

以 1,4-二硝基苯甲酸及邻菲咯啉为配位的镧系金属 配位聚合物的合成、结构及性质研究

于美慧 胡 明* 冯占宇 薛 丰

(内蒙古自治区稀土物理与化学重点实验室, 内蒙古大学化学化工学院, 呼和浩特 010021)

摘要: 以 1,4-二硝基苯甲酸(HL)和 1,10-邻菲咯啉(phen)为配体,通过水热法与镧系金属盐合成了 7 个一维链状配位聚合物,其分子式为 $[\text{Ce}_2\text{L}_6(\text{phen})_2]_n$ (**1**)和 $[\text{LnL}_3\text{phen}]_n$ (Ln=Sm, **2**; Eu, **3**; Gd, **4**; Tb, **5**; Dy, **6**; Er, **7**)。由 X-射线单晶衍射测定了化合物晶体结构,通过磁性以及荧光测试表征了部分化合物的磁性和荧光性质。

关键词: 1,4-二硝基苯甲酸; 1,10-邻菲咯啉; 晶体结构; 荧光; 磁性

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2014)06-1261-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.232

Syntheses, Crystal Structures and Properties of Lanthanide Coordination Polymers Based on 2,4-Dinitro-benzoic Acid and 1,10-Phenanthroline

YU Mei-Hui HU Ming* FENG Zhan-Yu XUE Feng

(Inner Mongolia Key Laboratory of Chemistry and Physics of Rare Earth Materials,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract: Seven one-dimensional chain lanthanide coordination polymers based on 2,4-dinitro-benzoic acid (HL) and 1,10-phenanthroline (phen) as ligands were successfully synthesized with rare earth metal salts by hydrothermal method, namely, $[\text{Ce}_2\text{L}_6(\text{phen})_2]_n$ (**1**) and $[\text{LnL}_3\text{phen}]_n$ (Ln=Sm, **2**; Eu, **3**; Gd, **4**; Tb, **5**; Dy, **6**; Er, **7**). The compounds have been structurally confirmed by single-crystal X-ray diffractions and characterized by magnetic and fluorescent properties. CCDC: 883735, **1**; 946599, **2**; 883736, **3**; 883836, **4**; 883837, **5**; 883838, **6**; 946598, **7**.

Key words: 2,4-dinitro-benzoic acid; 1,10-phenanthroline; crystal structure; fluorescence; magnetic property

近年来,设计合成新型的金属-有机框架(MOFs)受到了众多人的青睐,因为其不仅具有迷人的拓扑结构,而且在催化、气体储存/分离、离子交换、光致发光和磁性等方面存在着广泛的应用^[1-5]。由于镧系离子特殊的光学和磁学性质,镧系-有机配位聚合物成为了一种潜在的功能材料。镧系离子对硬碱有强的亲合性,含氧或含氧、氮原子的配体,尤其是多羧酸多被用来构筑镧系-有机配位聚合物。多羧酸结合位点丰富,羧基可以单齿、桥联和螯

合的多种配位方式与高配位数的镧系离子结合,形成结构稳定的镧系配位聚合物 MOFs。另外,镧系离子的高配位数使得辅助配体进入配位环境成为可能,这些辅助配体进一步增强了镧系配位聚合物的 MOFs 结构的稳定性。

基于以上的研究背景,本文选择 1,4-二硝基苯甲酸(HL)和 1,10-邻菲咯啉(phen)为配体,利用水热法合成了 7 个镧系配位聚合物,利用 X-射线单晶衍射解析出了结构,并针对所合成的配位聚合物研究

收稿日期:2013-08-20。收修改稿日期:2014-03-27。

国家自然科学基金(No.21361017);内蒙古自然科学基金(No.2012MS0214);内蒙古高等学校科学技术研究重点研究(No.NJZZ12012)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:hm988@126.com

了其发光以及磁性性能,探索其在发光材料方面的潜在应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯。红外光谱采用 NEXUS-670 型 FT-IR 光谱仪 (KBr 压片, $200\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$) 测定; 晶体结构采用 Bruker SMART APEX II CCD 型 X-ray 单晶衍射面探仪测定; 热重分析采用 EXSTAR TG/DTA7300 SII Nano technology 热重分析仪进行测定; 荧光分析采用 FLS 920 型荧光分析仪进行测定。

