

含邻菲啰啉及对苯二甲酸的 Sm(III)配位聚合物的合成、 结构和光致发光性质

李公春 王宏胜* 朱 蕾 孙 婷 黄昌龙

(许昌学院化学化工学院, 许昌 461000)

摘要: 在水热条件下, 合成了一个二维稀土 Sm(III) 的配位聚合物 $[\text{Sm}(\text{1,4-bda})_{1.5}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**) ($\text{1,4-H}_2\text{bda}$ =对苯二甲酸, phen=1,10-邻菲啰啉), X-射线单晶衍射分析表明, Sm(III) 离子与 6 个氧原子和 2 个氮原子配位。其中 5 个氧原子来自 1,4-bda 配体的羧基氧原子, 1 个来自配位水分子; 2 个氮原子来自邻菲啰啉分子。每个 Sm(III) 离子与 1 个邻菲啰啉分子螯合配位, 1,4-bda 配体在配合物中有两种不同的配位方式。该配合物属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数为 $a=1.030\ 72(6)\ \text{nm}$, $b=1.086\ 75(7)\ \text{nm}$, $c=1.139\ 83(8)\ \text{nm}$, $\alpha=107.759(6)^\circ$, $\beta=91.886(5)^\circ$, $\gamma=112.878(6)^\circ$ 。该配合物在波长为 345 nm 紫外光的激发下显示出较好的光致发光性质。

关键词: 钐; 晶体结构; 光致发光; 配位聚合物

中图分类号: O614.337; O482.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)11-2369-04

Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of a 2D Sm(III) Coordination Polymer

LI Gong-Chun WANG Hong-Sheng* ZHU Lei SUN Ting HUANG Chang-Long

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang, Henan 461000, China)

Abstract: A new two dimensional samarium coordination polymer $[\text{Sm}(\text{1,4-bda})_{1.5}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**) ($\text{1,4-H}_2\text{bda}$ =terephthalic acid; phen=1,10-phenanthroline) was synthesized by hydrothermal method. X-ray single crystal diffraction revealed that the Sm(III) ions coordinate with six oxygen atoms and two nitrogen atoms. Five coordinated oxygen atoms on each Sm(III) ion are from five 1,4-bda anions and the other one from water molecule. The two nitrogen atoms are from phen. Each Sm(III) ion is chelated by one phen ligand. The 1,4-bda anions show two different coordination ways. Complex **1** crystallizes in triclinic system, $P\bar{1}$ space group with $a=1.030\ 72(6)\ \text{nm}$, $b=1.086\ 75(7)\ \text{nm}$, $c=1.139\ 83(8)\ \text{nm}$, $\alpha=107.759(6)^\circ$, $\beta=91.886(5)^\circ$, $\gamma=112.878(6)^\circ$. The compound exhibits strong fluorescence under excitation of ultraviolet light. CCDC: 869856.

Key words: samarium; crystal structure; photoluminescence; coordination polymer

功能配位聚合物的合成和性质研究是当今配位化学研究的热点之一, 这类物质在发光材料、吸附材料、催化材料等方面具有潜在的应用价值^[1-6]。稀土离子本身具有独特的电子结构, 与芳香酮类或羧酸类有机配体生成配合物后, 其发光具有强度

大、寿命长、单色性好的优点, 使稀土配合物在发光材料领域有着广阔的应用前景。目前, 大量稀土发光配合物的研究集中在稀土 Eu 和 Tb 两种元素上, 主要是因为这两种元素的配合物在可见区发光强, 并且在紫外光的激发下, Eu 配合物常常发鲜艳的

收稿日期: 2012-03-31。收修改稿日期: 2012-07-20。

河南省教育厅基础科研项目(No.2009B150026); 河南省许昌市科技计划项目(No.1101069)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xcuwaller@163.com; 会员登记号: S060016066M。

