

系列双核稀土配合物的合成、晶体结构及光物理性质

李 野 王 茹 牛淑云* 金 晶 王兆龙

(辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

摘要: 本文采用水热法合成了 4 种双核稀土配合物 $[Y_2(p\text{-MBA})_6(\text{Phen})_2]$ (**1**)、 $[Y_2(p\text{-ClBA})_6(\text{Phen})_2]$ (**2**)、 $[\text{Pr}_2(\text{BA})_6(\text{Phen})_2]$ (**3**) 和 $[\text{Pr}_2(p\text{-ClBA})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})_2]$ (**4**) [Phen=邻菲咯啉、 $p\text{-MBA}$ =对甲基苯甲酸、BA=苯甲酸、 $p\text{-ClBA}$ =对氯苯甲酸]。测定了 4 种配合物的单晶结构。4 种配合物在结构和配位方式上有很多的相似之处, 它们的晶体都属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。在分子中, 每个稀土离子与 1 个邻菲咯啉分子螯合, 2 个稀土离子均以苯甲酸根或其衍生物为桥。但是, 桥连配体的数目以及配体的配位方式不尽相同。配合物 **4** 中配位水分子与对氯苯甲酸根之间形成了氢键, 氢键将双核配合物 **4** 连接成二维层状网络结构。对 4 种配合物的 UV-Vis-NIR、IR 和荧光性质进行了测定和对比分析。配合物 **1** 和 **2** 的荧光指认为 LLCT 和 LMCT, 而配合物 **3** 和 **4** 的荧光表现出 LLCT 与 LMCT 混合跃迁及 Pr^{3+} 的特征发射。

关键词: 双核稀土配合物; 合成; 晶体结构; 光物理性质

中图分类号: O614.32²; O614.33⁴

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1753-08

Synthesis, Crystal Structure and Photophysical Property of Series of Binuclear Rare Earth Complexes

LI Ye WANG Ru NIU Shu-Yun* JIN Jing WANG Zhao-Long

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029)

Abstract: Four binuclear rare earth complexes $[Y_2(p\text{-MBA})_6(\text{Phen})_2]$ (**1**), $[Y_2(p\text{-ClBA})_6(\text{Phen})_2]$ (**2**), $[\text{Pr}_2(\text{BA})_6(\text{Phen})_2]$ (**3**) and $[\text{Pr}_2(p\text{-ClBA})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})_2]$ (**4**) [Phen=*o*-Phenanthroline, $p\text{-MBA}$ =4-Methylbenzoic acid, BA=Benzoic acid, $p\text{-ClBA}$ =*p*-Chlorobenzoic acid] were synthesized with hydrothermal reaction. The structures of four complexes were determined by X-ray diffraction single crystal structure analyses. Four complexes are similar in the structure and coordination modes. For example, their structures all belong to the triclinic system, space group $P\bar{1}$. Each rare earth ion is chelated by a Phen molecule, two rare earth ions are bridged by benzoic acid ligands or their derivatives in complex molecules. But, it is different in the number of bridged ligands and coordination modes. Besides that, in complex **4**, hydrogen bonds are formed between coordinated water molecules and $p\text{-ClBA}$ ligands, and the 2D layer net structure is formed by the hydrogen bonds. In addition, the UV-Vis-NIR, IR and fluorescence spectra of four complexes were measured and analyzed. Fluorescence spectra of complex **1** and **2** are assigned to LLCT and LMCT. The emissions of complex **3** and **4** have a mixed LMCT and LLCT character and a ffCT character of Pr^{3+} . CCDC: 680944, **1**; 680945, **2**; 680946, **3**; 680947, **4**.

Key words: binuclear rare earth complex; synthesis; crystal structure; photophysical property

收稿日期: 2008-03-24。收修改稿日期: 2008-08-07。

国家自然科学基金资助项目(No.90201018; 20571037)和北京大学稀土国家重点实验室开放课题资助项目。

*通讯联系人。E-mail: syniu@sohu.com

第一作者: 李 野, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 稀土发光材料。

稀土离子因 f 轨道具有丰富的能级和多样的电子排布而被广泛地应用于磁性材料和光学材料中,因此对稀土配位化学的研究一直是一个非常活跃的领域。稀土离子可与芳香羧酸等有机配体的羧基以螯合双齿、桥式双齿、桥式叁齿和单齿等多种配位方式形成链状、层状和3D网络等特殊结构的多核配合物。这些配合物具有发光强度大,谱带窄和选择性好的特点,可广泛用于萃取分离、杀菌、催化及发光材料等领域。因此,近年来对稀土芳香羧酸配合物的合成及发光性能的研究日益受到人们的关注。尤其对钐、铈、铽、镝等在可见区发光的稀土配合物的研究屡见不鲜^[1-7],但是对镨、钕等的配合物报道相对较少,且氨基乙酸类和席夫碱类柔性配体的居多^[8-10]。本文以苯甲酸(BA)、对甲基苯甲酸(p -MBA)、对氯苯甲酸(p -ClBA)、邻菲咯啉(Phen)为配体,合成了2种钕的双核配合物和2种镨的双核配合物,对其光物理性能进行了对比研究。

