

研究简报

对三氟甲基苯甲酸和 2,2'-联吡啶双核铽配合物的 合成、晶体结构及发光性质

刘胜利* 黄 莉 禹良才 夏 勇

(理论化学与分子模拟教育部重点实验室, 分子构效关系湖南省普通高校重点实验室,
湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411201)

关键词: 铽配合物; 4-三氟甲基苯甲酸; 晶体结构; 发光

中图分类号: O614.341

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)06-1102-04

Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Properties of Terbium Complex with 4-(Trifluoromethyl)benzoic Acid and 2,2'-Bipyridine

LIU Sheng-Li* HUANG Li YU Liang-Cai XIA Yong

(Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation of Ministry of Education, Hunan Province

College Key Laboratory of QSAR/QSPR, School of Chemistry and Chemical Engineering,

Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201)

Abstract: A new dinuclear complex $[\text{Tb}_2(\text{BA})_6(2,2'\text{-bipy})_2]$ (BA=4-(trifluoromethyl)benzoic acid, 2,2'-bipy=2,2'-bipyridine) has been synthesized. The complex was characterized by X-ray single-crystal structure analysis. The complex is a dimer with an inversion center. In the complex, two Tb^{3+} ions are linked by four carboxylate groups of BA ligands in bridging-bidentate coordination mode. Each Tb^{3+} ion is eight-coordinated with two nitrogen atoms from one 2,2'-bipy molecule, four oxygen atoms from four bridging-bidentate BA ligands and two oxygen atoms from one chelating-bidentate BA ligand. Intermolecular hydrogen bonds are formed in the crystal. The complex exhibits strong green fluorescence under ultraviolet light and the fluorescence spectrum consists of four lines peaking at 489, 545, 584 and 620 nm, which are corresponding to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=6\sim3$) transitions of Tb^{3+} ion, respectively. CCDC: 727763.

Key words: terbium complex; 4-(trifluoromethyl)benzoic acid; crystal structure; luminescence

羧酸可以采取整合双齿, 桥式双齿, μ_3 -桥式和单齿等多种形式与稀土离子配位, 相应的配合物往往具有层状、无限链状和网层状聚合等特殊结构。羧酸稀土配合物在发光材料、催化和磁性材料等方面均有应用因而受到广泛关注^[1-5]。其中芳香羧酸与稀土离子的配合物由于具有优异的发光性能和热稳定性一直是人们研究的热点^[6-10]。文献^[6-9]对稀土-

取代苯甲酸-2,2'-联吡啶三元配合物进行了研究, 考察了取代基处于不同位置时对配合物结构和发光性能的影响。由于对三氟甲基具有比较大的位阻效应, 相应配合物比较难合成, 相关的文献报道比较少。本文报道一种新的双核配合物 4-三氟甲基苯甲酸和 2,2'-联吡啶双核铽配合物的合成、晶体结构和荧光性质。

收稿日期: 2008-12-22。收修改稿日期: 2009-04-03。

湖南省自然科学基金资助项目(No.07JJ6028)。

*通讯联系人。E-mail: slliu1050@126.com

第一作者: 刘胜利, 男, 51 岁, 教授; 研究方向: 发光材料。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

4-三氟甲基苯甲酸,2,2'-联吡啶均为分析纯试剂。 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 由纯度为 99.99% 的 Tb_4O_7 与盐酸反应制得。

晶体结构使用 Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪测定。荧光光谱由日立 F-4500 型荧光分光光度计测定。

1.2 配合物的合成和单晶培养

取 1.2 mmol 4-三氟甲基苯甲酸和 0.4 mmol 2,2'-联吡啶溶于 25 mL 乙醇中,用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节该混合溶液的 pH 值约为 5。然后将 0.4 mmol $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液慢慢加入,搅拌约 2 h 后过滤,滤液室温放置。2 周后得到配合物的单晶体。

1.3 晶体结构的测定

选取一颗大小为 $0.18 \text{ mm} \times 0.16 \text{ mm} \times 0.11 \text{ mm}$ 的配合物晶体,在 Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪上,采用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\,073 \text{ nm}$) 辐射作为光源,在 293(2) K 温度下,在 $3.2^\circ \leq \theta \leq 25.5^\circ$ 范围内共收集到 28 567 个衍射,其中独立的衍射 6 462 个 ($R_{\text{int}}=0.066$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测 4 660 个。晶体结构由直接法解出,部分非氢原子坐标采用 Fourier 合成得到。氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性的温度因子对结构进行全矩阵最小二乘法修正。全部结构分析计算工作采用 SHELX-97^[14] 程序完成。配合物的晶体学数据列于表 1,主要键长和键角列于表 2,主要氢键参数见表 3。

