

2,2'-二硝基-4,4'-联苯二甲酸构筑的四个稀土金属有机骨架

冯上发¹ 何 鑫¹ 秦 涛¹ 张顺林¹ 朱敦如^{*,1,2}

(¹ 南京工业大学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

(² 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210023)

摘要: 在溶剂热条件下, 2,2'-二硝基-4,4'-联苯二甲酸(H₂L)与 Ln(NO₃)₃·6H₂O 反应, 成功合成了 4 个稀土金属有机骨架(LOFs): [LnL_{1.5}(DMA)]_n (Ln=Eu (**1**), Gd (**2**), Tb (**3**), Dy (**4**), DMA=*N,N*-二甲基乙酰胺)。采用元素分析、红外(IR)、热重(TGA)、单晶和粉末 X 射线衍射(XRD)对其结构进行了表征。晶体结构分析表明: LOFs **1~4** 均为单斜晶系、C2/c 空间群, 为异质同晶的双节点(3,8)-连接的三维(3D)拓扑结构。LOFs **1~4** 均具有高的热稳定性(分解温度 *T_d* > 322 °C), **1** 显示铕的特征荧光光谱, 而 **3** 仅显示配体的荧光发射。

关键词: 稀土金属有机骨架; 2,2'-二硝基-4,4'-联苯二甲酸; 晶体结构; 荧光

中图分类号: O614.33*8; O614.33*9; O614.341; O614.342

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)11-2095-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.241

Four Lanthanide-Organic Frameworks Built from 2,2'-Dinitro-4,4'-biphenyldicarboxylic Acid

FENG Shang-Fa¹ HE Xin¹ QIN Tao¹ ZHANG Shun-Lin¹ ZHU Dun-Ru^{*,1,2}

(¹ College of Chemical Engineering, State Key Laboratory of Material-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

(² State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Four lanthanide-organic frameworks (LOFs), [LnL_{1.5}(DMA)]_n (Ln=Eu (**1**), Gd (**2**), Tb (**3**), Dy (**4**); H₂L=2,2'-dinitro-4,4'-biphenyldicarboxylic acid, DMA=*N,N*-dimethylacetamide), have been prepared by the solvothermal reaction of H₂L and Ln(NO₃)₃·6H₂O. Their structures have been characterized by elemental analyses, IR, TGA, single-crystal and powder X-ray diffraction (XRD) studies. Crystal structure analyses show that LOFs **1~4** crystallize in the monoclinic system with C2/c space group. LOFs **1~4** are isomorphous and possess a binodal (3,8)-connected three-dimensional (3D) topology network. All the LOFs exhibit high thermal stabilities (*T_d* > 322 °C). Furthermore, **1** displays characteristic luminescence of Eu(III) ion while **3** only shows the emission peak of the L²⁻ ligand. CCDC: 1549595, **1**; 1549593, **2**; 1549596, **3**; 1549594, **4**.

Keywords: lanthanide-organic frameworks; 2,2'-dinitro-4,4'-biphenyldicarboxylic acid; crystal structure; luminescence

0 引 言

稀土金属配合物由于其自身的 4*f* 轨道的电子跃迁, 可表现出独特的光学和磁学性质^[1]。稀土金属

离子由于具有高的配位数以及灵活多变的配位模式, 也能构筑具有迷人拓扑结构的稀土金属有机骨架(lanthanide-organic frameworks, LOFs)材料。近十多年来, 新型 LOFs 材料的设计与合成受到科研工作

收稿日期: 2017-06-06。收修改稿日期: 2017-09-05。

国家自然科学基金(No.21476115)和南京大学配位化学国家重点实验室开放课题资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhudr@njtech.edu.cn; 会员登记号: S060015982P。

者越来越多的关注,因为 LOFs 材料在荧光、磁性、气体存储、离子交换以及质子导体等领域具有重要的应用价值^[2-5]。迄今为止,已有大量不同类型的配体(如希夫碱、氨基酸以及吡啶羧酸等)被用于合成新的 LOFs 材料^[6-9],而应用最广泛的一类有机配体是芳香多羧酸,因为芳香多羧酸具有丰富多变的配位方式,而稀土金属离子具有较强的氧亲合性^[10]。其中对苯二甲酸^[11]、均苯三甲酸^[12]以及 4,4'-联苯二甲酸^[13]等芳香多羧酸配体所合成的 LOFs 材料已有大量报道,而用官能团取代的芳香多羧酸构筑的 3D LOFs 研究得相对较少。

