

系列 Ln(III)配位聚合物的合成、结构及光物理性能(Ln(III)=Yb、Ho、Er)

朱文婷 牛淑云* 金 晶 迟玉贤 李艳莹 杨艳红

(辽宁师范大学化学化工学院,大连 116029)

摘要: 采用水热方法合成了 3 个 Ln(III)配位聚合物: $[\text{Ln}(\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO})_2\text{DMF}(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Ln=Yb **1**, Ho **2**, Er **3**); 通过 X-单晶衍射、红外光谱(IR)、紫外吸收光谱(UV-Vis-NIR)、发射光谱(紫外可见荧光光谱和近红外发射光谱)等方法对化合物进行了表征。结果表明,化合物 **1**、**2** 和 **3** 为同晶化合物,均属于单斜晶系,14 号空间群。结构数据分析表明化合物为 1D 链状 Ln(III)配位聚合物。在晶体中,分子内和分子间存在大量氢键,这些氢键使 1D 链进一步被连成 3D 无限网络结构。经过对化合物吸收光谱和发射光谱的对比分析,较好的指认了各谱带,并且对发射谱带的位移和劈裂给出了合理的解释。

关键词: Ln(III)配位聚合物; 晶体结构; 氢键; 发射光谱; 电子吸收光谱

中图分类号: O614.24² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)08-1426-08

Syntheses, Structures and Photophysical Properties of Series of Ln Coordination Polymers (Ln=Yb, Ho, Er)

ZHU Wen-Ting NIU Shu-Yun* JIN Jing CHI YU-Xian LI Yan-Ying YANG Yan-Hong

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

Abstract: Three coordination polymers $[\text{Ln}(\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO})_2\text{DMF}(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Ln=Yb **1**, Ho **2**, Er **3**) were synthesized by the hydrothermal method and characterized by single-crystal X-ray diffraction, IR spectra, UV-Vis-NIR absorption spectra and the emission spectra (UV-Vis fluorescence and NIR emission spectra). Complexes **1**~**3** are isomorphous and crystallized in the monoclinic crystal system and No.14 space group. The structural analysis shows that the three complexes are 1D chain polymers. In their crystals, there are many hydrogen bonds, through which 1D chain polymers are further extended to 3D network structures. In comparison with UV-Vis-NIR absorption spectra and the NIR emission spectra of complexes, we make reasonable explanation and assignment to the shift and splitting of emission bands in the NIR region. CCDC: 722575, **1**; 722573, **2**; 722574, **3**.

Key words: Ln(III) coordination complex; crystal structure; hydrogen bond; emission spectra; electronic absorption spectra

0 引 言

镧系配位聚合物由于在生物、医学和材料学上的潜能越来越受到人们的广泛关注,并且相关报道也越来越多,尤其是对它们在磁性和发光性能上的相关研究^[1-3]。目前研究人员把越来越多的兴趣放在了对 Er、Yb、Ho、Nd 等多齿配位聚合物发光性能的

研究上。因为某些含 Yb(III)、Ho(III)、Er(III)等的稀土配合物往往能够在近红外区发光,而且发光寿命较长,Stoke 位移也较大。因此它们不但在通讯技术方面有特殊的应用潜能,而且对于生物体的探测(包括检测和诊断人体疾病、免疫系统监测等)也具有本质上的适应性和明显优势^[4-8]。然而,由于镧系离子自身对光的吸收率较低,所以直接激发镧系离子在

收稿日期:2009-02-09。收修改稿日期:2009-07-11。

国家自然科学基金资助项目(No.20571037,90201018),辽宁省创新团队项目(No.2007T092)。

*通讯联系人。E-mail: syniu@sohu.com, Tel: 0411-82159044

第一作者:朱文婷,女,27岁,硕士研究生;研究方向:功能配位化学。

NIR 区的发射比较困难。近期人们正在利用所谓的“天线效应”即将在紫外-可见区有强吸收的有机配体发色团直接与镧系离子配位,这样可以有效的从配体激发态向镧系离子的发射能级传递能量,实现镧系离子的特征发射^[9-12]。例如:(1) 化合物[Ln(DBM)₃phen](Ln=Nd,Yb), 是引入了 DBM=二苯甲酰甲烷和 phen=1,10 邻菲咯啉,使聚合物发光加强^[13]。(2) 化合物(Him)_n[Ln(ip)₂(H₂O)]_n(Ln=Pr,Nd)中也是通过引入了配体间苯二甲酸和咪唑使聚合物发光加强^[14]。虽然现阶段对于镧系离子在 NIR 区的发射研究相对比较,但是对于镧系离子近红外发射光谱中的峰位出现的劈裂和位移的现象及其解释方面的工作报道就比较少。本文以 Ln(III)为中心离子,以对氨基苯甲酸为配体,DMF 为“协同配体”合成了 3 个结构新颖的 1D Ln(III)配聚物 [Ln(NH₂-C₆H₄-COO)₂DMF(HCOO)(H₂O)]_n(Ln=Yb **1**、Ho **2**、Er **3**)。文中给出了它们的单晶结构解析,并进行了光物理性能的研究。特别是对比研究了电子吸收光谱和近红外发射光谱,着重分析了峰位的位移和劈裂。并且对每个谱图都进行了合理的解析和指认。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

