

## 基于多酸与1,4,5,8-萘二酰亚胺衍生物的 稀土有机-无机杂化材料的设计与合成

孙天磊<sup>1</sup>, 闫景辉<sup>1\*</sup>, 耿爱芳<sup>1\*</sup>, 张宏<sup>2</sup>, 邹明强<sup>3,4</sup>

1. 长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022
2. 东北师范大学化学学院, 吉林 长春 130022
3. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123
4. 中检国研(北京)科技有限公司, 北京 100123

**摘要** 基于有机-无机杂化材料的理念, 利用稀土硝酸铽[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、有机配体 BINDI (BINDI=N, N'-双(5-间苯二甲酸)-1,4,5,8-萘二酰亚胺)及 Keggin 型多酸 H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·26H<sub>2</sub>O 在溶剂热的条件下反应, 成功合成出多酸基稀土配位聚合物 Tb<sub>4</sub>[SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·[BINDI]<sub>2</sub>·[DMA]<sub>16</sub>。采用 X-射线单晶衍射仪、X-射线粉末衍射仪、红外光谱仪、热重分析仪、紫外-可见吸收光谱仪、元素分析仪、荧光光谱仪和电子顺磁共振仪对稀土聚合物的结构组成、热稳定性、发光性能以及光致变色性能进行了表征。X-射线单晶衍射分析发现该稀土配位聚合物结晶于 Tetragonal 晶系, 空间群为 P4<sub>2</sub>/n, 展现出 3D 手性双螺旋网络结构特征, 其中多酸阴离子 SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (简称为 {SiW<sub>12</sub>} ) 镶嵌在稀土有机基团形成的孔道中; 红外及紫外吸收光谱分析发现稀土 Tb<sup>3+</sup> 与配体 (BINDI) 配位成键; 荧光光谱表明, 在 380 nm 的激发波长下, 配体显示出最强荧光发射峰, 位于 441 nm 处, 而化合物的最强发射峰位于 471 nm 处。由于三价铽离子不易被氧化也很难被还原, 所以化合物的荧光发射不能归因于金属与配体之间的电子辐射跃迁, 且化合物的发射峰与配体的发射峰比较相近, 因此荧光主要是配体 BINDI 的发光。另外 Tb(III) 离子的特殊跃迁发射带没有出现是因为在荧光测试时由于光照的原因导致样品的颜色发生了突变, 即发生了光致变色的现象, 导致光诱导电子转移以致荧光猝灭。引起金属配合物荧光猝灭的原因通常是光致电子转移, 而电子转移的方向是配体中的电子向金属空轨道转移 (LMCT) 所致, 形成配合物后其最大发射峰红移或蓝移是由电子转移导致分子内电子分布的改变, 从而引起 HOMO-LUMO 能隙的减小或增大所致, 与配体荧光光谱相比, 化合物的发射峰发生了红移。此外, 电子顺磁共振结果表明由于化合物中的 BINDI 配体在紫外与可见光照射下发生电子转移形成配体自由基, 以及多酸在光激发下, 发生 W<sup>5+</sup>→W<sup>6+</sup> 的过程进一步促进该化合物发生光致变色现象。因此, 该化合物具有极其敏锐光致变色的性质。

**关键词** 稀土配位聚合物; 多酸; 单晶; 光致变色

**中图分类号:** O641.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)06-1915-07

### 引言

多金属氧酸盐 (POMs) 是具有丰富的拓扑结构和组成的阴离子型金属氧簇。拥有独特的氧化还原性和酸性, 是构建功能材料的理想材料。因此, 可广泛应用于催化、吸附、分

离、电化学、光致变色、磁性和药物输送<sup>[1-3]</sup>等领域。在材料化学中, POMs 可以作为构建模块, POMs 与其他金属离子连接, 可以合成纯无机的多酸金属化合物<sup>[4-5]</sup>。POMs 也可与有机配体或有机金属配合物相互作用形成杂化材料, 包括 POMOFs<sup>[6-7]</sup> 和 POM-macrocation 材料<sup>[8-9]</sup>。形成多功能材料一般是通过引入过渡金属配合物, 使其作为连接基团和改性

收稿日期: 2018-07-17, 修订日期: 2018-12-05

基金项目: 吉林省科学技术厅科技攻关计划重大科技招标专项(20150203013YY), 吉林省科学技术厅科技支撑重点项目(20120223), 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAK26B04)资助

作者简介: 孙天磊, 1991 年生, 长春理工大学化学与环境工程学院化学硕士研究生 e-mail: 1064726770@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: gengaf0687@sina.com; yjh@cust.edu.cn