1.2 稀土配位聚合物的合成

$[\text{Ce}_2\text{L}_6(\text{phen})_2]_n$ (**1**) 和 $[\text{LnL}_3\text{phen}]_n$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \textbf{2}; \text{Eu}, \textbf{3}; \text{Gd}, \textbf{4}; \text{Tb}, \textbf{5}; \text{Dy}, \textbf{6}; \text{Er}, \textbf{7}$) 的合成: 准确称取 $\text{LnCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, 0.1\text{ mmol}$), 配体 2,4-二硝基苯甲酸 HL (0.3 mmol) 和 1,10-邻菲咯啉 phen (0.1 mmol), 加入 10 mL 去离子水和 3 mL NaOH 溶液 ($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 放入 23 mL 聚四氟乙烯内

胆中, 搅拌 30 min, 装入水热反应釜中, 在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下, 恒温 72 h 后, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速度降温到 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 最后得到适合单晶衍射的晶体。IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3 431(m), 1 649(s), 1 604(s), 1 531(s), 1 410(s), 1 349(s), 1 059(m), 835(s) cm^{-1} 。Elem. anal. for **1**, Calcd. C 44.52, H 1.78, N 11.74; Found: C 44.60, H 1.82, N 11.79。IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3 434(m), 1 694(s), 1 602(s), 1 532(s), 1 410(s), 1 349(s), 1 059(w), 835(m)。Elem. anal. for **2**, Calcd.(%) C 41.08, H 1.76, N 11.62; Found(%): C 41.1, H 1.82, N 11.79。

1.3 配位聚合物 1~7 晶体结构测定

配位聚合物 **1~7** 晶体数据采用 BRUKER SMART APEX II 型 X 射线衍射仪, 在室温下, 采用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$) 作入射光源, 半经验吸收校正采用 SADABS 程序。用 SHELXS-97^[6] 解析结构, 用 SHELXTL-97 对所有非氢原子坐标和各向异性热参数用进行全矩阵最小二乘法精修, 氢原子为理论加氢。配位聚合物 **1~7** 的晶体结构参数细节分别在表 1 所示, 主要键

表 1 化合物 1~7 的晶体学数据

Tab 1 Crystal data for 1~7

Compound	1	2	3	4	5	6	7
Formula	$\text{C}_{66}\text{H}_{34}\text{N}_{16}\text{O}_{36}\text{Ce}_2$	$\text{C}_{33}\text{H}_{17}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Sm}$	$\text{C}_{33}\text{H}_{17}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Eu}$	$\text{C}_{33}\text{H}_{17}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Gd}$	$\text{C}_{33}\text{H}_{17}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Tb}$	$\text{C}_{33}\text{H}_{17}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Dy}$	$\text{C}_{33}\text{H}_{17}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Er}$
Formula weight	1 907.33	963.91	965.52	970.80	972.48	976.05	980.81
T/K	296(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Space Group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a/nm	1.488 38(6)	0.972 8(4)	0.969 75(3)	0.970 20(9)	0.963 0(3)	0.963 57(8)	0.962 05(11)
b/nm	1.709 38(8)	1.324 7(5)	1.319 36(4)	1.320 24(13)	1.316 9(4)	1.316 84(12)	1.316 83(16)
c/nm	1.738 48(7)	1.495 1(6)	1.492 76(5)	1.493 61(15)	1.487 7(4)	1.489 49(13)	1.490 18(18)
$\alpha/^\circ$	114.987 0(10)	102.246(5)	102.147 0(10)	102.283(2)	102.139(4)	102.069(2)	102.048 0(10)
$\beta/^\circ$	113.936 0(10)	105.970(5)	105.903 0(10)	105.712(2)	105.839(4)	105.769 0(10)	105.707(2)
$\gamma/^\circ$	90.109 0(10)	90.258(5)	90.347 0(10)	90.363(2)	90.421(4)	90.434(2)	90.473(2)
V/nm^3	3.583 2(3)	1.806 1(12)	1.791 56(10)	1.795 4(3)	1.770 2(9)	1.774 5(3)	1.773 1(4)
Z	2	2	2	2	2	2	2
$D_c/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.768	1.773	1.79	1.796	1.824	1.827	1.837
μ/mm^{-1}	1.365	1.72	1.846	1.942	2.094	2.201	2.463
$F(000)$	1 892	954	956	958	960	962	966
R_{int}	0.021 4	0.018 6	0.014 4	0.014 1	0.021 9	0.020 7	0.030 0
GOOF	1.014	1.161	1.043	1.186	0.953	1.091	1.084
R_1^a	0.029 0	0.018 3	0.020 2	0.020 2	0.032 0	0.033 4	0.038 3
wR_2^b ($I>2\sigma(I)$)	0.064 8	0.050 5	0.047 2	0.058 8	0.107 9	0.103 5	0.113 7
R_1 (all data)	0.043 5	0.019 7	0.022 8	0.021 6	0.034 6	0.038 2	0.039 3
wR_2 (all data)	0.072 3	0.051 4	0.048 6	0.061 1	0.114 9	0.111 5	0.115 6

