

摘 要

近年来,设计和组装有机多羧酸的稀土配位聚合物引起越来越多的关注。由于多羧酸配体提供了丰富的配位方式,是合适的桥联配体,尤其是芳香多羧酸配体,能与稀土离子组装成 1D、2D 和 3D 结构以及具有拓扑构造或微孔结构的配位聚合物。这些配合物在磁性材料、催化材料、吸附材料和荧光探针等方面有潜在的应用价值。因此,我们以 1,2-苯二乙酸和 2-磺酸苯甲酸为第一配体,邻菲罗啉为第二配体,采用水热合成法合成了两个系列 9 种稀土配合物,通过元素分析确定了配合物的组成,用 X-射线单晶衍射分析确定了配合物的结构,用红外光谱、荧光光谱及差热-热重分析等对配合物进行了进一步表征。

1、1,2-苯二乙酸为配体与稀土离子组装了 3 个新的配合物, $\{[\text{Ln}_2(1,2\text{-pda})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Tb}(1), \text{Dy}(2), \text{Ho}(3)$; 1,2- $\text{H}_2\text{pda} = 1,2\text{-苯二乙酸}$)。在配合物中,1,2-苯二乙酸根采取桥联/螯合-桥联五齿和螯合-桥联/螯合-桥联六齿两种配位模式与稀土离子配位。1,2-苯二乙酸的羧基联结 Ln^{3+} 离子形成 1D 无限链状结构,这些 1D 链通过 1,2-苯二乙酸根进一步相互联接形成具有 (6, 3) 拓扑构造的 3D 网络结构。

2、2-磺酸苯甲酸为配体与稀土离子组装了 6 个新的配合物, $\{[\text{Ln}_2(2\text{-SB})_3(\text{phen})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}(1), n = 3$; $\text{Ln} = \text{Eu}(2), n = 2$; $\text{Ln} = \text{Tb}(3), n = 2$; $\text{Ln} = \text{Dy}(4), n = 2.5$; $\text{Ln} = \text{Er}(5), n = 2$; $\text{Ln} = \text{Y}(6), n = 2.5$; 2- $\text{H}_2\text{SB} = 2\text{-磺酸苯甲酸}$; phen = 1,10-邻菲罗啉)。在配合物中,镧系离子有两种不同的配位环境。2-SB 配体以 μ_2 -, η_3 -和 η_2 -配位模式连接 Ln^{3+} 离子,形成一个中心对称的四核分子。

其中 Sm(III)、Eu(III)、Tb(III)、Dy(III) 配合物具有很好的荧光性质,它们的荧光光谱分别显示了其特征荧光跃迁。铕和铽的配合物的发光是最强的,而钐和镝的配合物的发光强度相对较弱。这是由于 Sm(III)、Eu(III)、Tb(III)、Dy(III) 离子的能级不同。因而,对于特定的稀土离子,可以通过选择适宜的配体来提高发光强度。同时,第二配体的引入,不仅满足稀土离子高配位数的需要,而且有效的提高了稀土离子的发光强度。

关键词: 水热合成; 稀土; 晶体结构; 荧光光谱

Abstract

In recent years, the rational design and synthesis of novel lanthanide coordination polymers based on polycarboxylate ligand have attracted considerable attention. Polycarboxylate ligands are suitable for bridging ligands because of their versatile coordination modes. Especially, aromatic polycarboxylic acid is one of the most popular ligands in the construction of lanthanide coordination polymers with 1D, 2D and 3D structure and topological structure. Importantly, these complexes have potential applications in material field, such as in magnetism, catalysis, adsorption, and luminescent probes. Based on the previous researches, nine rare earth complexes have been synthesized by hydrothermal synthetic method. In these complexes, 1,2-phenylenediacetic acid and 2-sulfobenzoate are the first ligands and 1,10-phenanthroline is the second ligand. The general compositions of these complexes were confirmed by elemental analysis (C, H, N). The crystal structures were determined by X-ray diffraction. And the properties were characterized by IR, TG-DTA analysis and fluorescence spectra.

