

DOI:10.3969/j.issn.1003-0972.2017.04.010

吡唑-3-甲酸银、铅配位聚合物的合成、晶体结构和荧光性质

李家星,杨洪利,倪萌,张淑华,张秀清*

(桂林理工大学 化学与生物工程学院 广西电磁化学功能物质重点实验室,广西 桂林 541004)

摘要:用水热法合成了吡唑-3-甲酸的两个配合物 $\{[\text{Ag}(\text{Py}-3\text{-CA})]_n$ (1) 和 $[\text{Pb}_2(\text{Py}-3\text{-CA})_4]_n$ (2) ($\text{Py}-3\text{-CA}$ =吡唑-3-甲酸),用X射线单晶衍射仪测定了配合物的晶体结构,并对其进行了红外光谱、元素分析、X射线粉末衍射、荧光等性质的表征。结果表明:配合物1属于单斜晶体, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数 $a=0.859\ 97(4)\ \text{nm}, b=0.576\ 70(2)\ \text{nm}, c=1.012\ 87(4)\ \text{nm}, \beta=97.673(4)^\circ, V=0.497\ 83(4)\ \text{nm}^3, Z=4$;晶体2属于单斜晶体, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数 $a=1.107\ 64(3)\ \text{nm}, b=2.366\ 60(6)\ \text{nm}, c=0.863\ 20(2)\ \text{nm}, \beta=110.313(3)^\circ, V=2.122\ 02(10)\ \text{nm}^3, Z=4$ 。配合物中的氢键作用使其自组装成稳定的三维立体结构。荧光测试结果表明,配合物1和2具有荧光性质。

关键词:吡唑-3-甲酸;晶体结构;荧光;配合物;功能材料

中图分类号:O614.81 文献标志码:A 文章编号:1003-0972(2017)04-0557-04

Synthesis, Crystal Structures and Fluorescence Properties of Silver and Lead Coordination Polymers Based on Pyrazole-3-Carboxylic Acid

LI Jiaxing, YANG Hongli, NI Meng, ZHANG Shuhua, ZHANG Xiuqing*

(Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Function Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Two complexes of pyrazole-3-carboxylic acid, $\{[\text{Ag}(\text{Py}-3\text{-CA})]_n$ (1) and $[\text{Pb}_2(\text{Py}-3\text{-CA})_4]_n$ (2) ($\text{Py}-3\text{-CA}$ =pyrazole-3-carboxylic acid), were synthesized by hydrothermal method. The complexes were characterized by IR spectroscopy, elemental, fluorescence, X-ray powder diffraction and single-crystal X-ray diffraction analyses. The results showed that the complex 1 belongs to monoclinic crystal, $P2_1/c$ space group, unit cell parameter $a=0.859\ 97(4)\ \text{nm}, b=0.576\ 70(2)\ \text{nm}, c=1.012\ 87(4)\ \text{nm}, \beta=97.673(4)^\circ, V=0.497\ 83(4)\ \text{nm}^3, Z=4$, and the complex 2 belongs to monoclinic crystal, $P2_1/c$ space group, unit cell parameter $a=1.107\ 64(3)\ \text{nm}, b=2.366\ 60(6)\ \text{nm}, c=0.863\ 20(2)\ \text{nm}, \beta=110.313(3)^\circ, V=2.122\ 02(10)\ \text{nm}^3, Z=4$. The complexes were linked to three-dimensional structures by the hydrogen bonds. The results of fluorescence measurements showed that complex 1 and 2 had fluorescent properties.

Key words: pyrazole-3-carboxylic acid; crystal structure; fluorescence; complex; functional material

0 引言

设计合成新颖结构的超分子框架配位聚合物受到了广泛的关注,主要是因为它们有着结构新颖的拓扑结构^[1],在气体吸附与分离^[2]、催化^[3]、传感器^[4]、磁性^[5, 6]、光学^[6, 7]等方面有着广泛的应用。吡唑类配体是合成氮杂环金属配合物的重要配体之一^[7],近年来,吡唑羧酸类配体由于其 $-\text{COOH}$ 基团的氧原子和吡唑上的氮原子均能参与配位,受到了广泛的研究。当吡唑以质子化的形式参与配位时,吡唑分子可以作为氢键的供给体;当吡唑以去

