第 34 卷第 4 期 无 机 化 学 学 报 Vol.34 No.4
2018 年 4 月 CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY 655-661

三个稀土–主族三金属 Ln(Ⅲ)-Sr(Ⅱ)-K(Ⅰ)配合物的结构与发光性质

王宏胜*,[1,2] 李公春[1] 吴艳超[1] 张万强[1] 陈新华[1]
([1]许昌学院化学化工学院,许昌 461000)
([2]南开大学先进能源材料化学教育部重点实验室,天津 300071)

摘要:用 2,4,6-吡啶三甲酸和稀土钐、镝或钆的高氯酸盐溶液、碳酸锶、碳酸钾在 180 ℃水热条件下进行反应,制备出 3 个含有 3 种金属离子的配位聚合物$[LnSrK(ptc)_2(H_2O)]_n$(Ln=Sm (**1**)、Dy (**2**)、Gd (**3**),H_3ptc=2,4,6-吡啶三甲酸)。X 射线单晶衍射分析表明三者具有相同的结构,属三斜晶系,$P\bar{1}$ 空间群。配合物中配体 2,4,6-吡啶三甲酸根以 2 种不同的配位方式与 3 种金属离子配位,一种方式中连接了 7 个金属离子,另一种方式中连接了 8 个金属离子。Ln(Ⅲ)为八配位,与羧基上的 6 个氧原子和 2 个吡啶环上的 2 个氮原子配位;Sr(Ⅱ)也是八配位,配位原子均为氧原子;K(Ⅰ)与 5 个氧原子配位。荧光发射光谱表明,钐和镝的配合物在紫外光激发下均发射 Sm(Ⅲ)和 Dy(Ⅲ)两种离子的特征荧光,钆的配合物在紫外光激发下由于发生荷移跃迁而发射绿色荧光。

关键词:2,4,6-吡啶三甲酸;稀土;锶;钾;配位聚合物
中图分类号:O614.33+7;O614.342;O614.33+9;O614.23+2 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4861(2018)04-0655-07
DOI:10.11862/CJIC.2018.103

Structures and Luminescent Properties of Three Heterotrimetallic Ln(Ⅲ)-Sr(Ⅱ)-K(Ⅰ) Complexes

WANG Hong-Sheng*,[1,2] LI Gong-Chun[2] WU Yan-Chao[2] ZHANG Wan-Qiang[2] CHENG Xin-Hua[2]
([1]*School of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang, Henan* 461000, *China*)
([2]*Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry* (*Ministry of Education*), *Nankai University, Tianjin* 300071, *China*)

Abstract: Three coordination polymers with the molecular formula $[LnSrK(ptc)_2(H_2O)]_n$ (Ln=Sm (**1**), Dy (**2**), Gd (**3**), H_3ptc=2,4,6-pyridinetricarboxylic acid) were synthesized by hydrothermal reaction of the solutions of $Ln(ClO_4)_3$, $SrCO_3$, K_2CO_3 and H_3ptc at 180 ℃. The structures of three complexes were determined by X-ray single crystal diffraction and the results showed they are isomorphic compounds and crystallize in triclinic system, $P\bar{1}$ space group. The ptc ligands bonded with three metal ions Ln (Sm (**1**), Dy (**2**) and Gd (**3**)), Sr, K with two types of coordination modes: connecting seven metal ions and connecting eight metal ions. Ln(Ⅲ) is eight-coordinated by six oxygen atoms from carboxyl groups and two nitrogen atoms from two pyridyl rings. Sr(Ⅱ) ion is also eight-coordinated but the coordination atoms are all oxygen atoms. K(Ⅰ) is coordinated by five oxygen atoms. The emission spectra show Sm(Ⅲ)-Sr(Ⅱ)-K(Ⅰ) and Dy(Ⅲ)-Sr(Ⅱ)-K(Ⅰ) complexes both emit the characteristic fluorescence of Sm(Ⅲ) and Dy(Ⅲ). The Gd(Ⅲ)-Sr(Ⅱ)-K(Ⅰ) complex emits green fluorescence but it is resulted from the charge transfer transitions between the ligands and Gd(Ⅲ). CCDC: 1566176, **1**; 1566177, **2**; 1566178, **3**.

