

三种 Er(III)配合物的合成、晶体结构及光物理研究

李淑梅¹ 牛淑云^{*,1} 金 晶¹ 迟玉贤¹ 吕春欣¹

朱文婷¹ 李 野¹ 张广宁²

(¹ 辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

(² 辽宁师范大学功能材料化学研究所, 大连 116029)

摘要: 分别以均苯四甲酸, 对硝基苯甲酸, 肉桂酸为配体, 采用水热合成方法, 得到了 3 种 Er(III)配位聚合物: $\{[\text{Er}_2(\text{btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), $[\text{Er}_4(\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Er}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_3]_n$ (**3**)。通过 X-光单晶衍射确定了它们的结构。结构分析表明, 配合物 **1** 是 1 个具有三维结构的配位聚合物, 其构筑单元为 $\{[\text{Er}_2(\text{btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$, 每个结构单元中含有 4 个 Er^{3+} 离子, 它们属于 2 种晶体学类型, 以及 3 个配位方式不同的均苯四甲酸根。配合物 **2** 是 1 个四核配合物, 在同 1 个分子中, 含有 4 个 Er^{3+} 离子, 它们也属于 2 种晶体学类型, 在 **2** 的晶体中存在大量的氢键。配合物 **3** 是 1 个一维配位聚合物。实验测定了各配合物晶体粉末的 FP, IR, UV-Vis-NIR 等光谱, 对光谱进行了分析指认, 对比了 3 个配合物的近红外发光。

关键词: Er(III)配位聚合物; 晶体结构; 近红外发光

中图分类号: O614.344

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)09-1697-08

Three Er(III) Coordination Polymers: Synthesis, Crystal Structures and Photophysical Properties

LI Shu-Mei¹ NIU Shu-Yun^{*,1} JIN Jing¹ CHI Yu-Xian¹

LÜ Chun-Xin¹ ZHU Wen-Ting¹ LI Ye¹ ZHANG Guang-Ning²

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

(² Institute of Chemistry for Functionalized Materials, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

Abstract: Three Er(III) coordination complexes: $\{[\text{Er}_2(\text{btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), $[\text{Er}_4(\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Er}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_3]_n$ (**3**) have been synthesized with the 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid, *p*-nitro benzoic acid and cinnamate as the ligand by the hydrothermal method. The structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. Structure analysis indicates that the complex **1** is a 3D structural polymer with the constructed unit of $\{[\text{Er}_2(\text{btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$, in which four Er^{3+} belong to two kinds of crystallographic types. There are three different coordination fashions of benzenetetracarboxylic acid radical in the unit of molecule. The complex **2** is a four nuclear molecule. There are four Er^{3+} ions in the same molecule, which belong to two kinds of crystallographic types. A lot of hydrogen bonds were formed in the crystal of complex **2**. The complex **3** is a 1D coordination polymer. The fluorescence spectra, IR, and UV-Vis-NIR of the complexes were measured and analyzed. The NIR luminescence of three coordination polymers were compared. CCDC: 826590, **1**; 826591, **2**; 826952, **3**.

Key words: Er(III) coordination complex; crystal structures; NIR luminescence

收稿日期: 2010-10-09. 收修改稿日期: 2011-04-29.

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

*通讯联系人。E-mail: syniu@sohu.com

稀土 Er^{3+} 离子的荧光发射主要在近红外(NIR)区出现^[1-4]。由于 Er 特殊的能级结构, Er^{3+} 的内层 4f 电子从亚稳态能级到基态能级的发射跃迁 ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), 处在光通信工作波段(1.54 μm), 因此含 Er^{3+} 有机配合物已经被广泛用于光纤通信事业^[5-7]。作为光纤通讯关键部件的掺铒光波导放大器, 它能在微小面积上得到较高的光增益, 并且具有噪声低、工作频带宽, 输出功率高等优良特性, 现在已经成为人们研究的热点。采用铒/有机配合物构建的有机电致发光二极管(OLED), 可在近红外成像的红外遥感及探测也得到了广泛的应用。例如, Li 等报道了含铒配合物的单晶体 $\text{Er}(\text{PM})_3(\text{TP})_2$, 并研究了它们的电致发光光谱(EL)和光致发光光谱(PL), 结果表明, 配合物在 1.54 μm 近红外波段显示出 Er^{3+} 的最强特征发射为 0.21 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 这对于近红外有机发光二极管的研究有一定意义^[8]。此外, 由于 Er^{3+} 发出的 1.54 μm 光对人的眼睛是安全的, 所以可用于人眼部激光手术和制作便携式激光测距仪, 目前关于铒玻璃激光技术在人眼安全治疗的技术上已得到了长足发展^[9-15]。随着科学技术的进步, 含 Er^{3+} 有机配合物发光材料也将在电子信息、国防科技、疾病诊断等多个领域得以广泛应用^[16-18]。

