

新颖配位聚合物[Eu(PCPOA)₃(H₂O)]_n的二维相关光谱研究

孙瑞卿, 张汉辉*, 曹彦宁, 陈义平, 杨齐愉, 王志阳

福州大学化学系, 福建 福州 350002

中国科学院物质结构研究所结构化学国家重点实验室, 福建 福州 350002

摘要 利用水热法合成了一种新颖的二维层状结构的配位聚合物[Eu(PCPOA)₃(H₂O)]_n(PCPOA *p*-chlorophenoxyacetate, 对氯苯氧乙酸)。在结构测定的基础上, 分别开展了磁微扰下的二维相关红外光谱和温度微扰下的二维相关荧光光谱等的研究。采用 Material studio 的 CASTEP 程序进行了量子化学的能带分析, 探讨了其结构与性能的关系。配合物的中心离子 Eu³⁺ 处于 9 配位的环境中, 对氯苯氧乙酸的羧酸根离子分别以单齿桥氧, 双齿螯合等方式与磁性 Eu³⁺ 配位。二维相关红外光谱研究表明羧基振动对磁微扰有很强的响应。二维相关荧光光谱研究表明, 配合物中 Eu³⁺ 的⁵D₀ → ⁷F₂ 跃迁对温度的影响最敏感。

关键词 配位聚合物; Eu³⁺ 离子; 二维相关光谱; 量化计算

中图分类号: O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)05-0842-04

引言

设计和合成配位聚合物是当前化学上的一个研究热点, 近来配位聚合物的研究对象大多是过渡金属的羧酸配合物。过渡金属主要是 4 配位和 6 配位, 而镧系离子则倾向于较高的配位数, 以 8 配位和 9 配位居多。羧酸由于具有丰富的配位方式, 与高配位数的镧系离子形成的配位聚合物往往具有新颖的结构特征, 具有独特的光、电、磁特性而引起人们的广泛兴趣。二维相关光谱可提高光谱的分辨率, 有利于重叠的复杂光谱的分析, 更重要的是可作为研究功能基团的动态变化和分子内、分子间相互作用的一种有力的手段, 已广泛应用在红外光谱、拉曼光谱、紫外-可见光谱和荧光光谱, 甚至在 XRD 等方面的研究^[1]。我们曾在金属配合物(或簇合物)进行了二维相关光谱分析, 得到许多有用的信息^[2-6]。本文在过渡金属对氯苯氧乙酸研究的基础上^[7], 用对氯苯氧乙酸作为配体与氧化铕反应, 在水热反应条件下合成了一种新颖的无限二维层状结构的配位聚合物[Eu(PCPOA)₃(H₂O)]_n。在结构测定的基础上^[8], 着重对配合物晶体的拉曼光谱、磁微扰下的二维相关红外光谱的特征及热微扰下的发光特性进行了研究, 并且采用 Material studio 的 CASTEP 程序进行了量子化学的能带分析, 探讨了其结构和性能的关系。

1 实验部分

自制的磁微扰光谱测试附件, 磁场变化范围 0~20 mT。KBr 压片的样品处于从 0 mT 开始以间隔 2 mT 的递增的磁场下, 用 Perkin Elmer Spectrum 2000 FTIR 光谱仪在 4000~400 cm⁻¹ 进行动态红外光谱测试, 扫描 32 次采集一张谱图; 用 Perkin Elmer Spectrum 2000R NIR FT-Raman 光谱仪在室温下进行拉曼光谱测试, 激发光源采用 Nd:YAG 固体激光器(激光波长为 1064 nm), 扫描范围为 3500~50 cm⁻¹, 分辨率取 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次; 用 Perkin Elmer Lambda 900 紫外-可见-近红外光谱仪在室温下对固体样品进行紫外-可见漫反射光谱(DRS)测试, 扫描范围为 800~200 nm; 用 Edinburgh FL/FS 920 TCSPC 荧光光谱仪及 OXFORD Temperature Controller ITC601 低温附件对固体样品进行稳态和动态荧光测试, 在 77~300 K 之间, 每隔 25 K 测定化合物的荧光发射谱, 稳态和动态荧光光源分别为 Xe 灯和 Xe 微秒闪烁灯, 检测器为光电倍增管(温度控制在 -18~-19 °C)。

