

## 功能材料

基于羧酸基-酚羟基配体 Pr 配合物的结构、荧光性质以及  
辅助配体的影响

罗仕超, 彭庆鹏, 张洪涛, 刘楚湖, 江尚坤, 王莹, 关磊\*

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**采用 3,3'-偶氮双(6-羟基苯甲酸)二钠( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$ )为配体,通过水热法与  $\text{Pr}^{3+}$  反应得到两个配合物  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{L})_{0.5}(\text{L})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (1) 和  $\text{Pr}(\text{HL})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) ( $\text{phen}=1,10$ -邻菲罗啉)。配合物 1 中,  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  阴离子作为四齿配体, 2 个羧酸基分别以  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$  的方式与  $\text{Pr}^{3+}$  配位, 形成二维层状结构, 并且  $\text{L}^{4-}$  阴离子作为桥连配体, 利用羧酸基和酚羟基分别以  $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$  和桥连模式将二维层中 3 个相邻的  $\text{Pr}^{3+}$  连接, 将结构拓展成三维网络结构, 其 Schläfli 符号为  $\{4^2 \cdot 8^4\} \{4^6 \cdot 6^6 \cdot 8^3\} \{4^7 \cdot 6^3\}_2$ 。引入 phen 分子, 配合物 2 变为单核结构, phen 与  $\text{Pr}^{3+}$  螯合配位,  $\text{HL}^{3-}$  作为单齿配体与  $\text{Pr}^{3+}$  配位。配合物 1 和 2 分别在 638 和 778 nm, 652 和 781 nm 处有  $\text{Pr}^{3+}$  的特征荧光发射峰, 颜色落在色度图的橙色区域内, 是  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$  和  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  能级跃迁所致。配合物 2 的荧光强度高于配合物 1, 且主峰红移 14 nm, 归因于 phen 的共轭体系以及其与  $\text{Pr}^{3+}$  配位作用。

**关键词:**镨离子; 配位聚合物; 三维结构; 荧光; 辅助配体

**中图分类号:** O614.33    **文献标识码:** A    **文章编号:** 0258-3283(2024)06-0026-07

**DOI:** 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0041

**Structures, Fluorescence Properties and Influence of Auxiliary Ligand on Pr Complexes Based on Carboxylate-Phenol Ligand** LUO Shi-chao, PENG Qing-peng, ZHANG Hong-tao, LIU Chu-hu, JIANG Shang-kun, WANG Ying, GUAN Lei\* (School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** Two complexes  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{L})_{0.5}(\text{L})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (1) and  $\text{Pr}(\text{HL})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}=3,3'$ -azobis(6-hydroxybenzoic acid) disodium, phen=1,10-phenanthroline) were synthesized by hydrothermal reaction with  $\text{Pr}^{3+}$  using  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$  as ligand. In complex 1, the  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  anions act as tetradentate ligands, which bind to  $\text{Pr}^{3+}$  ions through two carboxylate groups in  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$  coordination mode, forming a two-dimensional layered structure. Moreover, the  $\text{L}^{4-}$  anions serve as bridging ligands, which connect the three adjacent  $\text{Pr}^{3+}$  ions in two-dimensional layers via the carboxylate and phenol groups in  $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$  and bridging fashions, respectively, expanding into a three-dimensional network structure with the Schläfli symbol of  $\{4^2 \cdot 8^4\} \{4^6 \cdot 6^6 \cdot 8^3\} \{4^7 \cdot 6^3\}_2$ . The structure of complex 2 transforms into a mononuclear one by the introduction of phen molecules, where phen molecules chelate with  $\text{Pr}^{3+}$ , while  $\text{HL}^{3-}$  anions act as monodentate ligands, coordinating with  $\text{Pr}^{3+}$ . Complexes 1 and 2 exhibited the characteristic emissions of  $\text{Pr}^{3+}$  at 638 and 778 nm, 652 and 781 nm, which fall within the orange region of the CIE chromaticity diagram, corresponding to  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$  and  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  energy transitions, respectively. The fluorescence intensity of complex 2 was higher than complex 1, and the main peak had red-shift of 14 nm, which was attributed to the conjugated system of phen and its coordination with  $\text{Pr}^{3+}$ .

**Key words:** praseodymium ion; coordination polymer; three-dimensional structure; fluorescence; auxiliary ligand

收稿日期: 2024-01-16; 网络首发日期: 2024-03-22

基金项目: 辽宁省教育厅基本科研项目的 (LJKMZ20220738); 辽宁石油化工大学创新创业训练计划项目 (S202310148010)。

作者简介: 罗仕超 (2000-), 男, 贵州黔西南布依族苗族自治州人, 本科生, 主要研究方向为功能配位聚合物合成与性质。

通讯作者: 关磊, E-mail: syncoord@163.com。

引用本文: 罗仕超, 彭庆鹏, 张洪涛, 等. 基于羧酸基-酚羟基配体 Pr 配合物的结构、荧光性质以及辅助配体的影响 [J]. 化学试剂, 2024, 46(6): 26-32。

近年来,发光配合物引起了研究者的广泛关注,因其荧光发射可调控、强度高、寿命长等优点以及在众多领域具有潜在的应用价值,比如荧光材料、传感与检测、医学成像、探测与记录等,其设计与合成已经成为材料化学与晶体工程领域的研究热点之一<sup>[1-6]</sup>。对于发光配合物,其发光来源主要有金属离子、有机配体和客体分子等。目前,发光配合物的研究主要集中在过渡金属离子和稀土金属离子上,尤其以稀土金属离子为主<sup>[7,8]</sup>。由于稀土离子核外电子及轨道的特点,一般来说稀土离子荧光效率与配体有直接联系。一些配体能够利用“天线效应”敏化稀土离子,使其荧光效率显著提高;另一些配体则不能显著提高稀土离子的荧光效率<sup>[9]</sup>。目前,具有荧光性能的稀土配合物的构筑以及荧光性质研究都是据此展开的<sup>[10]</sup>。对于配体是如何影响稀土配合物的荧光性能,尤其是对于配体吸收紫外-可见光的能力是如何影响稀土配合物的荧光性能的问题一直是本领域研究的热点之一<sup>[11]</sup>。

