

两个双核稀土金属配位聚合物的溶剂热合成、晶体结构及荧光性质

邓青锋 于良民 李 霞*

(中国海洋大学, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 以顺丁烯二酰肼(MH)为配体, 通过溶剂热法合成了配位聚合物 $[\text{Dy}_2(\text{MH})_6]_n \cdot 0.5\text{DMF}$ (**1**)和 $[\text{Eu}_2(\text{MH})_6]_n$ (**2**)。通过红外光谱、X射线粉末衍射、X射线单晶衍射表征了 2 个晶体的结构。配合物 **1** 和 **2** 都是三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。以双核结构为顶点作图得到配合物的空间拓扑结构, 拓扑类型为 *tsi*。配合物的热重分析结果表明 2 个配合物在 315 °C 左右仍有较好的热稳定性。固体荧光结果表明配合物 **2** 在激发波长为 375 nm 时有对应 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0\sim 4$) 能级能量的 5 个发射峰, 最强发射峰波长为 616 nm, 归属为 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 能级跃迁。

关键词: 镧系配合物; 荧光; 配位; 顺丁烯二酰肼

中图分类号: O614.342; O614.33*8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)09-1561-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.210

Two Lanthanide Complexes with Maleichydrazide: Syntheses, Structures and Fluorescence Properties

DENG Qing-Feng YU Liang-Min LI Xia*

(Key Laboratory of Marie Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education,
Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract: Two lanthanide-organic frameworks $[\text{Dy}_2(\text{MH})_6]_n \cdot 0.5\text{DMF}$ (**1**) and $[\text{Eu}_2(\text{MH})_6]_n$ (**2**) (MH=maleichydrazide and DMF=*N,N*-dimethylformamide) have been synthesized and characterized by X-ray single-crystal diffraction and X-ray powder diffraction. Two complexes are both Triclinic $P\bar{1}$ space group. Ln(III) ions adopt same coordination environments, and seven-coordinated Ln(III) atom form feature isostructural 3D structures, topological type: *tsi*. The luminescence properties of **1** and **2** were investigated. Under the excitation of 375 nm, the emission spectrum of complex **2** shows five peaks at 581, 593, 616, 652 and 705 nm, corresponding to $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0\sim 4$) transitions of Eu^{3+} . The emission spectrum of complex **1** shows a peak at 618 nm, which plausibly arises from $\pi^*-\pi$ transition of ligands. CCDC: 1473814, **1**; 1473816, **2**.

Keywords: lanthanide complex; fluorescence; coordination; maleichydrazide

镧系金属骨架材料(Ln-MOFs)因其多样的空间结构和可调的孔径在气体储存^[1-2]、化学催化^[3-6]、荧光传感^[7-9]、磁性材料^[10-12]等领域都有潜在的应用价值。在该类材料中,镧系金属离子具有独特的 4f 电子层结构,离子半径大,与配体亲和能力强且配位数多,能够通过普通的方法与羧酸类以及常见的中性配体

配位形成结构新颖、理化性质独特的 Ln-MOFs^[13]。而 Ln-MOFs 由于其本身独特的发光特性如高的量子产率,长的发光寿命,大的斯托克斯位移和清晰的特征发射谱^[14-16],使之在光致发光材料领域受到关注。研究发现,Ln-MOFs 的空间结构和性质主要由配体和中心金属离子决定,合适的配体可以提高中心离子

收稿日期:2017-02-24。收修改稿日期:2017-07-31。

国家自然科学基金(No.41576077)和中国海洋大学青年教师科研专项基金(No.201513025)资助项目。

*通信联系人。E-mail: xiali@ouc.edu.cn

的稳定性并且敏化金属离子的发光性能^[17]。顺丁烯二酰肼具有独特的共轭内酰胺刚性分子结构, 有多个可配位的 N、O 原子, 因此是一种较好的多齿配体。本文以顺丁烯二酰肼(MH)为配体合成 2 个具有三维网状空间结构的 Ln-MOFs, 并测定了其晶体结构、热稳定性以及荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂

顺丁烯二酰肼(MH)(98%), Dy₂O₃(99.9%), Eu₂O₃(99.9%), 硝酸以及其他试剂均为分析纯。

1.2 测试仪器

XRD 通过 Bruker D8 Avance X 射线粉末衍射仪测定, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 以 Cu K α_1 ($\lambda=0.154\ 059\ 8\ \text{nm}$)为辐射光源, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim80^\circ$; 红外吸收光谱通过 Bruker Equinox55 型傅立叶红外光谱仪(4 000~400 cm⁻¹)测定; 热重分析通过 NetzschSTA449 F3 热重分析仪测定; 荧光通过日立 F4600 荧光光谱仪测定。