1 实验部分

1.1 配合物的合成及单晶的培养

1.1.1 配合物 $[Y_2(p\text{-MBA})_6(\text{Phen})_2]$ (1)的合成

称取0.20 g(约0.5 mmol) $Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于10 mL水中,得到无色溶液(I)。取0.07 g(约0.5 mmol)对甲基苯甲酸溶解到10 mL乙醇(95%)中,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH水溶液调节至 $\text{pH}=6$,得溶液(II)。取0.18 g(约1 mmol) Phen溶解到10 mL乙醇中得溶液(III)。向溶液(I)滴加溶液(II),出现白色沉淀,用醋酸调节至 $\text{pH}=4$ 无明显变化。再将溶液(III)滴加到上述混合液中,仍为混浊液。将该混合液转移到溶剂热合成反应釜中,恒温 90°C 。反应150 h后停止加热,冷却至室温,过滤,数日后得到黄色透明晶体。IR(cm^{-1}): 3 428, 3 061, 3 032, 2 917, 1 927, 1 636, 1 608, 1 520, 1 417, 1 289, 1 177, 1 105, 858, 766, 730, 622, 559。

1.1.2 配合物 $[Y_2(p\text{-ClBA})_6(\text{Phen})_2]$ (2)的合成

称取0.20 g(约0.5 mmol) $Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于10 mL水中,得到无色溶液(I)。取0.07 g(约0.5 mmol)对氯苯甲酸溶解到10 mL乙醇(95%)中,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH水溶液调节至 $\text{pH}=6$,得溶液(II)。取0.18 g(约1 mmol) Phen溶解到10 mL乙醇中得溶液(III)。向溶液(I)滴加溶液(II),出现白色沉淀,用醋酸调节至 $\text{pH}=3.5$ 无明显变化。再将溶液(III)滴加到上述混合液中,仍为混浊液。将混合液转移到溶剂热合成反应釜中,恒温 90°C 。反应150 h后停止加热,冷却至室

温,过滤,4 d后得到黄色透明晶体。IR(cm^{-1}): 3 436, 3 079, 2 927, 2 854, 2 359, 2 338, 1 636, 1 589, 1 536, 1 415, 1 227, 1 169, 1 141, 1 093, 1 009, 854, 794, 726, 526。

1.1.3 配合物 $[\text{Pr}_2(\text{BA})_6(\text{Phen})_2]$ (3)的合成

称取0.16 g(约0.4 mmol) $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于5 mL水中,得绿色溶液(I)。称取0.10 g(约0.8 mmol)苯甲酸溶于10 mL乙醇(95%)中,得溶液(II)。称取0.04 g(约0.2 mmol) Phen溶解到10 mL乙醇(95%)中,得无色溶液(III)。在加热搅拌条件下,将溶液(I)加入溶液(II)中,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH水溶液调节至 $\text{pH}=6$,再加入溶液(III),有少量沉淀物产生,滴入2滴 HAc 使沉淀刚好溶解。将混合液转移到溶剂热合成反应釜中,恒温 90°C 。反应3 d后,冷却1 d,由反应釜中得绿色块状晶体。IR (cm^{-1}): 3 427, 3 062, 2 923, 2 852, 1 609, 1 565, 1 530, 1 402, 1 303, 1 172, 1 140, 1 107, 1 065, 1 021, 842, 715, 679, 548, 418。

1.1.4 配合物 $[\text{Pr}_2(p\text{-ClBA})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})_2]$ (4)的合成

称取0.45 g(约1.1 mmol) $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于10 mL水中,得溶液(I)。称取0.05 g(约0.2 mmol) Phen溶于10 mL乙醇(95%),得溶液(II)。称取10 mL(95%)乙醇和5 mL水的混合液溶解0.07 g(约0.5 mmol)对氯苯甲酸,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH水溶液调节至 $\text{pH}=6$,得溶液(III)。将溶液(I)和溶液(III)混合,再加入到溶液(II)中,再将所得溶液转移到溶剂热合成反应釜中,控温 110°C 。反应145 h,冷却晶化4 d后,由反应釜中得到黄色块状晶体。IR (cm^{-1}): 3 463, 2 966, 2 923, 1 617, 1 589, 1 541, 1 406, 1 168, 1 140, 1 093, 1 013, 850, 775, 727, 688, 525。

1.2 配合物 IR, UV-Vis-NIR 吸收及荧光光谱的测定

采用 JASCO FT/IR480 型红外光谱仪,以 KBr 压片在 $4000\sim 220 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测定了配合物的红外光谱。采用 JASCO V570 型紫外-可见-近红外光谱仪,在 $200\sim 2500 \text{ nm}$ 范围内测定了配合物的漫反射光谱。室温下晶体粉末样品的荧光光谱采用 JASCO FP6500 型光谱仪测定。

1.3 配合物晶体结构测定

在 293 K 下,选取各配合物尺寸合适的单晶体,在 Bruker SMART APEX II 单晶衍射仪上以 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071073 \text{ nm}$)为光源,采用 ω 扫描方式,在相应范围(见表1)内收集衍射数据。全部数据

经 L_p 因子和经验吸收效应校正。晶体结构由直接法解出。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子基于 F^2 进行全矩阵最小二乘修正。全部计算采用 SHELXTL 程序完成。4 种配合物

的晶体均属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。配合物主要晶体学数据列于表 1 中。

CCDC:680944,1;680945,2;

680946,3;680947,4。

表 1 4 种配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data of four complexes