剂并与多金属氧酸盐结合合成出新的 POMs 杂化物<sup>[10-11]</sup>。迄今为止,基于 POMs 的金属有机框架(MOFs)材料的合成主要有两种思路。(1)MOFs 材料是一类多孔固体,它可以作为各种客体分子的固体容器<sup>[12]</sup>。例如, Keggin 型 POMs 簇被引入到 Cu-btc, MIL-101 和 MIL-100 框架中,形成多功能材料<sup>[13-14]</sup>。这些分子器件的设计和构建不仅可以提高单个组分的稳定性,还可以提高这些 MOFs 材料的催化效率。(2)多金属氧酸盐可以作为构建 POMOFs 的有效连接体,被认为是构建 POMs 基骨架材料的有效方法。例如,在水热条件下原位形成的 Zn(II)离子帽式  $\epsilon$ -Keggin 型 POMs 被用于构建新颖的 POMs 基金属有机框架<sup>[15]</sup>。

相比之下,基于镧系元素有机-无机杂化物和 POMs 模板的类似物很少报道<sup>[16]</sup>,成为当前一个新的研究热点,特别是镧系元素 POMs 基配合物可能赋予新的“增值”功能,如发光,磁性和催化性能。然而,在这些化合物的合成过程中出现了几个问题:(1)亲氧镧系元素离子通常对富氧的 POMs 具有高反应性,导致生成沉淀而不是结晶;(2)镧系元素离子与许多 N-供体配体表现出相对较低的配位能力,尤其是在酸性介质中;(3)当使用阴离子 O-供体配体时,例如含多羧酸盐的配体时,多酸阴离子和阴离子 O-供体配体与镧系元素离子之间的反应竞争难以避免并且常常导致意想不到的结果<sup>[17]</sup>; (4)使用中性的 O-供体配体可以为上述问题(3)提供解决方案,但与中性 N-供体配体相比,中性的 O-供体配体仍然处于探索研究中。因此,设计和合成新的以 POMs 为模板的镧系元素有机框架仍然是一个巨大的挑战。

迄今为止,具有光致变色性质的 MOFs 材料主要由碱土金属、过渡金属离子和含有光致变色性质的配体构成。虽然镧系元素有机骨架(LOFs)中 Ln(III)离子凭借独特的 4f 电子而产生发光性能和磁性能,但对于中心金属原子来说,具有光致变色特性的 LOFs 很少被报道<sup>[18]</sup>,此外,关于光致变色性质,由于紫外光的潜在危害和低渗透能力,使得 MOFs 的光致变色性质受到了限制,因此,可见光响应多功能 LOFs 的设计和合成也是一个重大创新。

本工作使用多酸  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$  和半刚性的含氮含羧酸芳香族配体 BINDI 以及稀土硝酸盐在溶剂热的条件下构筑一个单晶化合物。基于多酸阴离子的高负电荷易于与金属或苯环发生配位,制备出镧系元素有机-无机杂化合物,并对此晶体进行了结构解析和性质研究,其中光致变色性质极为突出,对此进行了相关的探索。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器: X-射线单晶衍射仪(Oxford Diffraction Gemini R Ultra)、红外光谱仪(Alpha Centaur FT/IR)、元素分析仪(Perkin-Elmer 2400)、热重分析仪(Perkin-Elmer TGA7)、X-射线粉末衍射仪(Rigaku D<sub>max</sub> 2000 X-ray)、紫外-可见吸收光谱仪(Cary 500 UV-Vis-NIR)、荧光光谱仪(Cary Eclipse)、电子顺磁共振仪(Bruker ELEXSYS E500)等。

试剂:  $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (分析纯,长春三邦医药科技有限公司)、 $C_2H_4N_2$ (分析纯,天津光复试剂)、N,N'-二甲基乙酰胺(DMA)(分析纯,天津光复试剂)和硅钨酸(分析纯,西亚试剂)等。

### 1.2 目标化合物的合成

准确称取  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$  (0.05 g, 0.017 mmol)溶于 2 mL 乙腈中,室温下磁力搅拌 2~5 min 观察乙腈溶液变澄清后,准确称取  $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (0.030 5 g, 0.07 mmol)和有机配体 BINDI (0.021 g, 0.035 mmol)溶于 4 mL DMA 中并磁力搅拌 5~10 min 至液相均匀,然后将两种溶液转移到 25 mL 的聚四氟乙烯反应釜内衬中,由室温在 35 h 时间内升温至 100 °C 加热 72 h,以每小时 13 °C 的速率降至室温。绿色针状的晶体过滤、洗涤、空气中干燥,得到产率约为 48 % (以铽的原子量计算)的目标化合物。 $C_{60}H_{52}N_4O_{80}SiTb_4W_{12}$  的元素分析,理论值: C, 14.56%; H, 1.02%; N, 1.19%。实验值: C, 14.46%; H, 1.04%; N, 1.12%。

