# 一种五元羧酸与Eu(III)、Tb(III)配合物的结构及光致发光性质

### 王 磊 何盼盼 王宏胜\*

(许昌学院化学化工学院,许昌 461000)

摘要:水热条件下利用一种五元有机羧酸分别与稀土铕和铽的高氯酸盐反应合成了二维配位聚合物{[Eu4(HL)2(ox)2(H2O)10]·3H2O}11(1)和{[Tb2(HL)(ox)(H2O)3]·2H2O}11(2)(H3L=4-(4-羧基苯基)吡啶-2,3,5,6-四羧酸;ox=草酸根离子)。X射线单晶衍射结构分析表明这2个配合物为同构化合物,属单斜晶系,P21/c空间群。草酸根离子可能是由于部分五元羧酸在水热反应过程中发生分解而产生。稀土离子与五元酸及草酸根配体配位,形成了二维平面结构。配合物1和2分别发射铕或铽离子的红色或绿色特征荧光,其绝对量子产率分别为45%和38%。铕配合物中<sup>5</sup>D2激发态的寿命为1.83 ms,铽配合物中<sup>5</sup>D4激发态的寿命为1.07 ms。

关键词: 4-(4-羧基苯基)吡啶-2,3,5,6-四羧酸; 销; 铽; 配位聚合物; 量子产率; 荧光寿命
中图分类号: 0614.33\*8; 0614.341
文献标识码: A
文章编号: 1001-4861(2020)09-1625-06
DOI: 10.11862/CJIC.2020.182

## Structures and Luminescent Properties of Eu(III) and Tb(III) Complexes with a Pentacarboxylic Acid

WANG Lei HE Pan-Pan WANG Hong-Sheng\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang, Henan 461000, China)

**Abstract:** Two 2D coordination polymers  $\{[Eu_4(HL)_2(ox)_2(H_2O)_{10}] \cdot 3H_2O\}_n$  (1) and  $\{[Tb_2(HL)(ox)(H_2O)_5] \cdot 2H_2O\}_n$  (2)  $(H_5L=4-(4-\text{carboxyphenyl})-\text{pyridine-}2,3,5,6-\text{tetracarboxylic acid; ox=oxalate})$  were synthesized by using europium or terbium perchlorate to react with a new organic penta-carboxylic acids under hydrothermal condition. Single crystal X-ray diffraction structure analyses show that the two complexes are isomorphic and crystallize in monoclinic crystal system,  $P2_1/c$  space group. The oxalate anions were formed perhaps by the decomposition of part of the ligands. A 2D layer is constructed by europium or terbium ions, oxalate anions and HL ligands. Both the complexes emitted the characteristic fluorescence of Eu(III) or Tb(III). The absolute quantum yields of the luminescence for 1 and 2 were 45% and 38%, respectively. The fluorescence lifetimes of  ${}^5D_0$  excited state for 1 and  ${}^5D_4$  excited state for 2 were also tested and the values were 1.83 and 1.07 ms, respectively. CCDC: 1949202, 1; 1949204, 2.

Keywords: 4-(4-carboxyphenyl)pyridine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid; europium; terbium; coordination polymer; quantum yield; fluorescence lifetime

## 0 引 言

稀土配位聚合物的合成与性质研究是当前稀 土配位化学研究的热点领域之一,这类配合物在光 致发光、电致发光、荧光探针、磁性、吸附、催化等材 料领域具有潜在的应用价值[1-6]。铕和铽在稀土配

合物发光材料方面是应用最多的2种元素,一方面 这2种元素三价离子的发光处于可见光区,分别能 发射三基色中的红色和绿色光;另一方面,使用它 们作为配位中心离子时,理论上可得到内量子发光

