

The Synthesis of New-Type Rare Earth Luminescent Material [Eu(SO₄)F·H₂O]

Jiwei Liu, Shuang Shao, Xiali Yu, Wenhua Yu, Ping Liu, Hao Tang, Zhu Qiu, Wanli Zhou*

Faculty of Chemistry, Tonghua Normal University, Tonghua Jilin
Email: *zhouwl222@nenu.edu.cn

Received: Jun. 22nd, 2018; accepted: Jul. 9th, 2018; published: Jul. 16th, 2018

Abstract

A new 3D rare earth luminescent material [Eu(SO₄)F·H₂O], has been synthesized under solvo-thermal conditions by using ethylenediamine (en) as the structure directing agent (SDA). The colorless block crystals were characterized by IR, TGA and ICP. The structure of compound 1 was determined by single-crystal X-ray diffraction [Triclinic, *P*-1, *a* = 5.0050(5) Å, *b* = 7.3930(5) Å, *c* = 11.7210(5) Å; α = 89.981(5)°, β = 83.593(5)°, γ = 89.880(5)°, *V* = 431.0(6) Å³]. Crystal structure analysis shows that the 3D framework of compound 1 is constructed from the left-handed and the right-handed helical channels which are connected by SO₄²⁻ groups using 6-membered rings and 4-membered rings. Compound 1 represents a strong luminescence upon the excitation.

Keywords

Structure Directing Agent, Rare Earth Material, Luminescent

新型稀土发光材料[Eu(SO₄)F·H₂O]的合成

刘继巍, 邵爽, 于夏利, 余文华, 刘萍, 唐皓, 邱竹, 周万里*

通化师范学院化学学院, 吉林 通化
Email: *zhouwl222@nenu.edu.cn

收稿日期: 2018年6月22日; 录用日期: 2018年7月9日; 发布日期: 2018年7月16日

摘要

本论文利用溶剂热反应, 以乙二胺为结构导向剂合成了一种三维稀土发光材料。结构分析表明化合物属

*通讯作者。

三斜晶系, 空间群均为 $P-1$, $a = 5.0050(5) \text{ \AA}$, $b = 7.3930(5) \text{ \AA}$, $c = 11.7210(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 89.981(5)^\circ$, $\beta = 83.593(5)^\circ$, $\gamma = 89.880(5)^\circ$, $V = 431.0(6) \text{ \AA}^3$, 化合物的三维结构是由 SO_4^{2-} 连接左旋的 $L\text{-[Eu-O]}_n$ 链和右旋的 $R\text{-[Eu-O]}_n$ 螺旋链构筑而成的, 化合物展现了强的荧光性质。

关键词

结构导向剂, 稀土材料, 荧光

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

有机模板金属化合物展现了良好的光学、磁性、催化和手性材料等性质而备受关注。调研文献发现, 早期对于有机模板化合物的报道集中于铁、钴、镍、锌和钒等过渡金属有机模板硫酸盐[1] [2] [3] [4] [5]。区别于过渡金属, 稀土金属具有灵活的配位数(7-12)和多种配位模式, 开发有机模板稀土化合物吸引了科研工作者的关注。该化合物的特点是以有机胺为模板剂形成稀土硫酸盐, 通过改变有机胺、稀土离子、反应条件等因素合成以硫酸根作为配体连接稀土金属形成一维链状、二维层状、三维孔道结构的有机模板稀土硫酸盐[6] [7] [8] [9]。在该类化合物中有机胺有两种作用: 一、有机胺为模板剂, 以氢键的形式与稀土硫酸盐骨架相连, 不同的有机胺为模板剂诱导生成不同新颖结构的稀土硫酸盐。二、有机胺没有出现在分子结构单元中, 起到结构导向剂的作用[10] [11]。由于铕具有出色的荧光性质, 关于铕的荧光材料备受关注。

