

2-氟异烟酸和 1,10-邻菲罗啉的稀土配位聚合物的合成、结构及荧光性质

吴威平, 吴宇, 路璐, 孙廷春

(四川理工学院化学与制药工程学院功能材料研究所, 四川 自贡 643000)

摘要:利用 2-氟异烟酸为配体合成并表征了一例稀土铕离子配位聚合物 $\{[\text{Eu}(\text{L})_2(\text{phen})(\text{OH})]\}_n$ (1) (HL=2-氟异烟酸, phen=1,10-邻菲罗啉), 是一个由 2-氟异烟酸的羧基和羟基配体桥联 Eu^{3+} 形成的一维链结构。铕离子呈现出八配位的四方反棱柱体构型。一维链之间通过吡啶环间的 C-H \cdots N 氢键和 $\pi\cdots\pi$ 作用以及 C-H \cdots F 氢键等分子间力连接成三维超分子结构。热重分析表明所合成的配合物可以稳定到约 200 °C。荧光测试表明配合物具有铕离子的特征红色荧光。

关键词:2-氟异烟酸;1,10-邻菲罗啉;稀土配位聚合物;荧光

中图分类号:0614.121;0625.621

文献标志码:A

引言

近年来,配位聚合物由于其迷人的结构和具有多样性的潜在应用前景而备受人们关注。在各种各样的功能配位聚合物中,发光配位聚合物在离子和分子识别、生物传感及环境污染物监测等方面的应用研究越来越受到人们的重视^[1-5]。这主要是因为配位聚合物可以很方便地改变有机配体和金属离子进行结构和功能设计,从而实现简易、高效和选择性的识别或传感目的^[6]。稀土金属离子由于其独特的发光性质使其在设计合成发光配位聚合物时备受人们青睐^[1,7-9],虽然稀土金属离子本身有由于 f-f 轨道跃迁禁阻而导致直接发光效率比较低的缺点,但是可以通过引入具有较强吸收的有机桥联配体来敏化稀土发光,增强其发光强度(即天线效应)^[1,9]。因此选择合适的有机配体是设计稀土发光材料的关键。相对于过渡金属配位聚合物,稀土配位聚合物的研究相对较少,主要是其较难合成。本文选取具有良好发光性质的 2-氟异烟酸(HL)和大共轭体系的 1,10-邻菲罗啉(phen)配体来共同构筑稀土发光配位聚合物,在水热条件下成功合成了一

例铕离子的四元配位聚合物,即 $\{[\text{Eu}(\text{L})_2(\text{phen})(\text{OH})]\}_n$ (1)。化合物 1 是一个由 2-氟异烟酸的羧基和羟基配体桥联 Eu^{3+} 离子形成的一维链结构。

1 实验

1.1 仪器和试剂

Bruker Smart-APEXII CCD 单晶衍射仪(德国 Bruker 公司),DX-2600 X-Ray 粉末衍射仪(中国丹东东方仪器有限公司),Frontier Near/Mid-IR Std 型红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司。KBr 压片,扫描范围:4000~400 cm^{-1})。所有药品均为分析纯,未加以纯化。

1.2 化合物 1 的合成

在小烧杯中称取 0.6 mmol 的 HL,向其中加入 5 mL 去离子水,在磁力搅拌条件下逐滴加入 1 mol/L 的 NaOH 水溶液至 pH \approx 7.0。将上述溶液转入 20 mL 的特氟龙内胆中并依次加入 2 mL 含 0.2 mmol 的 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 2 mL 含 0.2 mmol phen 的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 溶液,搅匀后密封置于不锈钢反应釜中。在 140 °C 下恒温反应 3 天,然后自然降温到室温即可获得棒状无色透明晶

收稿日期:2015-08-21

基金项目:四川省教育厅科研基金(14ZB0220);四川理工学院校级培育项目(2014PY01;2015PY03)