CCDC:727763。

表 1 配合物的主要晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{68}\text{H}_{40}\text{F}_{18}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Tb}_2$	$D / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.686
Formula weight	1 764.90	Z	4
Size / mm	$0.18 \times 0.16 \times 0.11$	$F(000)$	3 456
θ range for data collection / ($^\circ$)	$3.20 \sim 25.50$	$\mu (\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	2.13
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	28 567
Space group	$C2/c$	Independent reflection (R_{int})	6 462 (0.066)
a / nm	1.628 75(6)	Final GooF	1.044
b / nm	2.498 67(9)	$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.078 2, 0.144 3
c / nm	1.884 42(6)	R_1, wR_2 (all data)	0.051 6, 0.130 7
$\beta / (^\circ)$	114.949 0(10)	Largest difference. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	727, -1 003
V / nm^3	6.953 4(4)		

表 2 配合物的主要键长和键角

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

O1-Tb	0.226 2(4)	O2(A)-Tb	0.237 4(4)	O6-Tb	0.241 0(4)
O4(A)-Tb	0.228 7(5)	O3-Tb	0.238 0(4)	O5-Tb	0.247 0(4)
N1-Tb	0.254 4(5)	N2-Tb	0.258 6(5)		
O1-Tb-O4(A)	109.17(15)	O4(A)-Tb-O3	78.27(16)	O2(A)-Tb-O6	79.50(15)
O1-Tb-O2(A)	84.78(16)	O2(A)-Tb-O3	138.23(15)	O3-Tb-O6	131.08(15)
O4-Tb(A)-O2	73.44(17)	O1-Tb-O6	150.43(15)	O1-Tb-O5	150.97(16)
O1-Tb-O3	76.17(17)	O4(A)-Tb-O6	90.19(16)	O4(A)-Tb-O5	76.69(16)
O2(A)-Tb-O5	123.47(15)	O1-Tb-N1	88.66(16)	O3-Tb-N1	77.54(15)
O3-Tb-O5	77.41(16)	O4(A)-Tb-N1	145.29(17)	O6-Tb-N1	87.28(17)
O6-Tb-O5	53.67(15)	O2(A)-Tb-N1	139.48(14)	O5-Tb-N1	74.03(16)
O1-Tb-N2	73.12(15)	O3-Tb-N2	130.16(15)	N1-Tb-N2	63.59(15)
O4(A)-Tb-N2	149.20(17)	O6-Tb-N2	78.87(15)	O2(A)-Tb-N2	76.27(15)
O5-Tb-N2	116.86(15)				

Symmetry codes: A: $x, y, 1/2-z$.

表 3 配合物的氢键

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H...A	D-H / nm	H...A / nm	D...A / nm	∠DHA / (°)
C(1)-H(1)···O(3)	0.093	0.246	0.307 72	124
C(2)-H(2)···O(5) ⁱ	0.093	0.245	0.327 13	147
C(10)-H(10)···O(2) ⁱⁱ	0.093	0.238	0.302 41	126
C(14)-H(14)···F(2)	0.093	0.241	0.272 52	100
C(32)-H(32)···F(8)	0.093	0.233	0.268 60	103

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ x, y, z ; ⁱⁱ $x, y, 1/2-z$.

2 结果与讨论

2.1 配合物结构

配合物的分子结构如图 1 所示。4 个 4-三氟甲基苯甲酸根以双齿桥联方式联结 2 个 Tb³⁺ 离子, 形成具有对称中心的双核分子, 2 个 Tb³⁺ 离子之间的距离为 0.428 2 nm。Tb³⁺ 离子的配位数为 8, 其中 6 个氧原子来自 5 个 4-三氟甲基苯甲酸根, 2 个氮原子来自 1 个 2,2'-联吡啶分子。4-三氟甲基苯甲酸根以螯合双齿和桥联双齿两种方式与 Tb³⁺ 离子配位。桥联和螯合羧基氧原子到金属离子间的平均距离分别为 0.232 6 和 0.244 0 nm。螯合羧基氧原子到金属离子的平均距离大于桥联双齿配位的羧基氧原子到金属离子的平均距离, 这与文献一致。在配合物中, Tb³⁺ 离子的配位环境可描述为扭曲的四方反棱柱(图 2)。原子 O2A、O4A、O1、O3 和 N1、O5、O6、N2 分别构成四方反棱柱的上底和下底, 原子偏离上下平面平均距离分别为 0.015 52 和 0.010 78 nm, 上下两底的二面角为 3.53°。Tb-O 的键长范围为 0.226 2~0.247 0 nm, 平均键长为 0.236 4 nm。其中 O1 与 Tb³⁺ 离子之间的距离(0.226 2 nm)最短。Tb-N 的键长为 0.254 4 和 0.258 6 nm, 平均键长为

0.256 5 nm。另外, 在配合物中存在分子间氢键: C(1)-H(1)···O(3) 的键长为 0.307 72 nm, 键角为 124°; C(10)-H(10)···O(2) 的键长为 0.302 41 nm, 键角为 126°; C(2)-H(2)···O(5) 的键长为 0.327 15 nm, 键角为 147°; C(14)-H(14)···F(2) 的键长为 0.272 52 nm, 键角为 100°; C(32)-H(32)···F(8) 的键长为 0.268 60 nm, 键角为 103°。氢键作用有利于配合物的稳定。

