2,6 吡啶二甲酸镝配位聚合物的合成、晶体结构及其发光性能研究

范瑞清,王 平,任锦宇,周广鹏,杨玉林*

哈尔滨工业大学化学系,黑龙江哈尔滨 150001

摘 要 以 2, 6 吡啶二甲酸为配体, 在水热条件下合成 出一个具有(4.8²) 拓扑结构的二维稀土 镝配位 聚合物[Dy(PDA)(HPDA)]_n(1)(H₂PDA= 2, 6 吡啶二甲酸)。通过元素分析, ¹H NMR, IR 和 X 射线单晶衍射 对其进行结构表征。X 射线单晶衍射分析结果表明, 该化合物属单斜晶系, P2(1)/*c* 空间群。该化合物由配体的氧原子连接, 形成具有(4.8²)型拓扑的二维层状结构, 相邻层间的 π — π 堆积弱相互作用使之形成三维超分子。测定了配体和1 在固态室温条件的紫外吸收和荧光光谱。在室温下, 配体和配合物均在 280 nm 处有一宽谱带强吸收, 这可以归属于以配体为中心的 $\pi^{\rightarrow} \pi^{*}$ 跃迁。当激发波长为 280 nm 时, 1 呈现出基于配体为中心的荧光发射峰和稀土 Dy³⁺ 的特征荧光发射峰。研究了配位聚合物 1 的固态荧光寿命, 荧光衰减过程包含双组分, 相应的荧光寿命 T₁和 T₂ 分别是 3 61 和 12 81 μ_{s} 。

关键词 水热合成; 镝配位聚合物; 晶体结构; 荧光性能 中图分类号: 0.641 文献标识码: A **DOI**: 10 3964/j issn 1000 0593(2011) 07 1734 05

引 言

近年来、金属一有机配位聚合物由于在催化、气体贮 存、吸附分离、离子交换和光化学等方面具有潜在的应用价 值引起人们广泛的关注[1,2]。但配位聚合物的合成规律仍然 还不十分成熟, 要最终实现定向设计合成, 还需要深入研究 和实验事实的积累。现在大部分的研究重点都在过渡金属配 位聚合物上,稀土配位聚合物的研究相对滞后,稀土离子具 有高配位数(6≤CN≤12)^[3-5],使得它与配体结合后,产物的 空间结构很难控制和预测。这些因素使得合理地设计和合成 稀土配位聚合物晶体材料面临巨大的挑战。 在配位 聚合物的 构筑过程中、多羧酸配体由于具有多样的配位模式、可以形 成大量新奇有趣的拓扑结构而被广泛使用[6]。而稀土离子特 别是处于镧系中间的钐、铕、铽和镝与有机芳香羧酸构筑的 稀土配位聚合物在近紫外激发后,发出相应于中心离子 f-f 跃迁的可见强荧光发射, 近几年, 报道了一些利用有机芳香 羧酸强的配位能力和灵活的配位方式与稀土离子合成出的具 有发光性能的配位聚合物, 这些稀土配位聚合物可以视为新 型的光致和电致发光材料6.71。其中吡啶羧酸类配体具有多 种与金属配位的方式为合成新颖的化合物提供了条件、吡啶 羧酸上的氮、氧原子还为氢键的生成提供了可能,而本身的 吡啶环又使 π--π相互作用成为可能,因此可以利用这些弱 的分子间相互作用组装出具有良好发光性质的超分子材 料^[811]。

本文报道了以 2, 6 吡啶二甲酸为构筑单元合成了一例 具有二维层状结构镝配位聚合物,研究了配体(H₂PDA)和 配位聚合物(1)在固态室温条件的荧光性能,当激发波长为 280 nm 时,1在356 nm 处的发射,归属于配体为中心的 π [→] π跃迁发射,在474 nm(${}^{4}F_{9/2}$ [→] ${}^{6}H_{15/2}$)和565 nm(${}^{4}F_{9/2}$ [→] ${}^{6}H_{13/2}$)的荧光发射分别归属于稀土 Dy³⁺的特征跃迁发射。 荧光寿命 τ_{I} 和 τ_{2} 分别是 3 61 和 12 81 μ_{s} 。

1 实 验

11 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯。单晶数据在 Bruker AXS Smart CCD 单晶衍射仪上收集;元素分析用 Perkin Elmer 2400LS (C, H, N元素)测定;红外光谱用 Avatar 360 型红外光谱仪 测定;¹H NMR 用 Bruker ACF 500MHz 型核磁共振仪测定; 紫外吸收光谱用 Perkin Elmer Lambda 20 紫外 可见光谱仪 测定:荧光光谱用 Perkin Elmer LS55 型荧光光谱仪测定。荧