^a $R_1=||F_o|-|F_c||/|F_o|$; ^b $wR_2=[\sum(w(F_o^2-F_c^2)^2)/\sum(w(F_o^2)^2)]^{1/2}$

长和键角数据分别在附表 1 和附表 2 所示。

CCDC:883735,1;946599,2;883736,3;883836,4;883837,5;883838,6;946598,7。

2 结果与讨论

2.1 配位聚合物的结构描述

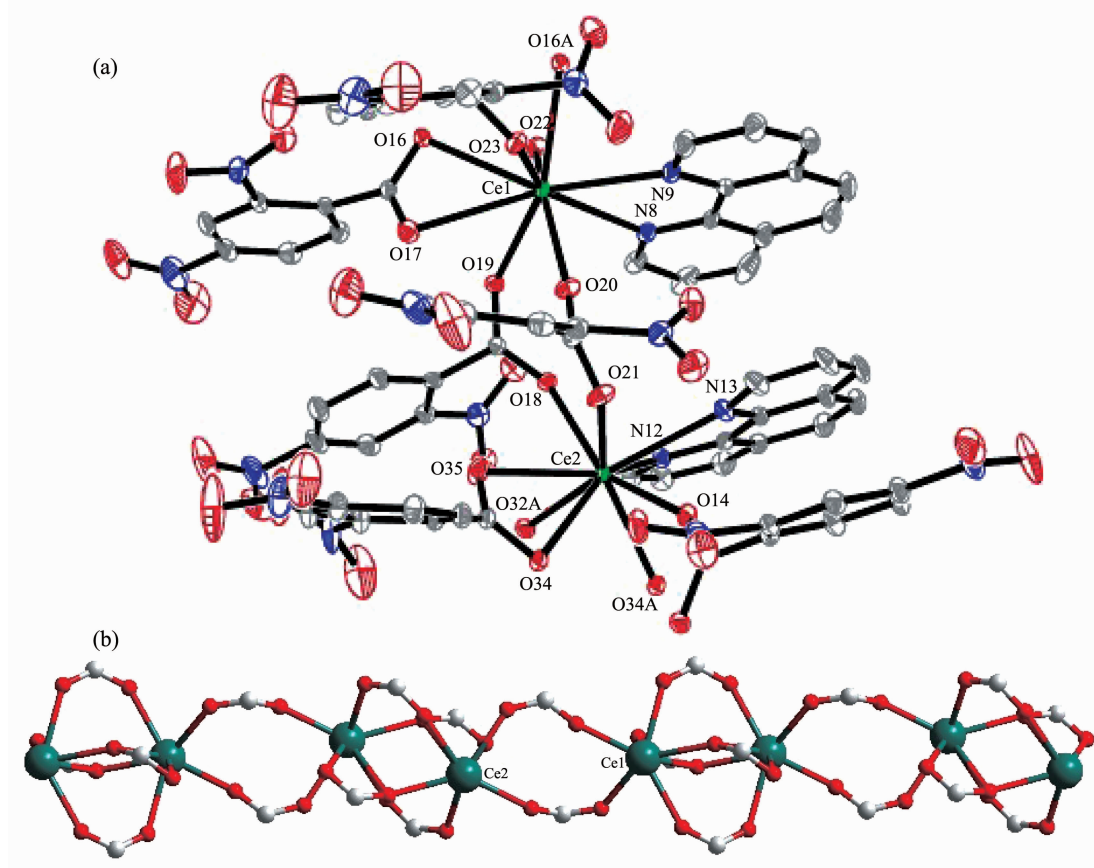
2.1.1 配位聚合物 1 的结构描述

配合物 1 的晶体属于三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$ 。在配合物 1 的结构单元中,有 2 个 Ce^{3+} ,6 个 L-配体,和 2 个 phen。如其配位环境图 1a 所示,配合物 1 中 Ce1 和 Ce2 离子均是 9 配位的,形成 1 个三帽三角棱柱的几何构型,其中的 7 个配位点被 L-配体的羧基氧所占据(Ce1:O16,O16A,O17,O19,O20,O22 和 O23;Ce2:O14,O18,O21,O34,O35,O32A,O34A) 另外 2 个配位点由来自于配体 phen 的氮原子(Ce1:N8 和 N9;Ce2:N12 和 N13)占据。在配合物中配体以两种配位模式配位:(1) 1 个羧基采用三齿螯合桥联配位连接 2 个 Ce^{3+} 离子;(2) 另 1 个羧基采用单双齿桥联配位连接 2 个 Ce^{3+} 离子。Ce-O 的键长