### 1.3 X-射线衍射晶体学数据

选取透明度高,大小均一的单晶,于室温下进行 XRD 测试,数据在 Oxford Diffraction Gemini R Ultra 单晶衍射仪上收集,收集得到的单晶数据在 Crystal Clear 程序还原后使用 SHELXS-97 软件包直接进行解析处理,首先利用直接法确定出金属原子的位置,然后使用差值函数法和全矩阵最小二乘法  $F^2$  计算出全部非氢原子的坐标及各向异性参数,最后再理论加氢,用全矩阵最小二乘法  $F^2$  对结构进行修正,并做经验吸收校正。目标化合物的晶体学数据列于表 1 中,其中重要的键长键角列于表 2 中。

表 1 化合物的晶体学数据和结构参数

Table 1 Crystalline data and structural parameters of the compound

参数	化合物
化学式	$C_{60}H_{52}N_4O_{80}SiTb_4W_{12}$
相对分子质量	4 978.773
晶系	Tetragonal
空间群	$P 4_2/n$
$a/\text{Å}$	23.777 7(4)
$b/\text{Å}$	23.777 7(4)
$c/\text{Å}$	16.531 3(5)
$\alpha/(\text{deg})$	90.00
$\beta/(\text{deg})$	90.00
$\gamma/(\text{deg})$	90.00
$V/(\text{Å}^3)$	9 346.5(4)
Z	2
$D_{\text{calc}}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	1.769
F(000)	4 484
GOF	1.120
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.106 5, 0.341 1
$R_1, wR_2 (\text{all data})^a$	0.143 5, 0.371 3

$$^a R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|; wR_2 = \left\{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)] / \sum [w(F_0^2)] \right\}^{1/2}$$

表 2 目标化合物的部分键长和键角数据  
Table 2 Partial bond length and bond angle data for the compound

化学键	键长/nm	化学键	键长/nm
Tb(1)-O(15)	2.288(3)	Tb(1)-O(8) #1	2.418(6)
Tb(1)-O(18)	2.302(6)	Tb(1)-O(17)	2.446(5)
Tb(1)-O(19)	2.310 0	Si(1)-O(1) #2	1.612(1)
Tb(1)-O(20)	2.310 0	Tb(1)-O(9) #1	2.466(3)
化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)
O(18)-Tb(1)-O(8) #1	80.48(7)	O(15)-Tb(1)-O(17)	80.88(3)
O(19)-Tb(1)-O(8) #1	76.95(9)	O(15)-Tb(1)-O(9) #1	76.50(8)
O(19)-Tb(1)-O(8) #1	73.570	O(18)-Tb(1)-O(19)	89.56(5)
O(19)-Tb(1)-O(9) #1	126.80(3)	O(18)-Tb(1)-O(20)	155.10(3)
O(20)-Tb(1)-O(17)	74.34(5)	O(18)-Tb(1)-O(17)	129.56(6)
O(8) #1-Tb(1)-O(17)	139.90(7)	O(19)-Tb(1)-O(20)	103.15(4)
O(17)-Tb(1)-O(9) #1	145.60(2)	O(19)-Tb(1)-O(17)	80.13(3)
O(15)-Tb(1)-O(18)	91.42(9)	O(20)-Tb(1)-O(8) #1	82.71(5)
O(15)-Tb(1)-O(19)	156.10(9)	O(20)-Tb(1)-O(9) #1	78.29(6)
O(15)-Tb(1)-O(20)	85.450	O(8) #1-Tb(1)-O(9) #1	53.63(2)
O(15)-Tb(1)-O(8) #1	130.08(9)	O(14)-Tb(1)-O(9) #1	143.06(9)