稀土配合物的结构主要受中心金属离子的配位构型和配体的配位方式两个主要因素影响。众所周知,构筑稀土配合物所用配体多为芳香羧酸基配体。其配位方式多样,形成的配位键比较稳定,包括 $\mu_1-\eta^1$ 、 $\mu_1-\eta^2$ 和 $\mu_2-\eta^2$ 等<sup>[12-14]</sup>。如含有多个羧酸基团时,羧酸基所在位置不同,受空间位阻的影响,其配位方式亦有所不同,可构筑结构多样的配合物。此外,羧酸基与稀土金属离子配位可形成不同的次级结构单元,有效的促进结构整体框架的延伸,提高目标配合物结构的稳定性。另外,在芳环羧酸基配体上添加供电子基,如羟基、胺基等官能团,不仅可以增加其配位点以及配位方式,合成结构更稳定、新颖的稀土配合物<sup>[15,16]</sup>。同时,还可以促进配体到稀土金属离子的能量转移,敏化稀土金属离子,促使其特征荧光发射。但是,研究稀土配合物的发光性质以及能量转移问题仍面临较大的挑战,除最基本的影响因素外,配体的共轭体系、客体分子、配合物的刚度、分子间的弱相互作用等的影响也不容小觑<sup>[17]</sup>。

本文通过水热法,利用 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$ 为配体与 $\text{Pr}^{3+}$ 反应合成得到了两个 Pr 配合物 $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{L})_{0.5}(\text{L})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 和 $\text{Pr}(\text{HL})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。通过辅助配体 phen 的引入,将具有三维结构的 Pr 配位聚合物转变成单核结构。对其组

成、结构以及热稳定性进行了表征。此外,还考察了结构与 phen 分子对荧光发射性质的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

Apex-II CCD 型单晶 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司);750 型 FT-IR 光谱仪(4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ , KBr 压片,德国 Magna 公司);2400 型元素分析仪、TGA 7 型热重分析仪(25~900  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  气氛,美国 Perkin-Elmer 公司);F-4700 型荧光光谱仪(日本 Hitachi 公司)。

实验所用药品和溶剂均购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;所用试剂均为分析纯。

### 1.2 配合物 1 的合成

将 0.035 g (0.1 mmol)  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$  和 0.044 g (0.1 mmol)  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在 15 mL 去离子水中,在室温下搅拌 2 h。然后,将溶液封装在聚四氟乙烯内衬的高压反应釜(20 mL)中。在 120  $^{\circ}\text{C}$  下加热 3 d 后,缓慢冷却至室温,得到绿色块状晶体。将晶体颗粒过滤,用去离子水和乙醇清洗后置于干燥器中,产率为 54%。元素分析,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_8\text{Pr}$ , 实测值(计算值),%: C 35.23 (35.15); H 2.78 (2.72); N 5.88 (5.86)。IR (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 319 (OH), 1 645、1 620、1 455 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1 571 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1 393、1 357 ( $\text{N}=\text{N}$ ), 1 252、1 167、1 130 ( $\text{C}-\text{O}$ ), 860、805、701 ( $\text{C}-\text{H}$ )。

### 1.3 配合物 2 的合成

将 0.035 g (0.1 mmol)  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$ 、0.044 g (0.1 mmol)  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.020 g (0.1 mmol) phen 溶解在 15 mL 去离子水中,在室温下搅拌 2 h。然后,将溶液封装在聚四氟乙烯内衬的高压反应釜(20 mL)中。在 120  $^{\circ}\text{C}$  下加热 3 d 后,缓慢冷却至室温,得到绿色块状晶体。将晶体颗粒过滤,用去离子水和乙醇清洗后置于干燥器中,产率为 55%。元素分析,  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Pr}$ , 实测值(计算值),%: C 41.88 (41.80); H 4.00 (3.89); N 7.57 (7.50)。IR (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 370 (OH), 1 620、1 516、1 422、1 479 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1 587 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1 377、1 338 ( $\text{N}=\text{N}$ ), 1 299、1 248、1 185、1 138 ( $\text{C}-\text{O}$ ), 918、836、789、728、679 ( $\text{C}-\text{H}$ )。

### 1.4 测定配合物晶体结构

在 296 K 下,配合物 1 和 2 单晶结构通过

Bruker Apex-II CCD 单晶 X-射线衍射仪进行测定。使用单色化的 Mo-K $\alpha$  射线,以  $\varphi$ - $\omega$  扫描方式采集数据,并进行吸收校正。利用直接法,SHELX 软件包进行结构解析和精修<sup>[18,19]</sup>。CCDC No.: 2323853,2324221。配合物 1 和 2 的晶体数据和结构精修数据均列于表 1,部分键长和键角列于表 2。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体数据和结构精修数据