对氨基苯甲酸,*N,N*-二甲基酰胺(DMF),均为分析纯,硝酸钇,硝酸钬,硝酸铒均为自制。红外光谱在 JASCO FTIR/480 光谱仪上测量,紫外光谱在 JASCO UV-Vis-NIR UV-570 光谱仪上完成。荧光光谱采用 JASCO 公司 FP-6500 型荧光/磷光光度计测定。元素分析在 PE-240C Analyzer 和 TLASMA-II ICP 仪器上完成。近红外发射光谱使用 FLS-920 型稳态瞬态荧光光谱仪测定。

1.2 配合物的合成

1.2.1 [Yb(NH₂-C₆H₄-COO)₂DMF(HCOO)(H₂O)]_n (**1**)的合成

称取 0.10 g(约 0.7 mmol)对氨基苯甲酸溶于 3 mL 乙醇(95%)和 3 mL 水中,用 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH=7,得溶液(I);称取 0.15 g(约 0.3 mmol) Yb(NO₃)₃·6H₂O 溶于 5 mL H₂O 中,得无色溶液(II)。在加热搅拌条件下,将溶液(II)加入到溶液(I)中,溶液澄清。再向混合溶液中滴加 3 mL DMF,溶液最终 pH=6 左右。然后将混合液转移到溶剂热合成反应釜中。恒温 90 °C 反应 6 d 后,自然冷却至室温,15 d 左右长出黄褐块状晶体。该晶体在室温下可以稳定存在,不溶于水、乙醇和 DMF。元素分析实测值(%): C 36.94; H 3.791, N 7.176, Yb 28.87; 元素分析计算值(%): C 37.18, H 3.814, N 7.227, Yb 29.76。红外数据(KBr pellet, cm⁻¹): 3 428($\nu_{\text{asN-H}}$), 3 351($\nu_{\text{sN-H}}$), 3 240($\nu_{\text{O-H}}$ 缔合), 3 038($\nu_{\text{Ar-H}}$), 2 964, 2 871($\nu_{\text{C-H}}$), 1 651($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1 493($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$), 1 580, 1 498, 1 431($\nu_{\text{C}\cdots\text{C}}$ 苯骨架), 1 592($\delta_{\text{N-H}}$), 1 403, 1 388($\delta_{\text{O-H}}$), 1 329($\delta_{\text{C-H}}$), 1 183($\nu_{\text{C-O}}$), 795($\delta_{\text{Ar-H}}$), 505($\nu_{\text{Yb-N}}$), 397($\nu_{\text{Yb-O}}$)。化合物 **2**, **3** 的合成方法与化合物 **1** 基本相同, 只是对 Ln(NO₃)₃·6H₂O 作了相应的替换, **2**, **3** 化合物的 IR 光谱也与 **1** 相似。

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 CCD 单晶衍射仪上以 Mo K α 射线($\lambda=0.071\,073\text{nm}$)为光源, 采用 φ -扫描方式收集衍射数据。全部数据经 Lp 因子和经验吸收效应校正。晶体结构由直接法解出, 并经最小二乘法精修, 采用 SHELXTL 程序完成。氢原子采用理论模型和从差 Fourier 图两种方法找到, 并进行各向同性修正。结果表明, 化合物 **1**, **2** 和 **3** 为同晶化合物, 均属于单斜晶系, 14 号空间群。配合物主要晶体学数据列于表 1 中。

CCDC: 722575, **1**; 722573, **2**; 722574, **3**。

表 1 化合物的主要晶体学数据
Table 1 Crystallographic data for complexes 1~3

	1	2	3
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₂ N ₃ O ₈ Yb	C ₁₈ H ₂₂ N ₃ O ₈ Ho	C ₁₈ H ₂₂ N ₃ O ₈ Er
Formula weight	581.43	573.32	575.65
Temperature / K	293(2)	293(2)	293(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>