1.3 配合物的合成

实验中所用的 Dy(NO₃)₃·6H₂O 和 Eu(NO₃)₃·6H₂O 分别通过金属氧化物 Dy₂O₃ 和 Eu₂O₃ 与硝酸反应得到。

配合物[Dy₂(MH)₆]_n·0.5DMF (**1**)的合成: 将 0.091 g(0.2 mmol)的 Dy(NO₃)₃·6H₂O 和 0.067 g(0.6 mmol)的顺丁烯二酰肼加入容积 20 mL 的水热反应釜中, 再加入 5 mL 溶剂 DMF, 将反应釜拧紧放入有程序控温功能的烘箱中, 在 170 °C 的条件下反应 72 h 后, 以 2 °C·h⁻¹ 的速率降至室温。过滤收集晶体用 DMF 浸泡 48 h 后再用丙酮浸泡 48 h 晾干, 放入真空干燥箱中在 60 °C 下真空干燥 24 h。得到黄色粒状的

晶体 27.5 mg, 产率 27%。元素分析(C₂₄H₁₈Dy₂N₁₂O₁₂): 计算值(%): C, 29.07; H, 1.83; N, 16.95。实验值(%): C, 29.15; H, 1.85; N, 17.01。FTIR (KBr, cm⁻¹): 3 568, 3 164 (N-H), 1 648(C=O), 1 567(C=C), 1 458, 844(N-H), 1 376 (C-N), 996(C-H)。

配合物[Eu₂(MH)₆]_n (**2**)合成: 除金属盐为 Eu(NO₃)₃·6H₂O、反应温度为 180 °C 外, 其他反应条件和后处理方法与配合物 **1** 基本一致。产物为黄色针状的晶体 28.5 mg, 产率 29%。元素分析结果(C₂₄H₁₈Eu₂N₁₂O₁₂): 计算值(%): C, 29.70; H, 1.87; N, 17.32。实验值(%): C, 29.85; H, 1.91; N, 17.33。FTIR (KBr, cm⁻¹): 3 447, 3 152(N-H), 1 646(C=O), 1 567(C=C), 1 462, 841(N-H), 1 388(C-N), 1 001(C-H)。

1.4 晶体结构的测定

选择尺寸为 0.46 mm×0.40 mm×0.25 mm 的配合物单晶 **1** 和 0.48 mm×0.37 mm×0.25 mm 的配合物单晶 **2**, 用 Bruker Smart Apex CCD X 射线单晶衍射仪, 经石墨单色器单色化的 $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$ 的 Mo K α 为辐射光源, 在 298 K 条件下以 φ - ω 方式收集衍射数据。使用 SADABS 程序^[18]对衍射强度数据进行半经验吸收校正, 选取 $I>2\sigma(I)$ 的可观察点用于结构解析和修正。晶体结构用 SHELXS-97 程序经直接法解出, 部分非氢原子通过随后的差值 Fourier 合成确定。对非氢原子的坐标及各向异性热参数用 SHELXL-97 程序进行全矩阵最小二乘法修正^[19-20]。配合物 **1** 中包含占有率为 0.5 的游离 DMF, 配合物 **2** 结构中溶剂 DMF 分子的无序性太高无法正确的建模, 因此用晶体软件 PLATON 中的 SQUEEZE 滤去^[21]。配合物 **1** 和 **2** 的主要晶体学和修正数据在表 1 中列出。

CCDC: 1473814, **1**; 1473816, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学和结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₈ Dy ₂ N ₁₂ O ₁₂	C ₂₄ H ₁₈ Eu ₂ N ₁₂ O ₁₂
Formula weight	991.50	970.42
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.051 60(8)	1.059 44(9)
<i>b</i> / nm	1.141 29(9)	1.148 80(11)
<i>c</i> / nm	1.636 37(14)	1.644 92(14)
α / (°)	100.038(2)	99.983 0(10)
β / (°)	104.852(3)	104.884(2)

续表 1

$\gamma / (^{\circ})$	107.200(3)	107.886(2)
V / nm^3	1.745 6(2)	1.770 7(3)
Z	1	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.956	1.820
Absorption coefficient / mm^{-1}	4.326	3.582
$F(000)$	468	462
Max. and min. transmission	0.411 0 and 0.240 9	0.467 9 and 0.278 2
Data, restraint, parameter	6 069, 0, 498	6 148, 0, 451
Goodness of fit on F^2	1.033	1.076
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.060\ 5$, $wR_2=0.168\ 1$	$R_1=0.073\ 7$, $wR_2=0.198\ 6$
R indices (all data)	$R_1=0.072\ 7$, $wR_2=0.177\ 9$	$R_1=0.086\ 5$, $wR_2=0.204\ 7$
Largest diff. peak and hole / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	2 460 and -3 166	4 466 and -3 037

