

稀土配合物 $\{ \text{La} [o\text{-C}_6\text{H}_4 (\text{NO}_2) (\text{CO}_2)]_3 \cdot (\text{DMF})_2 \}_2$ 的晶体结构及其荧光性能

李丽, 陈亚芍, 赵丽芳

(陕西师范大学大分子科学陕西省重点实验室, 西安 710062)

摘要 合成了一种新的双核倒反中心的稀土镧配合物 $\{ \text{La} [o\text{-C}_6\text{H}_4 (\text{NO}_2) (\text{CO}_2)]_3 \cdot (\text{DMF})_2 \}_2$. 通过元素分析、核磁共振谱和红外光谱对配合物的组成和结构进行了表征, 用热重分析研究了该配合物的热稳定性, 用 X 射线单晶衍射法测定了其晶体结构. 镧配合物 $\{ \text{La} [o\text{-C}_6\text{H}_4 (\text{NO}_2) (\text{CO}_2)]_3 \cdot (\text{DMF})_2 \}_2$ 晶体属三斜晶系, 空间群 $P1$, 晶胞参数 $a = 1.902(2)$ nm, $b = 1.2450(2)$ nm, $c = 1.2987(2)$ nm, $\alpha = 64.555(2)^\circ$, $\beta = 66.348(2)^\circ$, $\gamma = 71.920(2)^\circ$, $V = 1.5695(5)$ nm³, $D_c = 1.658$ Mg/m³, $Z = 2$, $\mu = 1.437$ mm⁻¹, $F(000) = 784$. 配合物中有 2 个 La(III) 被 4 个邻硝基苯甲酸的羧酸根的负氧离子桥联, 每个 La(III) 的中心离子配位数为 9, 配位原子分别来自于 7 个邻硝基苯甲酸的羧酸根的负氧离子和 2 个 DMF 的羰基氧原子. 化合物中的氢键和 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用使其成为三维立体结构. 同时发现了标题化合物固体具有光致发光现象, 发光性能测试表明, 配合物具有很好的荧光性质.

关键词 镧配合物; 合成; 晶体结构; 荧光

中图分类号 O648.2

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)02-0199-05

稀土有机配合物常被用作发光材料, 具有极其重要的理论和应用研究价值^[1,2]. 稀土元素和羧酸形成的配合物具有许多特殊的结构和令人们感兴趣的发光特性, 可用于萃取分离、杀菌剂、发光及功能材料等方面^[3]. 此外, 三价镧系离子的配合物还具有低毒性、强的顺磁等特性^[4,5]. 因而对三价镧系离子配合物的研究已引起人们的广泛兴趣. 三价镧系离子化学在过去的 40 年间得到了快速发展. 在生物研究方面, 发现稀土配合物可以用于诊断和治疗某些疾病. 在处理核废料方面, 镧系稀土配合物可以用于作萃取剂把镧系离子分离出来^[6].

本文报道了稀土有机配合物 $\{ \text{La} [o\text{-C}_6\text{H}_4 (\text{NO}_2) (\text{CO}_2)]_3 \cdot (\text{DMF})_2 \}_2$ 的合成及其晶体结构, 并对其热稳定性和光学性质进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻硝基苯甲酸(分析纯, 购自北京化工厂); 硝酸镧[(分析纯), 购自中国医药(集团)上海化学试剂公司]; 其它试剂均为分析纯.

Nicolet NEXIS 670 型傅里叶红外光谱仪(KBr 压片); Bruker AV-300 型核磁共振仪; PE-2400 型元素分析仪; Bruker SMART 1000 CCD 型 X 射线单晶衍射仪; Perkin-Elmer DSCT 型差热-热失重分析仪; Perkin-Elmer Lambda 950 型紫外光谱仪; Perkin-Elmer LS 50B 型荧光光谱仪.

1.2 标题化合物的合成

按物质的量比为 1:3 分别称取一定量的硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 和邻硝基苯甲酸 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$) 用体积分数为 80% 的乙醇-水混合溶剂溶解, 于常温下将稀土离子溶液和配体溶液混合, 搅拌下缓慢调节 pH 值至 5.5, 产生大量的白色沉淀. 将沉淀搅拌熟化, 放置 1 h 后抽滤, 产品经体积分数为 80% 的乙

收稿日期: 2005-03-31.

基金项目: 西安市科技攻关项目(批准号: GG04155)资助.

