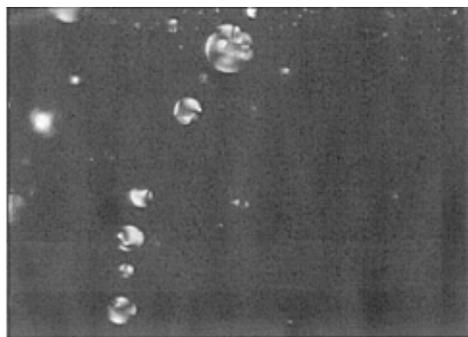


图4.11 ⅡC 降温过程220℃

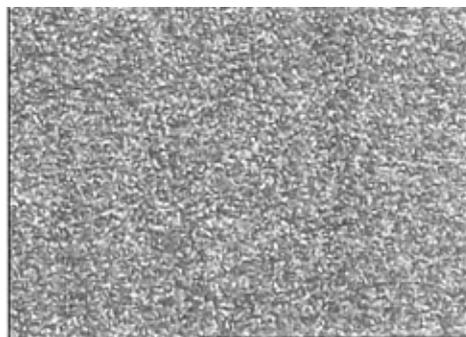


图4.12 配合物1 的近晶型偏光照片(302℃)

配合物1 经DSC和偏光显微镜观察具有热致液晶性。其升温DSC曲线上的吸热峰其峰顶温度为246.7℃，为固相-近晶相的转变峰，第二个向各向同性态的转变峰已不十分明显，峰顶的温度难以观察，偏光显微镜观察发现，在242℃附近时样品开始出现双折射现象，呈现出近晶相的镶嵌织构，见图4.12。随着温度的升高，到达345℃以后，双折射逐渐缓慢消失进入各向同性液态。在降温过程中，未出现预期的双折射现象，表明配合物出现分解，其液晶过程不可逆。

4.5 DSC 测试研究化合物ⅡB 结晶动力学

配体ⅡB的相转变温度相对较低，而液晶态存在的温度区间相对较宽，这一结果与热台偏光显微镜观察到的结果相一致，下面我们对其结晶行为进行动力学分析。

4.5.1 结晶度的测定

ⅡB以20℃·min⁻¹的速率加热熔融后，以5℃·min⁻¹的速率降温时的熔融-结晶曲线如图4.13所示，可看出较之熔融温度而言，结晶温度向低温方向移动。这是因为首先升降

温速率不同，热分析测试所特有的热滞后现象使得较快的升温过程导致熔点向高温方向移动（ $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ，P.M.185.2 $^{\circ}\text{C}$ ），其次结晶过程存在过冷现象也使得结晶过程发生在较低温度（158.3-164.5 $^{\circ}\text{C}$ ）。

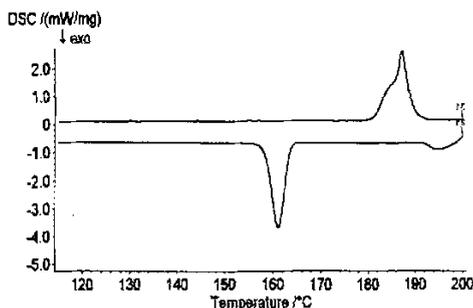


图4.13 化合物 II B 的升降温DSC曲线

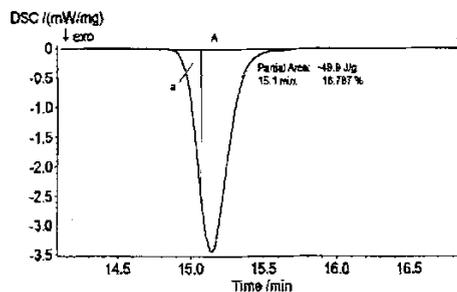


图4.14 化合物 II B 不同时间时的相对结晶度

根据两相模型假定，化合物熔融时若快速降至预定温度进行等温结晶，DSC曲线上将呈现放热峰。等温结晶由于种种技术问题使得结晶过程存在曲线不完整等局限性。故此经常采用慢速非等温结晶过程来替代。根据降温速率 dT/dt ，将非等温曲线中的温度变化转化为时间变化，再用等温结晶方法处理。^[119]对化合物 II B 结晶过程的放热峰进行动力学处理如图4.14所示。

总面积 A 对应于结晶的总热效应， a 为 $0-t$ 时刻形成结晶所释放的结晶热，因而 t 时刻结晶度 X_t 可表达为：

$$X(t) = \frac{\int_0^t U_c(t) dt}{\int_0^{\infty} U_c(t) dt} \quad \text{也即 } X_t = a/A.$$

根据Avrami方程：^[119]

$$1 - X_t = \exp(-K_t \cdot t^n)$$

式中： K 为结晶速率常数， n 为Avrami指数。

由上式可得：

$$\lg[-\ln(1-X_t)] = \lg K + n \lg t$$

以 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图，以截距可得结晶速率常数。考虑到降温速率的影响，经过校正的结晶速率常数 K_c 可用来表征非等温结晶速率。

$$\lg K_c = \lg K t / (dT/dt) \quad (4.1)$$

化合物 II B 在不同温度下的相对结晶度详细数据见表4.2。

表4.2 化合物ⅡB不同温度下的相对结晶度

Temperature	Partial Area	Temperature	Partial Area
155.1	0.000	160.6	28.159
157.1	0.453	160.9	36.664
157.9	1.383	161.2	48.477
158.3	2.103	161.4	60.507
158.9	4.463	161.7	72.450
159.3	6.274	162.0	82.460
159.6	8.795	162.3	90.906
159.8	11.866	162.6	95.689
160.1	15.787	163.2	99.560
160.3	21.154	164.4	100.000

表4.3 不同反应机理时的拟合结果

model	$f(\alpha)$	$E / (\text{kJmol}^{-1})$	$\lg A / (\text{s}^{-1})$	corr. coef.	reg.par.	ord.
F1	$(1-\alpha)$	2.3452	-1.0822	0.1724029	0.000121	
F2	$(1-\alpha)^2$	408.1834	46.0961	-0.890973	1.095066	
Fn	$(1-\alpha)^n$	818.2790	95.3990	-0.8814692	1.176742	0.75947
D1	0.5α	412.5919	48.1726	-0.9514796	1.062702	
D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	661.8439	77.9389	-0.9514796	1.062702	
D3	$1.5 \cdot (1-\alpha)^{2/3} \cdot [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	958.5047	113.0599	-0.9514796	1.062702	
D4	$1.5 \cdot [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	763.9500	89.5978	-0.9514796	1.062702	
R2	$2 \cdot (1-\alpha)^{2/3}$	8.41	-1.7108	0.4973311	0.056308	
R3	$3 \cdot (1-\alpha)^{2/3}$	169.3438	19.2651	-0.9514796	1.062702	
B1	$(1-\alpha) \cdot \alpha$	108.1061	13.8458	-0.9514796	1.013396	
Bna	$(1-\alpha)^n \cdot \alpha^n$	1645.7957	195.9332	-0.9513376	1.018167	2.6227
C1	$(1-\alpha) \cdot (1+k\alpha)$	77.0511	9.1158	-0.9514796	1.030772	
Cn	$(1-\alpha)^n \cdot (1+k\alpha)$	282.7282	31.7296	-0.3533249	0.013006	0.9735
A2	$(1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	0.1046	-1.4003	0.7290844	0.73035	
A3	$3 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	91.2411	6.9378	0.9995830	0.000031	
An	$n \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}$	147.2296	17.5576	-0.9514796	1.019203	0.65

4.5.2 线性回归推断结晶过程反应机理

依据DSC实验数据, 化合物ⅡB的结晶过程动力学参数的测定和反应模式的估算可以用Achar方程:^[121]

$$\ln \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中 β 为升温速率, α 结晶度, $f(\alpha)$ 反应机理函数, E 活化能, A 频率因子, R 气体常数。

将已知的基本固体反应基本方程^[98]代入公式(1)中, 经数学拟合运算得到与试验数据点相关的模拟曲线, 不同机理下所得的相关性与动力学参数列于表4.3。

综合考虑拟合质量(相关系数)和回归参数, 从表4.3可以看出A3机理是最为适合

II B结晶过程的反应机理,图4.15为所得拟合曲线,可以看出计算曲线与试验点之间有良好的吻合。相关系数达到0.999583。

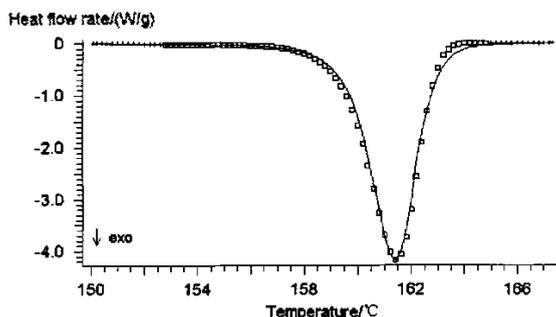


图4.15 计算曲线与试验曲线的拟合图, □ 实验数据, — 回归曲线。

这就表明化合物 II B的结晶过程是一步进行的三维成核反应(A3机理),其反应的动力学方程可表达为:

$$d\alpha/dt = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot 3 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$$

其中, $E=91.2\text{kJmol}^{-1}$, $\lg(A/\text{s}^{-1})=6.94$ 。

4.6 讨论

化合物分子中末端烷氧基大小对液晶性是有影响的。由表4.1可见,随化合物分子中末端烷氧基链长的增加,液晶的热稳定性降低。这是由于化合物分子中末端烷氧基链长的增加使得液晶分子的柔性增加,刚性降低,引起分子间作用力降低。表现为随分子中末端烷氧基链长增加化合物 II 系列化合物的熔点 (T_m) 和液晶态清亮点 (T_i) 逐渐降低。

随着烷氧基链长的增加,一方面增大了分子整体的可极化性,使得分子侧向间的引力增强;另一方面分子末端随烷氧基链长的增加,离分子中心部位极化性大的苯环和噻二唑环远,使分子末端间的引力相应减弱。液晶相的出现,很大程度上取决于分子侧向间和末端分子间引力的相对强弱,当分子侧向间的引力对末端间的引力占优势时液晶化合物呈现近晶相,反之则呈现向列相。在烷氧基链长较短时,分子末端间的引力占优势,而呈现向列相;当烷氧基链长变大时,分子侧向间的引力逐渐占优势,而呈现近晶相。

4.7 小结

1. 从噻二唑着手,合成了 I C、II A、II B、II C和配合物 I (II B与 Cu^{2+} 形成的配合物) 5个具有液晶性的噻二唑衍生物和金属铜配合物,运用元素分析、 $^1\text{H NMR}$ 、IR对它们的组成和结构进行了表征,并运用DSC及偏光显微镜对这些化合物的熔点和液晶性能进行了测定。结果表明,II B的液晶范围较宽,具有良好的应用前景。

2. II B的结晶动力学研究表明,化合物 II B的结晶过程是一步进行的三维成核反应(A3机理)。

第五章 羧酸构筑的配位聚合物的结构与性质研究

5.1 引言

羧酸配位聚合物是配位化学中的一个较活跃的研究领域。这类化合物不仅具有多样的几何学、拓扑学构型,而且也显示出多种奇特的催化、吸附以及磁学、非线性光学和导电等特性。^[173]目前,该领域研究的一个新的热点是首先将过渡金属离子与含 N 或 O 的配体作用进行亚结构单元合成,之后再将这些亚单元与可形成桥连的羧酸进行组装,以获得高核配位聚合物簇。^[174,175]另外,由羧酸构筑的异核金属配位聚合物因其在结构方面的特殊性也而备受研究者的关注。^[176-178]人们在致力于探索羧酸在配位聚合物中的新的配位模式,并通过使用传统的配体来制备出结构新颖的新型配位聚合物。

在羧酸配体中,二羧酸如草酸、^[179-182]丙二酸、^[183-186]酒石酸^[187-193]以及芳香的邻苯二酸^[194-199]等这些经典配体十分引人注目,因为它们的配位方式灵活多样,既可以作为桥连配体,也可以螯合配位或者以端基配位。借助于其它配体的引入或杂金属离子的引入可以预期得到结构和性质新颖的配位聚合物。

本章中我们采用水热合成法,常规溶剂法和三层扩散法以草酸(H₂ox)、呋喃甲酸(HFura)、丙二酸(mal)、酒石酸(L-tar)和 3-硝基邻苯二甲酸(H₂NPA)等羧酸以及 2,2'-联吡啶(bpy)为配体制备了 5 个配位聚合物,它们分别是: $\{[\text{Cd}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_2]\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (V1), $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{Fura})_2]$ (V2), $\{[\text{KNaCu}_2(\text{L-tar})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (V3), $\{[\text{NaNi}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (V4) 和 $[\text{K}_2\text{Cu}(\text{NPA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (V5)。研究了这些配合物的合成、晶体结构及热分解特性。

5.2 羧酸和辅助配体共同构筑的配位聚合物的结构和性质

5.2.1 合成

5.2.1.1 试剂和仪器

试剂:草酸(H₂ox),呋喃甲酸(HFura),2,2'-联吡啶(bpy),无机盐等,所用试剂均为分析纯,其中所用溶剂未经过无水化处理。

测试仪器及条件:元素分析采用 Carlo-Erba 1106 型元素分析仪测试;红外光谱采用美国 NICLET 公司 460 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片,波长范围 4000-400cm⁻¹。

晶体结构的 X-ray 衍射测定在 Rigaku-Raxis-IV X-ray 单晶衍射仪上,采用经石墨单色仪单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)进行 X 衍射测定。

热分析测试:热分析用德国 NETZCH 公司 TG209 热重分析仪及 DSC 204 差示扫描量热仪进行测试,样品预先研碎以利于热传导。样品用量 3-5mg,气氛为动态高纯氮气或空气,流速 20mL·min⁻¹,升温速率 10°C·min⁻¹。

5.2.1.2 聚合物 $\{[\text{Cd}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_2]\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (V1) 的合成

称取 0.158g (1mmol) 的 2,2'-联吡啶溶于 20mL 1:1 的乙醇水溶液中, 称取 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.549g (1.5mmol) 溶于 20 mL 水中。将二者混合均匀并搅拌 0.5h, 之后加入含 0.107g (1.5mmol) 草酸的水溶液 50 mL。加热搅拌回流 1 h, 静置。几周后得到无色长方体状晶体, 收率 53%。found: C, 27.59; H, 2.31; N, 4.60 %。Calc. for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cd}_2\text{N}_2\text{O}_{11}$: C, 27.49; H, 2.29; N, 4.58 %。IR(KBr, cm^{-1}): 3412m, 3072w, 1647s, 1583w, 1515w, 1424m, 866w, 727m。

5.2.1.3 超分子聚合物 $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{Fura})_2]$ (V2) 的合成

称取配体呋喃甲酸 0.112g (1mmol) 溶于 20mL DMF 中, 称取 0.158g (1mmol) 的 2,2'-联吡啶溶于 20mL 的乙醇中, 将两者混合, 搅拌下缓慢滴到加含 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.219g, 1mmol) 的乙醇溶液 (50mL) 中, 搅拌并加热回流 1 h。过滤, 滤液室温放置挥发, 一个月后长出无色块状单晶 (产率: 47%)。found: C, 52.08; H, 3.44; N, 5.98 %。Calc. for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cd}_2\text{N}_2\text{O}_{11}$: C, 52.02; H, 3.49; N, 6.07 %。IR(cm^{-1}): 3121s, 3035w, 1592s, 1566s, 1482s, 1938s, 1363m, 1009m, 774s。

5.1.2 晶体结构

5.1.2.1 X-ray 晶体学衍射数据的测定

聚合物 V1-2 的晶体的 X-ray 衍射, 在 Rigaku-Raxis-IV X-ray 单晶衍射仪上, 采用经石墨单色仪单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 进行 X 衍射测定。衍射数据在 293(2)K 下收集, 收集范围 V1 为 $1.88 \leq \theta \leq 25.00$, $0 \leq h \leq 9$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$, V2 为 $1.72 \leq \theta \leq 25.00$, $0 \leq h \leq 8$, $-20 \leq k \leq 20$, $-19 \leq l \leq 19$ 。晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到并进行修正。结构均使用 *SHELXS-97* 程序通过直接法解得, 并由傅立叶技术扩展, 按各向异性进行修正, 最后采用全矩阵最小二乘法使用 *SHELXL-97* 程序进行修正。全部非氢原子坐标用直接法得到, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到, 并由全矩阵最小二乘法进行优化并经过各向异性修正。晶体测定的详细参数列于表 5.1 中。

5.1.2.2 聚合物 $\{[\text{Cd}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_2]\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (V1) 的晶体结构

聚合物 V1 选择的键长和键角见表 5.2。结构单元图见图 5.1。在 V1 中 Cd 原子有两种配位构型, 同样 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 配位于 Cd 原子也以两种模式进行。Cd1 是 6 配位八面体构型, 来自两个 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的四个氧原子和来自 2,2'-联吡啶的两个氮原子形成三个五元螯合环构型。Cd2 则是 7 配位的五角双锥构型, 由 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 形成的两个五元螯合环, 两个水分子和一个来自草酸根的桥连 O 原子(O4)共同配位。进而由 Cd2 和 Cd2A 以相反方向进行组装, 如图 5.1 所示, 形成一个具有对称中心的二聚体结构单元 $[\text{Cd}_4(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ox})_4]$ 。

表 5.1 聚合物 V 1-2 的晶体结构参数

	V1	V2
Formula	C ₁₄ H ₁₄ Cd ₂ N ₂ O ₁₁	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₇ Zn
Formula weight	611.07	461.72
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	p2(1)n	P2(1)/c
<i>a</i> (Å)	7.7884(16)	6.8707(14)
<i>b</i> (Å)	15.030(3)	17.129(3)
<i>c</i> (Å)	15.661(3)	16.429(3)
α (°)	90	90
β (°)	93.89(3)	95.99(3)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	1829.0(6)	1923.0(7)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> (Mg m ⁻³)	2.219	1.595
<i>F</i> (000)	1184	944
Reflections collected / unique	5521 / 3030	5696 / 3224
	[<i>R</i> (int)= 0.0186]	[<i>R</i> (int) = 0.0250]
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.051	1.100
Final <i>R</i> indices	<i>R</i> ₁ = 0.0304	<i>R</i> ₁ = 0.0347,
[<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>wR</i> ₂ = 0.0837	<i>wR</i> ₂ = 0.0826

表 5.2 聚合物 V 1 选择的键长和键角 (Å, °)

Bond distance			
Cd(1)-O(5)	2.280(3)	Cd(2)-O(9)	2.244(4)
Cd(1)-O(2)	2.295(3)	Cd(2)-O(10)	2.343(4)
Cd(1)-O(1)	2.304(3)	Cd(2)-O(3)	2.353(3)
Cd(1)-O(6)	2.304(3)	Cd(2)-O(8)#1	2.371(3)
Cd(1)-N(2)	2.318(4)	Cd(2)-O(7)#1	2.420(3)
Cd(1)-N(1)	2.385(4)	Cd(2)-O(4)	2.421(3)
O(4)-Cd(2)#2	2.539(3)	Cd(2)-O(4)#2	2.539(3)
O(7)-Cd(2)#3	2.420(3)	O(8)-Cd(2)#3	2.371(3)
Angle			
O(5)-Cd(1)-O(2)	87.65(12)	O(5)-Cd(1)-O(6)	72.39(12)
O(5)-Cd(1)-O(1)	111.26(13)	O(2)-Cd(1)-O(6)	139.88(14)
O(2)-Cd(1)-O(1)	71.36(11)	O(1)-Cd(1)-O(6)	83.74(12)
O(2)-Cd(1)-N(2)	97.62(14)	O(5)-Cd(1)-N(2)	156.16(14)
O(9)-Cd(2)-O(3)	141.17(12)	O(3)-Cd(2)-O(8)#1	103.74(13)
O(10)-Cd(2)-O(3)	85.43(14)	O(9)-Cd(2)-O(7)#1	80.16(14)
O(9)-Cd(2)-O(8)#1	94.13(14)	O(10)-Cd(2)-O(7)#1	140.34(12)
O(10)-Cd(2)-O(8)#1	150.24(13)	O(3)-Cd(2)-O(7)#1	74.74(12)
O(3)-Cd(2)-O(4)#2	138.81(11)	O(8)#1-Cd(2)-O(7)#1	69.08(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2 #2 -x+1,-y+2,-z #3 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2