收稿日期:2019-08-27。收修改稿日期:2020-05-29。 \*通信联系人。E-mail:xcuwaller@163.com

效率非常高的发光材料[7-9]。利用含有共轭结构的 有机配体与这2种稀土离子合成配合物是制备发光 配合物的重要途径,当稀土离子的激发态能级与配 体三重态能级的能级匹配,能量传递效率较高时, 就可能制备出具有良好发光性能的发光配合物。 另外,也可以通过同时使用2种含共轭结构的有机 配体的方法提高配合物的发光性能,比如一种配体 使用芳香有机羧酸,另一种配体用1,10-菲咯啉、 2,2'-联吡啶等[10-13]。不论选择几种配体,配体的三 重态能级与稀土离子激发态能级的匹配对发光效 率的影响都是非常重要的。因此,选择合适的配体 对于稀土配合物的发光性能起着主要的作用。目 前,已有大量含共轭结构的有机羧酸与三价稀土铕 和铽离子反应合成发光配合物方面的报道[14-16],也 有一些研究者利用2种有机羧酸作配体来合成有新 颖结构和多种性质的多功能稀土配合物[17-19]。本文 中我们报道了一种含有共轭结构的新型五元有机 羧酸:4-(4-羧基苯基)吡啶-2,3,5,6-四羧酸(H,L, Scheme 1),并利用此酸做配体,与稀土铕()和铽()) 离子反应,合成了2种配合物,测定了配合物的结 构,并对其光致发光性能进行了研究。



Scheme 1 Structure of ligand H<sub>5</sub>L

## 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

Eu(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>溶液通过高氯酸(3 mol·L<sup>-1</sup>)和Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (≥99.99%)反应制备。Tb(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>溶液通过高氯酸(3 mol·L<sup>-1</sup>)、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(≥99.95%)及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)的反应制备。 2,6-二甲基-4-(4-甲基)苯基-3,5-吡啶二甲酸二乙酯 根据文献方法合成<sup>[20]</sup>。实验用水为去离子水,其它 试剂均为分析纯。

实验中配合物的荧光性质包括激发、发射光 谱、量子产率和荧光寿命,使用爱丁堡仪器公司的 FLS980稳态/瞬态荧光光谱仪进行测试。红外光谱 用 FTIR-650型红外光谱仪(KBr 压片法)进行测试。 熔点用 X-4显微熔点仪测定。核磁共振光谱用布鲁 克公司AV-400核磁共振波谱仪测试。

#### 1.2 配体H<sub>5</sub>L的合成

报

在100 mL圆底烧瓶中加入5.8 g(17 mmol) 2,6-二甲基-4-(4-甲基)苯基-3,5-吡啶二甲酸二乙酯、1.7 g氢氧化钠和30 mL水配成的溶液、20 mL工业乙 醇,在磁力搅拌下回流反应12 h。旋蒸除去乙醇,补 加20 mL水,分批加入12 g高锰酸钾,90 ℃下进行氧 化反应。溶液褪色后,用浓盐酸调节 pH 值到1~2, 析出大量白色固体,冷却,抽滤,干燥。用水进行重 结晶,得到白色固体2.7 g(产率42.1%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz,DMSO-d<sub>6</sub>):δ 8.04(s,2H),7.97~7.95(m,2H), 7.38~7.36(m,2H)。<sup>13</sup>C NMR(101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):δ 167.4,167.1,166.0,147.1,145.7,139.8,135.0,133.6, 131.4,129.9,129.4,129.1。

#### 1.3 配合物1和2的合成

称取0.0380g五元酸(0.1 mmol)放入反应釜内胆 中,加入2.5 mL浓度为0.040 mol·L<sup>-1</sup>的高氯酸铕水 溶液,加入10 mL去离子水,用NaOH溶液调节pH值 为5。将反应釜放入烘箱中,在170℃反应72h后, 降温至室温,得到配合物的无色晶体,产率58%(基 于Eu(Ⅲ离子计算)。配合物2的制备方法与配合物1 的相同,只是将高氯酸铕水溶液改为高氯酸铽水溶 液,其产率为52%(基于Tb(Ⅲ)离子计算)。对配合物 进行熔点测试表明,二者的熔点都在300℃以上。