范围是 0.235 5~0.282 2 nm, $\angle OCeO$ 键角的范围为 $65.85^\circ \sim 108.96^\circ$ 。而且配合物 1 由配体以双齿桥联、三齿螯合配位形式把相邻的 Ce^{3+} 离子连接起来,形成 1D 链状结构(图 1b),在链上相邻的 $Ce \cdots Ce$ 之间的距离是 0.403 5 和 0.564 5 nm。

2.1.2 配位聚合物 2~7 的结构描述

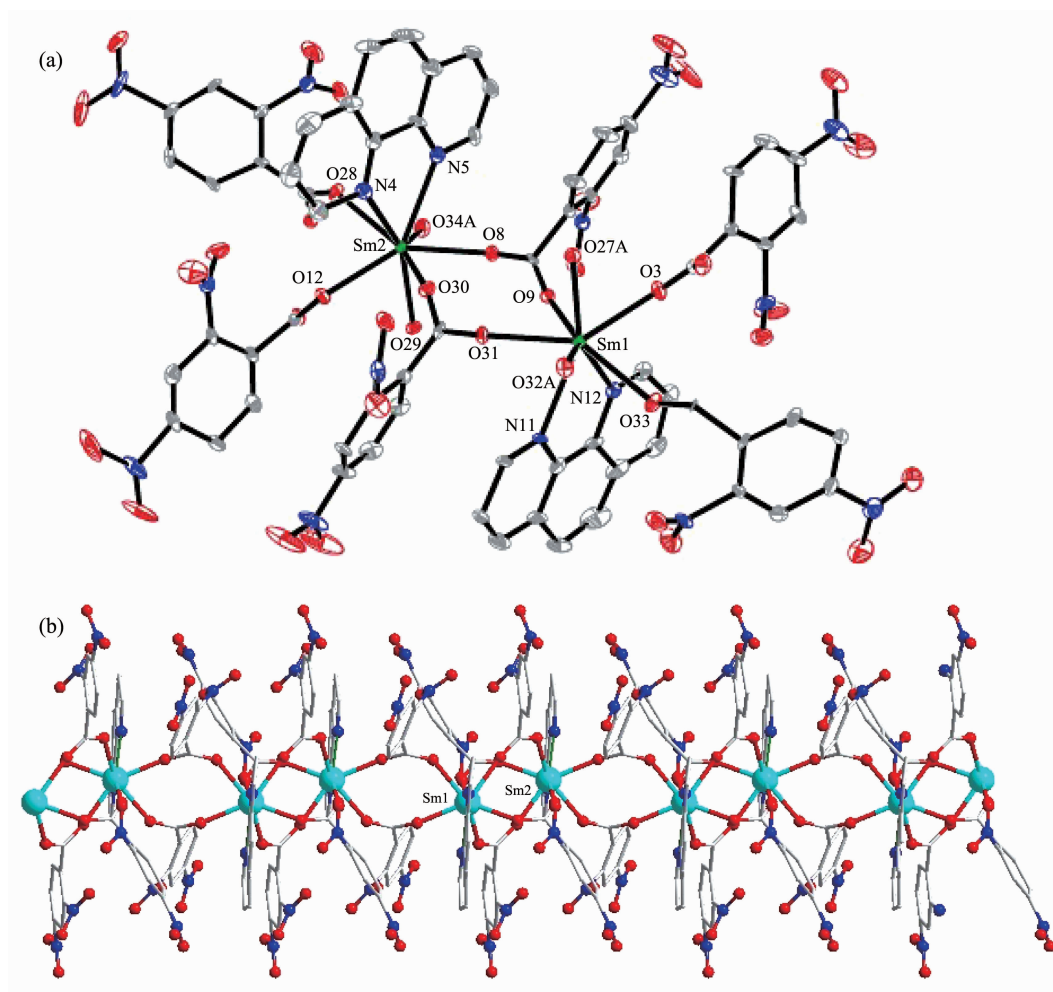
通过 X-射线单晶衍射的测定表明配位聚合物 2~7 是同构的,均属于三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$ 。所以只给出配位聚合物 2 的结构细节描述。在配合物 2 的不对称单元中,有 2 个 Sm^{3+} ,6 个 L⁻ 配体,和 2 个 phen。如图 2a 所示, $Sm1^{3+}$ 和 $Sm2^{3+}$ 2 个离子均为八配位,每个 Sm^{3+} 由 6 个来自于配体 L⁻ 的羧基 O 原子($Sm1$:O3,O33,O31,O27A,O9; $Sm2$:O8,O12,O28,O29,O30 和 O34A)以及 2 个 1,10-邻菲咯啉的 N 原子($Sm1$:N11 和 N12; $Sm2$:N4 和 N5)组成,配体的羧基都采用了双齿桥联 2 个金属的配位模式。八配位的 Sm 形成了 1 个扭曲的三角十二面体构型,其中 Sm-O 的键长范围是 0.235 83(17)~0.243 34(17) nm; $Sm-N$ 的键长范围是 0.261 8(2)~0.262 9(2) nm,略长