联系人简介: 陈亚芍(1962 年出生), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事材料表面化学研究. E-mail: yschen@snnu.edu.cn

醇-水混合溶剂洗涤后于 80 °C 干燥 6 h. 将干燥后的产品保存于硅胶干燥器中备用. 向沉淀加入 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液, 2 d 后获得无色单晶, 其红外谱图与未加 DMF 沉淀相比发生了变化, 说明生成了新的产物.

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.43 mm × 0.35 mm × 0.27 mm 的单晶, 测试温度为 298(2) K. 将晶体置于 Bruker SMART 1000 CCD 型 X 射线单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 Mo *K*α 射线($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$)以 φ - ω 扫描方式, 在 $1.83^\circ \leq \theta \leq 25.02^\circ$ 范围内收集 8 159 个衍射点, 5 446 个独立点, 其中 4 916 个可观察点 [$I > 2.00\sigma(I)$], 用于晶体结构解析. 所得数据经 LP 因子及经验吸收校正.

该配合物晶体属单斜晶系, 空间群 *P*1, 晶胞参数 $a = 1.902(2)\ \text{nm}$, $b = 1.245\ 0(2)\ \text{nm}$, $c = 1.298\ 7(2)\ \text{nm}$, $\alpha = 64.555(2)^\circ$, $\beta = 66.348(2)^\circ$, $\gamma = 71.920(2)^\circ$, $V = 1.569\ 5(5)\ \text{nm}^3$, $D_c = 1.658\ \text{Mg/m}^3$, $Z = 2$, $\mu = 1.437\ \text{mm}^{-1}$, $F(000) = 784$.

晶体结构由直接法和 Fourier 合成解出, 非氢原子坐标和各向异性温度因子经全矩阵最小二乘法修正, 最终偏差因子 $R = 0.034\ 6$, $W_R = 0.091\ 6$, $\text{GOF} = 0.994$, 精修的参数为 416 个, 最终 Fourier 上的最大残余峰 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.047 \times 10^3\ \text{e/nm}^3$, 最小残余峰 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.594 \times 10^3\ \text{e/nm}^3$. 所有计算均由 SHELX97 晶体结构分析程序包完成.

2 结果与讨论

2.1 配合物晶体结构的描述及讨论

配合物 $\{\text{La}[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{CO}_2)]_3 \cdot (\text{DMF})_2\}_2$ 的部分键长和键角列于表 1, 氢键数据列于表 2, 分子结构示于图 1.

Table 1 The selected bond lengths(nm) and bond angles(°) for the title compound

La1—O6#1	0.247 3(3)	O6#1—La1—O14	138.59(13)	O6#1—La1—O13	73.22(11)	O2#1—La1—O9	80.50(11)
La1—O2#1	0.247 8(3)	O2#1—La1—O14	147.62(13)	O2#1—La1—O13	137.68(11)	O5—La1—O9	123.50(11)
La1—O5	0.249 4(3)	O5—La1—O14	76.87(14)	O5—La1—O13	149.13(12)	O14—La1—O9	106.69(13)
La1—O14	0.250 1(4)	O6#1—La1—O10	134.42(12)	O14—La1—O13	73.05(14)	O10—La1—O9	49.54(10)
La1—O10	0.252 5(3)	O2#1—La1—O10	91.24(15)	O10—La1—O13	95.59(14)	O13—La1—O9	72.86(11)
La1—O13	0.255 7(3)	O5—La1—O10	81.62(12)	O6#1—La1—O1	77.86(11)	O1—La1—O9	146.76(11)
La1—O1	0.256 0(3)	O14—La1—O10	72.27(15)	O2#1—La1—O1	120.13(11)	O6#1—La1—O2	67.41(10)
La1—O9	0.266 8(3)	O2#1—La1—O2	74.78(10)	O5—La1—O1	88.87(12)	O13—La1—O2	113.02(10)
La1—O2	0.297 6(4)	O2#1—La1—O2	74.78(10)	O14—La1—O1	70.73(13)	O1—La1—O2	45.81(9)
O6#1—La1—O2#1	72.38(11)	O5—La1—O2	68.62(10)	O10—La1—O1	142.98(14)	O9—La1—O2	147.55(9)
O6#1—La1—O5	129.48(11)	O14—La1—O2	105.45(12)	O13—La1—O1	74.88(11)	La1#1—O2—La1	105.22(10)
O2#1—La1—O5	73.19(11)	O10—La1—O2	149.61(12)	O6#1—La1—O9	85.37(10)		