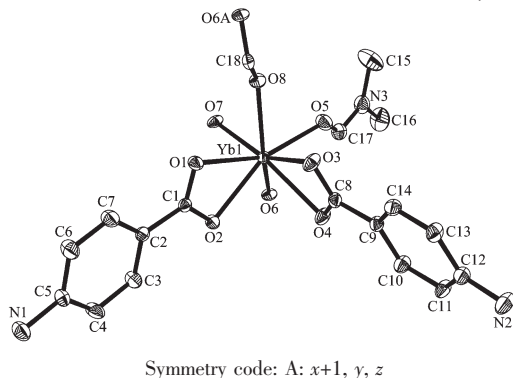
续表 1

a / nm	0.650 93(6)	0.656 03(7)	0.654 0(3)
b / nm	2.898 4(3)	2.905 3(3)	2.899 9(12)
c / nm	1.070 74(10)	1.069 38(11)	1.230 9(5)
$\beta / (^{\circ})$	92.513 0(10)	92.369 0(10)	119.858(18)
V / nm^3	2.018 2(3)	2.036 5(4)	2.024 6(15)
Z	4	4	4
θ range for data collection / $(^{\circ})$	2.03~26.00	2.03~26.00	2.37~26.00
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.914	1.87	1.889
$F(000)$	1 140	1 128	1 132
Data / restraints / parameters	3 939 / 0 / 275	3 981 / 2 / 283	3 950 / 2 / 283
Goodness-of-fit on F^2	1.068	0.994	1.026
Reflections collected / unique (R_{int})	10 793 / 3 939 (0.030 5)	10 908 / 3 981 (0.024 2)	10 720 / 3 950 (0.057 4)
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.030$ 8, $wR_2=0.062$ 7	$R_1=0.021$ 7, $wR_2=0.048$ 4	$R_1=0.076$ 4, $wR_2=0.188$ 1
R indices (all data)	$R_1=0.041$ 6, $wR_2=0.066$ 1	$R_1=0.026$ 1, $wR_2=0.050$ 0	$R_1=0.095$ 3, $wR_2=0.200$ 3
Largest diff. peak and hole / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	1643 and -563	358 and -712	9 351 and -2 448

2 结果与讨论

2.1 化合物的晶体结构描述

结构分析表明, 配合物 **1** 是一个具有 1D 无限结构的配位聚合物, 其构筑单元为 $[\text{Yb}(\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO})_2(\text{DMF})(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})]$ (图 1)。每个单元由 1 个 Yb^{3+} 离子、2 个对氨基苯甲酸根、1 个 DMF、1 个甲酸根和 1 个配位水分子组成。在分子中 Yb^{3+} 离子为 8 配位, 其中 4 个 O 原子来自 2 个不同对氨基苯甲酸根(O1、O2、O3、O4), 另外 4 个 O 原子 1 个来自 DMF (O5), 2 个来自 2 个不同的甲酸根(O6、O8), 另有 1 个是来自配位水分子(O7)。2 个对氨基苯甲酸根各自共面, 而二者处于近乎垂直的位置(2 个苯环平面之间的夹角为 89.1°) (图 2)。 HCOO^- 所在的平面与 2 个对氨基苯甲酸根平面间的夹角分别为 43.0° 和 46.2° , 此外每个分子中还呈现出 1 个 HCOO^- 配位基团, 但实际上在合成过程中并没有加入甲酸, 经分析

图 1 化合物 **1** 的构筑单元Fig.1 Yb(III) coordination environments in the complex **1**

认为, 甲酸根应该是 DMF 加热分解而形成的。 Yb-O 键的键长在 $0.226\ 8(3)\sim 0.242\ 7(3)$ nm 之间。相应的键角在 $26.90(12)^{\circ}\sim 178.7(4)^{\circ}$ 之间。由结构数据分析可见, 配合物分子形成反四棱柱立体构型。在晶体中, 各个单元之间是通过甲酸根桥联形成一维链状结构(图 3)。主要键长键角列在表 2 中。

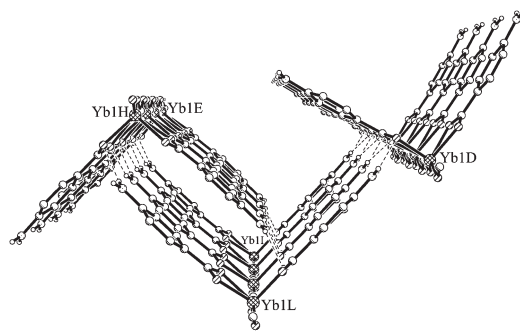
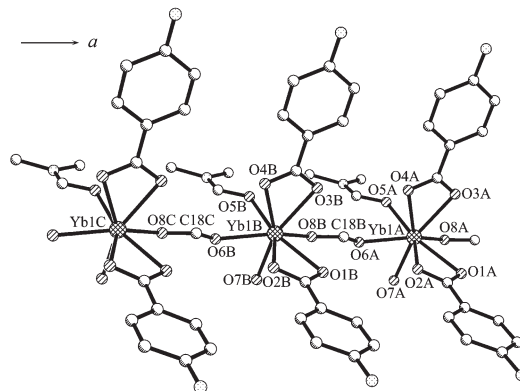
图 2 化合物 **1** 中配体垂直关系Fig.2 Verticality of ligands in the complex **1**图 3 化合物 **1** 的 1D 链状结构图Fig.3 One-dimensional chain structure of the complex **1**

表 2 3 种化合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for the complexes 1~3

