

以三嗪衍生物及对苯二甲酸为配体的四个配合物的合成、 表征及性质研究

陈 鹏^{1,2} 杜 琳¹ 周 杰¹ 乔永峰¹ 李 彬¹ 赵琦华^{*,1}

(¹ 云南大学化学科学与工程学院, 昆明 650000)

(² 铜仁学院生物与化学工程系, 铜仁 554300)

摘要: 通过水热合成法, 合成了 4 个配位聚合物: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTZDA})(\text{BDC})]_n$ (**1**)、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTZDA})(\text{BDC})]_n$ (**2**)、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTZDA})(\text{BDC})]_n$ (**3**)、 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTZDA})(\text{BDC})]_n$ (**4**) (PTZDA=2,4-二氨基-6-(2'-吡啶)-均三嗪, H_2BDC =对苯二甲酸), 并分别用 X 射线单晶衍射、元素分析、红外光谱、差热分析和 X-射线粉末衍射表征了这 4 个配合物。晶体结构分析表明, 在配合物 **1**~**4** 中, 配体 PTZDA 与中心金属离子螯合配位, 金属离子通过配体 BDC^{2-} 连成一维链状结构, 一维链之间通过氢键作用连接成三维超分子结构。磁性和荧光分析表明, 配合物 **1** 和 **2** 具有非常弱的反铁磁作用; 配合物 **3** 和 **4** 的荧光均为配体发光。

关键词: 三嗪衍生物; 对苯二甲酸; 晶体结构; 反铁磁; 荧光性质

中图分类号: O614.71⁺1; O614.81⁺2; O614.24⁺1; O614.24⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)05-1038-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.115

Four Complexes with Triazine Derivative and Terephthalate: Synthesis, Structures, and Luminescent, Magnetic Properties

CHEN Peng^{1,2} DU Lin¹ ZHOU Jie¹ QIAO Yong-Feng¹ LI Bin¹ ZHAO Qi-Hua^{*,1}

(¹Department Chemistry, Yunnan University, Kunming 650000, China)

(²Department of Biological & Chemical Engineering, Tongren University, Tongren, Guizhou 554300, China)

Abstract: Four polymers ($[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTZDA})(\text{BDC})]_n$ (**1**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTZDA})(\text{BDC})]_n$ (**2**), $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTZDA})(\text{BDC})]_n$ (**3**), $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTZDA})(\text{BDC})]_n$ (**4**)) (PTZDA=6-(pyridyl-2-yl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine, BDC=terephthalate) have been synthesized by hydrothermal reactions and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction, elemental analysis, IR, TG and PXRD. Structural analysis reveals that the metal ions of compounds **1**~**4** are bridged by two carboxyl group from, terephthalate acid and are chelated by two nitrogen atoms from PTZDA ligand to form a one dimensional chain. These chains are further extended to 3D supramolecular structure by hydrogen bonds. The magnetic properties of compound **1**~**2** have been studied, indicating that they exist weak anti-ferromagnetism. Luminescent properties of compounds **3**~**4** indicates complex **3** and **4** possessing quality of photo-luminescent, which is assigned to the ligands. CCDC: 942597, **1**; 942598, **2**; 942599, **3**; 942600, **4**.

Key words: triazine derivative; terephthalate; crystal structure; anti-ferromagnetism; luminescent property

近 10 年来,超分子配位聚合物因具有独特的结构和在非均相催化^[1]、气体分离与吸附^[2-3]、离子交换^[4]、分子磁性^[5]、荧光^[6-7]和药物传递^[8]等方面潜在的

应用前景,受到了人们的广泛关注。在构筑超分子配合物的过程中,金属离子的选择和配体的设计是关键性的因素^[9]。通过选择合适的金属离子和有机功

收稿日期:2013-06-05。收修改稿日期:2013-11-11。

国家自然科学基金(No.21371151)和云南省教育厅项目(NO.2011Y111)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: qhzhao@ynu.edu.cn