我们的兴趣是利用对称取代的联苯二甲酸作为配体来构筑结构新颖的 LOFs(或 MOFs)材料。我们前期的研究表明,利用此类配体不仅可构筑拓扑结构多样的 MOFs 材料,而且由于取代基的配位或空间填充效应,可得到热稳定性高的 LOFs (MOFs)材料^[14]。例如由 2,2'-二甲氧基-4,4'-联苯二甲酸与 Cd(II)离子所构建的 MOF 材料,首次呈现 3D/3D 二重杂互穿的拓扑结构^[15];而由该配体与稀土 Eu(III)、Gd(III)、Dy(III)离子所合成的 LOF 材料是一个新的双节点(3,20)-连接的 3D 拓扑结构,其次级建筑块(SBU)为新颖的俄罗斯套娃 $[\text{Ln}_4@\text{Ln}_4]$ 结构^[16]。本文中我们采用硝基取代的联苯二甲酸:2,2'-二硝基-4,4'-联苯二甲酸(H_2L)与 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 通过溶剂热反应,合成了 4 个新的 3D LOFs: $[\text{LnL}_{1.5}(\text{DMA})]_n$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$ (**1**), Gd (**2**), Tb (**3**), Dy (**4**)),测定了它们的晶体结构和热稳定性,并研究了 LOFs **1** 和 **3** 的荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)均为市售分析纯试剂,未经进一步纯化。2,2'-二硝基-4,4'-联苯二甲酸(H_2L)配体根据文献合成^[17]。LOFs 材料的 C, H 和 N 元素分析是在 Thermo Finnigan Flash 1112A 型元素分析仪上测定;红外光谱(KBr 压片)使用 VECTOR 22 Bruker 型红外光谱仪在 4 000~400 cm^{-1} 范围内测定;热重分析采用 NETZSCH STA 449C 型热重分析仪在 N_2 气氛及升温速率为 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下测定;粉末 XRD 由 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定,采用 Cu 靶 $K\alpha$ ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)为辐射源,管电压 40 kV、管电流 40 mA,扫描范围为 $5^\circ\sim 50^\circ$ 。荧光采用 Hitach F-700 型荧光光谱仪测定。

1.2 LOFs 1~4 的合成

1.2.1 $[\text{EuL}_{1.5}(\text{DMA})]_n$ (**1**)的合成

将 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (22.3 mg, 0.05 mmol) 和 H_2L (24.9 mg, 0.075 mmol) 分别加入有聚四氟乙烯内胆的 15 mL 不锈钢反应釜中,再分别加入 0.5 mL DMA 和 2 mL H_2O 。将其置于 130 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中反应 48 h 后,冷却至室温(RT),过滤后得到 26.3 mg 无色块状晶体 **1**(基于 Eu 的产率为 71.6%),红外光谱(KBr, cm^{-1}): 3 066(w), 2 939(w), 1 667(s), 1 593(vs), 1 529 (s), 1 409 (vs), 1 351 (s), 788 (s)。元素分析: $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{EuN}_4\text{O}_{13}$, 计算值(%): C, 40.89; H, 2.47; N, 7.63; 实验值(%): C, 41.01; H, 2.32; N, 7.48。

1.2.2 $[\text{LnL}_{1.5}(\text{DMA})]_n$ ($\text{Ln}=\text{Gd}$ (**2**), Tb (**3**), Dy (**4**))的合成

LOFs **2~4** 的合成方法与 **1** 类似,只是分别用 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。**2** 的产率为 61.9%, 红外光谱(KBr, cm^{-1}): 3 065(w), 2 939(w), 1 670(s), 1 593(vs), 1 529 (s), 1 410 (vs), 1 351 (s), 788 (s)。元素分析: $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{GdN}_4\text{O}_{13}$, 计算值(%): C, 40.59; H, 2.45; N, 7.57; 实验值(%): C, 40.82; H, 2.32; N, 7.44。**3** 的产率为 76.9%, 红外光谱 (KBr, cm^{-1}): 3 064 (w), 2 935(w), 1 671(m), 1 593(s), 1 528(s), 1 409(vs), 1 350(s), 789 (s)。元素分析: $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{TbN}_4\text{O}_{13}$, 计算值(%): C, 40.50; H, 2.45; N, 7.56; 实验值(%): C, 40.72; H, 2.33; N, 7.34。**4** 的产率为 68.5%, 红外光谱 (KBr, cm^{-1}): 3 064(w), 2 938(w), 1 673(s), 1 593(vs), 1 528(s), 1 410(vs), 1 350(s), 787(s)。元素分析: $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{DyN}_4\text{O}_{13}$, 计算值(%): C, 40.31; H, 2.44; N, 7.52; 实验值(%): C, 40.51; H, 2.25; N, 7.38。

1.3 LOFs 1~4 的单晶结构测定

选取大小合适的 LOFs **1~4** 的单晶置于 Bruker Smart APEX II CCD 仪上,在 296(2) K 收集 X 射线衍射数据。光源采用经过石墨单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)。以 ω - 2θ 扫描方式收集衍射点,全部强度数据经 ψ 扫描进行经验吸收校正。晶体结构解析采用直接法。全部非氢原子经 Fourier 合成及差值电子密度函数修正,使用最小二乘法对坐标和各向异性温度因子进行修正。氢原子均通过理论加氢确定。在 SHELXTL-97 中完成所有的计算^[18]。**1~4** 的晶体学数据列于表 1 中,主要键长及键角列于表 2。

CCDC: 1549595, **1**; 1549593, **2**; 1549596, **3**; 1549594, **4**。

表 1 LOFs 1~4 的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data of LOFs 1~4