Table 2 Hydrogen bond lengths and bond angles for the title compound

D—H...A	$d(\text{D—H})/\text{nm}$	$d(\text{H...A})/\text{nm}$	$\angle\text{DHA}/(^\circ)$	$d(\text{D...A})/\text{nm}$
C12—H12...O9B [1 + <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>]	0.093 00	0.255 2	159.33	0.343 8
C21—H21...O10	0.093 00	0.241 5	100.32	0.273 9
C6—H6...O12A [2 - <i>x</i> , - <i>y</i> , - <i>z</i>]	0.093 00	0.256 7	135.46	0.329 6
C22—H22...O3	0.093 00	0.258 1	166.95	0.349 3
C22—H22...O1	0.093 00	0.252 6	120.79	0.310 7

从晶体结构测试结果可知, 所测单晶呈双核倒反中心的结构, 包含的两个 La(III) 离子被两个硝基苯甲酸的羧基 C8, O5, O6 双齿桥联与被另两个硝基苯甲酸的羧基单齿 O2 桥联, 进而 O2/La1/O2'/La1' 共面, O5/C8/O6/La1/O5'/C8'/O6'/La1' 近于共面, 且两个桥面成 87°, 接近垂直. 单晶中每个 La(III) 离子配位数都为 9, 分别是来自于两个 DMF 分子中的羰基氧原子 O13 和 O14, 两个邻硝基苯甲酸分子中的羧基 7 个氧原子, O1, O2, O2', O5, O6, O9 和 O10. 其中有两对邻硝基苯甲酸配体的羧基所组成的面 C9/C10/C15 与 O1/O2/C1 成 85.4°, 接近垂直.

La1—O2 键长为 0.297 6(4) nm, 比有些文献报道的 La—O 键的键长长 0.031 2 nm^[7], 其它键长

均在 0.247 3(3) ~ 0.266 8(3) nm 之间, 属于正常范围^[8,9], La—O 键的平均键长为 0.258 1 nm. 形成配合物时, La(III) 离子发生 sp^3d^5 杂化, 产生一个空轨道, 吸引发生 sp^2 杂化的氧原子 O2 提供一对电子占据这个空轨道, 使体系能量最低. 因此, 分子中起桥联作用的两个氧原子 O2 与其它氧原子不同, 每个氧原子 O2 分别与两个 La(III) 离子和 A 环上羧基中的 C1 共三原子相连.

硝基 (N3/O11/O12) 与其相连接的苯环 C(C16/C21) 所成的二面角为 $76.3(5)^\circ$, 接近垂直. 但是其它两个硝基 (N1/O3/O4) 和硝基 (N2/O7/O8) 与其相连的苯环 A (C2—C7) 和 B (C9—C14) 所组成的二面角分别为 $42.2(4)^\circ$ 和 $33.1(6)^\circ$.

羧基所组成的面 (C15/O9/La1/O10) 与相连的苯环 C (O16—C21) 几乎共平面, 其相应的扭角 O10—C15—C16—C17 和扭角 O9—C15—C16—C17 分别为 $178.1(4)^\circ$ 和 $-2.1(6)^\circ$. 这可能是因为分子内氢键 C12—H12...O9B 和 C21—H21...O10 存在的原因. 除此以外, 氢键 C6—H6...O12A, C22—H22...O3 和 C22—H22...O1 的存在, 也是晶体形成上述特征结构的重要因素, 如图 2 所示.

