

一维链状锌配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{apy})(\mu\text{-OH})\text{NO}_3]_n$ 的合成、晶体结构及荧光性质

康 伟 邓兆鹏 高 山*

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 本文合成了 1 个新的配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{apy})(\mu\text{-OH})\text{NO}_3]_n$ (apy=2-氨基嘧啶), 并且通过元素分析、红外、荧光、和单晶 X-射线进行了表征。标题化合物属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, $a=0.715\ 48(14)\ \text{nm}$, $b=1.850\ 5(4)\ \text{nm}$, $c=0.645\ 68(13)\ \text{nm}$, $\beta=110.24(3)^\circ$, $V=0.802\ 1(3)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $R=0.028\ 4$ 。在化合物中, 每个 Zn(II) 离子与氨基嘧啶配体的 1 个 N 原子、硝酸根的 1 个 O 原子, 以及 2 个羟基氧原子配位, 并展示出扭曲的四面体几何构型。2 个相邻的 Zn(II) 四面体单元通过羟基氧原子连接形成一维链状结构, 该一维链进一步通过氢键和 $\pi\text{-}\pi$ 堆积作用形成三维网状结构。室温荧光光谱测定表明该化合物在 392 nm 处有强的荧光发射。

关键词: 锌配位聚合物; 合成; 晶体结构; 荧光

中图分类号: O614.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0131-04

Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of One-Dimensional Coordination Polymer $[\text{Zn}(\text{apy})(\mu\text{-OH})\text{NO}_3]_n$

KANG Wei DENG Zhao-Peng GAO Shan*

(Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: A coordination polymer of $[\text{Zn}(\text{apy})(\mu\text{-OH})\text{NO}_3]_n$ (apy=2-aminopyrimidine) has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, PL and X-ray single crystal diffraction. The title complex crystallizes in monoclinic with space group $P2_1/c$, $a=0.715\ 48(14)\ \text{nm}$, $b=1.850\ 5(4)\ \text{nm}$, $c=0.645\ 68(13)\ \text{nm}$, $\beta=110.24(3)^\circ$, and $V=0.802\ 1(3)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $R=0.028\ 4$. In the title complex, each zinc(II) ion displays a distorted tetrahedral geometry, with one N atom from apy and one O atom from nitrate anion, and the other O atoms from hydroxy anions. Two adjacent Zn(II) tetrahedral units are linked into a 1D chain by O atoms from hydroxy anions, which were further connected by hydrogen bonds and $\pi\text{-}\pi$ stacking to form a 3D supramolecular network structure. The luminescent investigation reveals that the title complex exhibits strong emission of 392 nm at room temperature. CCDC: 759947.

Key words: zinc coordination polymer; synthesis; crystal structure; fluorescent property

通过配位键、氢键和 $\pi\text{-}\pi$ 堆积等作用力构筑的金属有机配合物由于新颖的结构模型和潜在的物理化学性质而受到人们的广泛关注, 其中氢键和 $\pi\text{-}\pi$ 堆积弱作用力既可以起到稳定配位结构的作用又可以在低维配合物的高维组装中起导向作用^[1-2]。2-氨基嘧啶是一种常见的嘧啶类化合物, 它不仅是

一种非常重要的生物活性物质和有机合成中间体, 而且具有多个 N 原子配位点和丰富的氢键等弱作用力, 所以它是建构超分子配合物较佳的有机配体。例如最近有报道通过 2-氨基嘧啶的三齿或二齿桥配位模式分别组装出具有 1D 链状 $[\text{Ag}(\text{apy})(\text{OAc})_2\text{H}_2\text{O}]_n$ 、2D 层状 $[\text{Ag}(\text{apy})_{1.5}(\text{ClO}_4)]_n$ 和 3D 网状的

收稿日期: 2010-03-01。收修改稿日期: 2010-09-25。

黑龙江省自然科学基金(No.ZD200903)黑龙江高等学校科技创新团队(No.2010td03)和黑龙江大学创新(No.Hdid2010-04)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: shangao67@yahoo.com

[Ag₂(apy)₂(SO₄)_n] 配位聚合物^[3]。目前有关 2-氨基嘧啶金属配合物的研究多集中于 Cu, Ni, Co, Ag, Mn 等几种金属离子^[4-8], 相比较而言, 人们对 Zn 离子的研究较少且为单核^[9-10]和双核配合物^[11-12]。本工作利用 2-氨基嘧啶和硝酸锌在甲醇溶剂中反应, 获得了一例新的具有 1D 链状且由氢键和 π - π 堆积协同作用构筑的三维超分子配合物 [Zn(apy)(μ -OH)NO₃]_n (apy=2-氨基嘧啶), 测定了其晶体结构, 并对其进行了元素分析、红外及荧光性能表征及研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析是采用意大利 CARLO ERBA 1106 型元素分析仪测定。红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型傅立叶红外光谱仪上记录。晶体结构采用日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪测定。荧光曲线是在美国 PERKIN ELMER 公司 LS55 型荧光光谱仪上测定。