	1	2	3	4
Empirical formula	C ₂₅ H ₁₈ EuN ₄ O ₁₃	C ₂₅ H ₁₈ GdN ₄ O ₁₃	C ₂₅ H ₁₈ TbN ₄ O ₁₃	C ₂₅ H ₁₈ DyN ₄ O ₁₃
Formula weight	734.39	739.68	741.35	744.93
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> / nm	2.449 9(6)	2.443 3(6)	2.443 1(7)	2.433(3)
<i>b</i> / nm	1.533 9(4)	1.530 1(4)	1.529 0(4)	1.525 8(18)
<i>c</i> / nm	1.600 8(4)	1.595 7(4)	1.590 7(4)	1.589 2(19)
β / (°)	112.293(2)	112.169(3)	112.239(3)	112.548(16)
<i>V</i> / nm ³	5.566(2)	5.524(2)	5.500(3)	5.449(11)
<i>Z</i>	8	8	8	8
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.753	1.779	1.790	1.816
μ / mm ⁻¹	2.328	2.476	2.647	2.819
<i>F</i> (000)	2 888	2 896	2 904	2 912
Crystal size / mm	0.16×0.12×0.10	0.16×0.14×0.10	0.15×0.12×0.10	0.16×0.14×0.12
θ range / (°)	1.60~25.00	1.61~25.00	1.61~25.00	1.61~25.00
Reflection collected	18 955	18 625	18 771	18 455
Unique reflections	4 909(<i>R</i> _{int} =0.036 6)	4 861(<i>R</i> _{int} =0.045 6)	4 838(<i>R</i> _{int} =0.037 4)	4 878(<i>R</i> _{int} =0.097 9)
Reflection observed (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	4 432	3 912	4 099	3 205
Data, restraints, parameters	4 822, 168, 445	4 825, 171, 446	4 747, 159, 446	4 696, 171, 446
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.096	1.120	1.120	1.040
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.032 5, 0.074 5	0.041 7, 0.097 1	0.040 1, 0.085 4	0.053 3, 0.113 1
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.035 7, 0.075 6	0.055 6, 0.101 2	0.049 1, 0.088 3	0.092 4, 0.123 6
($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	1 454, -633	1 536, -933	1 657, -898	1 405, -1 021

表 2 LOFs 1~4 的主要键长(nm)和键角(°)
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for LOFs 1~4

1					
Eu1-O15	0.233 7(2)	Eu1-O3 ⁱⁱⁱ	0.236 92(19)	Eu1-O2 ⁱⁱ	0.235 7(2)
Eu1-O4 ⁱ	0.234 1(2)	Eu1-O1	0.237 74(19)	Eu1...Eu1 ⁱⁱ	0.439 22(11)
Eu1-O9	0.234 7(2)	Eu1-O10 ^{iv}	0.238 0(2)	Eu1...Eu1 ^v	0.464 5(2)
O15-Eu1-O4 ⁱ	80.23(8)	O15-Eu1-O1	78.51(8)	O1-Eu1-O10 ^{iv}	73.40(7)
O15-Eu1-O9	77.46(8)	O4 ⁱ -Eu1-O1	87.98(8)	O4 ⁱ -Eu1-O3 ⁱⁱⁱ	122.34(7)
O4 ⁱ -Eu1-O9	78.99(8)	O9-Eu1-O1	154.25(7)	O9-Eu1-O3 ⁱⁱⁱ	79.45(7)
O15-Eu1-O2 ⁱⁱ	80.62(8)	O2 ⁱⁱ -Eu1-O1	91.62(8)	O2 ⁱⁱ -Eu1-O3 ⁱⁱⁱ	72.92(7)
O4 ⁱ -Eu1-O2 ⁱⁱ	160.53(7)	O3 ⁱⁱⁱ -Eu1-O1	126.06(8)	O9-Eu1-O10 ^{iv}	122.28(8)
O9-Eu1-O2 ⁱⁱ	93.46(8)	O15-Eu1-O10 ^{iv}	141.22(8)	O2 ⁱⁱ -Eu1-O10 ^{iv}	125.73(8)
O15-Eu1-O3 ⁱⁱⁱ	143.48(8)	O4 ⁱ -Eu1-O10 ^{iv}	72.68(8)	O3 ⁱⁱⁱ -Eu1-O10 ^{iv}	75.30(8)
2					
Gd1-O15	0.232 6(2)	Gd1-O1	0.236 78(18)	Gd1-O2 ⁱⁱ	0.233 6(2)
Gd1-O9	0.232 9(2)	Gd1-O3 ⁱⁱⁱ	0.236 05(19)	Gd1...Gd1 ⁱⁱ	0.437 7(2)
Gd1-O4 ⁱ	0.233 0(2)	Gd1-O10 ^{iv}	0.236 8(2)	Gd1...Gd1 ^v	0.463 8(2)
O15-Gd1-O9	77.63(7)	O4 ⁱ -Gd1-O2 ⁱⁱ	160.10(7)	O15-Gd1-O3 ⁱⁱⁱ	143.92(8)