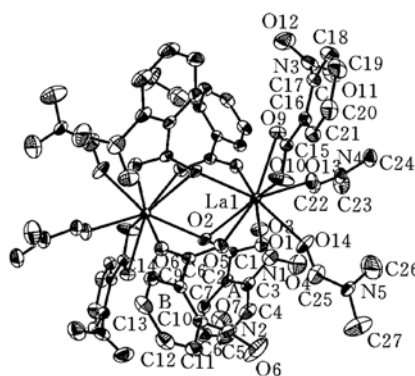


Fig. 1 Crystal structure of the title compound

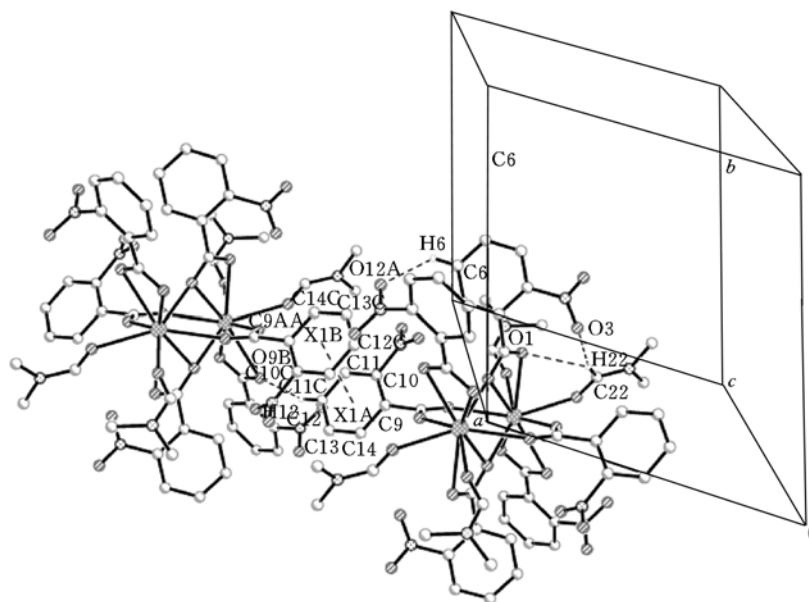


Fig. 2 Arrangement of the $\pi\cdots\pi$ stacking interactions along a axis of the title compound

Symmetry code: $3-x, -y, -z$.

标题化合物中 C23—H23A 与相邻的 C 环距离为 0.297 05 nm, 成 129.19° 角, 构成 C—H... π 键. C20—H20 与其相邻的 A 环距离为 0.321 56 nm, 成 145.82° 角, 构成了另外一个 C—H... π 键.

如图 2 和图 3 所示, 标题化合物中还存在两种 $\pi\cdots\pi$ 键, 一种是存在于分子相邻 B 环之间的 $\pi\cdots\pi$ 键, 它们之间相互高度平行, 距离为 0.355 6 nm, 两环心距离 X1A—X1B 为 0.366 9 nm, X1A 到环 X1B 上投影的侧向距离为 0.090 4 nm. 它的存在使标题化合物沿 a 轴无限稳定延伸. 第二种是存在于分子相邻 A 环之间的 $\pi\cdots\pi$ 键, 它们之间也相互高度平行, 距离为 0.340 2 nm, 两环心距离 Cg—Cg* 为 0.358 8 nm, Cg 到环 Cg* 上投影的侧向距离为 0.114 0 nm.

上述 $\pi\cdots\pi$ 键都在正常的范围之内 (0.330 ~ 0.380 nm)^[10]. 它的存在使标题化合物沿 b 轴无限稳定延伸. 这两种 $\pi\cdots\pi$ 键与氢键和 C—H... π 键组成了标题化合物的立体三维结构.

2.2 配合物的组成、热稳定性和溶解性

标题化合物的元素分析测量值 (%): N 8.840, C 41.42, H 3.020; 符合 $C_{27}H_{26}LaN_5O_{14}$ 的分子式. 如图 4 所示, 在加热的条件下, 温度上升至 315°C 以前, 标题化合物稳定存在, 当温度升到 315°C , 标

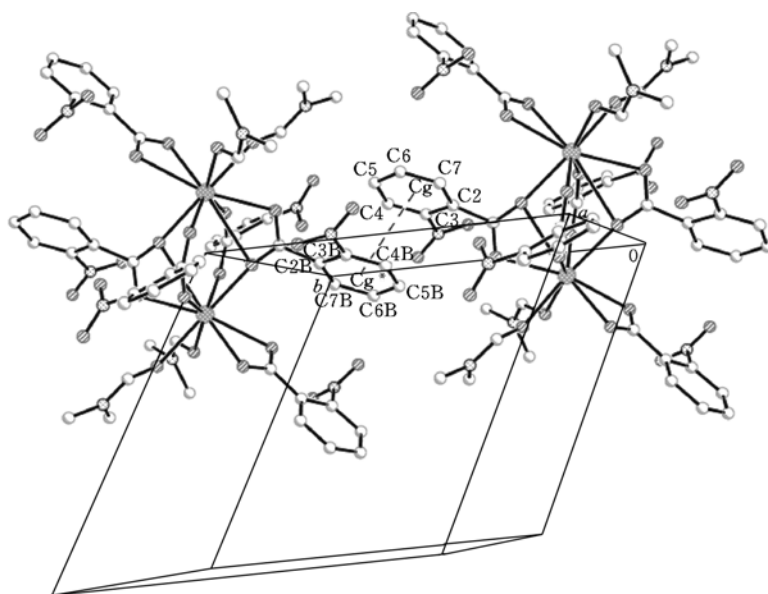


Fig. 3 Arrangement of the $\pi\cdots\pi$ stacking interactions along b axis of the title compound

Symmetry code: $2-x, -y, -z$.

