

具有(6,3)拓扑构造的镝配合物的水热合成、晶体结构和荧光光谱

王春燕 吴小说 李 夏*
(首都师范大学化学系, 北京 100037)

摘要: 用水热合成的方法得到了配合物 $[\text{Dy}(\text{1,2-pda})_{3/2}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,2-pda=1,2-邻苯二乙酸根), 用 X-射线衍射单晶结构分析确定了该配合物的晶体结构。该晶体属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群。配合物中每个 Dy^{3+} 离子被 6 个 1,2-邻苯二乙酸根环绕, 相邻的 6 个 Dy^{3+} 离子被 6 对 1,2-邻苯二乙酸根连接, 形成具有六角形的 $[\text{Dy}(\text{1,2-pda})_6]_2$ 团簇, 这些团簇进一步被 1,2-邻苯二乙酸根桥联而得到具有 (6,3) 拓扑构造的 3D 网络结构。所有的 1,2-邻苯二乙酸根配体用桥联/螯合-桥联五齿和螯合-桥联/螯合-桥联六齿两种配位模式与 Dy^{3+} 离子配位。每个 Dy^{3+} 还键合 1 个水分子。九配位的 Dy^{3+} 离子的配位环境可描述为扭曲的单帽四方反棱柱。在配合物的荧光光谱的 481 和 574 nm 处出现了 2 条谱线, 分别对应于 Dy^{3+} 离子的 $^4F_{5/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 和 $^4F_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 的跃迁。

关键词: 镝配合物; 晶体结构; 荧光光谱

中图分类号: O614.342

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0781-04

Hydrosynthesis, Crystal Structure and Fluorescence Property of Dysprosium Complex with (6, 3) Topologic Structure

WANG Chun-Yan WU Xiao-Shuo LI Xia*

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037)

Abstract: A complex $[\text{Dy}(\text{1,2-pda})_{3/2}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,2-pda=1,2-phenyldendate) has been prepared by hydrothermal synthetical method and its structure was characterized by X-ray single-crystal diffraction. The complex belongs to monoclinic system with space group $C2/c$, $a=2.627\ 18(9)$ nm, $b=1.600\ 42(6)$ nm, $c=0.764\ 41(3)$ nm, $\beta=93.389(2)^\circ$. The Dy^{3+} ion is surrounded by six 1,2-pda ligands. Six pairs of 1,2-pda ligands link six adjacent Dy^{3+} ions to form hexagon $[\text{Dy}(\text{1,2-pda})_6]_2$ clusters. These hexagon clusters are further bridged together through 1,2-pda ligands to form 3D network with (6,3) topologic structure. All 1,2-pda ligands coordinate Dy^{3+} ions in two coordination modes, bridging/chelating-bridging pentadentate and chelating-bridging/chelating-bridging hexadentate modes. In addition, each Dy^{3+} ion is coordinated by one water molecule. The nine-coordinated Dy^{3+} ion is in a distorted monocapped square-antiprism coordination sphere. The luminescence spectrum of the title complex was measured at the room temperature, and the two emission bands are at 481 and 574 nm, corresponding to the characteristic emission $^4F_{5/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ and $^4F_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ transitions of Dy^{3+} ion. CCDC: 669663.