对于配体草酸来说，也存在两种配位模式。其一是双齿螯合配位模式，另一种是双齿螯合和桥连并双齿螯合配位模式，该模式迄今为止还未见文献报道。

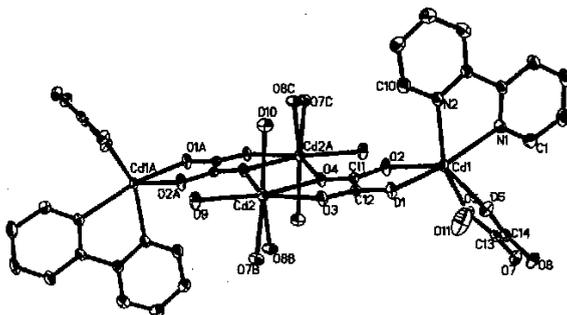


图 5.1 聚合物V1的 ORPTEP 图

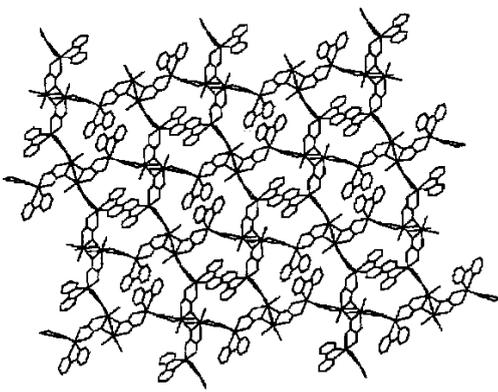


图 5.2 V1 中的 2D 网络

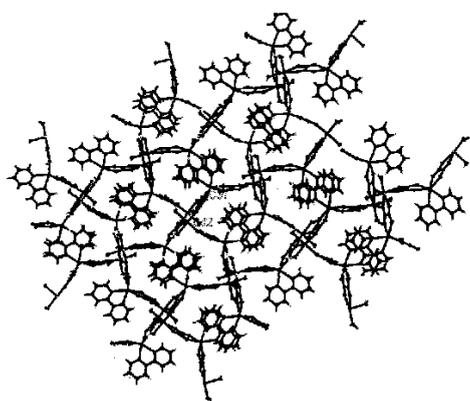


图 5.3 V1在(011)晶面 2D 网络中的交错闭合环

从图 5.1 可见两个来自 $C_2O_4^{2-}$ 的桥连氧原子(O4、O4A)连接两个 Cd2 原子(Cd2、Cd 2A) 形成一个平行四边形（平面偏差 0.0000），这样相类似的连接在配合物 $[Cd_2L_2(H_2O)_2Br_4]_n \cdot 2nH_2O$ 中可以见到，只是连接原子为 Br^- ，^[180] 同时在文献配合物中，Cd 原子的配位模式只有一种常规模式。在 V1 的二聚体结构单元中，总共有 16 个原子 (Cd2, Cd2A, O4, O4A, O1, O1A, O2, O2A, C11, C11A, O3, O3A, O9, O9A) 共平面，平均偏差为 0.0529 Å。两个 Cd1 原子(Cd1, Cd1A)稍微以相反的方向偏离该平面，这主要是由于由 $C_2O_4^{2-}$ 的两个双齿螯合产生的弧度造成的。平面分子 2,2'-联吡啶以两个氮原子配位于 Cd 1 时几乎是垂直于大平面的，其二面角为 91.7°，这种排列形成了一个由 $C_2O_4^{2-}$ 和 Cd 原子构筑的二维网络（见图 5.2），并使得 2,2'-联吡啶固定在网络中。如果考虑到螯合配位后的草酸所形成的弧度，从 (011) 晶面观察，可以看到二维平面上呈现出由 2,2'-联吡啶连接的相互交织的优美的闭合曲线（见图 5.3）。另外，氢键广泛存在于草酸 O 原子和水分子（包括配位水和晶格水）之间，使得二维网络结构扩展成三维超分子氢键网络结构。

5.2.2.3 超分子配合物 $[Zn(bpy)(H_2O)(Fura)_2]$ (V2) 的晶体结构

V2 只能算作是通过氢键形成的超分子聚合物，有机分子之间的弱相互作用参与形成的固体的性质有时会优于单纯由配位键所形成的配位聚合物。如含氢键的材料可溶性较好，这有利于合成方法的改进，控制晶体生长以及结构的表征。^[200] 另外由氢键形成的网状结构要比配位聚合物更容易容许环境的变化，^[201] 因而有可能在主客体化学方面有所应用。V2 选择的键长和键角见表 5.3，结构单元见图 5.4。

表 5.3 聚合物 V3 选择的键长和键角 (Å, °)

Bond distance			
Zn(1)-O(6)	2.028(2)	N(1)-C(15)	1.357(3)
Zn(1)-O(7)	2.030(2)	N(2)-C(20)	1.339(4)
Zn(1)-O(3)	2.0514(19)	N(2)-C(16)	1.346(3)
Zn(1)-N(1)	2.109(2)	O(1)-C(1)	1.370(4)
Zn(1)-N(2)	2.176(2)	O(1)-C(4)	1.373(3)
N(1)-C(11)	1.337(3)	O(2)-C(5)	1.249(3)
Angles			
O(6)-Zn(1)-O(7)	101.94(10)	O(3)-Zn(1)-N(2)	163.40(8)
O(6)-Zn(1)-O(3)	93.28(8)	N(1)-Zn(1)-N(2)	76.28(8)
O(7)-Zn(1)-O(3)	93.07(10)	C(1)-O(1)-C(4)	106.4(2)
O(6)-Zn(1)-N(1)	151.78(8)	C(5)-O(3)-Zn(1)	124.07(18)
O(7)-Zn(1)-N(1)	104.97(10)	C(6)-O(4)-C(9)	106.7(2)
O(3)-Zn(1)-N(1)	93.57(8)	C(10)-O(6)-Zn(1)	109.54(16)
O(6)-Zn(1)-N(2)	90.00(8)	Zn(1)-O(7)-H(7F)	134(3)
O(7)-Zn(1)-N(2)	102.16(10)	Zn(1)-O(7)-H(7E)	102(3)
Hydrogen-bonds			
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A) <(DHA)
O(7)-H(7F)...O(5)#1	0.83(5)	1.89(5)	2.714(3) 173(5)
O(7)-H(7E)...O(2)	0.78(4)	1.93(4)	2.675(4) 160(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x-1, y, z

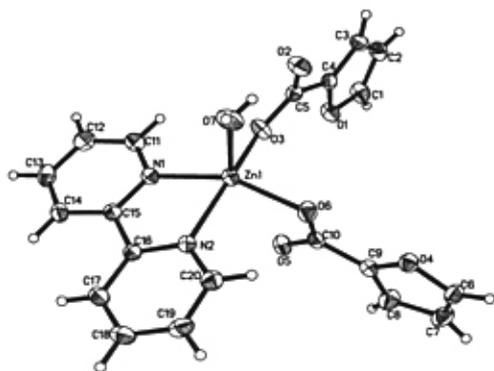


图 5.4 配合物 V2 的结构单元图

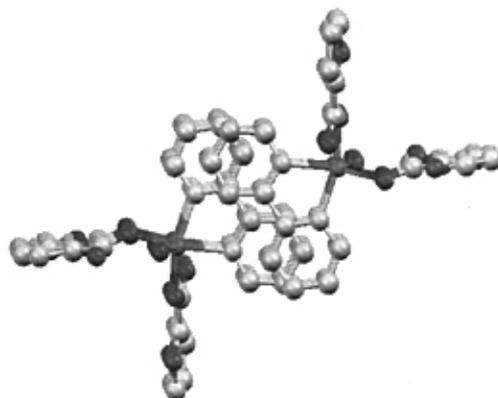


图 5.5 配合物 V2 一维链截面图

V2 中锌为五配位四方锥构型，其中两个咪喃甲酸分子的羧基以相反方向配位于

Zn, 水分子占据轴向位置, 其键长 2.030 介于两个咪喃甲酸的羧基形成的 Zn-O 键长 (2.027, 2.051) 之间。锥底平面中 N1, N2, O3, O6 基本上位于同一平面其平均偏差为 0.095Å, Zn1 位于平面上方 0.05Å 处。轴向 H₂O 分子 O7B 通过 H 与相邻分子中咪喃甲酸的羧基氧原子 O5A 形成氢键 (键长 2.714Å), 使分子呈链状排列; 与此同时, 同样结构的另一条一维长链通过 2,2'-联吡啶的相互穿插平行 (平面间距为 3.436Å) 所产生的 π - π 堆积作用稳定地结合在一起, 沿 *a* 轴形成截面为双 X 形的一维长链 (见图 5.5, 5.6)。值得注意的是这里的 H₂O 分子不仅形成分子间氢键, 同时还通过另一个氢原子与同一单元中的咪喃甲酸所提供的氧原子 O2 形成分子内氢键, 这样就使得晶体中的水获得了额外的稳定性。

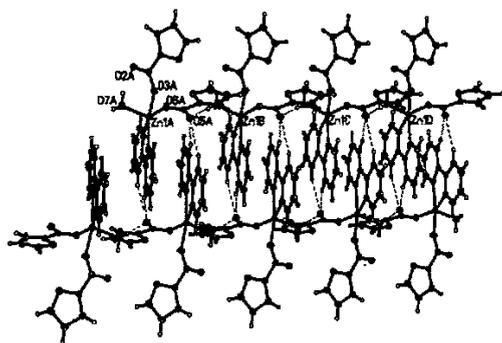


图 5.6 V2 由氢键和 π - π 堆积构筑的一维链结构

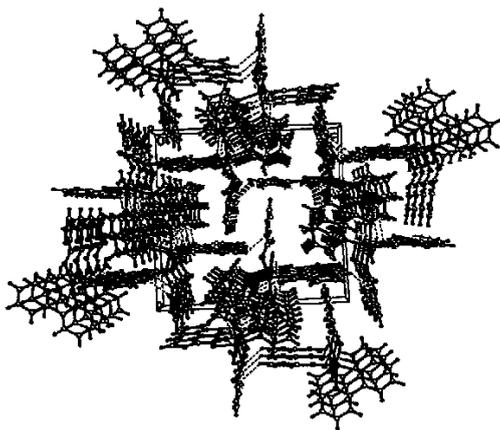


图 5.7 配合物 V2 的空间堆积图

图 5.7 为晶体堆积图, 可以看出, 通过氢键和 π - π 堆积形成的双 X 结构长链是晶体构成的基本单元, 双 X 长链在空间交错排列达最密堆积, 形成沿 *a* 轴的隧道状构型, 相类似的排列方式构筑的配合物文献中也有过报道。^[202] 在该配合物中, 两个咪喃甲酸的配位情况是不同的, 其一的羧基氧原子参与形成分子间氢键, 另一个则形成了分子内氢键, 这是导致与 Zn 配位的两个 Zn-O 键长不等的原因。

5.2.3 表征

5.2.3.1 化合物 V1-2 的 IR 光谱

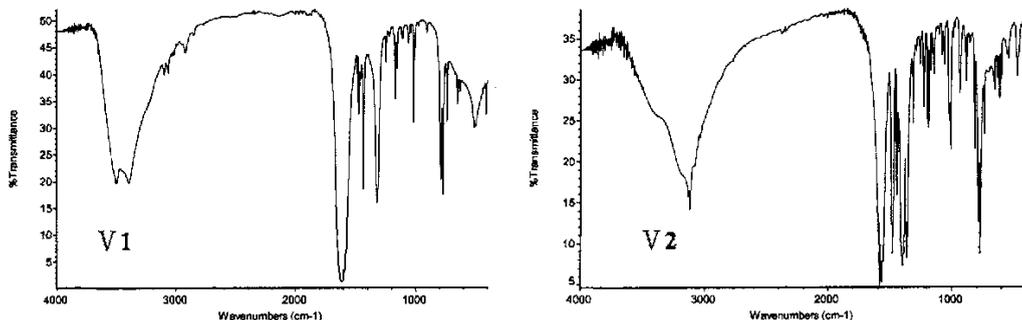


图 5.8 配合物 V1 和 V2 的红外谱图

聚合物 V1-2 的红外光谱如图 5.8 所示。配合物 V1 在 $3440\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ 范围内出现为水分子的特征吸收。V1 在 1720 附近出现吸收谱带表明该化合物中所有的羧基基团均去质子化，它的羧基反对称和对称伸缩振动吸收分别出现在 1647 和 1583 cm^{-1} 处， $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$) 值为 64 ， $\Delta\nu$ 小于 80 cm^{-1} 表明羧基基团以双齿或三齿螯合方式与金属离子配位，^[203] 这也符合晶体解析结果。在 3072 和 1515 cm^{-1} 处为 $2,2'$ -bpy 的特征吸收；V2 中，由于配位作用和氢键的形成削弱了 H-O 键的强度，使 H-O 的伸缩振动频率发生红移，故水分子的吸收出现于 3121cm^{-1} 处。呋喃甲酸羧基的反对称和对称伸缩振动吸收分别出现在 1592 和 1363 cm^{-1} 处，其 $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$) 大于 200 cm^{-1} 表明羧基和 Zn(II) 之间是单齿配位的。 $2,2'$ -bpy 的特征吸收出现在 3035 and 1566 cm^{-1} 处。

5.2.3.2 TG 和 DSC

配合物 V1 和 V2 的 DSC 和 TG-DTG 曲线在氮气气氛下测得的，升温速率为 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 。样品量 $3\text{-}5\text{mg}$ 。

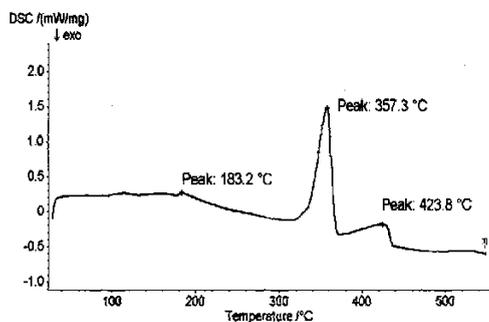


图 5.9(a) 配合物 V1 的 DSC 曲线

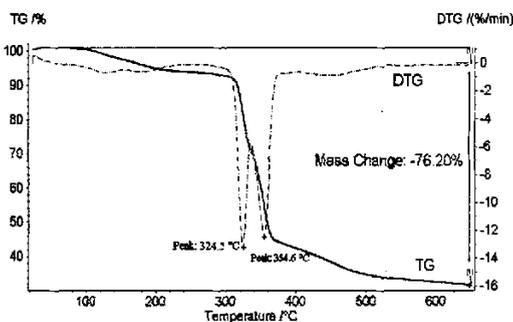


图 5.9(b) 配合物 V1 的 TG-DTG 曲线

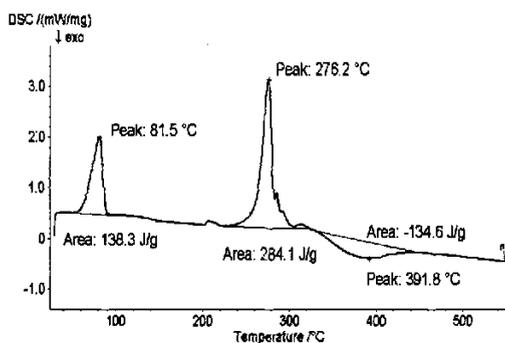


图 5.10(a) 配合物 V2 的 DSC 曲线

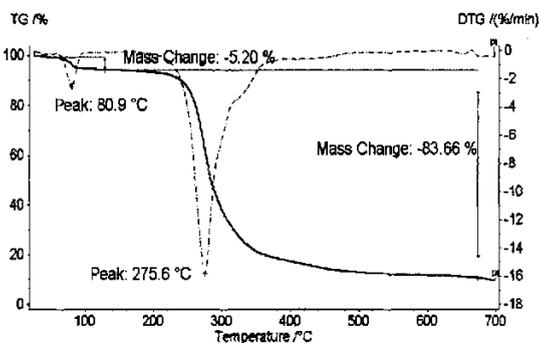


图 5.10(b) 配合物 V2 的 TG-DTG 曲线

如图 5.9 所示，配合物 V1 在氮气气氛中的分解基本经历三个阶段：第一阶段在 $101.5\sim 215.1^\circ\text{C}$ 之间，DSC 曲线上 183.2°C 处有一吸热峰，该阶段失重 7.54% ，是晶体所含晶格水和配位水的逸出造成的，这个失重过程的温度较高、范围很宽主要是由于分子中水存在有复杂的氢键并伴随配位水的配位键断裂。第二阶段在 $302.5\sim 398.5^\circ\text{C}$ 之间，

为配合物分解发生的主要阶段，其中又可分为两步，两步的最大失重速率分别出现在 321.7°C 和 354.3°C 处 (DTG 曲线)。由于两步反应相距温度较近，在 DSC 曲线上仅体现为一个峰值在 357.3°C 的吸热峰，其热焓值 $\Delta H = 356.2 \text{ J/g}$ 。第三阶段从 398.5~615°C，为积炭的加热逸出过程，积炭是配合物分解所产生的有机物在氮气气氛下炭化形成的。整个分解过程总失重为 76.20%，与将 CdO 作为最终产物的理论失重 78.98% 大致接近。

聚合物 V2 的热分解过程从图 5.10 看可分为三个阶段，其中两个为吸热过程，最后为放热过程。但在 TG 图中无法观察到明显的第三阶段 (见图 5.11(b))，第一阶段同样为失水过程，温度范围为 55~92.5°C，DTG 峰出现在 80.9°C，吸热峰值在 81.5°C，热焓 ΔH 为 138.3J/g。主要的分解阶段在 215~415°C 范围内，在 275.6°C 有最大失重速率，DSC 曲线上在 276.2°C 处有吸热峰值出现，对应热焓 $\Delta H = 284.1 \text{ J/g}$ ，推测该过程为配位键断裂过程。接下来 DSC 曲线上出现了一个热效应较小的宽范围放热峰， $\Delta H = -134.6 \text{ J/g}$ (TG-DTG 曲线上却未见显著变化)，表明有氧化过程产生。由于实验气氛为氮气，氧则应是羧酸分子的羧基所提供的，因此该过程中，积炭的消除过程就不明显，而代之以 CO_2 的逸出。热分解过程失重为 83.66%，与将 ZnO 作为最终产物的理论计算失重 82.89% 十分接近。

5.2.4 聚合物 $\{[\text{Cd}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_2]\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (V1) 的热分解动力学

5.2.4.1 等转化率法估算反应活化能

聚合物 V1 的 TG 测试分别采用 5°C/min、10°C/min 和 15°C/min 三个不同升温速率进行。根据图 5.9(b) 可知，配合物 V1 的分解过程中第一步失溶剂阶段不能与其后的主要分解阶段精确分离，故将其作为一个体系进行分析。图 5.11(a) 所示为根据 OFW 分析公式^[88]所作的不同转化率时的 $\ln \beta - 1/T$ 图，图 5.11(b) 所示为不同转化率时的 E 和 $\lg A$ 。表 5.4 所示为 V1 根据各条直线的斜率计算出的不同失重率时对应的反应活化能 E 和频率因子 A 。

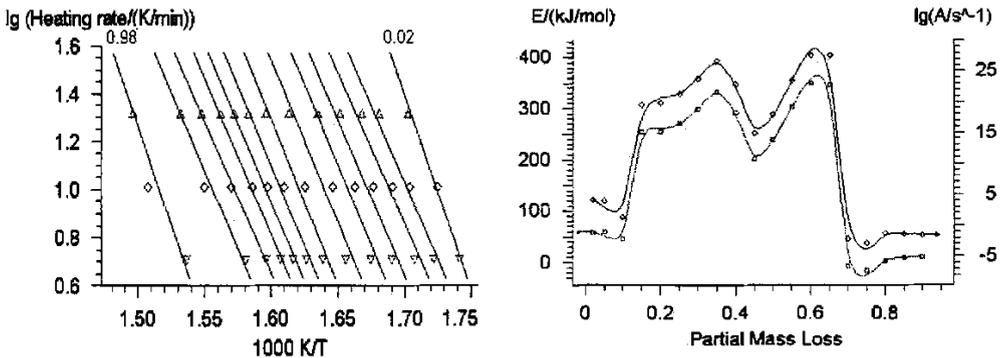


图 5.11 聚合物 V1 的 OFW 分析(a)和不同转化率时的 E 和 $\lg A$ (b)

表 5.4 聚合物 V1 的反应活化能和频率因子数据

α	$E /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	α	$E /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$
0.02	58.53 ± 7.91	4.17	0.50	238.26 ± 19.72	17.91
0.05	59.94 ± 18.37	3.98	0.60	302.60 ± 6.77	23.44
0.10	45.62 ± 40.02	1.27	0.65	349.67 ± 59.23	27.53
0.20	254.23 ± 105.19	19.85	0.70	6.403 ± 6.35	2.19
0.30	298.66 ± 59.51	23.76	0.80	3.81 ± 36.00	0.38
0.35	332.52 ± 26.83	26.66	0.90	11.26 ± 79.04	1.57
0.40	291.07 ± 48.95	22.91	0.95	13.52 ± 23.14	1.98

可看出体系反应活化能的三个极大值分别出现在 $\alpha=0.05, 0.20$ 和 0.75 处, 故聚合物 V1 的热分解过程为应为三步反应。其活化能和频率因子的估算值 $E_1=59\text{kJmol}^{-1}, \lg(A_1/\text{s}^{-1})=3.98; E_2=332.52 \text{ kJmol}^{-1}, \lg(A_2/\text{s}^{-1})=26.66; E_3=349.67\text{kJmol}^{-1}, \lg(A_3/\text{s}^{-1})=27.53$ 。

5.2.4.2 非线性回归推断反应机理

首先选择不同的简单反应模型的机理函数 $f(\alpha)$ 。^[98] 将 OFW 法所得的 $E_1, \lg A_1, E_2, \lg A_2$ 和 $E_3, \lg A_3$ 设定为初始值, 在三步反应的全部 9 种连接模式^[122] (t:f,f)、(t:f,c)、(t:f,p)、(t:c,f)、(t:c,p)、(t:p,f)、(t:i,f)、(t:i,c) 和 (t:i,i) (其中(f)表示连续反应, (c)竞争反应, (i)独立反应, (p)平行反应) 中, 根据曲线特征, 将竞争反应(c)排除, 在余下的 5 种连接方式中寻求最佳拟合模式。经多元非线性回归运算得到图 5.12 所示的拟合曲线, 相关系数达到 0.998839。由非线性回归所得参数列于表 5.5。

