

5-氨基四唑为配体的锌离子配合物的结构表征及荧光

祖丽皮亚·阿不力孜, 高素云, 满苏尔·那斯尔, 王英波, 迪丽努尔·马里克

(新疆师范大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830054)

摘要:利用水热法合成配合物的优点, 构筑了一个具有特定结构的 5-氨基四唑为配体与锌金属离子配位聚合物, 用红外光谱、X-射线单晶衍射等技术对配合物进行了结构表征和性能研究。单晶 X-射线衍射显示配合物为 2D 双层结构。每一个锌离子与周围的四个 5-氨基四唑配体进行配位, 由键长和键角的数据可以看出锌离子的配位构型是有些扭曲的四面体构型。该配合物属于正交晶系, C₂cm 空间群, $a = 1.7973(4)$ nm, $b = 1.0348(2)$ nm, $c = 2.0206(4)$ nm, $Z = 4$, $V = 3.7580(13)$ nm³, $D = 1.651$ (mg/m³), $\mu = 2.589$ (mm⁻¹)。对配合物的固态的发光性质进行了研究。结果表明, 在室温 342 nm 激发下, 配合物在 397 nm 处有最大发射。

关键词:配位聚合物; 5-氨基四唑; 单晶结构; 荧光

中图分类号: O61 文献标志码: A

文章编号: 0367-6358(2014)06-0330-04

Structural Characterization and Fluorescence of Zinc Complex with 5-Aminotetrazole Ligands

ZULIPIYA · Abulizi, GAO Su-yun, MANNSUER · Nasier, WANG Ying-bo, DILINUR · Malik

(The College of Chemistry and Chemical Engineering in Xinjiang Normal University, Xinjiang Ulumqi 830054, China)

Abstract: The hydrothermal method was used to synthesize a special coordination compound of zinc ion linked by 5-aminotetrazole ligands with a unique structure. The complex was characterized by FT IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. The crystal structure of the complex determined by X-ray diffraction is a 2D double-layer structure, belonging to orthorhombic crystal system with space group C₂cm, $a = 1.7973(4)$ nm, $b = 1.0348(2)$ nm, $c = 2.0206(4)$ nm, $Z = 4$, $V = 3.7580(13)$ nm³, $D = 1.651$ mg/m³, $\mu = 2.589$ mm⁻¹. The central zinc(II) cation is coordinated with four 5-aminotetrazole ligands in a distorted tetrahedral configuration. The luminescent properties of the solid complex were studied, which showed that when excited under room temperature at 342 nm the emission maximum appeared at 397 nm.

Key words: coordination polymer; 5-aminotetrazole; crystal structure; fluorescence

分子自组装在当今得到普遍的应用, 将小分子或结构单元组装成有序的高级结构通常采用以配位键的方式连成各种多维的配位聚合物, 以及通过分子间的弱作用(即氢键、 π - π 堆积、范德华力、静电作用等)将低维的结构单元组装成高维的结构, 在实际

晶体中往往是配位键与分子间弱作用的协同效应。目前配位聚合物的合成即采用分子自组装的方法, 主要有溶剂挥发法、扩散法、溶胶-凝胶生长法和水热合成法, 在这几种方法中, 水热合成法被很好地用于配位聚合物的合成^[1-10]。因为与其它合成方法相

收稿日期: 2013-09-10; 修回日期: 2014-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21165018); 新疆维吾尔自治区高校科研计划资助项目(XJEDU2011S32)

作者简介: 祖丽皮亚·阿不力孜(1965-), 女, 维吾尔族, 新疆吐鲁番人, 讲师, 主要从事功能配位化学的教学和科研工作, Tel: 13309917134; E-mail: zulifeiya828@yahoo.cn.

比水热合成法有如下特点:(1)水热合成反应是在密闭系统中进行,可以调节环境的气氛,适用于新颖结构或特殊价态(如混合价或低价态)聚合物的合成。(2)水热合成反应条件下,溶液粘度降低,利于扩散和传质的进行,因此,使反应物的活性提高,可以代替某些高温固相反应。(3)水热合成反应利于完美晶体的生长。(4)研究表明,高温的反应条件可以避免端基配体的配位,从而有利于高维配位聚合物的形成^[11,12]。

四唑类配体由于其杂环上有四个氮原子均可参与配位,所以它可以作为一类很好的多齿桥联配体。并且它既可表现为中性配体,又可失去四唑环上的氢原子而成为阴离子。因此,使其配位方式更加丰富。