Key words: dysprosium complex; crystal structure; fluorescence spectrum

近年来,具有一维、二维和三维结构的配位聚合物的构筑引起了化学工作者的极大关注,因为它们具有多种多样的结构和在分子材料领域具有潜

在的应用前景^[1-5]。由于稀土离子具有较大的半径,高的配位数和特殊的荧光性质,其作为构筑配合物的结点而被广泛使用^[2,6-12]。稀土离子与有机多齿配

收稿日期:2007-12-10。收修改稿日期:2008-03-19。

北京市自然科学基金项目资助(No.2073022)。

*通讯联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

第一作者:王春燕,女,25岁,硕士研究生,研究方向:无机化学和稀土配合物。

体组装成的配位聚合物的报道越来越多,而合适的有机配体是形成具有新颖结构的配位聚合物的关键。多元羧酸具有多个配位点,能与稀土离子形成一维、二维或三维结构的配位聚合物,因此被广泛应用于稀土配位聚合物的合成^[6,9-12]。1,2-邻苯二甲酸作为桥联配体可以与稀土离子以多种配位模式配位^[13]。与 1,2-邻苯二甲酸相比,1,2-邻苯二乙酸在相同位置的较长羧基端(-CH₂COO- vs -COO-)更是有利于配合物形成螺旋、网状或孔状等新颖结构配位聚合物。因此,我们选择 1,2-邻苯二乙酸为第一配体、邻菲咯啉为第二配体,采用水热合成的方法得到了配合物{[Dy(1,2-pda)_{3/2}(H₂O)]·H₂O}_n。本文报道该配合物的合成、晶体结构和荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1,2-邻苯二乙酸,邻菲咯啉均为分析纯试剂。Dy(NO₃)₃·6H₂O 由纯度为 99.99% 的 Dy₂O₃ 与硝酸反应制得。

德国 Bruker Smart 1000CCD X 射线单晶衍射仪,室温 294(2) K,石墨单色化 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm)为光源。WCT-1A 型微热-差热天平(北京光学仪器厂),以 Al₂O₃ 为参比,空气气氛,升温速率 10 °C·min⁻¹,由室温至 1 000 °C 记录配合物的 DTA-TG 曲

线;日立 F-4500 型荧光分光光度仪。

1.2 制备方法

称取 1.05 mmol 1,2-邻苯二乙酸、0.7 mmol 邻菲咯啉和 0.7 mmol Dy(NO₃)₃·6H₂O,加入 15 mL 去离子水溶解,向该混合溶液中加入 2 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH 值约为 5。将该混合溶液置于 25 mL 反应釜中,密封,在 170 °C 时加热 3 d,降温至室温。过滤,得到无色针状透明晶体。产率为 42%。

1.3 单晶结构分析

选取尺寸为 0.25 mm × 0.20 mm × 0.15 mm 的单晶,在 Bruker Smart 1000 CCD X 射线单晶衍射仪上,使用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm)收集衍射强度数据。在 1.49° < θ < 28.30° 范围内共收集 16 236 个衍射,其中 3 956 个独立衍射(R_{int} =0.022 1), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射 3 583 个。对全部强度数据进行了 Lp 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出^[14],所有非氢原子坐标采用直接法和差值傅立叶合成法获得。对全部非氢原子坐标及各向异性热参数基于 F^2 进行全矩阵最小二乘法精修^[15]。最后一致性因子 $R=0.020$ 0, $wR=0.053$ 0。最大和最小的残峰值为 1 982 和 -954 e·nm⁻³。结果表明,配合物属单斜晶系, $C2/c$ 空间群,其主要晶体数据列于表 1,主要键长和键角列于表 2。

CCDC:669663。

表 1 配合物{[Dy(1,2-pda)_{3/2}(H₂O)]·H₂O}_n 的晶体数据

Table 1 Crystallographic data of complex {[Dy(1,2-pda)_{3/2}(H₂O)]·H₂O}_n

Complex	{[Dy(1,2-pda) _{3/2} (H ₂ O)]·H ₂ O} _n	<i>Z</i>	8
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₆ DyO ₈	<i>D_c</i> / (Mg·m ⁻³)	2.016
Formula weight	486.78	μ / mm ⁻¹	20.718
Crystal size / mm	0.25 × 0.20 × 0.15	<i>F</i> (000)	1 888
Temperature / K	273(2)	θ / (°)	1.49~28.30
Wavelength / nm	0.071 073	Limiting indices	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 34, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected / unique	16 236 / 3 956
Space group	$C2/c$	Reflections observed [$I > 2\sigma(I)$]	3 583
<i>a</i> / nm	2.627 18(9)	Data / restraints / parameters	3 956 / 3 / 227
<i>b</i> / nm	1.600 42(6)	Goodness-of-fit on F^2	1.058
<i>c</i> / nm	0.764 41(3)	Final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.020$ 0, $wR_2=0.053$ 0
β / (°)	93.389(2)	<i>R</i> indices (all data)	$R_1=0.023$ 3, $wR_2=0.055$ 0
<i>V</i> / nm ³	3.208 4(2)		

表 2 配合物{[Dy(1,2-pda)_{3/2}(H₂O)]·H₂O}_n 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for {[Dy(1,2-pda)_{3/2}(H₂O)]·H₂O}_n