Tab.1 Crystal data and structural refinement data for complexes 1 and 2

|                                                                                   | 配合物 1                                                            | 配合物 2                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Chemical formula                                                                  | C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Pr | C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O <sub>13</sub> Pr |
| $M_r$                                                                             | 478.17                                                           | 746.44                                                            |
| Crystal system, space group                                                       | Monoclinic,<br>C2/c                                              | Triclinic,<br>P-1                                                 |
| $a, b, c/\text{\AA}$                                                              | 20.634(12),<br>7.334(4),<br>25.789(12)                           | 8.987(2),<br>10.001(2),<br>17.415(4)                              |
| $\alpha, \beta, \gamma/(\circ)$                                                   | 105.354(15)                                                      | 76.567(6),<br>87.094(7),<br>70.595(6)                             |
| $V/\text{\AA}^3$                                                                  | 3 763(3)                                                         | 1 435.5(5)                                                        |
| $Z$                                                                               | 8                                                                | 2                                                                 |
| Radiation type                                                                    | Mo-K $\alpha$                                                    | Mo-K $\alpha$                                                     |
| $\mu/(\text{mm}^{-1})$                                                            | 2.63                                                             | 1.77                                                              |
| No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections        | 8 943, 4 382,<br>3 672                                           | 12 626, 6 441,<br>6 175                                           |
| $R_{\text{int}}$                                                                  | 0.05                                                             | 0.039                                                             |
| $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}/(\text{\AA}^{-1})$                            | 0.663                                                            | 0.651                                                             |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$                                               | 0.076, 0.290,<br>1.25                                            | 0.039, 0.117,<br>1.04                                             |
| No. of reflections                                                                | 4382                                                             | 6441                                                              |
| No. of parameters                                                                 | 226                                                              | 404                                                               |
| No. of restraints                                                                 | 2                                                                | 2                                                                 |
| $\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/(\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3})$ | 5.73, -4.11                                                      | 0.78, -0.79                                                       |

表 2 配合物 1 和 2 的部分键长和键角<sup>注</sup>

Tab.2 Selected bond lengths and angles for complexes 1 and 2

| 配合物 1                 |          |                     |          |
|-----------------------|----------|---------------------|----------|
| 化学键                   | 键长/nm    | 化学键                 | 键长/nm    |
| Pr1—O1                | 2.528(6) | Pr1—O3 <sup>i</sup> | 2.611(7) |
| Pr1—O2 <sup>i</sup>   | 2.496(6) | Pr1—O4              | 2.482(6) |
| Pr1—O2                | 2.404(6) | Pr1—O6              | 2.517(9) |
| Pr1—O1 <sup>ii</sup>  | 2.562(6) | Pr1—O7              | 2.555(7) |
| Pr1—O004 <sup>i</sup> | 2.523(7) |                     |          |

续表

| 配合物 1                                  |                |                                         |                |
|----------------------------------------|----------------|-----------------------------------------|----------------|
| 化学键                                    | 键角/( $\circ$ ) | 化学键                                     | 键角/( $\circ$ ) |
| O2—Pr1—O4                              | 71.0(2)        | O2 <sup>i</sup> —Pr1—O7                 | 67.0(2)        |
| O2—Pr1—O2 <sup>i</sup>                 | 126.17(15)     | O4—Pr1—O1                               | 90.4(2)        |
| O2—Pr1—O004 <sup>i</sup>               | 73.4(2)        | O004 <sup>i</sup> —Pr1—O1               | 82.0(2)        |
| O4—Pr1—O6                              | 70.5(3)        | O4—Pr1—O1 <sup>ii</sup>                 | 88.2(2)        |
| O6—Pr1—O2 <sup>i</sup>                 | 107.6(3)       | O004 <sup>i</sup> —Pr1—O1 <sup>ii</sup> | 72.0(2)        |
| O2 <sup>i</sup> —Pr1—O004 <sup>i</sup> | 74.3(2)        | O2—Pr1—O3 <sup>i</sup>                  | 149.6(3)       |
| O6—Pr1—O7                              | 74.4(3)        | O6—Pr1—O1 <sup>ii</sup>                 | 75.8(3)        |
| O2—Pr1—O1                              | 67.8(2)        | O7—Pr1—O1 <sup>ii</sup>                 | 146.9(2)       |
| O2 <sup>i</sup> —Pr1—O1                | 66.0(2)        | O4—Pr1—O3 <sup>i</sup>                  | 136.2(3)       |
| O2—Pr1—O1 <sup>ii</sup>                | 66.8(2)        | O004 <sup>i</sup> —Pr1—O3 <sup>i</sup>  | 77.3(3)        |
| O2 <sup>i</sup> —Pr1—O1 <sup>ii</sup>  | 137.2(2)       | O4—Pr1—O7                               | 68.5(2)        |
| O1—Pr1—O1 <sup>ii</sup>                | 132.33(12)     | O004 <sup>i</sup> —Pr1—O7               | 139.9(2)       |
| O2—Pr1—O6                              | 126.2(3)       | O6—Pr1—O1                               | 146.6(3)       |
| O4—Pr1—O2 <sup>i</sup>                 | 134.0(2)       | O7—Pr1—O1                               | 73.2(3)        |
| O4—Pr1—O004 <sup>i</sup>               | 143.8(2)       | O2 <sup>i</sup> —Pr1—O3 <sup>i</sup>    | 50.3(2)        |
| O6—Pr1—O004 <sup>i</sup>               | 129.3(3)       | O1—Pr1—O3 <sup>i</sup>                  | 116.0(2)       |
| O1 <sup>ii</sup> —Pr1—O3 <sup>i</sup>  | 96.6(2)        | O6—Pr1—O3 <sup>i</sup>                  | 68.7(3)        |
| O2—Pr1—O7                              | 122.3(2)       | O7—Pr1—O3 <sup>i</sup>                  | 85.8(3)        |
| 配合物 2                                  |                |                                         |                |
| 化学键                                    | 键长/nm          | 化学键                                     | 键长/nm          |
| Pr1—O4                                 | 2.756(3)       | Pr1—N3                                  | 2.914(3)       |
| Pr1—O9                                 | 2.906(3)       | Pr1—O8                                  | 2.893(3)       |
| Pr1—O11 <sup>i</sup>                   | 2.977(3)       | Pr1—O11                                 | 2.861(3)       |
| Pr1—O7                                 | 2.745(3)       | Pr1—N4                                  | 2.906(3)       |
| Pr1—O10                                | 2.729(3)       |                                         |                |
| 化学键                                    | 键角/( $\circ$ ) | 化学键                                     | 键角/( $\circ$ ) |
| O4—Pr1—O9                              | 130.24(8)      | O10—Pr1—O11 <sup>i</sup>                | 124.24(8)      |
| O4—Pr1—O11 <sup>i</sup>                | 68.48(7)       | O10—Pr1—O7                              | 128.03(10)     |
| O4—Pr1—O11                             | 72.36(8)       | O10—Pr1—N3                              | 70.26(9)       |
| O4—Pr1—N3                              | 75.76(8)       | O10—Pr1—O8                              | 68.79(9)       |
| O4—Pr1—O8                              | 133.19(8)      | O10—Pr1—N4                              | 106.69(8)      |
| O4—Pr1—N4                              | 68.51(8)       | N3—Pr1—O11 <sup>i</sup>                 | 133.41(8)      |
| O9—Pr1—O11 <sup>i</sup>                | 63.75(7)       | O7—Pr1—O11 <sup>i</sup>                 | 67.28(8)       |
| O9—Pr1—N3                              | 131.29(8)      | N4—Pr1—N3                               | 56.39(9)       |
| O9—Pr1—N4                              | 158.77(8)      | O7—Pr1—O11                              | 134.20(8)      |
| O11—Pr1—O9                             | 76.95(8)       | N4—Pr1—O11 <sup>i</sup>                 | 128.70(8)      |
| O11—Pr1—O11 <sup>i</sup>               | 66.92(8)       | O7—Pr1—O9                               | 82.74(8)       |
| O11—Pr1—N3                             | 74.58(8)       | O8—Pr1—N4                               | 67.34(8)       |
| O7—Pr1—N3                              | 143.72(9)      | O8—Pr1—N3                               | 92.24(8)       |
| O7—Pr1—O8                              | 71.78(9)       | O7—Pr1—O4                               | 91.51(9)       |
| O7—Pr1—N4                              | 87.34(9)       | O8—Pr1—O11 <sup>i</sup>                 | 134.08(7)      |
| O10—Pr1—O4                             | 140.40(9)      | O11—Pr1—N4                              | 122.60(8)      |
| O10—Pr1—O9                             | 66.23(8)       | O8—Pr1—O9                               | 91.68(8)       |
| O10—Pr1—O11                            | 79.42(9)       | O11—Pr1—O8                              | 148.14(7)      |