质子化的形式参与配位时,吡唑作为桥联配体可以构筑多核或多维的超分子配合物^[8]。本文以吡唑-3-甲酸和硝酸银、硝酸铅通过水热法合成了两种结构新颖的配位聚合物 $[\text{Ag}(\text{Py}-3\text{-CA})]_n$ (1) 和 $[\text{Pb}_2(\text{Py}-3\text{-CA})_4]_n$ (2),用X射线单晶衍射仪测定了配合物的晶体结构,并对其进行了红外光谱、元素分析、X射线粉末衍射、荧光等性质的表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

吡唑-3-甲酸,98%,分析纯,郑州希派克化工

收稿日期:2017-02-28;修订日期:2017-04-17;*.通信联系人,E-mail:glutchem@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(21161006)

作者简介:李家星(1990—),男,江西九江人,硕士生;张秀清(1979—),女,山东济宁人,副教授,博士,主要从事功能配合物的研究。

有限公司;氢氧化钾,85%,分析纯,西陇化工股份有限公司;硝酸银,99.8%,分析纯,中国医药上海化学试剂公司;硝酸铅99%,分析纯,西陇化工股份有限公司;实验用水为二次去离子水。

Spectrum One FT-IR Spectrometer 傅里叶变换红外光谱仪,KBr压片,美国Perkin Elmer公司;PE LS55型荧光分光光度计,美国PE公司。

1.2 配合物的合成

采用水热法合成银配位聚合物1,分别称量0.0224 g(0.2 mmol)吡唑-3-甲酸、0.0112 g(0.2 mmol)氢氧化钾、量筒量取5 mL去离子水于25 mL烧瓶中,常温搅拌15 min;加入已溶解的5 mL硝酸银(0.0340 g,0.2 mmol)溶液,继续搅拌15 min后将溶液转移至25 mL的聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,放入烘箱以90 °C恒温加热3 d后,降温至常温,静止12 h后,洗涤得到无色块状的晶体。产率为55%(相对金属原子)。IR, ν , cm⁻¹, 1594.67(s), 1484.32(s), 1372.52(s)。Anal. Calcd. for C₄H₃N₂O₂Ag (%): C 21.98, H 1.39, N 12.83; Found(%): C 21.92, H 1.37, N 12.79。

采用水热法合成铅配位聚合物2,方法与合成银配位聚合物相同,硝酸银换为硝酸铅,洗涤得到无色针状晶体,产率为65%(相对金属原子)。IR, ν , cm⁻¹, 3450.67(s), 1629.72(s), 1483.25(s), 1367.16(s)。Anal. Calcd. for C₁₆H₁₁N₈O₈Pb₂ (%): C 22.45, H 0.19, N 13.17; Found(%): C 22.38, H 0.17, N 13.09。

1.3 配合物的晶体结构测定

在显微镜下挑出大小适中的配合物晶体,并将其固定在玻璃丝上用单晶衍射仪收集数据。有关配合物1和2的晶体学和结构修正数据见表1。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

晶体衍射数据表明,配合物1属于单斜晶系, P_{21}/C 空间群。如图1所示,基本结构单元中包含一个银离子,一个吡唑-3-甲酸阴离子。吡唑-3-甲酸阴离子通过羧基的两个氧原子和吡唑环上的一个氮原子分别与三个银离子配位。 Ag^+ 是三配位的, Ag1 分别与来自两个不同的吡唑-3-甲酸阴离子中的氧原子O1A、O2C和另一个吡唑-3-甲酸阴离子的氮原子N1配位($d_{\text{Ag1-O1A}}=0.2285(3)$ nm; $d_{\text{Ag1-O2C}}=0.2269(2)$ nm; $d_{\text{Ag1-N1}}=0.2436(3)$ nm),主要的键长和键角见表2。 Ag1A 、 Ag1B 与 Ag1 的配位模式相同,通过Py-3-CA阴离子对 Ag 离子的

桥连作用形成一维链状结构,Py-3-CA分子之间的氢键作用形成三维的结构(图2),由于Py-3-CA配体之间存在氢键的相互作用使得配合物1拥有多层拓扑结构(图3),主要的氢键键长键角见表3。