配体 2-氨基嘧啶和其它试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

将 1 mmol 2-氨基嘧啶加入到含有 10 mL 的甲醇溶液中, 室温搅拌 10 min 后, 加入 1 mmol 的硝酸锌, 搅拌 10 min, 过滤。滤液放置几天后, 柱状无色晶体从溶液中长出。化学式为 C₄H₆N₄O₄Zn, 元素分析结果 (计算值, %): C 20.04(20.06), H 2.47(2.51), N 23.38(23.41)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.20 mm×0.15 mm×0.10 mm 柱状无色的单晶样品, 采用 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪于 295 K 温度下收集衍射数据, 使用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm)。以 ω 扫描方式在 $3.03^\circ \leq \theta \leq 27.45^\circ$ 范围内共收集 7 672 个衍射数据, 其中独立衍射数据 1 836 个 ($R_{\text{int}}=0.029\ 2$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测数据是 1 647

个。数据经 Lp 因子和经验吸收校正。采用直接法并经数轮差值 Fourier 合成, 找到全部非氢原子。碳上的氢原子坐标采用几何加氢法得到, 而 N 和 O 上的氢原子是经差值 Fourier 合成得到。所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有结构计算工作均用 SHELX 97 程序^[13]完成。

配合物晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, 晶胞参数 $a=0.715\ 48(14)$ nm, $b=1.850\ 5(4)$ nm, $c=0.645\ 68(13)$ nm, $\beta=110.24(3)^\circ$, $V=0.802\ 1(3)$ nm³, $Z=4$, $M_r=239.52$, $D_c=1.984$ g·cm⁻³, $\mu=3.051$ mm⁻¹, $F(000)=480$, $R=0.028\ 4$, $wR=0.072\ 9$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.047\ 9P)^2+0.234\ 3P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $\text{GOF}=1.097$, $\Delta_{\text{max}}=0.001$, 最后的残峰为 $\Delta\rho_{\text{max}}=459$ e·cm⁻³ 和 $\Delta\rho_{\text{min}}=-268$ e·cm⁻³。

CCDC: 759947。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 光谱

用 KBr 压片法测定了 2-氨基嘧啶和标题配合物的红外光谱 (400~4 000 cm⁻¹)。配合物的 1 667、1 569 和 1 497 cm⁻¹ 的红外吸收峰均为嘧啶环骨架 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 和 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 的伸缩振动, 其中游离配体 apy 的 1 655 cm⁻¹ 骨架振动峰在配合物中红移到 1 667 cm⁻¹ 处, 这表明配体 apy 参与配位。3 593 cm⁻¹ 为羟基 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 的伸缩振动; 3 329 和 3 147 cm⁻¹ 为氨基 $\nu(\text{N}-\text{H})$ 伸缩振动; 1 367 cm⁻¹ 可归属为 (NO₃)⁻ 的吸收峰。

2.2 晶体结构

标题配合物的主要键长和键角数据列于表 1, 氢键键长和键角数据列于表 2, 其金属离子 Zn(II) 的配位环境如图 1。

从图 1 中可见, 标题配合物是由 1 个 Zn(II) 离子, 1 个 apy 配体, 1 个 NO₃⁻ 阴离子和 1 个 OH⁻ 阴离子组成, 嘧啶氨基上的 1 个氢原子与羟基阴离子的氧原子形成了六元环分子内氢键, 其氢键键长、键角分别为 0.304 3(3) nm 和 158(3)°。Zn(II) 离子为四

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for the complex

Zn(1)-O(4)	0.191 5(2)	Zn(1)-O(1)	0.202 1(2)	Zn(1)-O(4) ⁱ	0.192 9(2)
Zn(1)-N(1)	0.204 8(2)				
O(4)-Zn(1)-O(4) ⁱ	114.60(6)	O(4)-Zn(1)-O(1)	118.19(9)	O(4) ⁱ -Zn(1)-O(1)	107.37(8)
O(4)-Zn(1)-N(1)	111.57(7)	O(4) ⁱ -Zn(1)-N(1)	107.09(7)	O(1)-Zn(1)-N(1)	96.08(7)

Symmetry code: ⁱ $x, -y+1/2, z-1/2$.