题化合物开始放出热量, 发生分解, 分解温度: $346\text{ }^{\circ}\text{C}$. 该配合物不溶于水、乙醇、甲醇、乙腈、甲苯和丙酮; 溶于甲醛、乙二醇、二甲基亚砷(DMSO)和DMF.

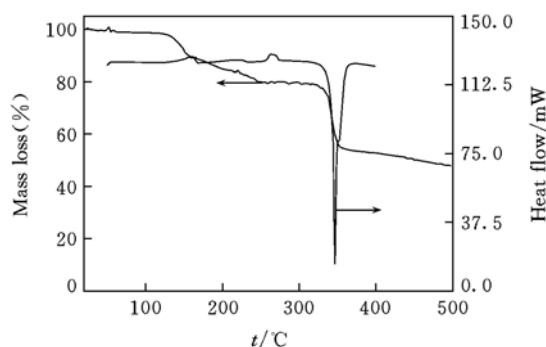


Fig. 4 TGA-DSC plots of the title compound

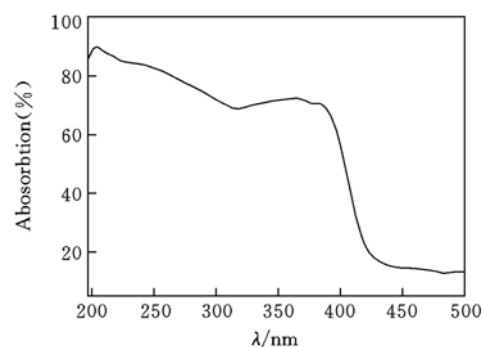


Fig. 5 The UV spectrum of the title compound

2.3 配合物的谱学表征

对标题化合物分别做了 ^1H , ^{13}C 核磁共振谱, ^1H NMR(DMSO), δ : 7.95(s, 1H, NCOH), 7.80(s, 1H, Ph—H6), 7.68(q, 2H, Ph—H4, H5), 7.57(s, 1H, Ph—H7), 2.73(s, 3H, N—H1, H2, H3). ^{13}C NMR(DMSO), δ : 162.770, 149.899, 131.791, 130.630, 130.437, 122.764, 36.241, 31.242. 与晶体的测试结果相符. 标题化合物固体在紫外光区 UV-A(320 ~ 400 nm) 和 UV-B(290 ~ 320 nm) 处都有很宽的吸收峰(图 5).

在配合物的红外光谱图中, 配位前邻硝基苯甲酸的红外光谱图中处于 $1\ 681.66\ \text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) 的羧基的伸缩振动峰消失, 相应的羧酸盐的对称伸缩吸收峰出现在 $1\ 403.36\ \text{cm}^{-1}$ 处, 说明所有的羧基与 La(III) 配位. $434.97\ \text{cm}^{-1}$ 处新的吸收峰的出现归属于配合物中存在的 La—O $^{[3]}$. 而硝基没有参加配位, 因为它的对称伸缩振动峰 $1\ 531.12\ \text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{asN}=\text{O}}$) 依然存在. 分子内氢键在红外光谱中体现在 $3\ 436.03\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收振动峰.

为了研究标题配合物的荧光性质, 测定了其荧光光谱, 图 6 是标题化合物和配体邻硝基苯甲酸固体在室温下的荧光光谱. 配合物在 $\lambda_{\text{em}} = 424\ \text{nm}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 290\ \text{nm}$) 处有最大发射(蓝光), 其激发波长很短 ($\lambda_{\text{ex}} = 290\ \text{nm}$), 这是由于 La(III) 无 f 电子, 配体三重态能量难以传递给 La(III), 激发能量较高.

从图 6 可以看出, 标题配合物与配体的荧光光谱相似, 该发射可以被认为是配体发射. 分析认为, La(III) 的电子构型属于 $4f$ 全空, 是顺磁性的, 因而会产生由 $f-f^*$ 跃迁引起的荧光发射, 但其强度都较

弱, 因为 $f-f^*$ 跃迁属于组态内跃迁, 终态和始态的宇称相同, 是跃

迁禁阻的. 而配体是具有刚性且含有氮、氧等原子的侧链芳香基, 为理想的发光结构. 从图 6 还可以看出, 标题化合物与纯邻硝基苯甲酸配体在相同条件下的发射相比荧光强度显著增强, 这是 $\text{La}(\text{III})$ 配位增加了配体的 π 电子共轭度, 且结构刚性增强的结果. 两者相比光谱带有位移, 这也是 $\text{La}(\text{III})$ 配位的结果. 标题化合物在蓝光区有较强发射, 它有望成为很有前途的发光材料.