本文以 $\text{Er}(\text{III})$ 为中心离子, 以有机羧酸为配体, 邻菲咯啉为协同配体合成了 3 个结构新颖的含 $\text{Er}(\text{III})$ 配位聚合物。对 3 个配合物的晶体结构进行了解析, 并进行了光物理性质研究。特别是对 3 个配合物在近红外区的发射光谱进行了分析指认及对比。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

均苯四甲酸, 对硝基苯甲酸, 肉桂酸, 氨基乙酸均为分析纯。硝酸铒自制。晶体结构测定采用 Bruker SMART APEX II-CCD 衍射仪; 电子吸收光谱使用 JASCO V-570 型 UV-Vis-NIR 光谱仪; IR 光谱在 JASCO FT-480 光谱仪上测得; 元素分析在 PE-240C Analyzer 和 TLASMA-II ICP 仪器上完成; UV-Vis 荧光光谱用 JASCO FP-6500 型荧光光谱仪测定; 近红外发光采用 FLS-920 稳态瞬态荧光光谱仪测定。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 1 的合成

称取 0.46 g (约 1 mmol) $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10

mL 水中, 得到淡粉色溶液(I); 称取 0.12 g (约 0.5 mmol) 均苯四甲酸溶解到 8 mL 乙醇(95%)和 5 mL 水的混合溶液中, 用 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 HAc 调节溶液 pH=6, 得溶液(II); 称取 0.04 g (约 0.5 mmol) 氨基乙酸溶解到 5 mL 水中得溶液(III)。加热搅拌条件下, 依次将溶液(II), 溶液(III)滴加到溶液(I)中, 得澄清的淡粉色溶液, 最后将混合液转移到内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 恒温 110 $^{\circ}\text{C}$, 150 h 后停止加热。冷却, 晶化 2 d 后过滤, 得到淡粉色透明晶体, 即为配合物 1。元素分析实测值 (%): C 22.125, H 1.838; 元素分析计算值(%): C 22.030, H 1.849。

1.2.2 配合物 2 的合成

称取 0.08 g (约 0.5 mmol) 对硝基苯甲酸溶于 3 mL 乙醇(95%)和 3 mL 水中, 用 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH=7 得溶液(I); 称取 0.24 g (约 0.5 mmol) $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5 mL H_2O 中, 得粉色溶液(II); 取 0.02 g (约 0.1 mmol) 邻菲咯啉溶解到 5 mL 乙醇(95%)中, 得溶液(III)。将溶液(II)加入溶液(I)中, 溶液为浅粉色澄清状态。搅拌 10 min 后, 再将溶液(III)滴到上述混合液中, 溶液变混浊, pH=7, 然后将混合液转移到内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中。恒温 90 $^{\circ}\text{C}$ 反应 7 天后, 自然冷却至室温, 过滤。滤液晶化 20 d 后, 得到粉色块状晶体, 即为配合物 2。元素分析实测值(%): C 35.143, H 2.508, N 5.816; 元素分析计算值(%): C 35.049, H 2.520, N 5.839。

1.2.3 配合物 3 的合成^[20-21]

称取 0.19 g (约 0.41 mmol) $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 7 mL H_2O 中, 得无色溶液(I); 称取肉桂酸 0.10 g (约 0.67 mmol) 溶于 5 mL 乙醇(95%)中, 得溶液(II); 取 0.05 g (0.25 mmol) 邻菲咯啉溶解到 5 mL 乙醇(95%), 得溶液(III)。加热搅拌条件下, 将溶液(III)加入溶液(II)中, 用 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH=7, 溶液变浑浊。再将溶液(I)滴到上述混合液中溶液变为无色澄清液。然后将混合液转移到内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中。恒温 90 $^{\circ}\text{C}$ 反应 7 d 后, 自然冷却至室温, 过滤。滤液静止晶化 20 d 后, 得浅粉色块状晶体, 即为配合物 3。文献^[20]中报道的配合物与配合物 3 的结构相似, 但晶体的合成方法有所不同。在这里, 我们的合成目的是为了对 3 种配合物在 NIR 的发光性能进行对比研究。

1.3 晶体结构的测定

在 293 K 下, 选取配合物单晶体, 在单晶衍射仪上收集衍射数据, 以 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)

为辐射源,采用 ω 扫描方式。全部反射数据经 L_p 和经验吸收效应校正。晶体结构用直接法解出,经全矩阵最小二乘程序修正,H 原子通过理论加氢得

到,全部结构计算和绘图采用 SHELXTL 程序系统。全部晶体学数据列于表 1。

CCDC:826590,1;826591,2;826952,3。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data of complexes

