

Synthesis and Characterization of Coordination Compounds of Fe(II) and Sm(III) with a4-pytz[a4-pytz=5-(N-acetato(4-pyridyl))tetrazole] as a Flexible Ligand

Jianhua Zou, Shan Li, He Tian, Hanjie Cui, Daliang Zhu, Gaowen Yang*, Qiaoyun Li*

Jiangsu Laboratory of Advanced Functional Materials, Department of Chemistry and Materials Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu
Email: ygwsx@126.com, liqiaoyun61@126.com

Received: Feb. 1st, 2014; revised: Feb. 25th, 2014; accepted: Mar. 1st, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Two new coordination compounds, namely, $[\text{Fe}(\text{a4-pytz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) and $[\text{Sm}_4(\text{a4-pytz})_8 (\text{H}_2\text{O})_{18}] \text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2) were prepared by reactions of $\text{K}_4\text{-pytz}[\text{K}_4\text{-pytz}=5\text{-(N-acetato(4-pyridyl))tetrazole potassium salt}]$ with $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ or $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a mixture of distilled water and methanol solution. These compounds were characterized by elemental analysis, IR and single crystal X-ray diffraction. The diffraction reveals that both 1 and 2 show 1D chains. In compound 1, a4-pytz acts as a bidentate ligand via its tetrazole-N atom and one of the carboxylate-O atoms while a4-pytz acts as tridentate bridging ligand via the two carboxylate atoms in 2. Compounds 1 and 2 show the 3D networks through hydrogen bonding interactions. Furthermore, the luminescent properties were also investigated at room temperature in the solid state.

Keywords

a4-pytz, Fe(II)/Sm(III), Crystal Structure, Luminescence

*通讯作者。

基于柔性配体5-[N-乙酸根(4-吡啶基)]四唑(a4-pyztz)与Fe(II)和Sm(III)两个配合物的合成与表征

邹建华, 李 珊, 田 贺, 崔汉杰, 朱大亮, 杨高文*, 李巧云*

常熟理工学院化学与材料工程学院, 江苏省功能材料重点实验室, 常熟

Email: *ygsx@126.com, *liqiaoyun61@126.com

收稿日期: 2014年2月1日; 修回日期: 2014年2月25日; 录用日期: 2014年3月1日

摘 要

5-[N-乙酸根(4-吡啶基)]四唑钾盐(简称为Ka4-pyztz)与 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在水-甲醇体系中反应, 得到两个新的配合物, $[\text{Fe}(\text{a4-pyztz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)和 $[\text{Sm}_4(\text{a4-pyztz})_8(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2)。通过元素分析, 红外光谱分析及X-射线单晶衍射对两个配合物进行结构表征。单晶衍射结果显示了配合物1和2都具有一维链状结构。但不同的是, 配合物1的一维链是通过a4-pyztz作为双齿配体, 经四唑环上的氮原子和羧基的一个氧原子与Fe(II)相连而成的; 而配合物2的结构形成源于羧基的桥联作用, 氮原子未配位。通过氢键作用, 配合物1和2形成了三维结构。室温下研究了配合物1和2的荧光性质。

关键词

a4-pyztz, Fe(II)/Sm(III), 晶体结构, 荧光性质

1. 前言

近年来, 人们越来越多地关注金属有机骨架化合物(MOFs), 是由于 MOFs 具有结构多样性和潜在的多功能应用性, 如磁性[1], 铁电性[2] [3], 催化性能[4] [5], 吸附性[6] [7]等。在合成此类配合物时, 目标分子的结构受温度、pH 值、溶剂体系、有机配体的结构与配位模式等诸多因素的影响。在众多的有机配体中, 含有四唑和羧酸的有机配体引起了人们的重视, 因为这类配体中通常含有刚性的四唑环和柔性的羧基基团, 其丰富的氮原子和氧原子能够显示较好的配位性, 形成多种配位模式。同时, 氧原子和氮原子能够与氢原子形成氢键, 稳定超分子自组装结构。作为此类配体的代表, 5-氨基四唑乙酸[8] [9], 吡嗪四唑乙酸[10] [11], 四唑-5-乙酸[12] [13]等被广泛研究, 且一系列结构新颖的配合物被成功合成而报道。本研究中, 选择了另一种含有四唑的羧酸配体 5-[N-乙酸根(4-吡啶基)]四唑钾盐(简称为 Ka4-pyztz)。此配体既含有刚性的四唑环和吡啶环, 也含有柔性的乙酸根, 在乙酸根与吡啶环之间的亚甲基为羧基提供了灵活的伸展方向, 有助于多样配合物的形成。通过 Ka4-pyztz 与 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在甲醇-水的体系中的反应, 得到了两个未经报道的新配合物 $[\text{Fe}(\text{a4-pyztz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)和 $[\text{Sm}_4(\text{a4-pyztz})_8(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2)。于此对它们的合成, 晶体结构及荧光性质进行探讨。