Symmetry codes: #1, 0.5+y, 1-x, 0.5+z; #2, 1.5-x, 1.5-y, z

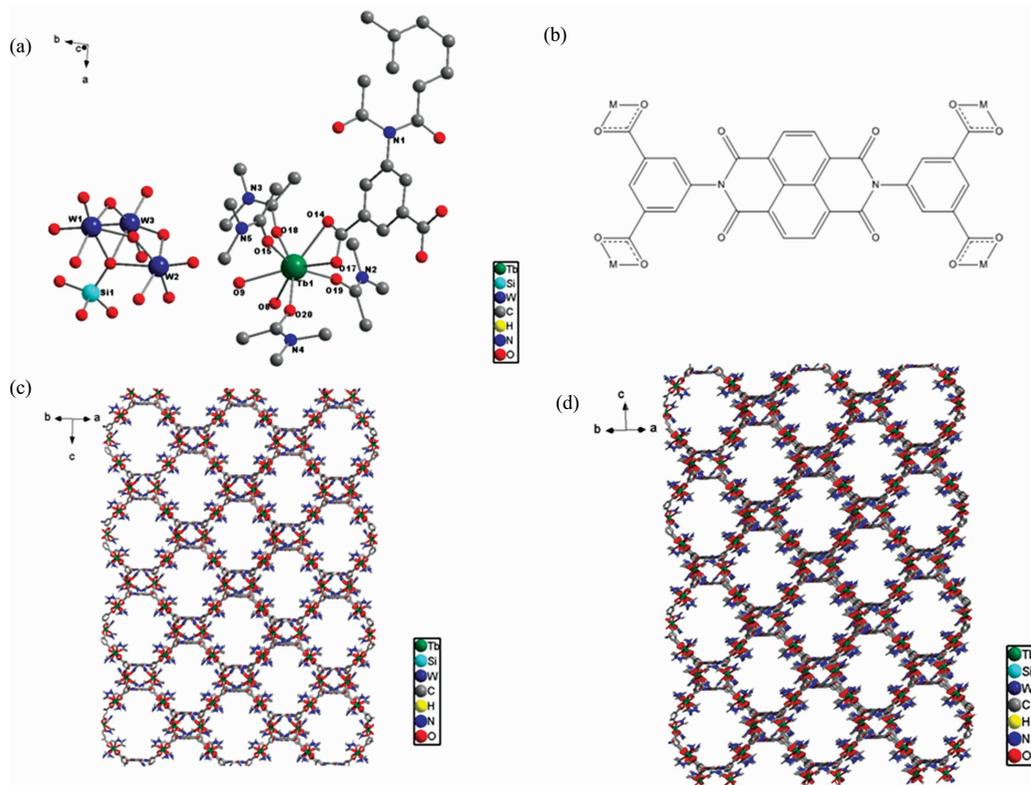


图 1 (a) 化合物中的基本结构单元的配位环境, 所有的 H 原子都被省略; (b) BINDI 采用  $\mu 1-\eta 1: \eta 1$  协调模式; (c), (d) 化合物的三维螺旋框架结构图

Fig. 1 (a) The coordination environment of the basic structural units in the compound, all H atoms are omitted for the sake of clarity; (b) BINDI uses  $\mu 1-\eta 1: \eta 1$  coordination mode; (c, d) Three-dimensional helical framework structure of the compound

通过阴离子- $\pi$  相互作用准确捕获 Keggin 阴离子  $\{\text{SiW}_{12}\}$  作为电荷平衡客体, 以  $\pi \cdots \pi$  之间的相互作用力镶嵌在 3D 网络结构的孔道内, 从而形成稳固的 3D 结构。[图 2(a, b)]其

## 2 结果与讨论

### 2.1 化合物的晶体结构

单晶衍射分析表明化合物结晶于 Tetragonal 晶系, 空间群为  $P4_2/n$ , 化合物的不对称单元中包含了一个由羧酸 O 原子连接的 Tb 原子, 半个 BINDI 配体, 半个  $\{\text{SiW}_{12}\}$  阴离子和四个 DMA 分子, 半个 BINDI 配体分子中的两个羧基 (Tb(1)-O(8) #1, 2.418(6) Å, Tb(1)-O(9) #1, 2.466(3) Å, Tb(1)-O(14), 2.465(7) Å, Tb(1)-O(17), 2.446(5) Å), 另外四个氧原子来自于四个 DMA 分子 (Tb(1)-O(15), 2.288(3) Å, Tb(1)-O(18), 2.302(6) Å, Tb(1)-O(19), 2.310 0 Å, Tb(1)-O(20), 2.310 0 Å) [图 1(a)]。BINDI 配体分子中的四个羧基均是去质子化, 采用  $\mu 1-\eta 1: \eta 1$  配位模式连接四个  $\text{Tb}^{3+}$  [图 1(b)]。Tb(III) 金属阳离子桥接 BINDI 配体分子的间苯二酸酯部分, 形成一个无限的螺旋链  $[\text{Tb}_2(\text{ip})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2n+}$  (ip 为间苯二酸酯), 因此每四个螺旋链通过线状 BINDI 配体分子连接在一起形成一个 3D 阳离子框架结构 [图 1(c, d)]。

