

4-羟基吡啶-2,6-二甲酸铽配位聚合物的合成与光谱性能研究

陈小莉* 乔亚莉 高楼军 吕俊芳 崔华莉

(延安大学化学与化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 延安 716000)

摘要: 在水热条件下合成了一个二维稀土铽的配位聚合物 $[\text{Tb}(\text{cam})(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (H_3cam =4-羟基吡啶-2,6-二甲酸), 通过元素分析、红外光谱、X-射线单晶衍射、荧光、紫外吸收、热重分析和 X-射线粉末衍射对其进行表征。Tb(III)离子八配位呈十二面体几何构型。每个 Tb(III)离子与 3 个 $(\text{cam})^{3-}$ 离子相连形成具有 $(4 \cdot 8^2)$ 型拓扑的二维层状结构, 层与层之间通过氢键的识别作用拓展为三维超分子结构。室温下配合物 **1** 呈现出稀土 Tb^{3+} 的特征荧光发射峰, 且发光强度较大, 说明配体的能级与 Tb^{3+} 离子的发射能级比较匹配。

关键词: 铽配位聚合物; 晶体结构; 水热合成; 光谱性能

中图分类号: O614.341

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)11-2357-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.363

Structural and Spectral Study of Terbium 4-Hydroxypyridine-2,6-Dicarboxylic Acid Coordination Polymer

CHEN Xiao-Li* QIAO Ya-Li GAO Lou-Jun LÜ Jun-Fang CUI Hua-Li

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Department of Chemistry
and Chemical Engineering, Yanan University, Yan'an, Shaanxi 716000, China)

Abstract: A 2D Tb^{III} coordination polymer $[\text{Tb}(\text{cam})(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (H_3cam =4-Hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid) was synthesized under hydrothermal conditions and characterized by elemental analysis, IR spectrum, single-crystal X-ray diffraction, UV-Vis, Fluorescence, TGA and XRD. The Tb^{III} ion is eight-coordinate with a slightly distorted dodecahedron geometry. One Tb^{III} ion joined with three $(\text{cam})^{3-}$ ions to form a 2D layered with $(4 \cdot 8^2)$ topological. The neighboring layers are linked into 3D supramolecular network through hydrogen bonding interaction. The luminescence experiments show that **1** exhibits typical Tb^{III}-centered emissions in the solid state, the energy level difference was well matched and the emission of terbium complex was characteristic and high. CCDC: 922429.

Key words: terbium coordination polymer; crystal structure; hydrothermal synthesis; spectral analysis

稀土配合物由于中心离子独特的光学性质以及在生命科学、分析化学、发光显示等领域具有潜在的应用价值而倍受关注^[1-3]。但相对于过渡金属配位聚合物, 稀土金属配位聚合物的合成面临更大的挑战, 这是由稀土离子高的配位数和较差的方向性所决定的^[3-6]。研究发现稀土离子特别是钐、铕、铽和镱与羧

酸类配体构筑的稀土配位聚合物在近紫外激发后, 发射出中心离子 $f-f$ 跃迁的强荧光而有望成为新型的电致和光致发光材料^[7-9]。所以芳香羧酸、氮杂环羧酸等含氮、氧的多齿配体由于骨架比较稳定、羧基的配位模式灵活多变、配位能力强等优点, 已在稀土配位聚合物的设计和合成中得到了广泛的应用^[9-10]。

收稿日期: 2013-02-25。收修改稿日期: 2013-06-25。

国家自然科学基金(No.21101133); 陕西省教育厅专项科研基金(No.11JK0565)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chenxiaoli003@163.com; 会员登记号: S06N7138M1005。