作者简介:吴威平(1980-),男,安徽枞阳人,讲师,博士,主要从事功能配合物方面的研究,(E-mail)wuweipingqq@126.com

体。将晶体过滤并用去离子水和乙醇清洗后晾干。产率 66%。IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3426br, 3078w, 1603s, 1556s, 1415vs, 1227w, 1100w, 935w, 846w, 776m, 728w, 681w。

1.3 晶体结构的测定和晶体学数据

选取合适的单晶在室温下置于 Bruker Smart - APEXII CCD 单晶 X - 射线衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$),以 ω 扫描方式,收集衍射数据,全部强度数据经 Lp 校正和吸收校正。晶体结构由直接法解得。全部非氢原子经 Fourier 合成及差值电子密度函数修正,全部氢原子坐标从差值电子密度函数并结合几何分析获得。全部非氢原子坐标、各向异性温度因子和氢原子坐标及各向同性温度因子经最小二乘法修正至收敛。所有计算均用 SHELXTL - 97 和 SHELX - 2013 程序包完成。化合物 1 的晶体学数据见表 1,主要键长及键角见表 2。其 CIF 数据 CCDC:1425994。

表 1 化合物 1 的晶体学数据

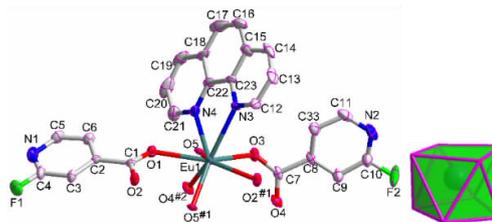
compound	化合物 1
formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_5\text{F}_2\text{Eu}$
M_r	629.36
crystal system	triclinic
space group	$P - 1$
a / nm	0.77900(10)
b / nm	1.11562(14)
c / nm	1.39945(17)
$\alpha / (^\circ)$	69.589(2)
$\beta / (^\circ)$	76.122(2)
$\gamma / (^\circ)$	88.088(2)
V / nm^3	1.1049(2)
Z	2
$D_{\text{calc}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.889
$F(000)$	614
Reflections collected / unique	6809 / 5036
R_{int}	0.0202
GOF on F^2	1.074
$R_1^a (I > 2\sigma(I))$	0.0403
$wR_2^b (\text{all data})$	0.1842

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

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

单晶测试表明化合物 1 是属于三斜晶系 $P - 1$ 空间群的一维链结构。其结构和此前报道的此配体的钆离子化合物 $[\text{Gd}(\text{L})_2(\text{phen})(\text{OH})]_n$ 很相似^[10]。如图 1 所示,其不对称单元中包含一个晶体学独立的三价铕离子、两个 2 - 氟异烟酸配阴离子和一个 OH^- 配体。中心铕离子可以认为是八配位的畸变四方反棱柱体构型。八个配位原子分别来源于四个不同的 L^- 配阴离子的氧原子 ($\text{O}1, \text{O}2^{\#1}, \text{O}3$ 和 $\text{O}4^{\#2}$)、两个羟基氧原子 ($\text{O}5$ 和 $\text{O}5^{\#1}$) 以及一个 phen 的两个氮原子 ($\text{N}3$ 和 $\text{N}4$)。Eu - O 键键长范围在 0.2265(4) ~ 0.2431(5) nm 之间。Eu - N 键键长略长,分别为 0.2598(5) 和 0.2619(6) nm。Eu³⁺ 周围的键角范围在 62.95(18)° ~ 146.25(17)° 之间(表 2)。配体的吡啶环氮原子均未参与配位,而羧基均脱质子并以双齿桥联方式键合两个铕离子。如图 2 所示, L^- 和羟基氧桥联铕离子形成沿 a 轴方向生长的串珠形一维链,邻菲罗啉环上下交替分布在链的两侧。其中仅以 L^- 阴离子桥联(羧基配位模式为 $\text{syn}, \text{anti} - \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$) 的两个铕离子之间的距离为 0.52388(7) nm,而 L^- 阴离子(羧基配位模式为 $\text{syn}, \text{syn} - \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$) 和羟基氧共同桥联的两个铕离子间距为 0.36574(6) nm。



