

一维链状铕聚合物 $[\text{Eu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 的水热合成、晶体结构及荧光性质

张少华^{*1} 李昶红² 李 薇¹ 杨颖群¹

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

(² 湖南工学院化学化工系, 衡阳 421002)

关键词: 铕(III)配合物; 水热合成; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.33·8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)10-1701-04

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Property of 1D Chain Coordination Polymer $[\text{Eu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

ZHANG Shao-Hua^{*1} LI Chang-Hong² LI Wei¹ YANG Ying-Qun¹

(¹Department of Chemistry and materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

(²Department of Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421002)

Abstract: The coordination polymer $[\text{Eu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ with *o*-acetamidobenzoic acid and 1,10-phenanthroline has been synthesized by means of hydrothermal way and characterized. It crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$, with $a=1.074\ 19(10)$ nm, $b=1.063\ 39(9)$ nm, $c=2.496\ 7(2)$ nm, $\beta=100.2610(10)^\circ$. The crystal structure shows that four bi-dentate bridging *o*-acetamidobenzoic acid groups and two europium(III) ions form a binuclear cage structure in $[\text{Eu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, where the distance between Eu(1) and Eu(1A) is 0.428 9 nm. Two neighboring cage structures are linked together by two *o*-acetamidobenzoic acid and the complex molecule forms an one-dimensional chain structure. In the complex, the europium(III) ion is coordinated with eight oxygen atoms from seven *o*-acetamidobenzoic acid molecules and one water molecule, forming a distorted square antiprism coordination geometry. The luminescence property of the complex was also studied. CCDC: 674226.

Key words: europium(III) complex; hydrothermal synthesis; crystal structure; luminescence property

稀土有机配合物在激光材料创制、结构探针、荧光免疫分析及生物传感器等领域展示出了广阔的应用前景^[1]。稀土芳香羧酸配合物是稀土有机配合物中的一种,它在催化、分离、气体储存和发光显示等方面引起了广泛关注^[2-4]。稀土 Eu(III)离子的 $f-f$ 跃迁呈现尖锐的线状谱带,其发光具有高发光量子效率、高色纯度和选择性好特点^[5],且具有“稀土敏化发光”

现象^[6],近年来,人们用铕(III)合成了不少芳香羧酸配合物,但铕离子倾向于高配位数,能测出结构的铕芳香羧酸配合物并不多^[7-13]。邻乙酰氨基苯甲酸分子中既含有羧基,又含有羰基,是一种多功能的芳香羧酸,作为多齿桥联配体,可用于构筑一维或多维配位聚合物。本文中,我们用邻乙酰氨基苯甲酸和邻菲罗啉为配体与稀土铕(III)离子反应,合成了一个铕芳香

收稿日期:2008-01-07。收修改稿日期:2008-06-07。

湖南省重点建设学科资助项目,湖南省教育厅基金资助(No.06C195),衡阳师范学院青年骨干基金项目(2006)。

*通讯联系人。E-mail: zsh560410@126.com

第一作者:张少华,男,52岁,教授;研究方向:功能高分子研究。

羧酸配位聚合物 $[\text{Eu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$,测定了它的晶体结构并探讨了其荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:邻乙酰氨基苯甲酸、邻菲咯啉为分析纯,氢氧化钠为化学纯,高氯酸铈(自制)。

仪器:日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪($4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$);Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪;PE-2400(II)型元素分析仪;北京产 XT4 双目显微熔点测定仪;天津港东科技发展公司 WGY-10 型荧光发光光谱仪。

1.2 配合物的合成

将 3.5 mmol 邻乙酰氨基苯甲酸、1.0 mmol 高氯酸铈和 2.0 mmol 邻菲咯啉加入到适量的乙醇水混合溶剂中,搅拌溶解后,用稀氢氧化钠溶液调节混合溶液至 $\text{pH}=5.0\sim 6.0$,并将其全部转移到 25 mL 水热釜内。于 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温反应 12 h,然后以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 速度降至室温,开釜后可得到无色固体。固体用无水乙醇重结晶,室温下培养晶体,数周后析出适合于 X 射线单晶结构分析的无色晶体。元素分析按 $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{EuN}_3\text{O}_{10}$, 计算值(%):C 46.03, H 3.72, N 5.99;