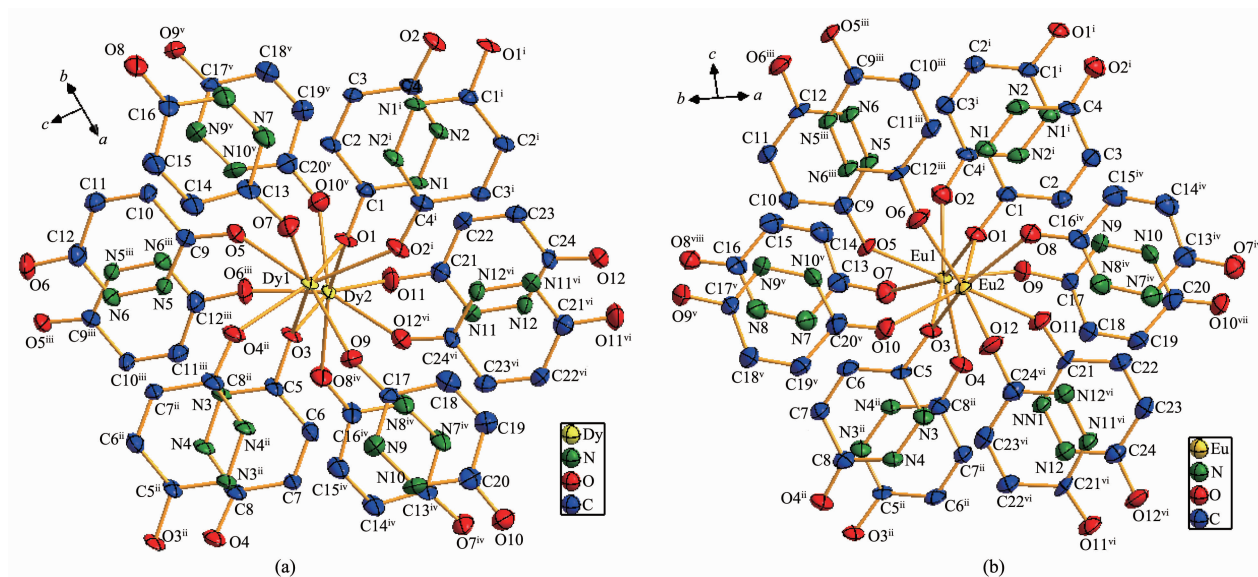
2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

由数据可知配合物 **1** 和 **2** 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。其不对称单元结构(图 1)中 2 个中心金属离子为七配位构型, 12 个配位氧原子来自不同 MH 配体, 2 个中心金属离子同时与来自 2 个 MH 配体的氧原子配位形成双核结构。以金属离子周围参与配位的氧原子为顶点, 形成一个变形的十面体将金属离子包在其中(图 2b)。在 2 个配合物中配体的配位方式有 2 种, 一种为两端的氧原子分别与 2 个金属离子单齿配位; 另一种为一端的氧原子与 2 个金属

离子单齿桥联配位, 另一端的氧原子与一个金属离子单齿配位(图 2a)。

主要键长键角数据在表 2 中列出, 配合物 **1** 中 Dy1 和 Dy2 通过 O1 和 O3 桥联在一起形成不对称结构单元中的双核结构。以 Dy1 为中心的 Dy1-O 的键长在 0.220 6(7)到 0.240 5(7) nm 之间。O-Dy1-O 的键角在 $75.5(2)^{\circ}$ 到 $155.2(3)^{\circ}$ 之间, 以 Dy2 为中心的 Dy2-O 的键长在 0.220 1(7)到 0.236 9(7) nm 之间, O-Dy2-O 的键角在 $73.2(3)^{\circ}$ 到 $148.8(3)^{\circ}$ 之间, Dy1 到 Dy2 的距离为 0.387 3 (4) nm, Dy1-O1-Dy2 和 Dy1-O3-Dy2 的键角都为 $110.2(2)^{\circ}$ 。配合物 **2** 中 Eu1 和 Eu2 也通过 O1 和 O3 桥联形成双核结构, Eu1 到



Probability level: 30%; Symmetry codes: ⁱ 1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ 2-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱⁱ 1-x, 1-y, 1-z; ^{iv} x, -1+y, z; ^v -1+x, y, z; ^{vi} 1-x, -y, -z for **1**;
ⁱ 1-x, 2-y, 1-z; ⁱⁱ -x, 2-y, -z; ⁱⁱⁱ -x, 2-y, 1-z; ^{iv} x, -1+y, z; ^v -1+x, y, z; ^{vi} 1-x, 1-y, -z; ^{vii} 1+x, y, z; ^{viii} x, 1+y, z for **2**

图 1 配合物 **1** (a)和 **2** (b)的不对称单元结构图

Fig.1 View of the asymmetric unit of complex **1** (a) and **2** (b)

