文章编号:1673-9981(2022)01-0081-06

# 基于2,4,5,6-四氟间苯二甲酸构筑的稀土 有机框架发光材料的合成及性质研究

## 李 玲,蒋叶飞,丁立稳\*,曾承辉\* (江西师范大学,江西南昌 330022)



摘要:稀土由于具有f电子,因此稀土-有机框架发光材料具有多样结构和独特的4f电子跃迁发光性质,被广大研究者们青睐.在绿色、环保、温和的水热条件下,选用Eu<sup>3+</sup>作为中心离子,通过引入配体四氟间苯二甲酸和辅助配体1,10-非咯啉,合成了分子式为[Eu<sub>2</sub>(TFBA)<sub>6</sub>(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(1-Eu,其中TFBA为脱质子的四氟间苯二甲酸,phen为1,10-非咯啉)的稀土-有机框架材料.同时,利用X射线粉末衍射法(PXRD)、热重分析法(TGA)、傅里叶红外光谱法(FT-IR)等测试方法对1-Eu进行了详细的表征,确定了其准确结构和稳定性能,深入分析了其激发和发射光谱、荧光衰减寿命及荧光量子产率.实验结果表明:1-Eu是一个二维结构的稀土-有机框架材料,其荧光衰减寿命为0.652 ms,具有55.28%的高荧光量子产率(QY);除此之外,1-Eu还具有良好的耐水稳定性、热稳定性及耐酸碱性质.
 关键词:稀土-有机框架材料;镧系金属配合物;四氟间苯二甲酸;1,10-菲咯啉;荧光

**中图分类号:**O614.33 文献标志码:A

**引文格式:**李玲,蒋叶飞,丁立稳,等. 基于2,4,5,6-四氟间苯二甲酸构筑的稀土有机框架发光材料的合成及性质研究[J]. 材料研究与应用,2022,16(1):81-86.

LI Ling, JIANG Yefei, DING Liwen, et al. Synthesis and Properties of Luminescent Rare Earth-Organic Frameworks That Based on 2,4,5,6-Tetrafluoro-Phthalic Acid[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(1):81-86.

稀土元素的结构和性质相似,其4f价电子结构 赋予了稀土离子较大的正电性,除铈外一般呈+3 价氧化态,活性介于碱金属和过渡金属之间.稀土 在催化、磁、光子学和超导等领域中皆有不俗表 现<sup>[1-2]</sup>.根据Pearson的软硬酸碱理论,稀土离子是 硬Lewis酸,对硬碱(N,O和F)有强的亲合性,所以 含氧或含氧和氮原子的有机配体,尤其是多元羧酸 常用来合成镧系配合物.多元羧酸除了作为抗衡 阴离子外,也可作为桥联配体,以桥联和螯合的配 位方式与高配位数的稀土离子结合,形成一维链 状、二维层状和三维网络结构,其中一维和二维结 构可以通过非共价键作用(氢键或π-π堆积)形成 三维超分子结构<sup>[1,3-11]</sup>.此外,稀土离子的高配位数 使得其他辅助配体也能参与配位,这些配体的配位 结合增强了稀土配合物的结构稳定性.稀土离子 的4f电子导致它具有大的斯托克位移、极长的寿命 和尖锐的发射等特点,因而其具有独特的发光 特性.

大部分的三价稀土离子对光的吸收和发射都 存在4f-4f跃迁,遵守宇称选择规则,镧系金属离子

收稿日期:2021-12-29

基金项目:国家自然科学基金项目(51962008);江西省自然科学基金项目(20202BABL203018)

作者简介:李玲(2001-),女,江西赣州人,在校本科生

通讯作者:丁立稳(1976-),硕士,实验师,主要研究方向为稀土功能材料

曾承辉(1983-),博士,副教授(校聘教授),从事教学科研工作,主要研究方向为稀土功能材料

的对称性偏高反演中心将这种禁戒跃迁变成了可能,从而出现尖锐的线状特征光谱<sup>[12-14]</sup>.f-f电子跃 迁属于"指纹效应"的特征发光,可以用发射出来的 特征峰来选用适当的稀土离子,如Eu<sup>3+</sup>发红光而 Tb<sup>3+</sup>发绿光<sup>[15-16]</sup>,这种跃迁发光效率高、发光寿命 长、发射波长受环境影响小、可覆盖紫外光谱,并且 范围广、颜色丰富.但是f-f跃迁在200~400 nm范 围内的紫外光区时,其摩尔吸光数很小且发光强度 弱.因此,需要引入配体和辅助配体调控配合物结 构,从而达到提升发光强度的目的.一些稀土配合 物,由于这独特的发光特性在光学成像、光学纤维、 LED器件和荧光传感器等方面具有明显优势<sup>[17-18]</sup>. 以Eu金属离子为中心,四氟间苯二甲酸为配体,1, 10-菲罗啉为辅助配体,合成了一种高荧光量子产率 的镧系金属化合物.