注: Symmetry codes for complex 1: (<sup>i</sup>)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (<sup>ii</sup>)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; Symmetry code for complex 2: (<sup>i</sup>)  $-x+1, -y+1, -z+1$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物 1 晶体结构

单晶 X-射线衍射结果表明,配合物 1 属于单斜晶系,  $C2/c$  空间群(表 1)。1 个不对称结构单元包含 1 个  $\text{Pr}^{3+}$ 、0.5 个  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ 、0.5 个  $\text{L}^{4-}$  和 2 个配位水分子(图 1a)。 $\text{Pr}^{3+}$  是九配位的,分别与 2 个  $\text{L}^{4-}$  配体中的 3 个羧酸基氧原子( $\text{O}2$ 、 $\text{O}2^{\text{i}}$  和  $\text{O}3$ )、2 个酚羟基氧原子( $\text{O}1$  和  $\text{O}1^{\text{ii}}$ )、2 个  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  中的 2 个酚羟基氧原子( $\text{O}004$  和  $\text{O}4$ )以及 2 个配位水分子的氧原子( $\text{O}6$  和  $\text{O}7$ )配位,呈扭曲的三帽三棱柱配位构型(图 1b)。 $\text{Pr}-\text{O}$  键长在  $2.404(6) \sim 2.611(7) \text{ \AA}$  之间, $\text{O}-\text{Pr}-\text{O}$  键角在  $50.3(2)^\circ \sim 149.6(3)^\circ$  之间(表 2),这些数值与文献[20,21]报道的其他 Pr 配合物的数值相似。 $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  配体为四齿配体,2 个羧酸基均以  $\mu_2-\eta^1:\eta^1$  的方式连接 2 个  $\text{Pr}^{3+}$ ,其中,2 个酚羟基均是质子化的,不参与配位(图 1c); $\text{L}^{4-}$  配体为六齿配体,羧酸基均以  $\mu_2-\eta^2:\eta^1$  的方式连接 2 个  $\text{Pr}^{3+}$ ,酚羟基氧原子均桥连相邻的 2 个  $\text{Pr}^{3+}$ (图 1d)。 $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  配体的 2 个羧酸基分别桥连相邻的 2 个  $\text{Pr}^{3+}$ ,形成了一个二维层状结构,并且, $\text{L}^{4-}$  配体作为桥连配体将二维层中相邻的 3 个  $\text{Pr}^{3+}$  相互连接,将结构拓展成一个三维网络结构(图 1e)。另外,配合

物 1 的三维结构之间还存在许多氢键,比如酚羟基和羧酸基之间的氢键( $\text{O}7-\text{H}7\text{B}\cdots\text{O}004$ )、酚羟基和配位水分子之间的氢键( $\text{O}5-\text{H}5\cdots\text{O}7$ )以及配位水分子和羧酸基之间的氢键( $\text{O}7-\text{H}7\text{B}\cdots\text{O}004$ )(表 3),这些氢键使配合物的晶体结构更加稳定。文献报道的类似结构的双羧酸基配体自组装构筑的配位聚合物中,配体只采用一种配位方式,与过渡金属离子配位形成一维结构。Mu 等<sup>[22]</sup>采用常温挥发法,利用 4,4'-二苯醚二甲酸( $\text{H}_2\text{oba}$ )以及 1,10-邻菲罗啉(phen)为配体,与  $\text{Cd}^{2+}$  反应得到了 1 个配位聚合物  $[\text{Cd}_2(\text{oba})_2(\text{phen})_2]_n$ 。 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  都与 3 个  $\text{oba}^{2-}$  的 5 个羧酸基氧原子、1 个 phen 的 2 个氮原子配位。在  $\text{oba}^{2-}$  配体中,2 个羧酸基分别采用  $\mu_1-\eta^2$  和  $\mu_2-\eta^2:\eta^1$  方式桥连 2 个  $\text{Cd}^{2+}$ ,形成  $[\text{Cd}_2(\text{CO}_2)_2]$  次级结构单元。相邻的次级结构单元通过  $\text{oba}^{2-}$  连接,形成一维双链结构。