红光而 Tb 配合物发绿光。在可见区能发光的还有稀土元素 Sm 和 Dy 的配合物,但它们的配合物的发光相对 Eu 和 Tb 的要弱很多。为了提高稀土配合物的发光效率,研究者经常加入第二种配体,如邻菲罗啉、2,2'-联吡啶、4,4'-联吡啶、三苯基氧磷等^[7-11],这些配体与稀土离子配位后,一方面可以取代与稀土离子配位的溶剂分子,如水分子等,从而减少这些小分子由于热振动而损耗配体传递到稀土离子上的能量,提高发光效率;另一方面,这些配体含有较大的共轭结构,也可吸收紫外光的激发能,并把能量传递给稀土离子,提高稀土离子的发光效率。本文选择以对苯二甲酸和邻菲罗啉做配体,和 SmCl₃ 水溶液在水热条件下反应,得到了稀土 Sm(III)配合物的单晶,并对其进行了结构和荧光性质测定,结果表明配合物是二维面状结构,配合物具有较好的光致发光性质。

1 实验部分

1.1 试剂与测试仪器

SmCl₃ 水溶液由 Sm₂O₃ 和盐酸反应制备,其中 Sm₂O₃ 的纯度大于 99.9%;其它化学试剂均为分析纯。

C、H、N 元素含量用 Elemental Vario EL 元素分析仪测定;稀土离子的含量用 EDTA 络合滴定法测定;红外光谱用 Bio-Rad FTS-2100 红外光谱仪(KBr 压片法)测定;荧光光谱用 970CRT 荧光分光光度计测定。

1.2 配位聚合物[Sm(1,4-bda)_{1.5}(phen)(H₂O)]_n 的合成

把对苯二甲酸(0.049 8 g, 0.3 mmol)、0.02 mol·L⁻¹

SmCl₃ 水溶液 10 mL 和邻菲罗啉 (0.039 6 g, 0.2 mmol)混合在 25 mL 聚四氟乙烯反应内胆中,滴加 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH 值为 5 左右,加水使总体积为约 15 mL,将内胆放入反应釜中,放烘箱中在 180 °C 反应 72 h,然后以 2 °C·h⁻¹ 速度降温到室温,过滤得到产品,并用无水乙醇洗涤后在空气中干燥,得到浅黄色晶体,产率为 41%。元素分析结果 (%):C, 48.25; H, 2.36; N, 4.93; 理论值 (%):C, 48.47; H, 2.71; N, 4.71。红外光谱的主要吸收峰位在: 3 458.4(sb), 3 059.3(w), 1 585.8(vs), 1 541.6(vs), 1 508.3(vs), 1 399.4(vs), 1 309.7(s), 1 156.1(w), 1 097.5(w), 1 016.5(w), 883.7(w), 825.5(w), 751.3(s), 577.4(s), 526.6(s), 507.4(s), 437.2(w)。

1.3 配合物结构测试

选取 0.20 mm×0.20 mm×0.20 mm 大小的配合物单晶,用 Oxford Supernova X-射线单晶衍射仪,在 293(2) K 下使用经石墨单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm),以 ω 扫描方式收集衍射数据,在 2.34°≤ θ ≤25.01°范围内共收集 6 981 个衍射点,其中 3 872 个独立衍射点(R_{int} =0.034 4)用于结构解析和修正,晶体结构用直接法进行解析^[12],所有非氢原子坐标采用直接法和差值傅立叶合成法得到。非氢原子坐标和各向异性温度因子基于 F^2 进行了全矩阵最小二乘法精修^[13]。配体氢原子通过几何加氢方式获得。配合物单晶的最终偏差因子 $R=0.034$ 2, $wR=0.064$ 5,其中 $w=1/[\sigma(F_o)+(0.025\ 3P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=0.981$,最大和最小的残峰值为 $(\Delta\rho)_{max}=536\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{min}=-709\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。晶体数据列于表 1。