续表 2

O15-Gd1-O4 ⁱ	79.60(8)	O15-Gd1-O1	78.34(7)	O9-Gd1-O3 ⁱⁱⁱ	79.64(7)
O9-Gd1-O4 ⁱ	79.06(8)	O9-Gd1-O1	154.43(7)	O4 ⁱ -Gd1-O3 ⁱⁱⁱ	122.80(7)
O15-Gd1-O2 ⁱⁱ	80.82(8)	O4 ⁱ -Gd1-O1	88.14(7)	O2 ⁱⁱ -Gd1-O3 ⁱⁱⁱ	72.92(7)
O9-Gd1-O2 ⁱⁱ	93.34(8)	O2 ⁱⁱ -Gd1-O1	91.34(7)	O1-Gd1-O3 ⁱⁱⁱ	125.65(7)
O15-Gd1-O10 ^{iv}	140.91(8)	O4 ⁱ -Gd1-O10 ^{iv}	73.01(7)	O1-Gd1-O10 ^{iv}	73.50(7)
O9-Gd1-O10 ^{iv}	122.34(8)	O2 ⁱⁱ -Gd1-O10 ^{iv}	125.77(8)	O3 ⁱⁱⁱ -Gd1-O10 ^{iv}	75.17(7)
3					
Tb1-O15	0.231 1(2)	Tb1-O1	0.235 02(17)	Tb1-O4 ⁱ	0.231 8(2)
Tb1-O2 ⁱ	0.231 4(2)	Tb1-O3 ⁱⁱⁱ	0.234 97(18)	Tb1...Tb1 ⁱ	0.435 9(2)
Tb1-O9	0.231 85(19)	Tb1-O10 ^{iv}	0.235 62(19)	Tb1...Tb1 ^v	0.464 7(2)
O15-Tb1-O2 ⁱ	80.85(8)	O2 ⁱ -Tb1-O1	90.93(7)	O1-Tb1-O3 ⁱⁱⁱ	124.64(7)
O15-Tb1-O9	78.04(7)	O9-Tb1-O1	155.35(6)	O15-Tb1-O10 ^{iv}	140.53(7)
O2 ⁱ -Tb1-O9	92.80(8)	O4 ⁱⁱ -Tb1-O1	88.61(7)	O2 ⁱ -Tb1-O10 ^{iv}	125.86(7)
O15-Tb1-O4 ⁱⁱ	79.36(8)	O15-Tb1-O3 ⁱⁱⁱ	144.50(7)	O9-Tb1-O10 ^{iv}	122.70(6)
O2 ⁱ -Tb1-O4 ⁱⁱ	159.88(6)	O2 ⁱ -Tb1-O3 ⁱⁱⁱ	73.05(7)	O4 ⁱⁱ -Tb1-O10 ^{iv}	73.08(7)
O9-Tb1-O4 ⁱⁱ	79.67(7)	O9-Tb1-O3 ⁱⁱⁱ	79.62(7)	O1-Tb1-O10 ^{iv}	73.19(6)
O15-Tb1-O1	78.52(7)	O4 ⁱⁱ -Tb1-O3 ⁱⁱⁱ	123.00(7)	O3 ⁱⁱⁱ -Tb1-O10 ^{iv}	74.97(7)
4					
Dy1-O15	0.228 5(3)	Dy1-O9	0.231 3(3)	Dy1-O3 ⁱⁱⁱ	0.233 4(3)
Dy1-O2 ⁱ	0.230 6(4)	Dy1-O1	0.233 0(3)	Dy1...Dy1 ⁱ	0.434 0(2)
Dy1-O4 ⁱⁱ	0.230 7(4)	Dy1-O10 ^{iv}	0.233 4(3)	Dy1...Dy1 ^v	0.465 6(2)
O15-Dy1-O2 ⁱ	80.86(13)	O2 ⁱ -Dy1-O1	90.26(13)	O1-Dy1-O10 ^{iv}	72.94(11)
O15-Dy1-O4 ⁱⁱ	79.26(13)	O4 ⁱⁱ -Dy1-O1	89.22(12)	O15-Dy1-O3 ⁱⁱⁱ	144.78(10)
O2 ⁱ -Dy1-O4 ⁱⁱ	159.85(9)	O9-Dy1-O1	155.63(9)	O2 ⁱ -Dy1-O3 ⁱⁱⁱ	73.15(13)
O15-Dy1-O9	77.64(12)	O15-Dy1-O10 ^{iv}	140.42(11)	O4 ⁱⁱ -Dy1-O3 ⁱⁱⁱ	123.17(12)
O2 ⁱ -Dy1-O9	93.38(12)	O2 ⁱ -Dy1-O10 ^{iv}	125.93(11)	O9-Dy1-O3 ⁱⁱⁱ	80.55(10)
O4 ⁱⁱ -Dy1-O9	79.21(11)	O4 ⁱⁱ -Dy1-O10 ^{iv}	72.93(11)	O1-Dy1-O3 ⁱⁱⁱ	123.43(11)
O15-Dy1-O1	79.17(12)	O9-Dy1-O10 ^{iv}	122.58(13)	O10 ^{iv} -Dy1-O3 ⁱⁱⁱ	74.80(10)

Symmetry codes: ⁱ 1/2-x, 3/2-y, 2-z; ⁱⁱ 1-x, y, 5/2-z; ⁱⁱⁱ x+1/2, 3/2-y, z+1/2; ^{iv} x, y+1, z, ^v 1-x, 1-y, 2-z for **1** and **2**; ⁱ 1-x, y, 5/2-z; ⁱⁱ 1/2-x, 3/2-y, 2-z; ⁱⁱⁱ x+1/2, 3/2-y, z+1/2; ^{iv} x, y+1, z; ^v 1-x, 1-y, 2-z for **3** and **4**.