从拓扑角度分析, $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  配体与 4 个  $\text{Pr}^{3+}$  配位,可视为 4-连接节点; $\text{L}^{4-}$  配体与 6 个  $\text{Pr}^{3+}$  配位,可视为 6-连接节点;每个  $\text{Pr}^{3+}$  周围有 5 个配体与其配位,可视为 5-连接节点,因此,该配位聚合物具有 4,5,6-连接网络。拓扑结构的 Schläfli 符号为  $\{4^2 \cdot 8^4\} \{4^6 \cdot 6^6 \cdot 8^3\} \{4^7 \cdot 6^3\}_2$ (图 2)。

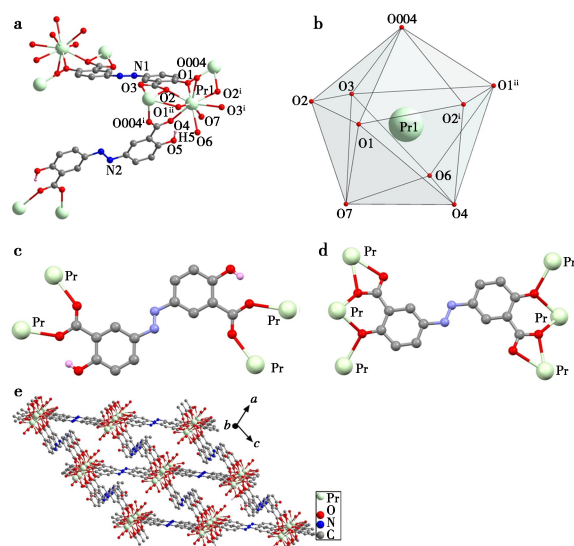


图 1 (a) 配合物 1 的分子结构;(b)  $\text{Pr}^{3+}$  的配位构型;  
(c)  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  配体的配位方式;(d)  $\text{L}^{4-}$  配体的配位方式;  
(e) 三维网络结构

Fig.1 (a) Molecular structure of complex 1;  
(b) coordination configuration of  $\text{Pr}^{3+}$ ; (c) coordination mode of  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  ligand; (d) coordination mode of  $\text{L}^{4-}$  ligand; (e) three dimensional network structure

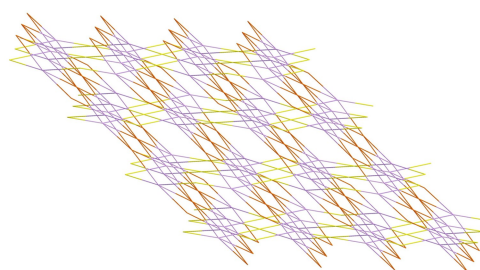


图 2 配合物 1 的拓扑结构

Fig.2 Topological structure of complex 1

表 3 配合物 1 和 2 的氢键键长和键角<sup>注</sup>

Tab.3 Hydrogen bond lengths and angles of complex 1 and 2

| D—H...A                                                     | $d(\text{D}-\text{H})$<br>Å | $d(\text{H}\cdots\text{A})$<br>Å | $d(\text{D}\cdots\text{A})$<br>Å | $\angle(\text{DHA})$<br>(°) |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| 配合物 1                                                       |                             |                                  |                                  |                             |
| $\text{O}5-\text{H}5\cdots\text{O}7$                        | 0.820                       | 2.517                            | 3.120                            | 131.30                      |
| $\text{O}5-\text{H}5\cdots\text{O}4$                        | 0.820                       | 1.877                            | 2.549                            | 138.41                      |
| $\text{O}7-\text{H}7\text{B}\cdots\text{O}004$              | 0.960                       | 2.008                            | 2.962                            | 172.62                      |
| 配合物 2                                                       |                             |                                  |                                  |                             |
| $\text{O}9-\text{H}9\text{A}\cdots\text{O}4^{\text{i}}$     | 0.870                       | 1.820                            | 2.685(4)                         | 174.2                       |
| $\text{O}11-\text{H}11\text{A}\cdots\text{O}13^{\text{ii}}$ | 0.870                       | 1.920                            | 2.781(4)                         | 170.7                       |
| $\text{O}11-\text{H}11\text{B}\cdots\text{O}12$             | 0.870                       | 2.080                            | 2.824(4)                         | 142.7                       |
| $\text{O}12-\text{H}12\text{A}\cdots\text{O}13$             | 0.870                       | 1.970                            | 2.834(4)                         | 171.7                       |



续表

| D—H...A                      | $d(\text{D}—\text{H})/\text{\AA}$ | $d(\text{H} \cdots \text{A})/\text{\AA}$ | $d(\text{D} \cdots \text{A})/\text{\AA}$ | $\angle(\text{DHA})/^\circ$ |
|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|
| 配合物 2                        |                                   |                                          |                                          |                             |
| O12—H12B...O8 <sup>iii</sup> | 0.870                             | 2.000                                    | 2.862(4)                                 | 170.5                       |
| O13—H13A...O5 <sup>iv</sup>  | 0.870                             | 1.880                                    | 2.740(4)                                 | 171.4                       |
| O13—H13B...O3                | 0.870                             | 1.910                                    | 2.760(4)                                 | 164.7                       |
| O7—H7A...O12 <sup>i</sup>    | 0.870                             | 2.080                                    | 2.779(4)                                 | 136.5                       |
| O7—H7B...O2 <sup>v</sup>     | 0.870                             | 1.990                                    | 2.771(4)                                 | 149.6                       |
| O10—H10A...O3 <sup>ii</sup>  | 0.870                             | 1.900                                    | 2.772(4)                                 | 174.4                       |
| O10—H10B...O3 <sup>vi</sup>  | 0.870                             | 1.920                                    | 2.780(4)                                 | 167.7                       |
| O6—H6...O5                   | 0.840                             | 1.800                                    | 2.523(4)                                 | 142.8                       |
| O8—H8B...O9 <sup>vii</sup>   | 0.870                             | 2.010                                    | 2.800(4)                                 | 150.6                       |