	1	2	3
Empirical formula	$C_{15}H_{15}O_{18}Er_2$	$C_{84}H_{72}N_{12}O_{60}Er_4$	$C_{27}H_{21}O_6Er$
Formula weight	817.79	2878.58	608.7
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1$
a / nm	0.967 6(2)	1.363 3(1)	1.153 2(2)
b / nm	1.099 4(9)	1.404 7(1)	0.788 1(3)
c / nm	1.149 6(0)	1.462 8(2)	1.303 9(2)
$\alpha / (^\circ)$	104.931(0)	94.120(1)	90
$\beta / (^\circ)$	90.785(0)	106.904(1)	94.184(2)
$\gamma / (^\circ)$	114.247(0)	103.176(1)	90
V / nm^3	1.067 5(4)	2.580 9(5)	1.181 9(3)
Z	2	1	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.544	1.852	1.71
Absorption coefficient / mm^{-1}	7.9	3.332	3.591
$F(000)$	770	1 412	598
Absolute structure parameter			0.024(11)
Reflections collected / unique (R_{int})	5 407 / 3 715 (0.018 8)	13 015 / 8 966 (0.020 0)	7 387 / 4 875 (0.026 4)
Goodness-of-fit on F^2	1.054	1.05	0.944
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.031\ 9, wR_2=0.085\ 5$	$R_1=0.032\ 0, wR_2=0.071\ 1$	$R_1=0.029\ 0, wR_2=0.054\ 5$
R indices (all data)	$R_1=0.037\ 0, wR_2=0.088\ 4$	$R_1=0.044\ 1, wR_2=0.076\ 0$	$R_1=0.033\ 9, wR_2=0.05\ 74$
Largest diff. peak and hole / ($e \cdot \text{nm}^{-3}$)	3 601 and -1 102	936 and -570	829 and -572

2 结果与讨论

2.1 晶体结构的描述

2.1.1 配合物 1 的晶体结构

配合物 1 是 1 个具有 3D 结构的配位聚合物。配合物 1 的不对称单元是 $[\text{Er}_2(\text{bttec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 它包括 2 个 Er^{3+} 离子, 1.5 个均苯四甲酸根, 4 个配位水分子和 2 个游离的水分子(图 1)。均苯四甲酸根有 3 种配位方式, 第一种配位方式是均苯四甲酸根上的 4 个羧基配位方式完全相同, 每个羧基上的 2 个 O 同时连接 1 个 Er1 或 Er2, 同时其中的 1 个 O 又连接到另外 1 个 Er1 上。第二种是均苯四甲酸根对位的 2 个羧基的连接方式相同, 一对是羧基上的 2 个 O 分别连接 Er1 和 Er2, 另一对是羧基上只有 1 个 O 与 Er2 连接。第三种也是对位的 2 个羧基连接方式相同, 一对是羧基上的 2 个 O 以双齿模式连接同 1 个 Er2, 另一对是 2 个 O 分别连接 2 个 Er1。

Er^{3+} 离子属于两种晶体学类型 Er1 和 Er2。Er1 为九配位, 其中 O9 来自于第二种配位形式的 bttec, O12 和 O13 来自第三种配位形式的 bttec, O7、O14、O15 和 O15A 来自于第一种配位形式的 bttec, O10 和

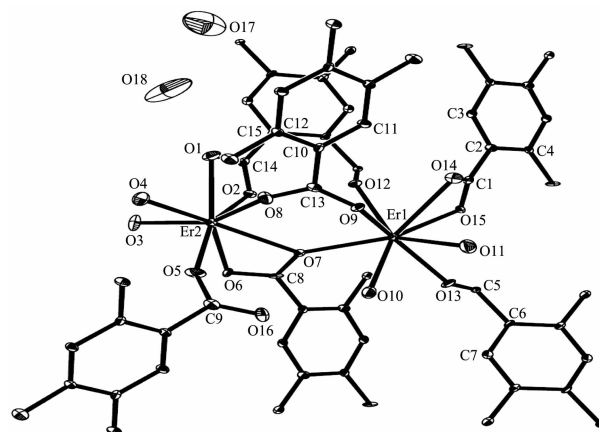


图 1 配合物 1 的结构单元图(椭球概率为 30%)

Fig.1 Structure unit of complex 1 with thermal ellipsoid at 30% probability

O11 来自于配位水分子。Er2 为八配位,其中 O6 和 O7 来自第一种配位形式中的 btcc, O5 和 O8 来自第二种配位形式中的 btcc, O1 和 O2 来自第三种形式的 btcc, O3 和 O4 来自于配位水分子。

在晶体中,沿 a 方向 btcc 采用第一种配位方式将 Er^{3+} 连接成一维链(图 2)。一维链之间由第三种配位形式的 btcc 连接,在 ab 面上形成二维层状结构。层与层之间又通过第二种配位形式的 btcc 连接,从而沿 c 方向将二维层伸展成了 3D 无限结构。

