

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.01.024

# 基于甲酸根离子原位形成的单个稀土配位聚合物的构筑及其掺杂化合物的荧光性质研究

吴小说<sup>1</sup>, 汪鹏飞<sup>1,2</sup>

(1. 池州学院化学与材料工程学院, 池州 247000; 2. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026)

**摘要:** 通过混合溶剂热反应合成了一个三维框架结构的稀土配位聚合物,  $\text{La}(\text{HCO}_2)_3$  (化合物 1). 对化合物 1 进行了 X-射线单晶衍射以及粉末衍射、元素分析、红外光谱、热重性质等表征工作. 单晶衍射结果显示该化合物结晶与三方晶系,  $R3m$  空间群, 晶胞参数  $a = 1.0683(9)$  nm,  $b = 1.0683(9)$  nm,  $c = 0.4139(7)$  nm,  $\beta = 101.117(3)$ . 甲酸根离子是 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂的原位分解而产生的. 中心离子  $\text{La}(\text{III})$  具有九配位的配位构型, 其九个位置被来自不同九个甲酸根离子中的一个氧原子所占据. 而一个甲酸根离子连接三个  $\text{La}(\text{III})$  形成一个新的双节点(3, 9)-连接的三维骨架结构化合物, 具有  $(4.6^2)_3(4^6.6^{21}.8^9)$  Schläfli 符号. 此外, 我们还研究化合物 1 掺杂其他稀土离子(Eu, Tb, Dy)所形成三个化合物 1-La/Eu, 1-La/Tb, 1-La/Dy 的固体荧光性质.

**关键词:** 稀土配位聚合物; 晶体结构; 原位反应; 荧光性质

中图分类号: O641.1

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2018)01-0147-07

## In situ formate anion formation of a single $\text{Ln}(\text{III})$ coordination polymer: syntheses, and the luminescent properties of its doped compounds

WU Xiao-Shuo<sup>1</sup>, WANG Peng-Fei<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Materials Engineering, Chizhou college, Chizhou 247000, China;

2. School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** A three-dimensional (3D) single  $\text{Ln}(\text{III})$  coordination polymers,  $\text{La}(\text{HCO}_2)_3$  (compound 1), was synthesized in DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  mixed solvent under solvothermal condition. The formate anions were generated in situ from the N,N-dimethylformamide (DMF) solvent. Compound 1 has been characterized by single-crystal and powder X-ray diffraction, elemental analysis, IR spectra, and thermogravimetric analysis. Compound 1 crystallizes in the rhombohedral, space group  $R3m$ . The central  $\text{La}(\text{III})$  ion is nine-coordinated by nine formate oxygen atoms from nine formate anions, and the formate anions linking three  $\text{La}(\text{III})$  ions form a novel binodal (3, 9)-connected 3D net with Schläfli symbol  $(4.6^2)_3(4^6.6^{21}.8^9)$ . Furthermore, 1-La samples doped with Eu, Tb, and Dy show their characteristic luminescence.

**Keywords:**  $\text{Ln}(\text{III})$  coordination polymer; Crystal structure; In situ reaction; Luminescence

收稿日期: 2016-04-18

基金项目: 国家自然科学基金(21101019); 安徽省高校优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2016371); 池州学院自然科学研究项目(2015ZR001)

作者简介: 吴小说(1984-), 女, 安徽安庆人, 实验师, 理学硕士, 主要从事功能配位化学的研究. E-mail: wuxiaoshuo003@126.com