能配体,可以构筑形成一维链状^[10]、二维网格状^[11]和三维网状^[12-14]配合物。芳香羧酸类配体由于其刚性、含多配位点^[15]等特点持续受到晶体工程工作者的青睐,仅使用对苯二甲酸等简单芳香羧酸作为刚性有机多齿配体,就合成了大量配位聚合物^[16-21]。另外,芳香类三嗪氨基化合物由于具有多个N原子和氨基,极易形成N-H...N氢键,将低维化合物连接成具有多维结构的超分子化合物^[22-27]。在本文的研究工作中,选择了具有丰富配位模式的H₂BDC作为桥连配体,以PTZDA作为螯合配体,与过渡金属盐混合,在水热条件下合成得到4个一维链状配合物,通过氢键相互作用,这4个配合物最终形成三维超分子结构的配合物。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

晶体结构的测定用的是Bruker AXS APE II CCD面探单晶衍射仪。红外光谱采用的是Thermo-Nicolet AVATAR FTIR 360型Fourier变换红外光谱仪(KBr压片),扫描范围400~4 000 cm⁻¹。C、H、N元素分析用Vario EL III型元素分析仪测定。荧光性质测试使用日立F-4500型荧光光谱仪。X-射线粉末衍射所用仪器为TTR III型转靶X-射线衍射仪(日本理学)。TG曲线的测试用的是NETZSCH STA 449F3型热重分析仪(氩气保护)。磁性测试使用的仪器为Quatum Design PPMS60000型磁强计。配体PTZDA根据文献^[28]合成,其他试剂全为分析纯试剂,使用前未经进一步纯化。

1.2 配合物的合成

配合物1的合成:称量H₂BDC、Mn(ClO₄)₂·6H₂O、PTZDA各0.1 mmol放入锥形瓶,再加入混合溶液(V_{DMF}:V_{H₂O}:V_{C₂H₅OH}=1:2:4)16 mL,在室温下搅拌30 min。将上述混合溶液转移至聚四氟乙烯水热反应釜中,用不锈钢外套封装,迅速升温到100℃,在该温度下保持晶化72 h后关闭烘箱。自然冷却至室温,得到黄色长方体状晶体,产率约为65%(基于金属)。将该晶体用乙醇清洗,自然干燥,得到的晶体经过PXRD表征,显示为可用于性质测定的纯相,如图S1所示。按照C₁₆H₁₆MnN₆O₅计算的元素分析为:实验值(%):C(44.93),H(3.75),N(19.67);计算值(%):C(44.91),H(3.76),N(19.65)。IR (cm⁻¹):3 428.03(s), 3 328.02(w), 3 219.52(w), 1 618.63(m), 1 568.07(s), 1 548.30(s), 1 388.13(s), 824.82(m), 745.85(m)。配合物2~4的合成与配合物1相似,详细步骤见SI。

1.3 晶体结构测定

在298 K的条件下,用Bruker Smart APEX II CCD单晶衍射仪,经石墨单色化的Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm)对配合物1~4的X-射线单晶衍射数据进行收集。使用SADABS程序进行吸收校正^[29]。用SHELXS-97程序对晶体结构进行了解析,并使用SHELXL-97程序对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行了全矩阵最小二乘法精修^[30]。晶体数据参数、数据收集情况及精修结果汇总在表1中,部分键长键角见表S1。所有氢原子采用理论加氢及由差值Fourier合成法得到。

CCDC: 942597 1; 942598, 2; 942599, 3; 942600, 4.