Dy(1)-O(1)	0.228 10(18)	Dy(1)-O(2)#2	0.240 8(2)	Dy(1)-O(3)#1	0.239 71(18)
Dy(1)-O(3)#3	0.246 46(19)	Dy(1)-O(4)#3	0.249 47(19)	Dy(1)-O(5)	0.238 53(18)

续表 2

Dy(1)-O(5)#2	0.245 02(18)	Dy(1)-O(6)#2	0.249 3(2)	Dy(1)-O(7)	0.242 3(2)
O(1)-Dy(1)-O(2)#2	144.26(6)	O(1)-Dy(1)-O(5)	78.73(7)	O(1)-Dy(1)-O(3)#1	74.66(7)
O(5)-Dy(1)-O(3)#1	68.64(6)	O(5)-Dy(1)-O(2)#2	74.84(7)	O(3)#1-Dy(1)-O(2)#2	73.55(6)
O(1)-Dy(1)-O(7)	74.12(7)	O(5)-Dy(1)-O(7)	135.45(7)	O(3)#1-Dy(1)-O(7)	133.42(7)
O(2)#2-Dy(1)-O(7)	141.22(6)	O(1)-Dy(1)-O(5)#2	133.55(7)	O(5)-Dy(1)-O(5)#2	105.23(6)
O(3)#1-Dy(1)-O(5)#2	150.78(7)	O(2)#2-Dy(1)-O(5)#2	77.28(6)	O(7)-Dy(1)-O(5)#2	71.73(7)
O(1)-Dy(1)-O(3)#3	127.55(7)	O(5)-Dy(1)-O(3)#3	151.40(7)	O(3)#1-Dy(1)-O(3)#3	104.52(6)
O(2)#2-Dy(1)-O(3)#3	76.60(6)	O(7)-Dy(1)-O(3)#3	70.06(7)	O(5)#2-Dy(1)-O(3)#3	66.55(6)
O(1)-Dy(1)-O(6)#2	87.55(8)	O(5)-Dy(1)-O(6)#2	72.18(7)	O(3)#1-Dy(1)-O(6)#2	139.32(6)
O(2)#2-Dy(1)-O(6)#2	106.42(8)	O(7)-Dy(1)-O(6)#2	72.01(8)	O(5)#2-Dy(1)-O(6)#2	52.45(6)
O(3)#3-Dy(1)-O(6)#2	115.16(6)	O(1)-Dy(1)-O(4)#3	80.57(7)	O(5)-Dy(1)-O(4)#3	138.00(6)
O(3)#1-Dy(1)-O(4)#3	70.80(6)	O(2)#2-Dy(1)-O(4)#3	103.72(7)	O(7)-Dy(1)-O(4)#3	70.67(8)
O(5)#2-Dy(1)-O(4)#3	115.50(6)	O(3)#3-Dy(1)-O(4)#3	52.15(6)	O(6)#2-Dy(1)-O(4)#3	142.63(7)

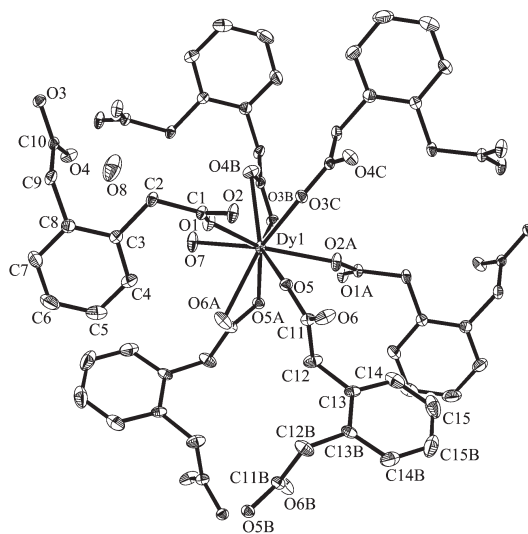
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; #2: $x, -y+1, z+1/2$; #3: $-x+1/2, -y+1/2, -z+2$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