Complex 1					
Yb(1)-O(7)	0.226 8(3)	Yb(1)-O(5)	0.230 0(4)	Yb(1)-O(4)	0.240 2(3)
Yb(1)-O(8)	0.227 9(3)	Yb(1)-O(2)	0.234 1(3)	Yb(1)-O(1)	0.242 7(3)
Yb(1)-O(6)	0.229 5(3)	Yb(1)-O(3)	0.238 8(3)		
O(7)-Yb(1)-O(8)	74.60(12)	O(7)-Yb(1)-O(4)	152.49(12)	O(5)-Yb(1)-O(1)	155.07(12)
O(6)-Yb(1)-O(3)	131.21(11)	O(8)-Yb(1)-O(4)	128.65(12)	O(2)-Yb(1)-O(1)	54.21(11)
O(5)-Yb(1)-O(3)	89.27(14)	O(6)-Yb(1)-O(4)	77.65(12)	O(3)-Yb(1)-O(1)	82.02(12)
O(2)-Yb(1)-O(3)	101.42(13)	O(5)-Yb(1)-O(4)	82.42(14)	O(6)-Yb(1)-O(2)	75.90(12)
O(7)-Yb(1)-O(6)	74.87(11)	O(2)-Yb(1)-O(4)	82.12(12)	O(5)-Yb(1)-O(2)	150.72(12)
O(8)-Yb(1)-O(6)	140.01(12)	O(3)-Yb(1)-O(4)	54.08(11)	O(7)-Yb(1)-O(3)	152.64(11)
O(7)-Yb(1)-O(5)	89.87(14)	O(7)-Yb(1)-O(1)	87.40(12)	O(8)-Yb(1)-O(3)	78.47(12)
O(8)-Yb(1)-O(5)	78.12(12)	O(8)-Yb(1)-O(1)	77.26(11)	O(4)-Yb(1)-O(1)	110.29(12)
O(6)-Yb(1)-O(5)	76.59(13)	O(8)-Yb(1)-O(2)	130.51(11)	O(7)-Yb(1)-O(2)	92.49(12)
O(6)-Yb(1)-O(1)	126.20(11)				
Complex 2					
Ho(1)-O(7)	0.230 7(2)	Ho(1)-O(5)	0.233 3(2)	Ho(1)-O(2)	0.238 1(2)
Ho(1)-O(8)	0.231 5(2)	Ho(1)-O(4)	0.243 9(2)	Ho(1)-O(3)	0.242 4(2)
Ho(1)-O(6)	0.232 6(2)	Ho(1)-O(1)	0.244 8(2)		
O(7)-Ho(1)-O(6)	74.95(7)	O(7)-Ho(1)-O(1)	88.20(8)	O(4)-Ho(1)-O(2)	82.23(8)
O(8)-Ho(1)-O(6)	140.01(8)	O(8)-Ho(1)-O(1)	77.73(7)	O(2)-Ho(1)-O(3)	101.74(8)
O(7)-Ho(1)-O(5)	89.27(9)	O(6)-Ho(1)-O(1)	125.79(7)	O(1)-Ho(1)-O(2)	53.56(7)
O(8)-Ho(1)-O(5)	78.65(8)	O(5)-Ho(1)-O(1)	156.03(8)	O(7)-Ho(1)-O(3)	152.31(7)
O(6)-Ho(1)-O(5)	76.24(8)	O(4)-Ho(1)-O(1)	109.72(8)	O(8)-Ho(1)-O(3)	78.42(7)
O(7)-Ho(1)-O(4)	152.97(7)	O(7)-Ho(1)-O(2)	93.44(8)	O(6)-Ho(1)-O(3)	131.01(7)
O(8)-Ho(1)-O(4)	128.30(7)	O(8)-Ho(1)-O(2)	130.34(7)	O(5)-Ho(1)-O(3)	88.74(9)
O(6)-Ho(1)-O(4)	78.12(7)	O(6)-Ho(1)-O(2)	76.06(7)	O(4)-Ho(1)-O(3)	53.51(7)
Complex 3					
Er(1)-O(8)	0.229 3(8)	Er(1)-O(5)	0.232 9(8)	Er(1)-O(2)	0.243 4(7)
Er(1)-O(6)	0.230 0(8)	Er(1)-O(1)	0.236 3(7)	Er(1)-O(4)	0.241 5(7)
Er(1)-O(7)	0.230 4(7)	Er(1)-O(3)	0.240 5(8)		
O(8)-Er(1)-O(6)	140.6(3)	O(8)-Er(1)-O(3)	78.2(3)	O(3)-Er(1)-O(2)	82.5(3)
O(8)-Er(1)-O(7)	74.3(3)	O(6)-Er(1)-O(3)	130.6(3)	O(8)-Er(1)-O(4)	128.2(3)
O(6)-Er(1)-O(7)	75.3(3)	O(7)-Er(1)-O(3)	152.3(3)	O(6)-Er(1)-O(4)	77.9(3)
O(8)-Er(1)-O(5)	78.6(3)	O(5)-Er(1)-O(3)	88.1(3)	O(7)-Er(1)-O(4)	153.0(3)
O(6)-Er(1)-O(5)	76.8(3)	O(1)-Er(1)-O(3)	102.1(3)	O(5)-Er(1)-O(4)	82.1(3)
O(7)-Er(1)-O(5)	89.6(3)	O(8)-Er(1)-O(2)	77.3(3)	O(1)-Er(1)-O(4)	82.3(3)
O(8)-Er(1)-O(1)	130.1(3)	O(6)-Er(1)-O(2)	126.0(2)	O(3)-Er(1)-O(4)	53.4(3)
O(6)-Er(1)-O(1)	75.9(3)	O(7)-Er(1)-O(2)	88.4(3)	O(2)-Er(1)-O(4)	109.5(3)
O(7)-Er(1)-O(1)	93.3(3)	O(5)-Er(1)-O(2)	155.5(3)	O(5)-Er(1)-O(1)	150.8(3)
O(1)-Er(1)-O(2)	53.7(3)				