Thermal ellipsoids were drawn at the 30% level; Symmetry code: A: $-x+2, -y+1, -z+1$

图 1 (a) 配位聚合物 1 中 Ce 的配位环境; (b) 1 的一维链状结构

Fig.1 (a) Coordination environment of Ce in complex 1; (b) 1D chain structure of complex 1



Thermal ellipsoids were drawn at the 30% level; Symmetry code: A $-x+1, -y+1, -z+1$

图 2 (a) 配位聚合物 2 中 Sm 的配位环境; (b) 2 的一维链状结构

Fig.2 (a) Coordination environment of Sm in complex 2; (b) 1D chain structure of complex 2

于 Sm-O 的键长。Sm 离子通过配体 L 上的羧基 O 原子连接成 1 个一维链结构, 如图 2b 所示, Sm...Sm 的距离为 0.458 和 0.595 nm。

2.2 热重分析 TG

在 25 到 800 °C 范围内, 对 1 进行了热重分析, 如附图 1 所示。达到 330 °C 左右框架开始坍塌, 到 600 °C 时全部分解, 失去全部有机配体, 失重率为 80.69%(理论值 82.79%), 剩余物为 Ce_2O_3 。

由于配位聚合物 2~7 是同构的, 所以热重分析结果是相近的, 最终配合物分解为稀土氧化物。这里用配合物 2 的 TG 曲线来说明这类配位聚合物的热稳定性。如附图 1 所示, 配合物 2 的 TG 曲线显示, 随着温度的升高, 配合物 2 到 310 °C 左右时, 主要的框架开始分解, 到 710 °C 时全部分解, 失重率为 79.7%(理论值 81.9%), 剩余物为 Sm_2O_3 。热重分析

表明配位聚合物 1~7 具有较高的热稳定性。

2.3 荧光分析

在室温下, 测定了配位聚合物 2, 3, 5, 7 的固体荧光。图 3 是配合物 2, 3, 5, 7 的荧光光谱。在 450 nm 的激发下, 配合物 2 有 4 个发射峰, 分别为 559, 591, 621 和 696 nm。较强的发射峰 559 nm 处对应为 Sm(III) 离子的特征 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ 跃迁。较弱的发射峰在 591, 621 和 696 nm 处的可以归因为 Sm(III) 离子的 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ 的特征跃迁^[7-9]。

配合物 3 在波长为 394 nm 的激发光的激发下, 得到 3 在 550~690 nm 范围内的发射光谱。该配合物在 591, 612, 618, 650 和 690 nm 处有 5 个特征发射峰, 分别归属于 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁, 其中最强的跃迁为 $^5D_0 \rightarrow$

