

(-)-2,2'-(2,5-噻吩二甲酰氨基)二丙氨酸和 4,4'-联吡啶构筑的铕配位聚合物的水热合成、晶体结构及性质研究

刘 静 王 敏 张振伟 夏光明* 卢 萍 孙国新
(济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 以(-)-2,2'-(2,5-噻吩二甲酰氨基)二丙氨酸($C_{12}H_{14}N_2O_6S$)及 4,4'-联吡啶(4,4'-bipy)为配体,在水热条件下合成了铕配位聚合物 $[Eu_2(C_{12}H_{14}N_2O_6S)_3(4,4'-bipy)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_6$ 。通过 X-射线单晶衍射仪测定其结构,结果表明:晶体为正交晶系,晶胞参数 $a=1.113\ 992(18)$ nm, $b=1.804\ 972(19)$ nm, $c=2.933\ 80(3)$ nm, $Z=4$; 2 个 Eu 原子分别为九和八配位。测定发现配合物固体具有 Eu^{3+} 的典型光致发光光谱,配合物中配体能有效提高稀土离子的发光效果。并通过热重分析对配合物进行了热稳定性研究。

关键词: (-)-2,2'-(2,5-噻吩二甲酰氨基)二丙氨酸; 水热合成; 配位聚合物; 光致发光

中图分类号: O614.33*8 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)01-0050-05

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Properties of a $Eu(III)$ Coordination Polymer Assembled by (-)-2,2'-[Thiophene-2,5-diylbis(carboxylimino)]dipropionic Acid and 4,4'-Dipyridine

LIU Jing WANG Min ZHANG Zhen-Wei XIA Guang-Ming* LU Ping SUN Guo-Xin
(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: (-)-2,2'-[thiophene-2,5-diylbis(carboxylimino)]dipropionic acid ($C_{12}H_{14}N_2O_6S$) and 4,4'-dipyridine (4,4'-bipy) were used as ligands to react with Eu^{3+} ion to obtain a complex $[Eu_2(C_{12}H_{14}N_2O_6S)_3(4,4'-bipy)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_6$. The coordination polymer has been hydrothermally synthesized and characterized by X-ray single crystal diffraction. The complex crystallizes in orthorhombic system, lattice parameters $a=1.113\ 992(18)$ nm, $b=1.804\ 972(19)$ nm, $c=2.933\ 80(3)$ nm, $Z=4$. The coordination number of Eu^{3+} ion is eight and nine. The emission spectrum of the solid-state complex was determined, which show the typical photo-induced luminescence of Eu^{3+} . The ligand in the complex can enhance the luminescence of rare earth. The complex was studied by TG-DTA analysis. CCDC: 824360.

Key words: (-)-2,2'-[thiophene-2,5-diylbis(carboxylimino)]dipropionic acid; hydrothermally synthesis; coordination polymer; photo-induced luminescence

稀土配位聚合物具有结构磁性和发光材料、分子吸附、半导体的功能而引起人们的关注^[1-3]。稀土离子在紫外区吸收系数少,发光相对较弱;然而,当稀土离子与配体形成配合物之后,配合物的发光增强,原因是配体的激发态的能量能有效的传递给稀土中心离子发射态,通过“天线效应^[4-6]”有效敏化稀土离子发光,发出 $f-f$ 跃迁的特征荧光^[7]。稀土离子

与羧酸配体的配位形式是各种各样的,既可与羧基中的氧原子形成单配位,又可通过桥氧键形成双配位和三配位^[8]。配合物的空间构型会随着配体和配位形式的不同而变化。同样,在合成配合物时,常常需要加入作为协同试剂的第二配体来提高配合物的发光效率。

关于稀土离子 Eu^{3+} 与 2,5-吡啶二甲酸^[9]、苯甲

收稿日期:2011-04-27。收修改稿日期:2011-10-12。

山东省科技攻关计划(No.2008GG30002014);中国科学院光化学转换与功能材料重点实验室开放基金资助项目。

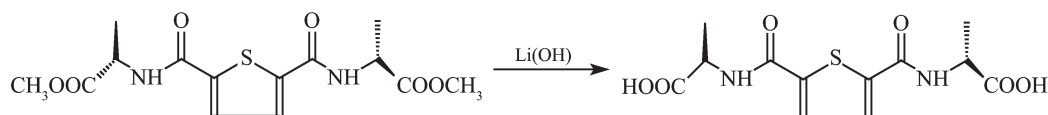
*通讯联系人。E-mail: chm_xiagm@ujn.edu.cn; 会员登记号: S06N0101M1003。