2 结果与讨论

2.1 化合物的结构特征

化合物的中心离子 Eu³⁺ 分别与 6 个对氯苯氧乙酸配体

收稿日期: 2006-02-16, 修订日期: 2006-05-28

基金项目: 福建省教委基金项目(JB04049), 结构化学国家重点实验室项目及福州大学 SRTTR 项目资助

作者简介: 孙瑞卿, 1967 年生, 福州大学化学系高级实验师, * 通讯联系人 e-mail: zhanghh1840@sina.com

的羧基氧和二个配位水的氧原子采用 9 配位的方式配位, 其中羧基氧有三种不同的配位方式, 分别是 μ_2 -桥氧、 μ_2 螯合配位氧和 μ_3 -桥氧, 它们与中心离子形成了沿 a 轴方向的一维“Z”字形的链状结构(见图 1), 链与链通过配位水与氯之间弱的氢键连成无限二维层状结构。

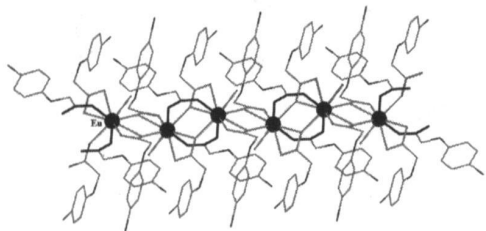


Fig 1 A view of the zigzag chain along a axis
All the hydrogen atoms are omitted for clarity

2.2 二维相关红外光谱分析

图 2 为标题化合物在磁场 0~20 mT 变化过程中每隔 2 mT 记录的红外光谱图。参照文献[9]对配合物主要红外吸收峰进行指认如表 1。

Table 1 The IR vibration frequencies(cm^{-1}) of the title compound

Assignment	Frequencies	Assignment	Frequencies
$\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$	1 576 s	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1 065 m
$\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{O}$	1 493 s, 1 426 s	$\nu_{\text{C}}-\text{Cl}$	822 s
$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1 288 s, 1 258 s, 1 228 s	$\nu_{\text{O}}-\text{H}$	3 387

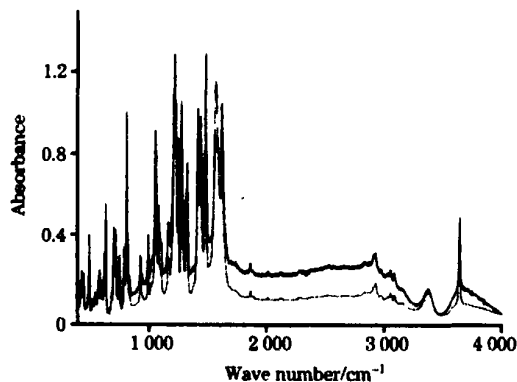


Fig 2 FTIR spectra of the title compound under different magnetism

对化合物的磁微扰下的动态红外光谱进行相关分析, 得到如图 3 所示的二维相关图, 在同步相关图的主对角线位置, 分别在 1 575, 1 292, 1 282, 1 255, 1 212, 1 067 和 822 cm^{-1} 处产生了较强的自动峰, 表明羧基的反对称伸缩振动和醚键及 C-Cl 键伸缩振动在磁场扰动下变化显著。这里没有出现羧基的对称伸缩振动峰, 表明其对磁场的扰动作用不敏感。由于配体对氯苯氧乙酸与 Eu^{3+} 有多种配位方式, 致使醚键的反对称伸缩振动峰出现了分裂。另外, 在 (1 292, 1 575), (1 282, 1 575), (1 255, 1 575), (1 212, 1 575),