CCDC: 869856。

表 1 配合物的晶体学数据

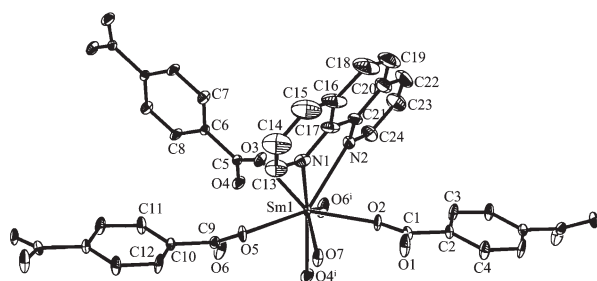
Table 1 Crystallographic data the title complex

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₆ N ₂ O ₇ Sm	$D_c / (\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.79
Formula weight	594.75	μ / mm^{-1}	2.71
Crystal system	Triclinic	$F(000)$	584
Space group	$P\bar{1}$	Crystal size / mm	0.20×0.20×0.20
a / nm	1.030 72(6)	$\theta / (^\circ)$	2.34 to 25.01
b / nm	1.086 75(7)	Limiting indices	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 13$
c / nm	1.139 83(8)	Reflections collected / unique (R_{int})	6 981 / 3 872 (0.034 4)
$\alpha / (^\circ)$	107.759(6)	Data / restraints / parameters	3 872 / 100 / 313
$\beta / (^\circ)$	91.886(5)	GOF	0.981
$\gamma / (^\circ)$	112.878(6)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.034$ 2, $wR_2=0.064$ 5
V / nm^3	1.1034 5(12)	R indices (all data)	$R_1=0.043$ 5, $wR_2=0.066$ 5

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物 **1** 中 Sm(III)离子的配位环境见图 1, 每个 Sm(III)离子同时与 5 个 1,4-bda 配体、1 个邻菲罗啉分子及 1 个水分子配位。5 个 1,4-bda 配体在配合物中有两种配位方式, 其中 1 个配体连接 3 个 Sm(III)离子, 另 4 个配体连接 4 个 Sm(III)离子, 如图 2。配体 L1 和 L2 的配位方式相同, 配体的 1 个羧基以桥联方式与 2 个 Sm(III)离子配位, 另 1 个羧基以单齿配位方式与 1 个 Sm(III)离子配位, 如 L1 连接了 Sm1ⁱ、Sm1ⁱⁱⁱ 及 Sm1ⁱⁱⁱ; 配体 L3 和 L4 配位方式相同, 2 个羧基都以桥联方式同时与 2 个 Sm(III)离子配位, 如 L3 连接了 Sm1ⁱⁱⁱ、Sm1^{iv}、Sm1^v 和 Sm1^{vi}。Sm(III)离子

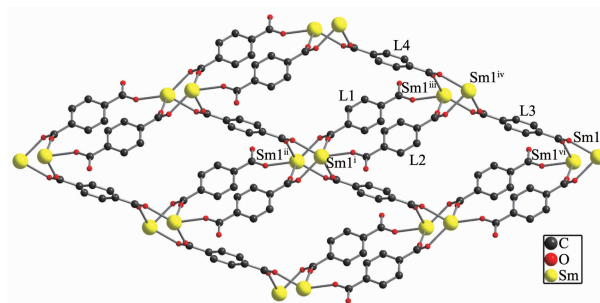


Symmetry code: ⁱ $-x+1, -y+1, -z+1$; All the hydrogen atoms were omitted for clarity

图 1 配合物 **1** 中 Sm(III)离子的配位环境

Fig.1 ORTEP representation of **1** showing the coordination environment of Sm(III) ion with 30% probability of thermal ellipsoids

的配位数为 8, 其中 5 个配位氧原子 (O2、O3、O5、O4ⁱ、O6ⁱ)来自 5 个 1,4-bda 配体的羧基, 第 6 个氧原子 O7 来自配位水分子;还有来自 1,10-phen 分子的 2 个氮原子与其配位。配合物中 Sm-O 键长分别为 0.236 3(3)、0.241 4(3)、0.240 3(3)、0.231 8(3)、0.236 6(4) 及 0.251 0(3) nm; Sm-N 键长分别为 0.261 2(4) 和 0.264 2(4) nm。O-Sm-O 键角在 68.48(12)°到 142.38(12)°之间; O-Sm-N 键角在 68.43(12)°到 147.35(14)°之间; N-Sm-N 键角为 62.24(14)°。8 个配位原子在空间形成了双帽三棱柱多面体, 每个 Sm(III)离子都处于这种个多面体中, 如图 3 所示。通过 1,4-bda 配体 2 个羧基和 Sm(III)离子的交替连接, 形成了二维平面型配位聚合物, 见图 4。