表 2 配合物的氢键键长和键角

Table 2 Hydrogen bonds and angles for the complex

D-H $\cdots$ A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H $\cdots$ A) / nm	<i>d</i> (D $\cdots$ A) / nm	$\angle$ (DHA) / (°)
O(4)-H(5) $\cdots$ O(2) ⁱⁱⁱ	0.082 2(18)	0.231(3)	0.287 3(3)	126(3)
O(4)-H(5) $\cdots$ O(2) ^{iv}	0.082 2(18)	0.257(3)	0.304 5(3)	118(3)
N(3)-H(3A) $\cdots$ O(4)	0.084 7(17)	0.224 3(18)	0.304 3(3)	158(3)
N(3)-H(3B) $\cdots$ N(2) ^v	0.085 1(17)	0.215 6(18)	0.300 2(3)	172(3)

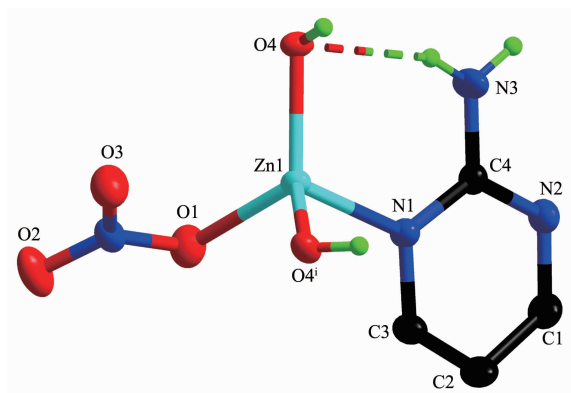
Symmetry codes: ⁱⁱⁱ $x+1, -y+1/2, z+1/2$; ^{iv} $x+1, y, z+1$; ^v $-x+2, -y+1, -z+2$.Symmetry code: ⁱ $x, -y+0.5, z-0.5$

图 1 金属离子Zn(II)的配位环境

Fig.1 Coordination environment of metal ion Zn(II) with 30% probability ellipsoid

配位扭曲的四面体构型, 这些配位原子分别来自 1 个嘧啶氮(N1)原子, 2 个不同的羟基氧(O4, O4ⁱ)原子和 NO₃⁻中的 1 个氧(O1)原子, 其中硝酸根离子以单齿配位。Zn1-N1 键长为 0.204 8(2) nm, 而 Zn1-O4(羟基桥)键长(0.191 5(2), 0.192 9(2) nm)比 Zn1-O1 键长 0.202 1(2) nm 短。相邻的 2 个 Zn(II)离子通过羟基氧原子桥连成了一维链状结构, 且相邻 Zn $\cdots$ Znⁱ 距离 0.352 2 nm(如图 2)。

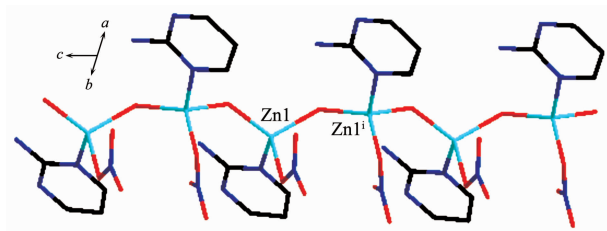
Symmetry code: ⁱ $x, -y+0.5, z-0.5$

图 2 配合物的一维链状结构

Fig.2 1D chain structure of the complex

从图 3a 可以看出, 羟基氧原子上的氢原子分别与相邻链中的硝酸根的氧原子存在着分子间氢键, 其 O4 $\cdots$ O2ⁱⁱⁱ、O4 $\cdots$ O2^{iv} 的氢键键长分别为 0.287 3(3)和 0.304 5(3) nm, 它们的氢键键角分别为

126(3)°和 118(3)°, 且通过这些氢键作用沿 *ac* 方向构筑了 1 个二维氢键超分子层状结构。在二维超分子层间, 相邻嘧啶氨基 N 上的氢原子与嘧啶环 N 原子也存在着分子间的氢键, 其 N $\cdots$ N^v 的氢键键长为 0.3002(3) nm, 相应的氢键键角为 172(3)°, 同时, 沿 *a* 方向的相邻嘧啶环间存在着连续的 π - π 堆积作用, 其相邻环质心间距分别 0.374 (Cg1 $\cdots$ Cg2) 和 0.371 nm(Cg2 $\cdots$ Cg3), 垂直距离分别为 0.350(Cg1 $\cdots$ Cg2)和 0.355 nm(Cg2 $\cdots$ Cg3)。氢键和 π - π 堆积作用使得该配合物晶体形成了三维超分子网状结构(如图 3b)。