1. Three new complexes $\{[\text{Ln}_2(1,2\text{-pda})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Tb}(1)$, $\text{Dy}(2)$ and $\text{Ho}(3)$; $1,2\text{-H}_2\text{pda} = 1,2\text{-phenyldendate}$) are synthesized by 1,2-phenylenediacetic acid and rare earth ions. In complexes, all 1,2-pda ligands coordinate metal ions in two coordination modes, bridging/chelating-bridging pentadentate mode and chelating-bridging/chelating-bridging hexadentate mode. Groups of 1,2-pda ligands link adjacent Ln^{3+} ions to form 1D infinite polymeric chain. These chains are further bridged together through 1,2-pda ligands to form 3D network with (6,3) topological structure.

2. Six new complexes $\{[\text{Ln}_2(2\text{-SB})_3(\text{phen})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}(1)$, $n = 3$; $\text{Ln} = \text{Eu}(2)$, $n = 2$; $\text{Ln} = \text{Tb}(3)$, $n = 2$; $\text{Ln} = \text{Dy}(4)$, $n = 2.5$; $\text{Ln} = \text{Er}(5)$, $n = 2$; $\text{Ln} = \text{Y}(6)$, $n = 2.5$; $2\text{-H}_2\text{SB} = 2\text{-sulfobenzoate}$; $\text{phen} = 1,10\text{-phenanthroline}$) are synthesized by 2-sulfobenzoate and rare earth ions. In complexes, there are two types of Ln^{3+} ion coordination environments. Ln^{3+} ions are connected together through 2-SB ligands via μ_2 -, η_3 - and η_2 - coordination modes, resulting in a tetranuclear molecule with central symmetry.

The complexes with Sm(III), Eu(III), Tb(III) and Dy(III) hold good luminescence properties. Their fluorescence spectra behave characteristic transitions of lanthanide ions, respectively. The luminescence of europium and terbium complexes are stronger, whereas the luminescence of samarium and dysprosium complexes are weaker due to different multiplet energy of Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III) ions. The appropriate ligand for one given lanthanide ion can enhance luminescence intensity, coinstantaneously, the second ligand can both supply coordination number and enhance luminescence intensity of complex.

Keywords: Hydrothermal synthesis; Rare earth; Crystal structure; Fluorescence spectrum

首都师范大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

王春燕

日期：08年5月28日

首都师范大学学位论文授权使用声明

本人完全了解首都师范大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或其指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅。有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

学位论文作者签名：

王春燕

日期：08年5月28日

第一章 前 言

1.1 稀土的重要性的研究意义

稀土元素是指镧系元素加上同属IIIB族的21号元素钪(Sc)、39号元素钇(Y)，共17个元素，镧系元素包括原子序数从57-71的镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)和镥(Lu)。我国是世界稀土资源最丰富的国家，占世界储量80%左右，而且分布集中，采矿成本低，轻、中、重稀土元素齐全，所谓“中东有石油，中国有稀土”就十分形象地描述了我国稀土在当今世界材料工业中的战略地位，因此我们在稀土研究方面有着得天独厚的优势^[1]。由于稀土元素具有外层电子结构相同，而内层4f电子能级相近的电子层结构，含稀土元素的配合物表现出许多独特的物理化学性质，因而在光、电、磁等领域得到广泛的应用，被誉为新材料的宝库^[2-3]。目前世界各国都在大力开展稀土应用技术的研究，尤其以稀土发光材料的研究格外引人注目^[4]。稀土有机配合物被用作发光材料，具有极其重要的理论研究和实际应用价值。1942年Weissman第一次用紫外光激发 β -二酮类配合物观察到中心离子 Eu^{3+} 离子的特征线状发射^[5]。直到现在，稀土有机发光配合物的研究方兴未艾。大量优良的稀土发光配合物的应用，是这一领域诸多研究者探寻的重要目标。1991年，Kido^[6]首次将稀土发光配合物制成电致发光器件，展现了稀土有机发光配合物新的应用领域，激励着众多科学工作者，深入开展稀土有机发光配合物的研究工作。