#### 1.4 配合物的结构表征

选取尺寸为0.20 mm×0.15 mm×0.11 mm 的配合 物1和0.26 mm×0.21 mm×0.15 mm的配合物2的单 晶,在Bruker APEX-Ⅱ CCD型X射线单晶衍射仪 上,用经石墨单色器单色化的 Mo Ka 射线( $\lambda$  =  $0.071\ 073\ nm$ ),以 $\varphi$ - $\omega$ 扫描方式在一定的 $\theta$ 范围内收 集衍射数据。利用SADABS程序对数据进行吸收校 正,晶体结构通过直接法用SHELXS-97<sup>[21]</sup>程序进行 初步解析,并用SHELXL-97<sup>[22]</sup>程序对粗结构进行精 修,精修参数列于表1。部分非氢原子通过差值 Fourier合成确定,对非氢原子的坐标及各向异性热 参数进行了全矩阵最小二乘法修正;非水分子上的 氢原子通过理论加氢确定。2个配合物晶体结构中 的水分子存在严重的位置无序,故这些水分子上的 氢原子坐标未能精确确定,因此在结构解析中水分 子上的氢原子没有添加<sup>[23]</sup>。2种配合物中的Eu(III)和 Tb(III)离子与氧原子或氮原子的键长值、部分键角值 分别列于表S1(Supporting information)和表S2中。

CCDC: 1949202, 1; 1949204, 2°

Complex	1	2
Empirical formula	$C_{36}H_{36}Eu_4N_2O_{41}$	$\mathrm{C_{18}H_{19}NO_{21}Tb_2}$
Formula weight	1 760.52	903.19
Temperature / K	296(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	$P2_1/c$
<i>a</i> / nm	1.314 5(4)	1.310 98(18)
<i>b</i> / nm	1.301 4(4)	1.293 36(15)
<i>c</i> / nm	1.635 8(4)	1.636 09(19)
β / (°)	97.172(14)	96.312(9)
Volume / nm <sup>3</sup>	2.776 5(14)	2.757 3(6)
Ζ	2	4
$D_{\rm c}$ / (Mg · m <sup>-3</sup> )	2.074	2.142
Absorption coefficient / $mm^{-1}$	4.566	5.181
<i>F</i> (000)	1 640	1 672
heta range / (°)	2.01~25.00	2.46~25.00
Limiting indices	$-15 \leq h \leq 15,  -14 \leq k \leq 15,  -17 \leq l \leq 19$	$-15 \leq h \leq 15, -14 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 17$
Reflection collected, unique	12 884, 4 817 ( $R_{int}$ =0.093 2)	13 739, 4 849 ( <i>R</i> <sub>int</sub> =0.097 5)
Data, restraint, parameter	4 817, 42, 380	4 849, 30, 380
Goodness-of-fit on $F^2$	1.080	1.107
Final <i>R</i> indices $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0625, wR_2 = 0.1429$	$R_1$ =0.059 2, $wR_2$ =0.133 5
<i>R</i> indices (all data)	$R_1$ =0.094 8, $wR_2$ =0.158 8	$R_1$ =0.103 5, $wR_2$ =0.149 0
Largest diff. peak and hole / $(e \boldsymbol{\cdot} nm^{-3})$	2 777 and -2 401	1 938 and -1 272

表1 配合物1和2的晶体学数据 Table 1 Crystallographic data for complexes 1 and 2

## 2 结果与讨论

#### 2.1 配合物的结构

由表1可知,配合物1和2的化学式分别为  ${[Eu_4(HL)_2(ox)_2(H_2O)_{10}] \cdot 3H_2O_n}$ 和  ${[Tb_2(HL)(ox)(H_2O)_5] \cdot$ 2H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>,虽然稍有不同,但是可以看出这种差异是由 于晶格水的数目不同导致的结果。其晶系和空间 群完全相同,所以,这2个配合物属于同构化合物。 在合成过程中,没有加入草酸或其盐类化合物,故 配合物中的草酸根离子可能是在水热条件下,部分 配体发生分解产生。测试二者的红外光谱,可以看 出谱图非常相似,表明二者具有相似的结构,这与 单晶结构测试的结果相一致,2种配合物的红外光 谱图见图S1。以配合物1为例来描述这2种配合物 的结构。配合物1中铕离子有2种配位形式,二者 的配位数都是8(图1),其中Eu1与1个N原子和7个 氧原子配位,氧原子中有2个来自草酸根离子,其余 5个来自4个五元羧酸配体。8个配位原子形成了 变形双帽三棱柱多面体结构,Eu1位于多面体内部,