通讯作者: 汪鹏飞. E-mail: njuwangpf@163.com

## 1 引言

近年来,稀土配位聚合物由于具有新颖的拓扑结构以及优良的物理性质,诸如在磁学性质、光学性质、质子导体等领域具有潜在应用前景,从而受到了广泛的关注<sup>[1-7]</sup>. 由于稀土离子(Ln<sup>3+</sup>)在可见光区和近红外区域具有特征性窄线性发射光谱,主要是配体场几乎不影响稀土离子. 稀土配合物一般是通过稀土离子与有机配体通过配位键作用形成的<sup>[8]</sup>. 特别地,通过金属与配体的原位反应来构筑新颖的无机-有机杂化材料受到了广泛的关注<sup>[9-11]</sup>,主要包括 C-C 键形成和断裂、羟基、环加成、三唑、四唑的形成<sup>[12-16]</sup>. 作为一种重要的极性试剂, N,N-二甲基甲酰胺(DMF)经常被用来作为溶剂来参与溶剂热反应. 在这些溶剂热反应中, DMF 在高温高压下发生水解反应形成甲酸和二甲胺两种产物,这两种产物再参与配合物的形成,往往得到意想不到的产物<sup>[17-20]</sup>. 在本实验中,我们选择六水合硝酸镧、3-硝基邻苯二甲酸作为反应原料,以去离子水和 DMF 作为混合溶剂进行溶剂热反应,得到了一个三维骨架结构化合物 La(HCO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (化合物 1), 该化合物通过原位合成得到的. 值得注意的是,我们选择其他的稀土硝酸盐代替六水合硝酸镧作为反应原料,得不到任何晶态产物. 再通过对比其他实验工作的结果,我们认为单个稀土离子(La<sup>3+</sup>)在化合物 1 形成过程中起到了重要的催化作用. 此外,我们还探索其他三个稀土(Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, 和 Dy<sup>3+</sup>)所形成的掺杂化合物 1-La/Eu, 1-La/Tb, 1-La/Dy, 研究了这三个化合物在室温条件下的固体荧光性质.

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器与试剂

Smart APEX II CCD X-射线单晶衍射仪(德国 Bruker 公司); PerkinElmer 240 元素分析仪(美国 PerkinElmer 公司); Nicolet iS10 红外光谱仪(KBr 压片, 美国 Nicolet 公司); Perkin Elmer Pyris 热分析仪(升温速率 10 °C · min<sup>-1</sup>, 氮气氛围, 美国 PerkinElmer 公司); Rigaku Ultima IV X-射线粉末衍射仪(日本 Rigaku 公司); Edinburgh Instruments FLS920 荧光光谱仪(英国 Edinburgh 公司); 金属离子的含量在 Optima 7300 DV(美国 PerkinElmer 公司)感应耦合等离子体原子发射光

谱仪上完成. La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O、3-硝基邻苯二甲酸(3-NPAH<sub>2</sub>)、4-硝基邻苯二甲酸(4-NPAH<sub>2</sub>)、DMF(N,N-二甲基甲酰胺)、DEF(N,N-二甲基乙酰胺)(分析纯、阿拉丁试剂公司), 去离子水为自制, 所用试剂使用前未做进一步纯化.

### 2.2 化合物 1 的合成

称取 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (43.3 mg, 0.1 mmol)与 3-硝基邻苯二甲酸(42.2 mg, 0.2 mmol)于小玻璃瓶中(15 mL), 加入 1 mL DMF 和 7 mL 去离子水, 室温条件下搅拌 30 min, 将该玻璃瓶放入聚四氟乙烯做内衬的不锈钢反应釜中, 密封反应釜, 将反应釜放入烘箱中 160 °C 条件下反应 3 d, 自然冷却至室温, 得到无色针状晶体, 过滤, 用去离子水和 DMF 洗涤数次, 室温干燥(产量 16.20 mg, 产率 60% 基于 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O). 元素分析, 实测值(计算值), %: C, 14.03 (13.98); H, 1.04 (1.01). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3445 (vs), 1592 (br, s), 1426 (m), 1405 (m), 1385 (s), 1356 (m), 1114 (br, w), 777 (m).

### 2.3 掺杂稀土化合物 1-La/Eu, 1-La/Tb, 1-La/Dy 的合成

按照化合物 1 的合成方法, 称取 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (39.0 mg, 0.09 mmol)以及 Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Ln = Eu, Tb and Dy, 0.01 mmol)代替 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (43.3 mg, 0.1 mmol), 其他原料以及溶剂不变, 反应温度不变, 得到无色针状晶体, 过滤, 用去离子水和 DMF 洗涤数次, 室温干燥, 分别得到三种掺杂化合物 1-La/Eu, 1-La/Tb, 1-La/Dy.