实测值(%):C 46.00, H 3.72, N 5.96。m.p. 为 $260.5\sim 262.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。IR 主要吸收峰(cm^{-1})为:3 433(w)、1 661(vs)、1 639(vs)、1 593(s)、1 508(s)、1 456(s)、1 394(vs)、1 309(m)、1 256(m)、1 157(m)、821(m)、760(vs)、650(w)、572(w)、448(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 $0.24\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}\times 0.18\text{ mm}$ 的单晶,使用 Bruker SMART APEX 1000 CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 $294(2)\text{ K}$ 下用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $1.66^\circ\leq\theta\leq 26.38^\circ$ 范围内共收集 15 785 个衍射点,其中 5 696 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.023\,5$)和 5 464 个可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$]用于结构分析和结构修正。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[14]由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序^[14],对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子 $R_1=0.038\,0$, $wR_2=0.161\,8$; $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.12P)^2+2.00P]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.004$; $S=1.174$; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=1\,130\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-2\,491\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:674226。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{EuN}_3\text{O}_{10}$	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.667
Formula weight	704.47	Z	4
Size / mm	$0.24\times 0.20\times 0.18$	$F(000)$	1 408
θ range for data collection / ($^\circ$)	1.66 to 26.38	$\mu (\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	2.3
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	15 785
Space group	$P2_1/n$	Independent reflections (R_{int})	5 696 (0.023 5)
a / nm	1.074 19(10)	Final GooF	1.174
b / nm	1.063 39(9)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.038 0, 0.161 8
c / nm	2.496 7(2)	$R_1, wR_2 (\text{all data})$	0.039 9, 0.163 7
$\beta / (^\circ)$	100.261 0(10)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	1 130, -2 491
V / nm^3	2.806 3(4)		

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物的主要键长和键角列于表 2,配合物的笼状结构见图 1,配合物的一维链结构见图 2,配合物的配位结构见图 3。

从晶体结构图 1 和图 2 可知,聚合物的每个结构单元形成了双核笼状结构,相邻的 2 个的笼状结

构通过 2 个邻乙酰氨基苯甲酸根连接起来,整个聚合物分子形成了一维链状结构。在每个双核笼状结构中 4 个邻乙酰氨基苯甲酸根的羧基氧原子以双齿桥联形式同时与 2 个 Eu(III) 离子配位,2 个邻乙酰氨基苯甲酸根的羧基氧原子以双齿螯合形式分别与 2 个铈(III)离子配位。此外,2 个邻乙酰氨基苯甲酸根的羧基氧原子和 2 个水分子也参与了配位,每一个 Eu(III) 离子处于八配位的环境中。其中 $\text{Eu (1)}\cdots$

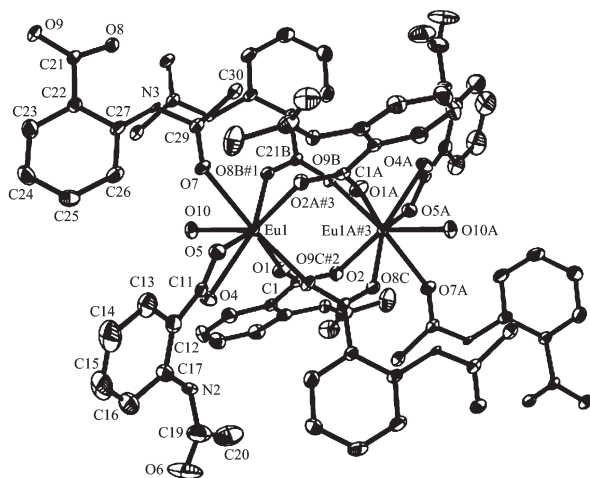
表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) of the complex