酸^[10]、肉桂酸^[11]、2,3-吡嗪二羧酸^[12]及其 4,4'-联吡啶和 1,10-菲咯啉等形成的配合物已有大量的报道。2,5-噻吩二甲酸与过渡金属及 Tb^{3+} 的配合物也受到很多研究者的关注^[13-15]。但是对于 2,5-噻吩二甲酸与 *L*-丙氨酸形成的衍生物与 Eu^{3+} 的配位聚合物还未见报道。我们主要研究了 (-)-2,2'-(2,5-噻吩二甲酰氨基)二丙氨酸的合成,该类配体以噻吩为母核,并且含有手性基团,能有效的将吸收的能量转移给稀土中心离子。并且研究了 4,4'-联吡啶作为第二配体与 (-)-2,2'-(2,5-噻吩二甲酰氨基)二丙氨酸形成的铕配位聚合物的水热合成、热重分析及其荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(-)-2,2'-(2,5-噻吩二甲酰氨基)二丙氨酸甲酯



元素分析结果 (括号内为理论值, %): C 45.83 (45.85), H 4.49 (4.48), N 8.90 (8.91), S 10.21 (10.20); IR (KBr, cm^{-1}): 3 436s, 3 298s, 3 083w, 2 964s, 2 872w, 1 716s, 1 644vs, 1 545vs, 1 512s, 1 457s, 1 227m, 1 170s, 748 m. 1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 12.650 (s, 2H), 8.845 (d, 2H, $J=7.2$ Hz), 7.835 (s, 2H), 4.342~4.415 (m, 2H), 1.389 (d, 6H, $J=7.2$ Hz)。

配合物合成: 将 (-)-2,2'-(2,5-噻吩二甲酰氨基)二丙氨酸、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 4,4'-联吡啶按 3:2:2 的物质的量比及 10 mL 水在水热反应釜中于 120 $^{\circ}C$ 下恒温晶化 3 d, 得到黄棕色晶体(1)。元素分析结果 (括号内为理论值, %): C 35.86 (35.84), H 3.94 (3.92),

由 2,5-噻吩二甲酰氯与 *L*-丙氨酸甲酯盐酸盐反应制得^[16], 经红外光谱、元素分析和 1H NMR 检测, 纯度大于 98%, 用于本实验。所有试剂购自当地化学试剂供应商, 均为分析纯, 未经过干燥处理。

SPECTRUM ONE 红外光谱仪 (美国 PE 公司); AVANCE III 400 型核磁共振仪 (Bruker 公司); PE2400C 型元素分析仪 (美国)。

1.2 合成

(-)-2,2'-(2,5-噻吩二甲酰氨基)二丙氨酸甲酯 0.136 g (0.4 mmol) 与水合氢氧化锂 0.100 g (0.24 mmol) 在甲醇水溶液 (体积比 1:3) 中室温搅拌 24 h, 得到澄清淡黄色溶液, 然后用 $1 mol \cdot L^{-1}$ 的盐酸调节溶液的 pH 值到 3。溶液旋蒸得到淡黄色目标产物 (-)-2,2'-(2,5-噻吩二甲酰氨基)二丙氨酸 0.12 g, 反应式:

N 7.26 (7.27), S 6.25 (6.24), Eu 19.71 (19.72); IR (KBr, cm^{-1}): 3 380s, 3 304w, 3 083w, 2 983w, 2 933w, 1 630s, 1 596vs, 1 580vs, 1 554vs, 1 459s, 1 426s, 1 292s, 1 155s, 572m。

1.3 晶体结构测定

单晶数据是由 Bruker-Nonius SMART APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪测试的, 辐射光源是石墨单色化的 $Mo K\alpha$ ($\lambda=0.71073$ nm), 由 SHELX-97 (Sheldrick, 1997) 软件包完成结构解析。在 291 (2) K 下, 得到的晶体数据列于表 1 中, 部分键长和键角列于表 2。

CCDC: 824360。

表 1 配合物 1 的晶体数据

Table 1 Crystallographic data for complex 1

Formula	$C_{46}H_{60}N_8Eu_2O_{26}S_3$	c / nm	2.933 80(3)
Formula weight	1 541.12	Z	4
Crystal system	Orthorhombic	Volume / nm^3	5.899 06(13)
Space group	$P2_12_12_1$	Crystal size / mm	0.58×0.46×0.42
a / nm	1.113 992(18)	Absorption coefficient	2.303
b / nm	1.804 972(19)		