表 2 配合物 1 和 2 的部分键长键角数据

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

1					
Dy(1)-O(9)	0.220 6(7)	Dy(1)-O(1)	0.236 9(7)	Dy(2)-O(10) ^v	0.234 7(7)
Dy(1)-O(7)	0.220 7(7)	Dy(1)-O(2) ⁱⁱ	0.240 5(7)	Dy(2)-O(1)	0.235 4(6)
Dy(1)-O(5)	0.234 5(7)	Dy(2)-O(6) ⁱⁱⁱ	0.220 1(7)	Dy(2)-O(3)	0.236 0(7)
Dy(1)-O(4) ⁱ	0.235 0(6)	Dy(2)-O(11)	0.225 8(7)	Dy(2)-O(12) ^{vi}	0.236 9(7)
Dy(1)-O(3)	0.236 3(6)	Dy(2)-O(8) ^{iv}	0.234 2(7)		
O(9)-Dy(1)-O(7)	110.6(3)	O(7)-Dy(1)-O(3)	155.1(3)	O(3)-Dy(1)-O(1)	69.7(2)
O(9)-Dy(1)-O(5)	155.2(3)	O(5)-Dy(1)-O(3)	80.0(2)	O(9)-Dy(1)-O(2) ⁱⁱ	77.3(3)
O(7)-Dy(1)-O(5)	77.7(3)	O(4) ⁱ -Dy(1)-O(3)	82.9(2)	O(7)-Dy(1)-O(2) ⁱⁱ	75.8(3)
O(9)-Dy(1)-O(4) ⁱ	78.8(3)	O(9)-Dy(1)-O(1)	118.5(3)	O(5)-Dy(1)-O(2) ⁱⁱ	127.4(2)
O(7)-Dy(1)-O(4) ⁱ	82.4(3)	O(7)-Dy(1)-O(1)	114.4(3)	O(4) ⁱ -Dy(1)-O(2) ⁱⁱ	139.2(3)
O(5)-Dy(1)-O(4) ⁱ	79.3(2)	O(5)-Dy(1)-O(1)	75.5(2)	O(3)-Dy(1)-O(2) ⁱⁱ	127.4(2)
O(9)-Dy(1)-O(3)	85.9(3)	O(4) ⁱ -Dy(1)-O(1)	145.3(3)	O(1)-Dy(1)-O(2) ⁱⁱ	75.5(2)
O(6) ⁱⁱⁱ -Dy(2)-O(11)	116.8(3)	O(11)-Dy(2)-O(1)	112.4(3)	O(1)-Dy(2)-O(3)	69.9(2)
O(6) ⁱⁱⁱ -Dy(2)-O(8) ^{iv}	79.1(3)	O(8) ^{iv} -Dy(2)-O(1)	147.2(3)	O(6) ⁱⁱⁱ -Dy(2)-O(12) ^{vi}	148.8(3)
O(11)-Dy(2)-O(8) ^{iv}	83.6(3)	O(10) ^v -Dy(2)-O(1)	73.2(3)	O(11)-Dy(2)-O(12) ^{vi}	80.0(3)
O(6) ^{iv} -Dy(2)-O(10) ^v	79.5(3)	O(6) ⁱⁱⁱ -Dy(2)-O(3)	82.7(3)	O(8) ^{iv} -Dy(2)-O(12) ^{vi}	77.0(3)
O(11)-Dy(2)-O(10) ^v	76.1(3)	O(11)-Dy(2)-O(3)	153.8(3)	O(10) ^v -Dy(2)-O(12) ^{vi}	131.4(3)
O(8) ^{iv} -Dy(2)-O(10) ^v	139.6(3)	O(8) ^{iv} -Dy(2)-O(3)	83.3(2)	O(1)-Dy(2)-O(12) ^{vi}	78.0(3)
O(6) ⁱⁱⁱ -Dy(2)-O(1)	114.5(3)	O(10) ^v -Dy(2)-O(3)	127.1(2)	O(3)-Dy(2)-O(12) ^{vi}	75.0(2)
Dy(2)-O(1)-Dy(1)	110.2(2)	Dy(2)-O(3)-Dy(1)	110.2(2)		
2					
Eu(1)-O(9)	0.224 0(9)	Eu(1)-O(4)	0.243 2(9)	Eu(2)-O(8)	0.238 9(9)
Eu(1)-O(7)	0.226 2(9)	Eu(1)-O(1)	0.241 2(8)	Eu(2)-O(3)	0.239 9(8)
Eu(1)-O(2)	0.238 1(10)	Eu(2)-O(6)	0.220 7(9)	Eu(2)-O(1)	0.240 2(9)
Eu(1)-O(5)	0.238 3(8)	Eu(2)-O(12)	0.227 6(10)	Eu(2)-O(11)	0.242 6(9)
Eu(1)-O(3)	0.241 1(9)	Eu(2)-O(10)	0.238 1(9)		
O(9)-Eu(1)-O(7)	111.6(4)	O(7)-Eu(1)-O(3)	113.7(4)	O(3)-Eu(1)-O(1)	70.3(3)
O(9)-Eu(1)-O(2)	78.3(4)	O(2)-Eu(1)-O(3)	146.4(3)	O(9)-Eu(1)-O(4)	77.8(3)
O(7)-Eu(1)-O(2)	82.0(4)	O(5)-Eu(1)-O(3)	75.0(3)	O(7)-Eu(1)-O(4)	76.0(4)
O(9)-Eu(1)-O(5)	154.8(3)	O(9)-Eu(1)-O(1)	86.0(4)	O(2)-Eu(1)-O(4)	138.6(4)
O(7)-Eu(1)-O(5)	77.8(4)	O(7)-Eu(1)-O(1)	153.8(3)	O(5)-Eu(1)-O(4)	127.4(3)
O(2)-Eu(1)-O(5)	80.1(3)	O(2)-Eu(1)-O(1)	83.0(3)	O(3)-Eu(1)-O(4)	75.0(3)
O(9)-Eu(1)-O(3)	118.3(4)	O(5)-Eu(1)-O(1)	78.6(3)	O(1)-Eu(1)-O(4)	128.2(3)
O(6)-Eu(2)-O(12)	119.0(4)	O(12)-Eu(2)-O(3)	110.6(3)	O(3)-Eu(2)-O(1)	70.7(3)
O(6)-Eu(2)-O(10)	80.1(4)	O(10)-Eu(2)-O(3)	73.3(3)	O(6)-Eu(2)-O(11)	148.4(4)
O(12)-Eu(2)-O(10)	77.2(4)	O(8)-Eu(2)-O(3)	147.2(3)	O(12)-Eu(2)-O(11)	79.3(4)
O(6)-Eu(2)-O(8)	79.0(4)	O(6)-Eu(2)-O(1)	82.0(4)	O(10)-Eu(2)-O(11)	131.0(3)
O(12)-Eu(2)-O(8)	83.2(4)	O(12)-Eu(2)-O(1)	152.3(3)	O(8)-Eu(2)-O(11)	78.0(3)
O(10)-Eu(2)-O(8)	139.5(4)	O(10)-Eu(2)-O(1)	127.1(3)	O(3)-Eu(2)-O(11)	75.7(3)
O(6)-Eu(2)-O(3)	115.6(4)	O(8)-Eu(2)-O(1)	83.5(3)	O(1)-Eu(2)-O(11)	74.2(3)
Eu(2)-O(1)-Eu(1)	109.4(3)	Eu(2)-O(3)-Eu(1)	109.6(3)		