4-羟基吡啶-2,6-二甲酸是一种双官能化的氮杂环羧酸配体,该配体不仅可以提供 6 个潜在的配位点,以多种配位模式与金属离子配位,也可以部分脱去质子同时提供氢键的给体和受体进行超分子组装;而且配体本身的吡啶环又有利于形成 π - π 堆积作用,这就为设计合成具有新颖结构和性质的稀土配位聚合物提供了更多的可能性。已有一些关于过渡金属与 4-羟基吡啶-2,6-二甲酸形成配合物的报道,但稀土金属铽与 4-羟基吡啶-2,6-二甲酸配合物的报道却较少^[11-14]。本文以 4-羟基吡啶-2,6-二甲酸水合物为配体,在水热条件下设计合成了一个具有良好发光性质的新型稀土金属铽的配位聚合物 $[\text{Tb}(\text{cam})(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**)。并利用元素分析、红外光谱、紫外光谱、荧光光谱、热重分析、X-射线单晶衍射法 etc 对其进行了表征,为该配合物的潜在应用提供了实验积累。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

4-羟基吡啶-2,6-二甲酸水合物、七氧化四铽、硝酸均为分析纯;德国 BRUKER SMART APEX CCD 单晶衍射仪、德国 BRUKER EQUINOX-55 红外光谱仪(KBr 压片)、日立 F-4500 型荧光分析仪、ZRY-2P 综合热分析仪器、Pigaku D/Max 3 III X-射线粉末衍射仪、Perkin-Elmer Lambda 20 紫外-可见光谱仪、美国 Elementar Vario EL III 元素分析仪、DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱。

1.2 配合物的合成

准确称取 4-羟基吡啶-2,6-二甲酸水合物 0.018 3 g (0.10 mmol)、 Tb_4O_7 0.1496 g (0.2 mmol)、 HNO_3 0.037 8 g (0.6 mmol) 于 25 mL 的烧杯中,加入蒸馏水和无水乙醇各 5 mL,用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠

溶液调节混合溶液 $\text{pH}=6$,在室温下搅拌 30 min,然后把混合物转移到 25 mL 内衬聚四氟乙烯的水热反应釜中密封,然后加热到 140°C 并恒温 72 h 后,再以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度降温至室温。过滤、洗涤、干燥收集产品,得到无色块状晶体,产率 58%。元素分析: $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_9\text{Tb}$ (411.08), 计算值 (%):C, 20.45;H, 2.46;N, 3.41;测定值 (%):C, 20.48;H, 2.42;N, 3.38。红外光谱(KBr, cm^{-1}): 3 215(s), 3 076(w), 1 574(s), 1 535(m), 1 484(m), 1 437(s), 1 360(m), 1 316(m), 1 147(s), 1 027(s), 972(w), 891(m), 815(m), 731(s), 648(w)。

1.3 晶体结构测定

选取大小合适的单晶样品,置于 BRUKER SMART APEX II 型 CCD X-射线单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073 \text{ nm}$) 射线,在 296(2) K 下以 ω - φ 扫描方式,用 smart 程序收集衍射数据。全部衍射数据经 L_p 因子和半经验吸收校正,晶体结构用 SHELXTL-97^[15] 程序直接法解出,数据还原和结构解析工作分别用 SAINT 5.0 和 SHELXTL-97 程序完成,碳上氢原子采用理论加氢法,对全部非氢原子的坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法 F^2 精修。配合物的晶体学数据见表 1。

CCDC:922429。

2 结果与讨论

2.1 配位聚合物 1 的晶体结构分析

X-射线单晶体结构分析表明,配合物 **1** 为二维波浪网状结构。如图 1a 所示,每个不对称单元包含了 1 个晶体学独立的 Tb^{III} 离子,1 个 $(\text{cam})^3$ 离子,3 个配位的水分子和 1 个晶格水分子。每个 Tb^{III} 离子八配位呈十二面体几何构型(图 1b)。其中 3 个氧原子 (O1 、 O4 、 O5B) 分别来自 2 个不同 $(\text{cam})^3$ -配体的 3 个