Keywords: 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid; rare earth; strontium; potassium; coordination polymer

收稿日期:2017-08-11。收修改稿日期:2018-01-29。
南开大学教育部先进能源与材料重点实验室开放基金项目(2015 年)和河南省高等学校重点科研项目(No.16A150062)资助。
*通信联系人。E-mail:xcuwaller@163.com;会员登记号:S060016066M。

0 引 言

近年来，设计合成含有稀土元素的配位聚合物成为配位化学研究领域的一大热点。特别是具有良好发光性质的稀土配合物，由于在荧光探针、激光材料、光致发光及电致发光等领域的潜在应用价值而受到极大关注[1-5]。含稀土的异金属配合物特别是3*d*~4*f*配位聚合物，由于其新颖的结构和良好的性质成为相关研究的重要内容之一[6-10]。而稀土与主族元素的配位聚合物的合成与性质研究相对比较少，一些研究者合成并研究了稀土–碱金属和稀土–碱土金属的双金属配位聚合物的性质[11-13]。根据文献报道，少数含稀土元素的三金属配位聚合物被合成并报道，其中配体均为多元羧酸或氰根离子[14-18]，而这些配合物中只有 Eu(Ⅲ)-Sr(Ⅱ)-K(Ⅰ)和 Tb(Ⅲ)-Sr(Ⅱ))-K(Ⅰ)与 2,4,6-吡啶三甲酸的配合物具有较好的光致发光性质[18]。研究表明，有机配体在配位聚合物的结构和性质方面有着重要的作用，对于含稀土异金属配位聚合物的性质，非稀土元素可能对稀土元素有不同的影响，比如在发光配合物中，部分元素可能会对稀土离子的荧光产生敏化作用，也可能产生淬灭作用。在此基础上，我们使用 2,4,6-吡啶三甲酸(H_3ptc)为有机配体，在水热条件下和稀土钐、钆或镝的三价离子的高氯酸盐水溶液、碳酸钾及碳酸锶反应，成功合成出 3 个含有 3 种金属离子的三维配位聚合物$[LnSrK(ptc)_2(H_2O)]_n$(Ln=Sm (**1**)、Gd (**2**)、Dy (**3**))，其中 Sm(Ⅲ)-Sr(Ⅱ)-K(Ⅰ)和 Dy(Ⅲ)-Sr(Ⅱ)-K(Ⅰ)的配合物在紫外光照射下发射 Sm(Ⅲ)和 Dy(Ⅲ)的特征荧光，Gd(Ⅲ)-Sr(Ⅱ)-K(Ⅰ)配合物在紫外光照射下发射由配体向金属离子发生核移跃迁产生的绿色荧光。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$Sm(ClO_4)_3$、$Dy(ClO_4)_3$ 和 $Gd(ClO_4)_3$ 水溶液分别用 Sm_2O_3、Dy_2O_3 和 Gd_2O_3 与高氯酸反应制得，3 种稀土氧化物纯度均大于 99.95%；2,4,6-吡啶三甲酸用氧化法合成；实验中所使用的其它化学试剂均为分析纯。

C、H、N 元素含量用 VarioEL Ⅲ元素分析仪 (德国 Elementar 公司)测定；红外光谱用 FTIR-650 型红外光谱仪(天津港东科技发展股份有限公司)(4 000~400 cm^{-1}，KBr 压片法)测定；熔点仪用 WRS-1B 数字熔点仪(上海申光仪器仪表有限公司)测定；荧光激发光谱、发射光谱和绝对量子产率用 FLS980 稳态瞬态荧光光谱仪(英国 Edinburgh 仪器公司)测定。

1.2 配体的合成

2,4,6-吡啶三甲酸 (H_3ptc) 用高锰酸钾氧化 2,4,6-三甲基吡啶制备[19]，对产品进行了元素分析和红外光谱测试，结果如下。元素分析按 $C_8H_5NO_6$ 计算值(%)：C，45.51；H，2.39；N，6.63。测定值(%)：C，45.74；H，2.08；N，6.49。IR (KBr pellet，cm^{-1})：3 544，3 421，1 719，1 591s，1 555，1 431，1 402，1 280，1 197，1 088，926，722，758，706，685，626，563。