注: Symmetry codes for complex 2: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (iii)  $x-1, y, z$ ; (iv)  $x, y-1, z$ ; (v)  $x+1, y+1, z$ ; (vi)  $x+1, y, z$ ; (vii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ 。

## 2.2 配合物 2 晶体结构

配合物 2 属于三斜晶系,  $P-1$  空间群(表 1)。1 个非对称结构单元含有 1 个  $\text{Pr}^{3+}$ , 1 个  $\text{HL}^{3-}$  配体, 1 个 phen 配体, 5 个配位水分子和 2 个游离水分子(图 3a)。 $\text{Pr}^{3+}$  是八配位的, 分别与  $\text{HL}^{3-}$  配体的 1 个羧基氧原子(O4), 1 个 phen 配体的 2 个氮原子(N3 和 N4), 5 个配位水分子的氧原子(O7、O8、O9、O10 和 O11)配位, 呈十二面体配位构型(图 3b)。 $\text{Pr}-\text{O}$  键长在  $2.729(3) \sim 2.977(3) \text{ \AA}$  之间,  $\text{Pr}-\text{N}$  键长在  $2.906(3) \sim 2.914(3) \text{ \AA}$  之间,  $\text{O}-\text{Pr}-\text{O}$  键角在  $63.75(7)^\circ \sim 148.14(7)^\circ$  之间(表 2), 与其他 Pr 配合物中报道的键长、键角相似<sup>[20-22]</sup>。 $\text{HL}^{3-}$  配体只有一种配位模式, 其中 1 个酚羟基(O6)是质子化的, 另 1 个酚羟基(O1)是去质子化的, 没有参与配位, 1 个羧基氧原子(O4)与  $\text{Pr}^{3+}$  配位, 采用单齿配位方式。phen 分子作为封端配体与  $\text{Pr}^{3+}$  螯合配位。 $\text{Pr}^{3+}$  其他的配位点被水分子占据。配合物 2 中的配位水、游离水、酚羟基氧原子与羧基氧原子之间形成氢键( $\text{O6}-\text{H6} \cdots \text{O5}$ 、 $\text{O9}-\text{H9A} \cdots \text{O4}^{\text{i}}$ 、 $\text{O13}-\text{H13A} \cdots$

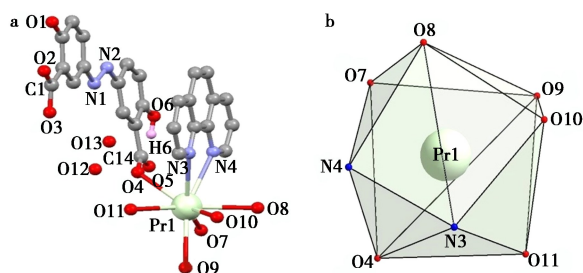


图 3 (a) 配合物 2 的分子结构; (b)  $\text{Pr}^{3+}$  的配位构型

Fig.3 (a) Molecular structure of complex 2;

(b) coordination configuration of  $\text{Pr}^{3+}$

$\text{O5}^{\text{iv}}$ 、 $\text{O11}-\text{H11A} \cdots \text{O13}^{\text{ii}}$ 、 $\text{O7}-\text{H7A} \cdots \text{O12}^{\text{i}}$ 、 $\text{O10}-\text{H10A} \cdots \text{O3}^{\text{ii}}$ 、 $\text{O12}-\text{H12A} \cdots \text{O13}$ 、 $\text{O11}-\text{H11B} \cdots \text{O12}$  和  $\text{O13}-\text{H13B} \cdots \text{O3}$ 、 $\text{O10}-\text{H10B} \cdots \text{O3}^{\text{vi}}$ 、 $\text{O12}-\text{H12B} \cdots \text{O8}^{\text{iii}}$ 、 $\text{O7}-\text{H7B} \cdots \text{O2}^{\text{v}}$  和  $\text{O8}-\text{H8B} \cdots \text{O9}^{\text{vii}}$ )(表 3), 这些氢键增加了配合物 2 的结构稳定。

## 2.3 热重分析

配合物 1 和 2 的热重曲线如图 4 所示。配合物 1 的第一个失重台阶在  $25 \sim 124^\circ\text{C}$  之间, 失重率为 6.4%, 对应失去 2 个配位水分子(理论值 7.5%); 第二个失重台阶在  $124 \sim 367^\circ\text{C}$  之间, 失重率为 33.6%, 对应失去 0.5 个  $L^4$  配体(理论值 33.7%); 第三个失重台阶在  $367 \sim 900^\circ\text{C}$  之间, 是  $\text{H}_2\text{L}^2$  配体的部分热解所致; 当升温至  $900^\circ\text{C}$  时, 失重曲线仍呈下降趋势, 最终残余物可能是  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 。配合物 2 的第一个失重台阶在  $25 \sim 156^\circ\text{C}$  之间, 失重率为 3.0%, 对应失去游离水分子(理论值 4.8%)。第二个失重台阶在  $270 \sim 380^\circ\text{C}$  之间, 失重率为 25.6%, 对应失去一个 phen 配体(理论值 24.1%)。温度继续升高,  $\text{HL}^{3-}$  配体分子开始分解, 直至  $900^\circ\text{C}$  热重曲线仍有下降趋势, 配体没有完全分解, 最终剩余物质可能是  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ <sup>[23]</sup>。