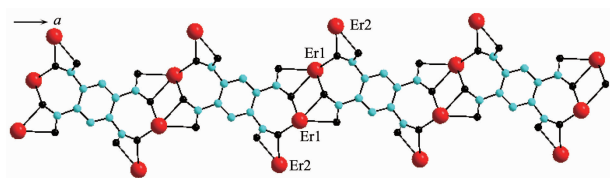


图 2 配合物 1 的一维结构

Fig.2 One-dimensional structure of complex 1

2.1.2 配合物 2 的晶体结构

结构分析表明,配合物 2 是 1 个四核分子型配合物。在同一个分子中含有 4 个 Er^{3+} 离子, 12 个对硝基苯甲酸根, 10 个配位水分子, 2 个游离水。4 个 Er^{3+} 离子属于 2 种晶体学类型: Er1 和 Er2。其中 Er1 是八配位的, 分别与 8 个 O 原子配位, 其中 2 个氧原子(O11, O10)来自 2 个配位水分子, 另外 6 个氧(O2, O5, O6, O25, O8, O9) 来自 5 个对硝基苯甲酸根, Er1 和 Er1A 是靠 2 个对硝基苯甲酸根桥联的。Er1-O 距离在 0.225 1(4)~0.248 6(3) nm 之间。Er2 也是八配位, Er2 分别与 8 个 O 原子配位, 其中 3 个氧原子(O12, O13, O14)来自 3 个配位水分子, 另外 5 个氧(O1, O3, O4, O7, O24) 来自 4 个对硝基苯甲酸根。Er1 和 Er2 也是靠 2 个对硝基苯甲酸根桥联的。Er2-O 距离在 0.223 6(4)~0.245 6(4) nm 之间(图 3)。

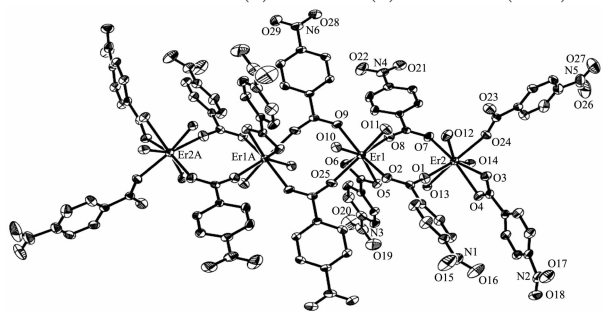


图 3 配合物 2 的分子结构(椭球概率为 30%)

Fig.3 Molecular structure of complex 2 with thermal ellipsoids at 30% probability

在 2 的晶体中存在大量的氢键。沿 a 方向上, 配位水分子和对硝基苯甲酸根上的硝基氧原子形

成 $\text{O}(10)\text{--H}(10)\cdots\text{O}(19)$ (0.284 5 nm) 氢键, 使分子连成沿 a 方向上的一维氢键链(图 4)。沿 c 方向上, 由氢键 $\text{O}(13)\text{--H}(13)\cdots\text{O}(4)$ (0.269 9 nm), $\text{O}(13)\text{--H}(13)\cdots\text{O}(14)$ (0.288 3 nm), $\text{O}(11)\text{--H}(11)\cdots\text{O}(23)$ (0.276 4 nm), 将一维氢键链向 c 方向延伸, 在 ac 面上形成二维层结构。在 b 方向上, 进而又由配位水分子和对硝基苯甲酸根上的硝基氧原子形成的氢键 $\text{O}(14)\text{--H}(14)\cdots\text{O}(21)$ (0.291 2 nm), 使二维层进一步连接, 最终使其成为三维网络结构。

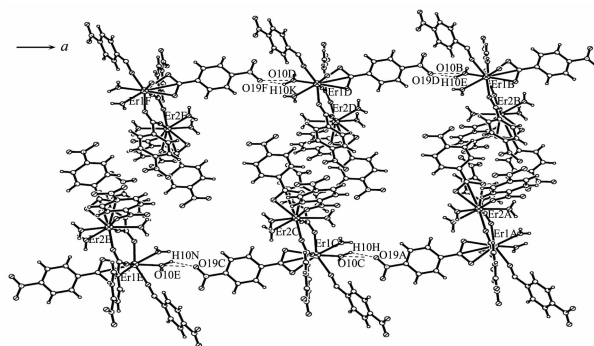


图 4 配合物 2 沿 a 方向上的一维氢键结构图

Fig.4 1D hydrogen bonds structure in a axis direction of complex 2

2.1.3 配合物 3 的晶体结构^[20-21]