标题配合物中 Dy^{1+} 离子的配位环境如图 1 所示。由图 1 可知, Dy^{1+} 离子与来自 6 个 1,2-邻苯二乙酸根的 8 个氧原子和 1 个水分子的 1 个氧原子配位, 形成 9 配位的配合物。另外, 配合物中还存在 1 个晶格水(O8)。 Dy^{1+} 离子的配位环境可描述为扭曲的单帽四方反棱柱。其中, 原子 O1、O3C、O3B、O7 和 O2A、O5、O5A、O6A 组成单帽四方反棱柱的上下表面, 平均偏离分别为 0.003 06 和 0.001 22 nm, 它们之间的二面角是 11.0° 。原子 O4B 位于帽的位置。 Dy1-O(羧基) 键长从 0.228 10(18) 到 0.249 47(19) nm, 平均距离为 0.242 2 nm, Dy1-O7(水) 的键长为 0.242 3(2) nm。 O-Dy1-O(羧基) 键角在 $52.15(6)^\circ \sim 151.40(7)^\circ$ 的范围内。1,2-邻苯二乙酸根和金属离子配位时均采取两种配位模式: 桥联/螯合-桥联五齿(Scheme 1a) 和螯合-桥联/螯合-桥联六齿(Scheme 1b)。1,2-邻苯二乙酸根配体的羧基 COO^- 以双齿桥联和螯合-桥联两种模式连结不同的 Dy^{3+} 离子, 形成了沿 c 轴方向的一维链; 在一维链中, 相邻 Dy^{3+} 离子之间的距离为 0.400 4 nm。相邻的一维链中不同的金属离子被配体 1,2-邻苯二乙酸根用上述两种配位模式连结, 而形成了沿 a 轴方向的另一条一维链, 链和链之间相邻 Dy^{3+} 离子之间的距离为 0.781 6 nm。沿 c 轴看, 这是一个具有 (6,3) 拓扑构造的 3D 网络结构(图 2)。其中, 每个 Dy^{3+} 离子被 6 个 1,2-邻苯二乙酸根环绕, 相邻的 6 个 Dy^{3+} 离子被 6 对 1,2-邻苯二乙酸根连结, 而形成具有六角形的 $[\text{Dy}(1,2-$

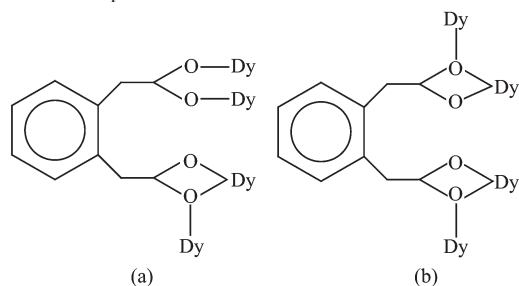
$\text{pda})_2]_6$ 团簇(图 2a), 这些团簇进一步被配体 1,2-邻苯二乙酸根桥联而形成蜂窝状结构。



Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #A: $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; #B: $x, -y+1, z+1/2$; #C: $-x+1/2, -y+1/2, -z+2$

图 1 标题配合物中 Dy^{1+} 离子的配位环境

Fig.1 Coordination environment of Dy^{1+} ion in the title complex



Scheme 1 Coordination modes of the title complex

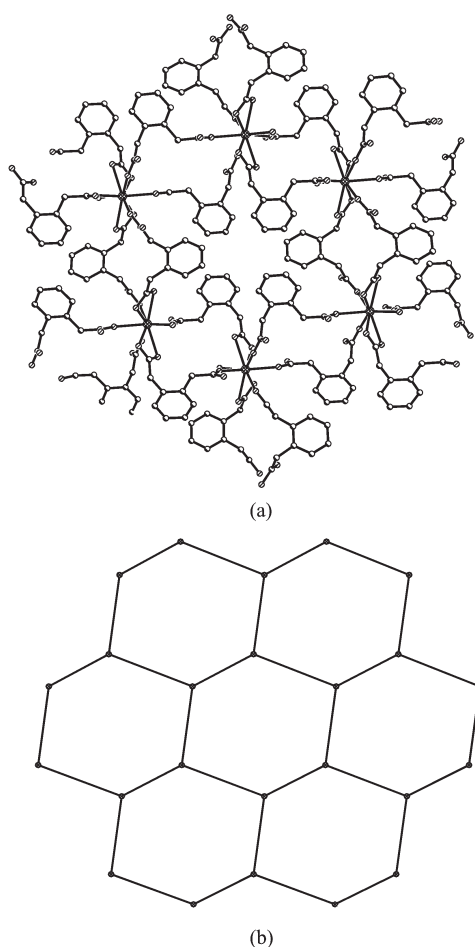


图 2 (a)具有六角形的 $[\text{Dy}(\text{1,2-pda})_6]_2$ 团簇;(b) (6,3)拓扑结构(沿 c 轴)