## 1 实验部分

#### 1.1 实验原料

将 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(纯度 99.99%)溶解在浓硝酸(浓度 65%~68%)中,然后在100℃的温度下不断搅拌,直 至观察到有晶体出现,从而得到Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. 四氟间苯二甲酸、1,10-菲咯啉及其它化学药品,均 为商业购买,无需纯化即可使用.

## 1.2 1-Eu的合成

在 50 mL 烧杯中,将 0.020 g的四氟间苯二甲酸 与 1 mL 的 H<sub>2</sub>O 混合,用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调 至 pH=5~6,配体溶液与含 0.018 g的 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>· 6H<sub>2</sub>O 的 2 mL 水溶液混合,然后将含 7.6 g的 1,10-菲咯啉的乙醇溶液与上述溶液混合,反应混合物转 移至 10 mL 的玻璃瓶中并密封,置于 60 ℃的烘箱中 反应 72 h后取出,冷却至室温,得到无色晶体.晶 体用 EtOH 冲洗三次,洗净,烘干,研磨得到产率为 30.2%(基于 Eu<sup>3+</sup>)的 1-Eu 粉末.将得到的 1-Eu 粉 末做 FT-IR 测试,实验结果如图 1 所示.从图 1 可 见,配合物在以下波数有吸收峰,如 3446(w),1671 (s),1636(s),1519(s),1479(s),1424(m),1370 (w),1226(s),1143(m),1086(m),1044(s),961 (m),864(s),832(m),777(s),732(m),692(s),672 (s),609(s).



Fig. 1 The FT-IR spectrum of 1-Eu

#### 1.3 仪器表征

使用 DMAX2200VPC 衍射仪,在 30 kV 和 30 mA 及扫描速度为5°/min 的条件下测定样品的相 纯度. 再将样品和 KBr 颗粒混合均匀并制成薄片,在 4000~400 cm<sup>-1</sup>范围内用 Nicolet 傅里叶变换红外 光谱仪记录 FT-IR 数据. 将 Netzsch-Bruker TG-209 设置加热速率为 10℃/min,温度为室温至 800℃,对1-Eu 进行热重分析.在室温下,在 Edinburgh FLS980上记录了荧光光谱和寿命,用配有积 分球的 Edinburgh FLS980测量荧光量子产率,用扫描速度为5 nm/s 的 UV-Vis-NIR 分光光度计 (UV3150, Shimadzu)分析荧光光谱.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 结构分析

以 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、四氟间苯二甲酸、1,10-菲 咯啉为原料,合成镧系金属配合物.金属离子的高 度配合性质,导致其不溶于普通有机溶剂和水.通 过配体和辅助配体来调控其结构,使其成为可溶于 DMSO,DMF及丙酮和其它有机溶剂中的镧系配合 物.1-Eu的晶体结构数据列于表1,其中" $R=\sum|F_0|-F_0|^2\sum w(F_0)^2 - F_0^2|^2\sum w(F_0)^2|^2$ .由表1 可知,二维的配位聚合物属于单斜晶系  $P2_1/m$ 空间 群,1-Eu的晶胞参数为 a=10.2463(4)Å,b=19.9007(8)Å,c=12.9494(5)Å,a=90°, $\beta=94.968(4), \gamma=90$ °,V=2630.57(18)Å<sup>3</sup>,Z=4.

Table 1         Crystal data and structure refinement for 1-Eu	
Complexes	1-Eu (CCDC no. 2131459)
Empirical formula	$C_{24}H_{10}F_6N_2O_7Eu$
Formula weight	704.30
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/m$
$a/{ m \AA}$	10.2463(4)
$b/{ m \AA}$	19.9007(8)
c/Å	12.9494(5)
$lpha/(\degree)$	90
$b/(\degree)$	94.968(4)
$\gamma/(\degree)$	90
$V/{ m \AA}^3$	2630.57(18)
Ζ	4
$ ho_{ m calc}/( m g\cdot cm^{-3})$	1.778
$\mu/\mathrm{mm}^1$	2.472
F(000)	1364.0
$ heta/(\degree)$	6.64~49.996
h	$-10 \leqslant h \leqslant 12$
k	$-23 \leqslant k \leqslant 22$
l	$-15 \leqslant l \leqslant 15$
Data/restraints/parameters	4766/0/368
Goodness-of-fit on $F^2$	1.008
Final R indexes( $I \ge 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0328$ , $wR_2 = 0.0857$
Final R indexes(all data)	$R_1 = 0.0389$ , $wR_2 = 0.0902$