### 2.4 晶体结构分析

单晶数据在带有石墨单色器的 Bruker SMART APEX II CCD 衍射仪上测定. 化合物 1 的晶体均直接固定在裸露的玻璃丝顶部, 单晶尺寸为 0.29 mm × 0.24 mm × 0.17 mm. 用 MoK $\alpha$  射线( $\lambda = 0.071073$  nm)以及  $\omega$  扫描方式, 收集到的衍射点及独立衍射点数目分别为 728 和 574. 衍射数据经过 SAINT 程序还原处理, 并且进行了经验吸收校正. 用 SHELXS-97 全矩阵最小二乘法精修化合物的结构<sup>[21]</sup>, 氢原子的位置由理论加氢得到, 非氢原子采用各向异性热参数精修<sup>[22]</sup>. 晶体学参数见表 1, 部分键长和键角见表 2. 化合物 1 的 CCDC 编号为 1041455.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 化合物 1 的合成

化合物 1 是在混合溶剂热条件下, 利用六水合硝酸镧、3-硝基邻苯二甲酸在去离子水和 DMF 作为溶剂, 在 160 °C 条件下反应 3 d 得到化合物 1. 在该化合物中的甲酸根离子是来源于 DMF 溶剂的原位分解产生的, 可能的机理是 DMF 分子在高温高压条件下缓慢水解成甲酸和二甲胺, 产生的甲酸与硝酸镧反应形成了化合物 1. 为了确定上述反应机理, 我们使用了 DEF 代替 DMF 与去离子水作为混合溶剂, 其他条件不变的情况下只能得到无色溶液. 此外, 混合溶剂的比例对于反应的产物影响非常大, 如果原始混合溶剂改变为 (DMF/H<sub>2</sub>O, 2.0 mL : 6.0 mL), 反应产物为无定形粉末. 反应温度同样重要, 如果反应温度低于 150 °C 或者高于 170 °C, 只能得到淡黄色透明液体. 而反应产物中没有原始的有机配体 3-硝基邻苯二甲酸, 如果不加入该物质, 则反应产物为

表 1 化合物 1 的晶体学参数

Tab. 1 Crystallographic data of compound 1

| Parameters  | Results  |
|---|--|
| Formula   | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> LaO <sub>6</sub> |
| <i>M</i>  | 273.96   |
| Crystal system  | Rhombohedral                                   |
| Space group   | R3m  |
| <i>a</i> (nm)   | 1.0683(9)                                      |
| <i>b</i> (nm)   | 1.0683(9)                                      |
| <i>c</i> (nm)   | 0.4139(7)                                      |
| $\beta$ (°)   | 101.117(3)                                     |
| <i>V</i> (nm <sup>3</sup> )   | 0.4091(8)                                      |
| <i>Z</i>  | 3  |
| <i>D<sub>c</sub></i> (g · cm <sup>-3</sup> )  | 3.336  |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )   | 7.796  |
| <i>F</i> (000)  | 378  |
| GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>  | 0.94   |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2^a$ [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]              | 0.0189, 0.0454                                 |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2^a$ (all data)   | 0.0189, 0.0454                                 |
| ( $\Delta\rho$ ) <sub>max</sub> , ( $\Delta\rho$ ) <sub>min</sub> (e · nm <sup>-3</sup> ) | 903, -849                                      |

$$^a R_1 = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum |F_o|; \omega R_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$$

表 2 化合物 1 的部分键长 (nm) 和键角 (°)