2. 实验部分

2.1. 材料和仪器

5-[N-乙酸根(4-吡啶基)]四唑钾盐配体通过文献报道的方式合成[14]。其他的原料都是通过购买得到的分析纯试剂并且未经进一步纯化而使用。元素分析在 PE-2400 分析仪上测定, 红外光谱以 KBr 为介质压片在 NICOLET-380 红外光谱仪上测定, 荧光分析在 F-4600 的荧光仪上测定, X-射线单晶衍射在 SCXmini-CCD 衍射仪上测定。

2.2. 配合物 $[\text{Fe}(\text{a4-pyztz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)和 $[\text{Sm}_4(\text{a4-pyztz})_8(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2)的合成

将 Ka4-pyztz (0.2 mmol, 0.0486 g)溶解在 1 ml 水和 3.5 ml 甲醇的混合溶剂中, 然后加入 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (0.1 mmol, 0.0687 g)或 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol, 0.0365 g), 在 80℃ 下回流反应 1 小时。冷却至室温后转入玻璃管中, 上层加入乙醚后常温下扩散一星期, 获得无色晶体 1 或淡黄色晶体 2。配合物 1 的元素分析: 产率: 45% 基于 Fe^{2+} , $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{FeN}_{10}\text{O}_8$ 理论值 H: 3.76%, C: 35.84%, N: 26.12%。实际值: H: 3.80%, C: 35.77%, N: 26.22%。IR(KBr, cm^{-1}): 3409(s), 2973(m), 2902(s), 1639(s), 1544(s), 1384(s), 1221(w), 1050(s), 878(w), 846(w)。配合物 2 的产率: 49% 基于 Sm^{3+} , $\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{Cl}_3\text{N}_{40}\text{O}_{44}\text{Sm}_4$ 的元素分析: 理论值: H: 3.68%, C: 27.01%, N: 19.69%。实际值: H: 3.72%, C: 27.19%, N: 19.79%。IR(KBr, cm^{-1}): 3386(s), 1624(s), 1600(s), 1525(m), 1438(s), 1406(s), 1305(m), 1028(w), 986(w), 937(w), 830(w), 739(m)。

2.3. 晶体结构的测定

X-射线衍射使用的晶体直接从上面合成的晶体中挑选。选出大小适中的晶体在单晶衍射仪上收集数据, 采用经石墨单色器单色化的 Mo $\text{K}\alpha$ 辐射。晶体结构用直接法(SHELXS-97)解出。配合物 $[\text{Fe}(\text{a4-pyztz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)和 $[\text{Sm}_4(\text{a4-pyztz})_8(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2)相关的结晶学参数列于表 1 中, 键长键角数据在表 2 中, 氢键数据总结在表 3 中。

3. 结果与讨论

3.1. 配合物 $[\text{Fe}(\text{a4-pyztz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)的晶体结构

X-射线单晶衍射结果显示了配合物 1 属于三斜晶系, 空间群 P-1 且不对称单元包含了半个 $[\text{Fe}(\text{a4-pyztz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子。如图 1 所示, 每个 Fe(II)与两个来自四唑环的氮原子, 两个来自羧基的氧原子和两个来自配位水分子的氧原子配位, 呈现出一个变形的八面体配位构型。a4-pyztz 通过一个氮原子和一个氧原子作为双齿配体而与两个独立的 Fe(II)桥联, 形成了一个一维链结构。邻近的一维链之间通过十种氢键作用缔合在一起, 其中的一种存在于配位水分子和结晶水的氧原子之间 $[\text{O}(3) \cdots \text{H}(3\text{B}) \cdots \text{O}(4)]$, 一种存在于配位水分子和羧基氧原子之间 $[\text{O}(3) \cdots \text{H}(3\text{C}) \cdots \text{O}(1)]$, 一种存在于结晶水分子和四唑环的氮原子之间 $[\text{O}(4) \cdots \text{H}(4\text{B}) \cdots \text{N}(1)]$, 一种存在结晶水分子和羧基氧原子之间 $[\text{O}(4) \cdots \text{H}(4\text{C}) \cdots \text{O}(1)]$, 一种存在于吡啶环的 C-H 组和羧基氧原子之间 $[\text{C}(4) \cdots \text{H}(4\text{A}) \cdots \text{O}(1)]$, 两种存在吡啶环的 C-H 组和吡啶环的氮原子之间 $[\text{C}(5) \cdots \text{H}(5\text{A}) \cdots \text{N}(3); \text{C}(7) \cdots \text{H}(7\text{A}) \cdots \text{N}(2)]$, 一种存在于吡啶环的 C-H 组和结晶水的氧原子之间 $[\text{C}(6) \cdots \text{H}(6\text{A}) \cdots \text{O}(4)]$, 剩下的三种存在于羧基 C-H 组和吡啶环的氮原子之间 $[\text{C}(7) \cdots \text{H}(7\text{A}) \cdots \text{N}(2); \text{C}(7) \cdots \text{H}(7\text{B}) \cdots \text{N}(3); \text{C}(7) \cdots \text{H}(7\text{A}) \cdots \text{N}(4)]$, 形成了三维超分子结构(图 2, 表 3)。

