

以 5-氨基烟酸为配体的锌配位聚合物的合成、 晶体结构及光学性质

张春丽¹ 覃 玲² 郑和根^{*2}

(¹ 宿州学院生物与化学工程学院, 宿州学院自旋电子与纳米材料
安徽省重点实验室, 宿州 234000)

(² 南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 以 5-氨基烟酸(5-anaH)为配体, 采用水热法合成了 1 个锌(II)的二维配位聚合物[Zn(5-ana)₂]_n(**1**)。通过元素分析、红外光谱、热重(TGA)和 X-射线粉末衍射(PXRD)等手段对其进行了表征, 并用 X-射线单晶衍射法测定了配位聚合物的单晶结构。该配位聚合物属于正交晶系, $P2_12_12_1$ 空间群, 为 2D 层状结构。我们在室温下对其二次谐波产生效率及荧光性质进行了研究, 结果表明, 该配位聚合物具有二级非线性光学效应, 可作为潜在的二阶非线性光学材料, 配位聚合物荧光相对于配体 5-氨基烟酸发生了蓝移。

关键词: 锌(II)配位聚合物; 晶体结构; 光学性质

中图分类号: O614.24^{*1}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)04-0800-05

DOI: 10.11862/CJIC.2014.143

Synthesis, Crystal Structure and Optical Properties of Zinc Coordination Polymer from 5-Aminonicotinic Acid Ligand

ZHANG Chun-Li¹ QIN Ling² ZHENG He-Gen^{*2}

(¹School of Biological and Chemical Engineering, Suzhou University; Anhui Key Laboratory of Spin Electron and Nanomaterials, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, China)

(²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing National Laboratory of Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A 2D coordination polymer [Zn(5-ana)₂]_n(**1**), based on a rigid ligand 5-ana(5-anaH=5-aminonicotinic acid) has been synthesized by hydrothermal method and characterized by elemental analysis, IR spectra, TGA, XRD, and the crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The coordination polymer crystallizes in the orthorhombic system, space group $P2_12_12_1$, and features 2D layer structure. Second harmonic generation efficiency and fluorescence of the coordination polymer are also further investigated. The results show that this coordination polymer has a second harmonic generation, which can be used as a second-order nonlinear optical material. Fluorescence of the coordination polymer exhibits a blue shift compared with free ligand. CCDC: 954333.

Key words: Zn(II) coordination polymer; crystal structure; optical properties

收稿日期: 2013-08-28。收修改稿日期: 2013-12-04。

国家重点基础研究发展计划(2010CB923303), 国家自然科学基金(No.91022011)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhenghg@nju.edu.cn; 会员登记号: S060015914M。

0 引言

烟酸是灵活有趣的配体,具有配位能力强和配位构型多样性的特点,它与过渡金属形成的配位聚合物在材料、医药合成、电化学、生物化学等领域有着重要的潜在应用价值,因此,近些年来,研究烟酸与过渡金属配位聚合物的设计合成、结构和性能已成为综合性的热门学科^[1-6]。

吡啶羧酸类配体是典型的含N和O的双功能配体,结合了含N杂环和含O羧酸配体的优点。作为一类优秀的构筑块,有着多变的配位模式,从而引起人们的广泛研究兴趣^[7-15]。

本文用市售纯度为98%的5-氨基烟酸(5-anaH)配体,采用水热法与锌离子合成了二维配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{5-ana})_2]_n(\mathbf{1})$,并对该配位聚合物 $\mathbf{1}$ 的结构与性质做了详细描述。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

配体5-氨基烟酸市售,纯度为98%。元素分析用Perkin-Elmer 240C型元素分析仪测定;红外光谱用VECTOR-22型FTIR光谱仪(KBr压片)测定;晶体结构用Bruker Smart APEX II CCD型单晶测试仪器测定;荧光光谱是用VF-320荧光光度计测定;热重分析(TGA)采用Perkin Elmer Pyris II热分析仪;XRD数据在Philips X-pert X-ray衍射仪上测定收集。