表1 1-Eu的晶体数据和结构细化

第16卷

图 2 为 1-Eu 的结构图. 从图 2(a) 可见: 该配合 物是由双核次级结构单元构筑的,每个次级结构单 元包含两个Eu<sup>3+</sup>,六个完全去质子化的四氟间苯二 甲酸,两个1,10-菲咯啉和两个H<sub>2</sub>O;两个中心原子 Eu被四个羧基以桥联-螯合模式连接,其中Eu-Eu 的键长为4.2061(4)Å,而另外两个羧酸盐则以桥 连的形式连接两个Eu;两个辅助配体1,10-菲罗啉, 以螯合模式与Eu连接.从图2(b)可见,每个Eu有 8个原子与其配位,5个氧原子来自四氟间苯二甲 酸,1个氧原子来自水,2个氮原子来自1,10-菲咯 啉. 从图2(c)可见,在金属中心周围的6个O和2 个N原子形成扭曲的方棱柱形.从图2(d)可见,每 个双核簇由六个完全脱质子的配体进一步连接,从 而形成二维镧系金属有机骨架结构.此外,完全去 质子化的配体有两种配位模式, 即 $\mu^2$ - $\eta^1$ - $\eta^1\eta^1$ - $\eta^1$ (图3) (a))和 $\mu^2$ - $\eta^1$ - $\eta^1\eta^1$ - $\eta^0$ (图 3(b)). Eu-O及Eu-N的 键长分别在 2.321~2.944 Å 和 2.573~2.591 Å 范围 内,这与之前报道的稀土配合物键长一致[19-20].



图2 (a)1-Eu的双核次级结构单元,(b)1-Eu中的双核簇结构,(c)6个O和2个N以扭曲的四棱柱方式排列和(d) 1-Eu的二维框架堆积结构

Fig. 2 (a) Dinuclear second building unit (SBU) structure of 1-Eu, (b) dinuclear cluster in 1-Eu, (c) six O and two N that coordinate to metal center arrange in a twisted square prism mode and(d)2D LnMOFs cluster packing structure of 1-Eu



Fig. 3 Coordination modes of two ligands in 1-Eu

## 2.2 热重分析(TGA)

二维 Ln-MOF 1-Eu 在空气气氛中,在25~800 ℃范围内热重测试表征,以观察其结构的热稳 定性并进行热重分析.图4为1-Eu的热重分析谱图.从图4可见:由于结构中存在溶剂蒸发,1-Eu在 第一减重阶段(20~282℃)出现了约12%的轻微减 重,这归因于配位水分子和材料中所携带水份的失 去;在288℃后,结构框架开始进一步分解成相应的 稀土氧化物. 表明,1-Eu表现出较优异的热稳 定性.





#### 2.3 1-Eu的荧光性能研究

室温环境下测试 1-Eu 的稳态荧光.图 5 为 1-Eu 的激发和发射光谱.从图 5 可见:1-Eu 的激发光 谱在 200~400 nm 有一个宽带的激发峰,该激发峰可 归属于有机配体  $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的激发峰,表明 1-Eu 是 宽波长激发材料;在 350 nm 的最佳激发下,1-Eu 在 550~750 nm 具有明显的发射峰的特征红光,特征发 射峰分别在 576,592,613,650 和 698 nm 处,归属 于  $^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{1}(J=0\sim4)$ 跃迁.根据 ED 规则, $^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{0}$ 的禁阻跃迁仅与 C<sub>n</sub>, C<sub>nv</sub>和 C<sub>s</sub>的位置对称性有关. 在 1-Eu 的发射光谱中, $^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{0}$ 跃迁的峰强较强, 表明 1-Eu 中的 Eu<sup>3+</sup>中心位于不在反转对称性的 位置.根据 Judd-Ofelt 理论,电偶极子跃迁强 度  $^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{2}$ 可以认为是镧系配合物配位晶体场的







探针,因为<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>对中心1-Eu的配位环境感应非 常灵敏,而<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>的磁-偶极跃迁几乎不依赖于配 位场.如果<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁在荧光发射光谱中占主导 地位,则Eu<sup>3+</sup>位于没有反转对称性的位置,反之则 Eu<sup>3+</sup>处于反演中心的对称位置.从图5还可以看 出,<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁(613 nm)比其它跃迁程度更强,表 明1-Eu中的中心Eu<sup>3+</sup>处于不对称配位环境,这与其 单晶结构相匹配<sup>[21]</sup>.