Symmetry codes: ⁱ 2-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱ 1-x, 1-y, -z; ⁱⁱⁱ 1-x, 1-y, 1-z; ^{iv} x, y-1, z; ^v x-1, y, z; ^{vi} 1-x, -y, -z for 1.

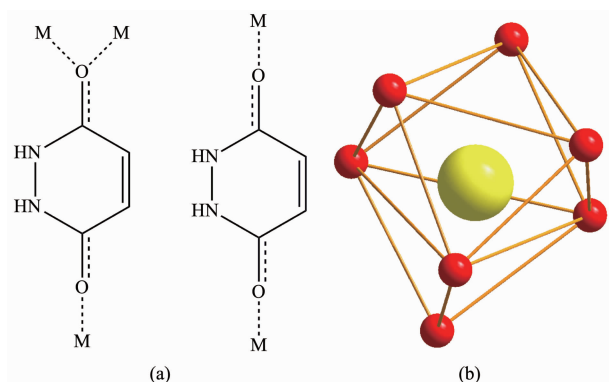
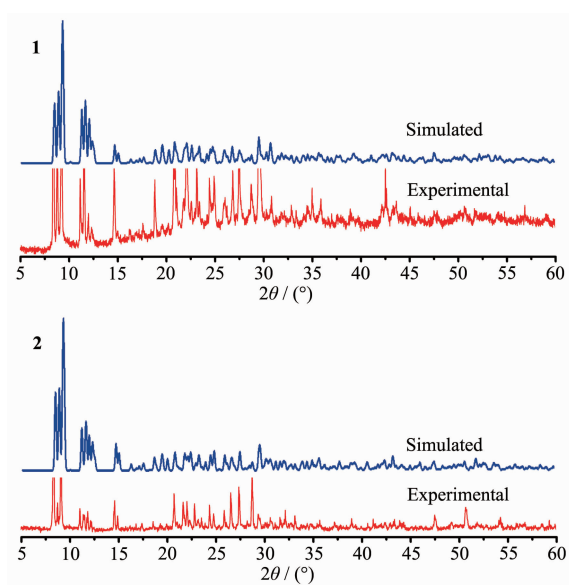