Symmetry codes: #1: $-x+2, -y+1, -z+1$; #2: $-x+1, -y+1, -z+1$

图 1 化合物 1 单晶图及中心铕离子的四方反棱柱体

表 2 化合物 1 的主要键长(nm)和键角(°)

化合物 1					
Eu1 - O1	0.2431(5)	Eu1 - O2 ^{#1}	0.2419(5)	Eu1 - O3	0.2406(5)
Eu1 - O4 ^{#2}	0.2391(5)	Eu1 - O5	0.2290(4)	Eu1 - O5 ^{#1}	0.2265(4)
Eu1 - N3	0.2598(5)	Eu1 - N4	0.2619(6)		
O5 ^{#1} - Eu1 - O5	73.18(15)	O4 ^{#2} - Eu1 - O2 ^{#1}	120.9(2)	O4 ^{#2} - Eu1 - N3	140.24(19)
O5 ^{#1} - Eu1 - O4 ^{#2}	76.94(17)	O3 - Eu1 - O2 ^{#1}	72.19(17)	O3 - Eu1 - N3	74.33(18)
O5 - Eu1 - O4 ^{#2}	141.66(17)	O5 ^{#1} - Eu1 - O1	78.54(17)	O2 ^{#1} - Eu1 - N3	80.36(18)
O5 ^{#1} - Eu1 - O3	125.20(17)	O5 - Eu1 - O1	74.86(17)	O1 - Eu1 - N3	105.45(18)
O5 - Eu1 - O3	136.50(16)	O4 ^{#2} - Eu1 - O1	76.1(2)	O5 ^{#1} - Eu1 - N4	146.25(17)
O4 ^{#2} - Eu1 - O3	80.90(18)	O3 - Eu1 - O1	141.81(17)	O5 - Eu1 - N4	112.28(17)
O5 ^{#1} - Eu1 - O2 ^{#1}	77.62(16)	O2 ^{#1} - Eu1 - O1	146.01(17)	O4 ^{#2} - Eu1 - N4	81.0(2)
O5 - Eu1 - O2 ^{#1}	75.26(17)	O5 ^{#1} - Eu1 - N3	142.81(16)	O5 - Eu1 - N3	72.43(16)
O3 - Eu1 - N4	75.12(18)	N3 - Eu1 - N4	62.95(18)	O2 ^{#1} - Eu1 - N4	136.06(18)
O1 - Eu1 - N4	71.50(18)				

化合物 1 的对称代码:#1 $-x+2, -y+1, -z+1$; #2 $-x+1, -y+1, -z+1$ 。

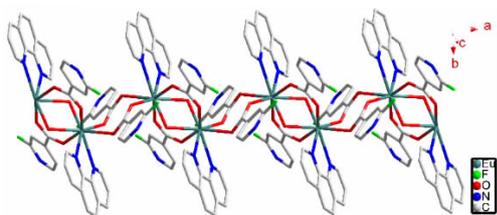
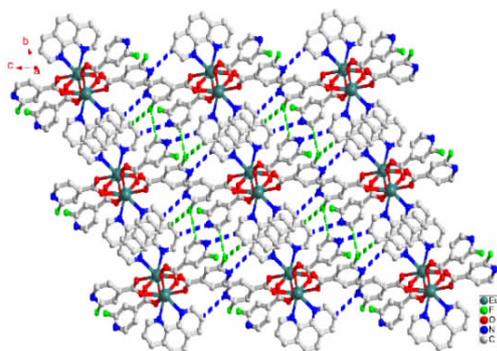