1 实验部分

1.1 配合物的合成

将 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1.0 mmol, 0.29 g) 和 5-HATZ (2 mmol, 0.17 g) 的混合物,放入 25 mL 反应釜中,加入 10 mL H_2O 。在 180 °C, 恒温 48 h 后,进行程序降温直至室温,平均降温速度为 1.5 °C/h。过滤,得到适合单晶衍射的六边形无色片状晶体。基于 Zn 计算得到的产率为 80%。

1.2 配合物的红外光谱

配合物的 IR 光谱 (KBr): ν/cm^{-1} : 3339 s, 3200 s, 1637 s, 1568 s, 1474 m, 1449 m, 1421 m, 1375 m, 1331 w, 1166 w, 1094 m, 1007 w, 905 w, 786 w, 754 w, 489 s。其中 3339 和 3200 的峰可归属为 N-H 弯曲振动;1637 和 1568 的峰可归属为 C=N 伸缩振动与 N-H 弯曲振动的联合表现。

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构解析

选取一定尺寸的单晶体,于 296 K 下在带有石墨单色器的 Bruker SMART 1000 X-射线衍射仪上

进行衍射实验。用 $MoK\alpha$ ($\lambda = 0.071073$ nm) 射线,以 $\omega-2\theta$ 方式扫描,收集衍射数据。衍射数据经 Multi-Scan 校正和吸收校正^[13],以直接法进行晶体结构解析,随后用差值 Fourier 合成法确定非氢原子坐标,用 SHELXS-97 程序^[14]以全矩阵最小二乘法对非氢原子的原子坐标及其各项异性热参数进行修正。与碳原子相连的氢原子坐标由理论计算加入,水上的氢原子从差值 Fourier 图中找出,并在母原子上进行精修。表 1 给出了配合物的结晶学数据。但在 296 K 下收集的衍射数据解出的晶体结构中部分 5-氨基四唑是无序的结构,而在低温 173 K 下收集的衍射数据就能避免上述问题的产生^[15]。

表 1 配合物的结晶学数据

Formula	$C_8H_{16}N_{40}Zn_4$
	934.04
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Cmcm
<i>a</i> /nm	1.7973(4)
<i>b</i> /nm	1.0348(2)
<i>c</i> /nm	2.0206(4)
<i>V</i> /nm ³	3.7580(13)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> /(g·cm ⁻³)	1.651
μ /(mm ⁻¹)	2.589
Reflections measured	18012
Independent reflections	2294
R_1, wR_2 ¹⁾	0.0390, 0.1057
Goodness-of-fit	1.082

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

2.2 配合物的晶体结构分析

配合物的非氢键键长和键角数据列于表 2。

表 2 配合物的键长 (nm) 和键角 (°)

N(2)-Zn(1)	0.1976(2)	N(2)-Zn(1)-N(5) # 4	114.03(10)	N(8)-Zn(1)-N(12)	105.02(14)
N(5)-Zn(1) # 3	0.1983(2)	N(2)-Zn(1)-N(8)	114.24(10)	N(5) # 4-Zn(1)-N(12)	105.64(13)
N(8)-Zn(1)	0.1992(2)	N(5) # 4-Zn(1)-N(8)	113.45(10)	N(2)-Zn(1)-N(12)	103.02(14)
N(12)-Zn(1)	0.2005(3)				

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

单晶 X-射线衍射显示配合物为 2D 双层结构。每一个锌离子与周围的四个 5-氨基四唑配体进行配位(图 2a),由表 2 的键长和键角的数据可以看出锌离子的配位构型是有些扭曲的四面体构型。5-氨基四唑配体采用 μ_2 桥连方式将锌离子在 *ab* 平面连

成具有六元环状的亚结构单元。值得注意的是亚结构单元内三个氨基与邻近的四唑氮间的分子氢键增加了结构的稳定性 [N—H \cdots N 0.3009(3) nm](图 2b)。由六元环亚结构单元进一步构建成二维框架带正电(图 1c),而剩余的 5-氨基四唑阴离子配体依

然采用 μ_2 -桥连方式进而又将 2D 层连接起来(图 1d),同时也中和了配位框架的电性,构造出独特的 2D 双层结构(图 2a)。如图 2b 的堆积图所示,这个二维双层结构显示出微孔性质,用 PLATON^[16] 计算孔道的体积占晶体体积的 22.4%。如果我们把桥连的 5-氨基四唑配体简化成一条线,锌离子看成 4 连接的节点,则配合物展现了独特的 4 节点六边形双层蜂窝状拓扑结构,可用 Schläfli 拓扑符号记为 4^36^3 (图 3)。就我们所知,配合物是第一例同时包含四边形和六边形的 2D 四节点 4^36^3 网格。