(1 067, 1 575) 和 (822, 1 575) 处出现了负的交叉峰, 而在 (1 292, 1 282) 及 1 292, 1 282, 1 255, 1 212, 1 067 和 822 cm^{-1} 两两间均产生了正的交叉峰, 表明羧酸根离子和醚键在磁场扰动下吸收峰的变化是不同步的, 各类醚键的伸缩振动及碳氯的伸缩振动是同步变化的。相应地在异步图上以看到在 (822, 1 575), (1 212, 1 255), (1 212, 1 282), (1 212, 1 292) 和 (1 292, 1 575) 处出现了正的交叉峰, 而其他两两交叉处均出现了负的交叉峰, 异步图上出现交叉峰表明各基团在外界扰动下其变化的独立性^[1]。根据同步和异步图交叉峰符号的正、负, 可以推断在磁场的扰动下, 羧基反对称伸缩振动的变化先于碳氯及醚键发生。

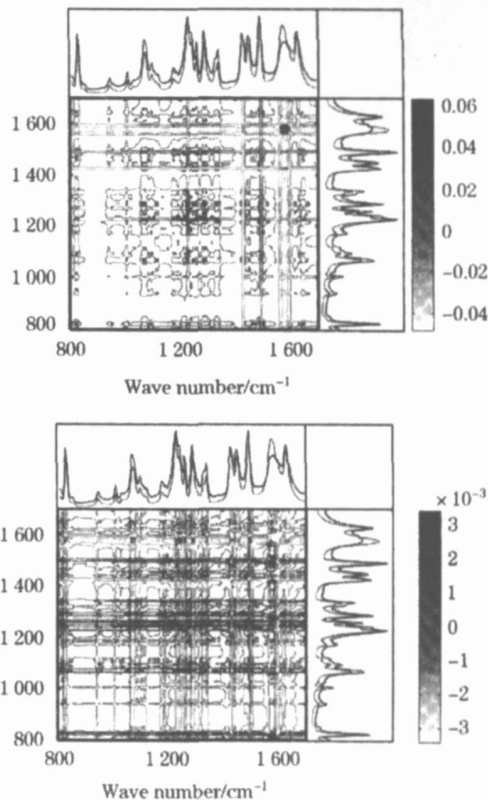


Fig 3 2D correlation FTIR spectra of the title compound under different magnetism

2.3 化合物的拉曼光谱分析

图 4 是化合物的拉曼光谱图。在 1 599 cm^{-1} 处出现了芳环骨架的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 拉曼带, 在 1 341, 1 291, 1 261, 1 229, 1 175, 1 096 和 1 074 cm^{-1} 是 C-C 骨架 $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ 和芳环 $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ 面内、面外弯曲振动拉曼带, 801 cm^{-1} 是 C-Cl 键对称伸缩振动, 而 3069 cm^{-1} 是芳环的 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 伸缩振动拉曼带。羧基的反对称和对称伸缩振动吸收带分别出现在 1 587 和 1 431 cm^{-1} 。1 431 cm^{-1} 处的峰发生分裂且谱带变宽, 说明羧基以多种方式与 Eu^{3+} 配位, 这与结构分析结果一致。Eu-O 键的拉曼位移峰位于 382, 361, 334 和 294 cm^{-1} 。