表 1 配合物 1 的晶体学数据和结构参数

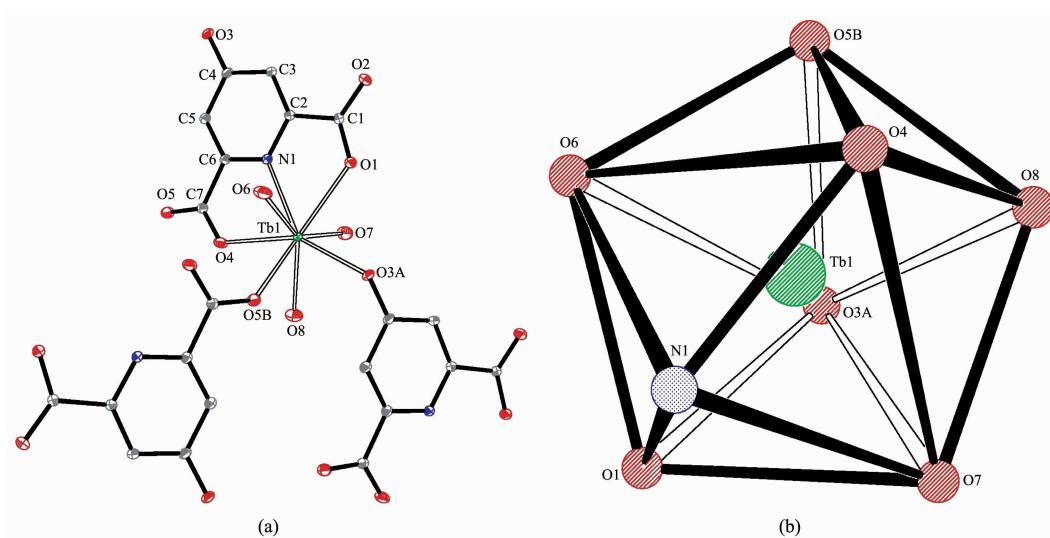
Table 1 Crystal data and structure refinement of complex 1

Empirical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_{36}\text{Tb}_4$	Z	4
Formula weight	411.08	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.398
Crystal system	Monoclinic	μ / mm^{-1}	6.254
Space group	$P2_1/c$	$F(000)$	784
a / nm	1.000 6(2)	$\lambda (\text{Mo K}\alpha) / \text{nm}$	0.071 073
b / nm	0.758 08(16)	Reflections collected	2 721
c / nm	1.614 6(3)	S on F^2	1.025
$\beta / (^\circ)$	111.636(9)	$R_1, wR_2^a (I > 2\sigma(I))$	0.022 4, 0.058 2
V / nm^3	1.138 4(4)	$R_1, wR_2^a (\text{all data})$	0.024 0, 0.060 3