表 5.5 非线性回归结果

Corr. Coeff.	Reg. Par.	Step	Mode	$E (\text{kJmol}^{-1})$	$\lg (A / \text{s}^{-1})$	Order
0.998839	0.00100	I	F1	138.7386	12.3349	
		II	Fn	291.0868	23.2351	2.2982
		III	Fn	320.1301	38.3791	1.7926

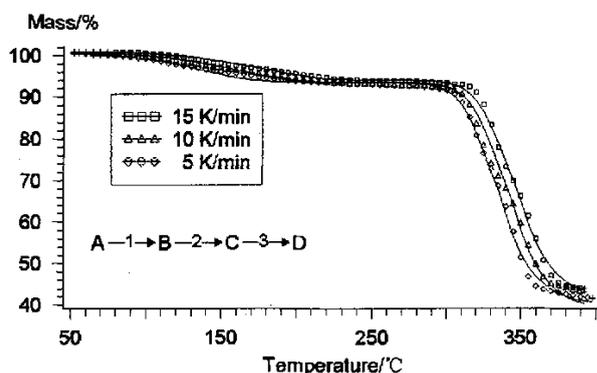


图 5.12 聚合物 V1 的拟合曲线, $\diamond, \triangle, \square$ 实验点, — 计算值

动力学分析表明, 配合物V1 的整个热分解过程为一个三步连续的反应, 可表示为 $A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{Fn} C \xrightarrow{Fn} D$, 其中第一步反应为简单一级反应 (F1), 活化能和频率因子分别为 $E1=138.74 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A1 / \text{s}^{-1})= 12.3$, 第二步反应为 n 级反应模式 (Fn) 其 $E2 = 291.09 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A2 / \text{s}^{-1})= 23.24$, 反应级数 $n=2.30$, 第三步反应仍为 n 级反应模式 (Fn) 其活化能和频率因子分别为 $E2 = 320.13 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A2 / \text{s}^{-1})= 38.4$, 反应级数 $n=1.79$ 。相比较而言, 聚合物V1 第一步分解活化能估算值与非线性回归所得的活化能相差较大, 其原因可能在于实验曲线本身的测试准确度不高, 也可能在于拟合的质量。在这种情况下, 活化能真实值的计算还需要借助于其它方法进行。

5.2.5 讨论

本小节我们在羧酸配位体系中引入了另外一种含N的螯合配体2,2'-bpy, 该配体的引入使整个体系产生了新的变化。2,2'-bpy可以通过两个含N的配位基的螯合作用占据金属中心的配位点, 使得金属中心“钝化”, 即让金属中心在一定程度上“失活”, 削弱其进一步与其他配体进行组装或接受羧酸配体配位的能力。例如配合物V1中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 作为配体具有“线性”的桥连能力, 容易获得高维度的配位聚合物, 2,2'-bpy 的引入阻止了更高维数结构的形成, 因而得到二维聚合物。因此, 将含N螯合配体引入到金属中心上将会在一定程度上抑制配位聚合物框架的扩展, 并因而降低配位聚合物的维度。通过选择这些配体可对聚合物体系进行结构的调控, 以获得所需维度的配位聚合物。

5.3 二羧酸构筑的异核金属配位聚合物的结构和性质

5.3.1 合成

5.3.1.1 试剂和仪器

试剂: 酒石酸($\text{H}_2\text{L-tar}$), 丙二酸(H_2mal), 3-硝基邻苯二甲酸(H_2NPA), 二氰胺钠盐, 所用试剂均为分析纯, 其中所用溶剂未经过处理。

测试仪器及条件: 部分测试仪器及条件与 5-1 相同; 电导的测定使用国产 SSDD-1 型电导仪; 循环伏安在 CHENHUA CHI 650 仪器上以甲醇为溶剂, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl 为支持电解质进行测定。

5.3.1.2 聚合物 $\{[\text{KNaCu}_2(\text{L-tar})_3(\text{H}_2\text{O})_4]2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (V3) 的合成

配合物V3 由三层扩散法制备。将 10ml 含酒石酸钠钾 0.0706g (0.4mmol) 与 NH_4SCN 0.060g (0.8mmol) 在混合溶剂甲醇、水、DMF (1.5: 1: 1) 的溶液注入 50mL 试管底部, 之后缓慢注入 20mL 无水乙醇作为中间层, 上层是含 CuCl_2 0.0499g(0.3mmol) 的甲醇溶液 5mL, 静置, 勿扰动。约三周后在底部生长出适合做单晶衍射的蓝色晶体。产率 53%。found: C, 30.44; H, 2.21; N, 4.46%. Calc. for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{CuK}_2$: C, 30.41; H, 2.23; N, 4.43%. IR (KBr, cm^{-1}): 3500s, 3300s, 2976s, 1624s, 1577m, 1433m, 1366m。

5.3.1.3 聚合物 $\{[\text{NaNi}(\text{mal})_6\text{H}_2\text{O}]\}_n$ (V4) 的合成

称取 0.0525g (0.2mmol) 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5ml 的 CH_3OH 中。充分溶解后将该溶液滴加到含有 0.0208g (0.2mmol) 丙二酸的水溶液 (10mL) 中, 搅拌下加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaN}(\text{CN})_2$ 的水溶液大约 10mL 以保持溶液 pH 值在中性范围内。不断搅拌并回流 1 小时。收集过滤后的滤液并使其常温蒸发。约两周后, 长出适合进行 X-衍射测定的绿色晶体。产率 36%。found: C, 18.24; H, 4.31; O, 56.66%. Calc. for $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NaNiO}_{14}$: C, 18.25; H, 4.34; O, 56.72%. IR(KBr, cm^{-1}): 3468s, 3049s, 1623s, 1572s, 1449s, 1395s, 1367s, 1282m, 1165w, 957m, 825m, 732s。

5.3.1.4 聚合物 $[\text{K}_2\text{Cu}(\text{NPA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (V5) 的合成

将 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CuCl_2 的水溶液 2ml 在不断搅拌下加入到含有 0.334g (2.0 mmol) 的三硝基邻苯二甲酸酐的水溶液 (60ml) 中。再往上述溶液中加入 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液使得溶液 $\text{pH}\approx 7$, 然后加热搅拌并回流 4 个小时, 溶液冷却至室温, 静置。一个月后长出蓝色透明晶体, 经过过滤、冷水洗涤和真空下干燥, 得到 0.258g 适于进行 X 射线测试的晶体, 产率 40.8%。found: C, 30.44; H, 2.48; N, 4.66%. Calc. for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{CuK}_2$: C, 30.38; H, 2.42; N, 4.63%. IR (KBr, cm^{-1}): 3374s, 1616s, 1604s, 1539m, 1383s, 1349s, 1300w, 925m, 784m, 717m。

5.3.2 晶体结构

5.3.2.1 X-ray 晶体学衍射数据的测定

聚合物 V3-5 的晶体的 X-ray 衍射, 在 Rigaku-Raxis-IV X-ray 单晶衍射仪上, 采用经石墨单色仪单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) 进行 X 衍射测定。衍射数据在 293(2)K 下收集, 收集范围聚合物 V3 为 $1.88 \leq \theta \leq 25.00$, $0 \leq h \leq 9$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$; 聚合物 V4 为 $2.30 \leq \theta \leq 25.00$, $-8 \leq h \leq 8$, $-11 \leq k \leq 0$, $-21 \leq l \leq 21$; 聚合物 V5 为 $1.42 \leq \theta \leq 27.52$, $-9 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 13$, $-19 \leq l \leq 18$ 。晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到并进行修正。结构使用 *SHELXS-97* 程序通过直接法解得, 并由傅立叶技术扩展, 按各向异性进行修正, 最后采用全矩阵最小二乘法使用 *SHELXL-97* 程序进行修正。用直接法得到全部非氢原子坐标, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到, 由全矩阵最小二乘法优化, 所有非氢原子(无序原子除外)经过各向异性修正。晶体测定的详细参数列于表 5.6 中, 重要键长及键角列于表 5.7—5.9 中。

5.3.2.2 聚合物 $\{[\text{KNaCu}_2(\text{L-tar})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (V3) 的结构

配合物 V3 的键长和键角列于表 5.7, 结构单元图见图 5.13。从图中可以看出两个 Cu 和两个酒石酸根构建了一个大环, Cu 有两种配位构型。Cu1 为 6 配位八面体构型, 来自一个酒石酸分子的两个氧原子 O7 和 O9 与 Cu1 螯合, 与分别来自另外两个酒石酸分子的两个氧原子 O1, O12 构成八面体的赤道平面, 与 O1 属于同一个酒石酸根的 O3 (O1, O3 与 Cu1 也形成螯合) 和来自水分子的 O19 占据轴向位置, 其中 $\text{Cu1-O3} = 2.376\text{ \AA}$,

表 5.6 聚合物 V3-5 的晶体结构参数

	V3	V4	V5
Formula	C ₁₂ H ₂₀ Cu ₂ KNaO ₂₄	C ₆ H ₁₇ NaNiO ₁₄	C ₁₆ H ₁₄ CuK ₂ N ₂ O ₁₆
Formula weight	737.45	394.90	632.03
Crystal system	Monoclinic,	Orthorhombic,	Triclinic
Space group	p2(1)	p2(1)2(1)2(1)	P-1
<i>a</i> (Å)	7.6429(15)	7.3425(15)	7.4264(15)
<i>b</i> (Å)	20.753(4)	10.091(2)	10.434(2)
<i>c</i> (Å)	8.1058(16)	17.721(4)	14.864(3)
α (°)	90	90	104.58(3)
β (°)	112.06(3)	90	92.95(3)
γ (°)	90	90	90.27(3)
Volume (Å ³)	1191.6(4)	1313.0(5)	1113.0(4)
<i>Z</i>	2	4	2
<i>D_c</i> (Mg m ⁻³)	2.055	1.998	1.886
<i>F</i> (000)	744	816	638
Reflections collected / unique	2546 / 2546	4282 / 2292	4159 / 4159
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	<i>R</i> (int) = 0.0000	<i>R</i> (int) = 0.0233	<i>R</i> (int) = 0.0000
Final <i>R</i> indices	1.105	1.057	1.088
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0502	<i>R</i> ₁ = 0.0433	<i>R</i> ₁ = 0.0481
	<i>wR</i> ₂ = 0.1061	<i>wR</i> ₂ = 0.1199	<i>wR</i> ₂ = 0.1023

表 5.7 聚合物 V3 选择的键长和键角 (Å, °)

Bond distance			
Cu(1)-O(1)	1.910(6)	Cu(2)-O(8)#2	2.323(5)
Cu(1)-O(7)	1.951(6)	Na(1)-Cu(2)#3	3.559(4)
Cu(1)-O(12)#1	2.016(6)	Na(1)-K(1)	3.910(5)
Cu(1)-O(9)	2.049(6)	Na(1)-K(1)#1	4.392(5)
Cu(1)-O(19)	2.397(8)	K(1)-O(5)#4	2.777(7)
Cu(2)-O(5)	1.938(7)	K(1)-O(16)#4	2.805(8)
Cu(2)-O(11)	1.963(7)	K(1)-O(20)	3.066(9)
Cu(2)-O(13)	1.975(6)	K(1)-O(6)#4	3.085(8)
Angle			
O(1)-Cu(1)-O(7)	171.2(3)	O(1)-Cu(1)-O(12)#1	98.5(3)
O(7)-Cu(1)-O(12)#1	89.5(3)	O(1)-Cu(1)-O(9)	91.8(3)
O(7)-Cu(1)-O(9)	80.0(2)	O(12)#1-Cu(1)-O(9)	169.5(3)
O(12)#1-Cu(1)-O(3)	97.3(2)	O(9)-Cu(1)-O(3)	82.9(2)
O(1)-Cu(1)-O(19)	89.1(3)	O(7)-Cu(1)-O(19)	94.2(3)
O(5)-Cu(2)-O(13)	91.2(3)	O(11)-Cu(2)-O(13)	92.5(3)
O(5)-Cu(2)-O(4)	83.0(3)	O(11)-Cu(2)-O(4)	93.1(3)
O(13)-Cu(2)-O(4)	174.2(3)	O(5)-Cu(2)-O(8)#2	95.7(3)
O(4)-Cu(2)-O(8)#2	97.6(2)	O(13)#3-Na(1)-O(24)	103.3(3)
O(13)#3-Na(1)-O(6)#4	114.5(3)	O(13)#3-Na(1)-O(15)#3	66.4(2)
O(6)#4-Na(1)-O(24)	136.2(3)	O(24)-Na(1)-O(15)#3	124.0(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x-1, y, z; #2 x, y, z-1; #3 x, y, z+1

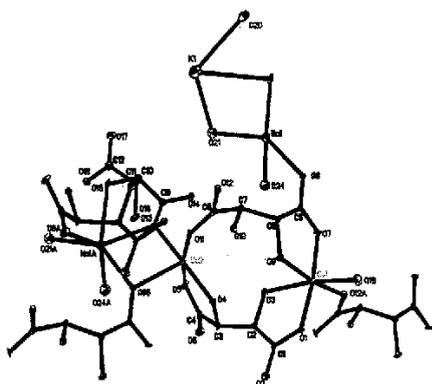


图 5.13 聚合物 V3 的结构单元

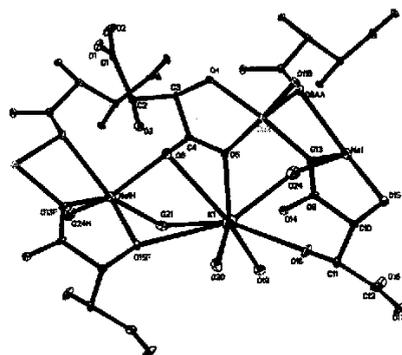


图 5.14 K 离子的配位环境

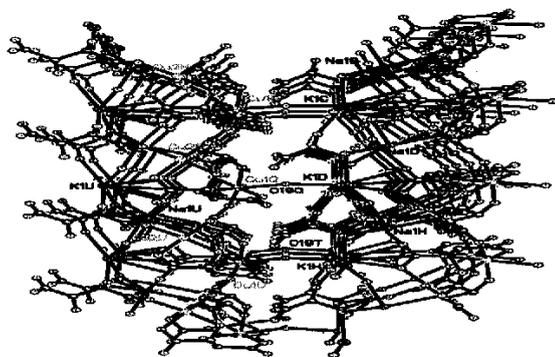


图 5.15 聚合物 V3 由 K-Na 离子对连接的空间环结构

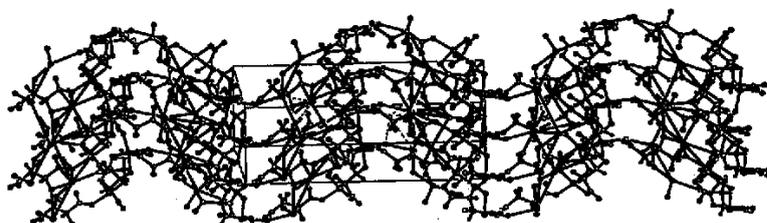


图 5.16 聚合物 V3 的空间正弦结构

$\text{Cu1-O19}=2.397\text{\AA}$ 。Cu2 为 5 配位的四方锥构型，与 Cu1 不同的是 Cu2 仅有一个由 O4 和 O5 形成的螯合环，另外参与配位的 O8, O11 和 O13 分别来自不同的酒石酸分子和 H_2O (O13)。两个 Cu 和两个酒石酸根构建了一个大环，环与环之间是 K-Na 离子对通过氧桥相连接，其中 Na 离子是 6 配位，K 离子是 8 配位 (图 5.14)，它们并不是以简单的复盐形式存在，这一点可由后面性质表征中电导率的测定数值看出。

此外有趣的是在 (011) 晶面，整个分子呈现规则的正弦曲线 (图 5.16)，报道中曾有过 Ag 和 Mn 的一维正弦链结构，^[204,205] 但如此三维结构的正弦截面还是很少见的。

在一个结构单元中共有 3 个酒石酸分子，L1(C1—C4)采用常规配位模式，即 O1、O3 和 O4、O5 分别与两个金属 Cu 螯合，但分子中的 O5 则桥连了 K1 和 Cu2，O6 桥连了 K1 和 Na1，分子中的 O2 没有参与成键，其配位模式如图 5.19-1 所示。酒石酸分子 L2(C5—C8) 中 O9、O7 螯合 Cu1 而 O11 与 Cu2 配位，O12 在轴向配位与另一结构单元中的 Cu1A，与此同时 O8 则桥连 Cu2A 与 Na1。该分子中的 O10 未参与成键，其配位模式如图 5.19-2 所示。第三个酒石酸分子 L3(C9—C12) 的氧也只由 O13 和 O15 与 Na1 形成了一个螯合环，但是 O13 桥连了 Na1、Cu2，而 O15 桥连了 Na1、K1。此外 O16 也作为端基配位于 K1。其配位模式如图 5.19-3 所示，可以看出这些配位构型都是在文献报道

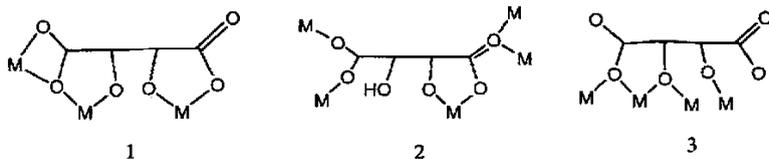


图 5.19 酒石酸分子在 V3 中的配位模式

的模式^[192]中未出现过的。整个晶体可以看成是由 K-Na 离子对与 Cu 环通过氧桥连接成的三维结构（见图 5.15），水分子在晶体结构中也起着重要作用，可分为桥连水（O19、O21、O24），端基配位水（O20）和晶格水（O22、O23），这也使得氢键在整个晶体中广泛存在。

5.3.2.3 聚合物 $[\text{NaNi}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (V4) 的晶体结构

聚合物 V4 的键长和键角列于表 5.8，结构单元图见图 5.17。

表 5.8 聚合物 V4 选择的键长和键角 (Å, °)

Bond distance			
Na(1)-O(5)	2.414(4)	Na(1)-Ni(1)	3.391(2)
Na(1)-O(10)#1	2.432(5)	Ni(1)-O(3)	2.024(4)
Na(1)-O(3)#1	2.884(4)	Ni(1)-O(5)	2.034(3)
O(7)-Na(1)#2	2.502(4)	Ni(1)-O(7)	2.046(4)
Na(1)-Ni(1)#1	3.246(2)	Ni(1)-O(9)	2.105(4)
Ni(1)-O(10)	2.107(4)	Ni(1)-Na(1)#2	3.246(2)
Angle			
O(5)-Na(1)-O(11)	89.1(3)	O(7)-Ni(1)-O(9)	92.47(15)
O(10)#1-Na(1)-O(12)	101.03(16)	O(1)-Ni(1)-O(10)	91.39(15)
O(1)-Ni(1)-O(3)	92.37(14)	O(3)-Ni(1)-O(10)	88.06(16)
O(1)-Ni(1)-O(5)	86.39(14)	O(1)-Ni(1)-Na(1)#2	128.77(11)
O(3)-Ni(1)-O(5)	177.45(17)	O(3)-Ni(1)-Na(1)#2	61.27(12)
O(1)-Ni(1)-O(7)	176.11(14)	O(1)-Ni(1)-Na(1)	47.38(10)
O(5)-Ni(1)-O(9)	92.35(15)	Na(1)#2-Ni(1)-Na(1)	120.90(3)
O(7)-Ni(1)-O(10)	85.77(15)	O(7)-Ni(1)-Na(1)#2	50.43(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+1, y+1/2, -z+5/2$, #2 $-x+1, y-1/2, -z+5/2$