CIE 坐标图(图 6)显示,1-Eu发出特征的纯红 色发光(CIE: 0.6522, 0.3475),这是因为配体起到 "天线"的作用,吸收光子的能量并将其转移到金属 中心,从而使金属发出稀土的特征光.在576,592, 613,650和698 nm 处的窄带发射波段来自<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=0~4)跃迁,发射光谱并没有发现配体的发射峰, 表明配体向稀土离子中心的能量转移效率很高.





选择 1-Eu 在 613 nm 处的峰值( ${}^{6}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ 跃迁) 监测其荧光寿命(图7).实验结果表明,1-Eu 的荧 光寿命为0.652 ms,瞬态衰减曲线在 298 K 处符合 单指数函数,且单指数衰减曲线与单金属中心单晶 的数据一致.该稀土框架材料有较长的发光寿命是 由于其周围存在的O-H,C-H和N-H的振荡基 团数量较少.用配有积分球的 Edinburgh FLS980, 在 350 nm 激发下测量荧光量子产率,1-Eu 显示出 55.28% 的高荧光量子产率.



Fig. 7 Fluorescence lifetime curve of 1-Eu

#### 2.4 稳定性

PXRD实验结果表明,1-Eu的测试衍射峰与模 拟衍射峰匹配度极好(图8).将1-Eu样品在水中浸 泡72h后,将粉末衍射图与单晶数据的衍射图进行 比较,发现两者是相同的,表明1-Eu样品在水中浸 泡72h后仍保持原有结构,即1-Eu具有良好的耐水 稳定性.此外,1-Eu粉末在空气中放置72h后的X 射线衍射进行了测试发现,其衍射峰与模拟衍射峰 一致,表明样品在空气中是稳定的.另外,在当pH= 4~11的水溶液中,1-Eu的X射线粉末衍射峰与单晶 结构模拟数据和合成的粉末的X射线衍射峰一致, 说明1-Eu具有很好的酸碱稳定性.



**图8** 1-Eu在水中浸泡72h,暴露在空气中72h及在不同pH的水溶液浸泡72h的PXRD图

Fig. 8 PXRD spectrum of 1-Eu that soaked in water for 72 h, exposed in the air for 72 h, and soaked in various pH water solution

## 3 结 论

采用绿色安全的水热法,通过引入四氟间苯二 甲酸和1,10-菲咯啉修饰调控结构,合成了一个新 的二维稀土框架材料.通过PXRD,TGA及FT-IR 等方法对1-Eu进行了详细深入的表征.热重分析 表明,1-Eu是一种高热稳定的材料,其在空气和水 中都很稳定,并且具有良好的耐水和耐酸碱稳定 性.该稀土框架材料的荧光特性及其高荧光量子产 率,使得1-Eu有望在荧光检测、生物标志物、储气及 储能等领域中展现广泛的应用前景.

### 参考文献:

- PAN M, ZHU Y X, WU K, et al. Epitaxial growth of Hetero-Ln-MOF hierarchical single crystals for domainand orientation-controlled multicolor luminescence 3D coding capability [J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 56: 14582-14586.
- [2] LI C, ZENG C, CHEN Z, et al. Luminescent lanthanide metal-organic framework test strip for immediate detection of tetracycline antibiotics in water [J]. J Hazard Mater. 2020, 384:121498.
- [3] LIN J, ZENG C, WANG L, et al. Self-standing MOFderived LiCoO<sub>2</sub> nanopolyhedron on Au-coated copper foam as advanced 3D cathodes for lithium-ion batteries
   [J]. Applied Materials Today, 2020, 19:100565.
- [4] WANG Z, ZHU C Y, MO J T, et al. White-light emission from dual-way photon energy conversion in a dye-encapsulated metal-organic framework [J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58(29):9752-7.
- [5] WANG Z, ZHU C Y, MO J T, et al. Multi-mode color-tunable long persistent luminescence in singlecomponent coordination polymers [J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 60(5):2526-2533.
- [6] WU K, LI K, CHEN S, et al. The redox coupling effect in a photocatalytic Ru-II-Pd-II cage with TTF guest as electron relay mediator for visible-light hydrogen-evolving promotion [J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(7):2639-2643.
- [7] DONG X B, CHEN L, PAN M, et al. Intramolecular charge transfer ampholytes with water-induced pendulum-type fluorescence variation [J]. Chem Commun, 2020, 56(73):10702-10705.
- [8] LI B N, WANG J J, FU P Y, et al. Controllable color emission of platinum(II) complexes and their application in light-emitting diodes (LEDs) [J]. J Mater Chem C, 2021, 27 (9):8674-82.
- [9] LIAO W M, LI C J, WU X, et al. Homometallic Ln

(III) -complexes from an ILCT ligand with sensitized vis-NIR emission, excitation-dependent PL color tuning and white-light emission [J]. J Mater Chem C, 2018, 13 (6):3254-3259.