3.2. 配合物 $[\text{Sm}_4(\text{a4-pyztz})_8(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2)的晶体结构

配合物 2 属于单斜晶系, 空间群 $\text{P}2_1/\text{c}$, 不对称单元也包含了半个 $[\text{Sm}_4(\text{a4-pyztz})_8(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 分子。如图 3 所示, 每个 Sm(III)中心与六个来自羧基的氧原子和三个来自水分子的氧原子配位, 呈现出一

Table 1. Selected crystallographic data and structure refinement for **1-2**
表 1. 配合物 **1** 和 **2** 的部分结晶学参数

Compound	1	2
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₀ Fe N ₁₀ O ₈	C ₆₄ H ₁₀₄ Cl ₃ N ₄₀ O ₄₄ Sm ₄
Formula mass	536.27	2845.67
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	P-1	P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	7.5316(15)	14.195(3)
<i>b</i> (Å)	8.9279(18)	23.260(5)
<i>c</i> (Å)	9.0355(18)	17.034(3)
<i>α</i> (°)	72.21(3)	
<i>β</i> (°)	66.85(3)	106.38(3)
<i>γ</i> (°)	69.76(3)	
<i>V</i> (Å ³)	513.92(21)	5395.8(19)
<i>Z</i>	1	2
<i>T</i> /K	291(2)	291(2)
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.733	1.751
μ (mm ⁻¹)	0.806	2.322
Reflections collected	5309	44122
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	1613(0.0776)	6728(0.0371)
No. Observations (<i>I</i> > 2.00 (<i>I</i>))	2347	9458
No. Variables	160	562
<i>R</i> ^[a] , <i>wR</i> ^[b]	0.1585, 0.0674	0.2328, 0.1134
GOF ^c	0.966	1.118
$\Delta\rho_{\max}$ (e/Å ³)	0.448	2.822
$\Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	-0.572	-3.573

^[a]*R* = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^[b]*R*_w = $\left\{ \sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2 \right\}^{1/2}$, ^[c]GOF = $\left\{ \sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p) \right\}^{1/2}$, where *n* = number of reflections and *p* = total numbers of parameters refined.

个变形的单帽反四方棱柱配位构型。每个 a4-pytz 配体通过羧基的 $\mu_{1,1,3}$ -COO *syn-syn* 桥联作用与两个 Sm(III) 中心连接，因而形成一维链结构。与配合物 1 不同的是，配合物 1 中的 a4-pytz 配体通过四唑环上的一个氮原子和一个羧基氧原子作为双齿配体与 Fe(II) 配位而配合物 2 中的 a4-pytz 是通过羧基的三齿桥联作用与 Sm(III) 配位。邻近的一维链之间通过 25 种氢键作用缔合在一起，其中的六种存在于配位水分子和四唑环的氮原子之间 [O(9)—H(9A)···N(12); O(10)—H(10C)···N(1); O(11)—H(11B)···N(2); O(13)—H(13A)···N(11); O(14)—H(14C)···N(19); O(15)—H(15C)···N(4)]，三种存在于配位水分子和氯离子之间 [O(9)—H(9B)···Cl(2); O(13)—H(13B)···Cl(2); O(14)—H(14B)···Cl(1)]，一种存在于配位水分子和配位水分子的氧原子之间 [O(12)—H(12B)···O(17)]，三种存在于配位水分子和结晶水分子的氧原子之间 [O(12)—H(12B)···O(20); O(15)—H(15B)···O(19); O(17)—H(17A)···O(20)]，四种存在于结晶水分子和四唑氮原子之间 [O(18)—H(18C)···N(9); O(19)—H(19B)···N(14); O(20)—H(20B)···N(2); O(22)—H(22C)···N(8)]，两种存在

Table 2. Selected bond distances (Å) and angles (°) for **1-2**
表 2. 配合物 **1** 和 **2** 的键长键角