图2 化合物1沿a轴方向的一维链结构

一维链间通过丰富的分子间作用力扩展形成三维超分子结构(图3),它们分别为链间吡啶环间的C-H...F(0.3599(2) nm)氢键和 π ... π 堆积作用(0.3379 nm)、吡啶环与邻菲罗啉环间的C-H...F(0.3241(2) nm)和C-H...N(0.3522(2)和0.3414(2) nm)。



注:虚线为分子间氢键
图3 化合物1的三维超分子图

2.2 XRD与TGA分析

为了确定所合成样品的纯度,对化合物1进行X-射线粉末衍射实验,结果如图4所示。从图4可以看到实验测得的XRD衍射峰值与用单晶数据模拟所得的衍射峰值基本吻合,说明所合成的样品是纯相的。为了研究化合物1的热稳定性,对化合物进行热重分析实验,实验在N₂保护下进行,升温速率为10 °C/min,测试结果如图5所示。图5中化合物1的TGA曲线从室温到200 °C之间无明显失重发生,此后则发生快速较大失重行为,表明化合物1中没有客体分子存在,并可以稳定到200 °C。这与单晶解析所得结构中无客体分子存在的结果一致。

2.3 荧光性质表征

对化合物进行室温固体荧光测试,结果如图6所示,表明其具有铕离子的特征发射峰,波长分别为594 nm、618 nm、650 nm和702 nm,它们分别归属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J = 1 \sim 4)$ 跃迁。其中 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁产生的618 nm处的红光是最强的。荧光光谱中没有出现自由配体的荧光峰,表明配体到中心铕离子的能量转移是完全的,进而说明所选配体可以很好的敏化铕离子发光。

值得一提的是,化合物1中的618 nm处的电偶极跃迁($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$,其对Eu³⁺周围的配位环境极为敏感)仅为594 nm处的磁偶极跃迁($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$,其则不受Eu³⁺周围的配位环境影响)的1.5倍,这与之前报道的2-氟异烟酸和铕离子的二元配合物 $\{[EuL_3(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ 的6倍差距较大,这主要是由于两种化合物中金属中心的配位构型不同引起^[10]。

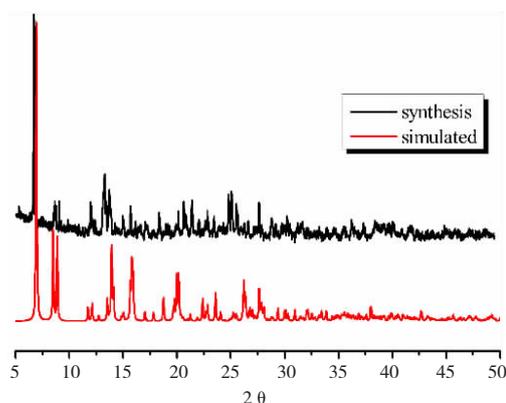


图4 化合物1的XRD图谱

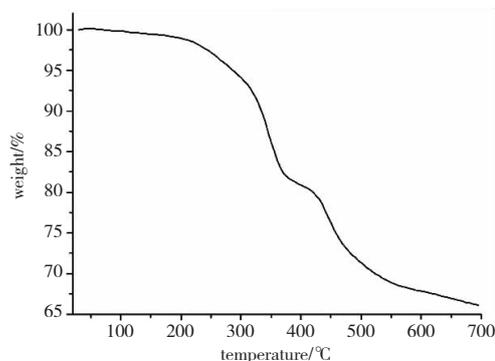


图5 化合物1的TGA曲线

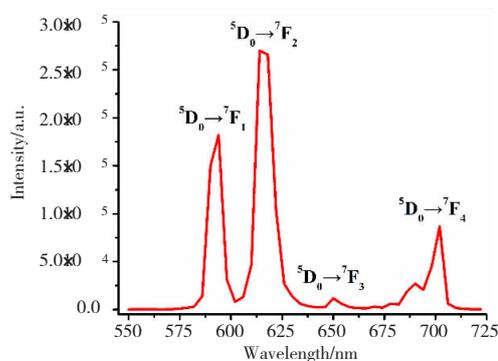


图6 化合物1的荧光光谱图(激发波长为333 nm)