与配合物 3 相类似的结构配合物已有报道^[20-21], 但是晶体的合成方法及晶体数据和我们的有些差异。

配合物 3 是 1 个具有一维无限结构的配位聚合物, 其不对称单元为 $[\text{Er}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ (图 5)。Er³⁺ 为七配位, 7 个配位 O 原子分别来自 6 个不同的肉桂酸根, 构成 1 个五角双锥多面体, Er-O 距离在

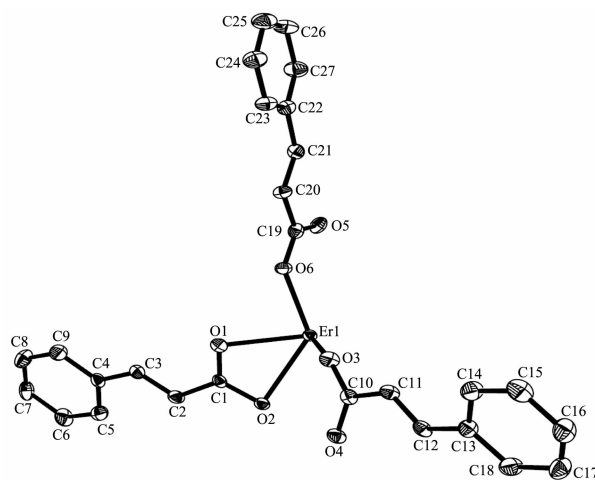


图 5 配合物 3 的不对称单元图(椭球概率为 30%)

Fig.5 Asymmetric unit of complex 3 with thermal ellipsoid at 30% probability

0.223 2(4)~0.246 6(3) nm 范围内。在晶体中,相邻 Er^{3+} 之间由 3 个肉桂酸根桥联,其中 2 个肉桂酸根的羧基经桥式双齿的形式与 2 个 Er^{3+} 离子配位,另 1 个则以桥式螯合三齿的形式与相邻的 2 个 Er^{3+} 离子配位,从而 Er^{3+} 离子通过肉桂酸根连成一维链(图 6)。

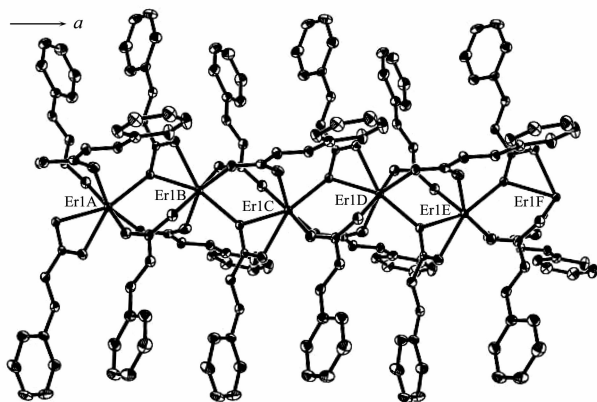


图 6 配合物 3 的一维链状结构

Fig.6 1D chain structure of complex 3

2.2 光物理结果分析及讨论

2.2.1 配合物 UV-Vis 和 NIR 荧光分析和指认

在室温下,测定了 3 种配合物的 UV-vis 荧光发射光谱和 NIR 发射光谱。 Er^{3+} 离子的 $f\text{fCT}$ 特征发射主要在近红外区范围内,因此,在可见区内 Er^{3+} 离子的特征发射很弱^[9]。我们主要对 NIR 区发光进行了对比分析(表 2)。

配合物 1 的 NIR 发射谱(图 7),在 1 512 nm 左右检测到 2 个 Er^{3+} 特征发射。它们可归属于 Er^{3+} 离子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁,但它们与理论值(1 538 nm)相比发生了蓝移,并且有微弱的劈裂和加宽。配合物 2 的 NIR 发射谱图中(图 8),在 1 447 nm,1 478 nm 处检测到 Er^{3+} 特征发射。它们也可认为是 Er^{3+} 离

子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁,这与理论值(1 538 nm)相比,有较明显的蓝移,劈裂和加宽现象(表 2)。同样,配合物 3 的 NIR 发射谱中(图 9),在 1 496 nm,1 537 nm 处检测到 Er^{3+} 的特征发射,也可以归属于 Er^{3+} 离子的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁,这与理论值(1 538 nm)相比也发生了蓝移和明显的劈裂和加宽。