Symmetry codes: ⁱ $x, 1+y, z$; ⁱⁱ $1-x, 2-y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $2-x, 3-y, 1-z$; ^{iv} $1+x, 2+y, z$; ^v $1+x, 3+y, z$; ^{vi} $2-x, 4-y, 1-z$; Part coordination oxygen atoms and phen ligands were omitted for clarity

图 2 配合物 **1** 中 1,4-bda 阴离子的配位模式

Fig.2 Coordination modes of 1,4-bda anions in complex **1**

表 2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the titled compound

Sm1-O4 ⁱ	0.231 8(3)	Sm1-O3	0.241 4(3)	Sm1-O2	0.236 3(3)
Sm1-O7	0.251 0(3)	Sm1-O6 ⁱ	0.236 6(4)	Sm1-N1	0.261 2(4)
Sm1-O5	0.240 3(3)	Sm1-N2	0.264 2(4)		
O4 ⁱ -Sm1-O2	84.12(13)	O3-Sm1-O7	135.31(12)	O4 ⁱ -Sm1-O6 ⁱ	72.68(14)
O4 ⁱ -Sm1-N1	147.35(14)	O2-Sm1-O6 ⁱ	85.34(12)	O2-Sm1-N1	92.83(13)
O4 ⁱ -Sm1-O5	80.63(13)	O6 ⁱ -Sm1-N1	139.62(14)	O2-Sm1-O5	138.70(12)
O5-Sm1-N1	80.51(14)	O6 ⁱ -Sm1-O5	125.22(14)	O3-Sm1-N1	75.06(13)
O4 ⁱ -Sm1-O3	124.75(13)	O7-Sm1-N1	74.00(12)	O2-Sm1-O3	142.38(12)
O4 ⁱ -Sm1-N2	142.54(14)	O6 ⁱ -Sm1-O3	82.08(12)	O2-Sm1-N2	68.43(12)
O5-Sm1-O3	75.27(12)	O6 ⁱ -Sm1-N2	79.90(15)	O4 ⁱ -Sm1-O7	74.38(14)
O5-Sm1-N2	136.73(13)	O2-Sm1-O7	70.49(11)	O3-Sm1-N2	74.51(13)
O6 ⁱ -Sm1-O7	140.72(12)	O7-Sm1-N2	116.54(14)	O5-Sm1-O7	68.48(12)
N1-Sm1-N2	62.24(14)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ $-x+1, -y+1, -z+1$.

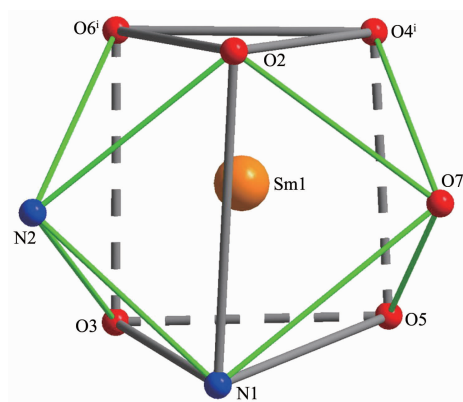


图 3 配位氧原子和氮原子形成的变形双帽三棱柱多面体

Fig.3 Distorted dicapped trigonal prism formed by the coordinating oxygen and nitrogen atoms