Complex	1	2	3	4
Empirical formula	$Y_2C_{72}H_{58}O_{12}N_4$	$Y_2C_{66}H_{40}O_{12}N_4Cl_6$	$Pr_2C_{66}H_{46}O_{12}N_4$	$Pr_2C_{66}H_{44}O_{14}N_4Cl_6$
Formula weight	1 349.04	1 471.54	1 368.89	1 611.57
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Temperature / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
λ / nm	0.071 073	0.071 073	0.071 073	0.071 073
a / nm	1.067 67(6)	1.006 45(7)	1.086 54(11)	0.844 5(3)
b / nm	1.230 67(7)	1.182 01(9)	1.197 02(13)	1.289 3(4)
c / nm	1.394 05(8)	1.424 93(13)	1.245 6(2)	1.54 02(7)
α / ($^\circ$)	70.254 0(10)	111.280(2)	104.948(2)	98.924(15)
β / ($^\circ$)	82.396 0(10)	96.359(3)	93.464(2)	100.740(18)
γ / ($^\circ$)	68.716 0(10)	101.517(4)	113.316(10)	100.652(14)
V / nm ³	1.60632(16)	1.5163(2)	1.4131(3)	1.5876(11)
D_c / (g·cm ⁻³)	1.395	1.612	1.609	1.686
Z	1	1	1	1
θ range for data collection / ($^\circ$)	1.87~25.37	1.57~27.47	1.95~29.23	3.12~27.48
μ / mm ⁻¹	1.863	2.237	1.773	1.838
$F(000)$	692	740	684	800
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 12$ $-16 \leq l \leq 9$	$0 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-18 \leq l \leq 18$	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 8$	$-9 \leq h \leq 10$ $-16 \leq k \leq 16$ $-19 \leq l \leq 19$
Reflection collected	8 719	14 150	7 710	15 712
Independent reflections (R_{int})	5 798 (0.024 1)	6 789 (0.040 1)	5 425 (0.017 9)	7 203 (0.027 0)
Reflection observed [$I > 2\sigma(I)$]	4 514	4 472	4 741	6 547
Completeness to θ / ($^\circ$)	98.3% (25.37)	97.9% (27.47)	97.6% (26.00)	99.3% (27.48)
Data / restraints / parameters	5 798 / 0 / 406	6 789 / 0 / 406	5 425 / 0 / 467	7 203 / 0 / 487
GOOF	0.923	0.972	1.016	1.127
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.044$ 2, $wR_2=0.103$ 0	$R_1=0.048$ 3, $wR_2=0.109$ 3	$R_1=0.030$ 2, $wR_2=0.063$ 3	$R_1=0.026$ 8, $wR_2=0.068$ 4
R indices (all data)	$R_1=0.064$ 3, $wR_2=0.114$ 0	$R_1=0.091$ 8, $wR_2=0.128$ 2	$R_1=0.037$ 5, $wR_2=0.066$ 1	$R_1=0.031$ 6, $wR_2=0.075$ 9
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / (e·nm ⁻³)	440, -264	583, -609	456, -291	604, -711

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

4 种配合物的主要键长和键角列于表 2。

2.1.1 配合物 1 的晶体结构描述

结构分析表明, 配合物 1 是一个双核 Y^{3+} 配合物(图 1)。每个分子中包含 2 个 Y^{3+} 离子、6 个对甲基苯甲酸根和 2 个 Phen 分子。每个 Y^{3+} 离子与 6 个 O

原子和 2 个 N 原子配位。其中 6 个 O 原子分别来自于 4 个对甲基苯甲酸根, 2 个 N 原子来自同 1 个 Phen 分子。2 个 Y^{3+} 离子由 2 个桥式双齿对甲基苯甲酸根桥联。另外的 4 个对甲基苯甲酸根作为端配, 分别螯合到 2 个 Y^{3+} 离子上, 形成配位数为 8 的不规则多面体。Y-N 距离为 0.249 8(3)和 0.254 0(3) nm, Y-O 距离在 0.224 3(2)~0.241 7(3) nm 之间, 2 个 Y^{3+} 离子间的距离为 0.540 9 nm。

表 2 4 种配合物的部分键长和键角
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for four complexes