1.2 配合物 $\mathbf{1}$ 的合成

将0.027 6 g (0.2 mmol)5-氨基烟酸,0.029 7 g (0.1 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于9 mL *N,N*-二甲基甲

酰胺(DMF)水溶液($V_{\text{DMF}}:V_{\text{水}}=3:1$)中,在室温下将此混合溶液搅拌0.5 h后,转移到具有15 mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在95℃温度下反应72 h。自然降温至室温后,开釜后得到无色柱状晶体。将产物用蒸馏水洗涤后,在室温下晾干,产率53%(以配体5-ana计)。元素分析按 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$,计算值(%):C,42.40;H,2.94;N,16.49;实测值(%):C,42.43;H,2.96;N,16.45。主要的红外吸收峰:IR(KBr, cm^{-1}):3 377(vs),3 230(vs),1 607(vs),1 563(vs),1 452(m),1 378(vs),1 282(s),1 165(s),1 121(m),1 032(m),914(m),810(vs),781(vs)。

1.3 晶体结构的测定

选取形状规整大小为0.28 mm×0.26 mm×0.24 mm的单晶,置于Bruker Smart APEX II CCD型X射线单晶衍射仪上,用石墨单色化的Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)辐射为光源,在293(2) K下,以 $\varphi\sim\omega$ 的扫描方式扫描,在 $1.82^\circ\leq\theta\leq 25.00^\circ$ 范围内共收集9 189个衍射点,其中独立衍射点2 270个($R_{\text{int}}=0.073\ 2$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射点为2 173个。晶结构由直接法解出,并对所有非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。

碳上的氢原子根据理论加氢获得。最终偏离因子 $R_1=0.042\ 4$, $wR_2=0.113\ 3$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.069P)^2]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=1\ 399\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-1\ 090\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有的计算均使用SHELXL-97程序包完成。配位聚合物的晶体学数据列于表1,主要的键长和键角列于表2。

CCDC: 954333。

表1 配位聚合物 $\mathbf{1}$ 的晶体结构数据

Table 1 Crystal data and structure refinements of the title coordination polymer $\mathbf{1}$

Empirical formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$	μ / mm^{-1}	0.843
Formula weight	339.61	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.742
Size / mm	0.28×0.26×0.24	$F(000)$	688
θ range for data collection / ($^\circ$)	1.82 to 25.00	Reflections collected	9 189
Crystal system	Orthorhombic	Independent reflections(R_{int})	2 270(0.073 2)
Space group	$P2_12_12_1$	Goodness of fit on F^2	1.097
a / nm	0.744 99(5)	$R_1, wR_2(I>2\sigma(I))$	0.042 4, 0.113 3
b / nm	0.776 87(5)	$R_1, wR_2(\text{all data})$	0.043 9, 0.115 0
c / nm	2.237 41(15)	$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	1 399, -1 090
V / nm^3	1.294 92(15)	Flack parameter	0.027(2)
Z	4		

表 2 配位聚合物1的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for the title coordination polymer 1

Zn(1)-O(1)#1	0.195 6(3)	Zn(1)-O(3)#2	0.202 4(3)	Zn(1)-O(4)#2	0.242 6(3)
Zn(1)-N(1)	0.202 8(3)	Zn(1)-N(3)	0.205 2(3)		
O(1)#1-Zn(1)-O(3)#2	108.93(13)	O(3)#2-Zn(1)-N(3)	96.28(12)	N(1)-Zn(1)-O(4)#2	86.56(12)
O(1)#1-Zn(1)-N(1)	117.23(12)	N(1)-Zn(1)-N(3)	101.34(13)	N(3)-Zn(1)-O(4)#2	153.68(12)
O(3)#2-Zn(1)-N(1)	118.65(14)	O(1)#1-Zn(1)-O(4)#2	85.56(12)	O(1)#1-Zn(1)-N(3)	111.95(13))
O(3)#2-Zn(1)-O(4)#2	58.47(10)				