Eu(1)-O(1)	0.233 6(4)	Eu(1)-O(10)	0.24 31(4)	O(1)-C(1)	0.125 1(6)
Eu(1)-O(8B)	0.236 2(4)	Eu(1)-O(4)	0.244 4(4)	O(2)-C(1)	0.126 2(7)
Eu(1)-O(9C)	0.237 2(4)	Eu(1)-O(7)	0.244 7(3)	O(4)-C(11)	0.126 6(8)
Eu(1)-O(2A)	0.238 4(4)	Eu(1)-O(5)	0.248 9(3)	O(5)-C(11)	0.125 5(7)
O(1)-Eu(1)-O(8B)	78.20(14)	O(8B)-Eu(1)-O(4)	145.80(14)	O(8B)-Eu(1)-O(5)	146.67(14)
O(1)-Eu(1)-O(9C)	73.70(13)	O(9C)-Eu(1)-O(4)	75.32(14)	O(9C)-Eu(1)-O(5)	76.92(14)
O(8B)-Eu(1)-O(9C)	127.48(13)	O(2A)-Eu(1)-O(4)	130.25(15)	O(2A)-Eu(1)-O(5)	81.35(15)
O(1)-Eu(1)-O(2A)	123.40(14)	O(10)-Eu(1)-O(4)	73.28(14)	O(10)-Eu(1)-O(5)	104.04(14)
O(8B)-Eu(1)-O(2A)	83.05(15)	O(1)-Eu(1)-O(7)	146.82(15)	O(4)-Eu(1)-O(5)	52.57(13)
O(9C)-Eu(1)-O(2A)	77.61(14)	O(8B)-Eu(1)-O(7)	76.91(15)	O(7)-Eu(1)-O(5)	70.63(15)
O(1)-Eu(1)-O(10)	77.52(13)	O(9C)-Eu(1)-O(7)	139.42(14)	O(2A)-Eu(1)-O(10)	144.76(14)
O(8B)-Eu(1)-O(10)	73.61(13)	O(2A)-Eu(1)-O(7)	74.66(14)	O(4)-Eu(1)-O(7)	102.13(15)
O(9C)-Eu(1)-O(10)	138.23(14)	O(10)-Eu(1)-O(7)	74.57(15)	O(1)-Eu(1)-O(5)	134.62(14)
O(1)-Eu(1)-O(4)	86.62(15)	O(1)-C(1)-O(2)	121.3(5)	O(8)-C(21)-O(9)	124.7(5)

Eu(1A)距离为 0.4289 nm。8 个配位氧原子围绕中心 Eu(III) 离子形成了扭曲的四方反棱柱构型, 其中 O(4)、O(10)、O(7) 和 O(5) 处于顶平面位置, O(1)、

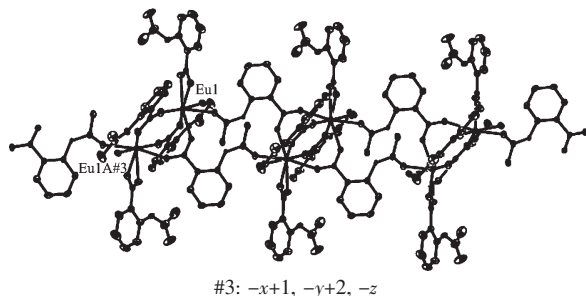
O(9C)、O(2A)和 O(8B)处于底平面位置。顶平面和底平面的夹角为 5.8° 。顶平面位置的原子 O(4)、O(10)、O(7) 和 O(5) 到中心 Eu(III) 离子的距离分别为 0.244 4(4)、0.243 1(4)、0.244 7(3)、0.248 9(3) nm。底平面位置的配位原子 O(1)、O(9C)、O(8B)和 O(2A)到中心 Eu(III) 离子的距离分别为 0.233 6(4)、0.237 2(4)、0.236 2(4)、0.238 4(4) nm。在聚合物中氧原子的配位能力不一样: 配体羧基的桥联氧原子 [O(8B)、O(2A)、O(9C)、O(1)] 和双齿螯合氧原子 [O(4)、O(5)] 到中心 Eu(III) 离子的平均距离分别为 0.236 35、0.246 65 nm, 配体的羧基氧原子 O(7) 及水中的氧原子 O(10) 与中心 Eu(III) 离子的距离分别为 0.244 7(3)、0.243 1(4) nm, 双齿螯合氧原子的配位能力较弱, 这是由于配位后形成的四