1.3 $[LnSrK(ptc)_2(H_2O)]_n$ (Ln=Sm (1)、Dy (2)、Gd (3))的合成

配合物$[SmSrK(ptc)_2(H_2O)]_n$ (**1**)的单晶体用 0.040 $mol\cdot L^{-1}$ 的 $Sm(ClO_4)_3$ 水溶液 (0.2 mmol，5.00 mL)，$SrCO_3$(0.2 mmol，0.029 6 g)，K_2CO_3(0.1 mmol，0.013 8 g)和 H_3ptc(0.4 mmol，0.084 4 g)在 180 ℃水热条件下反应制备，产率 55%(基于 Sm^{3+}计算)。配位聚合物$[DySrK(ptc)_2(H_2O)]_n$ (**2**) 和$[GdSrK(ptc)_2(H_2O)]_n$ (**3**)的单晶体制备方法与配合物 **1** 的制备方法相同，只是将使用的 $Sm(ClO_4)_3$ 水溶液改变为 $Dy(ClO_4)_3$ 或 $Gd(ClO_4)_3$ 水溶液，产率 63%和 58%。对配合物 **1** ($C_{16}H_6N_2O_{13}SmSrK$)的元素分析理论值(%)：C，27.02；H，0.85；N，3.94。测定值(%)：C，26.65；H，1.24；N，4.15。配合物 **2**($C_{16}H_6N_2O_{13}DySrK$)的理论值(%)：C，26.56；H，0.84；N，3.87。测定值(%)：C，26.21；H，1.13；N，3.91。配合物 **3**($C_{16}H_6N_2O_{13}GdSrK$)的理论值(%)：C，26.76；H，0.84；N，3.90；测定值(%)：C，26.42；H，1.08；N，3.77。熔点测试表明，3 个配合物的熔点均大于 300 ℃。

1.4 配合物的结构表征

选取适合结构分析的 3 种配合物的单晶体，配合物 **1** 在 Bruker SMART1000 CCD X 射线单晶衍射仪上，采用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线(λ=0.071 073 nm)，以 φ-ω 扫描方式在一定的 θ 范围内收集衍射数据，利用 SADABS 程序对数据进行吸收校正，晶体结构用 SHELXS-97[20]和 SHELXL-97[21]软件进行解析和精修。配合物 **2** 和 **3** 在 Bruker APEX-Ⅱ CCD 型 X 射线单晶衍射仪上收集数据，同样用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 软件进行解析和精修。3 个配合物的主要晶体学数据和结构精修参数列于表 1。3 种金属离子和氧原子或氮原子的键长值列于表 2 中。

CCDC：1566176，**1**；1566177，**2**；1566178，**3**。

表 1　三个配合物的晶体和结构精修数据

Table 1　Crystal data and structure refinement for the three complexes

	1	2	3
Empirical formula	$C_{16}H_6N_2O_{13}SmSrK$	$C_{16}H_6N_2O_{13}DySrK$	$C_{16}H_6N_2O_{13}GdSrK$
Formula weight	711.30	723.45	718.20
Temperature / K	294(2)	296(2)	296(2)
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	0.804 26(16)	0.801 0(2)	0.805 0(3)
b / nm	1.075 6(2)	1.067 22(10)	1.075 0(2)
c / nm	1.206 9(2)	1.188 1(2)	1.205 2(2)
α / (°)	76.10(3)	75.915(13)	76.04(2)
β / (°)	71.31(3)	71.368(15)	71.51(2)
γ / (°)	74.67(3)	74.055(15)	74.506(16)
V / nm^3	0.939 9(3)	0.911 8(3)	0.939 0(4)
Z	2	2	2
D_c / (Mg·m^{-3})	2.513	2.634 9	2.540
μ / mm^{-1}	6.235	7.304	6.645
F(000)	678	683.5	682
Crystal size / mm	0.20×0.20×0.20	0.29×0.27×0.22	0.26×0.21×0.15
θ range / (°)	1.81~27.85	4.96~25.00	1.81~25.00
Limiting indices	$-10 \leqslant h \leqslant 6$, $-14 \leqslant k \leqslant 13$, $-15 \leqslant l \leqslant 15$	$-6 \leqslant h \leqslant 10$, $-9 \leqslant k \leqslant 14$, $-15 \leqslant l \leqslant 15$	$-9 \leqslant h \leqslant 7$, $-12 \leqslant k \leqslant 7$, $-14 \leqslant l \leqslant 14$
Reflection collected, unique	7 316, 4 410 (R_{int}=0.027 8)	5 895, 3 190 (R_{int}=0.053 5)	4 760, 3 273 (R_{int}=0.047 1)
Data, restraint, parameter	4 410, 3, 313	3 190, 10, 313	3 273, 9, 313
GOF	1.036	0.946	1.014
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1=0.032 0, wR_2=0.066 6	R_1=0.049 6, wR_2=0.082 4	R_1=0.051 7, wR_2=0.103 1
R indices (all data)	R_1=0.042 4, wR_2=0.070 3	R_1=0.083 6, wR_2=0.094 8	R_1=0.078 9, wR_2=0.113 2
Largest diff. peak and hole / (e·nm^{-3})	774 and −808	1 880 and −1 730	1 056 and −966