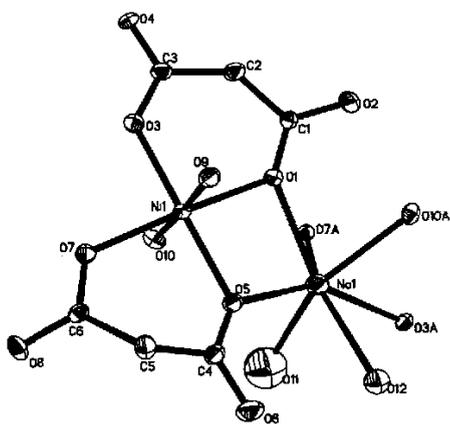


图 5.17 聚合物 V4 的 ORTEP 图

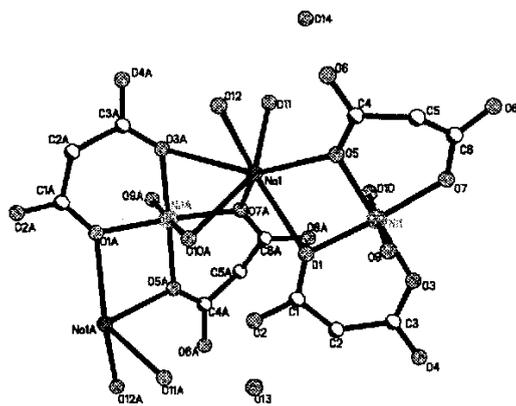


图 5.18 聚合物 V4 中 Na⁺ 的配位环境

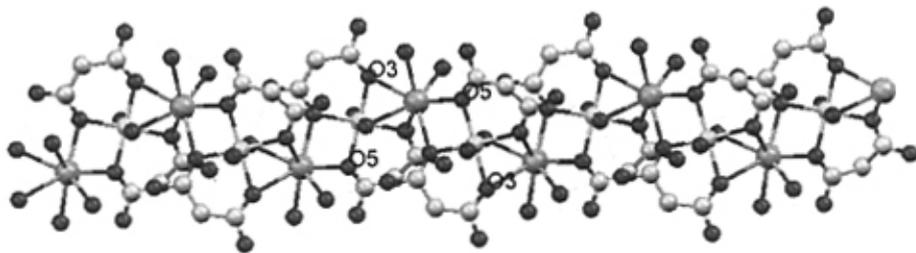


图 5.19 聚合物 V4 的一维链结构

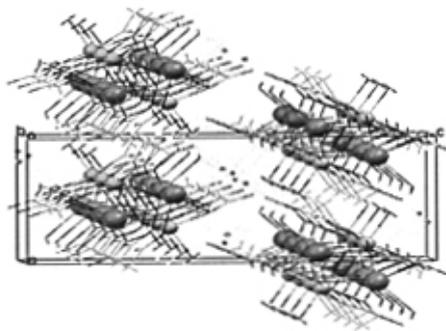


图 5.20 聚合物 V4 的空间堆积图

聚合物 V4 中 Ni 原子是常规的 6 配位八面体几何构型。来自两个丙二酸分子的 4 个氧原子 O1、O3 和 O5、O7 分别与 Ni 形成两个六元螯合环构成了八面体的赤道平面，两个水分子的氧(O9、O10)占据轴向位置。其中赤道平面上 Ni-O 键长在 2.017Å 至 2.046Å 之间且 Ni 与 O1、O3、O5、O7 严格共平面（平面偏差 0.0000）。两个丙二酸的碳链骨架分别位于平面的两侧，并且具有不对称性。轴向上 Ni-O 键长分别为 2.105 和 2.106，说明八面体只有轻微的变形。钠离子形成高配位数的 NaO₇，其中四个氧 O1、O5、O3、O7 来自 mal 分子；O11、O12 为端基配位水，而 O10 则是桥连水。正是由于多个水分子的参与，尤其是桥连水的作用，使得由 Na 连接的 Ni 八面体产生一定角度的倾斜（见

图 5.18)。丙二酸分子 L1(C1-C3)的 O1, O3 和 L2(C4-C6)的 O5, O7 均作为桥连原子与 Na 原子配位, 即 O1, O5 螯合 Na1, 而 O3, O7 螯合 Na1A 并由此构成了以 Ni, Na 为中心的一维长链(见图 5.19)。晶体中丙二酸分子的羧基氧并未全部参与成键, 即 L1 的 O2、O4 以及 L2 的 O6 和 O8 均未能与中心离子配位以拓展聚合物的维数。文献中有过以醋酸镍, 丙二酸和氢氧化钠制备三维聚合物 $[\text{Na}_2\text{Ni}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ 的报道,^[183] 与 V 4 不同的是在该聚合物中, 羧基氧原子全部参与了配位键的形成, 故形成了高维数结构。晶体中不仅存在有大量的未配位羧基氧原子, 端基配位水(O11、O12), 另外还有晶格水(O13、O14), 这样链与链之间就形成了大量的氢键网络, 为整个晶体提供了更多的稳定性, 同时也使得聚合物的一维链状结构通过氢键连接成为三维网络(见图 5.20)。

5.3.2.4 聚合物 $[\text{K}_2\text{Cu}(\text{NPA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (V5) 的晶体结构

如图 5.21 所示在聚合物 V 5 的结构中包含了一个的中心对称的多核结构单元 $[\text{K}_4\text{Cu}_2(\text{NPA})_4(\text{H}_2\text{O})_8]$, 部分选择的键长和键角数据列于表 5.9。

表 5.9 配合物 V 5 的部分键角(°)和键长(Å)

Bond distance			
Cu(1)-O(10)#1	1.968(3)	K(1)-O(9)#4	3.170(3)
Cu(1)-O(2)	1.972(3)	K(1)-O(6)#3	2.829(4)
Cu(1)-O(13)	1.997(4)	K(2)-O(8)	2.854(3)
Cu(1)-O(8)	2.021(3)	K(2)-O(8)#1	2.843(3)
Cu(1)-O(14)	2.309(4)	K(2)-O(7)#4	2.675(3)
K(1)-O(7)	2.776(3)	K(2)-O(12)#5	2.821(4)
K(1)-O(14)	3.142(5)	C(11)-N(2)	1.465(6)
K(1)-O(1)#2	2.812(3)	O(11)-N(2)	1.215(5)
Bond angles			
O(10)#1-Cu(1)-O(14)	92.58(14)	O(16)-K(1)-O(7)	146.70(13)
O(10)#1-Cu(1)-O(8)	90.09(12)	O(12)#5-K(2)-O(9)	154.34(11)
O(10)#1-Cu(1)-O(2)	170.70(12)	O(10)#1-K(2)-O(8)#1	72.00(9)
O(3)-K(1)-O(1)#2	129.25(11)	K(2)#1-O(1)-K(1)#6	87.82(9)
O(7)#4-K(2)-O(8)#1	147.34(10)	Cu(1)#1-O(10)-K(2)#1	102.38(12)
O(7)#4-K(2)-O(8)	95.74(10)	Cu(1)-O(14)-K(1)	89.46(13)
O(1A)-K(2)-O(8)	133.55(9)	O(12E)-K(2)-O(8)	137.27(11)
O(8A)-K(2)-O(9)	81.57(9)	O(8)-K(2)-O(9)	68.38(9)
Cu(1A)-O(10)-K(2A)	102.38(12)	O(11)-N(2)-O(12)	122.8(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z; #2 x+1, y, z; #3 -x+1,-y+2,-z+1; #4 -x+1,-y+1,-z; #5 x, y-1, z; #6 x-1, y, z

在该单元中, Cu(II)离子为五配位的近似四方锥构型 CuO_5 , Cu1 四方锥的底面由来自不同的 NPA 基团的三个氧原子(O8, O2 和 O10A)以及一个 H_2O 分子的氧原子(O13)构成, 轴向位置由桥连水的氧原子 O14 占据。底面四个原子 O8, O2, O10A, O13 基本上共平面, 其平面偏差为 0.0144Å, Cu1 到底面中心的距离为 0.145 Å, 故该四方锥形变不

大, 键角 O-Cu-O 在 $88.88(12)^\circ$ 和 $92.58(14)^\circ$ 之间。键轴方向铜氧键长 $\text{Cu1-O14} = 2.309(3) \text{ \AA}$, 较其他铜氧键稍长 ($1.972(3) \text{ \AA} \sim 2.021(3) \text{ \AA}$)。在每个单元里 Cu-Cu 键长是 5.955 \AA 。

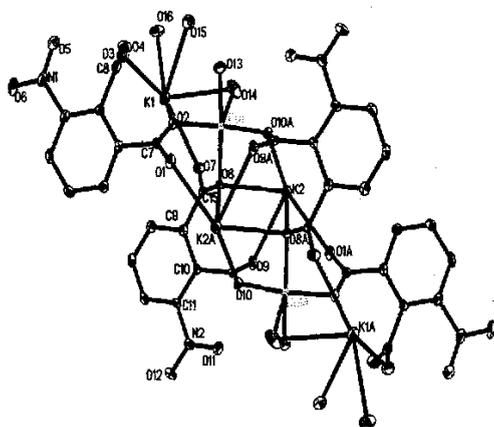


图 5.21 聚合物 V5 的结构单元图

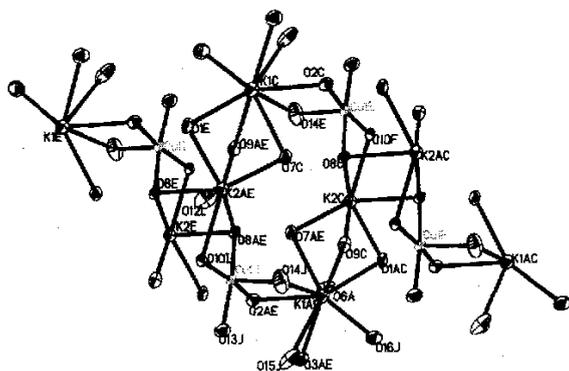


图 5.22 沿 a 轴向晶体的晶胞堆积

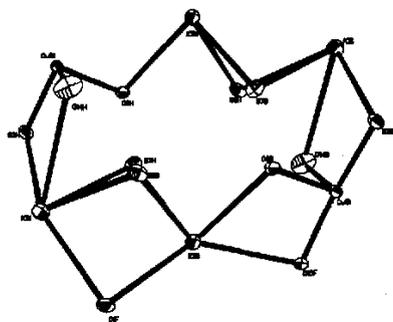


图 5.23 聚合物 V5 中的冠醚结构

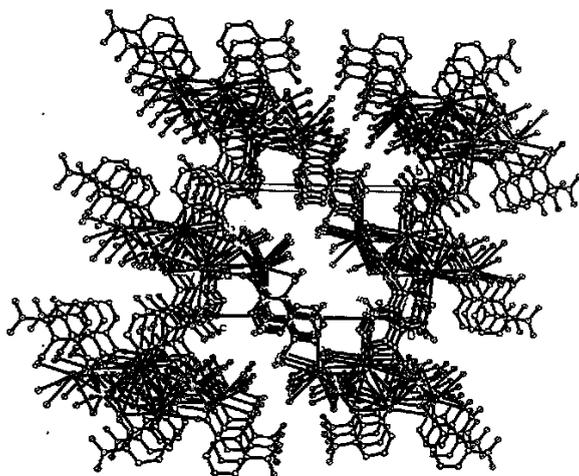


图 5.24 聚合物 V5 的晶体堆积图

对于 K 原子来说共有两种配位模式, K1 原子为 9 配位模式 KO_9 。三个水分子的氧原子(O15、O16、O14)和同一结构单元中的两个 NPA 基团上的三个羧基氧原子(O2、O3、O7), 还有另外一个结构单元(见图 5.25)的两个 NPA 基团上的羧基氧原子(O1AC、O9C)和一个硝基氧原子(O6)。K2 原子为氧 7 配位模式 KO_7 , 是同一结构单元的三个 NPA 基团中的 5 个羧基氧原子(O8、O9、O8A、O1A、O10A) 和另外一个结构单元的 NPA 上一个羧基 O7 及一个硝基氧原子。K-O 键长的范围在 $2.684(4)$ 到 $3.142(5) \text{ \AA}$ 之间, 比 Cu-O 键长稍长。表明 Cu 和 O 作用力比 K 和 O 间的作用力强。Cu-O 和 K-O 键的不同是因为 Cu 和 K 的键合能力不同, Cu 和 O 之间形成的是 Cu-O 配位键, 而 K-O 的形成更多是 K^+ 通过静电引力。所以 K^+ 会尽可能多的吸引周围的负电子基团, 显示出高配位数。在两个相邻的结构单元间形成的 K-O 键对形成配位聚合物的形成具有重要的作用。

配体 NPA 在配合物中有两种配位方式，一是 NPA 上四个羧基氧原子中的三个参与同金属配位，同时参与配位的还有硝基氧原子，故作为四齿配体；另一种是 NPA 的四个羧基氧原子都参与配位。在 NPA 基团的四配位模式 (见图 5.22)中，氧原子 O1 与 K2A 配位，同一个羧酸的氧原子 O2 桥连 Cu1 和 K1。氧原子 O2、O1 与铜原子和钾原子配位形成了 1, 3 桥连模式。另外一个羧酸氧原子 O3 和 O2 与 K1 配位形成 1,6 螯合形式，此结构在描述邻苯二甲酸配位模式的文献中未见报道，此配位模式如图 5.25-I 所示。第二种模式中，NPA 的一个羧基中的氧原子 O7 与 K1 配位、O8 桥连了 Cu1、K2 和 K2A，另一个羧酸中的 O9 并 O8 (属于前一羧基) 与 K2 配位形成 1,6 螯合形式，O10 则桥连 Cu1A 和 K2A。另外 O10 与 Cu1A，还有 O9 与 K2 配位形成 1,3 连接形式，O10 和 O8 同时与 K2A 配位形成 1、6 螯合形式，七齿的邻苯二甲酸以 1, 6 螯合模型与金属形成配位，这种配位形式在文献中也未见报道，^[195] 其配位模式如图 5.25-II 所示。

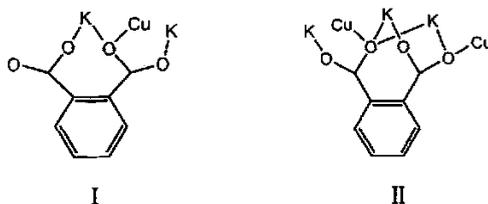


图 5.25 NPA 分子在 V5 中的配位模式

水与金属离子的配位有两种形式，一种是桥连水，例如 O14 桥连了金属 Cu1 和 K1；另一种是端基配位水，每一个水分子 O13、O15、O16 与一个金属原子 (Cu1 或 K1) 配位。在结构单元内和结构单元间形成有两种氢键，一是在水分子之间，二是在羧基氧原子与水间。结构单元间强烈而复杂的氢键为配位聚合物的结构提供了额外的稳定性。

聚合物晶体结构的另一显著特点是相邻结构单元的四个钾原子 K1C、K2AE、K1AE、K2C 和两个铜原子 Cu1E、Cu1J 通过羧酸氧原子构成一个六中心金属环，K2AE、Cu1J、K2C 和 Cu1E 在同一个面上，K1C 和 K1AE 稍微偏离主平面 15.8°。金属环在 a 轴方向形成金属框架 (见图 5.22)，抽取晶体中的 K、Cu、O 原子，得到金属冠醚结构 (如图 5.23)。这与先前我们报道的 Cu(II) 配合物类似，^[198] 但在该配合物中，钾原子能够沿芳环平面与相邻结构单元中的硝基氧原子成键，键距 $K(2)-O(12)\#5 = 2.821\text{Å}$ ， $K(1)-O(6)\#3 = 2.830\text{Å}$ 。这种键合方式最终形成了其截面直径达 19.065Å 隧道形孔洞，如图 5.24 所示，并由此构建了聚合物晶体的三维结构。

5.3.3 表征

5.3.3.1 红外光谱

聚合物 V3-5 的红外光谱如图 5-26 所示。在 V3 中 3500、3300 cm^{-1} 处的强吸收为 O-H 的伸缩振动，表明结构中存在水或未配位的羟基。较弱的吸收 2976 cm^{-1} 为酒石酸骨架的 C-H 的伸缩振动。羧基的反对称、对称伸缩振动分别出现在 1624 和 1433 cm^{-1} 处表明羧基有单齿配位，而分别出现 1577 和 1366 cm^{-1} 处的由羧基的反对称、对称伸缩

振动产生的强吸收则表明双齿螯合和桥式配位的羧基基团占多数。V4中，位于3468、3049 cm^{-1} 处强的宽谱带为水的吸收。1630、1572 cm^{-1} 的强吸收使得谱带产生叠加，此为羧基的反对称、对称伸缩振动。其 $\Delta\nu$ 为58 cm^{-1} ，表明结构中有双齿配位的羧基存在，另外位于1395 cm^{-1} 处的吸收使得 $\Delta\nu$ 大于200 cm^{-1} ，则说明结构中亦有未配位的羧基基团存在。

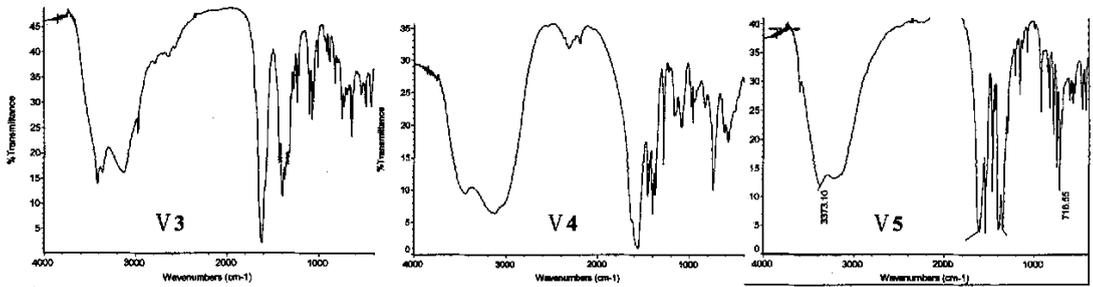


图 5.26 聚合物V3-5的红外图谱

聚合物V5中，双齿螯合和桥式配位使得羧基的吸收谱带略有不同，其中1614、1603 cm^{-1} 对应于羧基的反对称伸缩振动，1397、1382 cm^{-1} 对应于羧基的伸缩振动。苯环的特征振动吸收出现在1564和1488 cm^{-1} 处。1537和1344 cm^{-1} 处分别为芳香硝基- NO_2 的反对称、对称伸缩振动的吸收。

5.3.3.2 摩尔电导率的测定

电导率的物理意义是置面积为 1m^2 的两个平行电极于电解质溶液中，两极相距为 1m 时的电导。溶液的电导则是电阻的倒数。溶液的电导率与溶液的浓度之比即为摩尔电导率 λ_m 。摩尔电导率是电解质溶液导电能力的量度，也是区别电解质和非电解质的判据。

聚合物V3-5电导的测定是在室温条件下，取 $1 \times 10^{-5}\text{mol}$ 样品配成DMF溶液进行测定的，试剂N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)(A.R.)经提纯处理，其电导率(30 $^{\circ}\text{C}$) $\kappa = 2.05 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，实验结果如表5.10所示。

表 5.10 聚合物V3-5的电导测定

	V3	V4	V5
浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.01	0.01	0.01
电导率 ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	495.3×10^{-6}	241.5×10^{-6}	150×10^{-6}
摩尔电导 ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	4.953×10^{-2}	2.415×10^{-2}	1.5×10^{-2}

表中的数据表明，标题聚合物的DMF溶液的摩尔电导率在非电解质范围内^[197]也就是说聚合物V3-5均不是复盐，碱金属Na、K均参与了配位聚合物的构筑。

5.3.3.3 TG 和 DSC 分析

1. 聚合物V3、V4氮气气氛下的TG分析

标题配合物的 TG 曲线见图 5.27-5.28。从图中可以看出，V3 的热分解分两段进行，V4 的热分解大致可分为三个阶段。

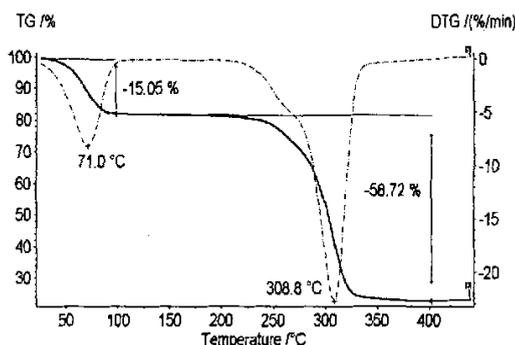


图 5.27 聚合物 V3 的 TG 曲线

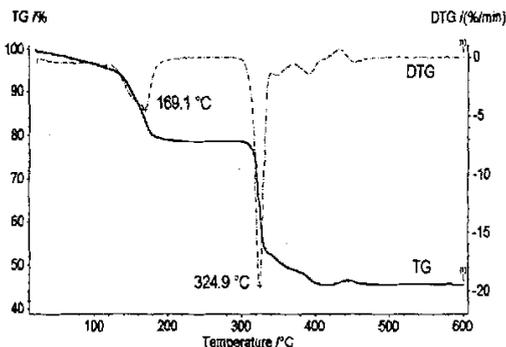


图 5.28 聚合物 V4 的 TG 曲线

V3 在第一阶段 43~100°C 之间为失水过程，该阶段失重为 15.0%，对应于晶体所含晶格水和配位水的逸出（计算值 17.7%）。这个失水过程的温度较低主要是由于 V3 分子中除晶格水之外的配位水与金属之间的键长较长（2.3975~3.066 Å），键合力相对较弱造成的。第二阶段在 212.5~345.5°C 之间，为配合物分解发生的主要阶段，对应于酒石酸分子碳链的断裂和分解。由于配体分子中富含氧原子，因此分解反应发生后不会出现氮气气氛下通常存在的积炭缓慢挥发的持续失重过程，而是在有机物全部转化为 CO₂ 后不再失重，在 TG 曲线上出现平台。这样整个热分解过程在较低温度下即可完成（<350°C），同时将以金属氧化物作为最终产物。

V4 的分解过程与 V3 相似，所不同的是 V4 中，结晶水和配位水在脱除温度上有了较显著的区别，第一阶段 18.5% 的失重率对应于分子中 4 个水的失去（理论值 18.2%），其中 2 个结晶水在 120°C 以前失去，2 个配位水在 179.5°C 以前失去，其最大失重速率在 169.1°C 处。第二阶段也是分解主要阶段，对应于丙二酸碳链的断裂和 CO₂ 的逸出，最大分解速率出现在 324.9°C 处。丙二酸分解过程速度较快，温度范围小，其 TG 曲线上出现的抖动应该是由失重速率过快导致天平不稳而造成的。同样，反应的最后产物应为金属氧化物。