表1 配合物1~4的晶体学数据表

Table 1 Crystallographic data and structure refinement for complexes 1~4 at 298 K

	1	2	3	4
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆ MnN ₆ O ₅	C ₁₆ H ₁₆ CoN ₆ O ₅	C ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₅ Zn	C ₁₆ H ₁₄ CdN ₆ O ₅
Formula weight	427.29	431.28	435.70	482.74
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
Space Group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	0.706 87(5)	0.702 56(10)	1.015 63(9)	0.8849 5(6)
<i>b</i> / nm	0.992 23(7)	1.007 65(14)	2.212 88(19)	1.087 18(8)
<i>c</i> / nm	1.398 19(10)	1.384 7(2)	0.824 41(7)	1.212 30(8)
α / (°)	77.588 0(10)	76.887(2)	90	64.706(1)
β / (°)	78.885 0(10)	78.855(2)	108.941 0(10)	79.272(1)
γ / (°)	74.252 0(10)	73.651(2)	90	72.406(1)
<i>V</i> / nm ³	0.912 31(11)	0.907 3(2)	1.752 5(3)	1.003 00(12)
<i>Z</i>	2	2	4	2

Continued Table 1

$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.555	1.579	1.659	1.598
μ / mm^{-1}	0.766	0.988	1.446	1.127
Reflections collected	6 906	8 694	16 342	8 457
Unique reflections	3 140	4 147	4 133	3 882
$F(000)$	438	442	896	536
R_{int}	0.026 5	0.043 9	0.053 8	0.020
GOF on F^2	0.818	0.984	1.004	0.800
$R_1^{[a]}, wR_2^{[b]} [I > 2\sigma(I)]$	0.055 9, 0.192 5	0.055 1, 0.132 2	0.042 0, 0.105 4	0.024 5, 0.074 4
$R_1^{[a]}, wR_2^{[b]}$ (all data)	0.066 1, 0.202 9	0.092 3, 0.153 5	0.065 7, 0.119 7	0.036 8, 0.100 2
Residuals / ($e \cdot \text{nm}^{-3}$)	528, -748	732, 707	659, 705	340, -300

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

2 结果与讨论

2.1 晶体结构解析

2.1.1 配合物 1~4 的晶体结构解析

配合物 1~4 中, 金属离子采取不同的配位模式, 分别通过对苯二甲酸桥连形成一维链状配合物, 配合物 1~4 的不对称单元图和一维链状图见表 2 所示。

配合物 1 和 2 属于异质同晶, 以配合物 1 为例, 说明它们的结构特征。如表 2 所示, 配合物 1 的不对称单元包括 1 个 Mn(II) 原子, 1 个 PTZDA 配体, 1 个 BDC²⁻ 配体, 1 个配位水分子。Mn(II) 离子位于变形八面体中心, 6 个配位点被 2 个氮原子和 4 个氧原子占据。2 个氮原子来自 PTZDA 配体, 与金属离子螯合配位; 其中 2 个氧原子来自 1 个 BDC²⁻ 配体, 与 Mn(II) 离子形成螯合配位模式, 另 1 个 BDC²⁻ 配体提供 1 个氧原子与金属离子桥连, 最后 1 个配位点被配位水的氧原子占据, 这 6 个配位原子与中心金属离子连接, 形成扭曲的八面体结构; N2 和 O5 占据轴向顶点, O1、N1、O3ⁱ (Symmetry code: $i: 1+x, -1+y, z$) 和 O4ⁱ 位于八面体的赤道平面。在配合物 1 中, 4 个 Mn-O 键的键长在 0.202 3(5)~0.230 0(4) nm 范围内, 2 个 Mn-N 的键长分别为 0.225 0 (5) 和 0.226 2(5) nm。其中, 配体的 BDC²⁻ 在配合物中采取 $\mu_2\text{-}\kappa^2\text{O:O':O''}$ 桥连配位模式, 连接金属离子 Mn(II), 将配合物连成一维链。

与配合物 1 和 2 相似, 配合物 3 的不对称单元中包括 1 个 Zn(II) 离子, 1 个 PTZDA 配体, 1 个 BDC²⁻ 配体, 1 个配位水分子(表 2)。中心离子 Zn(II) 处于 5 个配位原子的中心, 分别与来自 PTZDA 上的 2 个氮