表 2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for complex 1

Eu1-O16	0.231 7(3)	Eu1-O13	0.238 3(3)	Eu1-O20	0.242 3(3)
Eu1-O11	0.243 2(3)	Eu1-O7	0.246 7(2)	Eu1-O3	0.247 9(2)

续表 1

Eu1-O4	0.249 5(2)	Eu1-N7	0.263 8(3)	Eu1-O10	0.276 7(3)
Eu2-O8	0.228 0(3)	Eu2-O14	0.236 5(3)	Eu2-O7	0.253 2(2)
Eu2-O10	0.236 9(3)	Eu2-O17	0.237 8(2)	Eu2-O18	0.238 7(3)
Eu2-O19	0.244 9(3)	Eu2-O6	0.250 9(3)		
O16-Eu1-O7	97.99(9)	O16-Eu1-O20	85.78(9)	O4-Eu1-O10	72.64(8)
O16-Eu1-N7	78.89(10)	O13-Eu1-O11	97.78(10)	O20-Eu1-O4	78.53(9)
O20-Eu1-N7	69.59(10)	O11-Eu1-O3	122.28(9)	O13-Eu1-O3	134.22(9)
O7-Eu1-O4	73.38(8)	O7-Eu1-O10	66.03(7)	N7-Eu1-O10	99.93(9)
O8-Eu2-O14	77.77(10)	O8-Eu2-O18	78.38(10)	O8-Eu2-O6	81.39(10)
O8-Eu2-O7	119.22(9)	O14-Eu2-O17	78.54(11)	O14-Eu2-O7	71.16(9)
O10-Eu2-O17	79.28(10)	O10-Eu2-O19	70.86(10)	O6-Eu2-O7	51.46(7)
O17-Eu2-O18	82.32(10)	O18-Eu2-O6	98.99(10)	O18-Eu2-O19	67.44(10)
O19-Eu2-O7	73.78(9)	Eu2-O10-Eu1	108.26(9)	Eu1-O7-Eu2	112.97(8)

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

配合物的单元结构如图 1 所示。Eu1³⁺与来自(-)-2,2'-(2,5-噻吩二甲酰氨基)二丙氨酸的 8 个羧基氧原子和 4,4'-联吡啶中的 1 个氮原子配位,配位数为 9,形成扭曲的三帽三棱柱体(图 2a),O10、O4 和 O7 处于棱柱的上底面,O16、O20 和 N7 处于棱柱的下底面,O11、O13 和 O3 位于 3 个帽位。羧基中 O3 和 O4 是以整合双齿配位方式与 Eu1³⁺配位,O6 和 O7 及 O10 和 O11 是以整合桥式三齿配位方式与 Eu³⁺配位的,同时羧基还有一种桥式配位方式(图 3)。Eu2³⁺与来自(-)-2,2'-(2,5-噻吩二甲酰氨基)二丙氨酸的 6 个羧基氧原子和 2 个水分子的氧原子 O17 和 O19 配位,配位数为 8,形成扭曲的四方反棱柱体(图 2b),O10、O17、O18 和 O19 位于棱柱的下底面,O6、O7、O8 和 O14 位于棱柱的上底面。配合物的结构中有 6 个游离水,即 O21-O26 所代表的水分

子,6 个结晶水通过氢键填充于配位聚合物形成的孔道中。Eu1-O(羧酸)的键长范围从 0.231 7(3)到 0.276 7(3) nm,平均距离为 0.247 0 nm。Eu2-O(羧酸)的键长范围从 0.228 0(3)到 0.253 2(2) nm,平均距离为 0.240 7 nm。Eu2-O(水)的键长范围从 0.237 8(2)到 0.244 9(3) nm,平均距离为 0.241 3 nm。Eu1-N7(4,4'-联吡啶)的键长为 0.263 8(3)。Eu-O 的键长较 Eu-N

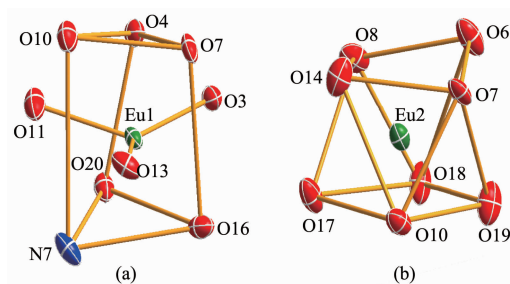
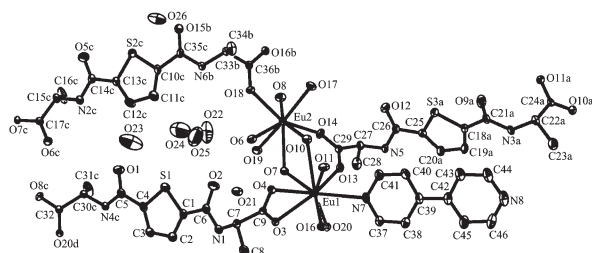