晶体中存在 O-H $\cdots$ O 型和 N-H $\cdots$ O 型两种类型的氢键: 其中配位水分子上的 2 个 H 与对氨基苯甲酸根上的 1 个 COO $^-$ 基团的 2 个 O 原子形成了 O(7)-H $\cdots$ O1(0.273 3 nm)和 O(7)-H $\cdots$ O2(0.275 4 nm)氢键, 通过这种 O-H $\cdots$ O 型氢键将两条相邻的一维链连成一维双链结构(图 4)。

另外, 每个对氨基苯甲酸根中的氨基上的 2 个 H 原子与对氨基苯甲酸根上 1 个 COO $^-$ 配位基团的 2 个 O 原子形成 N1-H $\cdots$ O3 (0.304 1 nm); N1-H $\cdots$ O4(0.322 4 nm); N2-H $\cdots$ O3(0.315 7 nm); N2-H $\cdots$ O4 (0.299 7 nm)氢键(图 5)。通过这种 N-H $\cdots$ O 型氢键

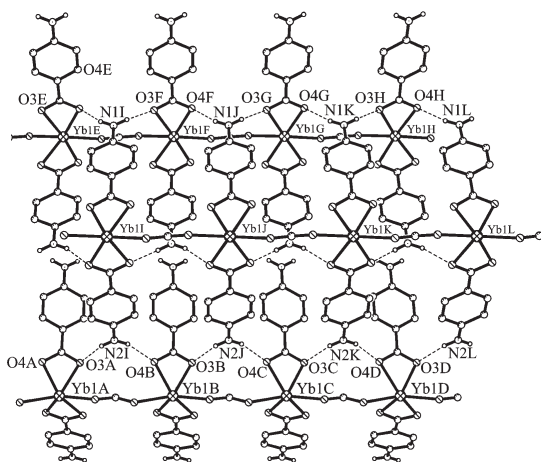


图 5 化合物 1 的 N-H $\cdots$ O 型氢键图

Fig.5 Hydrogen bonds (N-H $\cdots$ O) of the complex 1

2.2 光物理性质研究

2.2.1 UV-Vis-NIR 吸收光谱

在 3 种配合物的电子吸收光谱中, 不仅能观察到配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带, 也能观察到相应稀土离子的特征吸收峰(见图 7, 8, 9)。峰位数据及指认见表 3。从 3 种配合物的吸收光谱图可看出, 配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收比镧系离子的吸收要强的多, 并且配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁在紫外区而镧系离子的吸收带多在可见区和近红外区。因此可以认为配合物的荧光发射的能量主要来自于配体吸收的紫外光。也就是所谓的“天线效应”。此外, 化合物 1~3 的电子吸收光谱将对解析和指认它们的相应发射光谱给予有力的佐证(见后面讨论)。

2.2.2 UV-Vis 区荧光光谱

对 3 种化合物的可见区荧光的测定和分析结果表明, 3 种化合物的 Ln $^{3+}$ 离子的主要的 f-fCT 特征发射不在可见区范围内。因此在 UV-Vis 区内发射