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

图 1 标题配合物的分子结构

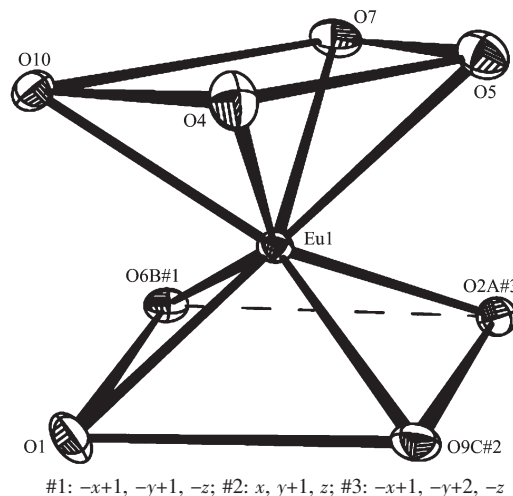
Fig.1 Molecular structure of the title complex



#3: $-x+1, -y+2, -z$

图 2 标题配合物的一维链状结构

Fig.2 One dimensional chain structure of the title complex



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

图 3 标题配合物的配位多面体图

Fig.3 Coordination polyhedron of the complex

元环张力较大的缘故。

聚合物中存在氢键作用: O(10)–H(10D)⋯O(6) 0.269 4(7) nm, 165(7)°; N(3)–H(3)⋯O(3) 0.308 9(7) nm, 132(6)°, N(3)–H(3)⋯O(8) 0.274 7(6) nm, 120(6)°, N(1)–H(1)⋯O(2) 0.259 9(6) nm, 143(7)°, N(2)–H(2)⋯O(4) 0.262 7(6) nm, 146(7)°。氢键作用有利于配合物的稳定。

2.2 配合物的红外和紫外光谱

IR 光谱表明: 在 3 433 cm^{-1} 附近有吸收峰, 它是 H_2O 中 OH 的特征吸收峰; 在 1 661 cm^{-1} 处出现了归属于配体邻乙酰氨基苯甲酸的羰基的吸收峰, 与自由配体的羰基的吸收峰 1 695 cm^{-1} 相比, 发生了明显移动, 说明在配合物中配体的羰基参与了配位; 1 639 和 1 456 cm^{-1} 处出现了配体邻乙酰氨基苯甲酸羧基的反对称和对称伸缩振动吸收峰, $\Delta\nu[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$ 为 183 cm^{-1} 大于 100 cm^{-1} , 而小于 200 cm^{-1} , 说明配合物中一些配体邻乙酰氨基苯甲酸中的羧基以双齿桥联形式与铕(III)离子配位^[15]。以上分析与晶体测试结果是一致的。

在 200~400 nm 范围内, 于乙醇溶液中分别测定了配体和配合物的紫外吸收光谱。UV 光谱表明: 配体邻乙酰氨基苯甲酸羧基在 225、250 和 295 nm 处有强吸收峰; 配合物的强吸收峰位于 224、252 和 295 nm。配合物和配体的吸收峰位置相近, 所以配合物的吸收峰应归属为配体 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁吸收。