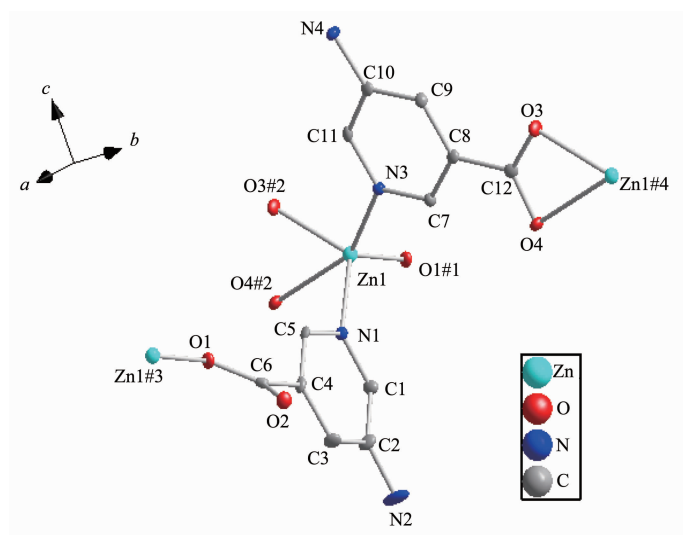
Symmetry codes: #1: $-1+x, y, z$; #2: $x, -1+y, z$; #3: $1+x, y, z$; #4: $x, 1+y, z$

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的晶体结构

单晶 X-射线分析测定结果表明, 配位聚合物 1 属于正交晶系, $P2_12_12_1$ 空间群, 为 2D 层状结构, 每个最小的不对称单元中包含 1 个锌离子, 2 个 5-ana 酸配体, 如图 1 所示的中心离子锌离子为五配位三角双锥构型, 锌离子分别与来自于 2 个 5-ana 配体的 2 个 N 原子, 另外 2 个 5-ana 配体的 3 个羧基 O 原子配位, 其 Zn1-N 键长分别为 0.202 8(3) 和 0.205 2(3) nm, 属于正常 Zn-N 配位键。5-ana 配体上的羧基全是脱质子化的, 采用 2 种配位模式, 一种采用螯合双齿配位, 另一种采用单齿配位模式; 采用螯合双齿配位的 Zn1-O 键长分别为

0.202 4(3)、0.242 6(3) nm, 属于正常 Zn-O 配位键, 而采用单齿配位的 Zn1-O1#1 键长 0.195 6(3) nm 短于同类配合物的键长^[16], 说明单齿配位的稳定性也非常好。O(1)#1-Zn(1)-O(3)#2、O(1)#1-Zn(1)-N(1)、O(3)#2-Zn(1)-N(1)、O(1)#1-Zn(1)-N(3)、O(3)#2-Zn(1)-N(3)、N(1)-Zn(1)-N(3)、O(1)#1-Zn(1)-O(4)#2、O(3)#2-Zn(1)-O(4)#2、N(1)-Zn(1)-O(4)#2、N(3)-Zn(1)-O(4)#2 键角分别为: $108.93(13)^{\circ}$ 、 $117.23(12)^{\circ}$ 、 $118.65(14)^{\circ}$ 、 $111.95(13)^{\circ}$ 、 $96.28(12)^{\circ}$ 、 $101.34(13)^{\circ}$ 、 $85.56(12)^{\circ}$ 、 $58.47(10)^{\circ}$ 、 $86.56(12)^{\circ}$ 、 $153.68(12)^{\circ}$ 均偏离正常的正三角双锥体键角: 90° 、 120° 、 180° , 说明配合物的空间几何构型是畸变三角双锥体结构。配体上的羧基通过螯合双齿与锌离子配位的 5-ana 配体为三连接, 通过单齿与锌离子配位的 5-ana 配体为二连接,



Thermal ellipsoids were drawn at the 30% level, and the hydrogen atoms were omitted for clarity;