表 2　三个配合物的部分键长(nm)

Table 2　Selected bond lengths (nm) for three complexes

1					
Sm(1)-O(8)#1	0.231 6(3)	Sm(1)-N(1)#2	0.255 4(3)	Sr(1)-O(11)#5	0.268 8(3)
Sm(1)-O(1)	0.234 0(3)	Sr(1)-O(12)#4	0.250 7(3)	Sr(1)-O(12)#5	0.279 4(3)
Sm(1)-O(10)	0.240 9(3)	Sr(1)-O(2)#5	0.251 8(3)	K(1)-O(4)#9	0.269 7(3)
Sm(1)-O(5)#2	0.243 8(3)	Sr(1)-O(6)	0.257 4(3)	K(1)-O(7)	0.271 8(4)
Sm(1)-O(4)#2	0.247 5(3)	Sr(1)-O(13)	0.259 2(4)	K(1)-O(10)#3	0.275 6(3)
Sm(1)-O(11)	0.248 1(3)	Sr(1)-O(9)#6	0.260 5(3)	K(1)-O(2)#10	0.282 3(4)
Sm(1)-N(2)	0.254 4(3)	Sr(1)-O(3)#2	0.262 1(3)	K(1)-O(7)#11	0.293 5(4)
2					
Dy(1)-O(6)#1	0.225 94(9)	Dy(1)-N(1)	0.247 54(10)	Sr(1)-O(1)	0.268 54(10)
Dy(1)-O(3)	0.233 62(9)	Sr(1)-O(2)#4	0.248 89(11)	Sr(1)-O(12)#2	0.248 57(11)
Dy(1)-O(9)#3	0.240 13(10)	Sr(1)-O(4)#5	0.258 69(9)	K(1)-O(9)#7	0.267 00(10)
Dy(1)-N(2)#3	0.247 71(10)	Sr(1)-O(10)#6	0.262 32(10)	K(1)-O(3)#8	0.273 66(13)
Dy(1)-O(13)#2	0.227 78(9)	Sr(1)-O(2)	0.275 34(10)	K(1)-O(5)#10	0.288 66(13)

续表 2

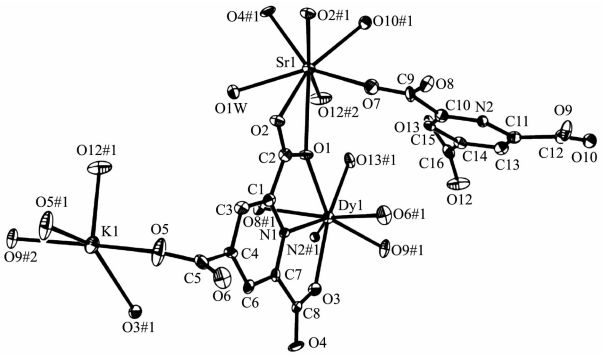
Dy(1)-O(8)#3	0.236 34(9)	Sr(1)-O(7)	0.258 16(10)	K(1)-O(5)	0.270 73(11)
Dy(1)-O(1)	0.241 49(11)	Sr(1)-O(1W)	0.257 87(10)	K(1)-O(12)#9	0.279 34(10)
		3			
Gd(1)-O(8)	0.229 6(7)	Gd(1)-O(4)#1	0.232 2(8)	Gd(1)-O(11)#2	0.239 4(7)
Gd(1)-O(6)	0.241 5(7)	Gd(1)-O(9)#2	0.245 9(6)	Gd(1)-O(1)	0.246 6(7)
Gd(1)-N(2)#2	0.252 3(8)	Gd(1)-N(1)	0.253 5(7)	Sr(1)-O(10)#3	0.250 8(6)
Sr(1)-O(3)#4	0.251 9(7)	Sr(1)-O(5)#5	0.256 9(7)	Sr(1)-O(12)#6	0.260 6(7)
Sr(1)-O(2)#7	0.261 8(7)	Sr(1)-O(1W)	0.261 4(9)	Sr(1)-O(9)	0.269 7(6)
Sr(1)-O(10)	0.278 1(8)	K(1)-O(1)#8	0.270 0(7)	K(1)-O(2)#8	0.321 3(8)
K(1)-O(11)#12	0.275 2(7)	K(1)-O(3)#11	0.281 5(9)	K(1)-O(7)#8	0.292 6(9)