表 2 配合物 1 的部分键长

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for the title complex

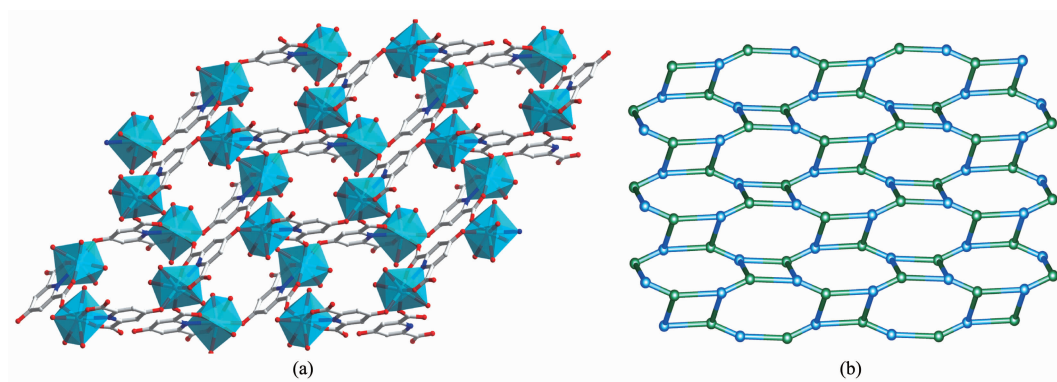
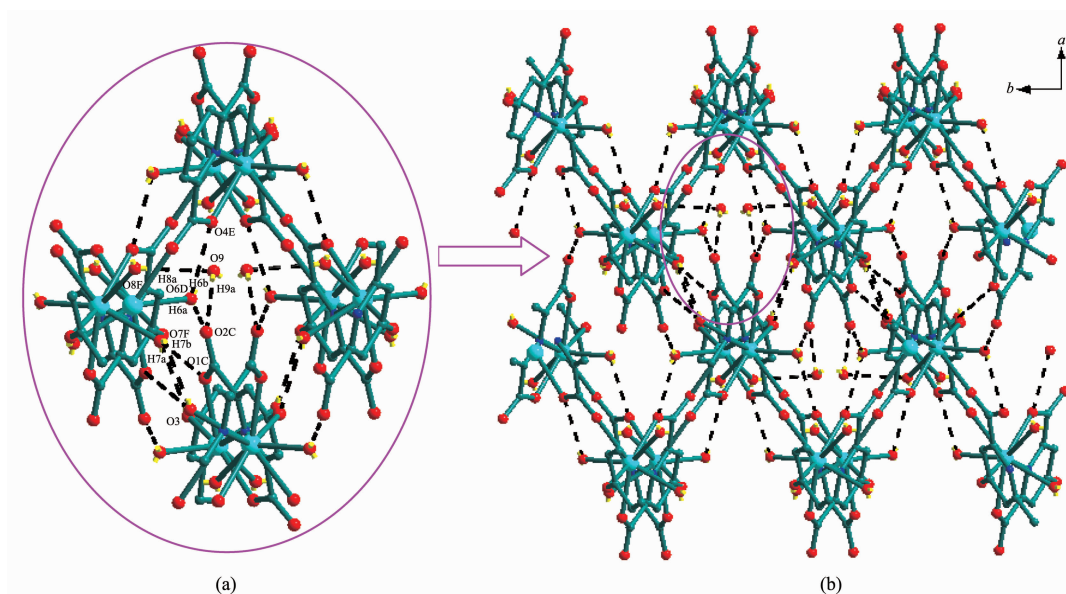
Tb(1)-O(3A)	0.231 52(18)	Tb(1)-O(6)	0.237 7(2)	Tb(1)-O(7)	0.239 3(2)
Tb(1)-O(4)	0.241 9(2)	Tb(1)-O(5B)	0.242 41(19)	Tb(1)-O(8)	0.242 7(2)
Tb(1)-O(1)	0.243 6(2)	Tb(1)-N(1)	0.248 5(2)		
O(3A)-Tb(1)-O(6)	99.68(8)	O(3A)-Tb(1)-O(7)	85.83(8)	O(6)-Tb(1)-O(7)	148.09(8)
O(3A)-Tb(1)-O(4)	151.35(7)	O(6)-Tb(1)-O(4)	93.43(9)	O(7)-Tb(1)-O(4)	96.36(8)
O(3A)-Tb(1)-O(5B)	81.53(7)	O(6)-Tb(1)-O(5B)	71.06(8)	O(7)-Tb(1)-O(5B)	140.69(7)
O(4)-Tb(1)-O(5B)	78.82(8)	O(3A)-Tb(1)-O(8)	82.20(8)	O(6)-Tb(1)-O(8)	140.88(9)
O(7)-Tb(1)-O(8)	70.87(8)	O(4)-Tb(1)-O(8)	71.74(8)	O(5B)-Tb(1)-O(8)	70.62(7)
O(3A)-Tb(1)-O(1)	79.99(7)	O(6)-Tb(1)-O(1)	74.91(8)	O(7)-Tb(1)-O(1)	75.20(8)
O(4)-Tb(1)-O(1)	128.26(7)	O(5B)-Tb(1)-O(1)	137.58(7)	O(8)-Tb(1)-O(1)	142.55(8)
O(3A)-Tb(1)-N(1)	143.38(7)	O(6)-Tb(1)-N(1)	77.26(8)	O(7)-Tb(1)-N(1)	79.80(8)
O(4)-Tb(1)-N(1)	64.41(7)	O(5B)-Tb(1)-N(1)	129.22(7)	O(8)-Tb(1)-N(1)	123.20(8)
O(1)-Tb(1)-N(1)	63.85(7)				