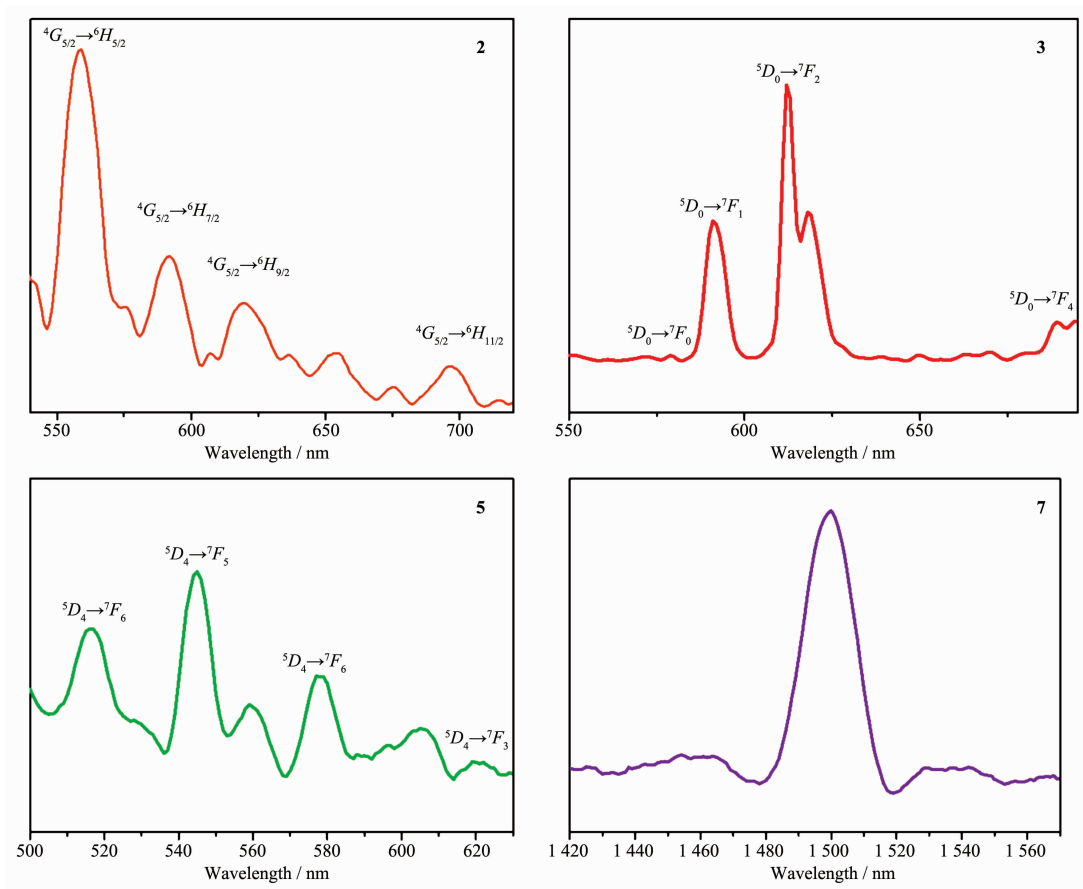


图 3 配位聚合物 2, 3, 5, 7 的发射光谱

Fig.3 Emission spectra of 2, 3, 5, 7

7F_2 , 导致配位聚合物发红光, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁(电偶极跃迁)比 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁(磁偶极跃迁)强得多, 强度比为 $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1) = 1.86$, 表明 Eu^{3+} 的配位环境是非对称的^[10-11], 这也与其结构相一致。在 612 nm 的主发射峰有 1 个 618 nm 的肩峰, 也就是发生了分裂现象, 裂分成了 2 个峰。原因是 Eu^{3+} 离子的 7F_j ($j \neq 0$) 能级为简并能级, 在晶体场作用下, J 能级可能会发生分裂, 分裂峰的个数为 $M(M \leq 2j+1)$, 具体数值会因配合物晶体场作用的不同而不同^[12]。

在波长为 440 nm 激发下, 配合物 5 的最强发射峰在 544 nm, 归属于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁, 使其固体粉末发出强烈的绿光, 其他的发射峰有 616, 585 和 620 nm 分别归属于 Tb^{3+} 离子 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 的跃迁^[10,13]。配合物 7 的固体近红外荧光。当激发波长是 374 nm 时, 配位聚合物 7 的最大发射峰在 1 500 nm 处, 可能是归因于 Er^{3+} 离子的第一激发态($^4I_{13/2}$)到基态($^4I_{15/2}$)的跃迁^[14-17]。