Fig.2 (a) Hexagon $[\text{Dy}(\text{1,2-pda})_6]_2$ clusters; (b) Structure of (6,3) topology viewed along c axis

2.2 配合物的热稳定性

在空气气氛中测定了配合物的 TG-DTA 曲线。升温至 172 $^{\circ}\text{C}$ 开始失重, TG 曲线上出现第 1 个拐点并逐渐下滑, 说明此时配合物受热分解, 质量损失为 7.23%, 相当于失去水分子 (理论质量损失 7.39%)。在 378 和 435 $^{\circ}\text{C}$ 出现了 2 个强放热峰, 对应的 TG 曲线有失重, 相应于配合物中配体的氧化分解。562 $^{\circ}\text{C}$ 以后, TG 曲线趋于平滑, 表明配合物分解完毕, 最终的分解产物为氧化物 Dy_2O_3 。配合物的总质量损失 60.9% 与理论值 61.36% 基本一致。

2.3 配合物的荧光光谱

室温下, 在荧光分光光度仪上记录了该固体配合物的激发和发射光谱。以 313 nm 为激发波长, 测得配合物的固体发射光谱(图 3)。配合物的发射光谱表现出中心 Dy^{3+} 的特征荧光, 在 481 和 574 nm 处有 2 个发射峰, 分别归属于 Dy^{3+} 离子的 $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$

和 $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 的跃迁。自由 Dy^{3+} 离子本身的荧光射强度很弱, 因此同时说明, 配体 1,2-邻苯二乙酸是很好的敏化剂, 能吸收紫外光并传递给金属离子镧, 使其发出其特有的荧光。

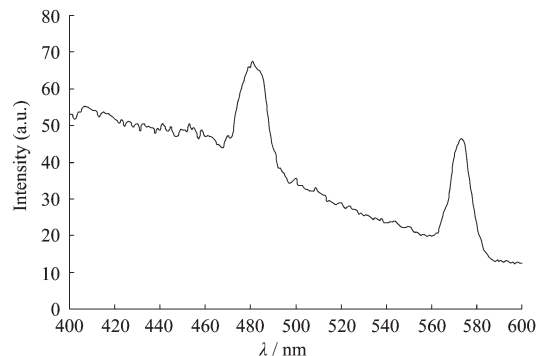


图 3 标题配合物的发射光谱

Fig.3 Emission spectrum of the title complex ($\lambda_{\text{ex}}=313 \text{ nm}$)

参考文献:

- [1] Hagraman P J, Hagraman D, Zubietta. *J. Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*:2638~2684
- [2] Li X, Zou Y Q. *J. Coord. Chem.*, **2006**, *59*:1131~1138
- [3] Li X, Shi Q, Sun D F, Bi W H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:2747~2753
- [4] Xu Y Q, Chen B Q, Gong Y Q, et al. *J. Mol. Struct.*, **2006**, *789*:220~224
- [5] LU Yan-Chun(陆艳春), AN Chang-Xue(安长学), ZHANG Zhi-Hui(张智慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, *23*(4):645~648
- [6] Fratini A, Swavey S. *Inorg. Chem. Commu.*, **2007**, *10*:636~638
- [7] LI Xia(李夏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, *23*(3):489~493
- [8] Canadillas-Delgado L, Pasa'n J, Fabelo O. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*:10585~10594
- [9] LI Yan-Qiu(李艳秋), JU Yan-Ling(鞠艳玲), ZHANG Yan-Bin(张艳斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, *23*(6):969~974
- [10] Bai Y Y, Yan B, Chen Z X. *J. Coord. Chem.*, **2005**, *58*:841~847
- [11] Qu Y L, Ke Y X, Lu S M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2005**, *734*: 7~13
- [12] Zheng X J, Zheng T T, Jin L P. *J. Mol. Struct.*, **2005**, *740*: 31~35
- [13] Yan B, Song Y S, Chen Z X. *J. Mol. Struct.*, **2004**, *694*:115~120
- [14] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, **1997**.
- [15] Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**.