Symmetry code: A: $x, 1.5-y, z-0.5$; B: $-x, y-0.5, 1.5-z$.All H atoms are omitted for clarity in (a); Symmetry code: A: $x, 1.5-y, z-0.5$; B: $-x, y-0.5, 1.5-z$ 图 1 (a) 配合物 1 中 Tb^{III} 离子的配位环境; (b) Tb^{III} 离子的十二面体配位几何图Fig.1 (a) An ORTEP view of the coordination environment of the Tb^{III} ion in **1**;(b) Dodecahedron coordination around Tb^{III} center in **1**

羧基, 1 个氧原子(O3A)来自(cam)³-配体的羟基, 其余 3 个氧原子(O6、O7、O8)分别来自 3 个水分子, 而另外 1 个配位点则被 1 个(cam)³-配体的氮原子(N1)占据。Tb-O 键长落在 0.2315(2)~0.243 6(2) nm 范围内, 这与文献报道的类似配位聚合物相近^[16]。

有趣的是配合物 1 中每个 (cam)³-配体不仅以 2 个羧基氧和 1 个氮原子与 1 个 Tb^{III} 离子三齿螯合配位而另 1 个羧基氧与另 1 个 Tb^{III} 离子单齿配位, 而且其羟基氧也参与了配位, 这在基于(cam)³-配体形成的配合物中是很少见的^[17]。尤其是在基于 Tb^{III} 与

(cam)³-配体构筑的配合物中 (cam)³-配体的这种桥联单齿/螯合三齿/桥联单齿的五齿配位模式还是首次报道。基于这样的配位模式每个 Tb^{III} 离子与 3 个 (cam)³-离子相连, 而每个 (cam)³-离子与 3 个 Tb^{III} 离子相连从 3 个方向扩展形成了二维波浪网状结构 (图 2)。因此可以把 Tb^{III} 离子和 (cam)³-离子看成是三连接的构筑单元。分子结构分析表明: 配合物 1 的二维层具有三连接(4·8)²拓扑结构, 简化拓扑模型如图 2 所示。该二维网中包含 2 种不同的原子环, 一种为 2 个 Tb^{III} 离子通过 2 个 (cam)³-离子的 2 个羧基和 2 个羟

图 2 配合物 1 沿 a 轴的二维网状结构图和拓扑图Fig.2 View of the 2D network structure and its schematic representation illustrating the topology along a axisSymmetry code: C: $x, 1.5-y, z+0.5$; D: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$; E: $1+x, y, z+1$; F: $1-x, 2-y, 2-z$ 图 3 配合物 1 基于氢键作用沿 c 轴的三维超分子结构图Fig.3 View of the 3D supramolecular architecture based on hydrogen bond interactions along c axis