图 2 Eu1³⁺的配位环境(a)和 Eu2³⁺的配位环境(b)
Fig.2 Coordination geometries of Eu1(III) ion (a) and Eu2(III) ion (b)



Symmetry code: a: $-1/2+x, 1/2-y, -z$; b: $1-x, 1/2+y, 1/2-z$;
c: $1/2+x, 1/2-y, 1-z$; d: $3/2-x, -y, 1/2+z$; H atoms are omitted
for clarity

图 1 配合物的单元结构
Fig.1 Unit structure of complex 1

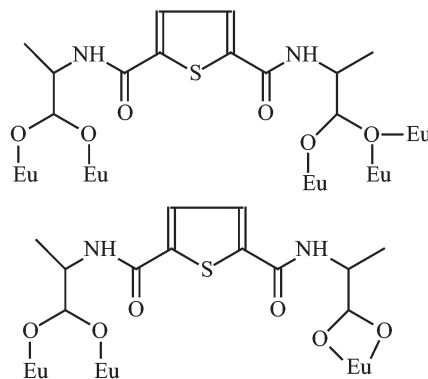


图 3 配合物中配体的配位模式
Fig.3 Coordination modes of the ligand in the complex 1

的键长短,这是由于 Eu 是亲氧元素,它与氧的配位能力比与 N 的配位能力强^[17]。配合物结构中,羧基氧原子通过与 Eu³⁺的配位形成三维网状结构(图 4),分子间通过氢键和 π - π 键的作用增强了晶体堆积的稳定性。

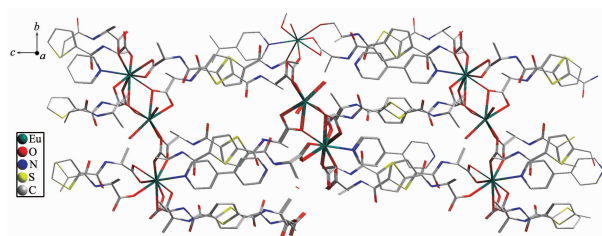


图 4 通过配体的羧基连接形成的三维网状结构

Fig.4 3D network structure connected by the carboxylic groups of ligand

2.2 TG-DTA 分析

配合物的 TG-DTA 如图 5 所示,在 30~112 °C 温度区间 TG 曲线表现为幅度小的质量损失,失重约 7%左右,推测这是配合物中的结晶水逐渐失去的结果。在 112~347 °C 温度区间 TG 曲线表现为平缓的质量损失,失重约 2%左右,推测这是配合物中的配位水逐渐失去的结果。配合物从 347~600 °C 表现为集中式的质量损失,有 2 个很大的吸热峰,失重大约在 58%左右,这是配合物配体吸热分解的结果。600 °C 以后, TG-DTA 曲线趋于平缓,剩余物的质量基本不变,为 Eu₂O₃。

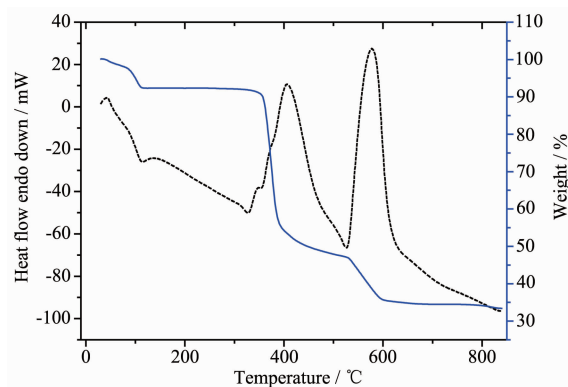


图 5 配合物 1 的 TG-DTA 图

Fig.5 TG-DTA curve of complex 1

2.3 发光性能研究

在入射光和发射光狭缝为 0.5 nm 的条件下,我们测得配合物的激发光谱,最大激发吸收峰值在 395 nm 附近。激发波长为 395 nm 时配合物的发射光谱如图 6 所示。配合物的固体样品在紫外灯下发出强烈的红外荧光。在发射光谱中,配合物的 $^5D_0 \rightarrow$