表1 配合物1,2的晶体学和结构修正数据

项目	化合物1	化合物2
CCDC	1525688	1525689
Formula	C ₄ H ₃ N ₂ O ₂ Ag	C ₁₆ H ₁₁ N ₈ O ₈ Pb ₂
F _w	218.95	857.71
Temp	293 K	293 K
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P ₂₁ /c	P ₂₁ /c
a/nm	0.859 97(4)	1.107 64(3)
b/nm	0.576 70(2)	2.366 60(6)
c/nm	1.012 87(4)	0.863 20(2)
$\alpha/(^\circ)$	90.00	90.00
$\beta/(^\circ)$	97.673(4)	110.313(3)
$\gamma/(^\circ)$	90.00	90.00
Volume/nm ³	0.497 83(4)	2.122 02(10)
Z	4	4
Calculated density/(mg·m ⁻³)	2.921	2.685
F(000)	416.0	1564
Crystal size/mm ³	0.20×0.20×0.10	0.20×0.20×0.10
θ range for data collection/($^\circ$)	4.06 to 25.09	3.44 to 25.09
	-10 ≤ h ≤ 9,	-13 ≤ h ≤ 13
Index ranges	-6 ≤ k ≤ 6	-27 ≤ k ≤ 28
	-12 ≤ l ≤ 8	-7 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	1634	3764
Independent reflections	884 ($R_{\text{int}}=0.0131$)	3764 ($R_{\text{int}}=0.0260$)
Data/restraints/parameters	884/0/86	3764/0/307
Goodness-of-fit on F ²	1.152	1.013

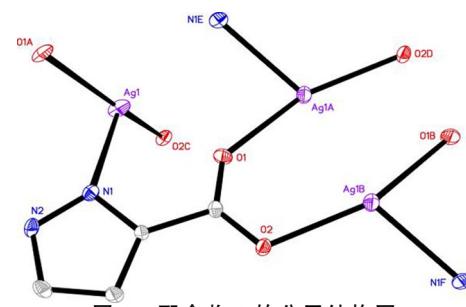


图1 配合物1的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of complex 1

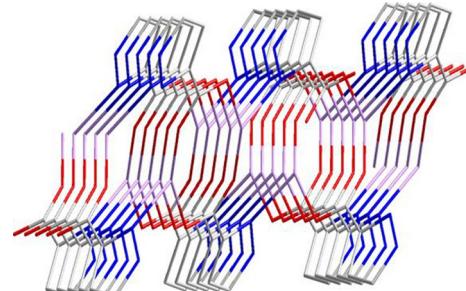


图2 配合物1的堆积图

Fig. 2 Packing diagram of complex 1

表2 配合物的主要的键长及键角

Tab. 2 The main bond length and angle of the complexes

化合物 1	键长/nm	化合物 1	键角/(°)
Ag1-N1	0.2436(3)	O2 ²⁻ -Ag1-N1	112.04(9)
Ag1-O2 ²⁻	0.2269(2)	O1 ¹⁻ -Ag1-N1	83.62(9)
Ag1-O1 ¹	0.2285(3)	O2 ²⁻ -Ag1-O1 ¹	157.75(9)
化合物 2	键长/nm	化合物 2	键长/nm
Pb1-O3	0.2729(4)	Pb2-O3	0.2635(4)
Pb1-O4	0.2654(4)	Pb2-N4	0.2730(5)
Pb1-O6	0.2697(4)	Pb2-O5 ⁴	0.2715(4)
Pb1-N6	0.2648(4)	Pb2-N2	0.2792(5)
Pb1-O7 ³	0.2704(4)	Pb2-O1 ⁴	0.2672(4)
Pb1-O7	0.2452(4)	Pb2-O2 ⁴	0.2591(4)
Pb1-N8	0.2505(5)	Pb2-O2	0.2530(4)
化合物 2	键角/(°)	化合物 2	键角/(°)
O4-Pb1-O3	48.56(12)	O3-Pb2-N4	62.03(12)
O4-Pb1-O6	131.15(12)	O3-Pb2-O5 ⁴	80.47(12)
O4-Pb1-O7 ³	83.48(12)	O3-Pb2-N2	73.95(14)
O6-Pb1-O3	82.65(11)	O3-Pb2-O1 ⁴	160.52(12)
O6-Pb1-O7 ³	140.82(11)	N4-Pb2-N2	68.39(14)
N6-Pb1-O3	142.60(14)	O5 ⁴ -Pb2-N4	135.23(14)
N6-Pb1-O4	162.99(15)	O5 ² -Pb2-N2	125.71(13)
N6-Pb1-O6	62.71(13)	O1 ⁴ -Pb2-N4	125.31(13)
N6-Pb1-O7 ³	87.83(14)	O1 ⁴ -Pb2-O5 ⁴	98.25(12)
O7-Pb1-O3	114.85(12)	O1 ⁴ -Pb2-N2	91.68(14)
O7 ³ -Pb1-O3	129.52(12)	O2 ⁴ -Pb2-O3	143.44(12)
O7-Pb1-O4	83.40(13)	O2-Pb2-O3	89.61(13)
O7-Pb1-O6	127.34(13)	O2 ⁴ -Pb2-N4	81.53(13)
O7-Pb1-N6	79.68(14)	O2-Pb2-N4	127.49(13)
O7-Pb1-O7 ³	64.88(16)	O2-Pb2-O5 ⁴	71.64(13)
O7-Pb1-N8	64.90(15)	O2 ⁴ -Pb2-O5 ⁴	129.75(13)
N8-Pb1-O3	77.24(14)	O2-Pb2-N2	61.32(13)
N8-Pb1-O4	95.23(14)	O2 ⁴ -Pb2 N2	96.38(14)
N8-Pb1-O6	72.50(14)	O2-Pb2-O1 ⁴	71.73(12)
N8-Pb1-N6	79.12(15)	O2 ⁴ -Pb2-O1 ⁴	49.45(11)
N8-Pb1-O7 ³	129.56(15)	O2-Pb2-O2 ⁴	117.06(15)