基形成的 $\{\text{Tb}_2\text{O}_4\text{C}_8\}$ 14 原子环,构成了大小为 $0.812\ 7\ \text{nm} \times 0.559\ 5\ \text{nm}$ 的孔洞,基于 $\text{Tb1} \cdots \text{Tb1}$ 和 $\text{C7} \cdots \text{C7}$ 测量。另一种为 4 个 Tb^{III} 离子通过 4 个 $(\text{cam})^3$ 离子的 4 个羧基和 2 个羟基形成 $\{\text{Tb}_4\text{O}_8\text{C}_{10}\}$ 14 原子环,构成了大小为 $1.131\ 0\ \text{nm} \times 0.976\ 8\ \text{nm}$ 的孔洞,基于 $\text{Tb1} \cdots \text{Tb1}$ 和 $\text{O3A} \cdots \text{O3A}$ 测量(图 2)。相邻二维网又通过羧基氧原子(O6D , O7F , O8F)和晶格水分子的氧原子 (O9) 之间的氢键 ($\text{O6D}-\text{H6b} \cdots \text{O4E}$, $0.269\ 7(2)\ \text{nm}$; $\text{O6D}-\text{H6a} \cdots \text{O2C}$, $0.271\ 2\ (2)\ \text{nm}$; $\text{O8F}-\text{H8a} \cdots \text{O9}$, $0.270\ 1(2)\ \text{nm}$; $\text{O9}-\text{H9a} \cdots \text{O2C}$, $0.271\ 2(2)\ \text{nm}$; $\text{O7F}-\text{H7a} \cdots \text{O3}$, $0.274\ 1(2)\ \text{nm}$; $\text{O7F}-\text{H7b} \cdots \text{O1C}$, $0.281\ 8(2)\ \text{nm}$) 互相识别以锁链的形式进一步拓展成三维超分子结构(图 3)

2.2 配合物的红外图谱

配合物 1 在 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 到 $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内出现了中等强度的宽峰,主要归属于分子内配位水和结晶水的 O-H 伸缩振动。在 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 附近无羰基吸收峰存在,证明配体羧基上的质子已全部脱掉。在含羧基的配合物中,一般以 $\text{C}=\text{O}$ 的反对称伸缩振动的峰位 ν_{as} 与对称伸缩振动的峰位 ν_{s} 的差值 $\Delta\nu$ 作为判断羧基配位类型的标准。当 $\Delta\nu > 200\ \text{cm}^{-1}$ 时,可以认为羧酸根以单齿配位;当 $\Delta\nu < 200\ \text{cm}^{-1}$ 时,可以认为羧酸根以双齿配位^[8]。配合物 $\text{C}=\text{O}$ 的反对称和对称伸缩振动的峰位分别在 $1\ 574\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 437\ \text{cm}^{-1}$,其 $\Delta\nu = 137\ \text{cm}^{-1}$,因此可以判断羧酸根以双齿配位。这一结果与晶体结构解析的结果一致。

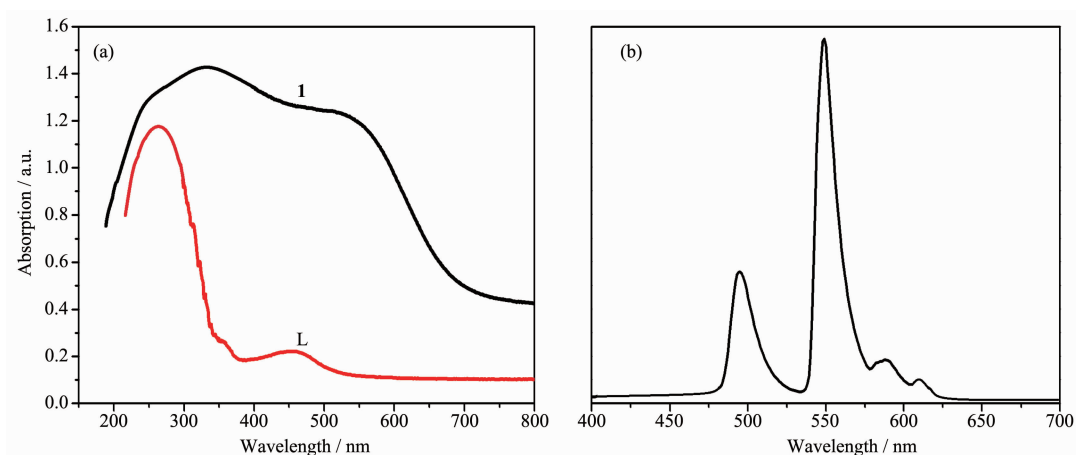


图 4 (a) 配合物 **1** 和 H_3cam 配体的室温固体紫外/可见吸收光谱;(b) 配合物 **1** 的室温固体荧光光谱

Fig.4 (a) UV/Vis absorption spectra of **1** and H_3cam ligand in the solid state at room temperature;