收稿日期: 2010 09-09, 修订日期: 2011 02-20

ylyang@hit edu cn

* 通讯联系人

作者简介:范瑞清, 女, 1972年生, 哈尔滨工业大学化学系副教授

e mail: fanruiqing@hit edu cn

基金项目:国家自然科学基金项目(21071035,20971031),中国博士后基金项目(65204),黑龙江省自然科学基金重点项目(20201009)和哈尔滨市科技创新人才基金项目(2010RFQXG017)资助

1.2 配体 2.6 吡啶二甲酸的合成^[12]

在1000 mL 烧瓶中,加入高锰酸钾(535g)和2,6二 甲基吡啶(18.2 mL)、500 mL 蒸馏水、加热回流。当高锰酸 钾的颜色完全褪去(1 h)时,补加 300 mL 水和 53 g 高锰酸 钾,继续回流至颜色完全褪去(2h),过滤,将滤液蒸馏至溶 液 200 mL 左右, 冷却至室温, 然后用 70% 的硫酸酸化(约 34 mL), 有白色沉淀析出, 过滤, 洗涤, 干燥, 得到 2, 6 吡 啶二甲酸 16.7g、产率 63.6%、熔点为: 221.3 ℃。IR $(KBr, cm^{-1}): 3456(m), 3070(m), 1704(vs), 1575(m),$ 1 460(m), 1 416(m), 1 331(m), 1 300(m), 1 267(s), 1 163 (w), 1 082(w), 997(w), 927(w), 753(w), 702(m)

1.3 配位聚合物1的合成

将 Dy(NO₃)₃ • 5H₂O(43 8 mg,)、 2. 6 吡啶二甲酸 (50.1 mg) 溶于 10 mL 蒸馏水中, 用氨水调节 pH 7, 搅拌 30 min 将混合物转移到反应釜中, 165 ℃下反应 7 d, 缓慢降至 室温,得到无色透明的块状晶体,产率 68%。¹H NMR (500 MHz, DMSO): δ8 80(3H, m, Py-H), δ7.80(3H, m, Py H) ppm。元素分析理论值: C₁₄H₇DyN₂O₈(Mr: 493 72)。C, 34 03; N. 5. 67; H. 1. 56%。实测值: C. 34 08; N. 5 71; H, 1 59%, IR (KBr, cm^{-1}): 3475(m), 3 080(m), 1 590 (br, vs), 1456(s), 1409(s), 1363(s), 1309(s), 1255 (s), 1137(s), 1081(m), 945(m), 764(m), 731(m), 744 $(w), 660(m), 605(w), 588(w), 426(m)_{\circ}$

1.4 晶体结构测定

选取尺寸为 0 28 mm × 0 23 mm × 0 20 mm 的配位聚合 物1的单晶,在293 K 下,置于 Bruker-AXS Smart CCD 单 晶衍射仪上、使用经石墨单色化的 Mo Ka 射线(λ = 0.071 073 nm) 收集衍射强度数据,采用 ω 扫描方式,在 1.7 f ≤ θ ≤ 26.0 f 范围内共收集 7 232 个衍射点, 其中



Fig 1 Crystal structure (a) and the coordination polyhedron of compound 1(b)

中心原子 Dy(III) 为八配位, 其中 Dy(1) 分别与两个 H_2PDA 配体的两个吡啶环上的两个氮原子, 四个羧基上的 四个氧原子,和来自对称位置的 H_2PDA 的两个羧基氧原子 配位, 形成扭曲的三角形十二面体[图1(b)]所示。

2 640个独立衍射点(R_{in} = 0 021 3),用 SHELXTL 5.1 程 序^[13] 完成结构解析和修正。结果表明、该晶体属单斜晶系、 $P_2(1)/c$ 空间群, 晶胞参数 a=1, 219, 0(1), b=0, 837, 5(1),c = 1, 3, 453(1) nm, $\beta = 102, 387, 0, (10)^{\circ}$, V = 1, 341, 2, (12) nm_{\circ}^{3} , Z = 4, R₁ = 0 019 6, wR₂ = 0 054 1, GOF = 1 078. CCDC: 772220.