Tab. 2 Selected bond lengths (nm) angles (°) for compound 1<sup>a</sup>

| Bond              | Lengths / nm | Bond              | Lengths / nm |
|-------------------|--------------|-------------------|--------------|
| La(1)-O(1)A       | 0.2503(8)    | La(1)-O(2)F       | 0.2606(7)    |
| La(1)-O(1)B       | 0.2503(8)    | La(1)-O(2)G       | 0.2606(7)    |
| La(1)-O(1)        | 0.2503(8)    | La(1)-O(2)H       | 0.2606(7)    |
| La(1)-O(2)C       | 0.2597(7)    | C(1)-O(1)         | 0.1240(11)   |
| La(1)-O(2)D       | 0.2597(7)    | C(1)-O(2)         | 0.1258(11)   |
| La(1)-O(2)E       | 0.2597(7)    |                   |              |
| Bond              | Angles / °   | Bond              | Angles / °   |
| O(1)A-La(1)-O(1)B | 119.932(17)  | O(2)C-La(1)-O(2)F | 144.72(11)   |
| O(1)A-La(1)-O(1)  | 119.932(17)  | O(2)D-La(1)-O(2)F | 105.4(3)     |
| O(1)B-La(1)-O(1)  | 119.932(16)  | O(2)E-La(1)-O(2)F | 144.72(11)   |
| O(1)A-La(1)-O(2)C | 73.58(16)    | O(1)A-La(1)-O(2)G | 71.14(16)    |
| O(1)B-La(1)-O(2)C | 128.9(2)     | O(1)B-La(1)-O(2)G | 125.7(2)     |
| O(1)-La(1)-O(2)C  | 73.58(16)    | O(1)-La(1)-O(2)G  | 71.14(16)    |
| O(1)A-La(1)-O(2)D | 73.58(16)    | O(2)C-La(1)-O(2)G | 105.4(3)     |
| O(1)B-La(1)-O(2)D | 73.58(16)    | O(2)D-La(1)-O(2)F | 144.72(11)   |
| O(1)-La(1)-O(2)D  | 128.9(2)     | O(2)E-La(1)-O(2)G | 144.72(11)   |
| O(2)C-La(1)-O(2)D | 63.4(3)      | O(2)F-La(1)-O(2)G | 63.2(3)      |
| O(1)A-La(1)-O(2)E | 128.9(2)     | O(1)A-La(1)-O(2)H | 125.7(2)     |
| O(1)B-La(1)-O(2)E | 73.58(16)    | O(1)B-La(1)-O(2)H | 71.14(16)    |
| O(1)-La(1)-O(2)E  | 73.58(16)    | O(1)-La(1)-O(2)H  | 71.14(16)    |
| O(2)C-La(1)-O(2)E | 63.4(3)      | O(2)C-La(1)-O(2)H | 144.72(11)   |
| O(2)D-La(1)-O(2)E | 63.4(3)      | O(2)D-La(1)-O(2)H | 144.72(11)   |
| O(1)A-La(1)-O(2)F | 71.14(16)    | O(2)E-La(1)-O(2)H | 105.4(3)     |
| O(1)B-La(1)-O(2)F | 71.14(16)    | O(2)F-La(1)-O(2)H | 63.2(3)      |
| O(1)-La(1)-O(2)F  | 125.7(2)     | O(2)G-La(1)-O(2)H | 63.2(3)      |

<sup>a</sup>Symmetry transformations used to generate equivalent atoms; A:  $-x+y+1, -x+1, z$ ; B:  $-y+1, x-y, z$ ; C:  $-y+5/3, x-y+1/3, z+1/3$ ; D:  $x-1/3, y-2/3, z+1/3$ ; E:  $-x+y+2/3, -x+4/3, z+1/3$ ; F:  $x-1/3, y-2/3, z-2/3$ ; G:  $-y+5/3, x-y+1/3, z-2/3$ ; H:  $-x+y+2/3, -x+4/3, z-2/3$ ; I:  $x, y, z-1$ ; J:  $x, y, z+1$ ; K:  $x+1/3, y+2/3, z-1/3$ ; L:  $x+1/3, y+2/3, z+2/3$ .

无色透明液体, 我们尝试加入另外一种相似结构的有机配体 4-硝基邻苯二甲酸, 反应产物为无定形粉末. 所以, 加入的有机配体 3-硝基邻苯二甲酸虽然没有进入最后的产物中, 但是在形成产物的过程中起到了十分重要的作用. 此外, 我们还进一步尝试了氯化镧作为稀土盐进行反应, 同样得到了化合物 1 产物. 值得注意的是, 我们选择了其他水合稀土硝酸盐(硝酸钹、硝酸钆、硝酸铈、硝酸钐、硝酸铽、硝酸镱)作为稀土盐参与反应, 得到的产物均为无色透明液体. 所以, 稀土镧离子对反应起到了催化作用, 而其他稀土离子没有这样的作用, 据我们所知, 这种现象在其他的稀土配位聚合物中未见报道.