(b) Emission spectra of **1** in the solid state at room temperature

2.3 配位聚合物 **1** 的固体紫外可见光谱和荧光光谱

在室温下测定了 H_3cam 配体和配合物 **1** 的固态紫外可见光谱和荧光光谱。配体的紫外强吸收峰出现在大约 255 nm, 而在 450 nm 左右还有 1 个很微弱的小峰。这 2 个谱带可以归属为配体内 $\pi-\pi^*$ 或 $n-\pi^*$ 跃迁^[9]。配合物 **1** 的紫外-可见光谱中 2 个吸收谱带分别出现在 356 和 515 nm。比较配体与配合物 **1** 的吸收峰位置, 可知配合物的吸收波长红移。这是由于配体分子的共轭体系在配位前后发生了变化, 金属离子和具有孤对电子的杂原子配位, 扩大了共轭体系, 增大了配合物的刚性, 改变了原有基团的吸电子和给电子性质, 使其吸收峰红移且吸收强度增大。紫外光谱分析结果表明: 配体与中心 Tb^{III} 离子配位生成了新的化合物。

以波长为 289 nm 的光作为激发光源时得到 H_3cam 配体的固态荧光发射光谱。配体在 372 nm 处有一宽谱带的发射峰。以波长为 350 nm 的光作为激发光源时, 配合物 **1** 的发射谱中观测不到配体的发射谱带, 仅出现 Tb^{III} 离子特征线状谱带。4 个荧光发射峰依次出现在 495、549、588 和 621 nm 处, 分别归属为 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 的跃迁(图 4)。在 4 个谱带中, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁的强度最大, 表示整个光谱主要是受 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 特征发射控制, 显示强的绿光发射。这表明 H_3cam 配体的三重态与 Tb^{III} 离子的激发态能很好匹配, H_3cam 配体吸收的能量能有效的传递给中心 Tb^{III} 离子。