本文选择了乙二胺为结构导向剂, 以 SO_4^{2-} , F^- 为混合配体, 利用高温溶剂热方法合成了具有良好荧光性质的三维硫酸铕氟化物。

2. 新型稀土发光材料 $[\text{Eu}(\text{SO}_4)\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ 的合成过程

2.1. 试剂与仪器

合成材料实验所需试剂和仪器如表 1。

2.2. $\text{Eu}(\text{SO}_4)\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1)的合成

Eu_2O_3 0.1020 g (0.02 mmol), 乙二胺(0.0245 g, 0.27 mmol), HF (0.1 mL)和异丙醇 5 mL 放入 100 mL 烧杯中, 用硫酸(3 mol/L)调节 pH 为 1.5, 搅拌 2 小时后将混合液装入 25 mL 反应釜中, 调节烘箱温度为 170°C , 加热 5 天, 以 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度缓慢冷却至室温, 得到无色块状晶体。产率约为 0.65% (以 Eu_2O_3 计算)。

3. $\text{Eu}(\text{SO}_4)\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的表征

3.1. 晶体学数据的收集

X-射线衍射数据是在 Bruker D8 QUEST ECO 单晶衍射仪上进行, Mo-K α 射线, ω -scan 方式扫描。晶体结构均利用 SHELXTL-2014 程序, 采用直接法解析, 并且用最小二乘法 F^2 精致修改。化合物 1 中的所有非氢原子(Eu, S, O, F)均采用各项异性修正。化合物 1 的晶体学数据见表 2, 选择性的键长键角数据见表 3。

Table 1. Reagent and instrument
表 1. 试剂与仪器

仪器/药品名称	型号	生产厂家
高温反应釜	25 mL	济南恒化科技有限公司
电子分析天平	AX224ZH	西杰公司
台式显微镜	LI00 EV560II	南京先欧仪器制造有限公司
烘箱	DH6000BE	上海琅玕实验设备有限公司
单晶衍射仪	Bruker D8 QUEST ECO	BRUKER BIOSPIN
氢氟酸	化学纯	上海联合化工厂
乙二胺	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
三氧化二铈	高纯试剂	国药集团化学试剂有限公司
浓硫酸	优级纯	锦州古城化学试剂厂
异丙醇	分析纯	鞍山智奥化学试剂研究所

Table 2. Crystal data and structure refinement for compound 1
表 2. 化合物 1 的晶体学数据

Empirical formula	EuFH ₂ O ₅ S
Formula weight	285.04
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	a = 5.0046(10) Å b = 7.3935(15) Å β = 83.593(4)° c = 11.721(2) Å
Volume	430.98(15) Å ³
Z	4
Calculated density	4.393 mg/m ³
Absorption coefficient	14.987 mm ⁻¹
F(000)	520
Crystal size	0.10 × 0.09 × 0.08 mm
θ range for data collection	3.264°~24.984°
Limiting indices	-5 ≤ h ≤ 5, -4 ≤ k ≤ 8, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected/unique	2147/729 [R(int) = 0.0478]
Completeness to theta = 24.984	96.4%
Absorption correction	Multi-scan
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	729/36/74
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.084
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0556, wR ₂ = 0.1421
R indices (all data)	R ₁ = 0.0559, wR ₂ = 0.1424

Table 3. Selected bond lengths (Å) and angles (°)
表 3. 选择性键长[Å]和键角[°]