### 3.2 化合物 1 的晶体结构描述

单晶结构分析显示化合物 1 属于三方晶系  $R\bar{3}m$  空间群. 如图 1 所示, 化合物 1 的不对称单元中含有  $1/3$  个  $\text{La}(\text{III})$  以及 1 个  $\text{HCOO}^-$ . 中心离子  $\text{La}(\text{III})$  为九配位, 其九个配位点分别被来自九个  $\text{HCOO}^-$  的九个氧原子 ( $\text{O1}$ ,  $\text{O1A}$ ,  $\text{O1B}$ ,  $\text{O2C}$ ,  $\text{O2D}$ ,  $\text{O2E}$ ,  $\text{O2F}$ ,  $\text{O2G}$ ,  $\text{O2H}$ ) 所占据, 形成扭曲的三帽三角棱柱的几何构型.  $\text{La}-\text{O}$  键长在  $0.2503\sim 0.2606$  nm 之间, 与其他稀土镧配位聚合物中的键长是一致的<sup>[23]</sup>.  $\text{O}-\text{La}-\text{O}$  键角在  $63.2(3)^\circ\sim 144.72(11)^\circ$  之间. 甲酸根离子采用  $(\kappa^1-\kappa^2)-\mu_3$  配位模式连接 3 个  $\text{La}(\text{III})$ . 化合物中  $\text{La}\cdots\text{La}$  的距离通过  $\mu_2-\text{O}$  桥以及  $\mu_3-\text{O}-\text{C}-\text{O}$  分别为  $0.4139$ ,  $0.63203$  和  $0.67569$  nm. 根据以上结构分析, 中心  $\text{La}(\text{III})$  被  $\text{HCOO}^-$  连接成三维框架结构(图 2a).

应用拓扑分析手段分析, 如图 2b 所示, 连接 9 个甲酸根的  $\text{La}(\text{III})$  作为 9-节点, 而连接 3 个  $\text{La}(\text{III})$  的  $\text{HCOO}^-$  作为 3-节点, 化合物 1 是一个双节点 (3, 9)-连接的三维框架结构化合物, 其 Schläfli 符号为  $(4, 6^2)_3(4^6, 6^{21}, 8^9)$ .

### 3.3 掺杂化合物 1-La/Eu, 1-La/Tb, 1-La/Dy 的表征

为了了解掺杂的三种稀土掺杂化合物 1-La/Eu, 1-La/Tb, 1-La/Dy 与化合物 1 是否为同构构型, 我们测试了三个掺杂化合物的红外光谱以及粉末 XRD. 如图 3 所示, 四种化合物的红外光谱具有相同的特征峰, XRD 的峰位置完全一致, 这就表明三个掺杂化合物与化合物 1 是具有相同的结构的.

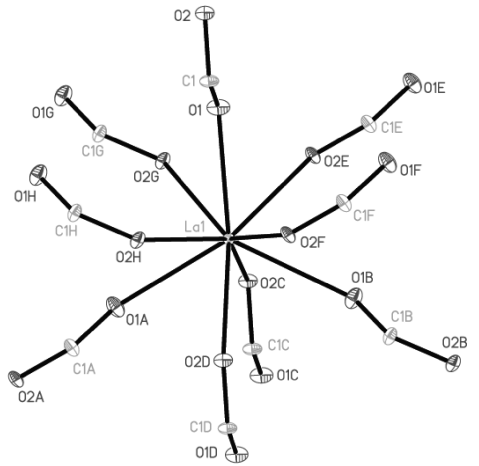


图 1 化合物 1 中  $\text{La}(\text{III})$  离子的配位环境  
Fig. 1 Coordination environments of the  $\text{La}(\text{III})$  ion in compound 1. Hydrogen atoms are omitted for clarity

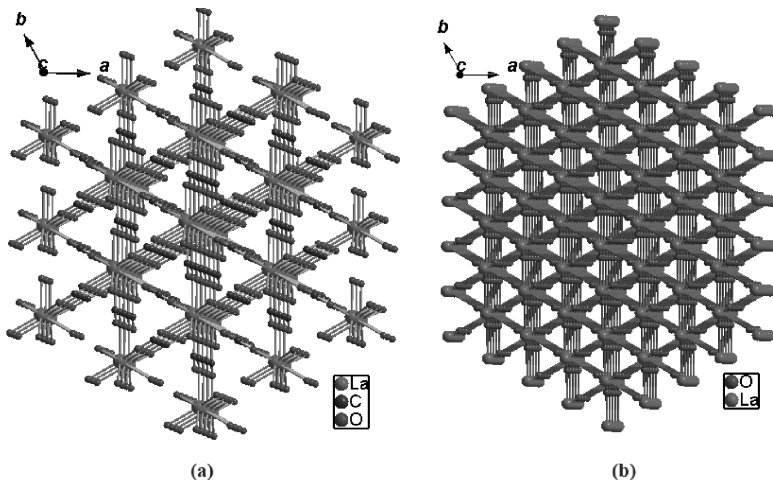


图 2 (a) 化合物 1 的三维骨架结构图; (b) 化合物 1 的拓扑结构图

Fig. 2 (a) View of the 3D framework structure of compound 1; (b) topological presentation of compound 1