Symmetry codes: #1: $-x$, $-y+2$, $-z$; #2: $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$; #3: $-x+1$, $-y+2$, $-z$; #4: x, y, $z+1$; #5: $-x$, $-y+1$, $-z+1$; #6: $-x$, $-y+2$, $-z+1$; #9: $-x+2$, $-y+1$, $-z$; #10: $-x+1$, $-y+1$, $-z$; #11: $-x+1$, $-y+2$, $-z-1$ for **1**; #1: $-x+1$, $-y$, $-z+1$; #2: $-x+1$, $-y+1$, $-z$; #3: $x-1$, y, z; #4: $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$; #5: x, $y+1$, z; #6: $-x+2$, $-y+1$, $-z$; #7: $x-2$, y, $z+1$; #8: $-x$, $-y$, $-z+1$; #9: $x-1$, y, $z+1$; #10: $-x$, $-y$, $-z+2$ for **2**; #1: $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$; #2: $-x+2$, $-y$, $-z+2$; #3: $-x+2$, $-y-1$, $-z+2$; #4: $x+1$, $y-1$, $z+1$; #5: $-x+1$, $-y$, $-z+2$; #6: x, $y-1$, z; #7: x, $y-1$, $z+1$; #8: $-x+3$, $-y$, $-z+1$; #11: $-x+2$, $-y$, $-z+1$; #12: $-x+3$, $-y$, $-z+2$ for **3**.

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构

三个配合物为同构化合物，以配合物 **2** 为例对三者的结构进行说明。如图 1 所示，稀土 Dy^{3+}离子在配合物中为八配位，配位原子为 6 个氧原子和 2 个氮原子，配位氧原子均为配体羧基氧原子，每个 Dy^{3+}离子与 2 个 ptc 阴离子配体的 2-、6-位羧基上一个氧原子及吡啶环上氮原子螯合配位；Sr^{2+}离子也是八配位，配位原子都是氧原子，其中 1 个氧原子来自配位水分子，其余 7 个来自配体羧基氧原子。Dy^{3+}离子和 Sr^{2+}离子都处于由 8 个配位原子形成的变形四方反棱柱多面体中。K^+离子与 5 个羧基氧原子配位，形成了变形四方锥结构。通过配体与金属离子的连接，形成了三维网状结构的配位聚合物，如图 2 所示。配体 ptc 在配合物中有 2 种配位方式，一种方式中同时连接了 2 个 Dy^{3+}、3 个 Sr^{2+}及 2 个 K^+共 7 个金属离子，另一方式中连接了 2 个 Dy^{3+}、3 个 Sr^{2+}及 3 个 K^+共 8 个金属离子(图 3)。



All the hydrogen atoms were omitted for clarity; Thermal ellipsoids probability: 30%; Symmetry codes: #1: $-x+1$, $-y$, $-z+1$; #2: $-x+1$, $-y+1$, $-z$

图 1 配合物 **2**中 Dy(Ⅲ)、Sr(Ⅱ)、K(I)离子的配位环境

Fig.1 ORTEP representation of **2** showing the coordination environment of Dy(Ⅲ), Sr(Ⅱ) and K(I)

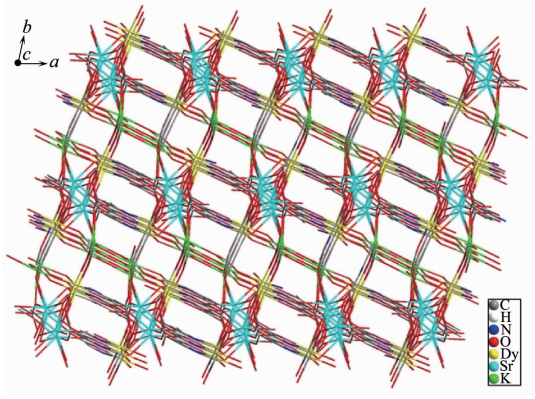
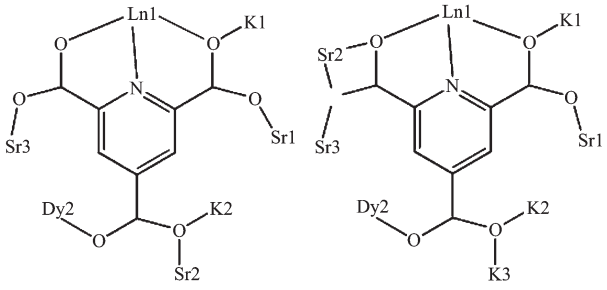


图 2 配合物 **2** 中由 ptc 阴离子和 Dy(Ⅲ)、Sr(Ⅱ)、K(I)三种金属离子形成的三维结构

Fig.2 Three-dimensional structure formed by ptc anions and Dy(Ⅲ), Sr(Ⅱ) and K(I) ions