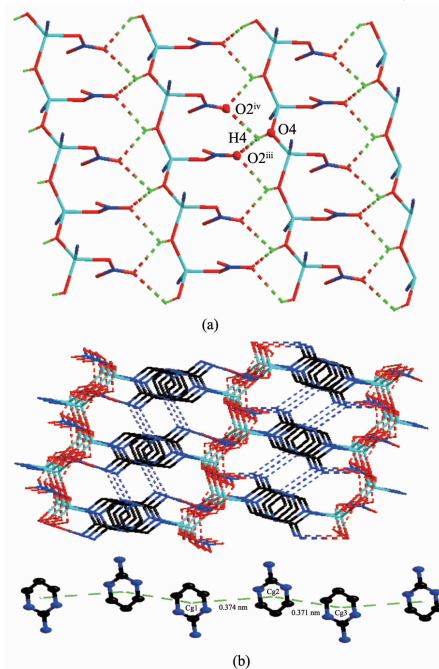


图 3 (a) 配合物的二维氢键超分子层状结构;(b) 配合物的三维超分子网状结构

Fig.3 (a) 2D hydrogen-bonding supramolecular layer of the complex; (b) 3D supramolecular network structure of the complex

2.3 荧光性质

由于 *d*¹⁰ 电子结构金属离子与 π 共轭芳香类有机配体形成的配位合物具有较强的荧光特性, 为此, 我们在室温下测定了配合物的固态荧光发射光

谱,如图 4 所示。在 344 nm 激发下,配合物在 392 nm 处有强的荧光发射峰,且可以指认为配体内发光。相比游离配体在此激发波长下的荧光发射峰 422 nm,配合物的荧光发射强度明显增强且蓝移了 30 nm。配合物荧光强度增强的原因是配体与锌离子键合后有效的增强了配体的刚性,减少了配体内部电荷转移带来的能量损失,而且在相邻嘧啶环间存在着连续的 π - π 堆积作用^[14]。

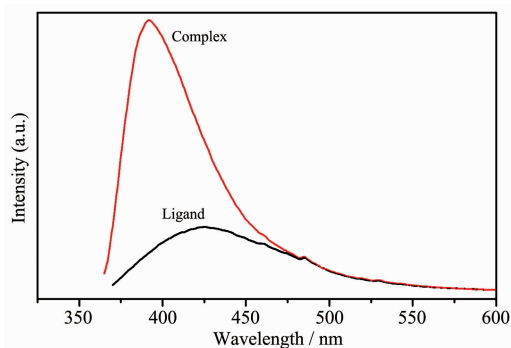


图 4 室温下的配合物和配体的固态荧光光谱

Fig.4 Emission spectra of the complex and ligand in solid state at ambient temperature

参考文献:

- [1] Kaiser C R, Pais K C, Souza M V N, et al. *CrystEngComm*, **2009**,**11**:1133-1140
- [2] Aakery C B, Champness N R, Janiak C. *CrystEngComm*, **2010**, **12**:22-43
- [3] Wang Y H, Chu K L, Chen H C, et al. *CrystEngComm*, **2006**, **8**:84-93
- [4] Tronic T A, de Krafft K E, Lim M J, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**(21):8897-8912
- [5] Jensen P, Batten S R, Moubaraki B, et al. *Chem. Commun.*, **2000**:793-794
- [6] Song Y F, Massera C, Albada G A V, et al. *J. Mol. Struct.*, **2005**,**734**:83-88
- [7] Luo G G, Sun D, Xu Q J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, **12**:436-439
- [8] Albada G A, Tanase S, Mohamadou A, et al. *Polyhedron*, **2006**, **25**:2236-2240
- [9] Lin Z D, Zeng W. *Acta Cryst. E*, **2007**,**63**:m1597
- [10] Qu Y, Zhang S M, Wu X Z, et al. *Acta Cryst. E*, **2008**,**64**: m732
- [11] Baruah A M, Karmakar A, Baruah J B. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**,**361**:2777-2784
- [12] Chang C J, Loh Z H, Deng Y Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**(25):8262-8269
- [13] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement and Solution*, University of Göttingen, **1997**.
- [14] Fu X F, Yue Y F, Guo R, et al. *CryEngComm*, **2009**,**11**: 2268-2271