化学键	键长	化学键	键角
Eu(1)-F(1)	2.258(9)	F(1)-Eu(1)-F(1)#1	138.0(2)
Eu(1)-F(1)#1	2.286(10)	F(1)-Eu(1)-O(4)#2	75.4(3)
Eu(1)-O(4)#2	2.349(11)	O(4)#2-Eu(1)-O(2)#3	85.4(4)
Eu(1)-O(2)#3	2.405(11)	O(1W)-Eu(1)-O(1)#4	77.1(4)
Eu(1)-O(1W)	2.409(11)	O(3)-Eu(1)-S(1)#4	98.6(3)
Eu(1)-O(1)#4	2.495(11)	O(2)-S(1)-O(3)	110.3(7)
Eu(1)-O(3)	2.419(12)	O(2)-S(1)-O(4)	108.6(6)
Eu(1)-O(1)#5	2.572(11)	O(3)-S(1)-O(4)	111.2(6)
S(1)-O(1)	1.493(11)	O(3)-S(1)-O(1)	109.5(7)
S(1)-O(2)	1.456(12)	O(9)-S(3)-O(1)	105.60(10)
S(3)-O(3)	1.464(12)	S(1)-O(1)-Eu(1)#6	120.2(6)
S(1)-O(4)	1.469(11)	Eu(1)#6-O(1)-Eu(1)#8	103.6(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$ #2 $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$ #3 $x + 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$ #4 $x + 1, y, z$ #5 $-x - 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$ #6 $x - 1, y, z$ #7 $x - 1/2, -y + 3/2, z + 1/2$ #8 $-x - 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$.

3.2. 化合物 1 的晶体结构

单晶 X-射线研究表明该化合物具有三维孔道结构的稀土硫酸铕氟化物。在化合物的结构单元中(图 1), 包含 1 个 Eu 原子, 1 个 SO_4^{2-} , 1 个 F^- 和 1 个配位 H_2O 分子。Eu1 与 6 个氧原子和两个 F 原子配位, 构成 EuO_6F_2 多面体构型, 6 个配位的 O 原子 5 个来源于 3 个硫酸根离子, 1 个来自配位水分子(O1W)。Eu1-O 键长在 2.349~2.419 Å 之间, S1 原子核 4 个 O 原子(O1, O2, O3, O4)配位, S-O 的键长在 1.456~1.493 Å 之间, S-O 的键角在 108.9~110.3 之间, 符合 SO_4^{2-} 四面体构型。

如图 2 所示, 化合物 1 的实验和模拟粉末衍射特征峰拟合较好, 表明化合物 1 是纯相的。

从空间堆积方式来看, 如图 3, 每个 F^- 连接相邻的 Eu 原子形成[-Eu-F]_n“之”字型链, 相邻的[-Eu-F]_n链被硫酸根连接形成 2D 层状结构, 层与层之间通过对称的硫酸根连接形成三维孔道结构。由 u_3 -O(O1)连接 Eu1 和晶体学上对称的 Eu1 分别形成左旋的 L-[-Eu-O]_n链和右旋的 R-[-Eu-O]_n螺旋链。三维化合物结构也可描述为由 {Eu₂S₂} 四元环和 {Eu₄S₂} 六元环建筑单元通过 u_3 -O(O1)连接构筑而成。

3.3. 化合物的荧光光谱

由于 Eu^{3+} 能发出很强的红光, 在 395 nm 激发波长下测定了化合物 1 的荧光性质, 如图 4 所示, 化合物 1 的发射光谱是由于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$)的跃迁。580 和 586 nm 归于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 的跃迁; 593 nm 为 $\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁; 614 和 619 nm 为 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁; 652 nm 为 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 跃迁; 687.5 和 696.5 nm 归于 $\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 跃迁。这与报道的铕的化合物荧光性质是一致的[12]。

4. 论文小结

我们利用异丙醇作为溶剂, 乙二胺为结构导向剂, 在强酸性条件下利用 SO_4^{2-} 和 F^- 为混合配体合成了硫酸铕氟化物。结构分析表明化合物 1 是由 {Eu₂S₂} 四元环和 {Eu₄S₂} 六元环为建筑单元构筑的三维孔道结构。化合物的荧光光谱表明了化合物 1 具有强的荧光, 可以作为新型的荧光材料。