图2 配体 (a)和金属 (b)的配位模式

Fig.2 Coordination mode of ligand (a) and central metal ions (b)

Eu2 的距离为 0.393 0(3) nm, Eu1-O1-Eu2 的键角为 109.4(3)°, Eu1-O3-Eu2 的键角为 109.6(3)°。以 Eu1 为中心的 O-Eu1-O 的键角在 70.3(3)°到 154.8(3)°之间, Eu1-O 键的长度在 0.224 0(9)到 0.243 2(9) nm 之间, O-Eu2-O 的键角在 70.7(3)°到 147.2(3)°之间, Eu2-O 的键长在 0.220 7(9)到 0.242 6(9) nm 之间。对比可知 Eu-O 的键长都长于对应的 Dy-O 的键长, 导致虽然 Dy1-O1-Dy2 和 Dy1-O3-Dy2 的键角大于 Eu1-O1-Eu2 和 Eu1-O3-Eu2 的键角, 但 Eu1-Eu2 的距离依旧大于 Dy1-Dy2 的距离。

配合物 **1** 和 **2** 的 X 射线粉末衍射数据如图 3 所示。对比实测数据和软件模拟数据可以看出两者峰的位置基本吻合, 说明解析的晶体结构和实际结构一致, 峰的相对强度略有差异可能与测量时晶体

图3 配合物 **1** 和 **2** 的 X 射线粉末衍射图Fig.3 Powder X-ray diffraction of complexes **1** and **2**

的择优取向有关。

配合物 **1** 和 **2** 的空间构型基本相同, 因此以配合物 **1** 为例对其空间结构和拓扑结构进行分析。配合物 **1** 以中心双核结构为单元通过氧原子编号为 5、6、11、12 的 MH 配体连接形成一维链状结构 (图 4a); 通过氧原子编号为 1、2、7、8 的 MH 配体将一维结构并排连接, 在晶体 *bc* 平面形成二维平面结构 (图 4b); 通过氧原子编号为 3、4、9、10 的 MH 配体沿晶体 *a* 轴方向将二维平面结构连接形成三维网格结构 (图 4c)。以双核金属为顶点得到配合物 **1** 的拓扑结构, 其在 *b* 轴方向形成的孔道与三维结构图中孔道形状一致 (图 4d)。该拓扑类型为 tsi, 拓扑点符号为 {3⁶·6⁴·16⁵·6⁶}8-c net; uninodal net。

2.2 配合物的荧光性

将配体 MH、配合物 **1** 和 **2** 研成粉末测量其固体荧光性质。以 375 nm 为激发波长测量配合物 **2** 在 550~720 nm 范围内的荧光发射光谱 (图 5a)。由图 5a 可以看出在 581, 593, 616, 652 和 705 nm 处出现的发射峰应归属为配合物 **2** 中 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F₀, ⁵D₀→⁷F₁, ⁵D₀→⁷F₂, ⁵D₀→⁷F₃, ⁵D₀→⁷F₄ 能级的跃迁^[22]。在 485 nm 激发波长下得到配体和配合物 **1** 的荧光发射光谱 (图 5b)。图 5b 中, 配体在 603 nm 处有较强的荧光发射, 可归属为 MH 配体的 π*-π 跃迁。在配合物 **2** 中主要的发光集中在 616 nm 处, 且 MH 配体在 603 nm 处的荧光发射峰消失说明在配合物 **2** 中产生了 MH 配体到 Eu³⁺ 的能量传递, 即 MH 配体对 Eu³⁺ 有明显的敏化作用; 配合物 **1** 的荧光表现为减弱的 MH 配体荧光, 且未发现 Dy³⁺ 的特征发射峰, 这说明 MH 配体与 Dy³⁺ 没有实现有效的能量传递, 并且配位后配体的共轭程度下降导致荧光的淬灭。

2.3 配合物的热稳定性

在 70% N₂ 和 20% O₂ (均为体积分数) 的气氛下, 以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率在室温至 750 °C 的范围内考察了 2 个配合物的热稳定性 (图 6)。从图 6 看出, 配合物 **1** 和 **2** 都具有良好的热稳定性。配合物 **1** 在 315 °C 时开始分解, 在 315~700 °C 的范围内因晶体结构坍塌, MH 配体分解氧化生成气体失重 64.5% (理论值: 62.61%), ; 700~750 °C 残重 35.5% (理论值: 37.39%) 为金属氧化物。配合物 **2** 的失重情况与配合物 **1** 类似, 从 330 °C 时开始分解, 在 330~700 °C 的范围内由于晶体结构坍塌, MH 配体分解氧化生成气体导致失重 66% (理论值: 63.96%); 700~750 °C 残重 34% (理论值: 36.04%) 为金属氧化物。