中存在氢键的相互作用。

### 2.2 X-射线粉末衍射

在进行相关性测试之前, 采用粉末 X-射线衍射方法验

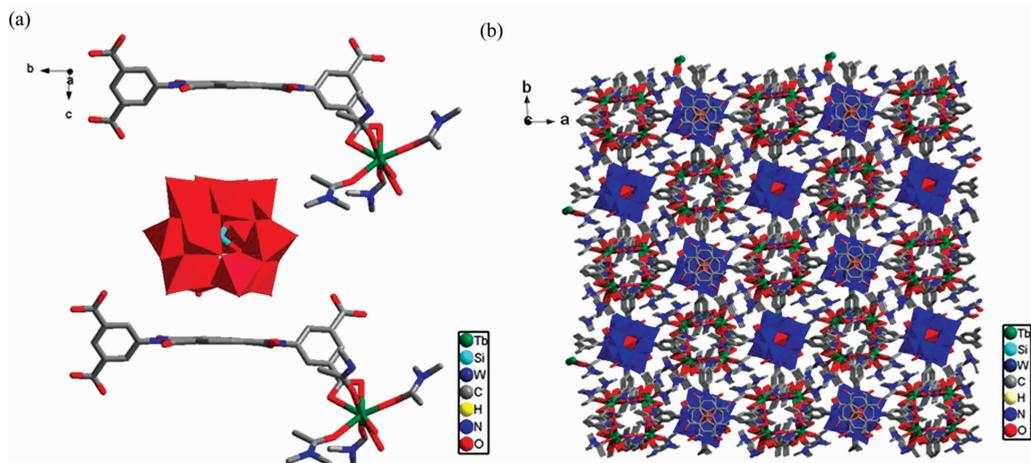


图 2 (a) 两种配体之间以  $\pi \cdots \pi$  键形式的多酸阴离子; (b) 由 POMs 通过强大的氢键相互作用支持的三维框架结构  
 Fig. 2 (a) Polyacid anion in the form of a  $\pi \cdots \pi$  bond between two ligands; (b) POMs support three-dimensional frameworks through powerful hydrogen bonding interactions

证了化合物的样品纯度。测试结果的衍射峰与化合物的单晶模拟结果的衍射峰吻合, 表明了化合物的样品纯度较好(图 3)。

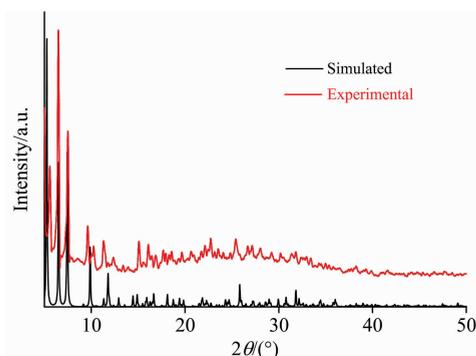


图 3 化合物的粉末 XRD 图谱

Fig. 3 Powder XRD pattern of the compound

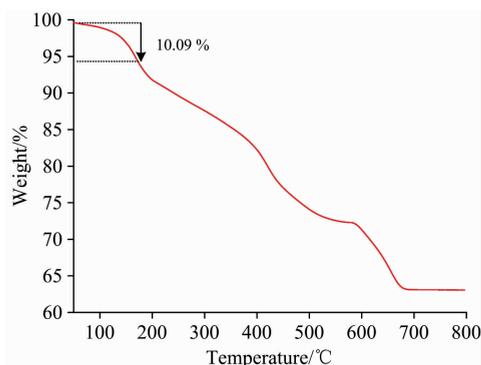


图 4 化合物的热重曲线

Fig. 4 Thermogravimetric curves of the compound

### 2.3 热重分析以及红外光谱

化合物的热重分析如图 4 所示, 在  $50 \sim 200$   $^{\circ}\text{C}$  区间内的失重可以归因于配位水分子和游离水分子的损失(理论值:

11.2%, 实际测量值: 10.09%), 随后  $200 \sim 590$   $^{\circ}\text{C}$  区间内, 是溶剂分子的流失, 而第三次失重发生在  $590 \sim 690$   $^{\circ}\text{C}$  区间内, 是有机框架的快速分解导致的。

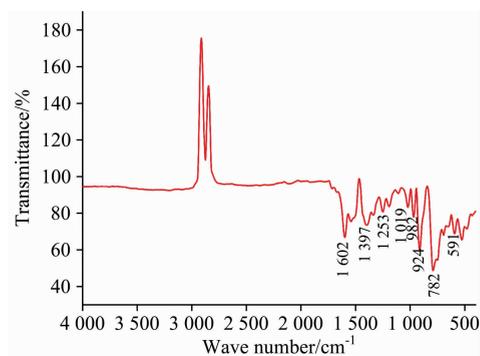


图 5 化合物的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectrum of the compound

化合物的红外光谱如图 5 所示, 在图中  $782$ ,  $924$ ,  $982$  以及  $1019$   $\text{cm}^{-1}$  处的红外特征峰分别对应标题化合物中  $\{\text{SiW}_{12}\}$  的  $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ ,  $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ ,  $\nu(\text{W}=\text{O}_d)$  和  $\nu(\text{Si}-\text{O})$  的振动峰, 另外在接近  $3000$   $\text{cm}^{-1}$  的两个峰出现了吸收负值可能是配位效应导致。