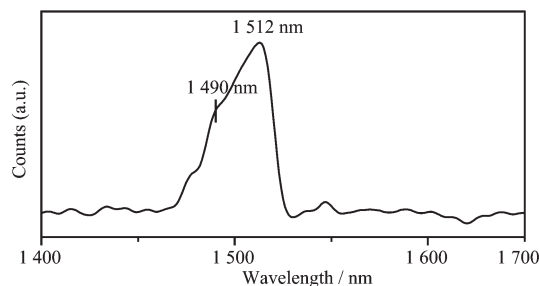


图 7 配合物 1 的近红外发射光谱

Fig.7 NIR emission spectra of complex 1

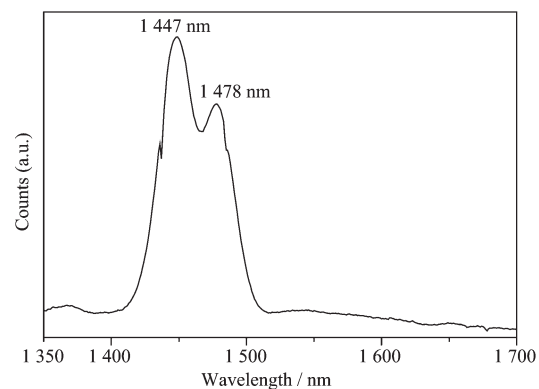


图 8 配合物 2 的近红外发射光谱

Fig.8 NIR emission spectra of complex 2

对比 3 种配合物的 NIR 发射光谱并与理论值比较,可以发现它们在近红外的发射带($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)都较理论值有一定蓝移和加宽,而且配合物 2 和配合物 3 的劈裂和加宽要比配合物 1 的更明显。发射

表 2 配合物的 UV-Vis 及 NIR 发射光谱指认

Table 2 Data and assignment of UV-Vis and NIR emission spectra of complexes

Complexes	Fluorescence / NIR emission / nm	Assignment	Theoretical value / nm
1	1512, 1 490	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1 538
	491	$^4G_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	503
	469, 437, 417	LLCT, LMCT	
2	1 447, 1 478	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1 538
	303, 435, 468	LLCT, LMCT	
3	1 496, 1 537	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1 538
	537	$^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	551
	492	$^4G_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	503
	436, 422	LLCT, LMCT	

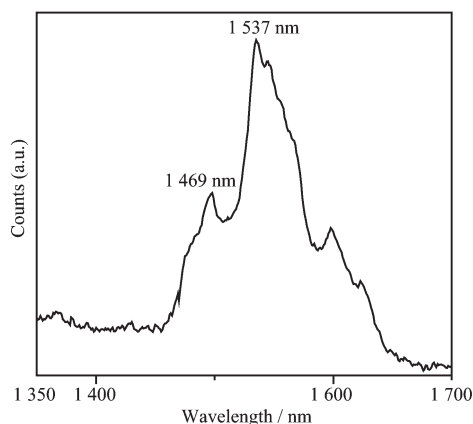


图 9 配合物 3 的近红外发射光谱

Fig.9 NIR emission spectra of complex 3

带被加宽和劈裂的原因除了配位场的作用外,可能是由于形成配合物后,多核 Er^{3+} 配合物中可能产生不同 Er^{3+} 的 $4f$ 轨道之间相互作用,使体系的某些能级受到一定程度的影响和调谐。在文中的 3 个 Er^{3+} 配合物中,表现出 Er^{3+} 的固有 f 轨道($^4I_{13/2}$)被影响,产生了一定的分裂和能量升高,从而影响了固有 Er^{3+} 的吸收和发射带的宽度、形状,并发生不同程度的蓝移、劈裂现象。这点也可以从配合物的 UV-Vis-NIR 吸收光谱来佐证:观察配合物 1、2、3 的 UV-Vis-NIR 吸收光谱(图 10、11、12),可以发现,在近红外区的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 吸收带,有明显的加宽和劈裂,并且 λ_{max} 值也比理论值有所蓝移。这就说明,在配合物中, Er^{3+} 的固有 $^4I_{13/2}$ 能级由于受到能级调谐,而有所上升和劈裂,从而在发射光谱中,相应的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 发射带也产生了相应的加宽、劈裂和蓝移。