2 结果与讨论

21 配位聚合物1的表征

在红外光谱图中配位聚合物 1 具有配体 H₂PDA 的特征 吸收。在 H₂PDA 的红外光 谱图中. 在 1 704 cm⁻¹ 处有一 羰 基的强吸收峰,在1的红外光谱图中,在1590和1456 cm^{-1} 处的两个吸收峰分别是羧基的对称和不对称伸缩振动. 这是由于羧基与金属离子镝的配位作用、羧基存在共振式:

,并且由于与金属离子的配位作用导

致碳氧键比双键的 电子云密度小、比单键的 大、与配体 H_2PDA 的羰基吸收峰相比向低频移动。在配位聚合物 1 的 核磁共振氢谱中分别在 8 80 和 7 80 ppm 有两处多重峰,表 明在1中有两种吡啶环的氢存在,从晶体结构解析同样可以 看出配体 2,6 吡啶二甲酸存在两种配位方式:一种是吡 啶二 甲酸中的氮和两个羧基上的两个氧分别与镝配位,另一种是 吡啶二甲酸的氮和两个羧基上的四个氧均与镝配位(见晶体 结构图 1)。

22 配位聚合物1的晶体结构分析

配位聚合物1具有二维层状结构, 其基本结构单元如图 1(a) 所示。



如图 2 所示,相邻的两个镝原子通过一个羧基的两个氧 原子桥联, 形成 Dy-PDA 无限的一维链[图 2(a)], 两条 直链 通过 H_2PDA 配体的羧基氧原子桥联邻近的两个镝原子、交 错相连,形成二维层状结构[图 2(b)]。层与层之间通过 π---π © 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net





堆积相互作用形成三维超分子结构,相邻层之间的距离为 0.3376nm。

在配位聚合物 1 中, H₂PDA 配体有两种配位方式如图 3 所示,如果不考虑具有图 3A 配位方式的 H₂PDA,则每个 Dy³⁺ 上连接 3 个配体,每个配体桥联 3 个 Dy³⁺,因此可以把 Dy³⁺ 和 PDA 配体看成是三连接的构筑单元(three connected building units)。分子结构分析表明,配位聚合物 1 的二维层 具有三连接(4 8²) 拓扑结构,简化拓扑模型如图 4¹⁴¹。



Fig 3 Coordination modes of PDA ligand in compound 1



Fig 4 Schematic representation illustrating the topology in complex 1

2.3 配位聚合物1的固体紫外可见光谱、荧光光谱和荧光 寿命分析

室温测定了配体和配位聚合物(以下均用 1 表示) 固态紫 外可见光谱和荧光光谱。配体和 1 均在 280 nm 附近出现一 宽谱带的强吸收(如图 5 所示),这可以归属于以配体为中心 的 $\pi^{-1} \pi^{*}$ 跃迁。从图中可见配体的吸收比 1 的吸收强,说明 配体形成配合物后,配体能将吸收的能量传递给稀土 Dy^{3+} ,吸收减弱。1 分别在 328, 352, 366 和 389 nm 处有较弱吸收



Fig 5 UV/ Vis absorption spectra of 1 and H₂ PDA in the solid state at room temperature



Fig 6 Emission spectra of H₂PDA (a) and 1 (b) in

选择280 nm 作为最大激发波长,得到 H₂PDA 和1 的固 态荧光发射光谱(如图 6 所示)。配体在360 nm处有一宽谱带 的发射峰,1 在 356 nm 处有一发射峰,这都可以归属于配体 为中心的 $\pi \stackrel{\frown}{\pi}$ 跃迁荧光发射^[15]。在1 的固态荧光发射光 谱中,在474 和 565 nm 处分别有两个的发射峰分别归属于 稀土 Dy^{3+ 4} F_{9/2} \stackrel{\frown}{\circ} 6H _{15/2} 和⁴ F_{9/2} \stackrel{\frown}{\circ} 6H _{13/2}的特征跃迁发射。这