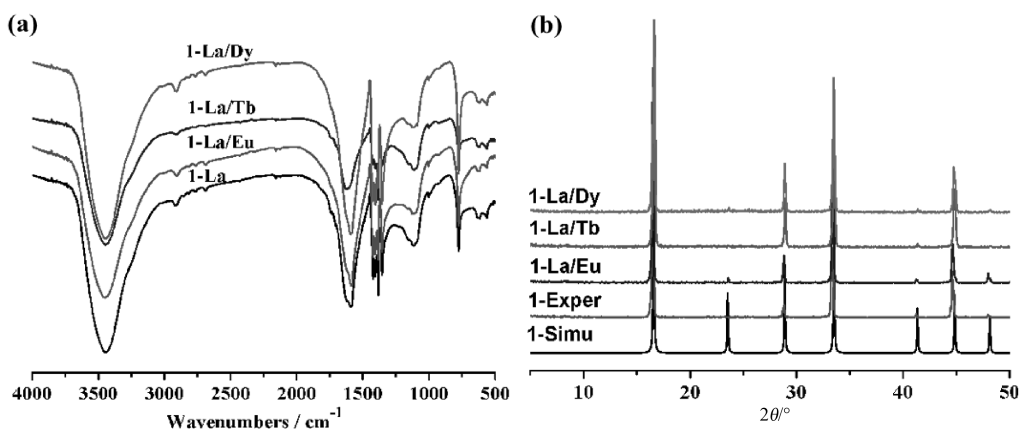


图 3 (a) 化合物 1 及其三个掺杂化合物的红外光谱图; (b) 化合物 1 及其三个掺杂化合物的粉末 XRD 图

Fig. 3 (a) The IR spectra for compound 1-La, compound 1-La/Eu, compound 1-La/Tb, and compound 1-La/Dy; (b) PXRD patterns for compound 1-La, compound 1-La/Eu, compound 1-La/Tb, and compound 1-La/Dy

### 3.4 化合物 1 的热重性质

为了了解化合物 1 的热稳定性, 我们在氮气气氛下测定了其热重曲线, 升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 由室温升温到  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 如图 4d 所示, 化合物 1 具有较

高的热稳定性, 在  $30\sim 390\text{ }^{\circ}\text{C}$  几乎没有失重, 继续升温伴随化合物结构的坍塌开始剧烈失重, 从  $450\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间没有失重, 在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  时的产物可能为稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $64.20\%$ , 理论值为  $60.10\%$ ).