原子、2 个不同的 BDC²⁻ 配体上的 2 个氧原子和 1 个来自于配位水的氧原子配位, 形成不规则的四方锥结构(将在下一段详细讨论)。在配合物 3 中, 3 个 Zn-O 键的键长在 0.198 1(2)~0.212 0(2) nm 范围内, 2 个 Zn-N 的键长分别为 0.211 2(3) 和 0.214 4(2) nm。BDC²⁻ 在配合物中采取 $\mu_2\text{-}\kappa^2\text{O:O'}$ 的配位模式, 连接金属离子 Zn(II), 将配合物连成“之”字形一维链状结构, Zn $\cdots$ Zn $\cdots$ Zn 之间的角度为 123.129°, Zn $\cdots$ Zn 之间的距离为 1.096 5(9) nm。另外, 在配合物 3 中, 配体 BDC²⁻ 的 1 个羧基(O3-C-O4)与该 BDC²⁻ 的苯环间发生了很大程度的扭曲(羧基的 3 个原子 O-C-O 所在平面与苯环所在平面间的角度是 34.745°)。

由于 Zn(II) 离子处于五配位环境中, 其几何构型可能为四方锥(如 Fig.S2-a)或三角双锥(如 Fig.S2-b), 我们可以通过几何参数 τ 来确定^[31]。根据文献的计算方法, 定义几何参数 $\tau = (\beta - \alpha) / 60^\circ$ 来描述中心离子具有五配位结构的配合物的几何构型。随着该参数的连续变化, 几何构型在三角双锥和四方锥之间也发生相应的变化。通过计算, 配合物 3 的 $\tau = 0.420 9$ ($\alpha = 135.16^\circ$, $\beta = 160.39^\circ$), 可知配合物 3 中 Zn(II) 的配位构型更趋向于四方锥。

如表 2 所示, 在配合物 4 的不对称结构单元里, 包含 1 个 Cd(II) 离子, 2 个不完整的 BDC²⁻ 分子片段, 1 个 PTZDA 配体, 1 个配位水分子(表 2)。Cd(II) 离子与 6 个配位原子配位, 这 6 个原子分别是来自 PTZDA 上的 2 个氮原子、2 个 BDC²⁻ 配体上的 3 个氧原子和 1 个配位水的氧原子, 形成不规则的八面体结构。4 个 Cd-O 键的键长在 0.224 1(3)~0.247 2(3) nm 范围内, 2 个 Cd-N 的键长分别为 0.229 9(3) 和 0.232 5(3) nm。与配合物 1~3 不同的是, 在配合物 4

表2 配合物 1~4 的不对称结构单元图和一维链状图
Table 2 Asymmetric unit and 1D chain of complexes 1~4

	OTERP drawing with 50% probability displacement ellipsoids of complexes 1 to 4	1D chain of complexes 1 to 4 with thermal ellipsoids shown at 40% probability
1		
	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTZDA})(\text{BDC})]_n$	Symmetry code: $^1+x, -1+y, z; ^2-x, 1+y, z$
2		
	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTZDA})(\text{BDC})]_n$	Symmetry code: $^1+x, -1+y, z; ^2-x, 1+y, z$
3		
	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTZDA})(\text{BDC})]_n$	Symmetry code: $^1+x, 0.5-y, -0.5+z; ^2-x, 0.5-y, 0.5+z$
4		
	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{PTZDA})(\text{BDC})]_n$	Symmetry code: $^1/2-x, -y, 1-z; ^2/3-x, -y, 2-z$

中,配体 BDC^{2-} 采取了 2 种不同的配位模式,即:双-单齿桥连模式($\mu_2\text{-}\kappa^2\text{O:O'}$)和双-双齿螯合模式($\mu_2\text{-}\kappa^2\text{O, O':O'', O'''}\text{'}$)与金属离子 Cd(II) 连接,将配合物连成一维曲轴形的链 ($\text{Cd}\cdots\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ 之间的角度为 90.80° ,