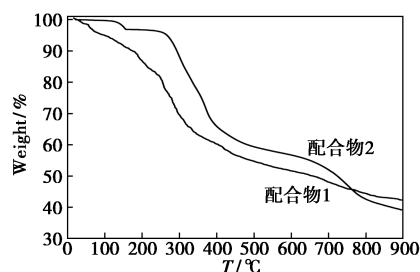


图 4 配合物 1 和 2 的热重曲线

Fig.4 TGA curves of complexes 1 and 2

## 2.4 荧光性质

稀土元素具有特殊的电子层结构, 使它们具有一般元素无法拥有的光谱性质, 因此, 大部分稀土元素在荧光领域受到了研究者的青睐<sup>[24]</sup>。

配合物 1 和 2 的荧光发射光谱如图 5a 所示。在  $350 \text{ nm}$  的激发波长下, 其分别在  $638$  和  $778 \text{ nm}$ 、 $652$  和  $781 \text{ nm}$  的荧光发射峰为  $\text{Pr}^{3+}$  的特征荧光发射峰, 颜色落在色度图的橙色区域内(图 5b), 可归因于  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$  和  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  能级跃迁<sup>[21]</sup>。图中未观察到配体的发射峰, 表明配合物 1 和 2 在激发过程中存在配体到金属离子的能量转移。配合物 2 的荧光发射强度高于配合物

1,且主峰红移了 14 nm。由于稀土金属离子 f-f 跃迁禁阻,单一稀土金属离子的发光相对较弱。如果与有机配体配位,配体将能量有效传递给稀土金属离子,可以提高其特征发射<sup>[25,26]</sup>。配体结构和取代基不同,决定了其能级、能量吸收及传递效率、振动弛豫等也不尽相同,往往可以导致稀土配合物吸收波长发生改变,荧光强度增强<sup>[27]</sup>。 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$  配体中的羟基是供电子基团,因此,有利于配体向稀土金属离子的能量转移。此外,辅助配体 phen 的加入对配合物的发光性质的影响也不容忽视。一方面,其较强的配位能力,较高的共轭程度,较好的刚性有利于能量吸收和传递,增加稀土金属离子的能量来源;另一方面,其可以取代水分子占据中心离子的配位点,从而减小水分子高频振动的能量损失,进而提高发光效率<sup>[28]</sup>。

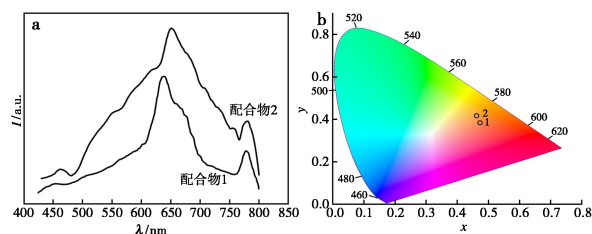


图 5 (a) 配合物 1 和 2 的荧光发射光谱;  
(b) CIE 色度图

Fig.5 Fluorescence emission spectra (a) and CIE chromaticity diagram (b) of complexes 1 and 2

### 3 结论

以  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$  为配体,利用水热法与  $\text{Pr}^{3+}$  反应得到 2 个配合物。配合物 1 中,  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  作为四齿桥连配体,利用 2 个羧酸基分别桥连相邻的 2 个  $\text{Pr}^{3+}$ ,形成 1 个二维层状结构。 $\text{L}^{4-}$  作为六齿桥连配体,利用 2 个羧酸基和酚羟基桥连二维层中相邻的 3 个  $\text{Pr}^{3+}$ ,将其拓展成 1 个三维网络结构, Schläfli 符号为  $\{4^2 \cdot 8^4\} \{4^6 \cdot 6^6 \cdot 8^3\} \{4^7 \cdot 6^3\}_2$ 。配合物 2 中,  $\text{HL}^{3-}$  配体利用 1 个羧酸基与  $\text{Pr}^{3+}$  单齿配位, phen 分子作为封端配体与  $\text{Pr}^{3+}$  螯合配位,占据了其 2 个配位点,将结构过渡到单核结构。配合物 1 和 2 显示出  $\text{Pr}^{3+}$  的特征荧光发射峰,分别在 638 和 778 nm、652 和 781 nm 处呈橙色荧光,归属于  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$  和  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  能级跃迁。phen 分子的引入,增加了  $\text{Pr}^{3+}$  的特征荧光发射峰强度,主峰红移了 14 nm,可归因于 phen 分子的共轭体系以及与  $\text{Pr}^{3+}$  的配位相互作用。