- [10] YIN S Y, FU P Y, PAN M, et al. Reverse photoluminescence responses of Ln (iii) complexes to methanol vapor clarify the differentiated energy transfer pathway and potential for methanol detection and encryption [J]. J Mater Chem C, 2020, 47 (8):16907-16914.
- [11] REDDY R C K, LIN J, CHEN Y, et al. Progress of nanostructured metal oxides derived from metal-organic frameworks as anode materials for lithium-ion batteries [J]. Coord Chem Rev, 2020, 420:213434.
- [12] LIU M, LI H, BAI L, et al. Real-time and visual sensing devices based on pH-control assembled lanthanide-barium nano-cluster [J]. J Hazard Mater, 2021, 413:125291.
- [13] LIU M, LI Z, XIONG J, et al. Structure regulation for ultra-high luminescence quantum yield lanthanide complex and simultaneous detection of cancer marker and ferrous ion [J]. J Rare Earths, 2021, 39(10):1194-1203.
- [14] ZHENG K, ZHAO Z, LI H, et al. Hierarchical clusters of lanthanide cluster plus gold cluster [J]. Inorg Nano-Metal Chem, 2021, 51(7):947-956.
- [15] CHEN Y, QIU J, CHEN Z, et al. New luminescent

lanthanide complexes and Tb, Eu co-doped complex as a wide temperature self-calibrating thermometer [J]. Dyes and Pigments, 2021, 194:109671.

- [16] TANG T, LIU M, CHEN Z, et al. Highly sensitive luminescent lanthanide metal-organic framework sensor for L-kynurenine[J].J Rare Earths, 2021(2):8.
- [17] ZHENG K, LIU Z, JIANG Y, et al. Ultrahigh luminescence quantum yield lanthanide coordination polymer as a multifunctional sensor [J]. Dalton Trans, 2018, 47(48):17432-17440.
- [18] ZHENG K, LIU Z Q, HUANG Y, et al. Highly luminescent Ln-MOFs based on 1, 3adamantanediacetic acid as bifunctional sensor [J]. Sens Actuators B Chem, 2018, 257:705-713.
- [19] YANG M Q, ZHOU C P, CHEN Y, et al. Highly sensitive and selective sensing of CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> via oscillation effect in Eu-cluster [J]. Sens Actuators B Chem, 2017, 248:589-596.
- [20] ZENG C H, WANG J L, YANG Y Y, et al. Lanthanide CPs: The guest-tunable drastic changes of luminescent quantum yields, and two photon luminescence [J]. J Mater Chem C, 2014, 12 (2): 2235-2242.
- [21] ZENG C H, MENG X T, XU S S, et al. A polymorphic lanthanide complex as selective Co<sup>2+</sup> sensor and luminescent timer [J]. Sens Actuators B Chem, 2015, 221:127-135.

## Synthesis and Properties of Luminescent Rare Earth-Organic Frameworks That Based on 2,4,5,6-Tetrafluoro-Phthalic Acid

LI Ling, JIANG Yefei, DING Liwen<sup>\*</sup>, ZENG Chenghui<sup>\*</sup> (Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

**Abstract**: Rare earth-organic framework luminescent materials are favored by researchers due to their diverse structures, unique 4f electron transition, and excellent luminescence properties. Under environmental friendly and mild hydrothermal conditions, this work selects  $Eu^{3+}$  as the central ion, a new LnMOFs with the molecular formula of  $[Eu_2(TFBA)_6(phen)_2(H_2O)_2]$  (1-Eu, TFBA=2,4,5,6-tetrafluoro-phthalic, phen=110-phenanthroline) rare earth organic framework materials was synthesized. Meanwhile, X-ray powder diffraction (PXRD), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were used to characterize 1-Eu in detail. The exact structure and stability of 1-Eu were determined, and the excitation and emission spectra, fluorescence decay lifetime and fluorescence quantum yield were further analyzed. The experimental results show that 1-Eu is a two-dimensional rare-earth organic framework material with a fluorescence decay life of 0.652 ms and a high fluorescence quantum yield (QY) of 55.28%. In addition, 1-Eu shows excellent water resistance, thermal stability, acid and alkali resistance properties.

**Key words**:rare-earth organic framework materials; lanthanide metal complexes; tetrafluoro-phthalic acid; 1, 10-phenanthroline; luminescence