2.4 磁性分析

在 2~300 K 和 1 kOe 磁场强度下测定了配合

物 4 的变温磁化率, 并就其 $\chi_M T$ 对 T 及 χ_M^{-1} 对 T 作图, 如图 4 所示。在 300 K 时, 其 $\chi_M T$ 值为 $5.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, 与基态为 $^8S_{7/2}$ 没有耦合的 Gd^{3+} 离子的理论值 $7.87 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ 相比较低。随着温度的降低, $\chi_M T$ 值缓慢下降, 直到 55 K 时, $\chi_M T$ 为 $4.82 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ 。当温度继续降低, $\chi_M T$ 值急剧减少, 直到 2 K 时, 达到最小值 $2.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ 。根据实验得到

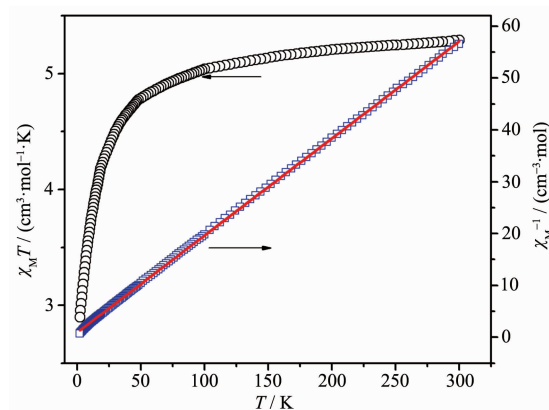


图 4 化合物 4 的变温磁化率曲线

Fig.4 Plots of $\chi_M T$ vs T and χ_M^{-1} vs T for 4

的数据,以 χ_M^{-1} 对 T 作图所得的曲线进行拟合,很好的符合 Curie-Weiss 定律,并可求出 $C=5.34\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ 和 $\theta=-5.26\text{ K}$,说明 Gd^{3+} 离子之间($\text{Gd}\cdots\text{Gd}$ 距离 0.456 nm 和 0.592 nm)存在反铁磁相互作用。

3 结 论

在水热条件下,1,4-二硝基苯甲酸和 1,10-邻菲咯啉为配体,与镧系金属盐反应成功合成了 7 个一维链状配位聚合物。单晶结构分析表明,这 7 个配位聚合物展示两种一维链状结构。室温下的固体荧光实验表明,配合物 **2,3,5,7** 分别展示了 Sm, Eu, Tb, Er 离子的特征发射。并对配合物 **4** 进行了磁性测定,表明该化合物存在反铁磁相互作用。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Lee J, Farha O K, Roberts J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1450-1459
- [2] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1477-1504
- [3] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:2334-2375
- [4] (a) Cui Y, Yue Y, Qian G, et al. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**:1126-1162
(b) Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1330-1352
- [5] (a) Kurmoo M. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1353-1379
(b) Dechambenoit P, Long J R. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, **40**:3249-3265
- [6] Sheldrick G M. *SHELXS-97. Program for X-ray Crystal Structure Determination*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [7] Chen T L, Yu X Y, Zhao X, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, **23**:74-77
- [8] Cha Y E, Li X, Song S. *J. Solid State Chem.*, **2012**, **196**:40-44
- [9] Guo Q, Gao X M, Wang P, et al. *J. Mol. Struct.-Theochem.*, **2012**, **1024**:104-109
- [10] Chen T L, Yu X Y, Zhao X, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, **23**:74-77
- [11] Cai S L, Zheng S R, Wen Z Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**:4441-4449
- [12] Dias A B, Viswanathan S. *Chem. Commun.*, **200**:1024-1025
- [13] Jiang Z Q, Jiang G Y, Hou D C, et al. *CrystEngComm*, **2013**, **15**:315-323
- [14] Feng J, Yu J B, Song S Y, et al. *Dalton Trans.*, **2009**, **38**:2406-2414
- [15] Li X Y, Si Z J, Pan C L, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, **12**:675-677
- [16] Sun L N, Yu J B, Zhang H J, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, **98**:156-165
- [17] Zhang M F, Shi S J, Meng J X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:2825-2830