2. 聚合物 V5 在不同气氛下的热分析研究

聚合物 V5 在氮气和空气气氛下的 TG 曲线见图 5.29，DSC 曲线见图 5.30。从图中可以看出，V5 的热分解过程大致可分为三个阶段。即 85-173°C，173-334°C 和大于 334°C。同时，在空气和氮气条件下每阶段的温度范围大致相同。

分解反应的第一阶段在 95.0~175°C 之间，为失水阶段，是一个吸热过程 $\Delta H=365.5 \text{ Jg}^{-1}$ ，该阶段中有两个峰值，分别在 121.7 和 149.4°C，对应于 $[\text{K}_2\text{Cu}(\text{NPA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 中失去水成为 $[\text{K}_2\text{Cu}(\text{NPA})_2]_n$ 。DSC 曲线上可以看出这一阶段中氮气和空气气氛对分解过程的影响不大，主要是该阶段反应并不需要氧的参与。计算的理论失重 11.35% 与 TG 曲线得到的实验值 11.34% 有高质量的吻合。

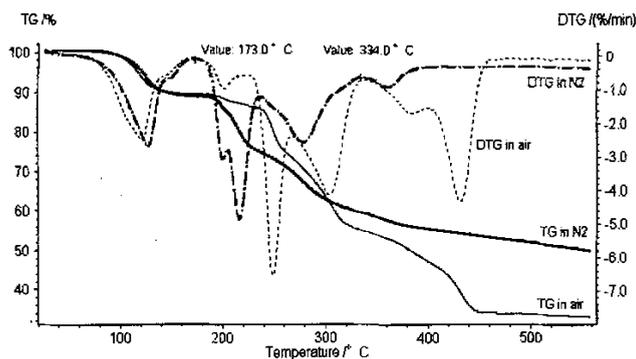


图 5.29 聚合物 V5 的 TG 曲线：—氮气，—空气

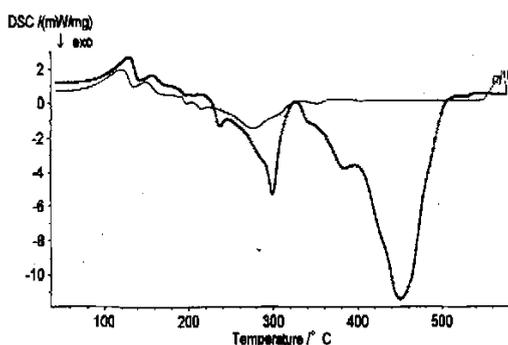


图 5.30 聚合物 V5 的 DSC 曲线：—空气，—氮气

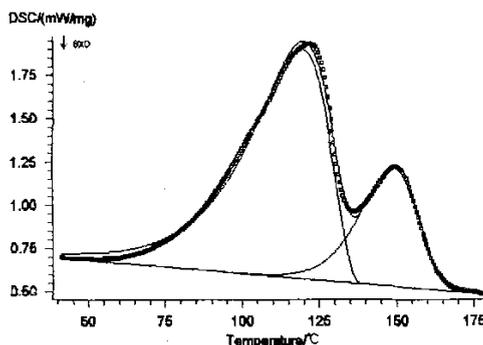


图 5.31 V5 失水过程的 DSC 峰分离

第二阶段开始于 173°C，结束于 334°C，是一个相当复杂的连续过程，也是聚合物分解的主要阶段。在氮气气氛中，脱水后的 $[K_2Cu(NPA)_2]_n$ 的分解包含了三个峰值出现在 198.1、215.3 和 276.7°C 的放热峰，总热焓 $\Delta H = -731.1 \text{ Jg}^{-1}$ (DSC 曲线上)，主要归因于配位键的断裂、配体分子的分解所产生 CO_2 和 H_2O 的逸出，并伴随着 CuO 、 $KOCN$ 和部分积炭的产生，该阶段的失重为 29.2% (TG 曲线) 与一个结构单元失去 3 个 CO_2 和 3 个 H_2O 相当 (计算值 29.1%)；而在空气中，除第一步过程与氮气中相似 (峰值为 198.1°C) 之外，其余两步反应的峰值温度均与氮气下大不相同，同时 $\Delta H = -1317 \text{ Jg}^{-1}$ 的焓值也高于前者，观察到的失重为 34.5%，与体系逸出 4 个 CO_2 和 3 个 H_2O 的计算值相一致，此时分解产物应为 CuO 、 KCN 和部分积炭。

可观察的第三阶段温度大于 335°C，主要是由 $[K_2Cu(NPA)_2]_n$ 分解产生的积炭逸出引起的。在 N_2 气氛下，由于邻苯二甲酸分子不能够像酒石酸分子那样拥有足够多的氧原子，因此积炭的产生是必然的。随着温度的升高，积炭缓慢逸出，这是一个持续缓慢的失重的过程，^[19] 其热效应并不显著。该过程于 760°C 基本结束，整个热分解过程共失重 58.5% 与将 KNO_2 和 CuO 作为反应最终产物的理论值 (60.4%) 十分接近；在空气条件下，反应于 425°C 结束，在 DSC 曲线上可见一个巨大的放热峰，热焓 $\Delta H = -5300 \text{ Jg}^{-1}$ ，这主要是第二阶段所产生的积炭在空气中的燃烧造成的。全过程共计失重 62.4%，则与将 KCN 和 CuO 作为反应最终产物的理论值 (62%) 十分接近。推测的反应机理为：



聚合物 V5 和其在 340°C 和 500°C 时分解产物的红外光谱数据为上述推断提供了证据。在残余物的 IR 谱中, 聚合物在 1605 cm⁻¹、1500cm⁻¹ 处, 归属于苯环特征振动的吸收谱带和位于 1523 cm⁻¹ 处、归属于 Ar-NO₂ 的不对称伸缩振动吸收谱带均已消失, 证实了芳香环的断裂。与此同时, 氮气气氛下, 一个新的吸收谱带出现在 2081 cm⁻¹ 处, 该谱带应归属于 OCN⁻ 的振动吸收, 而空气气氛中, 新的吸收谱带出现在 2120 cm⁻¹ 处, 该谱带应归属于 CN⁻ 的振动吸收。

关于水的不同配位模式在结构研究部分中已有结论, 但应用热分析技术从宏观角度研究第一阶段的焓值变化也很有趣, 它能够揭示物质的宏观性质和微观结构之间的内在联系。从图 5.30 可见, DSC 曲线在第一阶段有两个相互叠加的吸热峰, 总的热焓 $\Delta H = 355.9 \text{ Jg}^{-1}$, 而两个峰值温度分别为 121.7°C 和 149.4°C, 这两个吸热过程分别对应于聚合物分子失去端基配位水和桥连水, 这里我们运用峰分离技术来计算两个吸热过程各自的焓值。计算结果见表 5.11, 处理后的 DSC 曲线见图 5.31。

表 5.11 V5 第一阶段 DSC 的峰分离结果

Shape	Position/°C	Onset/°C	Endset/°C	Area /Jmol ⁻¹
1	118.9945	84.137	134.999	277.5173
2	148.9254	126.779	164.158	98.6287

进行峰分离处理后的两个峰面积分别为 278.5 和 90.0 Jg⁻¹, $\Delta H_1 / \Delta H_2 \approx 3:1$ 的比例正好与端基水和桥连水的比例相一致, 两种类型水的配位模式的不同导致它们的失去温度不同, 而失水的数量与所吸收的热量成比例。

5.3.3.4 聚合物 V5 的电化学性质

配合物的电化学性质是以甲醇为溶剂, 配合物浓度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, KCl 为支持电解质, 用循环伏安法进行研究的。如图 5.32 所示 V5 在 0.8~-0.1V 电位范围内呈现一对具有良好峰形且稳定的氧化还原峰, 这对可逆峰表征了配合物中 Cu(II) 在电极上的电化学行为, 另外在 -0.2~-0.8V 电位段内, 也呈现了两个不可逆的峰。而 0.02V 处的不可逆尖峰应为此类配合物的特征峰。配合物的标准电位 $E^0 = 0.108\text{V}$, 氧化-还原电位差 $\Delta E = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 0.109\text{V}$ 。在 0.8~-0.1V 电位范围内将扫描速率由 0.1V/s 增加到 0.5V/s, 结果显示峰电压和峰电流随扫描速率增加而增加, 电流比 $i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}$ 由 1.0 增加到 1.5, 这说明配合物进行的是准可逆的氧化还原过程。另外, 把基线处理后的平均峰电流 i_p 对扫描速率的平方根 $v^{1/2}$ 的关系为一直线, 说明反应是由扩散步骤所控制的。

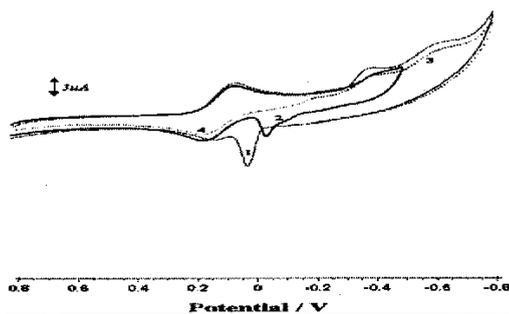


图 5.32 聚合物 V5 的循环伏安图

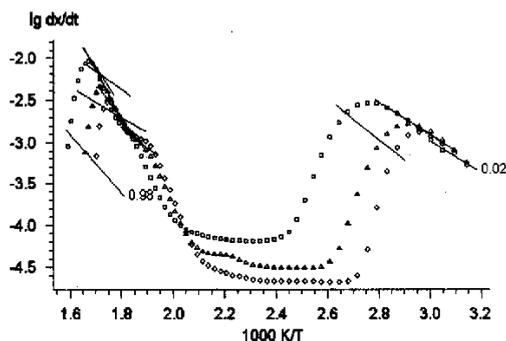


图 5.33 聚合物 V3 的 Friedman 分析

5.3.4 聚合物 V3 和 V5 的热分解动力学研究

5.3.4.1 聚合物 V3 的热分解动力学研究

1. 等转化率法估算反应活化能

聚合物 V3 分别采用 5°C/min、15°C/min 和 30°C/min 三个不同升温速率进行 TG 测试，这里将整个分解过程作为一个体系进行分析。图 5.33 所示为根据 Friedman 分析公式^[89]所作的不同转化率时的 $\ln \beta - 1/T$ 图。表 5.12 所示为 V3 根据各条直线的斜率计算出的不同失重率时对应的反应活化能 E 和频率因子 A 。

表 5.12 聚合物 V3 的反应活化能和频率因子数据

α	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	α	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$
0.02	37.18 ± 9.69	2.85	0.50	107.69 ± 1.75	7.71
0.05	37.40 ± 7.35	2.97	0.60	111.99 ± 3.34	8.19
0.10	35.66 ± 4.75	2.73	0.65	111.93 ± 5.28	8.24
0.20	46.80 ± 2.09	3.97	0.70	111.51 ± 9.11	8.27
0.30	67.17 ± 5.58	3.46	0.80	94.57 ± 17.84	6.98
0.35	50.07 ± 12.48	2.12	0.90	40.76 ± 0.78	2.45
0.40	77.27 ± 12.29	4.77	0.98	68.42 ± 0.6	4.15

对晶体进行的动力学分析，由表可看出体系反应活化能有两个极大值，分别出现在 $\alpha=0.3$ 和 0.60 处，故聚合物 V3 的热分解过程应为两步反应。^[122] 其活化能和频率因子的估算值 $E_1=67.2 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_1/\text{s}^{-1})=3.46$; $E_2=112.0 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_2/\text{s}^{-1})=8.19$ 。

2. 非线性回归推断反应机理

将 Friedman 法所得的 E_1 和 $\lg A_1$ 和 E_2 和 $\lg A_2$ 设定回归初始值，选择不同的简单反应模型的机理函数 $f(\alpha)$ 。^[98] 尝试所有的两步反应的不同连接方式，^[99] 包括连续反应 (d:f)、独立反应 (d:i) 和平行反应 (d:p) 等，经多元非线性回归运算得到图 5.34 所示的拟合曲线，相关系数达到 0.998839。由非线性回归所得参数列于表 5.13。

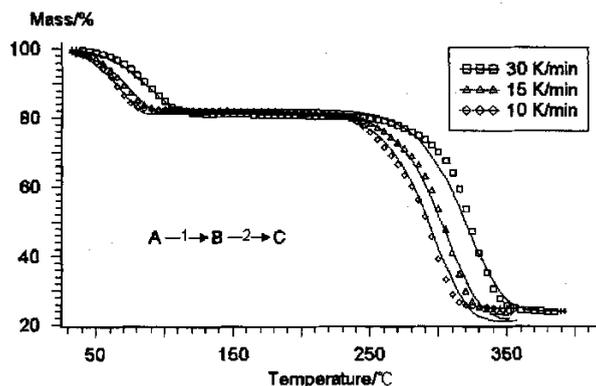


图 5.34 聚合物 V3 的拟合曲线，◇、△、□实验点，—计算值

表 5.13 非线性回归结果

Corr. Coeff.	Reg. Par.	Step	Mode	E (kJmol ⁻¹)	$\lg(A/s^{-1})$	Order
0.999604	0.00100	I	Fn	45.8248	4.9463	0.5908
		II	F1	116.6925	8.5566	

从上述动力学分析中可以得出如下结论：配合物 V3 的热分解过程为一个两步连续的反应，可表示为 $A \xrightarrow{F_n} B \xrightarrow{F_1} C$ ，其中第一步反应为 $n=0.59$ 的 n 级反应 (Fn)，活化能和频率因子分别为 $E_1=45.8 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_1/s^{-1})=4.95$ ，跟随着的第二步反应为一级反应模式 (F1) 其 $E_2=116.7 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_2/s^{-1})=8.56$ 。可以看出动力学参数的估算已经相当精确了。

5.3.4.2 聚合物 V5 不同气氛下的热分解动力学研究

聚合物 V5 动力学测试所采用的升温速率分别 5°C/min、10°C/min、20°C/min 和 30°C/min。不同气氛的 TG 测试曲线如图 5.35 所示，配合物 V5 的分解过程中第一步失溶剂阶段可与其后的主要分解阶段分别处理，又因气氛对该阶段无影响故只作氮气下分析。

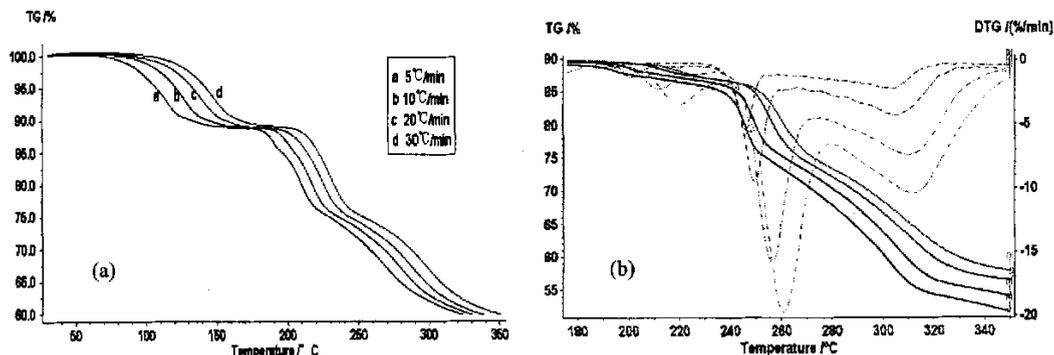


图 5.35 V5 不同升温速率的 TG 曲线，氮气(a) 和空气(b) 局部

1. 聚合物 V5 在 N₂ 中的热分解动力学研究

等转化率法估算反应活化能

图 5.36 所示为根据 OFW 分析公式所作的第一、二阶段不同转化率时的 $\ln \beta - 1/T$ 图，明显可以看出，第二阶段所得直线的斜率大于第一阶段。表 5.14 所示为 V5 根据各条直线的斜率计算出的不同失重率时对应的反应活化能 E 和频率因子。

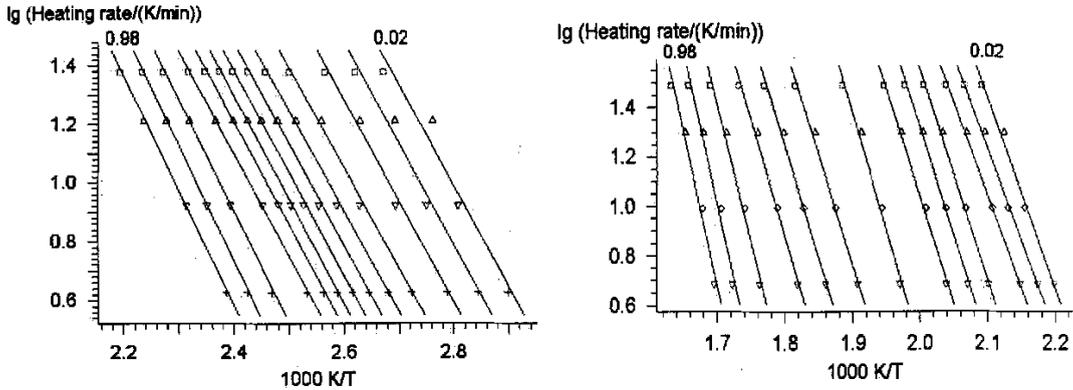


图 5.36 聚合物 V5 第一阶段的 OFW 分析(a) 第二阶段的 OFW 分析(b)

表 5.14 V5 热分解过程的动力学参数 E (kJmol⁻¹)和 $\lg(A/s^{-1})$ (N₂)

Partial Mass Loss(α)	First Transition		Second Transition	
	$E /(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A / \text{s}^{-1})$	$E /(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A / \text{s}^{-1})$
0.02	66.54 ± 5.61	6.65	139.76 ± 11.38	12.21
0.05	71.43 ± 9.43	7.89	135.46 ± 7.20	11.93
0.10	54.47 ± 3.57	4.89	135.57 ± 4.35	12.04
0.20	44.70 ± 2.43	3.50	154.84 ± 5.79	14.20
0.30	41.04 ± 2.14	3.01	158.48 ± 5.88	14.55
0.40	40.15 ± 2.15	2.91	158.08 ± 7.15	14.39
0.50	40.91 ± 2.34	3.04	173.07 ± 14.34	15.53
0.60	42.69 ± 2.74	3.32	160.62 ± 12.15	13.77
0.70	45.14 ± 3.45	3.70	163.69 ± 11.63	13.78
0.80	50.06 ± 4.87	4.41	170.56 ± 12.70	14.20
0.90	71.36 ± 10.89	7.16	198.47 ± 24.25	16.49
0.95	97.77 ± 19.56	10.65	216.17 ± 37.34	17.84
0.98	88.36 ± 16.09	9.33	214.67 ± 43.92	17.51

对晶体进行的动力学分析，由表可看出体系第一阶段反应活化能的两个极大值出现在 $\alpha=0.05$ 和 0.95 处，故聚合物 V5 的第一阶段热分解过程应为两步反应，其活化能和频率因子的估算值 $E_1=71.43 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_1/\text{s}^{-1}) = 7.89$; $E_2 = 97.77 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_2/\text{s}^{-1}) = 10.65$ 。第二阶段有三个极大值，分别出现在 $\alpha=0.02$, 0.50 和 0.95 处，故第二阶段的热分解过程应为三步反应。其活化能和频率因子的估算值 $E_1=154.8 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_1/\text{s}^{-1})$

$= 14.20$; $E_2 = 173.07 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_2/s^{-1}) = 15.53$; $E_3 = 216.17 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_3/s^{-1}) = 17.84$ 。这些数据可用于多元非线性回归以推断反应机理。并在拟合过程中得以优化。

非线性回归推断反应机理

首先选择不同的简单反应模型的机理函数 $f(\alpha)$ 。尝试所有的两步反应的不同连接方式，如连续反应 (d:f)、独立反应 (d:i) 和平行反应 (d:p)，将 OFW 法所得的两阶段 E 值和 $\lg A$ 值设定回归初始值，分阶段进行多步非线性回归运算，得到拟合值。图 5.37 所示为第二阶段的拟合曲线，相关系数分别达到 0.99836 和 0.99817。由非线性回归所得参数列于表 5.15。

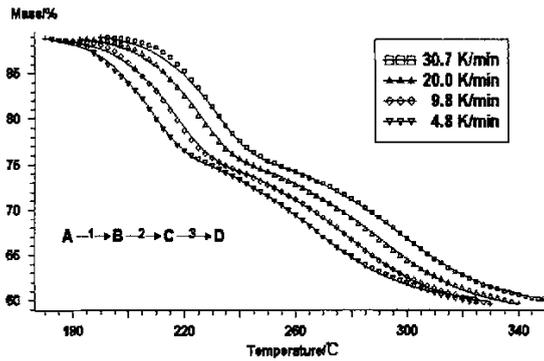


图 5.37 聚合物 V5 第二阶段的拟合曲线， $\nabla, \diamond, \triangle, \square$ 实验点，— 计算值

表 5.15 非线性回归结果

Transition	Corr. Coeff.	Reg. Par.	Step	E (kJmol^{-1})	$\lg A$ (s^{-1})	Order
1st	0.999836	0.00100	I F1	78.67363	8.22818	0.74
			II Fn	102.90499	11.93783	
2nd	0.999817	0.00100	I F2	157.21424	16.85279	
			II F2	184.2119	15.2992	
			III R2	215.7978	17.8387	