### 2.4 目标化合物的紫外-可见漫反射

通过紫外-可见吸收光谱以及其固体紫外漫反射对标题化合物进行了相关的测试, 如图 6 所示, 化合物对在  $350 \sim 800$   $\text{nm}$  的范围波长内均有光吸收。然而, 光照射前后的紫外-可见光谱在可见光区域是不同的, 这表明可逆光致变色是由光致电荷转移机制造成的, 而不是结构转变造成的, 图 10 可以进一步说明光致变色并不是由于光致结构异构化或者光致结构分解产生的。并且通过固体紫外漫反射光谱, 根据 Kubelka-Munk 函数 ( $F = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}$ ) 可以计算出化合物的能带间隙为  $2.64$   $\text{eV}$  (如图 7), 化合物在波长为  $469$   $\text{nm}$  处被激发, 说明了标题化合物在可见光区可以被激发成

氧化态从而被吸收，众所周知，POMs 可以被光化学还原成混合物种，1,4,5,8-萘二酰亚胺(NDI)可以在光照射下产生自由基。因此，620 nm 处的吸收带分配给  $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$  IVCT (交换电荷转移)的电子转移和 500 nm 处的带是归属于 NDI 的  $\pi \cdots \pi$  堆叠之间的分子间电子转移(ET)。这些实验结果说明了化合物有作为可见光区掺杂材料的潜质。

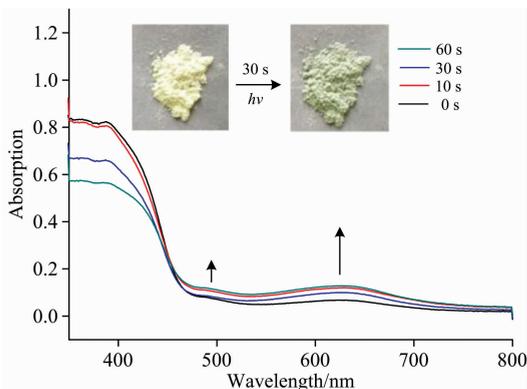


图 6 化合物变色前后的紫外-可见吸收光谱

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of the compound before and after discoloration

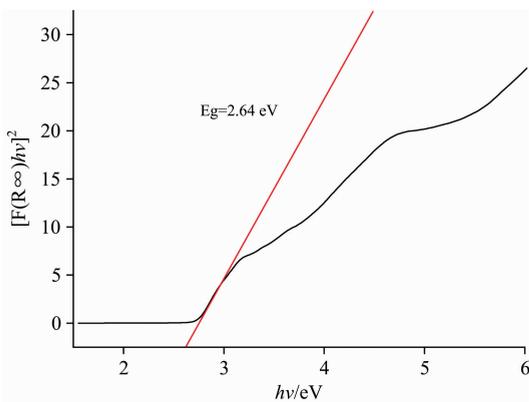


图 7 化合物的固体漫反射光谱

Fig. 7 Solid diffuse reflectance spectra of the compound

2.5 荧光性质

图 8 为化合物粉末样品和配体在室温条件下测试得到的发射光谱，激发狭缝宽度为 20 nm。均采用 380 nm 的光做为激发波长，配体显示出最强荧光发射峰，位于 441 nm 处。化合物的最强发射峰位于 471 nm 处。由于三价铽离子不易被氧化也很难被还原，所以化合物的荧光发射不能归因于金属与配体之间的电子辐射跃迁，且化合物的发射峰与配体的发射峰比较相近，因此荧光主要是配体 BINDI 的发光。另外 Tb(III) 离子的特殊跃迁发射带没有出现，分析认为在荧光测试时由于光照的原因导致样品的颜色发生了突变，即发生了光致变色的现象，导致光诱导电子转移以致荧光猝灭，引起金属配合物荧光猝灭的原因通常是光致电子转移，而电子转移的方向是配体中的电子向金属空轨道转移(LMCT)所致<sup>[19]</sup>，形成配合物后其最大发射峰红移或蓝移是由电子转移导致分子内电子分布的改变，从而引起 HOMO-LUMO 能