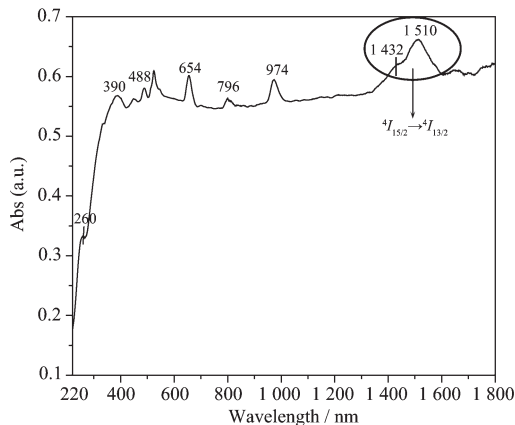


图 10 配合物 1 的 UV-Vis-NIR 光谱

Fig.10 UV-Vis-NIR spectra of complex 1

2.2.2 配合物的 UV-Vis-NIR 吸收光谱分析与指认

对 3 个配合物进行了 UV-Vis-NIR 吸收光谱的测定,具体指认见表 3。

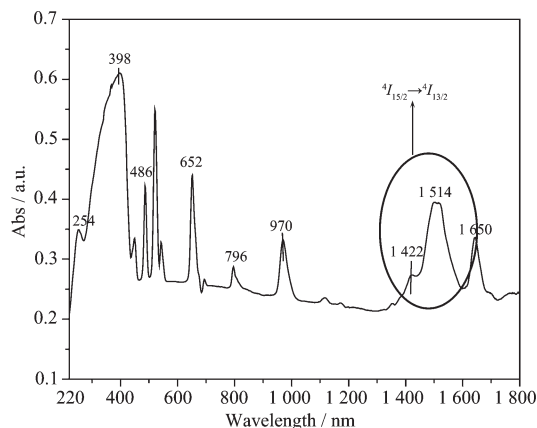


图 11 配合物 2 的 UV-Vis-NIR 光谱

Fig.11 UV-Vis-NIR spectra of complex 2

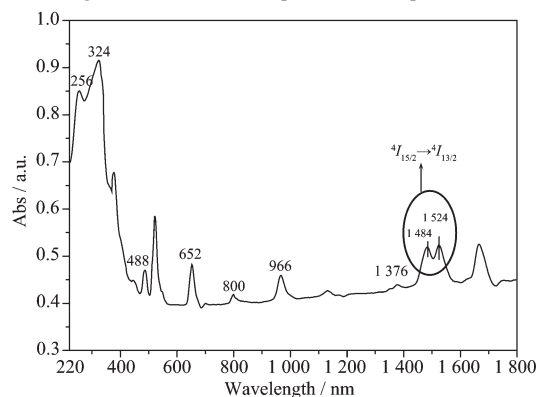


图 12 配合物 3 的 UV-Vis-NIR 光谱

Fig.12 UV-Vis-NIR spectra of complex 3

表 3 配合物的 UV-Vis-NIR 光谱指认

Table 3 Assignment of UV-Vis-NIR spectra of complexes

Complexes	Absorption peak / nm	Assignment
1	1 510, 1 432	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$
	974, 796	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_J (J=11/2, 9/2)$
	654, 488	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_J (J=9/2, 7/2)$
	260	$\pi \rightarrow \pi^*$
2	1 514, 1 422	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$
	970, 796	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_J (J=11/2, 9/2)$
	652, 486	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_J (J=9/2, 7/2)$
	254	$\pi \rightarrow \pi^*$
3	1 524, 1 484	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$
	966, 800	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_J (J=11/2, 9/2)$
	652, 488	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_J (J=9/2, 7/2)$
	324, 256	$\pi \rightarrow \pi^*$

配合物的 UV-Vis-NIR 吸收光谱如图 10、11、12,很显然它们是由配体吸收带和稀土离子 Er^{3+} 的 $f-f$ 跃迁吸收带两部分组成。配体在紫外区有较强吸收带,体现了配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。 Er^{3+} 的特征吸收带

出现在可见区和近红外区,比配体吸收带弱的多,并且谱带较窄。由此可知,3种配合物的荧光发射主要来自于配体吸收的紫外光能量。值得注意的是,在配合物中, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁谱带(1 510, 1 432 nm) **1**, (1 514, 1 422 nm) **2** 和 (1 524, 1 484 nm) **3** 与理论值(1 538 nm)相对比,发生了明显的加宽、蓝移和劈裂的现象,这种吸收谱带的加宽、蓝移和劈裂的现象,除了配位场的作用外,也可能是由于配合物生成

后,多个 Er^{3+} 离子的 $4f$ 轨道之间相互作用的影响。显然使 Er^{3+} 固有能级 $^4I_{13/2}$ 发生了蓝移和劈裂。它们对解析和指认相应发射光谱给予了有力的佐证。

2.2.4 配合物的 IR 光谱分析与指认

用 KBr 压片,在 220~4 000 cm^{-1} 范围内测定了 3 个配合物的红外吸收光谱。谱图中明显的体现出配体的特征,同时也呈现出了金属与配体的配位特征。3 个配合物的 IR 光谱具体指认见表 4。