使晶体沿 b 和 c 方向上延伸, 从而形成了 3D 网络结构(图 6)。

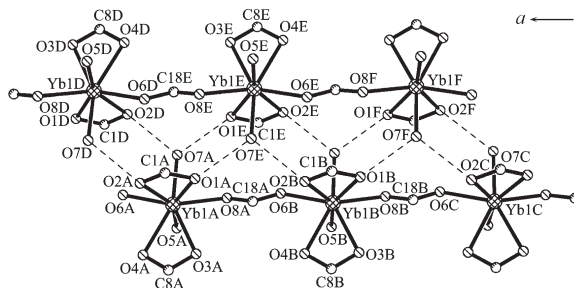


图 4 化合物 1 的 1D 双链结构

Fig.4 Double chain structure of the complex 1

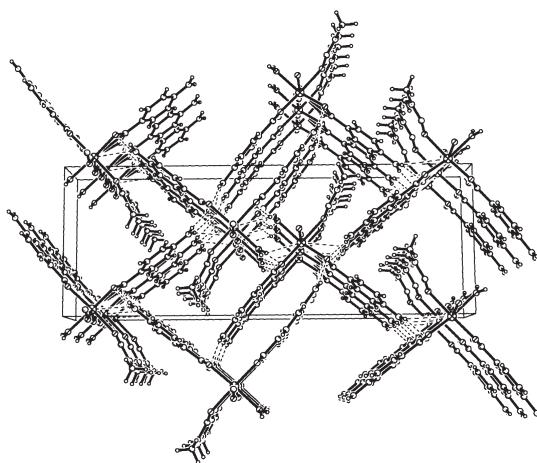


图 6 化合物 1 的 3D 结构

Fig.6 3D network of the complex 1

比较弱。

化合物 1, 在 $\lambda_{ex}=304$ nm 波长激发下, 其主要发射带位于 324 和 339 nm 处, 应分别归属于 LLCT 和

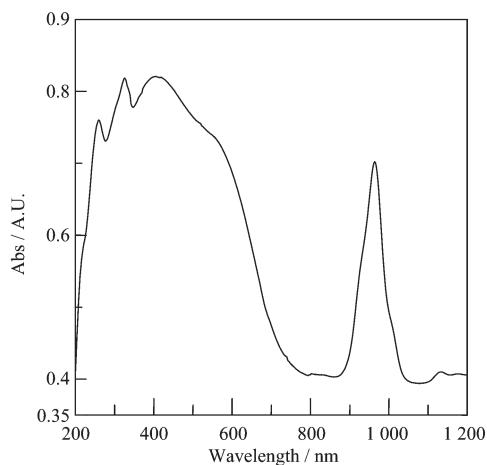


图 7 化合物 1 的电子吸收光谱

Fig.7 Electronic absorption spectra of the complex 1

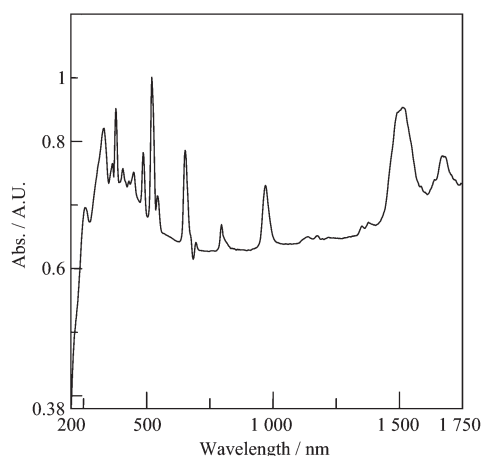


图 8 化合物 2 的电子吸收光谱

Fig.8 Electronic absorption spectra of the complex 2

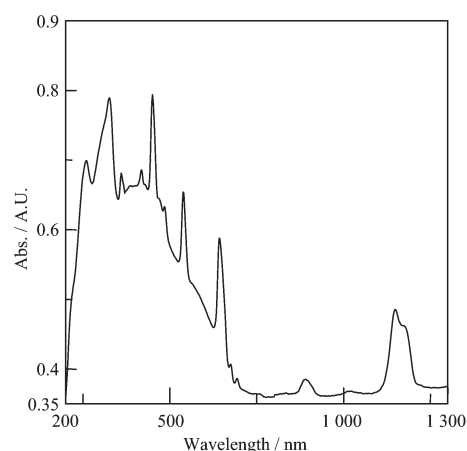


图 9 化合物 3 的电子吸收光谱

Fig.9 Electronic absorption spectra of the complex 3

表 3 3 种配合物的 UV-Vis-NIR 吸收光谱,UV-Vis 发射光谱,NIR 发射光谱数据及指认

Table 3 Data and assignment of UV-Vis-NIR absorption spectra, UV-Vis and NIR emission spectra of the three complexes

Complexes	Absorption peak / nm	Assignment	Fluorescence emission / nm	Assignment	NIR emission / nm	Theoretical value / nm	Assignment
1	260, 326, 406	$\pi \rightarrow \pi^*$	324, 339	LLCT, LMCT	992, 1 024	970	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$
	964, 1 008	$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$					
2	260, 326	$\pi \rightarrow \pi^*$	400	LLCT, LMCT	946, 991	1 172	$^5F_4 \rightarrow ^5I_6$
	418, 450	$^5I_8 \rightarrow ^5G_J$ ($J=5, 6$)	425, 468	$^5D_4 \rightarrow ^5I_J$ ($J=5, 4$)			
	484, 538, 642	$^5I_8 \rightarrow ^5F_J$ ($J=3, 4, 5$)	474, 529	$^5I_8 \rightarrow ^5F_J$ ($J=3, 4$)			
	890, 1 148, 1 178	$^5I_8 \rightarrow ^5I_J$ ($J=5, 6$)	494, 550	$^5D_4 \rightarrow ^5F_J$ ($J=5, 4$)			
3	256, 330	$\pi \rightarrow \pi^*$	419	LLCT, LMCT	1 430, 1 440	1 538	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
	378	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	500	$^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$			
	520	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	536	$^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$			
	542	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$					
	652, 486, 450	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_J$ ($J=9/2, 7/2, 5/2$)					
	1 512, 970, 796	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_J$ ($J=13/2, 11/2, 9/2$)					