Complex 1							
Y1-O6A	0.224 3(2)	Y1-O5	0.226 4(2)	Y1-O4	0.237 3(2)	Y1-O2	0.238 3(3)
Y1-O3	0.239 3(2)	Y1-O1	0.241 7(3)	Y1-N1	0.249 8(3)	Y1-N2	0.254 0(3)
O6A-Y1-O5	89.37(9)	O6A-Y1-O4	138.26(8)	O5-Y1-O4	79.88(8)	O6A-Y1-O2	100.94(9)
O5-Y1-O2	157.38(9)	O4-Y1-O2	79.06(9)	O6A-Y1-O3	83.87(8)	O5-Y1-O3	82.51(9)
O3-Y1-O4	54.91(8)	O2-Y1-O3	78.69(9)	O6A-Y1-O1	81.00(9)	O5-Y1-O1	148.57(8)
O4-Y1-O1	126.17(8)	O2-Y1-O1	53.86(8)	O3-Y1-O1	125.53(9)	O6A-Y1-N1	145.08(9)
O5-Y1-N1	98.23(9)	O4-Y1-N1	76.64(8)	O2-Y1-N1	84.85(9)	O3-Y1-N1	130.81(9)
O1-Y1-N1	74.84(9)	O6A-Y1-N2	83.30(8)	O5-Y1-N2	77.42(9)	O4-Y1-N2	131.86(8)
O2-Y1-N2	123.46(9)	O3-Y1-N2	156.22(9)	O1-Y1-N2	71.81(9)	N1-Y1-N2	65.50(8)
Complex 2							
Y1-O2B	0.226 5(3)	Y1-O4	0.230 1(3)	Y1-O3B	0.230 2(3)	Y1-O1	0.230 3(3)
Y1-O6	0.233 7(3)	Y1-O5	0.246 8(3)	Y1-N2	0.254 1(3)	Y1-N1	0.261 6(3)
O2B-Y1-O4	75.86(12)	O4-Y1-O6	81.02(10)	O6-Y1-O5	54.20(11)	O2B-Y1-N1	139.88(11)
O2B-Y1-O3B	79.20(11)	O3B-Y1-O6	146.33(11)	O2B-Y1-N2	85.16(12)	O4-Y1-N1	143.95(12)
O4-Y1-O3B	124.91(10)	O1-Y1-O6	89.42(11)	O4-Y1-N2	143.36(12)	O3B-Y1-N1	71.67(10)
O2B-Y1-O1	123.95(11)	O2B-Y1-O5	79.47(11)	O3B-Y1-N2	80.41(10)	O1-Y1-N1	76.55(10)
O4-Y1-O1	76.64(11)	O4-Y1-O5	75.35(10)	O1-Y1-N2	138.94(11)	O6-Y1-N1	75.06(10)
O3B-Y1-O1	78.15(12)	O3B-Y1-O5	145.05(11)	O6-Y1-N2	89.45(10)	O5-Y1-N1	109.91(10)
O2B-Y1-O6	132.16(11)	O1-Y1-O5	136.78(11)	O5-Y1-N2	70.48(10)	N2-Y1-N1	63.57(11)
Complex 3							
Pr-O6C	0.240 2(2)	Pr-O3	0.242 7(2)	Pr-O4C	0.243 8(2)	Pr-O1	0.247 7(2)
Pr-O5	0.249 6(2)	Pr-O2	0.256 5(2)	Pr-O6	0.284 2(3)	Pr-N2	0.265 9(3)
Pr-N1	0.271 1(3)						
O6C-Pr-O3	73.10(8)	O1-Pr-O5	138.96(8)	O1-Pr-N2	84.83(9)	N2-Pr-N1	60.96(8)
O6C-Pr-O4C	79.05(8)	O6C-Pr-O2	79.12(8)	O5-Pr-N2	72.86(9)	O6C-Pr-O6	78.44(8)
O3-Pr-O4C	134.69(8)	O3-Pr-O2	129.26(8)	O2-Pr-N2	72.49(9)	O3-Pr-O6	73.29(8)
O6C-Pr-O1	90.55(8)	O4C-Pr-O2	77.42(8)	O6C-Pr-N1	148.13(8)	O4C-Pr-O6	66.52(7)
O3-Pr-O1	86.64(8)	O1-Pr-O2	51.70(7)	O3-Pr-N1	77.86(8)	O1-Pr-O6	159.14(8)
O4C-Pr-O1	129.11(8)	O5-Pr-O2	141.73(8)	O4C-Pr-N1	132.08(8)	O5-Pr-O6	48.02(7)
O6C-Pr-O5	126.44(9)	O6C-Pr-N2	147.08(8)	O1-Pr-N1	74.74(8)	O2-Pr-O6	140.36(7)
O3-Pr-O5	88.14(9)	O3-Pr-N2	138.75(8)	O5-Pr-N1	64.37(8)	N2-Pr-O6	113.95(8)
O4C-Pr-O5	80.41(9)	O4C-Pr-N2	78.82(9)	O2-Pr-N1	110.69(8)	N1-Pr-O6	105.62(7)
Complex 4							
Pr1-O3	0.242 4(2)	Pr1-O1	0.242 8(2)	Pr1-O5	0.243 5(2)	Pr1-O7	0.245 0(2)
Pr1-O4	0.247 1(2)	Pr1-O6	0.249 7(2)	Pr1-N1	0.266 8(3)	Pr1-N2	0.268 9(2)
O3-Pr1-O1	91.39(8)	O1-Pr1-O4	140.64(8)	O4-Pr1-O6	69.80(8)	O3-Pr1-N2	79.51(8)
O3-Pr1-O5	76.65(8)	O5-Pr1-O4	74.23(8)	O3-Pr1-N1	138.18(7)	O1-Pr1-N2	68.05(8)
O1-Pr1-O5	136.63(7)	O7-Pr1-O4	92.92(8)	O1-Pr1-N1	88.12(9)	O5-Pr1-N2	68.82(8)
O3-Pr1-O7	72.04(7)	O3-Pr1-O6	143.37(7)	O5-Pr1-N1	75.37(8)	O7-Pr1-N2	137.73(8)
O1-Pr1-O7	81.85(8)	O1-Pr1-O6	71.32(8)	O7-Pr1-N1	148.63(7)	O4-Pr1-N2	129.17(8)
O5-Pr1-O7	130.53(7)	O5-Pr1-O6	137.62(8)	O4-Pr1-N1	76.29(9)	O6-Pr1-N2	119.99(8)
O3-Pr1-O4	124.17(8)	O7-Pr1-O6	73.64(7)	O6-Pr1-N1	74.99(8)	N1-Pr1-N2	61.65(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+1, -y+2, -z+1$; B: $-x, -y+2, -z+2$; C: $-x+1, -y+1, -z+1$.