2.2 配合物的红外光谱

三个配合物的红外谱图如图 4 所示。从图中可以看出，羧酸配体在 1 700 cm^{-1} 附近的-COOH 的红外吸收峰消失，在 1 625 cm^{-1} 处出现了$-COO^-$的反对称伸缩振动吸收峰，而在 1 370 cm^{-1} 附近出现了$-COO^-$的对称伸缩振动吸收峰。表明 H_3ptc 形成阴离子配体与金属离子配位，而且 3 个配合物的红外图



Ln=Sm (**1**), Dy (**2**), Gd (**3**)

图 3　配体 ptc 在配合物中的 2 种配位方式

Fig.3　Coordination modes of ptc ligands in the complexes

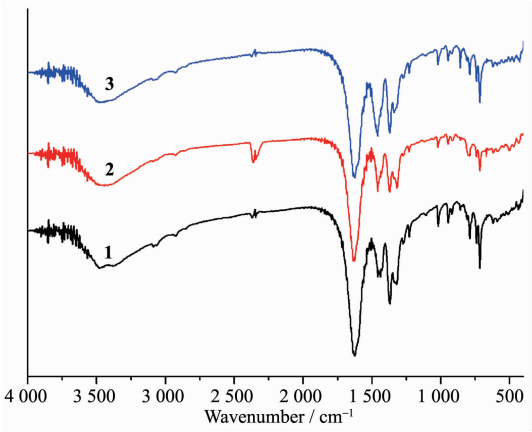


图 4　三个配合物的红外光谱

Fig.4　IR spectra of three complexes

非常相近，表明 ptc 阴离子以相同的配位方式与稀土离子形成配合物,这也与结构解析的结果一致。

2.3　配合物的光致发光性质

在室温下，测试了 3 个配合物的激发和发射光谱及光致发光的量子产率。

2.3.1　配合物 **1** 的荧光光谱及量子产率

以 600 nm 作为发射波长,激发狭缝为 2.0 nm,发射狭缝为 0.5 nm,测试了配合物 **1** 粉末样品的激发光谱,如图 5a 所示。从图中可以看出其最佳激发波长在 306 nm。用 306 nm 作激发波长,激发狭缝为 2.0 nm,发射狭缝为 0.5 nm,测试了配合物的发射光谱，如图 5b 所示，在 562、601、645、709 和 788 nm 等 5 处出现了荧光发射峰,分别对应于 Sm(Ⅲ) $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_J$($J$=5/2、7/2、9/2、11/2、13/2)的跃迁。通常钐配合物的发射光谱中可以看到在可见区 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_J$($J$=5/2、7/2、9/2)跃迁的 3 个发射峰,在此配合物中,还可以看到在可见区的 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$ 跃迁峰及在近红外区的 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$ 的跃迁发射峰。在室温下测试该配合物

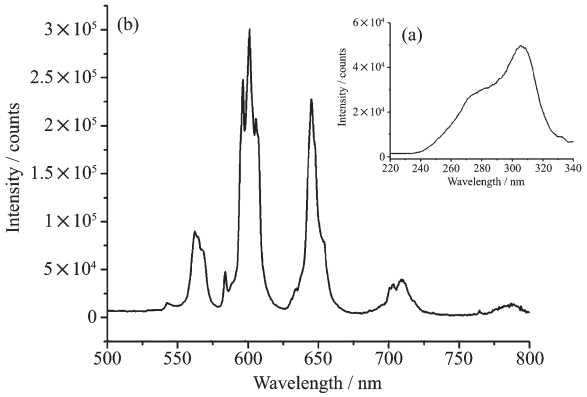


图 5　配合物 **1** 的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig.5　Excitation (a) and emission (b) spectra of complex **1**

粉末样品光致发光的绝对量子产率为 0.5%。

2.3.2　配合物 **2** 的荧光光谱及量子产率

以 575 nm 作为发射波长,激发狭缝为 1.0 nm,发射狭缝为 0.5 nm 测试了配合物 **2** 粉末样品的激发光谱,如图 6a 所示。从图中可以看出其最佳激发波长在 304 nm。用 304 nm 作激发波长,激发狭缝为 1.0 nm,发射狭缝为 0.5 nm,测试了配合物的发射光谱，如图 6b 所示，在 486、575、663 和 753 nm 等 4 处出现了荧光发射峰,分别对应于 Dy(Ⅲ)的 $^4F_{5/2}\rightarrow{}^6H_J$($J$=15/2、13/2、11/2、9/2)跃迁。通常镝配合物的发射光谱中可以看到 $^4F_{5/2}\rightarrow{}^6H_J$($J$=15/2、13/2)跃迁的 2 个发射峰，在此配合物中，也可以看到 $^4F_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$ 和 $^4F_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ 跃迁产生的 2 个较弱发射峰。在室温下测试该配合物粉末样品光致发光的绝对量子产率为 2.0%。