隙的减小或增大所致。与配体荧光光谱相比，化合物的发射峰发生了红移。

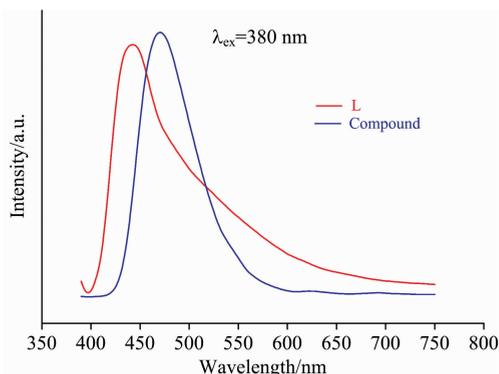


图 8 化合物(蓝色)和 BINDI 配体(红色)的荧光发射光谱

Fig. 8 Fluorescent emission spectra of the compound (blue) and BINDI ligand (red)

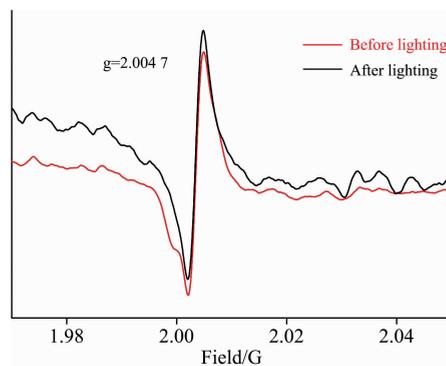


图 9 化合物的电子顺磁共振谱

Fig. 9 Electron paramagnetic resonance spectra of the compound

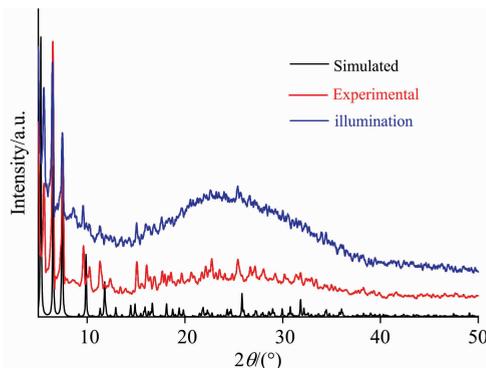


图 10 化合物变色前后的 PXRD 图谱

Fig. 10 PXRD pattern before and after discoloration of the compound

2.6 光致变色性质

通过电子顺磁共振(EPR)测试可以知道，化合物在光照前后都在  $g = 2.0047$  处出现了强的信号峰(图 9)。一般来说，只有在光照之后发生光诱导现象从而形成电子转移才会

出现强的信号,但却发现在光照前后都出现了信号,说明化合物对光有极其敏锐的感应,在紫外-可见光的瞬时照射下迅速变色,导致在进行测试时避免不了与光接触。进而说明光致变色的过程是因为在光照的影响下,配体 BINDI 形成氧自由基或配体自由基。另外在产生光致变色的过程中,发现化合物颜色变化前后的结构并没有明显的改变,结果如图 10 所示。

### 3 结 论

使用 Keggin 型多酸  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$  和半刚性的含

羧酸含氮配体 BINDI 以及稀土硝酸盐在溶剂热的条件下构筑成一种晶态聚合物。此稀土聚合物晶型结构良好,性质稳定,是一种 Tetragonal 晶系,空间群为  $P4_2/n$  的具有 3D 手性双螺旋网络结构的晶态聚合物。尤其是配合物具有良好的光致变色的性质,由于化合物中配体 BINDI 形成氧自由基或配体自由基,另外多酸在光的影响下凭借其良好的氧化还原特性,在光诱导电子转移的过程中也会使化合物变色。在产生光致变色的过程中,发现化合物变色前后的结构并没有明显的变化,对以后合成新型稀土有机配位聚合物提供了坚实的理论依据。

### References

- [1] Wang Yifeng, Weinstock Ira A. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(22): 7479.
- [2] Long Deliang, Tsunashima Ryo, Cronin Leroy. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(10): 1736.
- [3] Zhang Zhenxin, Sadakane Masahiro, Ueda Wataru, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(2): 746.
- [4] Liu Ding, Lu Ying, Wang Enbo, et al. *Chemical Communications*, 2013, 49(35): 3673.
- [5] Mitchell Scott G, Streb Carsten, Long De-Liang, et al. *Nature Chemistry*, 2010, 2: 308.
- [6] Song Jie, Luo Zhen, Britt David K, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(42): 16839.
- [7] Nohra Brigitte, Moll Hani El, Dolbecq Anne, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(34): 13363.
- [8] Eguchi Ryo, Uchida Sayaka, Mizuno Noritaka. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(7): 1635.
- [9] Eguchi Ryo, Uchida Sayaka, Mizuno Noritaka. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(30): 16105.
- [10] Abrahams Brendan F, Fitz Gerald Nicholas J, Robson Richard. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(16): 2896.
- [11] Zhang Zhibin, Xu Yan, Song You, et al. *CrystEngComm*, 2011, 13(7): 2191.
- [12] Ichijo Tatsuya, Sato Sota, Fujita Makoto. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(18): 6786.
- [13] Ma Fengji, Liu Shuxia, Su Zhongmin, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(12): 4178.
- [14] Wee Lik Hong, Wiktor Christian, Martens Johan A, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(26): 10911.
- [15] Fang Xin, Yuan Xiong, Song Yanbo, et al. *CrystEngComm*, 2014, 16(38): 9090.
- [16] Yang Xiaodan, Zhang Chunhua, Wang Dapeng, et al. *Inorganic Chemistry Communications*, 2010, 13(11): 1350.
- [17] An Haiyan, Han Zhengbo, Xu Tieqi. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(24): 11403.
- [18] Sun Jianke, Cai Lixuan, Chen Yongjuan, et al. *Chemical Communications*, 2011, 47(24): 6870.
- [19] Yan Baolong, Sun Ru, Ge Jianfeng, et al. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, 30(10): 2303.