2 结果与讨论

2.1 LOFs 1~4 的晶体结构描述

单晶结构分析表明, LOFs **1**~**4** 均结晶于单斜晶系, $C2/c$ 空间群。因为 **1**~**4** 是同构的, 因此本文仅以 **1** 为例来分析其晶体结构。**1** 的不对称单元由 1 个 Eu(III) 离子、1.5 个 L^2 配体和 1 个配位 DMA 分子所组成, 其中 1 个硝基是无序的(N1, O5, O6 的占有率为 0.5)(图 1a)。Eu(III) 离子为七配位的单帽三棱柱构型(图 1b), 其面心的氧原子(O15)来自 DMA, 其余 6 个氧原子均来自 6 个不同 L^2 配体的羧基(图 1c)。

如图 2a 所示, 每个 Eu1 与 2 个相邻的镱离子(Eu1ⁱⁱ

和 Eu1^v)分别以 4 个羧基和 2 个羧基桥连, 形成 1D 的无机金属离子链 $[Eu1^v(\mu_2-CO_2)_2Eu1^i(\mu_2-CO_2)_4Eu1^{ii}]_n$, Eu1...Eu1ⁱⁱ 和 Eu1...Eu1^v 的距离分别为 0.439 22 (11) 和 0.464 5(2) nm(表 2)。1D 链之间由配体的联苯基团进一步连接形成 3D 的空间结构(图 2b)。若将由 4 个羧基桥连的 2 个镱离子(Eu1 和 Eu1ⁱⁱ)视为一个八连接的金属节点(图 3a), 连接该金属节点的配体 L^2 看作一个三连接的节点(图 3b), 则 **1** 可简化为一个由双节点 (3,8)-连接的 3D 网络(图 3c)。根据 TOPOS 软件^[9]计算可知, 其点阵符号为 $\{4^2 \cdot 5\}^2 \{4^4 \cdot 5^6 \cdot 6^{10} \cdot 7^5 \cdot 8^2 \cdot 9\}$ 。Platon 计算表明, **1** 中不存在任何孔道, 这是由于配体的紧密排列和硝基的空间填充效

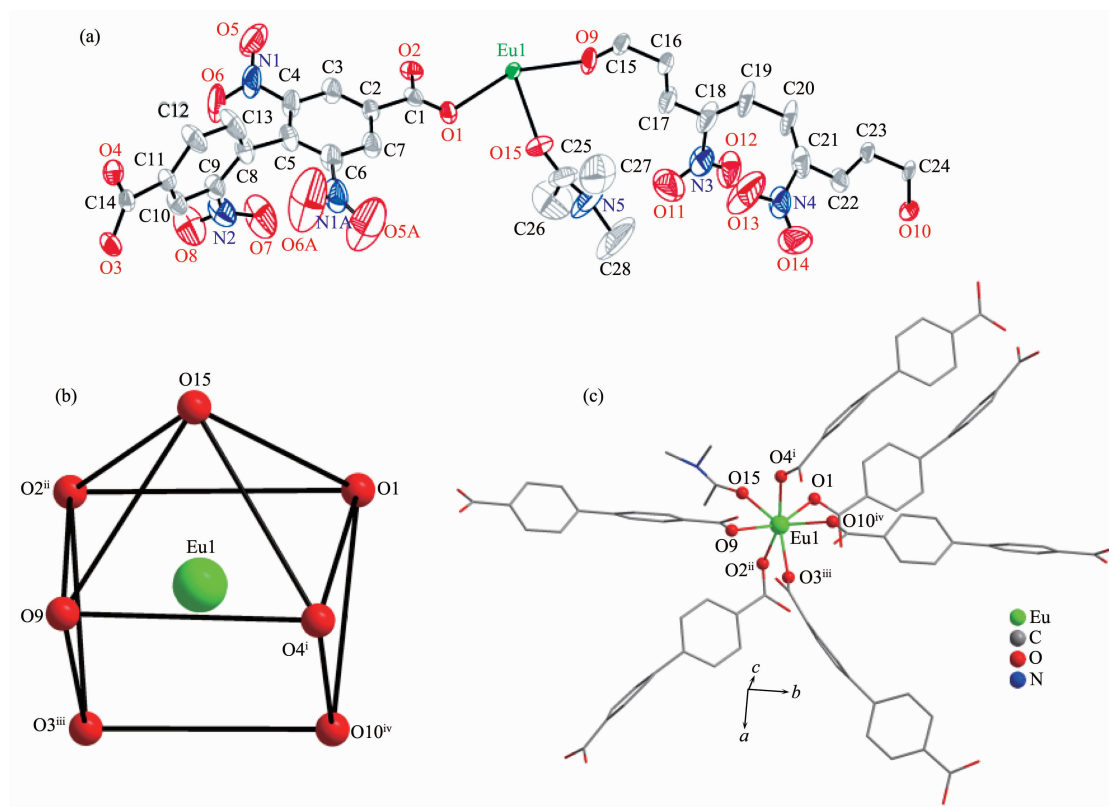
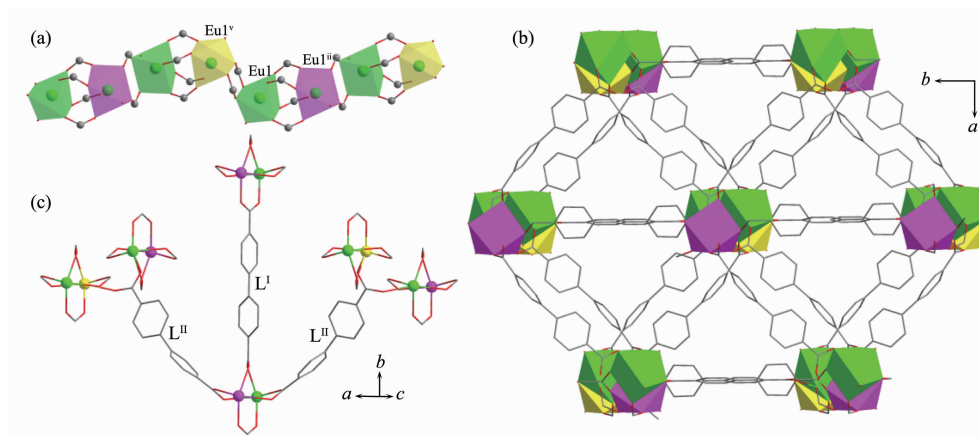