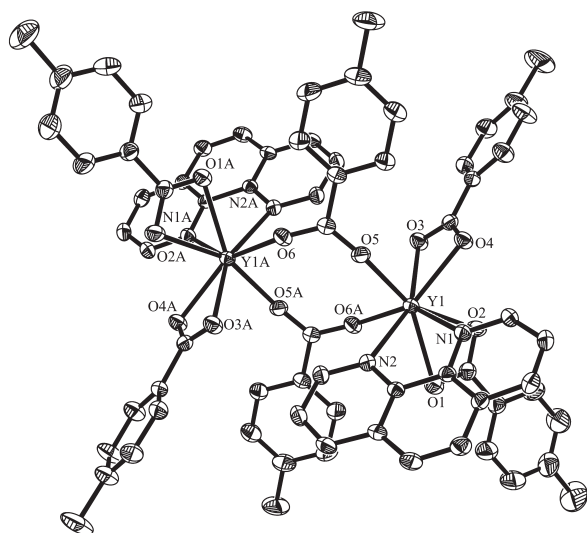
Symmetry code: A: $-x+1, -y+2, -z+1$

图 1 配合物 1 的分子结构(椭球概率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of complex 1 (Thermal ellipsoids is of 30% probability)

2.1.2 配合物 2 的晶体结构描述

结构分析表明, 配合物 2 也是一个双核 Y^{3+} 配合物(图 2)。每个分子中包含 2 个 Y^{3+} 离子、6 个对氯苯甲酸根和 2 个 Phen 分子。每个 Y^{3+} 离子与 6 个 O 原子和 2 个 N 原子配位。其中 6 个 O 原子分别来自于 5 个对氯苯甲酸根, 而 2 个 N 原子来自于同 1 个 Phen 分子。2 个 Y^{3+} 离子通过 4 个桥式双齿对氯苯

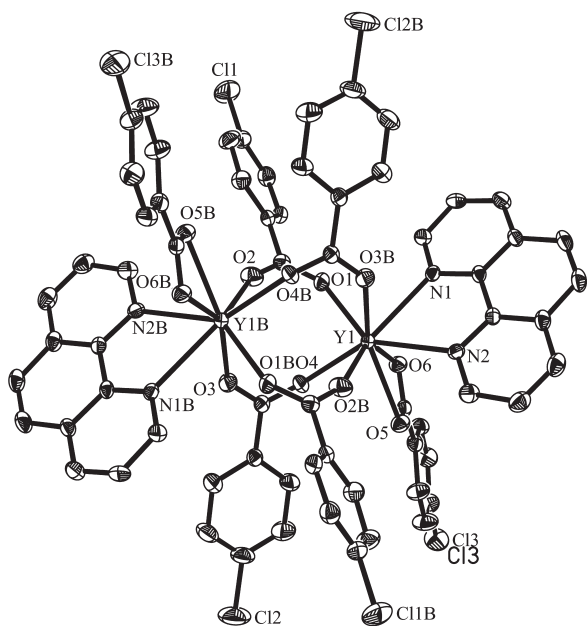
Symmetry code: B: $-x, -y+2, -z+2$

图 2 配合物 2 的分子结构(椭球概率为 30%)

Fig.2 Molecular structure of complex 2 (Thermal ellipsoids is of 30% probability)

甲酸根桥联。另外的 2 个对氯苯甲酸根作为端配, 分别螯合到 2 个 Y^{3+} 离子上, 形成配位数为 8 的不规则多面体。 $Y-N$ 距离为 0.254 1(3) 和 0.261 6(3) nm, $Y-O$ 距离在 0.226 5(3)~0.246 8(3) nm 之间, 2 个 Y^{3+} 离子间的距离为 0.432 3 nm。配合物 2 在晶胞中堆积见图 3。

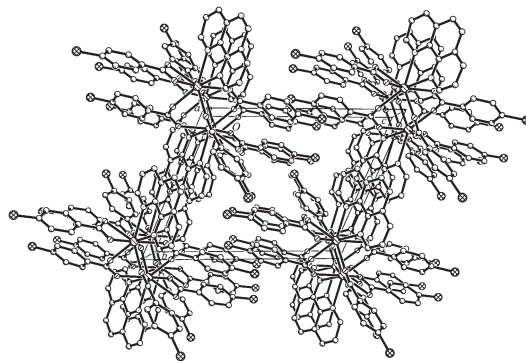


图 3 配合物 2 分子在晶胞中的堆积

Fig.3 Packing of complex 2 in a cell (Hydrogen atoms were omitted for clarity)

2.1.3 配合物 3 的晶体结构描述

结构分析表明, 配合物 3 是一个双核 Pr^{3+} 配合物(图 4)。每个分子中包含 2 个 Pr^{3+} 离子、6 个苯甲酸根和 2 个 Phen 分子。每个 Pr^{3+} 离子与 7 个 O 原子和 2 个 N 原子配位。其中 7 个 O 原子分别来自于 5 个苯甲酸根, 而 2 个 N 原子来自于同 1 个 Phen 分子。2 个 Pr^{3+} 离子通过 2 个桥式双齿苯甲酸根和 2 个桥式叁齿苯甲酸根桥联。另外的 2 个苯甲酸根作为端配, 分别螯合到 2 个 Pr^{3+} 离子上, 形成配位数为 9 的不规则多面体 (图 4)。 $Pr-N$ 距离是 0.266 0(3) 和