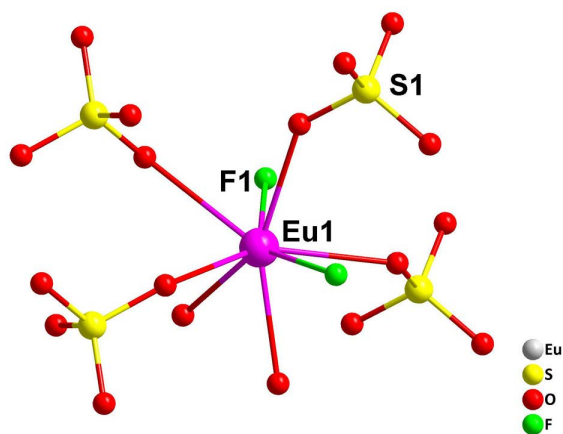


Figure 1. The asymmetric unit of compound 1. Hydrogen atoms water molecule are omitted for clarity

图 1. 化合物 1 的基本结构单元(水中氢原子省略)

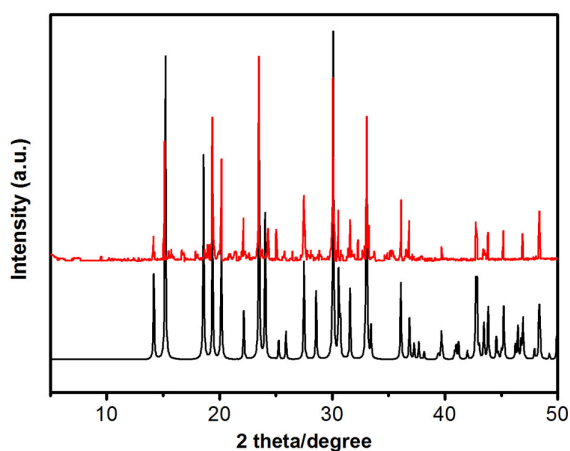


Figure 2. The experimental (red line) and simulated (black line) PXRD patterns obtained from compound 1