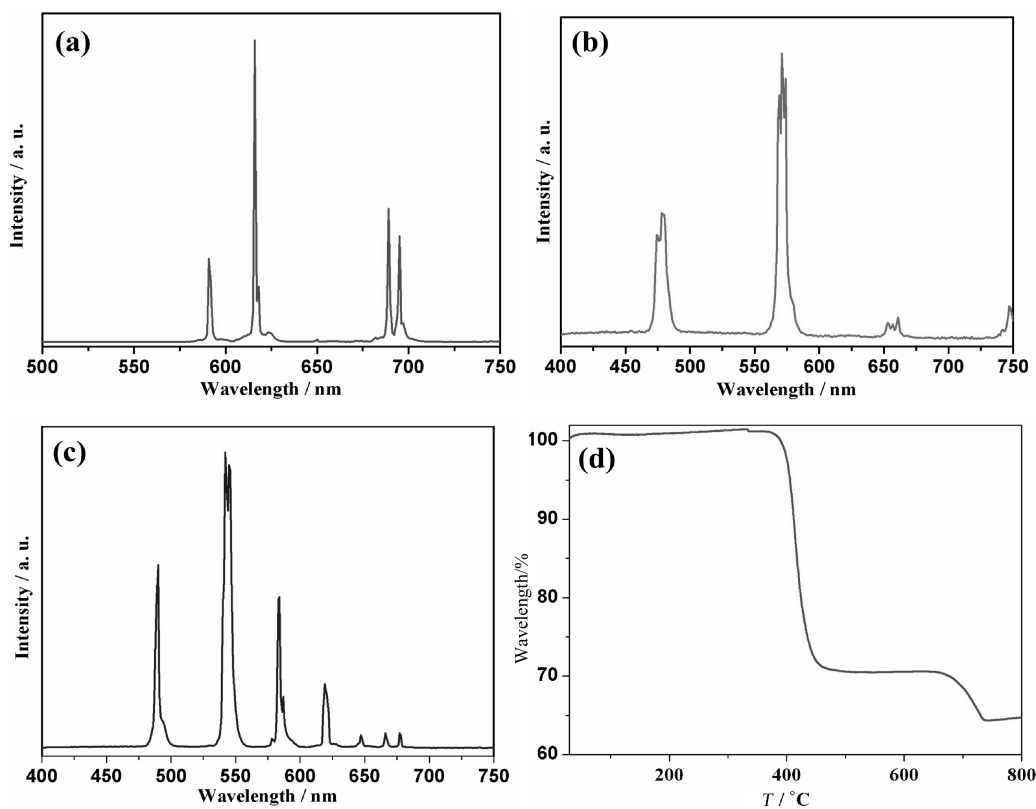


图 4 (a) 室温下三个掺杂化合物的发射光谱图, (a) 1-La/Eu, (b) 1-La/Tb, (c) 1-La/Dy; (d) 化合物 1 的热重曲线

Fig. 4 (a) The solid-state emission spectra of (a) compound 1-La/Eu; (b) compound 1-La/Tb; (c) compound 1-La/Dy at room temperature; (d) TGA curve for compound 1

### 3.5 掺杂化合物 1-La/Eu, 1-La/Tb, 1-La/Dy 的固体荧光性质

由于稀土离子的内部的 4f-4f 电子之间的跃迁, 稀土配位聚合物显示优异的荧光性质<sup>[23-24]</sup>. 我们在室温下测试了三个稀土掺杂的化合物(1/Eu, 1/Tb 和 1/Dy)的固体荧光性质(图 4a-4c). 掺杂化合物 1/Eu 显示 Eu(III)离子的特征性红色荧光, 发射光谱具有四个特征性波长, 即 591 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), 616 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ), 650 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ) 和 689-695 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ) nm.  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  迁移除了在  $C_s$ ,  $C_n$ ,  $C_{nv}$  点群以外的空间群中是禁阻的, 1/Eu 中  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (616 nm) 发射强度明显比  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (591 nm) 强度高. 该结果表明中心 Eu(III)离子不处于中心对称配位点, 该结果与化合物 1 的单晶解析结果是一致的. 在掺杂化合物 1/Tb 具有 Tb(III)离子的特征性绿色荧光, 发射光谱具有三种特征性波长, 即 478, 568~574, 653~661 nm. 其中, 在 568~574 nm 波长处强荧光归因于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$  迁移, 在 478 nm 处的荧光发射光谱归因于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$  迁移. 而在 653~661 nm 处的弱发射光谱归因于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  迁移. 掺杂化合物 1/Dy 同样显示 Dy(III)离子特征性荧光, 其发射光谱 490 ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ), 540~546, 584 ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ ), 619, 647, 666 ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ ), 677 nm.

## 4 结 论

在本论文中, 在溶剂热条件下通过原位合成反应成功制备了一个双节点(3, 9)-连接新颖三维框架结构化合物  $\text{La}(\text{HCO}_2)_3$  (化合物 1). 中心 La(III)离子在化合物 1 的形成过程中起到了催化作用. 同时, 我们还制备了其他三种稀土离子的掺杂化合物 1-La/Eu, 1-La/Tb, 1-La/Dy, 通过红外光谱以及粉末 XRD 表征显示三种掺杂化合物与化合物 1 是同构的. 此外, 我们还研究了室温条件下三种掺杂化合物的固体荧光性质.

### 参考文献:

[1] Woodruff D N, Winpenny R E P, Layfield R A. Lanthanide single-molecule magnets [J]. Chem Rev, 2013, 113: 5110.  
 [2] Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials [J]. Chem Rev, 2009, 109: 4283.  
 [3] Carlos L D, Ferreira R A S, Bermudez V Z, *et al.* Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future [J]. Adv Mater,

2009, 21: 509.