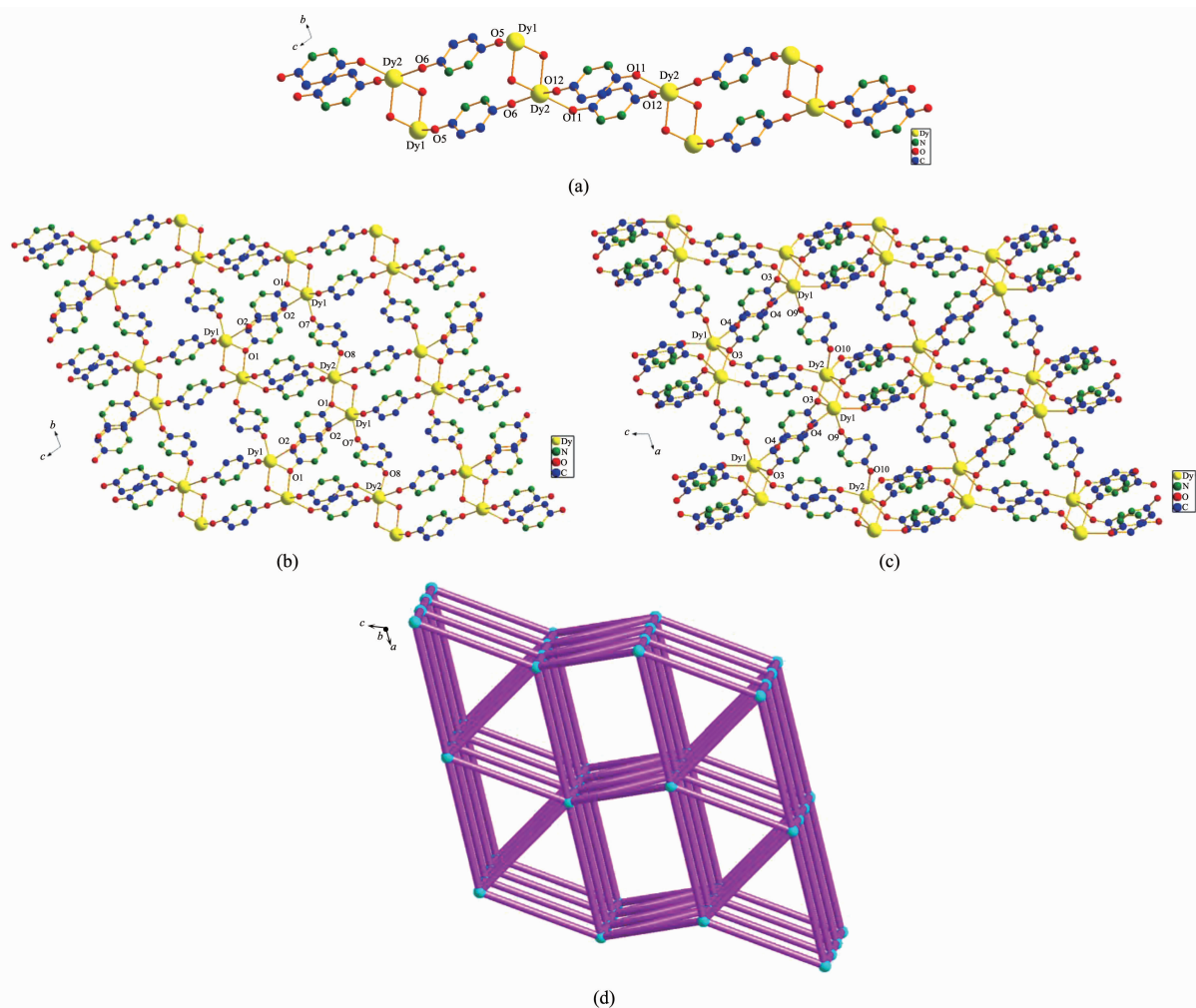
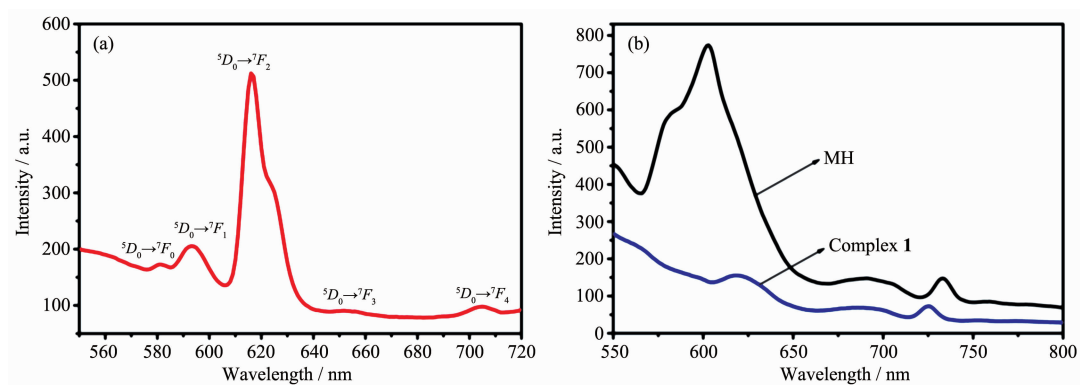