References

- [1] Wu W P, Wang Y Y, Wu Y P, et al. Cryst. Eng. Comm., 2007, 9: 753.
- [2] Chun H, Moon J. Inorg. Chem., 2007, 46(11): 4371.
- [3] Bünzli J C G, Piguet C. Chem. Rev., 2002, 102: 1897.
- [4] Wang H S, Zhao B, Zhai B, et al. Crystal Growth & Design, 2007, 7: 1851.
- [5] Weng D, Zheng X, Li L, et al. Dalton Trans., 2007, 42: 4822.
- [6] Mahata P, Natarajan S. Inorg. Chem., 2007, 46: 1250.
- [7] Spichal Z, Petricek V, Pinkas J, et al. Polyhedron., 2008, 27: 283.
- [8] Yamada M, Kondo Y, Hamada F. Tetrahedron Letters., 2008, 49: 1790.
- [9] Yang Q F, Yu Y, Song T Y, et al. Cryst. Eng. Comm., 2009, 11: 1642.
- [10] Li F Y, Xu L, Gao G G, et al. Eur. J. Inorg. Chem., 2007, 21: 3405.
- [11] WANG Fengqin, ZHAO Bin, LU Farrli(王凤勤,赵 斌,鲁凡利). J. Qufu Normal University(曲阜师范大学学报), 2001, 27(1): 56.
- [12] Shelxtl N T. Crystal Structure Analysis Package, version 5.10; Bruker AXS, Analytical X-Ray System: Madison, WI, 1999.
- [13] Li X, Lian Q, M eng Q, et al. Acta Cryst., 2009, E65: m1288.
- [14] Zhu A X, Lin J B, Zhang J P, et al. Inorg. Chem., 2009, 48: 3882.
- [15] Zhou R S, Ye L, Ding H, et al. J. Solid State Chem., 2008, 181: 567.
- [16] Hemmik I, Laitala V. J. of Fluorescence, 2005, 15: 529.

表明 H₂PDA 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,提高稀土离子 的发光强度。

本文研究了 1 的固态荧光寿命,得到 1 的荧光衰减曲线 (如图 7 所示),采用双指数荧光衰减拟合函数: Fit = A + $B_1 \exp(-t/T_1)$ + $B_2 \exp(-t/T_2)$,其中 A, B_1 和 B_2 为常数, T 为荧光寿命。荧光衰减过程包含双组分,相应的荧光寿命 T_1 和 T_2 分别是 3 61 和 12 81 μ s,相应的衰减因子分别 85 48% 和 14 52%,拟合优度参数为 1 124,该化合物的固 态荧光寿命呈现出稀土镝离子的特征荧光寿命^[16]。

3 结 论

合成了一例具有(4.8²) 拓扑结构的 2,6 吡啶二甲酸镝 (Ⅲ)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,配合物不仅发出以配体为中心的 π[→]π⁺ 跃 迁,同样显示了稀土镝离子的特征发射峰,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,可以作为潜在的光致发光材料。

Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of a Dysprosium CoordinaAtion Polymer Based on Pyridine 2, 6 Dicarboxylic Acid

FAN Ruiqing, WANG Ping, REN Jirryu, ZHOU Guang peng, YANG Yurlin^{*} Department of Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

Abstract 2 D layered Dy coordination polymer [Dy(PDA)(HPDA)]_n(1)(H₂PDA= pyridine 2, 6 dicarboxylic acid) with (4 8²) topological network was synthesized under hydrothermal conditions and was characterized by elemental analysis, IR spectrum, and single crystal X-ray diffraction. X-ray diffraction analysis reveals that compound 1 is monoclinic, space group P2(1)/c. In the structure of compound 1, metal centered Dy is connected via O atoms of H₂PDA ligands to form a (4 8²) topology network. The 3 D supramolecular structure of 1 is constructed through $\pi - \pi$ stacking interactions between the adjacent layers. The luminescence properties of 1 were determined by UV-Vis and fluorescence spectrum in solid state at room temperature. The H₂PDA and 1 exhibit the similar broad maximum absorption peak at 280 nm, which are attributed to ligand centered $\pi - \pi^{*}$ transition. The fluorescence emission band based on ligand center and characteristic emission of Dy³⁺ at the same maximum excitation wavelength of 280 nm were observed in 1. The fluorescence decay curve of complex 1 indicated that the processes of decay consists of two components, of which corresponding lifetimes $T_1 = 3$ 61 µs and $T_2 = 12$ 81 µs.

Keywords Hydrothermal synthesis; Dysprosium coordination polymer; Crystal structure; Luminescence properties

(Received Sep. 9, 2010; accepted Feb. 20, 2011)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者,本刊要求作者重写,这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文,要求言简意明、确切地论述文章的主要内容,突出创新之处。

2 应拥有与论文同等量的主要信息,包括四个要素,即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要 素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素,例如"用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅"。 但有些情况下,英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围,以及具有情报价值的其他重要信息。在结果 部分最好有定量数据,如检测限、相对标准偏差等;结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3 句型力求简单,尽量采用被动式,通常应有 2000 个印刷字符,300 个英文单词为宜,不能太短;也 不要太长。用 A4 复印纸单面隔行打印。

4 摘要不应有引言中出现的内容,换言之,摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也 不要对论文内容作解释和评论,不得简单重复题名中已有的信息;不用非公知公用的符号和术语;不用引 文,除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号,除相邻专业的读者也能清楚地理 解外,在首次出现时必须加以说明,例如用括号写出全称。