$\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ 的距离为 $1.165\ 6\ (6)\ \text{nm}$), 而不是配合物 3 中的“之”字形结构。

2.1.2 配合物的氢键作用

如 Fig.1a 所示,在 c 方向上,PTZDA 配体中的

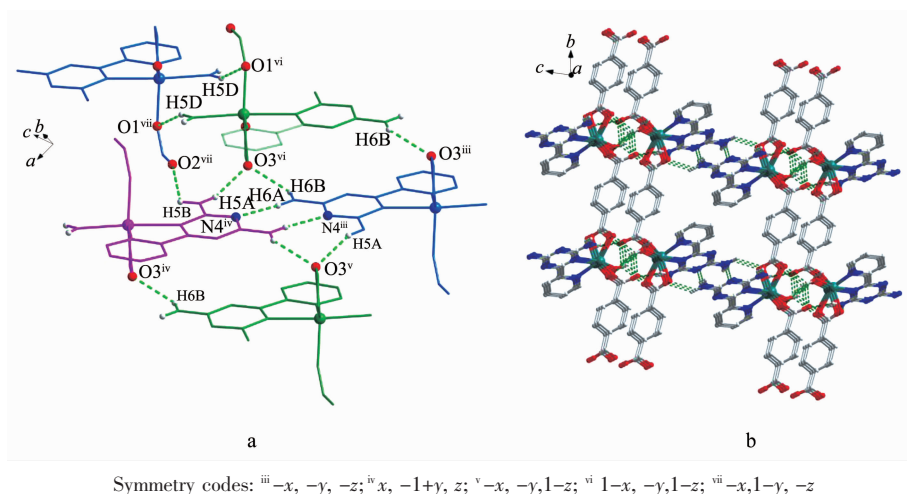


图 1 配合物 1 的相邻的一维链状之间的氢键连接图和三维超分子堆积图

Fig.1 Details of Hydrogen bonds (dotted lines) linking of the neighboring chains and 3D Hydrogen bonds network for complex 1

N4 原子, 与另一条链 PTZDA 上的 H6A 形成氢键 ($N4 \cdots N6$ 距离为 0.299 4(84) nm), 来自于羧基上的 O3 原子与相邻链上的 PTZDA 配体的氨基上的 H6B (Symmetry code: B $-1+x, 1+y, z$) 原子形成氢键 ($O3 \cdots N6$ 距离为 0.282 7(50) nm), 在同方向上, 相邻链之间的 O2 和 H5B 亦形成氢键; 而在 a 方向上, 一条链上的 BDC²⁻ 的 O3 原子与来自相邻链上的配体 PTZDA 的 H5A 原子间形成氢键 ($O3 \cdots N5$ 距离为 0.296 2(29) nm)。通过这两个方向的氢键, 将配合物 1 构筑成了三维超分子结构(见 Fig.1b)。配合物 2~4 的相邻的一维链之间也形成了丰富的氢键, 将配合物连接成三维超分子结构(Table S3), 配合物 1~4 的氢键数据见 Table S2。

2.2 配合物的性质

2.2.1 荧光性质

众所周知, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 这样具有 d^{10} 电子构型的金属-有机化合物能表现出荧光性质^[32-33] 所以, 本文也对文章中的配合物 3 和 4 进行了荧光性质的研究。在室温条件下, 测试了配合物 3 和 4 的固态荧光性质, 结果如 Fig.2 所示。配体 H_2BDC 和 PTZDA 分别在 395 和 471 nm 处有明显的荧光发射峰。配合物 4 在 395 和 471 nm 有 2 个明显的发射峰, 通过与配体的荧光性质相比较可推测, 这 2 个峰应该是由于分子内部的 $\pi^*-\pi$ 跃迁产生的^[34]。而配合物 3 在 395 nm 处的发射峰明显低于配合物 4。根据结构分析, 配合物 4 中一个 BDC²⁻ 配体与金属离子采取螯合配位, 增加了体系的刚性, 使配合物 4 在该位置的荧光吸收强度明显大于配合物 3^[35-37]。