图 4 配合物 **1** 的一维链状结构 (a)、二维平面结构 (b)、三维网格结构 (c) 和拓扑结构图 (d)

Fig.4 One dimensional structure (a), two dimensional structure (b), three dimensional structure (c) and topological structure (d) of complex **1**



λ_{ex} = 375 nm for **2**, 485 nm for **1** and ligand

图 5 配合物 **2** (a)、配合物 **1** 和配体 (b) 的固体荧光发射谱

Fig.5 Fluorescence spectra of complex **2** (a), complex **1** and the ligand (b)

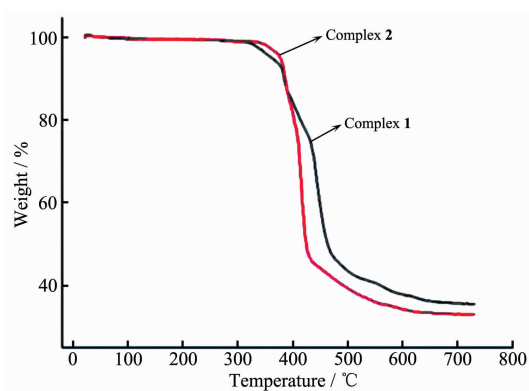


图6 配合物1和2的TG曲线

Fig.6 TG curves of the complexes 1 and 2

3 结论

以顺丁烯二酰肼为配体,DMF为溶剂,通过溶剂热法合成的2个镧系金属配合物具有相似的三维空间网状结构,空间拓扑种类为 tsi ,在模拟空气的气氛中超过315℃仍有较好的热稳定性。其中配合物2的MH配体对中心 Eu^{3+} 有敏化作用,在激发光波长为375 nm时有 Eu^{3+} 的特征荧光,最强发射峰波长为616 nm,归属为 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 能级跃迁。

参考文献:

- [1] Li B, Chen B. *Porous Lanthanide Metal Organic Frameworks for Gas Storage and Separation*. Berlin, Heidelberg: Springer, **2014**:75-107
- [2] Roy S, Chakraborty A, Maji T K. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, **273**:139-164
- [3] Pagis C, Ferbinteanu M, Rothenberg G, et al. *ACS Catal.*, **2016**,**6**(9):6063-6072
- [4] You L, Zhu W, Wang S, et al. *Polyhedron*, **2016**,**115**:47-53
- [5] Russell S, Loiseau T, Volkringer C, et al. *Inorganics*, **2015**,**3**(4):467-481
- [6] D'Vries R F, Snejko N, Iglesias M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2014**,**14**(5):2516-2521
- [7] Wu J X, Yan B. *Inorg. Chem. Commun.*, **2016**,**70**:189-192
- [8] Zhou J, Li H, Zhang H, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**(44):7072-7077
- [9] Hu Z, Deibert B J, Li J. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**(16):5815-5840
- [10] Biswas S, Mondal A K, Konar S. *Inorg. Chem.*, **2016**,**55**(5):2085-2090
- [11] Zhang F, Zou X, Yan P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2015**,**15**(3):1249-1258
- [12] Zou J Y, Shi W, Xu N, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**(2):407-412
- [13] DONG Piao-Ping(董飘平), XIE Xin-Rong(谢欣荣), LIANG Fu-Yong(梁福永), et al. *Chin. J. Nonferrous Met. Sci. Eng. (有色金属科学与工程)*, **2016**,**7**(3):137-150
- [14] Han Y, Li X, Li L, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**(23):10781-10787
- [15] Zhang H, Li N, Tian C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**(2):670-678
- [16] Binnemans K. *Chem. Rev.*, **2009**,**109**(9):4283-4374
- [17] FAN Ting-Ting(樊婷婷), QU Xiang-Long(屈相龙), LI Jia-Jia(李佳佳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报)*, **2016**,**32**(11):1911-1918
- [18] Sheldrick G M. *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- [19] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [20] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [21] Li J Y, Yan Z, Ni Z P, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**,**53**(8):4039-4046
- [22] LI Yun-Feng(李云峰), WANG Chun-Yan(王春燕), LI Xia(李夏). *Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报)*, **2008**,**24**(8):1311-1315