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

图 1 标题配位聚合物的配位环境图

Fig.1 Coordination environment of the title coordination polymer

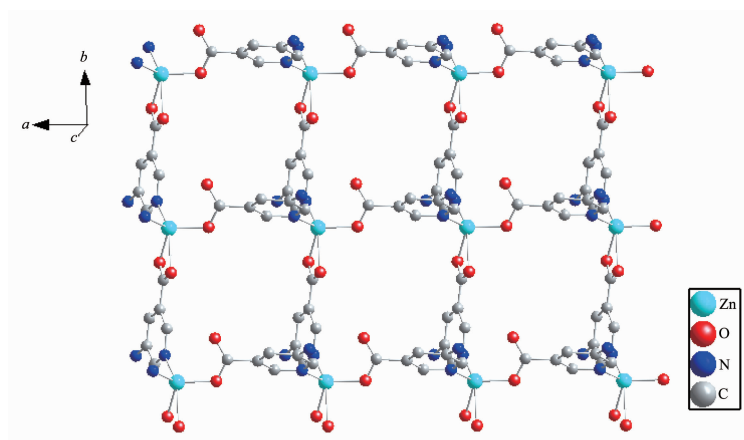


图2 一维链相互连接形成的二维层状结构

Fig.2 One-dimensional chains cross-linked with each other to form a two-dimensional layered structure

Zn(II)离子通过配体 5-ana 的不同链接形成“之”字形一维链,“之”字形一维链又通过锌离子连接形成了 2D 长方形网格层状结构,相邻的锌离子之间距离分别为 0.745 0(7)、0.776 9(7) nm,如图 2 所示。

2.2 TGA 和 XRD 分析

在 N_2 保护下,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率测定了配位聚合物的热重性质。TGA 分析表明(如图 3 所示),在 $417\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后配位聚合物骨架逐渐坍塌。此外,对配位聚合物进行了粉末 XRD 表征,来验证所用配位聚合物的纯度。结果如图 4 所示,粉末 XRD 图谱与单晶结构模拟图谱基本吻合,表明了所得的配位聚合物粉末为纯相。

2.3 非线性光学性质

该晶体为手性空间群,因此我们研究了它的非线性光学性质,室温下,用 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 激光器产生的 $1\text{ }064\text{ nm}$ 的激光对配位聚合物粉末进行倍频测试,观察到所产生的绿色倍频光强度是同等粒度尿素所

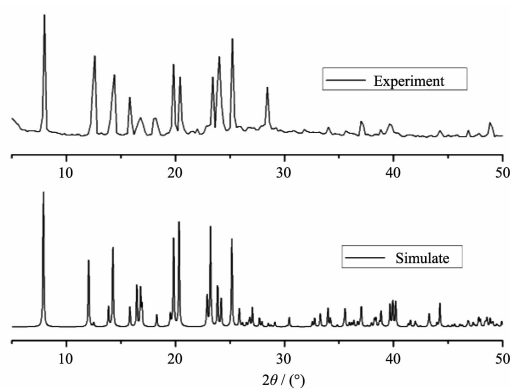


图4 标题配位聚合物的粉末 X 射线衍射图

Fig.4 Experiment and simulate PXRD spectra of the title coordination polymer

产生的绿色倍频光强度的 0.3 倍。因而可以作为潜在的二阶非线性光学材料。

2.4 荧光性质及分析

从图 5 可以看出,在固态状态下用波长为 386 nm 的光作为激发光,配体 5-anaH 具有荧光,最大发射波长为 443 nm ,该发射峰可归结为配体中的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 电子转移。当配体与锌离子配位形成配位聚合物后,其固体荧光性质发生了较大变化,用波长为 366 nm 的光作为激发光,该配位聚合物最大发射波长为 410 nm ,相对于配体 5-anaH 有 33 nm 的蓝移,这主要是由于配体内部的电子跃迁造成的。