2.3 配合物的荧光性能分析

将标题配合物用乙醇溶解, 其浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在室温下, 激发波长为 295 nm 时测试了该溶液的荧光性质, 其荧光图见图 4。配合物的发射光谱表现为 Eu(III) 的特征发射, 位于 617 nm 的荧光主峰, 为 Eu(III) 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的电偶极跃迁, 它的发射强度随 Eu(III) 配位环境不同而发生明显的变化, 称为超灵敏跃迁; 位于 592 nm 处的峰, 为 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的磁偶极跃迁, 它对 Eu(III) 离子的配位环境不

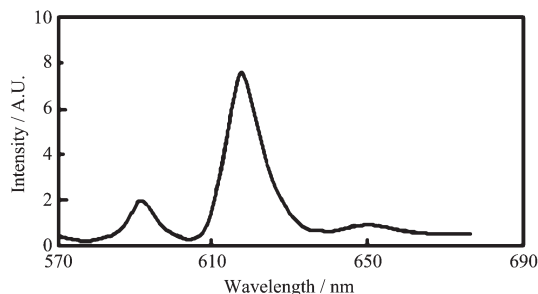


图4 标题配合物的荧光曲线

Fig.4 Luminescence property curve of the title complex

敏感; 651 nm 处的发射峰, 为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 的电子跃迁。此外, 该配合物荧光激发波长 λ_{ex} 与紫外光谱的吸收波长 ($\lambda_{\text{max}}=295 \text{ nm}$) 一致, 说明稀土离子 Eu(III) 发出的特征荧光主要是配体吸收能量通过分子内共振耦合交换作用传递给中心 Eu(III) 来实现的光致发光过程^[16]。

参考文献:

- [1] YANG Yi-Xin(杨一心), WANG Yan(王艳), ZHAO Tian-Cheng(赵天成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, *21*(4):578-582
- [2] XIAN Chun-Ying(咸春颖), ZHU Long-Guan(朱龙观), YU Qing-Sen(俞庆森). *Chinese J. Chemical Journal of Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1999**, *20*(10):1504-1508
- [3] LIU Chong-Bo(刘崇波), XIANG Li(向丽), LI Xin-Xin(李新新), et al. *Chinese J. Chemical Journal of Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**, *27*(12):2256-2259
- [4] WANG Zhi-Qiang(王志强), DU Chen-Xia(杜晨霞), ZHU Wei-Guo(朱卫国), et al. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2004**, *62*(16):1539-1543
- [5] WU Wang-Ting(武望婷), HE Shui-Yang(何水样), HU Huai-Ming(胡怀明), et al. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2005**, *63*(22):2032-2036
- [6] HUANG Xiao-Wei(黄小卫), LI Hong-Wei(李红卫), ZHUANG Wei-Dong(庄卫东), et al. *Chinese J. Chemical Journal of Rare Metals (Xiyou Jinshu)*, **2004**, *28*(4):711-715
- [7] De Bettencourt-Dias A. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*:2734-2738
- [8] Soares-Santos P C R, Nogueira H I S, Paz F A A, et al. *J. Alloys and Compounds*, **2004**, *374*:344-347
- [9] Wang Y B, Zhuang W J, Jin L P, et al. *J. Mol. Struct.*, **2005**, *737*:165-169
- [10] Wang Y B, Zhuang W J, Jin L P, et al. *J. Mol. Struct.*, **2004**, *705*:21-24
- [11] Yin M C, Yuan L J, Ai C C, et al. *Polyhedron*, **2004**, *23*:529-533
- [12] Yin Mi C, Sun J T. *J. Alloys and Compounds*, **2004**, *381*:50-54
- [13] Starynowicz P. *J. Alloys and Compounds*, **2000**, *305*:117-124
- [14] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [15] Nakamota K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd edn. (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 第三版). Beijing: Chemical Industry Press. **1986**.
- [16] CHENG Yi-Xiang(成义祥), WANG Yun-Chu(王昀初), TAO Zhong-Dong(陶中东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2000**, *16*(3):523-526