3 结束语

本文利用2-氟异烟酸和1,10-邻菲罗啉与Eu³⁺在水热条件下合成了一例一维稀土配位聚合物 $[Eu$

(L)₂(phen)(OH)]_n(1),对其热重和室温固体荧光性质进行了研究。化合物 1 具有铕离子特征的红色荧光,表明所选配体可以很好的敏化铕离子发光。

参考文献:

- [1] Rocha J,Carlos L D,Paz F A A,et al.Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks [J].Chem Soc Rev,2011,40(2):926-940.
- [2] Chen Banglin,Xiang Shengchang,Qian Guodong.Metal-organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules[J].Acc Chem Res,2010,43(8): 1115-1124.
- [3] Cao Jianwei,Gao Yanfei,Wang Yanqin,et al.A microporous metal-organic open framework containing uncoordinated carbonyl groups as postsynthetic modification sites for cation exchange and Tb³⁺ sensing[J].Chem Commun,2013,49(61):6897-6899.
- [4] Kreno L E,Leong K,Farha O K,et al.Metal-organic framework materials as chemical sensors[J].Chem Rev, 2012,112(2):1105-1125.
- [5] Shi Pengfei,Zhao Bin,Xiong Gang,et al.Fast capture and separation of and luminescent probe for pollutant chromate using a multi-functional cationic heterometal-organic framework[J].Chem Commun,2012,48(66):8231-8233.
- [6] Hu Zhichao,Deibert B J,Li Jing.Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection[J].Chem Soc Rev,2014,43(16):5815-5840.
- [7] Li Yu,Zhang Shanshan,Song Datong.A luminescent metal-organic framework as a turn-on sensor for DMF vapor[J].Angew Chem Int Ed Engl,2013,52(2):710-713.
- [8] Meyer L V,Schonfeld F,Muller-Buschbaum K.Lanthanide based tuning of luminescence in MOFs and dense frameworks-from mono-and multimetal systems to sensors and films[J].Chem Commun,2014,50(60):8093-8108.
- [9] Cui Yuanjing,Chen Banglin,Qian Guodong.Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications[J].Coord Chem Rev,2014,273-274:76-86.
- [10] 王新苗,吴威平,蒋亚辉,等.六例 2-氟异烟酸稀土配位聚合物的合成、晶体结构及其荧光和磁学性质研究[J].无机化学学报,2014,30(1):192-203.

Synthesis, Structure and Luminescence Property of a Lanthanide-Coordination Polymer Based on 2-Fluoroisonicotinic Acid and 1,10-Phenanthroline

WU Weiping, WU Yu, LU Lu, SUN Yanchun

(Institute of Function Materials, School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: A case of lanthanide europium ion coordination polymer $\{[Eu(L)_2(phen)(OH)]_n(1)\}$ (HL = 2-fluoroisonicotinic acid, phen = 1,10-phenanthroline) which is synthesized by 2-fluoroisonicotinic acid, is a 1D chain structure synthesized by the carboxyl and hydroxy ligand of 2-fluoroisonicotinic acid bridging Eu³⁺. Eu³⁺ ion is coordinated by eight donor atoms and has the structure of square-antiprism. All of 1D chains are extended via the intermolecular forces of $\pi \cdots \pi$ interactions and C-H \cdots N hydrogen bonds between pyridine ring and C-H \cdots F hydrogen bonds into a 3D supramolecular structures. The thermogravimetric analysis suggests compound 1 can be stable to about 200 °C. The luminescence property of 1 has been investigated and the result indicates that the compound displays red luminescence which is the characteristic of the Eu³⁺ ion.

Key words: 2-fluoroisonicotinic acid; 1,10-Phenanthroline; lanthanide-coordination polymers; luminescence