注:对称码 1) -x, 1/2+y, 1/2-z; 2) +x, -1/2-y, 1/2+z;

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

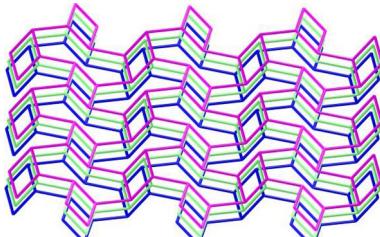


图 3 配合物 1 的拓扑结构图

Fig. 3 Topological structure of complex 1

表 3 配合物 1 中氢键键长和键角

Tab. 3 Hydrogen bond length and angles of the complex 1

化合物 D-H-A	R _{D-H} /nm	R _{H-A} /nm	R _{D-A} /nm	θ _{D-H-A} (°)
N2-H2A-O2 ¹	0.0942	0.1867	0.2805	171.73

注:对称码 x, 1/2-y, z

配合物 2 属于单斜晶系, P_{21}/C 空间群。如图 4 所示, 基本结构单元中包含两个铅离子, 四个吡唑-3-甲酸阴离子。吡唑-3-甲酸阴离子的羧基出现了三种配位模式, 一种是通过羧基的两个氧原子以螯合桥联的形式参与配位, 第二种是通过羧基的两个氧原子以顺反的形式参与配位, 第三种是通过羧基的一个氧原子以单齿桥联的形式参与配位。每一

种配位模式中与羧基相邻的氮原子均参与配位。 Pb^{2+} 是七配位的, $\text{Pb}1$ 分别与来自两个不同的吡唑-3-甲酸阴离子中的氧原子 O6、N6 和 O7、N8 融合分别形成两个五元环, 另一个吡唑-3-甲酸阴离子的氧原子 O3、O4 融合形成四元环, 另外一个不同的吡唑-3-甲酸阴离子的氧原子 O7A 单齿配位 ($d_{\text{Pb1-O3}}=0.2729(4)$ nm; $d_{\text{Pb1-O4}}=0.2654(4)$ nm; $d_{\text{Pb1-O6}}=0.2697(4)$ nm; $d_{\text{Pb1-N6}}=0.2648(4)$ nm; $d_{\text{Pb1-O7}}=0.2704(4)$ nm; $d_{\text{Pb1-O7A}}=0.2452(4)$ nm; $d_{\text{Pb1-N8}}=0.2505(5)$ nm); $\text{Pb}2$ 分别与来自两个不同的吡唑-3-甲酸阴离子中的氧原子 O3、N4 和 O2、N2 融合分别形成两个五元环, 另一个吡唑-3-甲酸阴离子的氧原子 O1A、O2A 融合形成四元环, 另外一个不同的吡唑-3-甲酸阴离子的氧原子 O5A 单齿配位 ($d_{\text{Pb2-O3}}=0.2635(4)$ nm; $d_{\text{Pb2-N4}}=0.2730(5)$ nm; $d_{\text{Pb2-O5A}}=0.2715(4)$ nm; $d_{\text{Pb2-N2}}=0.2792(5)$ nm; $d_{\text{Pb2-O2}}=0.2530(4)$ nm; $d_{\text{Pb2-O1A}}=0.2672(4)$ nm; $d_{\text{Pb2-O2A}}=0.2591(4)$ nm); 主要的键长和键角见表 2。