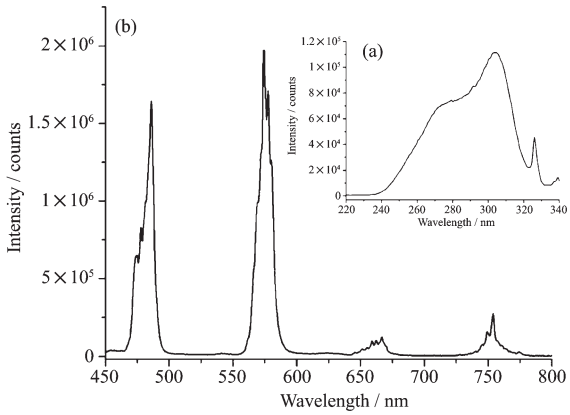


图 6　配合物 **2** 的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig.6　Excitation (a) and emission (b) spectra of complex **2**

2.3.3　配合物 **3** 的荧光光谱及量子产率

以 515 nm 作为发射波长，激发狭缝和发射狭缝分别为 1 和 0.5 nm 测试了配合物 **3** 的粉末样品

的激发光谱,如图 7 所示。从图中可以看出其最佳激发波长在 352 nm。用 352 nm 作激发波长,激发狭缝为 1.0 nm,发射狭缝为 0.5 nm,测试了配合物的发射光谱,如图 8 所示,在 450~650 nm 范围内出现了一个宽的荧光发射峰,其中最强峰在 515 nm 处,该发射峰是由于配体向金属离子发生荷移跃迁产生。从该配合物的最佳激发波长和发射波长可以看出,该配合物对紫外光的 Stokes 位移比较大,达到了~170 nm。另外,该配合物发射光谱范围比较宽,在 450~650 nm 均有发射,覆盖了可见光的大部分区域。在室温下测试该配合物粉末样品光致发光的绝对量子产率为 12.8%。另外从该配合物的色度坐标图(图 9)可以看出,该配合物在波长为 350 nm 左右的紫外光激发下,发射绿色荧光。

对比 3 个配合物的荧光激发光谱,可以看出 **1**、**2** 两个配合物的最佳激发波长很相近,而且激发峰形也相似,它们和 **3** 的激发峰峰形及最佳激发波长相差很大,由此可知,尽管 3 种配合物的配体和结构相同,且均为三金属配合物,但是在光致发光的机理