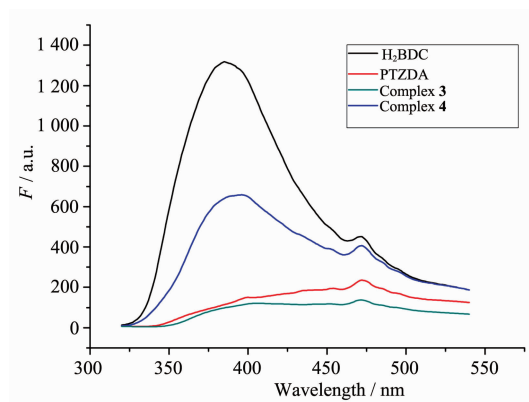


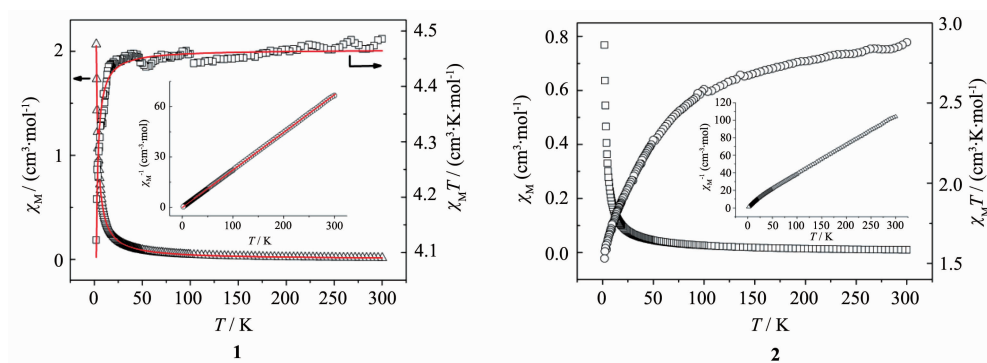
图 2 配合物 3~4 和配体 PTZDA、 H_2BDC 的荧光发射谱图

Fig.2 Luminescence emission spectrum of complex 3, 4, PTZDA and H_2BDC

2.2.2 磁性

在 2~300 K 的温度范围内, 外加磁场强度为 1 000 Oe, 测定了配合物 1 的变温磁化率, 并且对数据就行了 Pascal 常数($5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)修正。对配合物 1 的 χ_M^{-1} 对 T 图(Fig.3 的内插图所示)分析可知, 在整个温度区间内, 配合物 1 磁化率倒数随温度变化的曲线呈线性关系, 说明在整个温度区间内, 符合 Curie-Weiss 定律。进过 Curie-Weiss 拟合 ($\chi_M = C/(T - \theta)$), 计算得到居里常数 $C = 4.475 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta = -0.286 0 \text{ K}$, 负的 Weiss 值表明配合物中存在反铁磁相互作用。

在 300 K 时, 配合物 1 的 $\chi_M T$ 等于 $4.485 9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, 随着温度的降低而降低。在 300 K 到 50 K 的范围内, 下降缓慢。在 50 K 后, $\chi_M T$ 值急剧减小,

图3 配合物 1~2 的 χ_M 和 $\chi_M T$ 对 T 图(内插 χ_M^{-1} 对 T 图)Fig.3 Temperature dependence of χ_M and $\chi_M T$ for complex 1 and 2

并且在 2 K 时达到最小值 $4.1225 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ 。假设 Mn^{II} 离子间为各向异性相互作用,对配合物 1 的磁强度进行了非线性拟合,公式如下:

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3kT} \frac{1-\mu}{1+\mu}$$

$$\mu = \coth\left[\frac{2JS(S+1)}{kT}\right] - \frac{kT}{2JS(S+1)}$$

式中 $S=2.5$, 得到最佳拟合结果为 $g=2.0209$, $J=-0.0300 \times 0.695 \text{ cm}^{-1}$, $R=2.3 \times 10^{-5}$ ($R=\sum[(\chi_M)_{\text{obs}} - (\chi_M)_{\text{calcd}}]^2 / \sum (\chi_M)_{\text{obs}}^2$)。很小的负 J 值,表明配合物 1 中 Mn^{II} 离子间为很弱的反铁磁相互作用,这和文献报道的一维链状 Mn^{II} 化合物的磁相互作用一致^[38],表明经 BDC^{2-} 桥连的配合物的金属离子间的耦合作用非常弱。对配合物 2 的 χ_M^{-1} 对 T 图(图 Fig.3-b 的内插图所示)分析可知,在整个温度区间内,配合物 2 磁化率倒数随温度变化的曲线呈线性关系,在 300 到 2 K 的范围内,配合物 2 的 $\chi_M T$,随着温度的降低而降低,表明配合物 2 也是显示反铁磁性。配合物 1 中,经 H_2BDC 桥连的 $\text{Mn}(\text{II})$ 离子之间距离为 1.05046 nm ,而配合物 1 中 $\text{Co}(\text{II})$ 离子间距离为 1.05376 nm ,可推知配合物 2 的磁性质也非常弱。

2.2.3 配合物的热稳定性

在氩气氛中,升温 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}$ 的条件下,在 20~800 $^\circ\text{C}$ 的温度区间内,对配合物 1~4 的热稳定性进行了测试和表征(见 Fig.4)。由于配合物 1~2 具有相似的热稳定性质,现在只讨论配合物 1 的热稳定性。配合物 1 的分解共分为 3 个阶段,从 20~140 $^\circ\text{C}$,配合物失去一分子配位水,理论失重率 4.21%,实际失重率为 4.10%;第二阶段从 374~554 $^\circ\text{C}$,可能由于 PTZDA 配体的三嗪环部分分解和对苯二甲酸骨架的分解,此区间的实际失重率为 58.04%,理论失重率为 58.79%;第三阶段在 800 $^\circ\text{C}$ 后继续分解,这

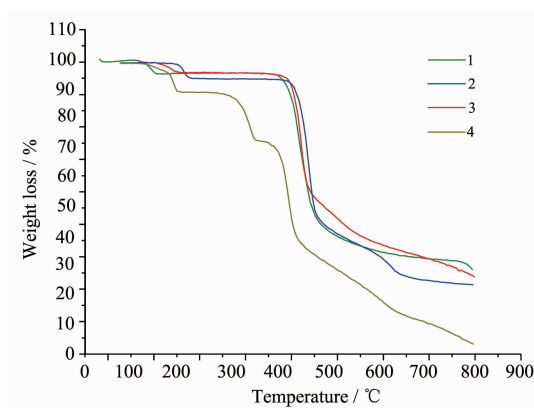


Fig.4 配合物 1~4 的热重曲线图

Fig.4 TG curve for compound 1 to 4

类在高温下仍继续分解的配合物在文献中已有报道^[39]。配合物 3 在 393~448 $^\circ\text{C}$ 区间配体 PTZDA 分解,理论失重率为 42.95%,实际失重率为 42.56%。配合物 4 在 20~152 $^\circ\text{C}$ 温度范围内失去一分子游离甲醇,理论失重率为 8.63%,实际失重率为 8.99%;在 333~453 $^\circ\text{C}$ 温度区间配体 PTZDA 分解,理论失重率为 35.28%,实际失重率为 35.43%。

3 结 论

本文共合成与表征了 4 个配合物,晶体结构分析表明,配合物 1~4 中,配体 PTZDA 与中心金属离子螯合配位,金属离子通过桥连配体 BDC^{2-} 连成链,一维链间通过氢键作用扩展形成了三维超分子结构。