如图 2a 所示。Eu2 的8个配位原子都是氧原子,其 中2个同样来自草酸根离子,其余6个中5个来自配 位水分子,1个来自五元羧酸配体的羧基。这8个配 位原子形成的配位多面体与Eu1的配位原子形成的 多面体不同,其更接近变形的四方反棱柱结构,如 图 2b 所示。与 Eu1 配位形成的 8 个配位键分别为 Eu-O1, Eu-O3, Eu-O5, Eu-O8, Eu-O9, Eu-O11, Eu-013 和 Eu-N1, 其对应的键长分别为 0.235 2(7)、 0.234 7(9) 0.233 8(7) 0.230 6(10) 0.238 7(9) 0.245 7(9) 0.243 4(10)和 0.251 2(10) nm。与 Eu2 配位形成的 8 个配位键分别为Eu-O1w、Eu-O2w、Eu-O3w、Eu-O4w、Eu-O5w、Eu-O2、Eu-O12及Eu-O14,其对应的 键长分别为0.2368(16)、0.241(3)、0.237(2)、0.244(2)、 0.243 8(15)、0.246 9(8)、0.239 5(9)和 0.240 4(10) nm。 以Eu1为顶点的O-Eu-O键角最大为148.7(3)°,最小 为65.9(3)°; O-Eu-N键角的最大值为141.5(3)°, 最小 值为63.6(3)°。以Eu2为顶点的O-Eu-O键角最大值 为147.6(6)°,最小值为65.1(9)°。

五元羧酸配体在配合物中失去4个氢离子,以



Probability of thermal ellipsoids: 30%; Symmetry codes: #1: 2-x, 0.5+y, 0.5-z; #2: 2-x, -y, 1-z; #3: x, 0.5-y, 0.5+z

图1 配合物1中Eu(III)离子的2种配位环境

Fig.1 ORTEP representation of **1** showing two coordination environments of Eu(III)



图 2 Eu1和Eu2分别与8个配位原子形成的变形双帽三棱柱 (a)和四方反棱柱多面体 (b) Fig.2 Distorted bicapped trigonal prism (a) and square antiprism (b) formed by eight coordination atoms with Eu1 and Eu2, respectively

四价阴离子的形式配位,其中吡啶环上的4个羧基 均失去氢离子以羧酸根的形式与Eu(III)离子配位,而



图 3 配合物 1 中由五元酸及草酸与 Eu(III)离子形成的 二维结构

Fig.3 Two-dimensional structure formed by pentacarboxylate, oxalate ligands and Eu(III) for 1 苯环上的1个羧基并没有失去氢离子,是以羧基上的羰基氧原子O9与Eu(m)离子配位(图1)。每个五元 羧酸配体连接了5个Eu(m)离子,其中,吡啶环上的2-、6-位羧基与N原子以三齿螯合方式与1个Eu(m)离子配位;同时,2-位羧基的另一个氧原子以单齿配 位方式还连接了1个Eu(m)离子;3-、5-位上的羧基均 以单齿配位形式各连接1个Eu(m)离子;苯环上的1 个羧基也以单齿配位方式连接1个Eu(m)离子。

草酸根离子以螯合配位方式连接了2个Eu(III) 离子,这种配位方式与文献报道的配位方式一 致<sup>[24-26]</sup>。通过草酸根离子和五元羧酸配体与Eu(III)离 子的配位,生成了一个二维平面结构的配位聚合 物,如图3所示。