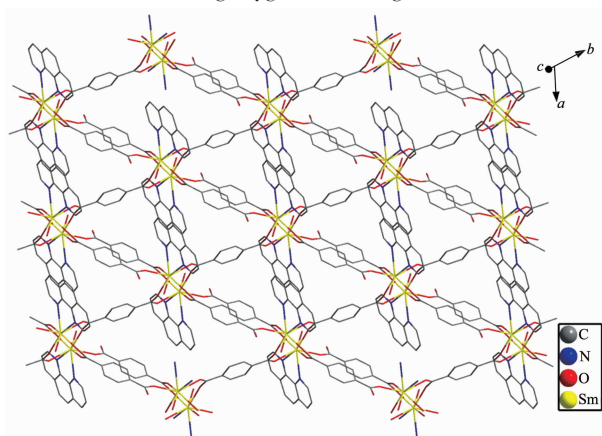


图 4 配合物 **1** 中由 1,4-bda 阴离子和 Sm(III)形成的二维层状结构

Fig.4 Two-dimensional layered structure formed by 1,4-bda anions and Sm(III) ions in **1**

2.2 配合物的光致发光性质

将激发和发射狭缝都设为 10 nm, 以波长为 345 nm 的紫外光作为激发波长, 室温下测定了该配合物的固体发射光谱, 如图 5 所示。发射光谱图中在 563、600 和 650 nm 处出现 3 个发射峰, 分别对应与钐离子的 $^4G_{5/2}$ 到 $^6H_J(J=5/2, 7/2, 9/2)$ 的跃迁^[14-15]。该配合物中钐离子的发射较强, 可能与钐离子的配位环境有关, 一方面, 配体 1,4-bda 和邻菲啰啉都具有较大的共轭结构, 都可以吸收激发能, 并将能量传递给钐离子, 提高其发光效率; 另一方面, 由于有邻菲啰啉配位到钐离子上, 降低了溶剂水分子与钐离子的配位数, 结果只有 1 个配位水分子, 从而降低了溶剂水分子以热振动的形式损耗能量, 使其具有较好的发光性质。

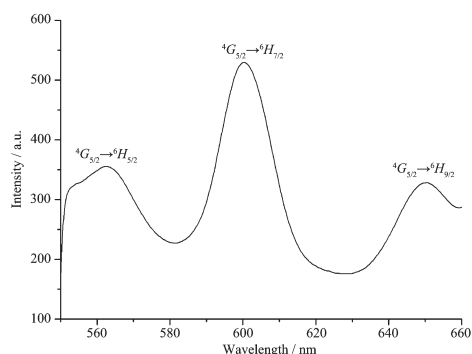


图 5 在波长 345 nm 紫外光激发下配合物 **1** 的发射光谱

Fig.5 Emission spectroscopy of complex **1** with excitation at 345 nm

参考文献:

- [1] Cui Y, Xu H, Yue Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*: 3979-3982
- [2] YANG Yong-Li (杨永丽), DENG Yu-Heng (邓玉恒), NIE Feng-Mei (聂峰梅), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2009**, *29*(9):2514-2517
- [3] Haldoupis E, Nair S, Sholl D S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*:4313-4323
- [4] Park J, Yuan D, Pham K T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*:99-102
- [5] Harding J L, Reynolds M M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*: 3330-3333
- [6] Roberts J M, Fini B M, Sarjeant A A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*:3334-3337
- [7] LIU Jian-Feng (刘建风), CHEN Ji-Fei (陈吉妃), ZHAO Guo-Liang (赵国良). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, *27*(1):100-106
- [8] LIU Sheng-Li (刘胜利), HUANG Li (黄莉), YU Liang-Cai (禹良才), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25*(6):1102-1105
- [9] ZHANG Yan-Hui (张彦辉), HAO Yan-Zhong (郝彦忠), PEI Juan (裴娟), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2011**, *31*(1):145-148
- [10] ZHOU He-Feng (周禾丰), WANG Hu (王华), ZHANG Ting (张婷), et al. *Journal of Functional Materials (Gongneng Cailiao)*, **2011**, *42*(6):1054-1056
- [11] LIU Jing (刘静), WANG Min (王敏), ZHANG Zhen-Wei (张振伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, *28*(1):50-54
- [12] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [13] Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [14] Song Y S, Yan B. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*:191-194
- [15] Yu J, Zhou L, Zhang H, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*:1611-1613