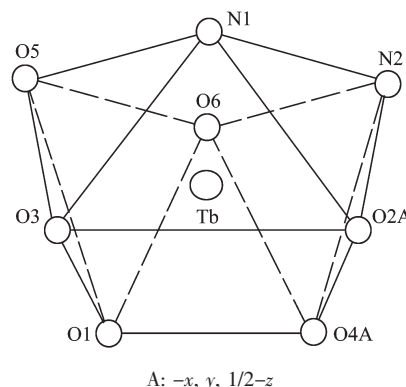


图 2 配合物多面体图

Fig.2 Coordination polyhedron of the title complex

2.2 荧光光谱

配合物在紫外灯下发出强的绿光。室温下, 配合物的激发和发射光谱分别如图 3 和图 4 所示。

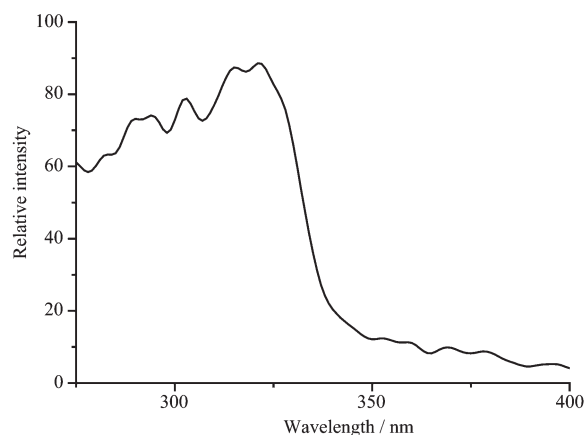
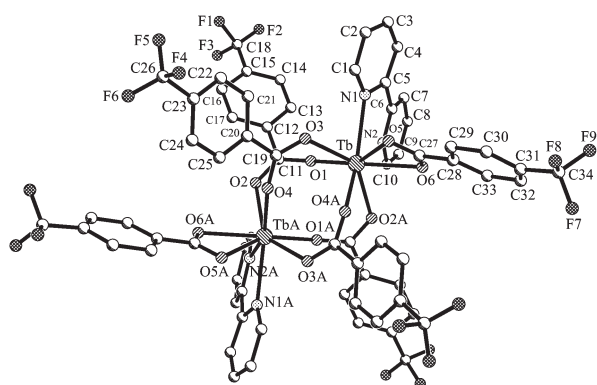


图 3 配合物的激发光谱

Fig.3 Excitation spectrum of the title complex



Symmetry code: A: $-x, y, 1/2-z$

图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

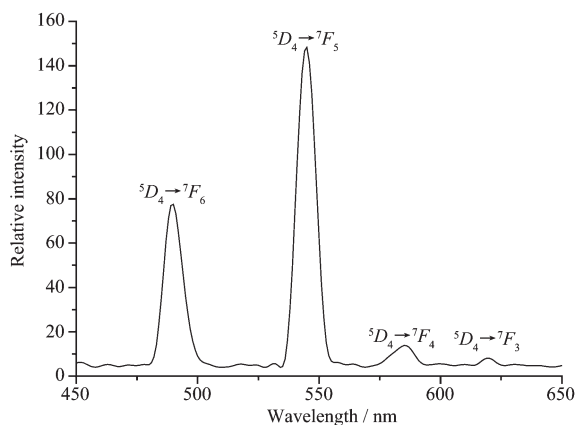


图 4 配合物的发射光谱

Fig.4 Emission spectrum of the title complex

由图可知,配合物发光的激发能主要来自配体的吸收;配合物的荧光光谱在 489、545、584 和 620 nm 处出现 4 条谱线,分别对应于 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 跃迁。最强发射峰位于 545 nm。

参考文献:

- [1] Brett D C, David T C, George K H S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(32):10403~10412
- [2] Hu M, Wang Q L, Xu G F, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, **360**:1684~1690
- [3] Beatriz B, Ricardo B, Maria T G, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**,**346**:187~196
- [4] Li X, Zhang Z Y, Zou Y Q. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**,**142**: 909~2918
- [5] 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
- [6] WU Xiao-Shuo(吴小说), WANG Chun-Yan(王春燕), LI Xia (李 夏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(1):21~26
- [7] Li X, Zheng X J, Jin L P, et al. *J. Coord. Chem.*, **2000**,**51**: 115~123
- [8] Wu B, Lu W M, Wu F F, et al. *Transition Met. Chem.*, **2003**, **28**:694~697
- [9] Li X, Zou Y Q. *Z. Kristallogr. NCS*, **2003**,**218**(4):451~452
- [10] Li X, Jin L P, Zheng X J, et al. *J. Mol. Struct.*, **2002**,**607**: 59~67
- [11] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.