[Fe(a4-pyztz) ₂ ·2H ₂ O]·2H ₂ O (1)			
Fe(1)–O(2B)	2.089(3)	Fe(1)–O(2A)	2.089(3)
Fe(1)–O(3B)	2.168(3)	Fe(1)–O(3)	2.168(3)
Fe(1)–N(2)	2.235(3)	Fe(1B)–N(2)	2.235(3)
O(2B)–Fe(1)–O(2A)	180.00(10)	O(2B)–Fe(1)–O(3B)	89.55(11)
O(2A)–Fe(1)–O(3B)	90.15(11)	O(2B)–Fe(1)–O(3)	90.15(11)
O(2A)–Fe(1)–O(3)	89.85(11)	O(3B)–Fe(1)–O(3)	180.0
O(2B)–Fe(1)–N(2)	85.95(12)	O(2A)–Fe(1)–N(2)	94.05(12)
O(3B)–Fe(1)–N(2)	87.15(12)	O(3)–Fe(1)–N(2)	92.85(12)
O(2B)–Fe(1)–N(2B)	94.05(12)	O(2A)–Fe(1)–N(2B)	85.95(12)
O(3B)–Fe(1)–N(2B)	92.85(12)	O(3)–Fe(1)–N(2B)	87.15(12)
N(2)–Fe(1)–N(2B)	180.00(15)		
[Sm ₄ (a4-pyztz) ₈ (H ₂ O) ₁₈]Cl ₃ ·10H ₂ O (2)			
Sm(1)–O(1)	2.356(14)	Sm(1A)–O(2)	2.422(15)
Sm(1)–O(6)	2.450(15)	Sm(1)–O(15)	2.464(4)
Sm(1)–O(9)	2.474(4)	Sm(1)–O(3)	2.484(15)
Sm(1)–O(13)	2.496(4)	Sm(1)–O(17)	2.498(4)
Sm(1)–O(4)	2.875(16)	Sm(2)–O(4)	2.396(14)
Sm(2)–O(4)	2.396(14)	Sm(2)–O(16)	2.417(4)
Sm(2)–O(8)	2.421(4)	Sm(2)–O(20)	2.432(4)
Sm(2)–O(14)	2.460(4)	Sm(2)–O(10)	2.473(4)
Sm(2)–O(11)	2.487(4)	Sm(2)–O(5)	2.506(15)
Sm(2)–O(1)	2.356(14)	Sm(2)–O(2)	2.422(15)
Sm(2)–O(6)	2.450(15)	Sm(2)–O(15)	2.464(4)
Sm(2)–O(7)	2.862(15)		
O(1)–Sm(1)–O(2A)	87.6(5)	O(1)–Sm(1)–O(6)	151.6(5)
O(2A)–Sm(1)–O(6)	81.2(5)	O(1)–Sm(1)–O(15)	92.5(4)
O(2A)–Sm(1)–O(15)	142.4(4)	O(6)–Sm(1)–O(15)	112.2(3)
O(1)–Sm(1)–O(9)	77.0(4)	O(2A)–Sm(1)–O(9)	75.5(4)
O(6)–Sm(1)–O(9)	75.0(3)	O(15)–Sm(1)–O(9)	140.93(18)
O(1)–Sm(1)–O(3)	72.3(5)	O(2A)–Sm(1)–O(3)	143.3(5)
O(6)–Sm(1)–O(3)	102.0(5)	O(15)–Sm(1)–O(3)	70.6(4)
O(9)–Sm(1)–O(3)	70.3(3)	O(1)–Sm(1)–O(13)	70.7(4)
O(2)–Sm(1)–O(13)	76.8(4)	O(6)–Sm(1)–O(13)	130.5(4)
O(15)–Sm(1)–O(13)	67.96(10)	O(9)–Sm(1)–O(13)	137.82(18)

续表

O(3)–Sm(1)–O(13)	121.9(4)	O(1)–Sm(1)–O(17)	136.2(4)
O(2A)–Sm(1)–O(17)	81.6(3)	O(6)–Sm(1)–O(17)	67.8(4)
O(15)–Sm(1)–O(17)	72.58(10)	O(9)–Sm(1)–O(17)	138.69(17)
O(3)–Sm(1)–O(17)	133.9(3)	O(13)–Sm(1)–O(17)	65.55(10)
O(1)–Sm(1)–O(4)	119.2(5)	O(2A)–Sm(1)–O(4)	140.4(5)
O(6)–Sm(1)–O(4)	61.3(5)	O(15)–Sm(1)–O(4)	69.9(3)
O(9)–Sm(1)–O(4)	82.6(3)	O(3)–Sm(1)–O(4)	46.9(4)
O(13)–Sm(1)–O(4)	137.1(3)	O(17)–Sm(1)–O(4)	94.4(3)
O(4)–Sm(2)–O(16)	150.9(4)	O(4)–Sm(2)–O(8)	76.3(4)
O(16)–Sm(2)–O(8)	87.43(14)	O(4)–Sm(2)–O(20)	88.2(4)
O(16)–Sm(2)–O(20)	118.77(15)	O(8)–Sm(2)–O(20)	140.67(17)
O(4)–Sm(2)–O(14)	78.2(4)	O(16)–Sm(2)–O(14)	74.08(11)
O(8)–Sm(2)–O(14)	73.78(11)	O(20)–Sm(2)–O(14)	138.43(18)
O(4)–Sm(2)–O(10)	143.3(4)	O(16)–Sm(2)–O(10)	66.83(10)
O(8)–Sm(2)–O(10)	120.98(17)	O(20)–Sm(2)–O(10)	56.76(9)
O(14)–Sm(2)–O(10)	136.59(17)	O(4)–Sm(2)–O(11)	72.1(4)
O(16)–Sm(2)–O(11)	128.64(17)	O(8)–Sm(2)–O(11)	78.56(12)
O(20)–Sm(2)–O(11)	62.24(9)	O(14)–Sm(2)–O(11)	143.25(17)
O(10)–Sm(2)–O(11)	78.84(11)	O(4)–Sm(2)–O(5)	105.5(5)
O(16)–Sm(2)–O(5)	74.5(4)	O(8)–Sm(2)–O(5)	144.0(4)
O(20)–Sm(2)–O(5)	74.7(4)	O(14)–Sm(2)–O(5)	71.4(3)
O(10)–Sm(2)–O(5)	80.4(3)	O(11)–Sm(2)–O(5)	136.8(4)
O(4)–Sm(2)–O(7)	115.6(5)	O(16)–Sm(2)–O(7)	66.1(3)
O(8)–Sm(2)–O(7)	48.2(3)	O(20)–Sm(2)–O(7)	113.2(3)
O(14)–Sm(2)–O(7)	108.1(3)	O(10)–Sm(2)–O(7)	72.8(3)
O(11)–Sm(2)–O(7)	67.9(3)	O(5)–Sm(2)–O(7)	138.5(5)