2.4 化合物的稳态与瞬态荧光光谱分析

标题化合物的荧光光谱数据及其归属见表 2。在温度不断升高的过程中, 虽然化合物具有相似的发射峰, 但各谱带

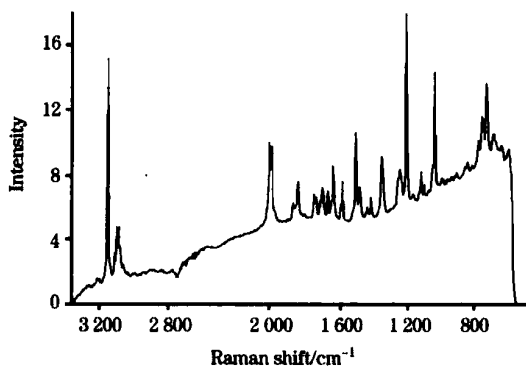


Fig 4 Raman spectrum of the compound

的峰强度发生了改变, 温度越低, 峰的强度越强。在 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-4}$ 的发射谱带中, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 发射强度大于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 这种现象与理论上认为当发射强度 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 大于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 时, 配合物不存在对称中心^[10] 相矛盾, 该配合物属于 B 空间群, 具有对称中心, 之所以出现这一现象, 可能与中心离子 Eu^{3+} 与配体通过组成的一维 Z' 字形的链状结构有利于 Eu^{3+} 间的耦合有关。为了进一步探讨各发射谱带与温度间的关系, 我们对化合物的荧光光谱作了二维相关分析。图 5 为二维相关荧光光谱图。在同步相关图中, 可以看到在 612, 615 和 617 nm 处出现了很强的自相关峰, 在 590, 592 和 593 nm 处出现了较弱的自相关峰, 而其他谱带的相关峰没有出现。另外, 在 (612, 615) 出现了负交叉峰, (612, 617) 出现了较强的正交叉峰, 而 (615, 617) 处交叉峰, 结合异步图相应位置出现交叉峰的符号为 ((612, 615) 负, (612, 617) 正, (615, 617) 正), 说明在温度变化的过程中, 612 nm 的谱带与 617 nm 的谱带是同步发生变化的, 而与 615 nm 的谱带变化却是不同步的, 且 612 nm 发射峰的变化先于 615 nm, 而 617 nm 的峰又先于 612.5 nm 发生变化。这 3 个发射峰同属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的跃迁^[11], 由此推断 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的跃迁对温度的变化特别敏感, 而 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 则次之, 其他谱带的跃迁基本上与温度的变化无关。为了更深入探讨温度对配合物发光性质的影响, 我们还在 394 nm 波长光的激发下, 测定了化合物在 612 nm 处的荧光衰减曲线, 通过单指数函数拟合, 它们的寿命分别为 821.65 μs (77 K), 716.9 μs (100 K), 655.12 μs (125 K), 631.01 μs (275 K) 和 575.58 μs (300 K)。此外, 在 300 K 下还测了 592, 617

Table 2 Data of fluorescence spectra (nm) of the compound ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$)

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
590, 592, 593	612, 615, 617	649, 652, 658	686, 689, 695, 698

和 686 nm 的荧光衰减曲线, 通过拟合, 它们的寿命分别为 493.10, 536.86 和 415.98 μs , 荧光寿命随着温度的降低而延长。

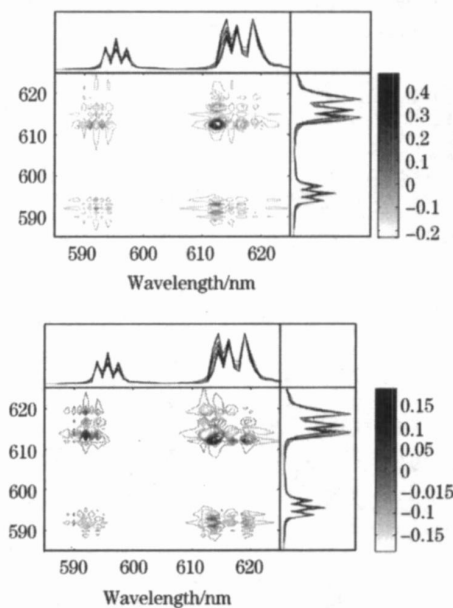


Fig 5 2D correlation FL spectra of the title compound under different temperature