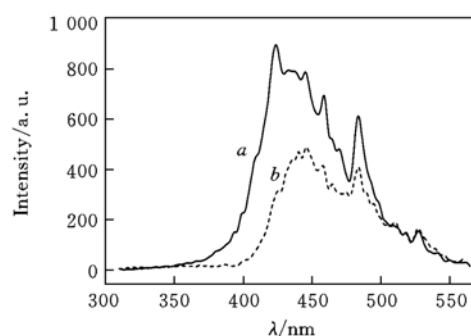


Fig. 6 Fluorescence emission spectra of the title complex (a) and the *o*-nitro-benzoic acid (b)

参 考 文 献

- [1] JIANG Yin-Zhi(江银枝), HU Wei-Xiao(胡惟孝). *Sci. China, Ser. B(中国科学, B 辑)* [J], 2004, **34**(1): 22—27
- [2] JIA Hui-Ying(贾慧颖), XU Wei-Qing(徐蔚青), QI Ming-Hui(齐明辉) *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2004, **25**(2): 338—341
- [3] XIAN Chun-Ying(咸春颖), ZHU Long-Guan(朱龙观), YU Qing-Sen(俞庆森). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 1999, **20**(10): 1504—1508
- [4] Sabbatini N., Guardigli M., Lehn J. . *Coord. Chem. Rev.* [J], 1993, **123**: 201—228
- [5] Pikramenon Z., Yu J., Lessand R. B. *et al.*. *Coord. Chem. Rev.* [J], 1994, **132**: 181—194
- [6] Fawcett J., Platt A. W. G., Vickers S. . *Polyhedron*[J], 2003, **22**: 1431—1435
- [7] Nemoto T., Ohshima T., Yamaguchi K. *et al.*. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2001, **123**: 2725—2732
- [8] Orpen A. G., Brammer L., Allen F. H. *et al.*. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* [J], 1989, **12**: S1—S83
- [9] Cai Li-Zhen, Chen Wen-Tong, Wang Ming-Sheng *et al.*. *Inorg. Chem. Commun.* [J], 2004, **7**: 611—613
- [10] Janiak C. . *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* [J], 2000: 3885—3886

Crystal Structures and Fluorescence Property of Rare Earth Complexes $\{ \text{La}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{CO}_2)]_3 \cdot (\text{DMF})_2 \}_2$

LI Li, CHEN Ya-Shao*, ZHAO Li-Fang

(Key Laboratory of Macromolecular Science of Shaanxi Province, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract The *o*-nitro-benzoic acid ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$) and *N,N*-dimethylformamide (DMF) coordinate with $\text{La}(\text{III})$ to form a dinuclear complex $\text{La}[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{CO}_2)]_3 \cdot (\text{DMF})_2 \}_2$. The complex resides on an inversion center. The structure of the complex is characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV and fluorescent emission spectra. The results show that the complex crystallizes in a triclinic system, space group $P1$, cell parameter $a = 1.902(2)$ nm, $b = 1.2450(2)$ nm, $c = 1.2987(2)$ nm, $\alpha = 64.555(2)^\circ$, $\beta = 66.348(2)^\circ$, $\gamma = 71.920(2)^\circ$, $V = 1.5695(5)$ nm³, $D_c = 1.658$ Mg/m³, $Z = 2$, $\mu = 1.437$ mm⁻¹, $F(000) = 784$. In the complex, two $\text{La}(\text{III})$ are bridged by four *o*-nitro-benzoic acids liganding with their carboxyl. The coordination number of $\text{La}(\text{III})$ is nine and the coordinated atoms are all oxygen from the carboxyl and carbonyl. Nine oxygen atoms (seven from a carboxyl of *o*-nitro-benzoic acid and two from DMF molecule) occupy the nine coordination sites around $\text{La}(\text{III})$, respectively. Hydrogen bonds and aromatic $\pi \cdots \pi$ stacking interactions assemble the title complex into a three dimensional network. Luminescence measurement shows that the complex emits fluorescence.

Keywords Lanthanide complex; Synthesis; Crystal structure; Fluorescence

(Ed.: D, I)