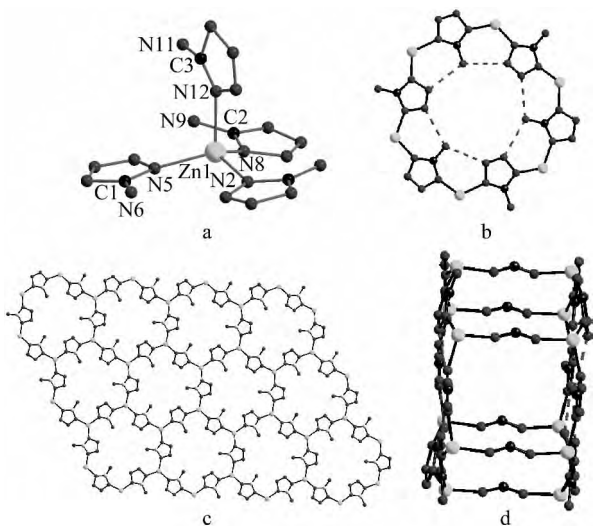


图 1 a. 配合物的配位环境图; b. 六元环亚结构单元显示出分子内氢键; c. 六元环亚结构组装成的配位层; d. 二个六元环通过六个四唑桥连,四唑中非桥连原子未显示

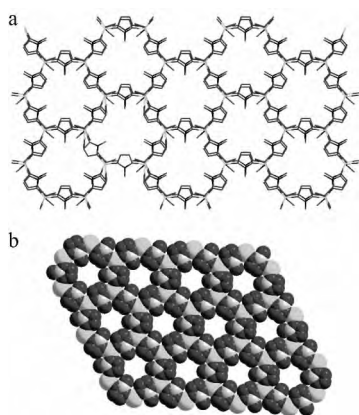


图 2 a. 配合物的 2D 结构图; b. 配合物的 2D 堆积图

2.3 配合物的荧光光谱分析

研究具有发光性质的配合物有很高的潜在应用价值。因为配位聚合物通常具有比有机物更高的热

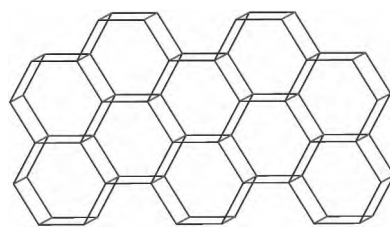


图 3 配合物的拓扑结构

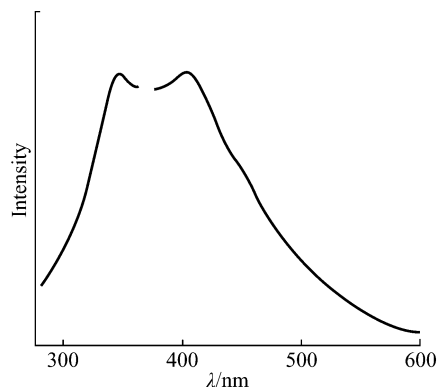


图 4 配合物的激发和发射光谱

稳定性,而且金属的配位构型会对配体的荧光发射有影响。因此,我们对配合物的固态的发光性质进行了研究。如图 4 所示,在室温 342 nm 激发下,配合物在 397 nm 处有最大发射。较之 5-氨基四唑在 325 nm 处的发射,有 72 nm 的红移。这么大的红移可能是由于配体到金属的电荷跃迁(LMCT)造成的。

参考文献:

[1] BAUER C A, TIMOFEEVA Y V, SETTERSTEN T B, *et al.* Influence of Connectivity and Porosity on Liangd-based Luminescence in Zinc Metal-organic Frameworks [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129, 7136-7144.

[2] HALPER S R, DO L, STORK J R, *et al.* Topological Control in Heterometallic Metal-organic Frameworks by Anion Templating and Metalloligand Design [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128, 15255-15268.

[3] SUN D F, MA S Q, KE Y X, *et al.* An Interweaving MOF with High Hydrogen Uptake [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128, 3896-3897.

[4] TAN H Q, LI Y G, ZHANG Z M, *et al.* Chiral Polyoxometalate-induced Enantiomerically 3D Architectures; A New Route for Synthesis of High-dimensional Chiral Compounds [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129, 10066-10067.