7F_0 磁偶极跃迁出现在 579 nm 附近, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁出现在 592 nm 附近, 出现在 611 和 617、619 nm 左右的三处峰属于电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, 电偶极跃迁峰出现了劈裂, 并且 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁峰的强度相对于其它的跃迁峰是最强的, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁峰强度大于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁峰, 两者比值大约为 4.3, 说明 Eu³⁺ 在配合物中不处于对称中心。650、699 nm 处有发射峰, 分别属于 Eu(III) 的特征荧光发射 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 。从图中可以看出, 在 500 nm 之前, 与配合物中 Eu³⁺ 的荧光光谱相比, 配体的荧光光谱不明显, 说明配体的三重态与 Eu³⁺ 的激发态相当, 能量转移效率较高。

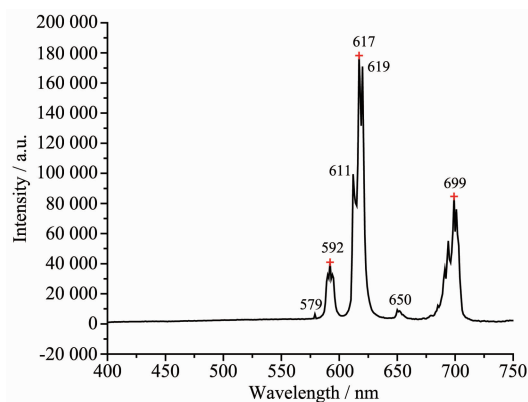


图 6 配合物 1 的发射光谱

Fig.6 Emission spectra of complex 1

3 结 论

手性配体参与下,与 Eu³⁺ 形成了配位聚合物三维网状结构。通过配合物固体的荧光检测,配合物存在 Eu³⁺ 的特征荧光,说明配体能有效的把能量传递给了稀土离子。配合物中的第二配体在配位聚合物晶体结构的形成过程中起到了重要作用。

参考文献:

- [1] Bo Q B, Sun G X, Geng D L. *Inorg. Chem.*, **2009**, *49*:561-571
- [2] LI Jian-Yu(李建宇). *Rare-earth Luminescent Materials and Its Application*(稀土发光材料及其应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.
- [3] Okamoto Y, Ueba Y, Nagata I, et al. *Macromolecules*, **1981**, *14*:807-809
- [4] HUANG Chun-Hui(黄春晖). *Coordination Chemistry of Rare Earth*(稀土配位化学). Beijing: Science Press, **1997**.
- [5] Sabbatin N, Gardigle M, Lehn J M. *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *123*:201-228

- [6] HU Ji-Ming(胡继明), CHEN Guan-Quan(陈观铨), ZENG Yun-E(曾云鄂). *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1991**, **12**(7):894-896
- [7] SHOU Han-Sen(寿涵森), YE Jian-Ping(叶建平), YU Qun(虞群). *Chinese Journal of Applied Chemistry (Yingyong Huaxue)*, **1988**, **5**(3):9-14
- [8] Dieke G H, Crosswhite H M. *Appl. Optics.*, **1963**, **2**(7):675-686
- [9] QI Yan-Ling(祈燕玲), YU Jian(余坚), HUANG Dan(黄丹), et al. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (Guangpu Shiyanshi)*, **2008**, **25**(4):523-526
- [10] REN Hui-Juan(任慧娟), SUN De-Hui(孙德慧). *Chinese J. Changchun Inst. Tech. :Nat. Sci. Edi. (Changchun Gongcheng Xueyuan Xuebao)*, **2010**, **11**(3):167-170
- [11] YANG Yan-Hong(杨艳红), LI Ye(李野), NIU Shu-Yun(牛淑云), et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry (Yingyong Huaxue)*, **2010**, **27**(9):1055-1060
- [12] LU Wen-Guan(卢文贯), LIU Hong-Wen(刘宏文). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(8):1450-1456
- [13] Sun X Z, Sun Y F, Ye B H, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, **6**:1412-1414
- [14] Rosi N L, Kim J, Eddaoudi M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:1504-1518
- [15] Demessence A, Rogez G, Welter R, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:3423-3425
- [16] LI Zhen(李振). *Thesis for the Master of Jinan University (济南大学硕士论文)*. **2010**.
- [17] TI Li(田俐), CHEN Lin(陈琳), XIA Wei-Qiang(夏威强), et al. *Chinese Chemical Research (Huaxue Yanjiu)*, **2007**, **18**(1):9-11