For 1: #1: $x, 2 - y, 0.5 + z$; #2: $1 - x, 1 - y, 1 - z$; #3: $2 - x, 1 - y, 1 - z$; #4: $1 + x, 2 - y, 0.5 + z$; #5: $-1 + x, 2 - y, -0.5 = z$; For 2: #1: $1 - x, -y, 1 - z$; #2: $x, 1 - y, 0.5 + z$; #3: $1 - x, 1 + y, 1.5 - z$.

Table 3. Hydrogen-bonding Geometry (Å and °) for **1-2**
表 3. 配合物 **1** 和 **2** 的氢键参数(Å 和 °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
[Fe(a4-pytz) ₂ ·2H ₂ O]·2H ₂ O (1)				
O(3)—H(3B)···O(4)	0.84	2.13	2.697(4)	124
O(3)—H(3C)···O(1)#1	0.88	2.02	2.829(5)	152
O(4)—H(4B)···N(1)	0.85	2.21	2.824(5)	130
O(4)—H(4C)···O(1)#2	0.85	1.97	2.791(4)	161
C(4)—H(4A)···O(1)#3	0.93	2.39	3.277(6)	159

续表

C(5)—H(5A)···N(3)#4	0.93	2.44	3.321(5)	157
C(6)—H(6A)···O(4)#5	0.93	2.56	3.303(6)	137
C(7)—H(7A)···N(2)#6	0.97	2.28	3.506(6)	161
C(7)—H(7B)···N(3)#4	0.97	2.57	3.479(5)	156
C(7)—H(7A)···N(4)#4	0.97	2.53	3.472(5)	163
[Sm ₄ (a4-pyztz) ₈ (H ₂ O) ₁₈]Cl ₃ ·10H ₂ O (2)				
O(9)—H(9A)···N(12)#1	0.85	2.14	2.8570	142
O(9)—H(9B)···Cl(2)#2	0.85	2.75	3.3354	127
O(10)—H(10C)···N(1)#3	0.85	1.92	2.6980	151
O(11)—H(11B)···N(2)#3	0.85	2.24	2.7797	122
O(12)—H(12B)···O(17)#4	0.85	2.43	3.1245	140
O(12)—H(12B)···O(20)#4	0.85	2.37	3.0370	136
O(13)—H(13A)···N(11)#5	0.85	2.12	2.9207	156
O(13)—H(13B)···Cl(2)#6	0.85	2.26	3.0611	157
O(14)—H(14B)···Cl(1)	0.85	2.27	3.0593	155
O(14)—H(14C)···N(19)#7	0.85	2.05	3.8547	159
O(15)—H(15B)···O(19)	0.85	1.94	2.7776	170
O(15)—H(15C)···N(4)#8	0.85	1.95	2.7916	169
O(17)—H(17A)···O(20)	0.85	2.29	3.0174	144
O(18)—H(18C)···N(9)#3	0.85	2.12	2.9620	170
O(18)—H(18D)···O(16)#7	0.85	1.91	2.7590	173
O(19)—H(19B)···N(14)#4	0.85	2.10	2.8470	147
O(20)—H(20B)···N(2)#3	0.85	2.4256	3.3779	163
O(20)—H(20C)···O(12)#9	0.85	2.42	3.0370	130
O(21)—H(21A)···O(19)	0.85	2.13	2.6506	120
O(22)—H(22B)···O(7)	0.85	1.92	2.7668	179
O(22)—H(22C)···N(8)#3	0.85	2.05	2.8498	156
C(2)—H(2A)···Cl(12)#2	0.97	2.79	3.4951(18)	130
C(2)—H(2B)···N(3)#8	0.97	2.46	3.38(2)	157
C(10)—H(10A)···Cl(1)	0.97	2.63	3.498(17)	149
C(10)—H(10B)···N(7)#8	0.97	2.35	3.27	158

Symmetry codes. For **1**: #1: 1 - x, -1/2 + y, 1 - z; #2: 1 - x, 1/2 + y, 1 - z; #3: x, 1 + y, z; #4: 1 - x, 1/2 + y, -z; #5: x, y, -1 + z; #6: x, 1 + y, 1 + z; #7: x, 1 + y, z; #8: 1 + x, y, z; For **2**: #1: 1/2 + x, 3/2 - y, 1/2 + z; #2: -1 + x, y, z.