2.4 配合物 **1** 的热稳定性和粉末衍射分析

为了研究配合物的热稳定性, 我们对其进行热分析表征(图 5a)。配合物在低于 92~195 $^{\circ}C$, 失重为

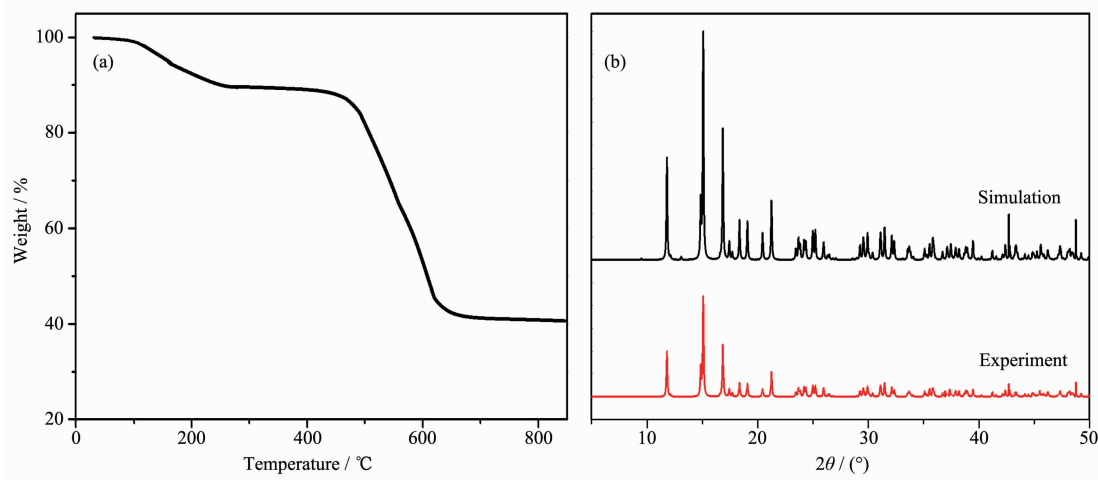


图 5 (a) 配合物 **1** 的 TGA 图;(b) 配合物 **1** 的粉末衍射图

Fig.5 (a) TGA curve and (b) XRD patterns of complex **1**

17.45%,与计算值 17.53%很接近,对应于失去晶格水和配位的水分子。此后失水后的产物保持相对稳定,直到 485 °C, (cam)³⁻配体开始分解,失重为 43.88%(计算值 43.81%),剩余产物为 Tb₂O₃,重量为 40.82%,与计算值 41.47%接近。

化合物 **1** 的 X 射线粉末衍射图显示其主要特征衍射峰位与由单晶数据理论拟合的峰位完全吻合,表明制备的化合物为纯相(图 5b)。

3 结 论

利用 4-羟基吡啶-2,6-二甲酸配体和七氧化四铽反应,在水热反应条件下构筑一个具有(4·8³)拓扑结构的二维铽的配位聚合物,用单晶 X 射线衍射方法确定了晶体结构。荧光光谱表明,配合物发射出稀土铽离子的特征发射峰,表明配体能有效地把激发能量通过无辐射跃迁转移给中心离子发射,从而敏化稀土离子的发光,有望作为潜在的绿色发光材料。

参考文献:

- [1] HUANG Chun-hui(黄春辉). *Coordination Chemistry of Rare Earth*(稀土配位化学). Beijing: Science Press, **1997**.
- [2] CHEN Yi-Ping(陈义平), ZHAO Ling-Yan(赵玲艳), ZHANG Han-Hui(张汉辉), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (*Guangpu Yu Guangpu Fenxi*), **2010**,**30**(1):174-178
- [3] Binnemans K. *Chem. Rev.*, **2009**,**109**(9):4283-4374
- [4] Reineke T M, Eddaoudi M, Yaghi O M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:4843-4844
- [5] Hu D H, Luo F, Zheng J M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, **7**:1733-1737
- [6] Kiritsis V, Michaelides A, Skoulika S, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**:3407-3410
- [7] Spichal Z, Petricek V, Pinkas J, et al. *Polyhedron*, **2008**,**27**: 283-288
- [8] Mahata P, Natarajan S. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:1250-1258
- [9] Chen B L, Wang L B, Xiao Y Q, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**,**48**:500-503
- [10] LU Wen-Guan(卢文贯), LIU Hong-Wen(刘宏文), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(8): 1450-1456
- [11] Zhao X Q, Zhao B, Cheng, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**: 11048-11057
- [12] Zhao X Q, Chen Z, Cheng P, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**,**10**:1433-1436
- [13] Chen Z, Fang M, Cheng P, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**,**634**:382-386
- [14] Zhao X Q, Cui P, Cheng P, et al. *Discussion of Faraday Soc.*, **2011**,**40**:805-809
- [15] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [16] Wang C G, Xing Y H, Li Z P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(3):1525-1530
- [17] Gao H L, Yi L, Zhao B, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:5980-5988
- [18] Kazuo Nakamoto(中本一雄), Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qin(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Beijing: Chemistry Industry Press, **1986**.
- [19] MEI Hong-Xing(梅洪鑫), LI Guang-Man(李光满), ZHANG Han-Hui(张汉辉), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (*Guangpu Yu Guangpu Fenxi*), **2012**,**32**(1):166-170