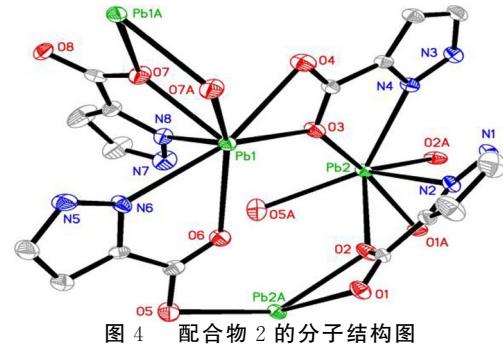


图 4 配合物 2 的分子结构图

Fig. 4 Molecular structure of complex 2

通过 Py-3-CA 阴离子对 Pb 离子的桥连作用形成了一维的结构, 由于 Py-3-CA 分子之间的氢键作用, 从而形成了三维的结构(图 5), 由于 Py-3-CA 配体之间存在氢键的相互作用使得配合物 2 拥有了多层次拓扑结构(图 6), 主要的氢键键长键角见表 4。

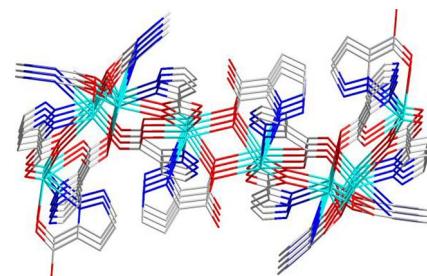


图 5 配合物 2 的三维堆积图

Fig. 5 Packing diagram of complex 2

图 6 配合物 2 的拓扑结构图

Fig. 6 Topological structure of complex 2

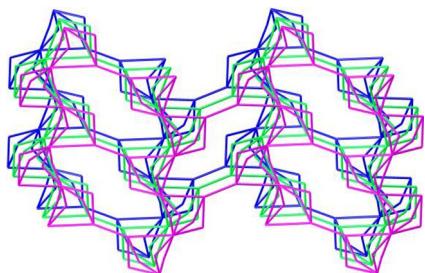


表4 配合物2中氢键键长和键角

Tab. 4 Hydrogen bond length and angles of the complex 2

化合物	D-H-A	R _{D-H} /nm	R _{H-A} /nm	R _{D-A} /nm	θ _{D-H-A} (°)
N1-H1-O8 ¹		0.0860	0.2050	0.2814	147.54
N3-H3-O1 ¹		0.0860	0.1973	0.2813	165.17
N5-H5-O4 ²		0.0860	0.1933	0.2793	177.37

注:对称码1) $x, y, 1+z$; 2) $-x, -y, -z$.