[4] Colodrero R M P, Papathanasiou K E, Stavgianoudaki N, *et al.* Multifunctional luminescent and proton-conducting lanthanide carboxyphosphonate open-framework hybrids exhibiting crystalline-to-amorphous-to-crystalline transformations [J]. Chem Mater, 2012, 24: 3780.  
 [5] Bünzli J C G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging [J]. Chem Rev, 2010, 110: 2729.  
 [6] Zheng X L, Liu Y, Pan M, *et al.* Bright blue-emitting  $\text{Ce}^{3+}$  complexes with encapsulating polybenzimidazole tripod ligands as potential electroluminescent devices [J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 7399.  
 [7] 毛盼东, 徐君, 吴伟娜, 等. 喹啉氧基乙酰胺的 Pr(III)、Nd(III)、Sm(III)配合物的结构、表征和荧光性质 [J]. 无机化学学报, 2016, 32: 677.  
 [8] James S L. Metal-organic frameworks [J]. Chem Soc Rev, 2003, 32: 276.  
 [9] Chen X M, Tong M L. Solvothermal in situ metal/ligand reactions: a new bridge between coordination chemistry and organic synthetic chemistry [J]. Acc Chem Res, 2007, 40: 162.  
 [10] Zhang X M. Hydro(solvo)thermal in situ ligand syntheses [J]. Coord Chem Rev, 2005, 249: 1201.  
 [11] Zhang J P, Zhang Y B, Lin J B, *et al.* Metal azolate frameworks: from crystal engineering to functional materials [J]. Chem Rev, 2012, 112: 1001.  
 [12] Zhu Q L, Sheng T L, Tan C H, *et al.* Formation of Zn(II) and Cd(II) coordination polymers assembled by triazine-based polycarboxylate and in-situ-generated pyridine-4-thiolate or dipyritylsulfide ligands: observation of an unusual luminescence thermochromism [J]. Inorg Chem, 2011, 50: 7618.  
 [13] Yang A H, Zou J Y, Wang W M, *et al.* Two three-dimensional lanthanide frameworks exhibiting luminescence increases upon dehydration and novel water layer involving in situ decarboxylation [J]. Inorg Chem, 2014, 53: 7092.  
 [14] Knope K E, Cahill C L. Uranyl triazolate formation via an in situ huisgen 1,3-dipolar cycloaddition reaction [J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13: 153.  
 [15] Liang L, Peng G, Ma L, *et al.* A new family of 3d-4f heterometallic tetrazole-based coordination frameworks: in situ tetrazole ligand synthesis, structure, luminescence, and magnetic properties [J]. Cryst Growth Des, 2012, 12: 1151.  
 [16] Sun Y Q, Zhang J, Yang G Y, *et al.* Two novel lu-

- minescent lanthanide sulfate-carboxylates with an unusual 2-D bamboo-raft-like structure based on the linkages of left- and right-handed helical tubes involving in situ decarboxylation [J]. *Chem Comm*, 2006, 1947.
- [17] Wang X Y, Gan L, Zhang S W, *et al.* Perovskite-like metal formates with weak ferromagnetism and as precursors to amorphous materials [J]. *Inorg Chem*, 2004, 43: 4615.
- [18] Liu W L, Yu J H, Jiang J X, *et al.* Hydrothermal syntheses, structures and luminescent properties of Zn(II) coordination polymers assembled with benzene-1,2,3-tricarboxylic acid involving in situ ligand reactions [J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, 13: 2764.
- [19] Fan S R, Zhu L G. In situ 5-sulfosalicylate decarboxylation or dimethylformamide hydrolysis generating supramolecular assembly architectures [J]. *Inorg Chim Acta*, 2009, 362: 2962.
- [20] 田婧, 薛智, 罗华锋. 九配位多孔金属有机框 Eu(HCOO)<sub>3</sub> 架配合物的原位合成及其结构分析 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2014, 51: 1255.
- [21] Sheldrick G M. SHELXS-97, program for the solution of crystal structures [M]. Germany: University of Göttingen, 1997.
- [22] Sheldrick G M. SHELXL-97, program for the refinement of crystal structures [M]. Germany: University of Göttingen, 1997.
- [23] Lin J, Diefenbach K, Kikugawa N, *et al.* Dimensional and coordination number reductions in a large family of lanthanide tellurite sulfates [J]. *Inorg Chem*, 2014, 53: 8555.
- [24] Cui Y J, Yue Y F, Qian G D, *et al.* Luminescent functional metal-organic frameworks [J]. *Chem Rev*, 2012, 112: 1126.
- [25] Svetlana V E, Jean-Claude G B. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences [J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 189.