3 结 论

在 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 溶剂热条件下,以 5-氨基烟酸为配体,合成了一个 Zn(II)的二维配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{5-ana})_2]_n$,通过 X-射线单晶衍射、元素分析、荧光、IR 和热重等手

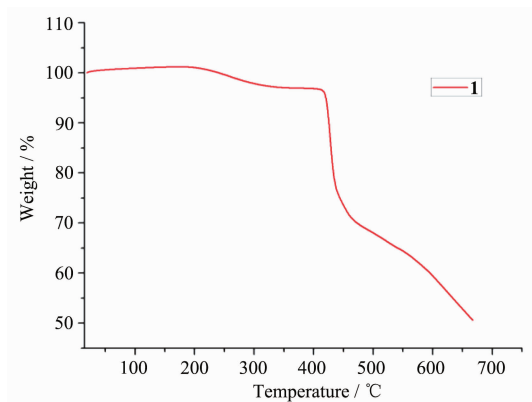


图3 配位聚合物 1 的 TGA 图

Fig.3 TGA pattern of coordination polymer 1

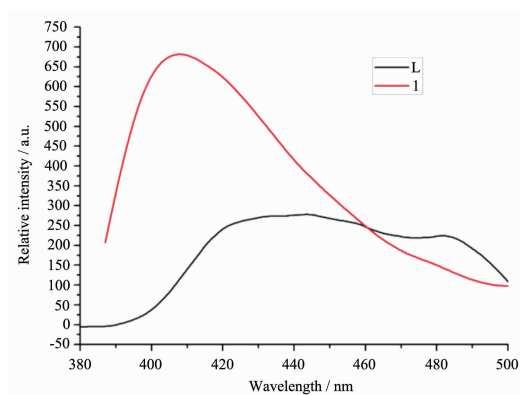


图 5 配体 L(5-anaH)和标题配位聚合物 **1** 的固态室温荧光发射光谱图

Fig.5 Fluorescent emission spectra of L (5-anaH) and the title coordination polymer in the solid state at room temperature

段对它进行了表征,结果表明中心离子 Zn(II) 离子为五配位构型,配位聚合物通过与配体之间配位作用形成了一个二维层状结构。我们在室温下对其二次谐波产生效率及荧光性质进行了研究,结果表明,该配位聚合物具有二级非线性光学效应,配位聚合物荧光相对于配体 5-氨基烟酸发生了蓝移。

参考文献:

- [1] Lin W B, Evans O R, Xiong R G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**:13272-13273
- [2] Yeh C W, Suen M C, Hu H L, et al. *Polyhedron*, **2004**,**23**: 1947-1952
- [3] Lu J, Zhao K, Fang Q R, et al. *Crys. Growth Des.*, **2005**,**5** (3):1091-1098
- [4] Cheng J W, Zheng S T, Yang G Y. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**: 4930-4935
- [5] Broderick W E, Pressprich M R, Geiser U, et al. *Inorg. Chem.*, **1986**,**25**:3372-3377
- [6] Liu F C, Zhao J P, Hu B W, et al. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**: 1185-1187
- [7] Chen W, Yue Q, Chen C, et al. *Dalton Trans.*, **2003**:28-30
- [8] Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**: 1850-1856
- [9] Tong M L, Kitagawa S, Chang H C, et al. *Chem. Commun.*, **2004**:418-419
- [10] Tian G, Zhu G, Yang X, et al. *Chem. Commun.*, **2005**:1396-1398
- [11] Zhang J, Kang Y, Zhang J, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**:2253-2258
- [12] Liu F C, Zeng Y F, Zhao J P, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**: 7698-7700
- [13] Liu F C, Zeng Y F, Li J R, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**: 7298-7300
- [14] Zhao Y H, Su Z M, Fu Y M, et al. *Polyhedron*, **2008**,**27**: 583-592
- [15] Yu S Y, Zhang Z X, Cheng E C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:17994-17995
- [16] Zhou Q, Hambley T W, Keenndy B J, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**:3742-3748