## Design and Synthesis of Rare Earth Organic-Inorganic Hybrid Material Based on Polyoxometalate and 1,4,5,8-Naphthalenediimide Derivatives

SUN Tian-lei<sup>1</sup>, YAN Jing-hui<sup>1\*</sup>, GENG Ai-fang<sup>1\*</sup>, ZHANG Hong<sup>2</sup>, ZOU Ming-qiang<sup>3,4</sup>

1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China
2. School of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130022, China
3. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China
4. China Inspection Laboratory Technologies Co., Ltd., Beijing 100123, China

**Abstract** Based on the concept of organic-inorganic hybrid materials, take advantage of the fact that rare earth terbium nitrate  $[Tb(NO_3)_3]$ , organic ligands BINDI (BINDI=N,N'-bis (5-isophthalic acid)-1,4,5,8-naphthalenediimide and the Keggin-type polyoxometallate  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$  will react under solvothermal conditions to successfully synthesize a polyacid rare earth coordination polymer  $Tb_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot [BINDI]_2 \cdot [DMA]_{16}$ . The structure, composition, thermal stability, luminescence properties and photochromic properties of the rare earth polymer are characterized by X-ray single crystal diffractometer, X-ray powder diffractometer, infrared spectrometer, thermal gravimetric analyzer, ultraviolet-visible absorption spectrometer, elemen-

tal analyzer, fluorescence spectrometer and electron paramagnetic resonance spectrometer. X-ray single crystal diffraction analysis revealed that the rare-earth coordination polymer is crystallized in the tetragonal crystal system, and the space group is  $P4_2/n$ , exhibiting the 3D chiral double helix network structural characteristics. Among them, the polyacid anion  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  (abbreviated as  $\{\text{SiW}_{12}\}$ ) is embedded in the pores formed by rare earth organic groups; Through infrared and ultraviolet absorption spectroscopy analysis we found that rare earth  $\text{Tb}^{3+}$  and ligand (BINDI) have been coordinated to form a bond; Fluorescence spectroscopy indicated that at the excitation wavelength of 380 nm, the ligand shows the strongest fluorescence emission peak at 441 nm, while the strongest emission peak of the compound is at 471 nm. Since the trivalent europium ion is not easily oxidized and is difficult to be reduced, the fluorescence emission of the compound cannot be attributed to the electron radiation transition between the metal and the ligand, and the emission peak of the compound is similar with the emission peak of the ligand. Therefore, the fluorescence is mainly the luminescence of the ligand BINDI. In addition, the special transitional emission band of Tb (III) ions does not appear, because the color of the sample has break due to illumination during the fluorescence test, that is, the phenomenon of photochromism has arisen, resulting in photoinduced electron transfer to cause fluorescence quenching. The reason for the fluorescence quenching of metal complexes is usually photoelectron transfer, and the direction of electron transfer is the transfer of electrons in the ligand to the metal orbit (LMCT). The red shift or blue shift of the maximum emission peak after complex formation is caused by the change of electron distribution in the molecule resulting from electron transfer, which gives rise to the decrease or increase of the HOMO-LUMO energy gap. The fluorescence spectrum of the compound is red-shifted compared to the fluorescence spectrum of the ligand. Furthermore, electron paramagnetic resonance spectrometer manifests that owing to the electron transfer of the BINDI ligands in the compound to form free radicals under ultraviolet and visible light irradiation, and the polyoxometallate under light excitation, the occurrence of  $\text{W}^{5+} \rightarrow \text{W}^{6+}$  further promotes the photochromism of the compound. Therefore, the compound has extremely acute photochromic properties.

**Keywords** Rare earth coordination polymer; Polyoxometalate; Monocrystal; Phototropy

(Received Jul. 17, 2018; accepted Dec. 5, 2018)

\* Corresponding authors