计算结果表明， $[\text{K}_2\text{Cu}(\text{PA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 的热分解过程第一阶段失水过程的反应机理是两步连续反应 $A \xrightarrow{F1} B \xrightarrow{Fn} C$ ，即一个 $E_1 = 78.7 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_1/s^{-1}) = 8.2$ 的一级反应跟随着一个 $n = 0.74$ 的 n 级反应，其动力学参数为 $E_2 = 102.9 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_2/s^{-1}) = 11.9$ ；第二阶段为 $[\text{K}_2\text{Cu}(\text{PA})_2]_n$ 的分解，为一个三步连续反应 $A \xrightarrow{F2} B \xrightarrow{F2} C \xrightarrow{R2} D$ ，即两个连续的二级反应 F2 (其 $E_1 = 175.2 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_1/s^{-1}) = 16.9$ 和 $E_2 = 184.2 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_2/s^{-1}) = 15.3$) 跟随一个二维相界面碰撞反应 R2，它的 $E_3 = 215.8 \text{ kJmol}^{-1}$, $\lg(A_3/s^{-1}) = 17.8$ 。

2. 聚合物 V5 在空气中的热分解动力学研究

等转化率法估算反应活化能

由于气氛对 V5 第一阶段的失水过程影响不大，故只对 V5 的第二阶段热分解过进

行动力学研究。图 5.38 所示为根据 OFW 分析公式所作的不同转化率时的 $\ln\beta-1/T$ 图(a) 及不同转化率时的 E 和 $\lg A$ (b)。表 5.15 所示为 V5 根据各条直线的斜率计算出的不同失重率时对应的反应活化能 E 和频率因子。这些数据不仅可用于多元非线性回归以推断反应机理，从中也可以看出，V5 在空气中的分解所需能量与氮气中完全不同，这也证实了 5.3.3.3-2 中我们对分解过程的推断。

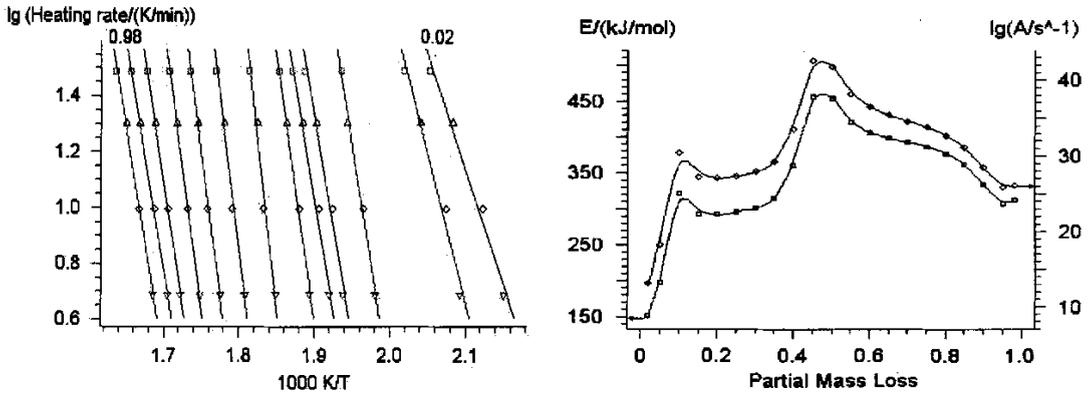


图 5.38 聚合物 V5 空气中第二阶段的 OFW 分析 (a) 及不同转化率时的 E 和 $\lg A$ (b)

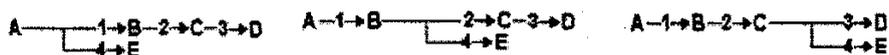
表 5.16 聚合物 V5 空气条件下的反应活化能和频率因子

α	$E /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	α	$E /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$
0.02	150.10 ± 13.24	13.05	0.50	453.35 ± 45.71	41.78
0.05	196.56 ± 20.75	18.19	0.60	407.05 ± 31.11	36.51
0.10	321.04 ± 22.74	30.34	0.70	392.47 ± 16.30	34.54
0.20	291.99 ± 28.59	26.99	0.80	376.99 ± 5.90	32.68
0.30	301.07 ± 23.97	27.82	0.90	334.47 ± 7.07	28.46
0.35	315.56 ± 21.24	29.19	0.95	307.82 ± 11.45	25.85
0.40	360.78 ± 12.61	33.52	0.98	313.15 ± 13.28	26.12

根据列表选出三个极值点：在 α 为 0.1, 0.5 和 0.9 处，考虑至少应为三步反应。对应的活化能分别为： $E_1=321.0 \text{ kJmol}^{-1}$, $E_2 = 453.4 \text{ kJmol}^{-1}$, $E_3 = 334.5 \text{ kJmol}^{-1}$ 。

非线性回归推断反应机理

我们观察到在图 5.35(b)所示的空气气氛中不同升温速率的 TG 图中，与 N_2 下明显不同的是 V5 样品的失重率和升温速率直接相关，从其 DTG 曲线明显可以看出第二阶段的第三步反应的失重不同，规律是随升温速率的提高样品失重减小。这提示该步存在竞争反应过程。因此在选择不同的简单反应模型的机理函数 $f(\alpha)$ 后，除应考虑常规的单步反应的连接方式外，应该选择至少有一个竞争反应模式 (c)。^[120] 根据 OFW 法所估算的 E 值和 $\lg A$ 值，这里需要考虑到加入竞争反应后，反应将增加到四步。即反应模式应为下图所示的三者之一：



将设定回归初始值，进行多元非线性回归运算，得到拟合曲线如图 5.39 所示。相关系数达到 0.99539。由非线性回归所得参数列于表 5.17。

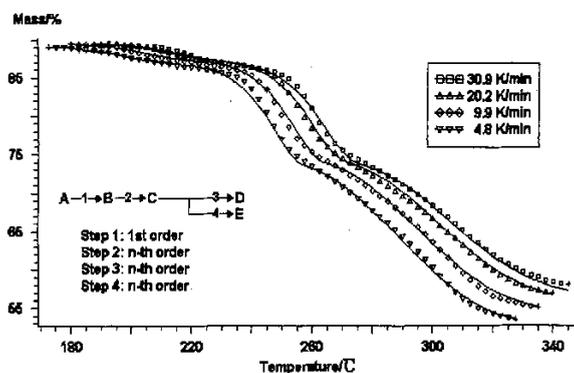


图 5.39 空气气氛中 V5 主要分解阶段局部拟合图

表 5.17 空气气氛中 V5 多元非线性回归的最终拟合结果和相关程度

Transition	Corr. Coeff.	Reg. Par.	Step	E (kJmol ⁻¹)	$\lg A$ (s ⁻¹)	Order
2nd	0.999539	0.00100	I F1	187.97736	18.73478	
			II Fn	246.97030	22.70830	0.69
			III Fn	230.72472	18.5413	2.80
			IV Fn	286.67189	23.00372	5.23

也就是说， $[\text{K}_2\text{Cu}(\text{PA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 的热分解过程第一阶段失水过程的反应机理与氮气中相同。第二阶段 $[\text{K}_2\text{Cu}(\text{PA})_2]_n$ 的分解过程为一个包括一步竞争过程的四步反应模式， $\text{A} \xrightarrow{\text{F}_1} \text{B} \xrightarrow{\text{F}_n} \text{C} \xrightarrow{\text{F}_n} \text{D}$ ，即一个一级反应(F1)，其中 $E_1 = 188.0 \text{ kJmol}^{-1}$ ， $\lg(A_1/\text{s}^{-1}) = 18.7$ 跟了一个 $E_2 = 247.0 \text{ kJmol}^{-1}$ ， $\lg(A_2/\text{s}^{-1}) = 22.7$ ， $n = 0.69$ 的 n 级反应(Fn)，它们后面又被两个互相竞争的 $n = 2.80$ 和 $n = 15.2$ 的 n 级反应跟随着，它们的活化能和频率因子分别为 $E_3 = 230.7 \text{ kJmol}^{-1}$ ， $\lg(A_3/\text{s}^{-1}) = 18.5$ 和 $E_4 = 286.7 \text{ kJmol}^{-1}$ ， $\lg(A_4/\text{s}^{-1}) = 23.0$ 。

5.3.5 讨论

在本小节多金属配合物的合成中，采用不同的制备方式，得到了结构新颖的配位聚合物。例如，V3 是采用酒石酸的复盐酒石酸钠钾，而没有采用以 NaOH、KOH 来调节酒石酸溶液 pH 值的方式，事实证明后者无法得到 V3 的晶体。V4 的合成是在丙二酸溶液中加入二氰胺钠制得的，如果将其换作 NaOH 同样也无法得到目标产物。V5 的制备是在含有 CuSO_4 的溶液中加入丙二酸和 3-硝基邻苯二酸两种二羧酸分子，当用 NaOH 作为 pH 值调节剂时，生成的是丙二酸的 Cu-Na 聚合物（该配合物曾经由我们实验室制得并已报道）。而当将 KOH 替代使用时，则得到目标产物 V5。由此可以说明羧酸类聚

合物的生成不仅依赖于有关组分的相对比例，也与生长环境密切相关。适当的控制和改变制备环境条件，有可能改变晶体的结构，得到配位模式或配位结构新颖的配位聚合物。

5.4 小 结

1. 用脂肪二羧酸和芳香二羧酸制备了 5 个不同种类的配位聚合物 V1-5，并对它们的单晶结构进行了测定，在 V1、V3 和 V5 的结构中分别发现了草酸、酒石酸和 3-硝基邻苯二酸的新的配位模式。

2. 系统地考察了配位聚合物 V1-5 的热稳定性和热分解过程。并研究了配位聚合物 V1、V3 和 V5 的热分解反应动力学，确定了这些配合物热分解反应过程的活化能和它们的热分解反应模式。对配位聚合物 V5 在不同气氛中的热分解动力学研究表明，反应气氛不同，配位聚合物 V5 的热分解过程及分解反应活化能和分解反应模式均存在明显差异。

3. 首次运用热分析中的峰分离技术确定了配合物晶体中不同类型水的比例，为配合物晶体解析和结构的推断提供了证据。

结 论

本论文制备了多个新噻二唑衍生物，并通过选择合成的配体或其它含吡啶基、羧基的配体合成了包括噻二唑类和羧酸类两个系列的 23 个聚合、多核和单核配合物。研究了这些化合物的合成条件和晶体结构，并针对不同类型的配合物分别对它们的生物活性、荧光性质、磁学性质、电化学性质及热行为和热分解动力学进行了初步探讨，结果表明：

1、以 5-乙基-2-氨基-1,3,4-噻二唑 (eatz) 为配体的配合物都具有良好的抗菌活性。该配体与 d^{10} 电子构型的 Zn (II)、Cd (II) 构筑的配合物热分解反应很有特色，其主要分解过程进行十分迅速，可在 5°C 的温度范围内完成，动力学分析表明这主要是由它们的自催化反应或爆炸反应的分解反应模式所决定。

2、由于 3-甲基-6-苯基-1,2,4-三氮唑[3,4-b]-1,3,4-噻二唑 (trtz) 为稠环化合物，其分子中的共轭效应显著，因此在其所形成的配合物中 π - π 堆积作用广泛存在，成为稳定结构的主要因素。

3、用合成的 btzpy 配体与金属离子反应制得了 13 个多核、单核和聚合配位化合物，研究发现：

(1) btzpy 可作为 2 齿、3 齿、4 齿、5 齿和 6 齿配体，采取 A、B、C、D、E、F 和 G 的配位模式 (见图 3.1) 与金属离子形成配合物，其中作为 4 齿配体时出现的酰氨基氧原子参与配位的特殊模式为首次发现的新配位方式。

(2) 配体 btzpy 所形成的过渡金属配合物中，除六核 Zn 配合物外均在晶格间包裹有溶剂分子，并且在混合溶剂体系中 Co_3 、 Ni_3 、 Mn_3 和 Cu_2 配合物对溶剂的吸附具有选择性 (只吸附 DMF)，同时热分析表明失去这些溶剂所需能量并不高，因此它们有可能在吸附领域得到应用。

(3) 配体 btzpy 与 Mn、Co、Ni、Zn 形成的三核金属配合物，结构单元类型相同，且都有较高的热稳定性。热分解动力学分析表明，Co、Ni、Zn 的三核金属配合物具有相同的热分解模式，即 $A \xrightarrow{F_1} B \xrightarrow{F_2} C$ ，第二步分解反应所需能量随核电荷的增加而提高，活化能顺序为 $E_{\text{Zn}_3} > E_{\text{Ni}_3} > E_{\text{Co}_3}$ 。Mn 的三核配合物热分解模式为 $A \xrightarrow{F_1} B \xrightarrow{F_1} C$ ，且第二步反应所需能量较低，这可能是由于第一步分解反应产物对第二步反应起到了催化作用所致。

(4) 磁性研究表明，配体 btzpy 与 Mn 形成的三核和与 Ni 形成的双核配合物中，在金属离子之间存在反铁磁耦合的磁超交换作用，btzpy 与 Cu 形成的双核配合物中则体现为铁磁交换作用。说明金属原子的种类、桥联原子的种类、桥联键角以及金属离子间的距离的大小对磁超交换的性质、大小都有着重要的影响。

4、含有液晶基元的噻二唑衍生物 II B 具有低的相变温度和宽的液晶相变温度范围，具有良好的应用前景。该化合物的结晶动力学研究表明，其结晶过程是一步进行的三维

成核反应 (A3 机理)。

5、通过适当的控制和改变晶体生长条件,用脂肪二羧酸和芳香二羧酸制备了 5 个不同种类的结构新颖的配位聚合物 V1-5,并在 V1、V3 和 V5 的结构中分别发现了草酸、酒石酸和 3-硝基邻苯二酸的特殊配位模式。

6、首次运用热分析中的峰分离技术确定了配合物晶体中不同类型水的比例,这为配合物晶体解析提供了有力的佐证。

参考文献

- [1] Williams A F, Floriani C, McMerbach A E Eds. Perspectives in Coordination Chemistry[M]. VCH: Weinheim, 1992.32-38.
- [2] Kahn O. Molecular Magnetism[M]. New York: VCH Publishers, 1993. 21-25.
- [3] Wang X, Qin C, Wang E, et al. Syntheses, structures, and photoluminescence of a novel class of d^{10} metal complexes constructed from pyridine-3,4-dicarboxylic acid with different coordination architectures[J]. 2004, 43: 1850-1856.
- [4] Bechgard K, Structure and Properties of Molecular Crystals[M]. B. V. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1990. 28.
- [5] 游效曾, 孟庆金, 韩万书. 配位化学进展[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000. 3-5.
- [6] 赵雁来. 杂环化学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1980. 7-17、240-245.
- [7] Ahmed M J, Mamun M.A. Spectrophotometric determination of lead in industrial, environmental, biological and soil samples using 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole[J]. Talanta, 2001, 55: 43-46.
- [8] Gadad A K, Mahajanshetti C S, Nimbalkar S. Synthesis and antibacterial activity of some 5-guanyl-hydrazone/thiocyanato-6-arylimidazo[2,1-b]-1,3,4-thiadiazole-2-sulfonamide derivatives[J]. Eur J Med Chem, 2000, 35: 853-857.
- [9] Kidwai M, Kumar R, Srivastava A. Microwave-assisted synthesis of novel 1,3,4-thiadiazolyl substituted 1,2,4-triazines as potential antitubercular agents[J]. Bioorg Chem, 1998, 26: 289-392.
- [10] Amtul Z, Rasheed M, Choudhary M I. Kinetics of novel competitive inhibitors of urease enzymes by a focused library of oxadiazoles /thiadiazoles and triazoles[J]. Biochem Biophys Res Commun, 2004, 319:1053-1063.
- [11] 于滨, 黎阳. 噻二唑制备工艺的研究[J]. 化学工程师, 2002, 88(1): 61-63.
- [12] 聂国朝. 三乙胺催化合成 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑[J]. 精细化工中间体, 2003, 33(5) :32-34.
- [13] 乐长高, 丁健桦, 杨思金. 5-烷基-2 氨基-1,3,4-噻二唑的合成及应用[J]. 化学世界, 2002,(7): 366-368.
- [14] Ute R, Jürgen L, Burkhard Z. Ring-chain transformations IX, synthesis and ring-chain tautomerism of 2-(bomega-aminoalkyl)-1,3,4-thiadiazoles [J]. Chemische Berichte, 1992,125(6) : 1389-1395.
- [15] 张艳, 王哨兵, 张林海, 等. 酰氨基硫脲及其相关杂环化合物的研究(33)5-(4'-吡啶基)-2-芳酰氨基-1,3,4-噻二唑的合成[J]. 兰州大学学报, 2000, 36(1): 53-57.
- [16] 李政, 权正军, 王喜存. 微波促进下 1-芳甲酰基-4-(2'-苯并咪唑甲酰基)氨基硫脲及其衍生物的合成[J]. 有机化学, 2003, 23(8): 822-825.
- [17] 张力学, 张自义, 曾福礼, 等. 酰氨基硫脲及相关杂环衍生物的研究(七) [J]. 化学学报, 1990, 11(2): 148-151.

- [18] 叶余原, 童国通, 潘富友. 2-氨基-5-(N,N-二异丙基)氨基-1,3,4-噻二唑的合成研究[J]. 精细化工. 中间体, 2002, 32(6): 27-29.
- [19] Shouji E, Matsui H. Examination of reactivity of protonated and deprotonated 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole and its derivatives by electrochemical experiment and semiempirical MO calculation [J]. *J Electro Chem*, 1996, 417: 17-24.
- [20] Glossman M D. Application of density functional theory concepts to the study of the chemical reactivity of thiadiazoles[J]. *J Molec Struc (Theochem)*, 1993, 330: 385-388.
- [21] Nayef S. Al-Muaike, Talaat I El-Emary. Synthesis and characterization of new polyhydra-zides based on 2,5-bis(mercapto-acetichydrazide)-1,3,4-thiadiazole moiety[J]. *Eur Polymer J*, 2003, 39 (2): 211-218.
- [22] Vishnu J R, Lallan M, Pandey NH. Bis heterocycles as potential chemotherapeutic agents X [J]. *J Hetero Chem*, 1990, 27: 351-355.
- [23] 徐克华, 李来仲, 余立新. 多亚甲基桥连双(2-氨基-5-甲基-1,3,4-噻二唑)化合物的合成与表征[J]. *合成化学*, 1997, 5(1): 45-48.
- [24] Singh NK. Synthetic, Structure and antifungal studies of some 3d-metal complexes of salicylaldehyde-2-furanthiocarboxyhydrazone[J]. *J Electro Chem*, 1996, 417: 17-24.
- [25] Shaflee A., Naimi E. Mansobi P, et al. Syntheses of substituted 1,3,4-thiadiazoles, 1,3,4-oxadiazoles and 1,2,4-triazoles[J]. *J Hetero Chem*, 1995, 32: 1235-1238.
- [26] 张玉霞, 陈志勇, 张海宾, 等. 2,5-二(对硝基苯基)-1,3,4-噻二唑的合成 [J]. *合成化学*, 2002, 3: 266-268.
- [27] Terzioglu N, Gu'rs soy A. Synthesis and anticancer evaluation of some new hydrazone derivatives of 2,6-dimethylimidazo-[2,1-b]-[1,3,4]thiadiazole-5-carbohydrazide [J]. *J Theochem*, 1995, 330(10): 385-388.
- [28] Theocharis A B, Alexandrou N E. Structure optimization in a series of thiadiazole disperse dyes using a chemometric approach[J]. *Synth React Inorg Met-Ory Chem*, 1985, 15: 75-78.
- [29] Thomasco L, Gadwood R C, Weaver E A. The Synthesis and antibacterial activity of 1,3,4-thiadiazole phenyl oxazolidinone analogues[J]. *Eur J Med Chem*, 2003, 38: 781-786.
- [30] Masahiko M, Megumu M, Takayoshi K S, et al. Synthesis and crystal structure of tetranuclear copper and silver complexes bridged by 2-amino-1,3,4-thiadiazole (atdz)[J]. *Hetero Chem*, 1990, 27: 1685-1689.
- [31] Gloria A, Sacramento F L, Bentiss F, et al. New Cu(II) and Zn(II) complexes of benzolamide with diethylenetriamine: synthesis, spectroscopy and X-ray structures[J]. *Polyhedron*, 2000, 19: 725-730.
- [32] Lagrene'e M, Wignacourt J P. Complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) with a thia ligand; 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: structural identification Zinc complexation to N-substituted sulfona-mide ligands[J]. *Inorg Chim Acta*, 1999, 290 (7): 153-157.
- [33] Ma C, Zhang J, Li F, et al. Syntheses and crystal Structures of diorganotin derivatives of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2004, 13: 2775-2783.
- [34] James D E T, Schier A, Mitzel W N, et al. Diversity in the structural chemistry of (Phosphine) gold(I) 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiolates (bismuthiolates I) [J]. *Inorg Chem*, 2001, 40: 6266-6270.
- [35] Bentiss F, Lagrenee M, Mentre O, et al. Intermolecular magnetic couplings in the dinuclear copper(II)