表 4 配合物的 IR 光谱指认

Table 4 Assignment of IR spectra of complexes

1 Absorption peak / cm^{-1}	2 Absorption peak / cm^{-1}	3 Absorption peak / cm^{-1}	Assignment	Corresponding radicals
3 418	3 456	3 431	$\nu_{\text{O-H}}$	H_2O
3 313	3 117	3 059	$\nu_{\text{Ar-H}}$	C_6H_5^-
1 620, 1596	1 628, 1 582	1 638, 1 577	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$
1 516, 1 464	1 489, 1 318	1 515, 1 451	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$
—	1 520	—	$\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$	$-\text{NO}_2$
1 391	1 426	1 413	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$
—	1 349	—	$\nu_{\text{s}}(-\text{NO}_2)$	$-\text{NO}_2$
—	1 106	—	$\nu_{\text{Ar-N}}$	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$
—	—	984	$\delta_{\text{HC}=\text{CH}}$	$\text{CC}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOO}^-$
886~588	880, 726	876, 776, 722	$\delta_{\text{Ar-H}}$	C_6H_5^-
672, 592	522	485	$\nu_{\text{Er-O}}$	Er-O
—	344	—	$\nu_{\text{Er-N}}$	Er-N

配合物 **1** 在 1 620, 1 596 和 1 391 cm^{-1} 的 COO^- 伸缩振动以及 1 516 和 1 464 cm^{-1} 的苯骨架振动证明了 btec 的存在。配合物 **2** 和配合物 **3** 中出现了羧基的反对称伸缩振动 $\nu_{\text{as-COO}^-}$ ((1 628 和 1 582 cm^{-1}) **2**, (1 577 cm^{-1}) **3**) 和对称伸缩振动 $\nu_{\text{s-COO}^-}$ ((1 426 cm^{-1}) **2**, (1 413 cm^{-1}) **3**) 吸收峰。在配合物 **2** 中,其 $\Delta\nu=202$ 和 156 cm^{-1} , $\Delta\nu=202 \text{ cm}^{-1}$ 大于 200 cm^{-1} ,说明配体对硝基苯甲酸中羧基 O 原子以单齿的形式与 Er^{3+} 离子配位。 $\Delta\nu=156 \text{ cm}^{-1}$, 小于 200 cm^{-1} ,说明配体中羧基 O 原子以双齿的形式与 Er^{3+} 离子配位。在配合物 **3** 中 $\Delta\nu=164 \text{ cm}^{-1}$, 小于 200 cm^{-1} ,说明配体肉桂酸中羧基 O 原子以双齿的形式与 Er^{3+} 离子配位。另外,配合物 **2** 和配合物 **3** 分别在 522 和 485 cm^{-1} 处出现了 Er-O 的振动吸收峰,进一步表明羧基 O 原子与 Er^{3+} 离子配位。这些都与 X-射线晶体衍射的解析结果相符。

参考文献:

[1] Roh S G, Nah M K, Oh J B, et al. *Polyhedron*, **2005**,**24**(1): 137-142

[2] Ren Y X, Chen S P, Xie G, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, **359**(7):2047-2052

[3] Pisarski W A, Pisarska J, Lisiecki R, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2009**,**472**(4/5/6):217-219

[4] ZHU Wen-Ting(朱文婷), NIU Shu-Yun(牛淑云), JIN Jing(金晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(8):1426-1433

[5] Gouveia-Neto A S, Bueno L A, Nascimento R F, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2009**,**335**(8):488-491

[6] Song L M, Wang J S, Hu J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **473**(1/2):201-205

[7] Enrichi F, Borsella E. *Mater. Sci. Eng., B*, **2003**,**105**(1/2/3): 20-24

[8] Li Z F, Yu J B, Zhou L, et al. *Org. Electron.*, **2008**,**9**(4):487-494

[9] Wang G M, Zhao M S, Jian X G, et al. *Mater. Lett.*, **2008**,**62** (30):4570-4572

[10] Kyung M C. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**,**103**(1):176-182

[11] Curry R J, Gillin W P, Knights A P, et al. *Opt. Mater.*, **2001**, **17**(1/2):161-163

[13] Quang A Q L, Besson E, Hierle R, et al. *Opt. Mater.*, **2007**, **29**(8):941-948

- [14]Fu Z H, Yang D Z, Ye W, et al. *Optics & Laser Technology*, **2009**,**41**(4):392-396
- [15]Mahdi M A, Mahamd A F R, Subramaniam T, et al. *Optics & Laser Technology*, **2007**,**39**(5):1020-1024
- [16]YANG Kui-Sheng(杨魁胜), BAI Xu(白旭), GAO Yan-Min(高艳敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(6):1078-1082
- [17]Sum T C, Bettiol A A, Liu K, et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **2005**,**231**(1/2/3/4):394-399
- [18]Fuchs B, Rosmarie S, Jürgen S. *Prog. Lipid Res.*, **2010**,**49**(4):450-475
- [19]Wu J, Li H Y, Zuo J L, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**,**363**(11):2394-2400
- [20]LU Wei-Min(陆维敏), CHEN Wei-Guo(陈伟国), LUO Xiao-Yang(罗晓阳), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1997**,**18**(3):337-341
- [21]Deacon G B, Forsyth C M, Junk P C, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**,**634**(1):91-97