2.2 配合物的X射线粉末衍射光谱

对配合物1和2进行了X射线粉末衍射测试,如图7所示。谱图表明了配合物的相纯度,X射线粉末衍射谱图与单晶数据模拟的谱图基本吻合。

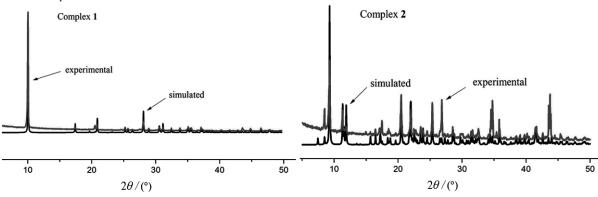


图7 配合物的射线粉末衍射谱图

Fig. 7 The powder X-ray diffraction pattern of the complexes

2.3 配合物的荧光光谱

近几十年的研究表明金属银和铅的配合聚合物表现出良好的发光性能^[9],我们分别在室温的条件下测试了配体和配合物的固体荧光的发射光谱,

结果如图8所示。

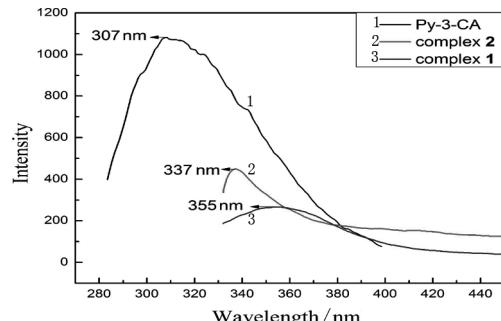


图8 配体及配合物的荧光发射谱图

Fig. 8 Fluorescence emission spectra of ligands and complexes

结果表明,配体和配合物都具有荧光性,配合物1和2最大发射波长分别为355 nm(激发波长为320 nm)和337 nm(激发波长为300 nm),相比于配体Py-3-CA的307 nm(激发波长为212 nm)分别发生了48 nm和30 nm的红移,原因是银离子和铅离子难于氧化,导致配合物的荧光发射峰产生有金属到配体之间的电荷转移(MLCT)和配体到金属之间的电荷转移(LMCT)两种情况^[10]。

3 结论

本文用水热法成功合成了两种新的配合物 $[\text{Ag} \cdot (\text{Py}-3\text{-CA})]_n$ 和 $[\text{Pb}_2 \cdot (\text{Py}-3\text{-CA})_4]_n$,用X射线单晶衍射仪测定了配合物的单晶结构,并对它们进行了红外光谱、元素分析、X射线粉末衍射和荧光性质的表征。荧光测试结果表明,配合物1和2在355 nm和307 nm处出现了最大的发射峰,说明配合物具有荧光性,为荧光材料的研究提供了一定的基础。

参考文献:

- OKEFFE M, YAGHI O M. Deconstructing the crystal structures of metal-organic frameworks and related materials into their underlying nets[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 675-702.
- LI Jianrong, SCULLEY J, ZHOU Hongcai. Metal-organic frameworks for separations[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 869-932.
- OHARA K, KAWANO M, INOKUMA Y, et al. A porous coordination network catalyzes an olefin isomerization reaction in the pore [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(1): 30-31.
- GONG Yunnan, HUANG Yongliang, JIANG Long, et al. A luminescent microporous metal-organic framework with highly selective CO₂ adsorption and sensing of nitro explosives[J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(18): 9457-9459.
- YAO Minxia, ZHENG Qi, CAI Xumin, et al. Chiral cyanide-bridged Cr(III)-Mn(III) heterobimetallic chains based on [(Tp)Cr(CN)₃]⁻: synthesis, structures, and magnetic properties[J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51(4): 2140-2149.
- 程美令,王沈,唐李志鹏,等.以5-甲基-3-吡唑甲酸为配体的钴(II)、镍(II)配合物的合成、晶体结构和性质(英文)[J].无机化学学报,2016,32(8):1457-1466.
- CHENG Meiling, WANG Shen, TANG Lizhipeng, et al. Syntheses, crystal structures and properties of cobalt(II) and nickel(II) complexes based on 5-methyl-1h-pyrazole-3-carboxylic acid ligand[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 32(8): 1457-1466.
- CUI Yuanjing, YUE Yanfeng, QIAN Guodong, et al. Luminescent functional metal-organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 1126-1162.
- 王欣羽,李桢,孙巧,等.吡唑衍生物的铜和银配合物的合成、结构及光谱研究[J].无机化学学报,2012,28(3):483-490.
- WANG Xinyu, LI Zhen, SUN Qiao, et al. Synthesis, structure and spectra of copper and silver complexes of pyrazole derivatives[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(3): 483-490.
- 宋鸽,孙巧,侯亚男,等.4-碘吡唑铜配合物的合成、结构及量子化学[J].无机化学学报,2013,29(10):2150-2156.
- SONG Ge, SUN Qiao, HOU Yanan, et al. Synthesis, structure and quantum chemistry of 4-Iodopyrazole copper complexes[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(10): 2150-2156.
- GHANBARI B, JEVINANI M Z. Synthesis and characterization of M(II) ($M=\text{Cd}, \text{Hg}$ and Pb) complexes with naphthodiaz-a-crown macrocyclic ligand and study of metal ion recognition by fluorescence, ¹H NMR spectroscopy, and DFT calculation[J]. Journal of Coordination Chemistry, 2016, 69(18): 2793-2803.
- MA Lufang, WANG Liya, HU Jiangliang, et al. Syntheses, structures, and photoluminescence of a series of d¹⁰ coordination polymers with R-Isophthalate($R=-\text{OH}, -\text{CH}_3$, and $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(12): 5334-5342.

责任编辑:张建合