- complex μ -chloro- μ -[2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole] aqua chlorocopper(II) dichlorocopper(II): synthesis, crystal structure and EPR and magnetic characterization[J]. *Inorg Chem*, 2004, 43(6): 1865-1873.
- [36] Alzuet G, Borra's J, Estevan F, et al. Preparation, properties and crystal structure of copper(II) doped [Zn(sulfamethizolate)₂(py)]H₂O [J]. *Polyhedron*, 2002, 21: 403-408.
- [37] Borrás E, Alzuet G, Borrás J, et al. Structure and antifungal studies of some 3d-metal complexes of salicylaldehyde-2-furanthio-carboxyhydrazone[J]. *Inorg Chem*, 2001, 40: 6226-6231.
- [38] Song J L, Dong Z C, Zeng H Y, et al. [Cu(H₄C₃N₂S)Cl₂]_n, an unprecedented diazole-bridged one dimensional copper halide: synthesis, structure, and magnetic properties[J]. *Inorg Chem*, 2003, 42(6): 2136-2140.
- [39] Huang Z, Song H B, Du M, et al. Coordination polymers assembled from angular dipyridyl ligands and CuII, CdII, CoII salts: crystal structures and properties[J]. *Inorg Chem*, 2004, 43(3): 931-944.
- [40] Tannai H, Tsuge K, Sasaki Y. Switching of the electronic communication between two {Ru(trpy)(bpy)} (trpy=2,2':6',2'-terpyridine and bpy=2,2'-bipyridine) centers by protonation on the bridging dimercapto-thiadiazolato ligand [J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(15): 5206-5208.
- [41] 车超, 毛淑芬, 覃兆海. 2-氨基-5-(2-氯吡啶-4-基)-1, 3, 4-噻二唑衍生物的合成及生物活性[J]. *中国药物化学杂志*, 1996, 6(4): 257-261.
- [42] Oruc E E, Rollas S, Kandemirli F, et al. 1,3,4-Thiadiazole derivatives. synthesis, structure elucidation, and structure tuberculosis activity relationship investigation [J]. *J Med Chem*, 2004, 47(27): 6760-6767.
- [43] 孟歌, 徐丽君. 磺胺取代 2-氨基-1,3,4-噻二唑及其过渡金属配合物的合成及抑菌活性[J]. *中国药物化学杂志*, 1996, 6(4): 257-261.
- [44] 郭胜利, 殷元骐. 含 2, 5-二巯基-1,3,4-噻二唑的过渡金属配合物的合成及性质研究[J]. 1998, (3): 49-51.
- [45] Foroumadi A, Kiani Z, Soltani F. Antituberculosis agents VIII [J]. *Il Farmaco*, 2003, 58: 1073-1076.
- [46] 王建华, 雷文, 王远亮, 等. SOD 酶模型配合物的合成及催化歧化作用-1,3,4-噻二唑类希夫碱配合物的合成、表征及其对超氧离子的抑制作用[J]. *合成化学*, 2002, 10 (4): 315-319.
- [47] Scozzafava A A, Supuran C T. Protease inhibitors: Synthesis of matrix metalloproteinase and bacterial collagenase inhibitors incorporating 5-amino-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole zinc binding functions[J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2002, 12(19): 2667-2672.
- [48] Palaska E S, Gülay K P. Synthesis and anti-inflammatory activity of 1-acylthiosemicarba -zides, 1,3,4-oxadiazoles, 1,3,4-thiadiazoles and 1,2,4-triazole-3-thiones[J]. *Il Farmaco*, 2002, 57(2): 101-107.
- [49] Prado A G, Sales J A A, Carvalho R M, et al. Immobilization of 5-amino-1,3,4 -thiadiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 333(1): 61-67.
- [50] Moon H S, Park J K. Electrochemical characteristics of the dimercaptan -poly (ethylene oxide) grafted polyaniline electrodes[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 120(1): 1-12.
- [51] 叶文玉, 程铁峰, 郭新勇. 2, 5-二巯基-1,3,4-噻二唑-聚乙二醇共聚物纳米微粒的制备及其摩擦学行为[J]. *摩擦学报*, 2003, 23(2): 116-119.
- [52] Gao Y j, Wu Z S, Zhang Z J, Study on tribological properties of 2,5-dialkoxy methylthio-1,3,4-thia

- diazoles [J]. *Wear*, 1998, 222: 129-134.
- [53] Sato M, Thermotropic liquid-crystalline polymers having five-membered heterocycles as mesogens [J]. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20(2): 77-80.
- [54] Sato M, Takeuchi S, Hino R, Preparation and properties of new wholly aromatic polyesters containing a terphenyl analogue of 1,3,4-thiadiazole in the main chain [J]. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20(2): 373-377.
- [55] Al-Muaikel N S, Ei-Emary T I, Synthesis and characterization of new polyhydrazides based on 2,5-bis(mercapto-acetichydrazide)-1,3,4-thiadiazole moiety [J]. *Eur Polymer J*, 2003, 19: 211-218.
- [56] 李茂国, 商永嘉, 陆婉芳, 等. 新型含酰胺键的噻二唑类液晶的合成[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(4): 576-580.
- [57] Bentiss F, Lebrini M, Vezin H, et al. Experimental and theoretical study of 3-pyridylsubstituted 1,2,4-thiadiazole and 1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acidic media[J]. *Mater Chem Phy*, 2004, 87(1): 18-23.
- [58] Bentiss F, Tranisnel M, Vezin H, et al. 2,5-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media[J]. *Corrosion Sci*, 2004, 46: 2781-2792.
- [59] Singh N K. Application of density functional theory concepts to the study of the chemical reactivity of thiadiazoles[J]. *Inorg Chim Acta*, 2003, 343: 56-61.
- [60] Shouji E, Oyama N. Examination of the cleavage and formation of the disulfide bond in poly[dithio-2,5-(1,3,4-thiadiazole)] by the redox reaction [J]. *J Electro Chem*, 1996, 410: 229-234.
- [61] Li J, Zhan H, Zhou Y. Synthesis and electrochemical properties of polypyrrolecoated poly(2,5-dimer capto-1,3,4-thiadiazole)[J]. *Electrochem Commun*, 2003, 5(7): 555-560.
- [62] De Giorgi M R, Carpignano R, Cerniani A. Structure optimization in a series of thiadiazole disperse dyes using a chemometric approach [J]. *Dyes and Pigments*, 1998, 37(2): 187-192.
- [63] Chui S Y, Lo S M F, Charmant J P, et al. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ [J]. *Science*, 1999, 283(11): 48-55.
- [64] Huang S D, Xiong R G, Sotero P H. A novel coordination polymer with an interwoven double layer structure: synthesis and characterization of $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]0.5\text{H}_2\text{O}$ [J]. *J Solid State Chem*, 1998, 138: 361-367.
- [65] 韦永莉. 分子基功能性配合物材料: 配位化学及其光学、磁性质的研究[D]: [博士论文]. 郑州: 郑州大学化学系, 2004.
- [66] Yaghi O M, Li G M, Li H L. Selective binding and removal of guests in a micro porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1995, 378: 703-712.
- [67] Yaghi O M, Li H L, Groy T L, et al. Construction of porous solids from hydrogen-bonded metal complexes of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(8): 90-96.
- [68] Andrew C W, Milton T W H, Leone S. Novel Acetate Binding Modes in $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. *Inorg Chem*, 2003, 42(22): 7037-7040.
- [69] Zhu L G, Kitagawa S. A 2-D polymer constructed through bridging acetate, hydroxo, aqua and

bipyridine ligands: crystal structure of $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\mu\text{-OH})(4,4'\text{-bipy})\}(2\text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_6)_n\}$ [J]. *Inorg Chem Commun*, 2002, 5: 358-363.

[70] Power K N, Hennigar T L, Zaworotko M J. Crystal structure of the coordination polymer $[\text{Co}(\text{bipy})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]\text{CS}_2$ (bipy=4,4'-bipyridine), a new motif for a network sustained by 'T-shape building blocks[J]. *New J Chem*, 1998, 2: 177-181.

[71] Zurowska B, Mrozinski J. Ferromagnetic exchange coupling in a two-dimensional copper(II) compound: $\text{Cu}(\text{pyridine-2-carboxylate})\text{Cl}$ [J]. *Inorg Chim Acta*, 2003, 342(1): 23-28.

[72] Baca S G, Malinovskii S T, Franz P, et al. Synthesis, structure and magnetic properties of cobalt(II) and copper(II) coordination polymers assembled by phthalate and 4-methylimidazole[J]. *J Solid State Chem*, 2004, 177(8): 2841-2849.

[73] Baca S G, Filippova I G, Gherco O A, et al. Nickel(II)-,cobalt(II)-,copper(II)-,and zinc(II)-phthalate and 1-methylimidazole coordination compounds: synthesis, crystal structures and magnetic properties[J]. *Inorg Chim Acta*, 2004, 357: 3419-3429.

[74] Hong C S, Do Y. A magnetically coupled three-dimensional (terephthalato) manganese (II) network[J]. *Inorg Chem*, 1997, 36: 5684-5685.

[75] Kim H J, Kim K M, Song R S, et al. Synthesis and the structure of mixed carboxylatoplatinum(IV) complexes involving one trifluoroacetate ligand[J]. *Inorg Chim Acta*, 2004, 357: 415-418.

[76] Burrows A D, Mingos M P, White A J, et al. Crystal engineering of metal complexes based on charge-augmented double hydrogen-bond interactions between thiose -micarbazides and carboxylates[J]. *Chem Commun*, 1996, 97-99.

[77] Wit C D, Lu C Z, Yang W B, et al. The structure and physical properties of a novel three -dimensional zeolite-like nanoporous architecture formed by two different polymeric layers: $[\text{Eu}_2(\text{btc})(\text{H}_2\text{btc})(\text{H}_2\text{O})]4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2002, 41: 797-800.

[78] Antonietti M, Heinz S. Combinatorial and evolution-based methods in the creation of enantioselective catalysts nacbr [J]. *Chem Tech Lab*, 1992, 40: 308-312.

[79] Evans O R, Wang Z, Xiong R G, et al. Nanoporous, interpenetrated metal-organic diamondoid networks[J]. *Inorg Chem*, 1999, 38(12): 2969-2973.

[80] Kumagai H, Inoue K, Kurmoo M. Self-organized metallo-helicates and -ladder with 2,2'-miphenyl-dicarboxylate $(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)^{2-}$: Synthesis, crystal structures, and magnetic properties[J]. *Chem Soc Japan*, 2002, 75(6): 1283-1289.

[81] Robson R. A net based approach to coordination polymers [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2000, 3735-3744.

[82] Chen L, Bu X. (3,4)-Connected zincophosphites as structural analogues of zinc hydrogen phosphate[J]. *Inorg Chem*, 2006, 46(12): 4654-4660.

[83] Fernando S D, Joaquín S, Catalina R P, et al. Design of high dimensional copper(II) malonate complexes with exo-polydentate N-donor ligands[J]. *Inorg Chem*, 2003, 42(19): 5938-5948.

[84] Lin Z, Jiang F, Chen L, et al. New 3-D Chiral Framework of indium with 1,3,5-benzenetri

-carboxylate[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(1): 73-76.

[85] 李余增. 热分析 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1987. 107-120.

[86] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 177-283.

[87] 陆振荣. 热分析动力学的新进展[J]. *无机化学学报*, 1998, 14(2): 119-126.

[88] (a) Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, 38: 1881-1889. (b) Flynn J H, Wall L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data [J]. *Polym Sci Part B*, 1966, 4: 323-328.

[89] Friedman H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastic from thermogravimetry. application to phenolic plastic [J]. *J Polym Sci Part C*, 1963, 6: 183-189.

[90] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 1-17.

[91] Vyazovkin S, Linert W. The application of isoconversional methods for analyzing isokinetic relationships occurring at thermal decomposition of solids[J]. *Thermochim. Acta*, 1995, 139(1-2): 109-118.

[92] Vyazovkin S. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data[J]. *Int J Chem Kinet*, 1996, 28: 95-101.

[93] Ferbinteatu M. On the thermal stability and non-isothermal decomposition kinetics of some coordination compounds of cobalt, nickel and copper with a dicarbonylic compound and 4-benzoylpyridine or 4,4-dipyridyl ligands [J]. *Thermochim Acta*, 1993, 221: 237-253.

[94] Pérez J, Sánchez G, García J, et al. Thermal and kinetic analysis of orthopalladated complexes with pyridines[J]. *Thermochim. Acta*, 2000, 362: 59-70.

[95] Nair N K M. Thermal decomposition kinetics and mechanism of lanthanide perchlorate complexes of 4-N-(4-antipyrylmethylidene) aminoantipyrene[J]. *Thermochim Acta*, 1997, 292:115-122.

[96] Zhou B. Thermal decomposition of N,N'-ethylenebis (salicylideneimine) diaquochromium chloride [J]. *Thermochim Acta*, 2000, 354: 25-30.

[97] Chen D. Thermal decomposition kinetics of M(mnt)(5-NO₂-phen) (M=Co, Cu, Zn) complexes[J]. *Thermochim Acta*, 1998, 320: 291-295.

[98] NETZSCH-Gerätebau G. Thermo-kinetic Analysis Multiple Scan, 3rd edition[P]. 2-44.

[99] Bamford C H, Tipper C F. *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol.22, Reactions in Solid State[M]. New York: Amsterdam, 1980. 86.

[100] Opfemann J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression 1. Basic concepts[J]. *J Therm Anal Cal*, 2000, 60: 641-658.

[101] Shen X Q, Qiao H B, Li Z J, et al. 3D coordination polymer of copper (II)-potassium (I): crystal structure and thermal decomposition kinetics [J]. *Inorg Chim Acta*, 2006, 359(2): 642-648.

[102] Rosca I. Studies regarding the thermal stability of some coordination polymers, polydiphenylphosphinates and polydialkylphosphinates of Cr(II), Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) and UO₂²⁺[J]. *Thermochim Acta*, 1995, 269: 295-305.

[103] Shen X Q, Li Z J, Zhang H Y, et al. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of 5-benzyl-sulfanyl-2-amino-1,3,4-thiadiazole[J]. *Thermochim Acta*, 2005, 428: 77-81.

- [104] Sofija P S, Ksenija B S. Thermal stability and kinetic studies of new copper complexes with octaazamacrocyclic and multidonorbidentate ligands[J]. *Thermochim Acta*, 2001, 370: 29-35.
- [105] Singh G, Singh C, Misra T K. Kinetics of thermal analysis of some transition metal perchlorate complexes with 1,4-diaminobutane ligand[J]. *Thermochim. Acta*, 2005, 437(1-2): 21-25.
- [106] Brown M E. Computational aspects of kinetic analysis[J]. *Thermochim Acta*, 2000, 55(3):12-143.
- [107] Dhar M L, Singh O. Kinetics and thermal decomposition of La(II) and Yb(II) complexes with orthovanillin oxime [J]. *J Thermal Anal*, 1991, 37: 499-506.
- [108] Lin Y C, Chung C S, Misra T K. Kinetic study of base-catalyzed asymmetric nitrogen conversion of *cis*-folded macrocyclic nickel(II) complex of 1,4,7,11-tetraazacyclotetradecane [J]. *Inorg Chim Acta*, 2006, 359(8): 2561-2564.
- [109] Prasad R. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of ammoniacal complex of copper oxalate [J]. *Thermochim Acta*, 2003, 406(1-2): 99-104.
- [110] Materazzi S, Aquili S, De A C, et al. Biomimetic complexes: thermal stability, kinetic study and decomposition mechanism of Co(II)-, Ni(II)- and Cu(II)-4(5)-hydroxymethyl-5(4)-methylimidazole complexes [J]. *Thermochim Acta*, 2004, 421(1-2): 19-24.
- [111] Bush P M, Whitehead J P, Pink C C, et al. Electronic and structural variation among copper(II) complexes with substituted phenanthrolines[J]. *Inorg Chem*, 2001, 40(8): 1871-1877.
- [112] Carugo O, Castellani C B. Five-co-ordinated copper(II) complexes: a new look at the isomerization from trigonal-bipyramidal to square-pyramidal geometry in bis(bipyridyl) -(monodentate ligand)copper(II) and related complexes[J]. *J Chem Dalton Trans*, 1990, 2895-2902.
- [113] 乐长高, 邹小红. 5-乙基-2-氨基-1,3,4-噻二唑的合成[J]. *精细石油化工*, 2001, (3): 45-46.
- [114] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr Sect A* [C]. 1990, 46, 467.
- [115] Sheldrick G M. SHELXL-97: Program for crystal structure refinement[C]. University of Göttingen: Germany, 1997.
- [116] Shen X Q, Zhong H J, Zheng H, et al. Crystal structure, thermal decomposition kinetics and antimicrobial activities of [Zn(eatz)₂(oac)₂] (eatz =5-ethyl-2-amino-1,3,4-thiadiazole)[J]. *Polyhedron*, 2004, 23(11): 1851-1857.
- [117] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989. 81.
- [118] 李君, 张逢星, 史启祯. 配合物[Mn(bipy)₃](ClO₄)₂的晶体结构和热分析研究[J]. *无机化学学报*, 2002, 18 (3): 289-291.
- [119] 张美珍. 聚合物研究方法[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.107-133.
- [120] (a) Vyazovkin S. Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: a view from a historical perspective[J]. *Int Rev Phys Chem*, 2000, 19(1):45-55. (b) Vyazovkin S, Wight C A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data[J]. *Thermochimica Acta*, 1999, 340(5): 53-57.
- [121] Achar B N, Bringly G W, Sharp J H. Proc Int Clay Conf Jerusalem, see G.Netsch-Gerätebau, thermo-kinetic software, Version 2000(6a) [C]. Netzsch Corn German.

- [122] Vyazovkin S. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data[J]. *Int J Chem Kinet*, 1996, 28: 95-101.
- [123] Hardman J G, Limbrid L E, Molinoff P B, et al. Goodman and Gilman's the pharmacological basis of therapeutics, 9th Ed[M]. New York: McGraw Hill, 1996. 182.
- [124] 张自义, 赵岚, 李明, 等. 3-烷基-6-芳氧亚甲基均三唑并[3,4-b]-1,3,4-噻二唑的合成[J]. *有机化学*, 1994,14: 74-78.
- [125] Eddaoudi M, Mole D B, Li H, et al. Modular Chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks[J]. *Acc Chem Res* 2001, 34: 319-324.
- [126] Costamagna J, Caruso F, Vargas J, et al. Planar or tetrahedral coordination in copper(II) complexes induced by bromo substitution[J]. *Inorg Chim Acta*, 1998, 267: 151-156.
- [127] Ding B, Yi L, Gao H L, et al. 4-(1,2,4-Triazol-3-yl)-1,2,4-triazole complexes of four-coordinated Cu(II) and six-coordinated Fe(II)[J]. *Inorg Chem Commun*, 2005, 8: 102-108.
- [128] 陈寿椿. 重要无机化学反应 (第二版) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982.1026.
- [129] 曹锡章, 张毓蕙, 杜尧国, 等. 无机化学·下册 [M]. 上海: 高等教育出版社, 1986. 38.
- [130] Burkill H A, Robertson N, Vilar R, et al. Synthesis, structural characterization, and magnetic studies of polynuclear iron complexes with a new disubstituted pyridine ligand[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44: 3337-3346.
- [131] Burkill H A, Vilar R, White A J P, Williams D J, et al. Synthesis and structural characterization of the novel iron helicate $[\text{Fe}_2(\text{L})_4(-\text{Cl})_2][\text{FeCl}_4]_2$ and metalla-macrocyclic $[\text{Fe}_2(-\text{L})_2(\text{THF})_4\text{Cl}_2][\text{FeCl}_4]_2$ {L=N,N'-di(*n*-butylcarbamoyl)-pyridine-2,6-dicarboxamide} [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2002, 837-839.
- [132] Pedrido R, Bermejo M R, Romero M J, et al. Syntheses and X-ray characterization of metal complexes with the pentadentate thiosemicarbazone ligand bis(4-N-methylthio semicarbazone)-2,6-diacetylpyridine. The first pentacoordinate lead(II) complex with a pentagonal geometry[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2002, 572-529.
- [133] Alcock N W, Clarkson G, Glover P B, et al. Complexes of 2,6-bis[N-2'-pyridylmethyl] carbamyl] pyridine: formation of mononuclear complexes and self-assembly of double helical dinuclear and tetranuclear copper(II) and trinuclear nickel(II) complexes[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2005, 518-527.
- [134] Wang C X, Du C X, Li Y H, et al. A novel 3D cadmium coordination complex $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})_1.5\text{H}_2\text{O}]_n$ with strong photoluminescent property: (H₄L=N,N'-bis (pyridylcarboxyl) -2,6-pyridine dicarbohydrazide) [J]. *Inorg Chem Commun*, 2005, 8: 379-381.
- [135] Patra A K, Rose M J, Murphy K, et al. Photolabile ruthenium nitrosyls with planar dicarboxamide tetradentate N₄ ligands: Effects of in-plane and axial ligand strength on NO release[J]. *Inorg Chem*, 2004, 43: 4487-4492.
- [136] Marlin D S, Mascharak P K. Coordination of carboxamido nitrogen to trivalent iron: insight into a new chapter of iron chemistry [J]. *Chem Soc Rev*, 2000, 29: 69-73.
- [137] Wei Y, Hou H, Li G, et al. Transition metal ion directed self-assembly of polynuclear coordination