于结晶水分子和配位水分子的氧原子之间[O(18)—H(18D)···O(16); O(20)—H(20C)···O(12)], 一种存在于结晶水分子和羧基氧原子之间[O(22)—H(22B)···O(7)], 两种存在于羧基的 C-H 组和氯原子之间[C(2)—H(2A)···Cl(12); C(10)—H(10A)···Cl(1)], 剩下的两种存在于羧基的 C-H 组和四唑环的氮原子之间[C(2)—H(2B)···N(3); C(10)—H(10B)···N(7)], 形成了三维的超分子结构。

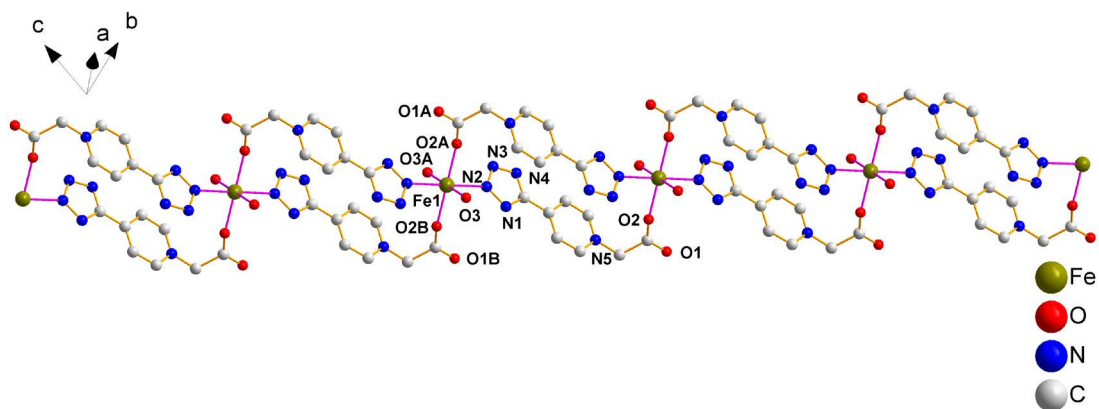


Figure 1. The coordination environment of Fe(II) in compound 1. Hydrogen atoms are omitted for clarity
图 1. 配合物 1 中 Fe(II)的配位环境图，为清楚氢原子被省略

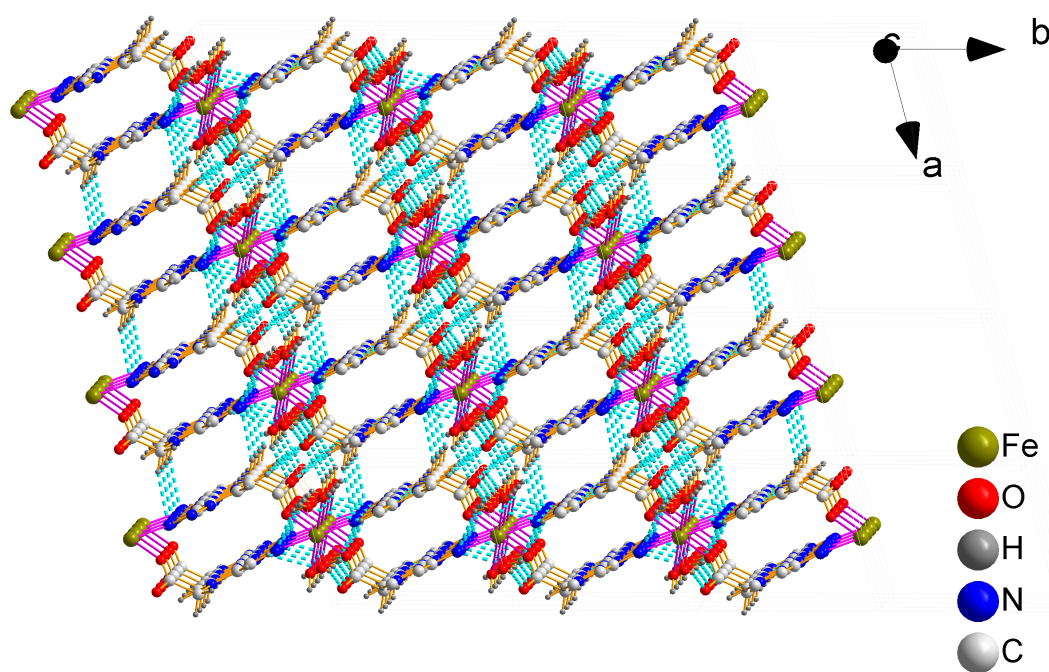


Figure 2. The 3D network of compound 1 formed by hydrogen bonding interactions
图 2. 配合物 1 通过氢键形成的三维结构图