图 1 (a) LOF 1 的不对称单元; (b), (c): Eu(III) 的配位环境

Fig.1 (a) Asymmetric unit for LOF 1; (b), (c): View of the coordination environments of Eu(III) ions in 1



Nitro groups are omitted for clarity in (b)

图 2 (a) 羧基桥连 Eu(III) 形成的 1D 无机金属链 $[\text{Eu1}'(\mu_2\text{-CO}_2)_2\text{Eu1}(\mu_2\text{-CO}_2)_4\text{Eu1}'']_n$; (b) LOF 1 的 3D 骨架;
(c) LOF 1 中配体 L^{2-} 的连接方式Fig.2 (a) One dimensional inorganic chain $[\text{Eu1}'(\mu_2\text{-CO}_2)_2\text{Eu1}(\mu_2\text{-CO}_2)_4\text{Eu1}'']_n$ formed by the carboxyl groups and Eu(III) ions;
(b) Three dimensional framework of 1; (c) Two types of configurations of L^{2-} ligands in 1

应所导致的。在 **1** 中桥连配体 L^{2-} 存在 2 种配位模式: (1) 顺, 顺-双(二齿桥连)和(2) 顺, 反-双(二齿桥连) (图 4), 其中联苯环间的二面角分别为 60.8° 和

87.9° 。

2.2 相纯度和热稳定性

为了验证大量合成的 LOFs **1~4** 的纯度, 我们

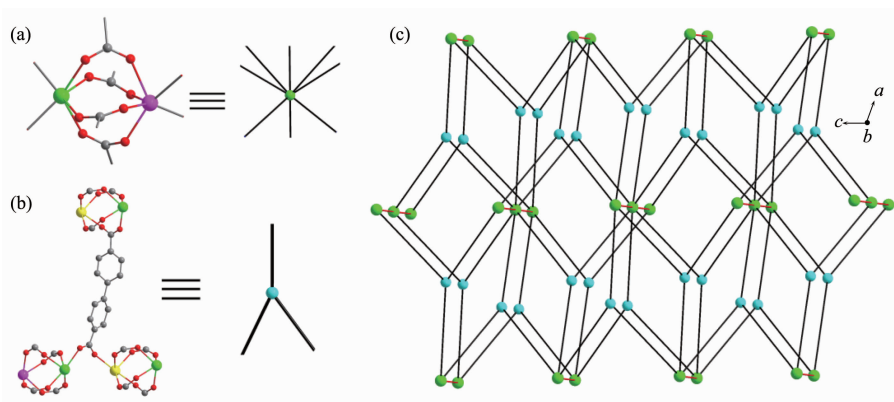


图 3 (a) 八连接的 Eu(III)节点简化; (b) 三连接的配体 L^{2-} 节点简化; (c) 双节点(3,8)-连接的 3D 网络
Fig.3 (a) Simplification of 8-connected Eu(III) node; (b) Simplification of 3-connected ligand L^{2-} node; (c) View of two-nodal (3,8)-connected 3D network in **1**

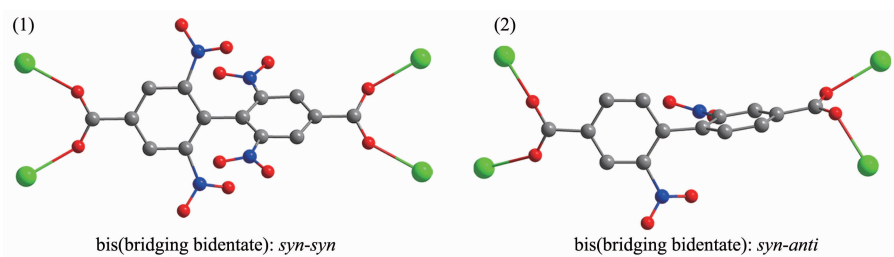


图 4 LOF **1** 中配体 L^{2-} 的两种配位模式

Fig.4 Two types of coordination modes of ligand L^{2-} in LOF **1**

对其进行了粉末 XRD 表征。结果表明：粉末 XRD 图中的衍射峰位置与单晶结构模拟的结果完全一致,说明大量合成的 LOFs **1~4** 均为纯相。

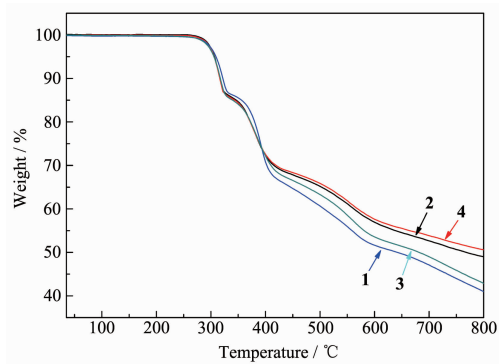


图 5 LOFs **1~4** 的热重分析

Fig.5 TGA curves of LOFs **1~4**

热重分析(TGA)表明(图 5),因为结构中不含溶剂分子,LOFs **1~4** 均表现出类似的高热稳定性 (分解温度 $T_d > 322$ °C)。以 **1** 为例,在室温至 277 °C, LOF **1** 几乎不失重,在 277~329 °C 之内失重 12.9%, 归属为失去 1 个配位的 DMA 分子 (计算值为 11.9%),继续升温,**1** 的骨架开始坍塌。LOFs **2~4** 的热重分析详见表 3。