(下转第 337 页)

- [5] WU Z, JIN R, LIU Y, *et al.* Ceria Modified $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ as a Superior Catalyst for NO Reduction with NH_3 at Low-temperature [J]. *Catal Communi*, 2008, (9): 2217-2220.
- [6] SHAN W, LIU F, HE H, *et al.* A Superior Ce-W-Ti Mixed Oxide Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 115-116: 100-106.
- [7] LI P, XIN Y, LI Q, *et al.* Ce-Ti Amorphous Oxides for Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 : Confirmation of Ce-O-Ti Active Sites [J]. *Environ Sci & Tech*, 2012, 46: 9600-9605.
- [8] SHU Y, SUN H, QUAN X, *et al.* Enhancement of Catalytic Activity Over the Iron-modified Ce/ TiO_2 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia [J]. 2012, 116: 25319-25327.
- [9] 李霞章, 倪超英, 陈志刚. 有序介孔 CeO_2 材料的制备与应用研究进展 [J]. *常州大学学报 (自然科学版)*, 2011, 23: 74-78.
- [10] NI C, LI X, CHEN Z, *et al.* Oriented Polycrystalline Mesoporous CeO_2 with Enhanced Pore Integrity [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 115: 247-252.
- [11] 麻春艳, 程杰, 胡琴. 硬模板法制备 $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 催化剂的甲醛低温催化氧化性能 [C]. 北京: 中国稀土学会, 第十六届全国稀土催化学术会议论文集, 中国 济南: 2009: 90-92.
- [12] XIAO G, LI S, LI H, *et al.* Synthesis of Doped Ceria with Mesoporous Flowerlike Morphology and Its Catalytic Performance for CO Oxidation [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, 120: 426-431.
- [13] JI P, ZHANG J, CHEN F, *et al.* Ordered Mesoporous CeO_2 Synthesized by Nanocasting from Cubic $\text{Ia}3d$ Mesoporous MCM-48 Silica: Formation, Characterization and Photocatalytic Activity [J]. *The J of Phys Chem C*, 2008, 112: 17809-17813.
- [14] 张百慧, 樊华, 卞僮, 等. 自模板法制备介孔空心无机微/纳米结构 [J]. *高等学校化学学报*, 2012, 34: 1-14.

(上接第 332 页)

- [5] WANG L, YANG M, LI G H, *et al.* Highly Stable Chiral Cadmium 1, 2, 4-Benzenetricarboxylate: Synthesis Structure, and NLO and Fluorescence Properties [J]. *Inorg Chem*, 2006, 45, 2474-2478.
- [6] CAO D K, LI Y Z, ZHENG L M. Layered Cobalt (II) and Nickel Diphosphonates Showing Canted Antiferromagnetism and Slow Relaxation Behavior [J]. *Inorg Chem*, 2007, 46, 7571-7578.
- [7] PARK H, KRIGSFELD G, TEAT S J, *et al.* Synthesis and Structural Determination of Four Novel Metal-Organic Frameworks in a Zn-3-Amino-1, 2, 4-Triazole System [J]. *Cryst Growth Des*, 2007, 7, 1343-1349.
- [8] MENG W L, LIU G X, OKAMURA T A, *et al.* Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Novel Copper(II) Complexes with the Flexible Bidentate Ligand 1-Bromo-3, 5-bis(imidazol-1-ylmethyl) benzene [J]. *Cryst Growth Des*, 2006, 6, 2092-2102.
- [9] LI F, LI T H, LI X J, *et al.* Synthesis of Chiral Coordination Polymers by Spontaneous Resolution [J]. *Cryst Growth Des*, 2006, 6, 1458-1462.
- [10] ZHANG X M, ZHENG Y Z, LI C R, *et al.* Unprecedented (3, 9)-Connected $(4^2, 6)_3(4^6, 6^{21}, 8^9)$ Net Constructed by Trinuclear Mixed-Valence Cobalt Clusters [J]. *Cryst Growth Des*, 2007, 7, 980-983.
- [11] FORSTER P M, ECKERT J, CHANG J S, PARK S E, *et al.* Hydrogen Adsorption in Nanoporous Nickel (II) Phosphates [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125, 1309-1312.
- [12] ZHAO B, CHENG P, CHEN X Y, *et al.* Design and Synthesis of 3d-4f Metal-Based Zeolite-type Materials with a 3D Nanotubular Structure Encapsulated "Water" Pipe [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126, 3012-3013.
- [13] SMART 5.0 and SAINT 4.0 for windows NT: Area Detector Control and Integration Software [J]. Bruker Analytical X-ray Systems Inc.: Madison, WI, 1998.
- [14] SHELDRIK G M. SHELXTL: Structure Determination Software Programs [J]. Bruker Analytical X-ray System Inc, Madison, WI, USA, 1997.
- [15] WANG X W, CHEN J Z, LIU J H. Photoluminescent Zn(II) Metal-Organic Frameworks Built from Tetrazole Ligand: 2D Four-Connected Regular Honeycomb $(4^3 6^3)$ -net [J]. *Cryst Growth Des*, 2007, 7, 1227-1229.
- [16] SPEK A L. PLATON, Version 1.62 [J]. Univerdity of Utrecht; Utrecht, The Netherlands, 1999.