### 参考文献:

- [1] YAN M, ZHU P Z, YANG S Y, et al. A newly-constructed hydrolytically stable  $\text{Co}(\text{II})$  coordination polymer showing dual responsive fluorescence sensing of pH and  $\text{Cu}^{2+}$  [J]. *CrystEngComm*, 2021, **23**(24): 4 370-4 381.
- [2] 徐侨, 金京京, 张信凤. 基于封闭链释放型磁性 DNA 分子机器的化学发光传感体系 [J]. 分析试验室, 2022, **41**(12): 1 551-1 555.
- [3] 张涨展. Eu-2,5-二溴对苯二甲酸金属有机框架的合成及其对铈酰离子的荧光识别 [J]. 化学试剂, 2023, **45**(9): 70-75.
- [4] 刘向, 杜宪超, 顾慧莹, 等. 聚集诱导发光分子在毒性物质检测中的应用 [J]. 分析试验室, 2022, **41**(8): 984-992.
- [5] HASEGAWA Y, SHOJI S, KITAGAWA Y. Luminescent  $\text{Eu}(\text{III})$ -based coordination polymers for photonic materials [J]. *Chem. Lett.*, 2022, **51**(2): 185-196.
- [6] KIMURA S, UEJIMA M, OTA W, et al. An open-shell, luminescent, two-dimensional coordination polymer with a honeycomb lattice and triangular organic radical [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**(11): 4 329-4 338.
- [7] ZHOU J, YU W T, TANG S S, et al. Tuning the bonding dimensions for coordination polymers based on rare earth metal ions [J]. *CrystEngComm*, 2022, **24**: 7 500-7 504.
- [8] ZHANG S H, ZHANG S Y, LI J R, et al. Rational synthesis of an ultra-stable  $\text{Zn}(\text{II})$  coordination polymer based on a new tripodal pyrazole ligand for the highly sensitive and selective detection of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  in aqueous media [J]. *Dalton Trans.*, 2020, **49**(32): 11 201-11 208.
- [9] RAN J W, ZHAO X G, HU X Y, et al. 3D  $\text{Tb}(\text{III})$  and  $\text{Eu}(\text{III})$  coordination polymers with mixed dicarboxylate ligands: Synthesis, structure and luminescence properties [J]. *Polyhedron*, 2021, **194**: 114 910.
- [10] MUNIZ C N, PATEL H, FAST D B, et al. Rare earth niobate coordination polymers [J]. *J. Solid State Chem.*, 2018, **259**: 48-56.
- [11] SMITH J A, SINGH-WILMOT M A, CARTER K P, et al. Eight rare earth metal organic frameworks and coordination polymers from 2-nitroterephthalate: Syntheses, structures, solid-state luminescence and an unprecedented topology [J]. *New J. Chem.*, 2016, **40**: 7 338-7 349.
- [12] DILIP K M, SAHELI G, KEN-ICHI O, et al. Proton conductivity and sorption study in three sulfonic group functionalized mixed ligand coordination polymers and the impact of structural dynamicity on their property [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, **58**(19): 12 943-12 953.
- [13] MONTSE B, INÉS R S, ROSARIO M P C, et al. Layered

- lanthanide sulfophosphonates and their proton conduction properties in membrane electrode assemblies [J]. *Chem. Mater.*, 2019, **31**(23): 9 625-9 634.
- [14] ZHANG Z T, SHI J, HE Y, et al. Self-assembly and crystal structure of a barium sulfonate chrysin coordination polymer [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**(6): 579-581.
- [15] D'VRIES R F, GOMEZ G E, MONDRAGON L P, et al. 1D lanthanide coordination polymers based on lanthanides and 4'-hydroxi-4-biphenylcarboxylic acid: Synthesis, structures and luminescence properties [J]. *J. Solid State Chem.*, 2019, **274**: 322-328.
- [16] LI X F, WU Y Y, LUN H J, et al. Four isostructural lanthanide coordination polymers based on rare coordinated citric acid: Syntheses, structures, magnetisms and luminescence [J]. *Syn. Metals*, 2017, **232**: 103-110.
- [17] LIU X Z, CHEN H T, FAN L M, et al. Syntheses, crystal structures, and luminescence properties of four coordination polymers based on 1,3,5-tris (imidazol-1-yl) benzene [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**(2): 192-197.
- [18] SHELDRICK G M. Crystal structure refinement with SHELXL [J]. *Acta Crystallogr.*, 2015, **C71**: 3-8.
- [19] SHELDRICK G M. SHELXTL integrated space-group and crystal-structure determination [J]. *Acta Crystallogr.*, 2015, **A71**: 3-8.
- [20] KHARITONOV A D, TROFIMOVA O Y T, MESHCHERYAKOVA I N M, et al. 2D-metal-organic coordination polymers of lanthanides (La (III), Pr (III) and Nd (III)) with redox-active dioxolene bridging ligands [J]. *CrystEngComm*, 2020, **22**(28): 4 675-4 679.
- [21] YAN B, WANG W J, SONG Y H. Double fluorescence conversion in ultraviolet and visible region for some praseodymium complexes of aromatic carboxylates [J]. *J. Fluorescence*, 2006, **16**: 495-500.
- [22] MU X G, ZHANG Y H, WANG L N, et al. A family of coordination polymers derived from a flexible dicarboxylic acid and auxiliary N-donor ligands: Solvothermal synthesis, crystal structure and dye adsorption properties [J]. *Tran. Metal. Chem.*, 2021, **46**(3): 219-230.
- [23] WANG G L, TIAN Y M, CAO D X, et al. One-dimensional salen-type chain-like lanthanide (III) coordination polymers: Syntheses, crystal structures, and fluorescence properties [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2011, **637**: 583-588.
- [24] 王莹, 任浩, 关磊. 稀土发光纳米材料的制备与应用研究进展 [J]. 辽宁石油化工大学学报, 2016, **36**(4): 8-12.
- [25] MA L, EVANS O R, FOXMAN B M, et al. Luminescent lanthanide coordination polymers [J]. *Inorg. Chem.*, 1999, **38**(25): 5 837-5 840.
- [26] CHEN N, WANG C J, GUO M W, et al. The construction of a 3D Pr (III) coordination polymer based on 2-methylimidazole-4,5-dicarboxylate and oxalate ligands [J]. *Inorg. Nano-metal Chem.*, 2012, **42**(7): 981-986.
- [27] YAN L, ZHANG J L, HU H M, et al. Structural diversity and near-infrared luminescence of lanthanide coordination polymers with different flexibility and coordination orientation based on bipyridyl carboxylate and dicarboxylate ligands [J]. *J. Solid State Chem.*, 2020, **292**: 121 654.
- [28] CHUASAARD T, PANYARAT K, RODLAMUL P, et al. Structural variation and preference in lanthanide-pyridine-2,6-dicarboxylate coordination polymers [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**(3): 1 045-1 054.