### 2.2 配合物的光致发光性质

以发射波长 611 nm 作为监测波长,在 200~450 nm 波长范围测试配合物1的粉末样品的激发光谱,

得到的结果如图 4a 所示,其最佳激发波长为 300 nm。以此波长为激发波长,测试配合物 1 的发射光 谱,结果如图 4b 所示,在 580、591、611、650 和 699 nm 处出现了 5 个发射峰,分别对应于 Eu(m)离子 的 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}(J=0,1,2,3,4)$ 的跃迁。其中的 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ 的跃迁为 Eu(m)离子电偶极跃迁, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ 的跃迁为 Eu(m)离子电偶极跃迁,电偶极跃迁强度为磁偶极 跃迁强度的 4 倍多,表明 Eu(m)离子在配合物中不处 于反演中心的位置上<sup>[27]</sup>。





以发射波长 545 nm 作为监测波长,在 200~425 nm 波长范围内测试配合物 2 的粉末样品的激发光 谱,得到如图 5a 所示的较宽的激发峰,其最佳激发 波长为 338 nm。以此波长为激发波长,测定配合物 2 的发射光谱,结果如图 5b 所示,可以看到在 489、 545、584 和 620 nm 处有 4 个很强的发射峰,分别对 应于 Tb(III)离子的<sup>5</sup> $D_4 \rightarrow {}^7F_f(J=6,5,4,3)$ 跃迁。除此之 外,在图中也可以看到在 650、667 和 680 nm 处有 3 个较弱的发射峰,其强度明显比前 4 个峰弱很多,这 3 个峰分别对应于 Tb(III)离子的  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_f(J=2,1,0)$ 跃





Fig.5 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of complex **2** 

迁。因此,该配合物的发射光谱中,可以看到Tb(III) 离子<sup>5</sup>D4能级向基态跃迁时产生的全部7个发射峰, 同时也表明该配合物具有较好的发光性能。

设定激发波长和发射波长均为300 nm,用积分 球测定配合物1粉末样品的发射光谱,通过仪器软 件进行数据处理得出配合物1的绝对量子产率为 45%。用同样的方法,设定激发波长和发射波长均 为338 nm,测得配合物2的绝对量子产率为38%。 从这2个配合物的绝对量子产率也可以看出,二者 都具有较好的发光性能。

#### 2.3 配合物的荧光寿命

设定激发波长和发射波长分别为 300 和 611 nm,以微秒脉冲氙灯为激发光源,调节合适的激发 和发射狭缝,测定配合物 1 中 Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>激发态的衰 减曲线,并进行非线性拟合,衰减曲线和拟合曲线 见图 6。拟合公式为  $y=A_1\exp(-x/t_1)+y_0$ ,拟合后得到 配合物 1 的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>激发态寿命为 1.83 ms,  $R^2$ 为 0.998,  $A_1$ 为 2 870.14,  $y_0$ 为 15.71。同样,设定激发波长和发射 波长分别为 338 和 545 nm,测试配合物 2 的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>激发 态的寿命,其衰减曲线和拟合曲线如图 7 所示。所



采用的拟合公式同上,其 $R^2$ 的值为 $0.997, A_1$ 为2 648.35, $y_0$ 为22.82,测得的配合物2的 $^5D_4$ 激发态的 寿命为1.07 ms。

## 3 结 论

采用水热合成方法,用高氯酸铕和高氯酸铽分 别与一种五元羧酸(4-(4-羧基苯基)吡啶-2,3,5,6-四 羧酸)反应,合成了稀土铕和铽的配合物。反应过程 中部分五元羧酸发生分解,产生了草酸,所以形成 的配合物中含有草酸根离子配体。这2个配合物结 构相同,为2D层状结构。二者在紫外光的激发下, 均可发射很强的荧光,其中铕配合物的绝对发光量 子产率为45%,铽配合物的绝对发光量子产率为 38%。