3.3. 配合物 1 和 2 的荧光性质

基于 MOFs 在光化学领域的潜在应用,本研究对配合物 1 和 2 的荧光性质进行了研究。如图 4 所示,在固体状态下,配合物 1 未发现可探测的荧光,这可能是因为 1 中含有 Fe(II),其 d-d 轨道跃迁能量低,抑制了荧光产生。配合物 2 在被 370 nm 的波激发后在 367 nm 处有最大荧光发射,此发射应可归结为配体本身的荧光发射,因为在用 370 nm 的波激发后在 371 nm 处有最大发射。此荧光发射是由配体中 π 成键轨道和 π^* 反键轨道之间的能量差决定的,且与 π 轨道的结合程度有关[14] [15]。

4. 结论

本研究首次报道了 5-[N-乙酸根(4-吡啶基)]四唑钾盐配体与 Fe(II)和 Sm(III)形成的配合物 $[\text{Fe}(\text{a4-pyztz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)和 $[\text{Sm}_4(\text{a4-pyztz})_8(\text{H}_2\text{O})_{18}]\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2)。虽然 1 和 2 的都是一维结构,但是因中心离

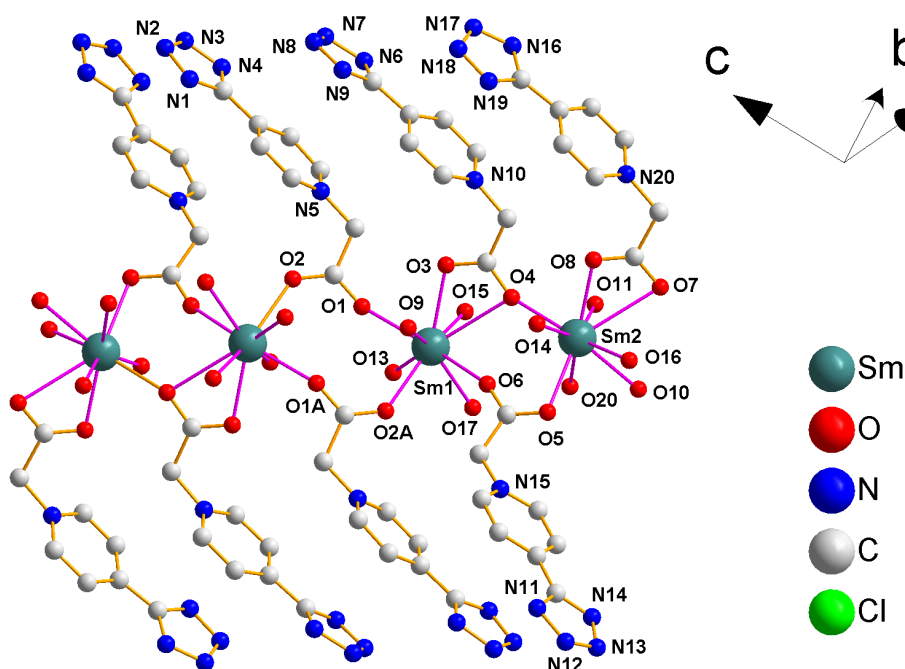


Figure 3. The coordination environment of Sm(III) in compound 2. Hydrogen atoms are omitted for clarity

图 3. 配合物 2 中 Sm(III)的配位环境图, 为清楚氢原子被省略

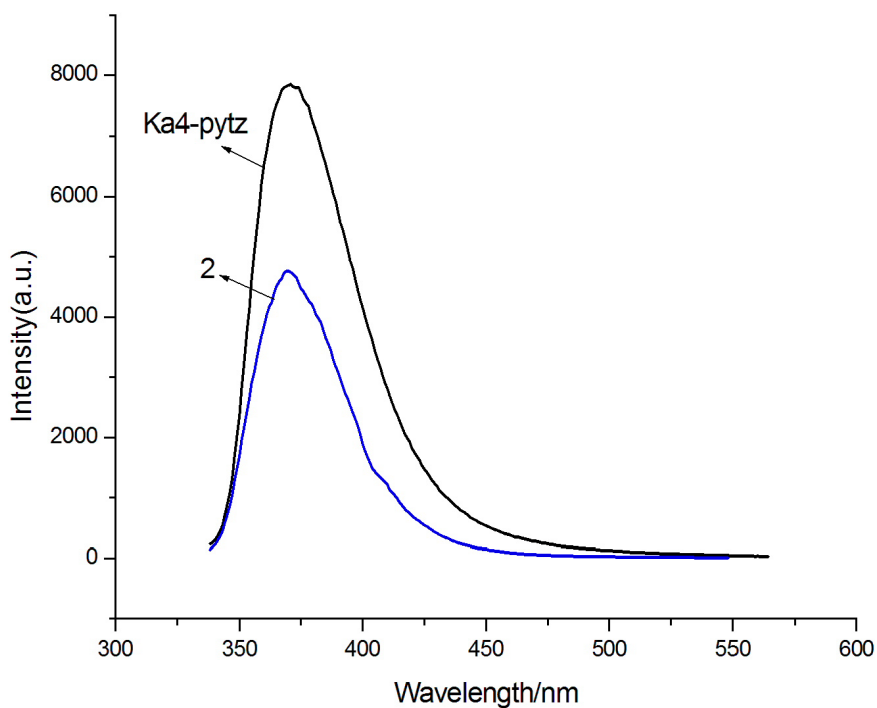


Figure 4. The emission spectrums of compound 2 and Ka4-pyztz at room temperature in the solid state ($\lambda_{ex} = 370$ nm for both compound 2 and Ka4-pyztz)