LMCT 跃迁发射。因为稀土离子 Yb^{3+} 的特征 ffCT 发射位于近红外区,在可见区观察不到。

化合物 2,在 $\lambda_{\text{ex}}=366$ nm 波长激发下,其发射带范围在 376~650 nm,最大发射峰位于 400 nm 处,应归属于 LLCT 和 LMCT 混合跃迁发射。其他发射带,是源于 Ho^{3+} 的 ffCT 特征发射,其中 425 和 468

nm 可指认为 $^5D_4 \rightarrow ^5I_J$ ($J=5,4$) 跃迁;474,529 nm 可指认为 $^5I_8 \rightarrow ^5F_J$ ($J=3,4$) 跃迁;494,550 nm 可指认为 $^5D_4 \rightarrow ^5F_J$ ($J=5,4$) 跃迁。但 Ho^{3+} 在可见区的发射带很弱。

化合物 3,在 $\lambda_{\text{ex}}=372$ nm 波长激发下,其发射带范围为 382~600 nm. 最大发射峰位于 419 nm 处,

应归属于 LLCT 和 LMCT 混合跃迁发射, 在 500 和 536 nm 处的 2 个发射峰源于 Er^{3+} 的 fCT 特征发射, 可指认为 $^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_J$ ($J=7/2, 5/2$)。这两处发射亦较弱。

2.2.3 近红外区发射光谱

取 3 种配合物固体样品, 在室温下, 由 FLS-920 荧光光谱仪测定它们的近红外发光。

配合物 **1** 在激发波长为 $\lambda_{\text{ex}}=330$ nm 下, 在 1 024 nm 处被检测到较宽且发生劈裂的发射带(图 10), 应归属于 Yb^{3+} 的特征跃迁 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 。但将该谱带与 Yb^{3+} 的理论发射带(970 nm)^[15]比较, 出现了明显的位移和劈裂(992, 1 024 nm)。分析认为谱带位移和劈裂的原因是, Yb(III) 离子在形成配合物之后, 由于内部能级调节 $^2F_{5/2}$ 能级有所下降并且发生了一定的劈裂, 所以当从 $^2F_{5/2}$ 回到 $^2F_{7/2}$ 时, 发射带产生了相应的红移和劈裂。这点可以从化合物 **1** 的相应的电子吸收光谱中得到佐证。化合物 **1** 电子吸收光谱(图 7)中, $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 的吸收带(964, 1 008 nm), 比理论值(970 nm)有明显加宽和劈裂, 也发生一定红移。

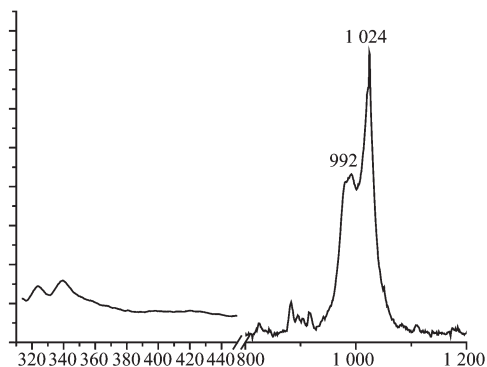


图 10 配合物 **1** 在可见区和近红外区的荧光发射图

Fig.10 UV-Vis and NIR emission spectra of the complex **1**

配合物 **2** 在激发波长为 $\lambda_{\text{ex}}=260$ nm 下, 在 1 000~1 700 nm 间, 只检测到 1 个 Ho(III) 特征发射带, 但该带也已发生了明显的加宽和劈裂(图 11)。在 946 和 991 nm 处呈现出 2 个发射峰, 它们应归属于 $^5F_4 \rightarrow ^5I_6$ 的跃迁。与其相应的理论发射带(995 nm)对比, 发生明显劈裂, 分析认为这也是 Ho^{3+} 形成配合物后, Ho^{3+} 自身 f 能级受到影响, 使 5I_6 发生了劈裂。因此化合物 **2** 在近红外区出现的 $^5F_4 \rightarrow ^5I_6$ 的发射带呈现出劈裂。这个现象同样能够从化合物 **2** 的相应的电子吸收光谱中得到佐证。从化合物 **2** 的电子吸收光谱(图 8)可见, 化合物 **2** 的 $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$ 的吸收带(1 148, 1 178 nm)与相应理论值(1 172 nm)^[16]相比已