图 2. 化合物 1 的实验(红线)和(黑线)模拟粉末衍射图

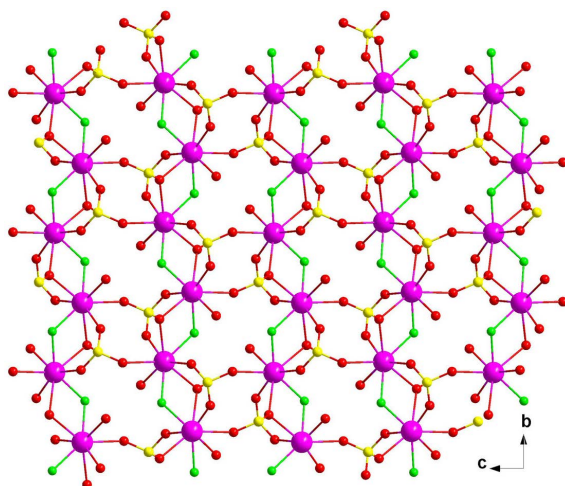


Figure 3. View of the 3D framework of compound 1 along a axis

图 3. 化合物 1 沿 a 轴的三维框架结构

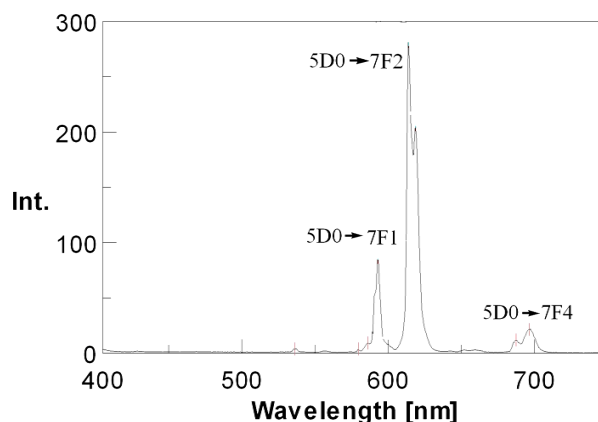


Figure 4. Photoluminescence spectrum obtained from compound 1

图 4. 化合物 1 的荧光光谱

致 谢

本论文得到大学生创新创业训练项目《新型稀土发光材料的合成》(项目编号: 201710202005)的资助。

参考文献

- [1] Paul, G., Choudhury, A., Nagarajan, R., *et al.* (2003) Amine-Templated Linear Vanadium Sulfates with Different Chain Structures. *Inorganic Chemistry*, **42**, 2004-2013. <https://doi.org/10.1021/ic020645v>
- [2] Paul, G., Choudhury, A., Sampathkumaran, E.V., *et al.* (2002) Organically Templated Mixed-Valent Iron Sulfates Possessing Kagome and Other Types of Layered Networks. *Angewandte Chemie International Edition*, **41**, 4297-4300. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20021115\)41:22<4297::AID-ANIE4297>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20021115)41:22<4297::AID-ANIE4297>3.0.CO;2-E)
- [3] Paul, G., Choudhury, A. and Rao, C.N.R. (2002) An Organically Templated Iron Sulfate with a Distorted Kagome Lattice Exhibiting Unusual Magnetic Properties. *Chemical Communications*, 1904-1095. <https://doi.org/10.1039/b204615f>
- [4] Behera, J.N., Paul, G., Choudhury, A., *et al.* (2004) An Organically Templated Co(II) Sulfate with the Kagome Lattice. *Chemical Communications*, 456-457. <https://doi.org/10.1039/b313594b>
- [5] Behera, J.N., Gopalkrishnan, K.V., *et al.* (2004) Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Amine-Templated Open-Framework Nickel(II) Sulfates. *Inorganic Chemistry*, **43**, 2636-2642. <https://doi.org/10.1021/ic035488u>
- [6] Rao, C.N.R., Behera, J.N. and Dan, M. (2006) Organically-Templated Metal Sulfates, Selenites and Selenates. *Chemical Society Reviews*, **35**, 375-387. <https://doi.org/10.1039/b510396g>
- [7] Bataille, T. and Louer, D. (2002) Two New Diamine Templated Lanthanum Sulfates, $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)(\text{SO}_4)_4$ and $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_3(\text{SO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, with 3D and 2D Crystal Structures. *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 3487-3493. <https://doi.org/10.1039/B207212M>
- [8] Dan, M., Behera, J.N. and Rao, C.N.R. (2004) Organically Templated Rare Earth Sulfates with Three-Dimensional and Layered Structures. *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 1257-1265. <https://doi.org/10.1039/B314663D>
- [9] Zhang, D., Lu, Y., Zhu, D.R., *et al.* (2013) $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})_3[\text{Ln}_3(\text{OH})(\text{SO}_4)_7]$ (Ln = Sm, Eu, and Tb): A Series of Honeycomb-Like Open-Framework Lanthanide Sulfates with Extra-Large Channels Containing 24-Membered Rings. *Inorganic Chemistry*, **52**, 3253-3258. <https://doi.org/10.1021/ic3027682>
- [10] Zhou, W.L., Xu, Y., Han, L.J., *et al.* (2010) Solvothermal Syntheses, Crystal Structures and Luminescence Properties of Three New Lanthanide Sulfate Fluorides. *Dalton Transactions*, **39**, 3681-3686. <https://doi.org/10.1039/b926131a>
- [11] Ju, W.W., Zhang, D., Zhu, D.R., *et al.* (2012) l- and d- $[\text{Ln}(\text{HCO}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, and Eu): Chiral Enantiomerically 3D Architectures Constructed by Double $-\text{[Ln-O]}_n$ -Helices. *Inorganic Chemistry*, **51**, 13373-13379. <https://doi.org/10.1021/ic302134m>
- [12] Zhu, Y.L., Sun, X.C., Zhu, D.R., *et al.* (2009) Solvothermal Synthesis, Crystal Structure and Luminescence of the First Organic Amine Templated Europium Sulfate. *Inorganica Chimica Acta*, **362**, 2565-2568. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.11.015>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2331-012X，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：amc@hanspub.org