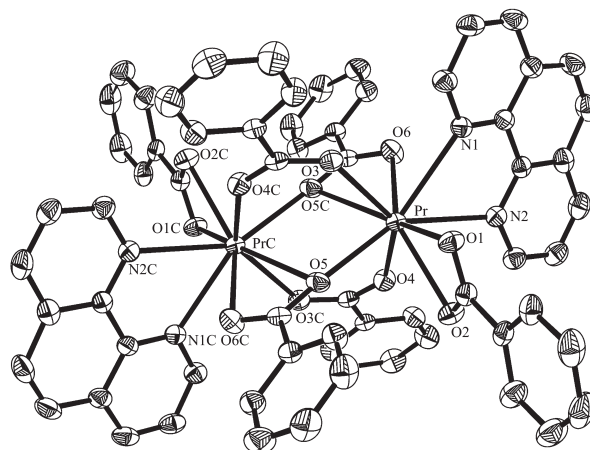
Symmetry code: C: $-x+1, -y+1, -z+1$

图 4 配合物 3 的分子结构(椭球概率为 30%)

Fig.4 Molecular structure of complex 3 (Thermal ellipsoids is of 30% probability)

0.271 1(3) nm, Pr-O 距离在 0.240 2(3)~0.284 2(3) nm 之间, 2 个 Pr^{3+} 离子间距离为 0.407 2 nm。

2.1.4 配合物 4 的晶体结构描述

结构分析表明, 配合物 4 为双核 Pr^{3+} 配合物(图 5)。每个分子中包含 2 个 Pr^{3+} 离子、2 个 H_2O 分子、6 个对氯苯甲酸根和 2 个 Phen 分子。2 个 Pr^{3+} 离子由 4 个桥式双齿对氯苯甲酸根桥联。另外每个 Pr^{3+} 离子还与 1 个 Phen 分子的 2 个 N 原子配位, 以及 1 个 H_2O 分子的 O 原子配位, 同时另有一个对氯苯甲

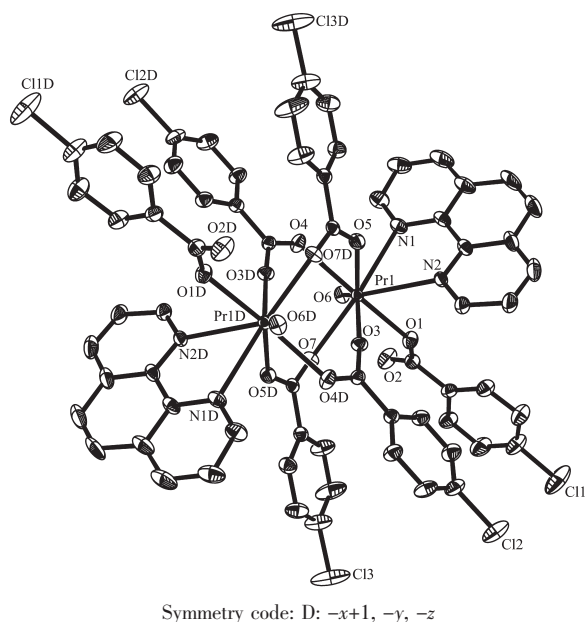


图 5 配合物 4 的分子结构(椭球概率为 30%)

Fig.5 Molecular structure of complex 4 (Thermal ellipsoid is 30% probability)

表 3 4 种配合物的配位情况

Table 3 Coordination modes of four complexes

Coordination mode	1	2	3	4
Unidentate	—	—	—	2
Chelating-type bidentate	4	2	2	—
Bridging bidentate	2	4	2	4
Bridging tridentate	—	—	2	—
Coordination number of central atom	8	8	9	8
Separation between central atoms / nm	0.540 9	0.432 3	0.407 2	0.425 3

2.2 光物理性质研究

2.2.1 UV-Vis-NIR 吸收光谱分析

表 4 给出了 4 种配合物及其相关配体的 UV-Vis-NIR 电子吸收光谱和荧光发射的谱带及指认。从配合物 1、2 的 UV-Vis-NIR 光谱数据(表 4), 可明显看到配合物 1 在 264、338 nm 处有 2 个吸收峰, 而配合物 2 在 270、336 nm 处有 2 个吸收峰; 都可

归属为配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。从配合物 3、4 的 UV-Vis-NIR 光谱数据(表 4)可以看出配合物 3、4 分别在 260、326 nm 和 258、332 nm 处吸收峰属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。4 种配合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰同其相应的配体基本一致。此外, 配合物 3 还表现出 Pr^{3+} 的特征吸收。配合物 3 的特征吸收峰 1954、1576、1458 nm 应归属为 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_j (j=2, 3, 4)$; 1014 nm 应归属为

酸根的羧基以单齿形式与 Pr^{3+} 配位, 形成配位数为 8 的不规则多面体(图 5)。Pr-N 距离是 0.266 8(3)和 0.268 9(2) nm, Pr-O 距离在 0.242 4(2)~0.249 7(2) nm 之间, 2 个 Pr^{3+} 离子间距离为 0.425 3 nm。