Supporting information is available at http://www.wjhxxb.cn

#### 参考文献:

- [1] DENG Qing-Feng(邓青锋), YU Liang-Min(于良民), LI Xia (李霞). Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2017,33(9): 1561-1567
- [2] CHEN Kai(陈凯), ZHOU Liang(周亮), DUAN Yu(段羽), et al. Sci. Sin. Chim.(中国科学:化学), 2018,48(8):866-873
- [3] Zhou Z, Gu J P, Qiao X G, et al. Sens. Actuators B, 2019,282: 437-442
- [4] MEI Xue-Lan(梅雪兰), DU Min-Jie(杜敏杰), HU Peng(胡鹏), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2019,35 (2):323-328
- [5] Cui P, Li J J, Dong J, et al. Inorg. Chem., 2018,57:6135-6141
- [6] XIAO Yang(肖洋), WANG Qian-Yu(王千宇), ZHAO Bei(赵 蓓), et al. Chin. J. Org. Chem.(有机化学), 2015,35(8):1598-1614
- [7] Murase M, Yamauchi S, Sakamoto S, et al. *Polyhedron*, 2013, 59(1):76-84
- [8] Yuan W, Cui Y M, Shi R J, et al. J. Rare Earth, 2011,29(11): 1013-1017
- [9] Ricardo O, Fabiana R, Marcelo O, et al. J. Mol. Model., 2006, 12(1):16-23
- [10]ZHANG De-Chun(张德春), XU Qi-Wei(许奇炜), LI Xia(李

夏). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2018,39(12):2611-2620

报

- [11]LI Gong-Chun(李公春), WANG Hong-Sheng(王宏胜), ZHU Lei(朱蕾), et al. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 2012,28(11): 2369-2372
- [12]WANG Xiao-Bing(王小兵), LU Wen-Gui(卢文贵). Journal of Fujian Normal University: Nat. Sci. Ed.(福建师范大学学 报:自然科学版), 2013,29(3):75-81
- [13]WANG Shao-Ting(王少亭), YANG Yong-Li(杨永丽), ZHU Hui-Ju(朱惠菊), et al. Spectrosc. Spectr. Anal.(光谱学与光 谱分析), 2006,26(5):933-935
- [14]Boddula R, Singh K, Giri S, et al. Inorg. Chem., 2017, 56: 10127-10130
- [15]Song T Q, Yuan K, Qiao W Z, et al. Anal. Chem., 2019,91(4): 2595-2599
- [16]Xu J, Corneillie T M, Moore E G, et al. J. Am. Chem. Soc., 2011,133:19900-19910
- [17]WANG Hong-Sheng(王宏胜), LI Gong-Chun(李公春), ZHANG Wan-Qiang(张万强), et al. Journal of Synthetic Crystals(人 工晶体学报), 2017,46(1):168-173
- [18]YANG Qing-Feng(杨庆凤), WEI Hai-Wen(魏海文), WANG Xiao-Zhong(王晓中), et al. Journal of the Chinese Society of Rare Earths(中国稀土学报), 2017,35(4):486-493
- [19]Soares-Santos P C R, Cunha-Silva L, Paz F A A, et al. Cryst. Growth Des., 2008,8:2505-2516
- [20]LU Jun(路军), BAI Yin-Juan(白银娟). Chin. J. Org. Chem. (有机化学), 2000,20(4):514-517
- [21]Sheldrick G M. SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [22]Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [23]Dai Y M, Liu M J, Xu J. Chin. J. Stuct. Chem., 2019,38(6): 970-976
- [24]WANG Hong-Sheng(王宏胜), XIA Jun(夏军), ZHANG Wan -Qiang(张万强), et al. Journal of Synthetic Crystals(人工晶 体学报), 2015,44(1):281-286
- [25]Zhang H J, Fan R Q, Dong Y W, et al. CrystEngComm, 2016, 18:3711-3724
- [26]Sun Z, Li H D, Sun G F, et al. Inorg. Chim. Acta, 2018,469: 51-56
- [27]Hadi A N, Li W, Feng G Q, et al. Chin. J. Struct. Chem., 2018,37(2):262-269