2.3 LOFs **1** 和 **3** 的荧光性质

由于固有的 $4f$ 轨道电子跃迁,镧系金属离子常发出独特的荧光,因此 LOFs 荧光材料能应用于化学传感、荧光检测、发光器件和生物医学成像等领域^[20]。在室温下测定了 LOFs **1** 和 **3** 以及自由配体 H_2L 的固态荧光发射光谱。在 465 nm 的光激发下, LOF **1** 呈现出 Eu(III)离子的特征荧光发射光谱 (图

表 3 LOFs **1~4** 的热重分析

Table 3 TGA for LOFs **1~4**

LOFs	1	2	3	4
No weight loss	RT~277 °C	RT~282 °C	RT~278 °C	RT~282 °C
First loss (–DMA)	277~329 °C	282~322 °C	278~323 °C	282~322 °C
Found (Calcd.) for the first loss / %	12.9(11.9)	12.7(11.8)	12.6(11.8)	13.0(11.7)
Decomposition of the network	>329 °C	>322 °C	>323 °C	>322 °C

6)。说明在光致发光过程中, **1** 中的 L^2 -配体已将能量传递到 Eu(III) 离子中心, 成功发挥了天线作用。**1** 的发射光谱由 Eu(III) 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_j (j=0\sim4)$ 的电子跃迁产生, 其中太弱的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 荧光发射峰观察不到, 最强的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的荧光发射分裂成 2 个峰 (614 和 621 nm), 其余的 3 个发射峰 592、652 和 704 nm 分别对应于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 7F_3 和 7F_4 电子跃迁^[14c,21]。由于具有良好的热稳定性 ($T_d > 329^\circ\text{C}$), LOF **1** 是一种潜在的红光发射材料。如图 7 所示, 在 368 nm 的光激发下, 自由配体 H_2L 在 496 nm 处出现最大荧光发射峰。而在 351 nm 的光激发下, LOF **3** 在 450 nm 处出现最大荧光发射峰, 此时并未观察到 Tb(III) 离子的特征荧光发射, 说明 **3** 中的 L^2 -配体并不能发挥天线作用^[21]。

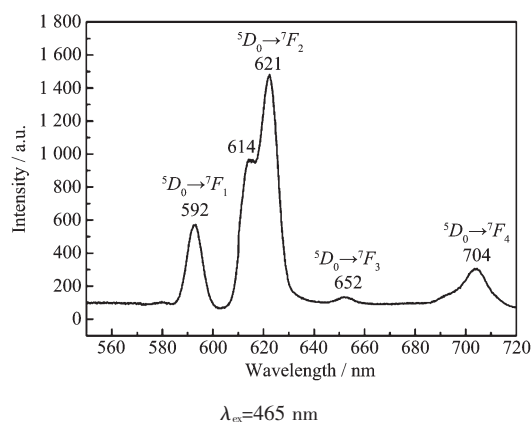


图 6 LOF **1** 的固态荧光发射光谱

Fig.6 Photoluminescence emission spectrum of **1**

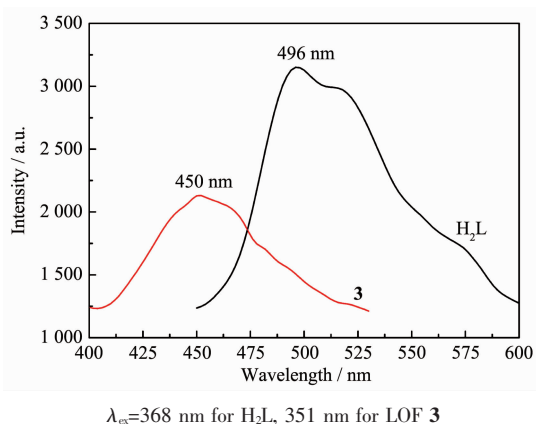


图 7 自由配体 H_2L 和 LOF **3** 的固态荧光发射光谱

Fig.7 Photoluminescence emission spectra of free ligand H_2L and LOF **3**

3 结 论

通过使用 2,2'-二硝基-4,4'-联苯二甲酸为配

体, 成功合成了 4 个新的稀土金属有机骨架。LOFs **1~4** 具有双节点(3,8)-连接的 3D 网络结构并表现出高热稳定性。LOF **1** 在室温激发状态下发射 Eu(III) 离子的特征荧光, 而 LOF **3** 仅发射配体的荧光。

参考文献:

- [1] (a) Roy S, Chakraborty A, Maji T K. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, **273-274**:139-164
(b) Fordham S, Wang X, Bosch M, et al. *Struct. Bond.*, **2015**, **163**:1-27
- [2] (a) Zhen M, Tan H, Xie Z, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**:1078-1083
(b) Li H Y, Xu H, Zang S Q, et al. *Chem. Commun.*, **2016**, **52**:525-528
(c) Zhou Y, Yan B. *Chem. Commun.*, **2016**, **52**:2265-2268
(d) Colodrero R M P, Papathanasiou K E, Stavgiannoudaki N, et al. *Chem. Mater.*, **2012**, **24**:3780-3792
(e) Cui Y, Xu H, Yue Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:3979-3982
- [3] (a) Cui P P, Zhang X D, Zhao Y, et al. *Dalton Trans.*, **2016**, **45**:2591-2597
(b) Lin Z J, Yang Z, Liu T F, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**:1813-1820
(c) He Y P, Tan Y X, Zhang J. *Inorg. Chem.*, **2013**, **52**:12758-12762
(d) Li G P, Liu G, Li Y Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**, **55**:3952-3959
- [4] (a) Wang S, Cao T, Yan H, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**, **55**:5139-5151
(b) Zhao J, He X, Zhang Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, **17**:5524-5532
(c) Seth S, Savitha G, Moorthy J N. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:22915-22922
(d) Han Y H, Tian C B, Lin P, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:24525-24531
(e) Dang S, Ma E, Sun Z M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**:16920-16926
- [5] (a) Wang C, Li L, Bell J G, et al. *Chem. Mater.*, **2015**, **27**:1502-1516
(b) Jiang H L, Tsumori N, Xu Q. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49**:10001-10006
(c) Wang X, Qin T, Bao S S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**:16484-16489
- [6] (a) Tehrani A A, Ghasempour H, Morsali A, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2015**, **15**:5543-5547
(b) Herbst A, Khutia A, Janiak C. *Inorg. Chem.*, **2014**, **53**:7319

- 7333
(c)Xi F G, Liu H, Yang N N, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**,**55**: 4701-4703
- [7] (a)Kathalikkattil A C, Roshan R, Tharun J, et al. *Chem. Commun.*, **2016**,**52**:280-283
(b)Sartor M, Stein T, Hoffmann F, et al. *Chem. Mater.*, **2016**, **28**:519-528
(c)Dong L, Chu W, Zhu Q, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**, **11**:93-99
- [8] (a)Park I H, Lee S S. *CrystEngComm*, **2011**,**13**:6520-6525
(b)Li W X, Zheng Y S, Sun X J, et al. *J. Fluoresc.*, **2010**,**20**: 235-241
- [9] (a)Liu Y, Zhang Y, Hu G H, et al. *Chem. Eur. J.*, **2015**,**21**: 10391-10399
(b)Bag P P, Wang X S, Cao R. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**:11954-11962
(c)Tong Y, Han X, Huang C, et al. *Dalton Trans.*, **2016**,**45**: 3702-3705
(d)Liu T F, Zhang W, Sun W H, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**:5242-5248
- [10](a)Guo H, Zhu Y, Qiu S, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**:4190-4192
(b)Li Z, Zhu G, Guo X, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:5174-5178
(c)Tang Q, Liu S, Liu Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**:2799-2801
- [11](a)Wei Y, Sa R, Li Q, et al. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**:3067-3074
(b)Geranmayeh S, Mohammadnezhad F, Abbasi A. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2016**,**26**:109-116
(c)Hao J N, Yan B. *J. Mater. Chem. C*, **2014**,**2**:6758-6764
- [12](a)Mu W, Huang X, Zhong R, et al. *CrystEngComm*, **2015**, **17**:1637-1645
(b)Han Y F, Zhou X H, Zheng Y X, et al. *CrystEngComm*, **2008**,**10**:1237-1242
- [13](a)You L, Zong W, Xiong G, et al. *Appl. Catal. A*, **2016**,**511**: 1-10
(b)Liu K, Zhou J M, Li H M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, **14**:6409-6420
(c)Lin X M, Ding Y J, Liang S M, et al. *CrystEngComm*, **2015**,**17**:3800-3808
(d)Fang M, Li J J, Shi P F, et al. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**: 6553-6563
- [14](a)Wang X Z, Zhu D R, Xu Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**:887-894
(b)Gao T, Wang X Z, Gu H X, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**:5905-5913
(c)Zhang H J, Wang X Z, Zhu D R, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**:2586-2592
(d)XU Heng(徐恒), GONG Jun(龚军), MA Jun-Han(麻钧涵), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(10):2229-2235
(e)Liu X, Wang X, Gao T, et al. *CrystEngComm*, **2014**,**16**: 2779-2787
(f)Wang X, Zhao J, Zhao Y, et al. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**: 9281-9288
- [15](a)Xu H, Bao W, Xu Y, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**:5720-5722
(b)Luo R, Xu H, Gu H X, et al. *CrystEngComm*, **2014**,**16**: 784-796
- [16]Zhao J, Wang X, Zhao J, et al. *CrystEngComm*, **2016**,**18**: 863-867
- [17]Qin T, Gong J, Ma J, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**:15886-15889
- [18]Sheldrick G M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**,**A64**:112-122
- [19]Blatov V A. *IUCr CompComm Newsletter*, **2006**,**7**:4-38
- [20]Cui Y, Chen B, Qian G. *Coord. Chem. Rev.*, **2013**,**273**:274-76-86
- [21]LI Jia-Jia(李佳佳), SONG Shuang(宋爽), MA Dou(马豆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(4): 717-724