在晶体中, 两种类型分子间氢键(来自配位 H_2O 分子的 O 原子与来自没参与配位的羧基中的 O 原子之间的氢键 $\text{O6-H6} \cdots \text{O7}^i$ ($i=-x+2, -y, -z$), 0.283 0 nm, 135.8° 和来自不同分子的对氯苯甲酸根之间的氢键 $\text{C4AD-H4A} \cdots \text{Cl1H}$ 0.366 0 nm, 139.2°) 将 4 连接成 2D 层状结构(图 6)。

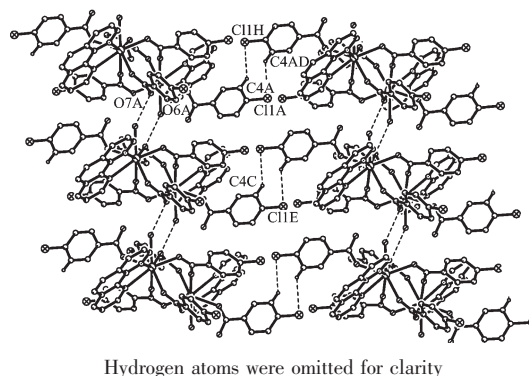


图 6 配合物 4 中由氢键构筑的 2D 层状结构

Fig.6 2D layer formed by hydrogen bonds of complex 4

对比以上 4 种双核稀土配合物的结构, 可以看出, 它们有一定的相似之处: 分子中的 2 个稀土离子均以苯甲酸根或其衍生物为桥。但是, 桥连配体的数目以及配体的配位方式各有千秋(表 3)。而且, 配合物 4 中, 分子间还存在一些氢键。

表 4 4 种配合物和相应配体光谱数据及指认

Table 4 Data of spectra and assignment for 4 complexes and the ligands

Complex	UV-Vis-NIR absorption /nm (assignment)	Fluorescent emission /nm (assignment)
1	264, 338 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	375, 393, 413 (LLCT)
2	270, 336 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	367, 385, 407 (LLCT)
3	260, 326 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	420, 434 (LLCT)
4	1 954, 1 576, 1 458 ($^3H_4 \rightarrow ^3F_J (J=2, 3, 4)$)	462 ($^3P_1 \rightarrow ^3H_4$)
	1 014 ($^3H_4 \rightarrow ^1G_4$)	484 ($^3P_0 \rightarrow ^3H_4$)
	594 ($^3H_4 \rightarrow ^1D_2$)	535 ($^3P_0 \rightarrow ^3H_5$)
	470, 448 ($^3H_4 \rightarrow ^3P_J (J=1, 2)$)	612 ($^3P_0 \rightarrow ^3H_6$)
	258, 332 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	416, 433 (LLCT)
	1 942, 1 556, 1 444 ($^3H_4 \rightarrow ^3F_J (J=2, 3, 4)$)	458 ($^3P_1 \rightarrow ^3H_4$)
4	1010 ($^3H_4 \rightarrow ^1G_4$)	484 ($^3P_0 \rightarrow ^3H_4$)
	592 ($^3H_4 \rightarrow ^1D_2$)	532 ($^3P_0 \rightarrow ^3H_5$)
	468, 448 ($^3H_4 \rightarrow ^3P_J (J=1, 2)$)	612 ($^3P_0 \rightarrow ^3H_6$)
Phen	254, 338 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	363, 381 (LLCT)
Benzoic acid	288 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	311 (LLCT)
4-Methylbenzoic acid	294 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	365 (LLCT)
p-Chlorobenzoic acid	284 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	348 (LLCT)

$^3H_4 \rightarrow ^1G_4$; 594 nm 归属为 $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$; 470、448 nm 归属为 $^3H_4 \rightarrow ^3P_J (J=1, 2)$ 。配合物 4 的特征吸收峰 1 942、1 556、1 444 nm 可归属为 $^3H_4 \rightarrow ^3F_J (J=2, 3, 4)$; 1 010 nm 归属为 $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$; 592 nm 归属为 $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$; 468、448 nm 归属为 $^3H_4 \rightarrow ^3P_J (J=1, 2)$ 。这些 $f \rightarrow f^*$ 吸收也与理论值基本一致。

2.2.2 荧光光谱分析

$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 在室温下无荧光信号。而当 Y^{3+} 离子与配体形成配合物后, 用激发波长 $\lambda=342$ nm 激发时, 配合物 1 在 375、393、413 nm 表现出荧光发射(图 7); 对于配合物 2 用激发波长 $\lambda=336$ nm 激发时, 在 367、385、407 nm 处有荧光发射(图 8)。这些荧光发射仍然是配体自身的发射, 即 LLCT。但是, 与配体自身发射带相比有明显的红移, 较配体 Phen

的发射峰 363、381 nm 发生了一定的红移, 较配体对甲苯甲酸(365 nm)和对氯苯甲酸(348 nm)发生了较大的红移。并可以看出, 配合物 1 的荧光发射较 2 相应的发射红移程度大, 这可能与羧基的配位方式不同及苯环取代基各异有关。