发生明显劈裂。所以当从 $^5F_4 \rightarrow ^5I_6$ 跃迁时, 所产生的相应发射带, 也可观察到明显劈裂。

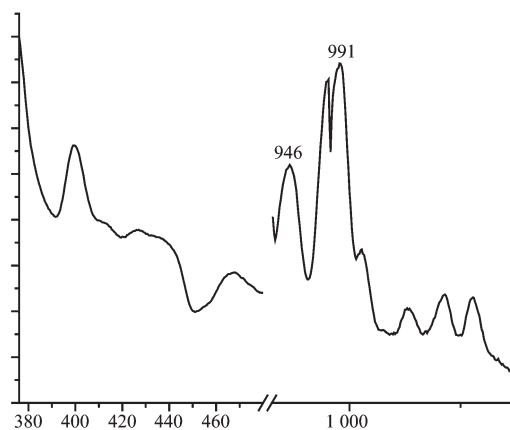


图 11 配合物 **2** 在可见区和近红外区的荧光发射图

Fig.11 UV-Vis and NIR emission spectra of the complex **2**

配合物 **3** 在激发波长为 $\lambda_{\text{ex}}=480$ nm 下, 在 1 440 nm 处检测到 Er^{3+} 特征发射(图 12)。可归属于 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁, 这与理论值(1 538 nm)相比有所蓝移和加宽。我们认为, 这也是由于形成配合物以后, Er(III) 离子的 $^4I_{13/2}$ 能级受到体系调节, 能量升高, 所以在近红外区 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁也会蓝移。这个现象同样可以由化合物 **3** 的电子吸收吸收光谱来佐证。从化合物 **3** 的紫外吸收光谱(图 9)可见, 化合物 **3** 的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 的吸收带(1 512 nm)与理论值(1 538 nm)^[17]发生了明显蓝移并且加宽, 使 $^4I_{13/2}$ 能量有所升高。所以当从 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁时, 产生相应的发射带也同样会观察到明显的蓝移和加宽。

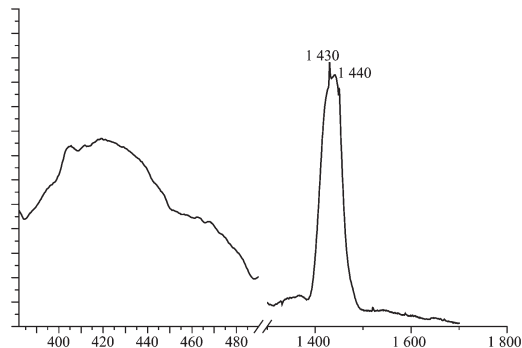


图 12 配合物 **3** 在可见区和近红外区的荧光发射图

Fig.12 UV-Vis and NIR emission spectra of the complex **3**

通过对 3 个化合物的近红发射光谱的分析可以看出, 配合物在近红外区都较好地展现出它们的特征发射。但是由于配位聚合物的生成, 使 $4f-4f$ 能级间相互影响, 从而促成了在配合物中的 fCT 特征发射带发生位移、劈裂和加宽等明显变化。

参考文献:

- [1] LU Zhen-Da(鲁振达), YAO Jing(姚 景), LIN Jian-Guo(林建国), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(8):1335 ~1580
- [2] Bu X H, Weng W, Li J R, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**(2): 413~415
- [3] Imbert D, Cantuel M G, Bünzli J C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(51):15698~15699
- [4] Yang X P, Jones R A, Oye M M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, **6**(9):2122~2125
- [5] Lo W K, Wong W K, Wong W Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(23):15698~15699
- [6] YANG Man-Man(杨蔓蔓), XI Xiao-Li(席小丽), YANG Pin(杨 品). *Chinese Sci. Bull. (Kexue Tongbao)*, **2005**, **50**(22): 2571~2574
- [7] Wong W K, Liang H Z, Wong W Y, et al. *New J. Chem.*, **2002**, **26**:275~278
- [8] Wong W K, Yang X P, Jones R A, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(11):4340~4345
- [9] Manseki K, Hasegawa Y, Wada Y J, et al. *J. Lumin.*, **2007**, **122~123**:262~264
- [10] Deun R V, Fias P, Nockemann P, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(26):10416~10418
- [11] Herrera J M, Pope S J A, Adams H, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(10):3895~3904
- [12] Wefts M H V, Hofstraat J W, Geurts F A J, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, **276**(3~4):196~201
- [13] Sun L N, Zhang H J, Meng Q G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(13):6174~6182
- [14] Zhou R S, Cui X B, Song J F, et al. *J. Solid State Chem.*, **2008**, **181**(8):2099~2107
- [15] Silvio Q C, Marco C, Giovanni M. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**(3): 529~537
- [16] Chi Y X, Niu S Y, Wang Z L. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**: 2336~2343
- [17] Shavaleev N M, Accorsi G, Virgili D. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**(1):61~72