- Complexes: structural characterization and magnetic properties[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2004, 3946-3951.
- [138] Jain S L, Pravat B, Milton H L, et al. New pyridine carboxamide ligands and their complexation to copper(II). X-Ray crystal structures of mono-, di, tri- and tetranuclear copper complexes[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2004, 862-869.
- [139] Zhao L, Niel V, Thompson L K, et al. Self-assembled polynuclear clusters derived from some flexible polydentate dihydrazide ligands[J]. *Dalton Trans*, 2004, 1446-1455.
- [140] Yano T, Tanaka R, Nishioka T, et al. Mononuclear–dinuclear helicate interconversion of dibromo $\{N,N'$ -bis[(*S*)-1-2-(pyridyl)ethyl]pyridine-2,6-dicarboxamidate} copper(II) *via* a deprotonation protonation process[J]. *Chem Commun*, 2002, 1396-1397.
- [141] Tao J, Yin X, Wei Z B, et al. Hydrothermal syntheses, crystal structures and photoluminescent properties of three metal-cluster based coordination polymers containing mixed organic ligands[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2004, 1: 125-133.
- [142] Hanson K, Calin N, Bugaris D C, et al. Reversible repositioning of zinc atoms within single crystals of a zinc polycarboxylate with an open framework structure[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 105-109.
- [143] Hermann J, Erxleben A. Synthesis, crystal structure and solution behavior of a novel tetranuclear Zn(II) schiff base complex[J]. *Inorg Chim Acta*, 2000, 304: 125-131.
- [144] Gloria A, Sacramento F L, Joaquín B, et al. New Cu(II) and Zn(II) complexes of benzolamide with diethylenetriamine: synthesis, spectroscopy and X-ray structures[J]. *Polyhedron*, 2000, 19: 725-730.
- [145] Shen X Q, Zhong H J, Zhang H Y, et al. Crystal structure, thermal decomposition kinetics and antimicrobial activities of $[Zn(eatz)_2(OAc)_2]$ ($eatz=5$ -ethyl-2-amino-1,3,4-thiadiazole)[J]. *Polyhedron*, 2004, 23: 1851-1857.
- [146] Bentiss F, Lagrenée M, Vezin H, et al. Syntheses and crystal structures of two mononuclear Zn(II) complexes with the 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole ligand[J]. *Polyhedron*, 2004, 23: 1903-1907.
- [147] Huang Z, Song H B, Du M, et al. Coordination polymers assembled from angular dipyridyl ligands and Cu^{II} , Cd^{II} , Co^{II} Salts: Crystal structures and properties[J]. *Inorg Chem*, 2004, 43: 931-944.
- [148] Lin W, Wang Z, Ma L, et al. A novel octupolar metal-organic NLO material based on a chiral 2D coordination network[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 11249-11251.
- [149] Xue X, Wang X S, Wang L Z, et al. Hydrothermal preparation of novel Cd(II) coordination polymers employing 5-(4-pyridyl)tetrazolate as a bridging ligand[J]. *Inorg Chem*, 2002, 41: 6544-6546.
- [150] Weidenbruch M, Herrndorf M, et al. Pentafluorophenyl zinc and cadmium compounds: preparation and structure of $(C_6F_5)_2Zn(THF)_2$ and of tetrameric C_6F_5CdOH [J]. *Organomet Chem*, 1989, 361: 139-143.
- [151] (a)Gong Y Q, Wang R H, Zhou Y F, et al. Syntheses, crystal structures and photoluminescence of two Cd(II) coordination polymers derived from a flexible bipyridyl ligand[J]. *J Molec Stru* 2004, 705: 29-34.
 (b) Bourne S A, Kilkenny M, Nassimbeni L, et al. One and two-dimensional coordination polymers of zinc(II) with pyrazine. Solid state reactions and decomposition kinetics of the interconversion reactions[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2001, 1176-1179.

- [152] Yang G, Zhu H G, Liang B H, Chen X M, Syntheses and crystal structures of four metal-organic coordination networks constructed from cadmium(II) thiocyanate and nicotinic acid derivatives with hydrogen bonds[J]. J Chem Soc Dalton Trans, 2001, 580-585.
- [153] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(下卷)[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 278.
- [154] Berti E, Caneschi A, Daiguebonne C, et al. Ni(II), Cu(II), and Zn(II) Dinuclear Metal Complexes with an Aza-Phenolic Ligand: Crystal Structures, Magnetic Properties, and Solution Studies [J]. Inorg Chem, 2003, 42: 348-357.
- [155] Gao J, Ma S L, Jin C Y, et al. Novel antiferromagnetic dinuclear complexes of nickel(II), manganese(II) and cobalt(II) with diphenato as bridging ligand: Synthesis, spectra and magnetism[J]. Polyhedron, 1996, 15: 2633-2639.
- [156] Nanda K K, Das R, Newlands M J, et al. Phenoxo-bridged dinickel(II) complexes of a macrocyclic ligand: synthesis, stereochemical equilibria and structure [J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1992, 897-901.
- [157] Aratake Y, Ohba M, Sakiyama H, et al. Solvothermal syntheses and crystal structures of two metal coordination polymers with double-chain structures [J]. Inorg Chim Acta, 1993, 212: 183-187.
- [158] Das R, Nanda K K, Venkatsubramanian K, et al. Carboxylate bridging of amino acids in dinuclear macrocyclic nickel(II) complexes [J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1992, 1253-1257.
- [159] Marinho M V, Yoshida M I, Guedes K J, et al Synthesis, crystal structure, and spectroscopic characterization of *trans*-bis[(*i*-1,3-bis(4-pyridyl)propane)(*i*-(3-thiopheneacetate-*O*))-(3-thiopheneacetate-*O*)] dicopper(II), [Cu₂(O₂CCH₂C₄H₃S)4*i*-(BPP)₂]_n: from a dinuclear paddle-wheel copper(II) unit to a 2-D coordination polymer involving monatomic carboxylate bridges[J]. Inorg Chem, 2004, 43: 1539-1544.
- [160] Antonis T V. Model investigations of vanadium-protein interactions: Novel vanadium(III) and oxovanadium(IV) compounds with the diamidate ligand 1,2-bis(2-pyridine-carboxamide)benzene (H₂bpb) [J]. Inorg Chem, 2000, 39, 2977-2982.
- [161] Carlin R L. Magnetochemistry[M]. Heidelberg: Springer Berlin, 1986. 23-45.
- [162] Che D J, Li G, Xiao X L, et al. Simultaneous formation of both novel bis(μ -sulfur)- and bis(μ -oxo)bridged copper(II) dimers by reaction of *N*-benzoyl-*N'*,*N''*-dimethylthiourea (HL) with CuCl₂. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of [$\{\text{CuL}(\text{HL})\text{Cl}\}_2$] and [$\{\text{CuL}_2\}_2$] [J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1999, 2683-2687.
- [163] Sikorov S, Brouche-Waksman I, Kahn O. Crystal structure and magnetic and EPR properties of bis(μ -azido)tetrakis(4-*tert*-butylpyridine)dicopper(II) perchlorate: a new copper(II) dinuclear complex with a large stabilization of the ground triplet state [J]. Inorg Chem, 1984, 23: 490-495.
- [164] Che D J, Xiao X L, Li G, et al. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a bis-sulfur-bridged copper(II) dimer containing *N*-ferrocenecarbonyl-*N'*,*N''*-dimethylthiourea (HL), [$\{\text{CuL}(\text{HL})\text{Cl}\}_2$] [J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1998, 1853-1856.
- [165] Baca S G, Sevryugina Y, Clerac R, et al. Linear trinuclear manganese(II) complexes: crystal structures and magnetic properties [J]. Inorg Chem Commun, 2005, 8: 474-478.
- [166] An J, Chen Z D, Bian J, et al. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of trinuclear

- oxo-centered manganese complexes of the general formula $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]^{z+}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{L}=\text{3-methylpyridine}$ or water $z=1, 0$) [J]. *Inorg Chim Acta*, 1999, 287: 82-88.
- [167] 立花太郎. 液晶知识[M]. 北京: 科学普及出版社, 1984. 80-102.
- [168] Blustein A. *Liquid Crystal Order in Polymers* [M]. New York: Academic Press, 1978. 126.
- [169] 王良御, 廖松生. 液晶化学[M]. 北京: 科学出版社, 1988. 1-45.
- [170] Wan W, Guang W J, Zhao K Q, Zheng W Z, et al. Calamitic organometallic liquid crystals with terminal metal. Syntheses and liquid crystal properties of dicarbonylrhodium(I) b-diketonate complexes[J]. *J Organometal Chem*, 1998, 557: 157-161.
- [171] 万文, 赵可清, 关文捷, 等. 棒状 β -二酮铑配合物液晶的合成与表征[J]. *应用化学*, 1997, 14(12): 81-83.
- [172] Hoshino N. Liquid crystal properties of metal-salicylaldehyde complexes: Chemical modifications towards lower symmetry[J]. *Coord Chem Rev*, 1998, 174: 77-108.
- [173] Stang P J, Olenyuk B. Self-assembly, symmetry, and molecular architecture: coordination as the motif in the rational Design of supramolecular metallacyclic polygons and polyhedra [J]. *Acc Chem Res*, 1997, 30: 502-518.
- [174] Hagrman P J, Hagrman D, Zubieta J. Organic-inorganic hybrid materials: From "Simple" coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 2638-2684.
- [175] Zhang X M, Tong M L, Chen X M. Hydroxylation of N-heterocycle ligands observed in two unusual mixed-valence $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ complexes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 1029-1031.
- [176] Liu G F, Ye B H, Ling Y H, et al. Interlocking of molecular rhombi into a 2D polyrotaxane network via a π - π interactions, Crystal structure of $[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{bpa}^2=\text{biphenyl-4,4'}$ -dicarboxylate)[J]. *Chem Commun*, 2002, 1442-1443.
- [177] Bu X H, Chen W, Lu S L, et al. Flexible meso-bis(sulfinyl) ligands as building blocks for copper(II) coordination polymers: Cavity control by varying the chain length of ligands[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 3201-3203.
- [178] Bu X H, Chen W, Hou W F, et al. Controlling the framework formation of silver(I) coordination polymers with 1,4-bis(phenylthio) butane by varying the solvents, metal-to-ligand ratio, and counteranions [J]. *Inorg Chem*, 2002, 41: 3477-3482.
- [179] Jiang Y C, Wang S L, Lee S F, Lii K H. Novel transition metal oxalatophosphates with a two-dimensional honeycomb structure: $(\text{H}_3\text{TREN})[\text{M}_2(\text{HPO}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{2.5}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}^{\text{II}}$ and Fe^{II} , TREN= Tris (2-aminoethyl)amine)[J]. *Inorg Chem*, 2000, 42 (8): 6154-6156.
- [180] Gong Y Q, Zhou Y F, Han L, et al. Two new polymeric chains derived from *exo*-bidentate binaphthol derivatives[J]. *J Mol Struct*, 2005, 748 (1-3): 195-199.
- [181] Decurtins S, Schmalle H W, Pellaux R, et al. Chiral, three-dimensional supramolecular compounds: Homo- and bimetallic oxalate and 1,2-dithiooxalate-bridged networks. A structural and photophysical study[J]. *Inorg Chem*, 1996, 35: 1451-1460.

- [182] Xia S Q, Hu S M, Dai J C, et al. Syntheses and structures of 1D, 2D, 3D Cd(II) coordination polymers with oxalate and aromatic coligands[J]. *Polyhedron*, 2004, 23 (6):1003-1009.
- [183] Catalina R P, Mari'a H M, Joaquín S, et al. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the three-dimensional compound $[\text{Na}_2\text{Ni}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (H_2mal -malonic acid) [J]. *Inorg Chim Acta*, 2000, 298(2): 245-250.
- [184] Catalina R P, Sanchiz J, Molina M H, et al. Ferromagnetism in malonato-bridged copper(II) complexes. synthesis, crystal structures, and magnetic properties of $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ and $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]\}[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$ (H_2mal) malonic acid) [J]. *Inorg Chem* 2000, 39: 1363-1370.
- [185] Muro I G, Mautner F A, Insausti M, et al. Study of the two-dimensional $[\text{MM}'(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{M}=\text{Ba}$, Sr and $\text{M}'=\text{Cu}$, Mn) systems: synthesis, structure, magnetic properties, and thermal decomposition [J]. *Inorg. Chem.* 1998, 37: 3243-3251.
- [186] Zhang Q Z, Lu C Z, Yang W B, et al. A three-dimensional structure of vanadium malonate: synthesis, characterization and X-ray structure of $[\text{Na}_2\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [J]. *J Mol Struct*, 2004, 693(7): 199-203.
- [187] Wroblewski J T, Thompson M R. Structures and magnetism of rubidium and cesium salts of dimeric oxovanadium tartrate complex [J]. *Inorg Chim Acta*, 1998, 150(2): 269-277.
- [188] Cann M M, Humphreys F, Kee V M. Transition metal complexes of dibenzoyl-L-tartaric acid (db-L-tarH_2) and L-tartaric acid (L-tarH_2): X-ray crystal structure of $\{[\text{Cu}(\text{L-tar})(\text{phen})_6(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ ($\text{phen}=1,10\text{-phenanthroline}$) [J]. *Polyhedron*, 1997, 16(20): 3655-3661.
- [189] Debrus S, Marchewka M K, Baran J, et al. L-lysine-L-tartaric acid: New molecular complex with nonlinear optical properties. Structure, vibrational spectra and phase transitions, [J]. *J Solid State Chem*, 2005, 178: 2880-2896.
- [190] Sakurai H, Kojima Y, Yoshikawa Y, et al. Antidiabetic vanadium(IV) and zinc(II) complexes [J]. *Coord Chem Rev*, 2002, 226: 187-198.
- [191] Gajda-Schranz K, Nagy L, Fiore T, et al. Equilibrium and spectroscopic studies of diethyltin complexes formed with hydroxymono- and di-carboxylic acids and their thioanalogues [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2002, 152-158.
- [192] Palenik R C, Abboud K A, Palenik G J. Bond valence sums and structural studies of antimony complexes containing Sb bonded only to o ligands [J]. *Inorg Chim Acta*, 2005, 358: 1034-1040.
- [193] Schwendt P, Svancarek P, Kuchta L, et al. A new coordination mode for the tartrato ligand. Synthesis of vanadium oxo peroxo tartrato complexes and the X-ray crystal structure of $\text{K}_2[\{\text{VO}(\text{O}_2)(\text{L-tartH}_2)\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]5\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Polyhedron*, 1998, 17(13-14):2161-2166.
- [194] Baca S G, Filippova I G, Gerbeleu N V, et al. Zinc(II) carboxylates with imidazole and 2-methylimidazole: unprecedented cyclic dimer and polynuclear coordination polymers based on bridging phthalate ions [J]. *Inorg Chim Acta*, 2003, 344: 109-116.
- [195] Baca S G, Malinovskii S T, Franz P, et al. Synthesis, structure and magnetic properties of cobalt(II) and copper(II) coordination polymers assembled by phthalate and 4-methylimidazole [J]. *J Solid State*

Chem, 2004, 177: 2841-2849.

[196] Baca S G, Simonov Y A, Gerbelev N V, et al. Synthesis and X-ray diffraction study of Zn(II) complexes with *o*-phthalic acid and aromatic amines, Polyhedron, 2001, 20: 831-837.

[197] Sengupta P, Ghosh S, Mak T C W. A new route for the synthesis of bis(pyridine dicarboxylato) bis(triphenylphosphine) complexes of ruthenium(II) and X-ray structural characterization of the biologically active *trans*-[Ru(PPh₃)₂(L1H)₂] (L1H₂=pyridine 2,3-dicarboxylic acid)[J]. Polyhedron, 2001, 20 (8): 975-980.

[198] Liu H L, Mao H Y, Zhang H Y, et al. Two novel heterometallacrowns: syntheses and crystal structures of two copper(II) complexes with malonate and *o*-phthalate [J]. Polyhedron, 2004, 23(6): 943-948.

[199] Min D, Yoon S S, Lee S W. Two-dimensional cobalt-bipyridinedicarboxylate coordination polymer: Co(2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylato)(H₂O))(H₂O)[J]. Inorg Chem Commun, 2002, 5(1): 143-146.

[200] Chowdhry M M, Mingos D M, White A J P, et al. Novel supramolecular selfassembly of a transition-metal-organon network based on simultaneous coordinate- and hydrogen-bond interactions [J]. Chem Commun, 1996, 899-900.

[201] Carlucci L, Ciani G, Proserpio D M, et al. Extended networks via hydrogen bond cross-linkages of [M(bipy)] (M = Zn²⁺ or Fe²⁺; bipy = 4,4'-bipyridyl) linear co-ordination polymers[J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1997, 1801-1804.

[202] Chen Z N, Zhang H X, Yu K B, et al. Extended network via hydrogen bond linkages of zig-zag coordination chains [$\{\text{Cu}_2(\text{trans-oxen})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H}_2\text{O})\}_n\}^{\text{H}^+}$ or $[\text{Cu}_2(\text{trans-oxen})(\mu\text{-OCN})_2]_n$] [H₂oxen = N,N'-bis(2-aminoethyl)oxamide][J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1998, 1133-1136.

[203] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 (下卷) [M].北京: 科学技术文献出版社,1994. 273.

[204] Aakeröy C B, Schultheiss N, Desper J, et al. Directed supramolecular assembly of infinite 1-D M(II)-containing chains (M = Cu, Co, Ni) using structurally bifunctional ligand[J]. Inorg Chem, 2005, 44(14): 4983-4991.

[205] Carlucci L, Ciani G, Gudenberg D W, et al. Self-assembly of infinite double helical and tubular coordination polymers from Ag(CF₃SO₃) and 1,3-bis(4-pyridyl)propane[J]. Inorg Chem, 1997, 36(18): 3812-3813.

致 谢

本论文是在导师张鸿云教授悉心指导和严格要求下完成的，从论文的选题到实验设计无不凝聚着导师的心血。张老师渊博的学识、活跃的学术思想和忘我的工作精神使我受益匪浅、深受启发。在论文完成之际，在此表示衷心的感谢和深深的敬意。

衷心感谢王恩波教授给予的大力支持和热情关怀，王老师令人仰慕的学术成就和造诣深厚的师者风范使我产生深深的敬意，在此表示衷心的感谢。

衷心感谢许林教授、彭军教授、龚剑教授和梁佩君老师的关心和帮助。

在论文工作期间，李纲老师、要红昌老师、毛红艳老师、徐虹老师、傅玉琴老师和吴本来老师都给予了热情的帮助，在此表示衷心感谢。

特别感谢郑州大学材料工程学院李自法教授在液晶合成方面的热情指导以及杨睿、乔海滨、周义峰、刘红磊同学在实验方面的帮助；同时，我还要感谢同实验室的周映霞等老师和刘珂、于亚辉等同学提供的帮助，在此一并表示深深的感谢！

感谢郑州大学材料工程学院刘玉坤老师在性质测定方面提供的热情帮助。

感谢郑州大学的朱玉老师在晶体测试工作中所提供的帮助。

感谢家人多年来的理解、帮助和支持，正是他们的鼓励和鞭策才使我能够顺利地完成学业。

2006年 09月

在学期间公开发表论文及著作情况

文章名称	发表刊物(出版社)	刊发时间	刊物级别	第几作者
Crystal Structure, Thermal Decomposition Kinetics and Antimicrobial Activities of [Zn(eatz) ₂ (OAc) ₂] (eatz =5-ethyl-2-amino-1,3,4-thiadiazole)	Polyhedron	2004, 23 (11): 427	SCI	1
Mechanism and kinetics of thermal decomposition of 5-benzylsulfanyl-2-amino-1,3,4-thiadiazole	Thermochimica Acta	2005,428 (1-2): 77	SCI	1
Structure and thermal behaviors of organic crystals based on substituted 1,3,4-thiadiazoles	J. Phys. Chem. Solids	2005, 66 (10):1755	SCI	1
Crystal structures and Antimicrobial Activity of Two Phosphorus Compounds	《结构化学》	2005, 24 (10): 1211	SCI	1
3D coordination polymer of copper (II)-potassium (I): crystal structure and thermal decomposition kinetics	Ingro. Chim. Acta	2006, 359 (2): 642	SCI	1
Syntheses and crystal structures of two cu(II) complexes based on a fused heterocycle ligand containing 1,3,4-thiadiazole	J. Coord. Chem.	2006, 59 (15) : 2031	SCI	1
Synthesis, structural characterization and thermal behaviors of polynuclear complexes with a new multidentate ligand, N, N'-bis(5-ethyl-1, 3, 4-thiadiazol-2-yl)-2, 6-pyridinedicarboxamide	Eur. Inorg. Chem.	submitted	SCI	1
Novel hydrogen-bonded and π - π interaction networks generated from the reaction of copper(II) chloride hydrates with heterocyclic diimines (2,2'-bipyridine,1,10-phenanthroline) and bidentate diamine	Polyhedron	2004, 23 (11):1961	SCI	2
Crystal Structure and electrochemical property of two novel complexes [Cu(O-phth)(H ₂ O)] _n and [Co(3-nitro-phth)(4,4'-bipy) ₂ (H ₂ O)] _n	Syn. React. Inorg. Met.	2005,35 (8): 627	SCI	2
Studies on synthesis and crystal structures of heteronuclear complexes of tartarate with Na(I), K(I) and Cu(II)	Syn. React. Inorg. Met.	2006,36 (7):653	SCI	2