2.5 量子化学计算

基于晶体结构数据, 应用 Material studio 中的 CASTEP 软件, 对标题化合物进行了单点能计算, 得到了化合物的能带结构和部分光学性质。总能量 -2 577 995 935 eV; Eu 原子的静电荷 1.94, 配位水 O 原子的为 -1.00, 其他桥 O 原子为 -0.53 ~ -0.57; Eu-O 的重叠布居数和键长 (\AA) 分别为: 对于 μ_2 -O-Eu, O 3-Eu 1, 0.21, 2.393 46; O 5-Eu 1, 0.25, 2.413 17; O 6-Eu 2, 0.22, 2.390 85。对于 μ_2 整合 O-Eu, O 8-Eu 1, 0.04, 2.497 30; 对于 μ_3 整合 O-Eu, O 9-Eu 1, 0.07, 2.528 12; O 9-Eu 2, 0.18, 2.445 78; H₂O-Eu 1, 0.05, 2.427 58。羧基重叠布居数 0.89 ~ 1.03, 表明其与 Eu 有较强作用。从化合物的总态密度 (DOS) 和各类原子的轨道态密度 (PDOS) 分析, 价带的主要成分是 Eu^{3+} 的 5f 轨道成分, 而导带主要成分是 O 和 C 原子的 2p 轨道成分, 电子荷移为 $\text{Eu} \rightarrow \text{O}$ (羧基), 其带隙约 4.5 eV, 表明化合物是绝缘体, 标题化合物的 PCPOA 的多种配位形式不利于电子的传导。此外, 还存在芳环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $\text{P}(\text{Cl}) \rightarrow \pi^*$ (芳环) 的电子跃迁。

致谢: 感谢清华大学的孙素琴教授提供了二维相关光谱的分析软件。

参 考 文 献

- [1] Isao Noda, Yukihiro Ozaki. Two dimensional Correlation Spectroscopy* Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- [2] CAO Yarr ning, ZHANG Harr hui, et al., Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(11): 3563.
- [3] CHEN Yi ping, SHEN Xiaσ min, ZHANG Harr hui, et al. Vibrational Spectroscopy, 2006, 40(1): 142.
- [4] CHEN Yi ping, ZHANG Harr hui, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2006, 63(3): 536.
- [5] CHEN Yi ping, SHEN Xiaσ min, ZHANG Harr hui, et al(陈义平, 沈小敏, 张汉辉, 等). Chinese Journal of Structural Chemistry(结构化学), 2005, 24(9): 1033.
- [6] CHEN Yi ping, ZHANG Harr hui, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(6): 1674.
- [7] WANG Zhen, ZHANG Harr hui, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(5): 1536.
- [8] SUN Rui qing, ZHANG Hang hui, et al(孙瑞卿, 张汉辉, 等). Chinese Journal of Structural Chemistry(结构化学), 2006, 25(7): 844.
- [9] ZHANG Harr hui, ZHENG Wei(张汉辉, 郑 威). Spectroscopy(波谱学). Xiamen: Xiamen University Press(厦门: 厦门大学出版社), 1998.
- [10] Bnzli J C G, Choppin G R. Chemical and Earth Sciences. Amsterdam: Elsevier Science, 1989.
- [11] YIN Min, Krupa J C, Yusov A B, et al(尹 民, Krupa J C, Yusov A B, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(3): 326.

2D Correlation Spectral Study of a Coordination Polymer [Eu(PCPOA)₃(H₂O)_n]

SUN Rui qing, ZHANG Harr hui*, CAO Yarr ning, CHEN Yi ping, YANG Qi yu, WANG Zhi yang

Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fuzhou Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China

Abstract A novel two dimensional coordination polymer [Eu(PCPOA)₃(H₂O)_n] was synthesized under hydrothermal condition. Based on the determination of the structure, the 2D correlation FTIR spectra with the perturbation of magnetism and the 2D correlation fluorescence spectra with the perturbation of temperature were investigated. The energy bonds were calculated using CASTEP Program of Material studio. The Europium ions are nine coordinated and the ligands adopted two different modes to connect the Eu³⁺ ions to 2D layer structure. The study of the 2D FTIR reveals that the carboxylates coordinate with the center ions not only as monodentate, but also as bidentate chelate. The 2D fluorescence spectra indicates that the transition of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ is influenced intensively by the perturbation of temperature.

Keywords Coordination polymer; Europium ion; Two dimensional spectral; Quantum chemistry calculation

(Received Feb. 16, 2006; accepted May 28, 2006)

* Corresponding author