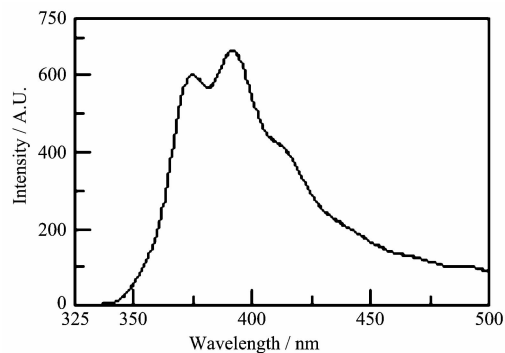


图 7 配合物 1 的荧光光谱

Fig.7 Fluorescence spectra of complex 1

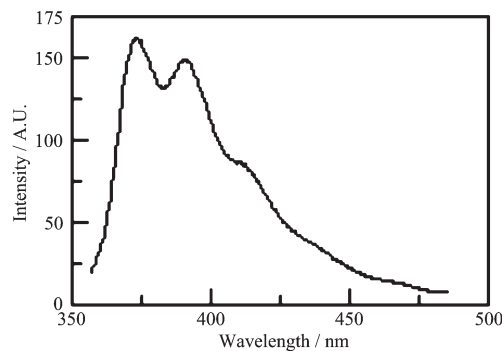


图 8 配合物 2 的荧光光谱

Fig.8 Fluorescence spectra of complex 2

在激发波长 $\lambda=383$ nm 时, 配合物 3 的荧光光谱(图 9), 能量较高的发射带 420、434 nm 应归属为 LLCT、LMCT 发射。在 462、484、535、612 nm 表现出 Pr^{3+} 的 fCT 特征发射, 分别可以归属为 $^3P_1 \rightarrow ^3H_4$ 、 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 、 $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ 、 $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ 。在激发波长 $\lambda=380$ nm 时, 配合物 4 的荧光光谱(图 10), 能量较高的发射 416、433 nm 应归属于 LLCT、LMCT 发射。其他 4 个发射 458、484、532、612 nm 应源于 Pr^{3+} 的 fCT 特征发射, 分别指认为 $^3P_1 \rightarrow ^3H_4$ 、 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 、 $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ 、 $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ 。

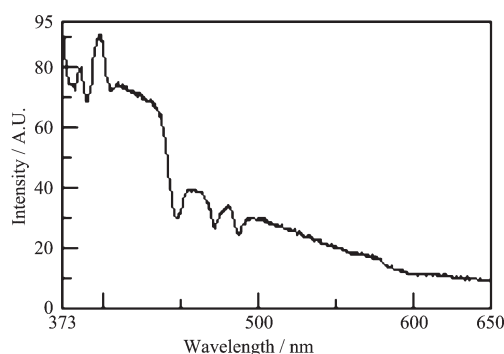


图 9 配合物 3 的荧光光谱

Fig.9 Fluorescence spectra of complex 3

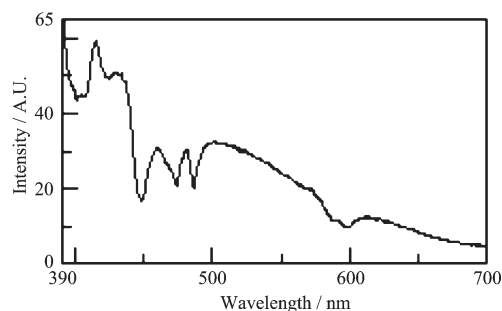


图 10 配合物 4 的荧光光谱

Fig.10 Fluorescence spectra of complex 4

通过配合物 3、4 的荧光光谱可以看出, 在 Pr^{3+} 的配合物中 LLCT、LMCT 发射的强度远大于金属离子 Pr^{3+} 的 fCT 特征发射。显然可以说明配体的能量没有很好的传递给 Pr^{3+} 离子。即, 配体没有对于 Pr^{3+} 离子的 fCT 起到很好的敏化作用。这可能是由于 Pr^{3+} 的跃迁能级与其有机配体的 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$

跃迁能级不太匹配的缘故。另外, 它们的 fCT 发射峰较宽, 体现出配位后, Pr^{3+} 离子的 f 能级受到一些影响。

参考文献:

- [1] Yu J B, Zhang H J, Fu L S, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, *6*:852~854
- [2] Tang Y, Zhang J, Liu W S, et al. *Polyhedron*, **2005**, *24*:1160~1166
- [3] Serpaggi F, FeHrey G, Antic-Fidancev E. *J. Solid State Chem.*, **1999**, *148*:347~352
- [4] Li X, Jin L P, Zheng X J, et al. *J. Mol. Struct.*, **2002**, *607*:59~67
- [5] Manna S C, Zangrando E, Bencini A, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*(22):9114~9122
- [6] YANG Rui(杨锐), HE Shui-Yang(何水样), WU Wang-Ting(武望婷), et al. *Chinese Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**, *26*(3):401~406
- [7] WU Xiao-Shuo(吴小说), WANG Chun-Yan(王春燕), LI Xia(李夏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(1):21~26
- [8] WANG Jun(王君), ZHANG Xiang-Dong(张向东), WANG Rui(王睿), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**, *17*(1):119~123
- [9] MA Lu-Fang(马录芳), LIANG Fu-Pei(梁福沛), WANG Li-Ya(王利亚), et al. *Chinese Rare Earth(Xitu)*, **2004**, *25*(4):12~16
- [10] Natalia P K, Irina P M, Andrey S A, et al. *J. Alloys and Compounds*, **2004**, *374*:315~319