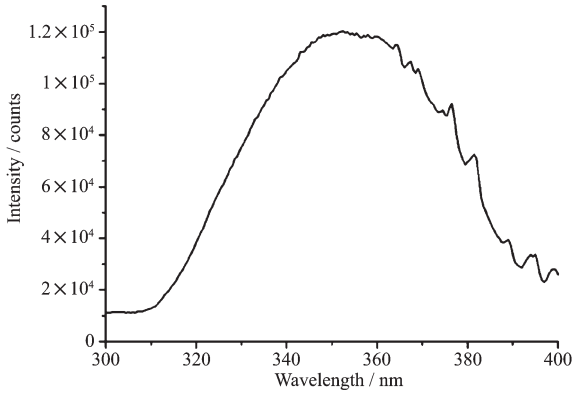


图 7 配合物 **3** 的激发光谱

Fig.7 Excitation spectrum of complex **3**

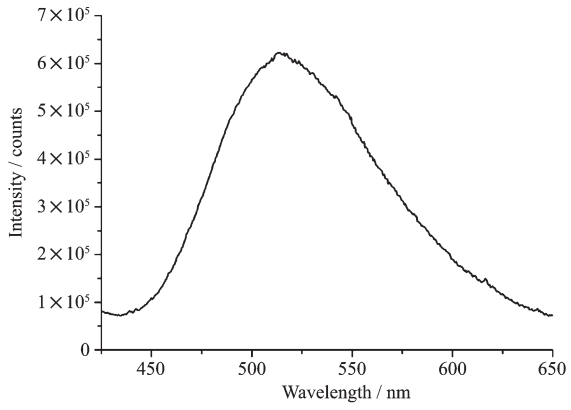


图 8 配合物 **3** 的发射光谱

Fig.8 Emission spectrum of complex **3**

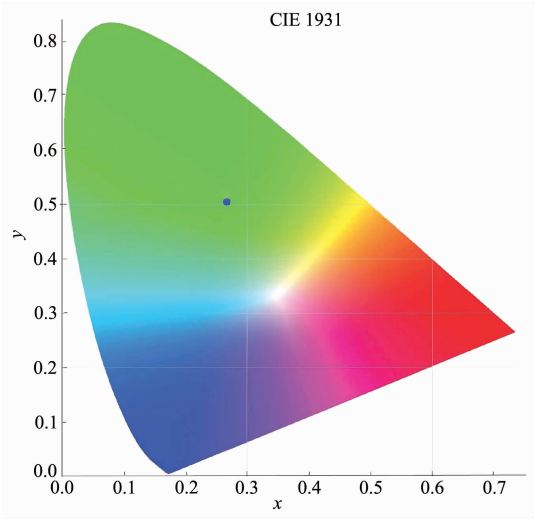


图 9 配合物 **3** 的色度坐标

Fig.9 Chromaticity diagram of complex **3**

上有着本质的区别,配合物 **1** 和 **2** 是按照稀土配合物发光机理中的“天线效应”产生荧光,即在紫外光激发时,配体被首先激发,然后经过系间窜越到配体三重激发态,再将能量传递给稀土离子使其被激发产生荧光,而配合物 **3** 是由于发生配体向金属离子的核移跃迁产生荧光。

3 结 论

采用水热合成法制备了 3 个含稀土和主族元素的三金属配位聚合物,测定了 3 种化合物的晶体结构。对配合物进行了元素分析、红外光谱、熔点等表征。对 3 种配合物的光致发光性质进行了测试,结果表明,Sm(Ⅲ)-Sr(Ⅱ)-K(Ⅰ)和 Dy(Ⅲ)-Sr(Ⅱ)-K(Ⅰ)与配体 ptc 生成的配合物在紫外光照射下发射 Sm(Ⅲ)和 Dy(Ⅲ)的特征荧光;Gd(Ⅲ)-Sr(Ⅱ)-K(Ⅰ)配合物在紫外光照射下发绿色荧光,该发光是由于配体向金属离子发生核移跃迁产生。这为利用稀土钆元素合成发光配合物提供了新的思路。

参考文献:

[1] Liu Q Y, Wang W F, Wang Y L, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**:2381-2392

[2] QUAN Jing-Miao(全静苗), LEI Hai-Rui(雷海瑞), LIU Feng-Yi(刘峰毅), et al. *Scientia Sinica Chimica*(中国科学:化学), **2017**,**47**(7):876-881

[3] Cui Y J, Xu H, Yue Y F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:3979-3982

[4] ZHAO Peng-Fei(赵朋飞), SHE Jiang-Bo(佘江波), LI Dong-

Dong(李冬冬), et al. *Acta Photonica Sinica*(光子学报), **2014**,**43**(2):0216001

[5] ZHOU Liang(周亮), DENG Rui-Ping(邓瑞平), ZHANG Hong-Jie(张洪杰). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(1):113-120

[6] Zhao B, Cheng P, Dai Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**:934-936

[7] Zhao B, Cheng P, Chen X Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:3012-3013

[8] Zhao X Q, Zhao B, Ma Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:5832-5834

[9] Gao H L, Zhao B, Zhao X, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:11057-11061

[10]Cui Y J, Yue Y F, Qian G D, et al. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:1126-1162

[11]Huang Y G, Jiang F L, Hong M C. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, **253**:2814-2834

[12]Mishra S, Ledoux G, Jeanneau E, et al. *Dalton Trans.*, **2012**, **41**:1490-1502

[13]Zhao X Q, Zuo Y, Gao D L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, **9**:3948-3957

[14]Gao H L, Yi L, Ding B, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:481-483

[15]Kou H Z, Zhou B C, Gao S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:3288-3291

[16]Kou H Z, Zhou B C, Wang R J. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:7658-7665

[17]Zhang W Z, Lv T Y, Wei D Z, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**,**14**:1245-1249

[18]Wang H S, Xia J, Zhai B, et al. *J. Coord. Chem.*, **2014**,**67**:3234-3242

[19]Syper L, Kloc K, Mlochowski J. *Tetrahedron*, **1980**,**36**:123-129

[20]Sheldrick G M. *SHELXS* 97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

[21]Sheldrick G M. *SHELXL* 97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.