研究表明配合物 1 和 2 均显示弱的反铁磁性。配合物 3 和 4 的荧光性质分析表明这 2 个配合物均为配体发光。另外,这 4 个配合物的热稳定性进行了研究,4 个配合物的金属-有机骨架在低于 400 $^\circ\text{C}$ 温度范围内具有较好的稳定性。

参考文献:

- [1] Yoon M, Srirambalaji R. *Chem. Rev.*, **2011**,**112**:1196-1231
- [2] Li J R, Sculley J. *Chem. Rev.*, **2011**,**112**:869-932
- [3] Sumida K, Rogow D L. *Chem. Rev.*, **2011**,**112**:724-781
- [4] Kitagawa S, Kitaura R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:2334-2375
- [5] Kurmoo M. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**:1353-1379
- [6] Cui Y, Yue Y. *Chem. Rev.*, **2011**,**112**:1126-1162
- [7] Allendorf M D, Bauer C A. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**:1330-1352
- [8] Miller S R, Heurtaux D. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**:4526-4528
- [9] Ye B H, Tong M L, Chen X M, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**,**249**:545-565
- [10] Shin D M, Lee I S, Lee Y A, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:2977-2982
- [11] Kondo M, Shimamura M, Noro S I, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:1288-1299
- [12] Ma B Q, Sun H L, Gao S. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**:837-839
- [13] Dybtsev D N, Chun H, Kim K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:5033
- [14] Chen K, Dong D P, Sun Z G, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**:10948-10956
- [15] Rather B, Zaworotko M J. *Chem. Commun.*, **2003**,**7**:830-831
- [16] Chui S S F, Lo S M F, Williams L D. *Science*, **1999**,**283**:1148
- [17] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. *Nature*, **1999**,**402**:276
- [18] Eddaoudi M, Kim J, Yaghi O M, et al. *Science*, **2002**,**295**:469
- [19] Liu Y L, Eubank J F, Cairns A J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,**46**:3278-3283
- [20] Liu X M, Lin R B, Zhang J P, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**:5686-5692
- [21] Zhong D C, Deng J H, Luo X Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**:1992-1998
- [22] Chan C W, Michael D, Mingos D M P, et al. *Chem. Commun.*, **1996**,**1**:81-83
- [23] Maly K E, Gagnon E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:4306-4322
- [24] Duong A, Maris T. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**11**:287-294
- [25] Duong A, Maris T. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**:5605-5618
- [26] Duong A, Métivaud V. *Cryst. Growth Des.*, **2011**,**11**:2026-2034
- [27] ZHANG Xue-Mei(张雪梅), QU Zhi-Bin(区志斌), CHEN Shi(陈实), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报)*, **2012**,**28**(12):2667-2673
- [28] Case F H, Kofst E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**,**81**(4):905-906
- [29] Blessing R H. *Acta Crystallog.*, **1995**,**A51**:33-38
- [30] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Determination*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [31] Addison A W, Rao T N, Reedijk J, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**:1349-1356
- [32] Zeng M H, Feng X M, Chen X M. *Dalton Trans.*, **2004**:2217-2223
- [33] Mahata P, Natarajan S. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**:2156-2163
- [34] HU Zong-Zhi(胡宗志), ZHAO Jun(赵君). *Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报)*, **2011**,**27**(1):184-188
- [35] Zhu L N, Zhang L Z. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**,**5**:1017-1021
- [36] CHEN Shu-Yang(陈书阳), ZHAO Wei(赵伟), GUO Ying-Chen(郭应臣). *Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报)*, **2013**,**29**(6):1165-1170
- [37] Xu H B, Su Z M. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**,**7**:260-263
- [38] Munno G D, Poerio T, Julve M, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**:601-606
- [39] Xie M H, Yang X L, Zou C, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**:5318-5322