图 4. 配合物 2 和配体 Ka4-pyztz 室温下的荧光图(配体和配合物的激发波长都为 $\lambda_{ex} = 370$ nm)

子不同而产生了配位模式的改变。配合物 1 在室温下的固体荧光性质显示了因 d-d 轨道跃迁能量降低而

未探测到的荧光，而 2 则展示了配体的荧光。本研究结果显示 5-[N-乙酸根(4-吡啶基)]四唑钾盐作为多功能有机配体在 MOFs 化合物构筑中有着相当的潜力。

致 谢

感谢来自江苏省大学生创新实践项目(201310333010Z)的资助。

参考文献 (References)

- [1] Kou, H.Z., Gao, S., Zhang, J., et al. (2001) Unexpected assembly of a unique cyano-bridged three-dimensional Cu_3Cr_2 ferromagnet. *Journal of the American Chemical Society*, **123**, 11809-11810.
- [2] Zhang, W., Ye, H.Y. and Xiong, R.G. (2009) Metal-organic coordination compounds for potential ferroelectrics. *Coordination Chemistry Reviews*, **253**, 2980-2997.
- [3] Ye, Q., Song, Y.M., Wang, G.X., et al. (2006) Ferroelectric metal-organic framework with a high dielectric constant. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 6554-6555.
- [4] Li, Q.Y., Chen, D.Y., He, M.H., et al. (2012) Nd(III) and Dy(III) coordination compounds based on 1H-tetrazolate-5-acetic acid ligands: Synthesis, crystal structures and catalytic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, **190**, 196-201.
- [5] Yang, G.W., Chen, D.Y., Zhai, C., et al. (2011) Synthesis, crystal structure and catalytic property of praseodymium(III) coordination polymer containing tetrazole-5-acetato(tza) anion ligands. *Inorganic Chemistry Communications*, **14**, 913-915.
- [6] Zhu, P. and Li, H.-M. (2011) Synthesis, structure and properties of one novel 2D Mn-heterocyclic carboxylic acid complex $[\text{Mn}(\text{TPA})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n$. *Journal of Molecular Structure*, **992**, 106-110.
- [7] Wu, M.F., Zheng, F.K., Xu, G., et al. (2010) Hydrothermal syntheses, structures and luminescent properties of group IIB metal coordination polymers based on bifunctional 1H-tetrazolate-5-acetic acid ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, **13**, 250.
- [8] Yang, G.W., Li, Q.Y., Zhou, Y., et al. (2008) Two copper(II) coordination polymers containing atza ligand [atza = 5-aminotetrazole-1-acetato]. *Inorganic Chemistry Communications*, **11**, 1239.
- [9] Li, Q.Y., Yang, G.W., Yuan, R.X., et al. (2008) Bis(5-aminotetrazole-1-acetato- κO)tetraaquacobalt(II) and catena-poly [[cadmium(II)]-bis(μ -5-aminotetrazole-1-acetato- $\kappa^3 N^4:O,O'$)]. *Acta Crystallographica Section C (Crystal Structure Communications)*, **64**, m26.
- [10] Li, Q.Y., Zhou, F., Zhai, C., et al. (2011) Synthesis, structures and luminescent properties of Ca(II), Sr(II) and Pb(II) coordination compounds based on new flexible ligand 5-(2-pyrazinyl)tetrazole-2-acetic acid. *Inorganic Chemistry Communications*, **141**, 843.
- [11] Yang, J., Shen, L., Yang, G.W., et al. (2012) A set of new transition metal-based coordination complexes dependent upon Hpztza ligand (Hpztza=2-(5-(pyrazin-2-yl)-2H-tetrazol-2-yl) acetic acid). *Journal of Solid State Chemistry*, **186**, 124.
- [12] Zhang, Z.J., Xiang, S.C., Zheng, Q., et al. (2010) A rare uninodal 9-connected metal-organic framework with permanent porosity. *Crystal Growth & Design*, **10**, 2372.
- [13] Wu, M.F., Zheng, F.K., Xu, G., et al. (2010) Hydrothermal syntheses, structures and luminescent properties of group IIB metal coordination polymers based on bifunctional 1H-tetrazolate-5-acetic acid ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, **13**, 250.
- [14] Li, X., Wu, B.L., Niu, C.Y., et al. (2009) Syntheses of metal-2-(pyridin-4-yl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylate networks with topological diversity: Gas adsorption, thermal stability and fluorescent emission properties. *Crystal Growth & Design*, **9**, 3423.
- [15] Perkovic, M.W. (2000) Allosteric manipulation of photoexcited state relaxation in $(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}$ (binicotinic acid). *Inorganic Chemistry*, **39**, 4962.