稀土发光材料作为一个关键材料对人类科学技术、生活和健康产生了显而易见的影响。因此继续合成新的稀土有机发光配合物，进一步探讨其结构和发光性能之间的关系，从理论上讲可以丰富稀土配位化学的内容，揭示物质的结构与其性能之间的内在联系，以期指导具有优良发光性能的配合物的设计与合成工作；从实用上讲，可以通过对稀土有机发光配合物的性能研究，筛选出更具实用价值的稀土发光材料。稀土荧光材料的研究开发与应用已是国际竞争最激烈也是最活跃的领域之一，极大地推动了稀土化学和稀土材料科学的进步^[7-12]。

1.2 稀土有机配合物荧光发光原理

1.2.1 稀土离子的发光特性

$\text{Sm}^{3+}(4f^6)$ 、 $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ 、 $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ 、 $\text{Dy}^{3+}(4f^9)$ (表1-1) 具有较强荧光发射，它们具有对称的 f^n 、 f^{4-x} 结构，能级十分相似，由于4f轨道是内侧轨道，受外层S、P轨道的有效屏蔽，很难受到外部干扰，4f电子内部能级差极小，故能引起 $f \rightarrow f$ 跃迁呈现线状光谱，而且它们的最低激发态和基态间的 $f \rightarrow f$ 跃迁能量频率落在可见区，其跃迁能量适中，较容易找到合适的配体，使配体的三重态能级与它们的 $f \rightarrow f$ 电子跃迁能量匹配，从而可以观察到配合物的较强的发光现象。

表 1-1 水溶液中某些稀土离子的能级跃迁和特征荧光

稀土离子	能级跃迁	特征荧光	发光颜色
Sm^{3+}	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{9/2}$	561 nm, 595 nm, 642 nm	橙色
Eu^{3+}	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J (J = 0 - 4)$	579 nm, 590 nm, 613 nm, 648 nm, 698 nm	红色
Tb^{3+}	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J (J = 6 - 3)$	488 nm, 546 nm, 581 nm, 618 nm	绿色
Dy^{3+}	$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$	483 nm, 572 nm	黄色

$\text{Tm}^{3+}(4\text{f}^{12})$ 、 $\text{Pr}^{3+}(4\text{f}^3)$ 、 $\text{Ho}^{3+}(4\text{f}^{10})$ 、 $\text{Er}^{3+}(4\text{f}^1)$ 等稀土离子由于属顺磁性，4f能级较多，增加了激发态无辐射跃迁的可能性，因此所发荧光很弱，在可见光区几乎观察不到。但是 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Ho^{3+} 离子与不同配体形成配合物时，由于这几种金属具有稳定的外层电子结构，其次外层4f电子层处于未充满状态，所以能发生4f-4f^{*}跃迁，发射的线状光谱位于800-1700 nm的近红外区。

$\text{Sc}^{3+}(3\text{d}^1 4\text{f}^0)$ 、 $\text{Y}^{3+}(4\text{d}^0)$ 、 $\text{La}^{3+}(5\text{d}^0)$ 、 $\text{Lu}^{3+}(4\text{f}^{14})$ 、 $\text{Gd}^{3+}(4\text{f}^7)$ 等一些4f轨道全充满半充满或全空的稀土离子，由于结构非常稳定，在紫外-可见光照射下不易被激发，所以观察不到f→f跃迁发射，不发光。但是它们常常能导致 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 等配合物体系的荧光强度大大增强，即发生所谓的共发光效应(co-luminescence)。

另外，有f-d跃迁的离子： Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 等这些低价离子由于f-d跃迁吸收强度高，只要用合适方法使它们稳定存在，在可见区仍可发出很好的荧光。

1.2.2 稀土配合物荧光发光原理

稀土离子与有机配体形成稀土发光配合物，它们受到一定波长的紫外光激发后，有机配体吸收辐射能，电子由基态 S_0 跃迁到单重激发态 S_1 ，然后又由激发态迁移到基态，能量传递会有两种不同过程：一种是无辐射跃迁过程，能量通过分子间弛豫过程散失；另一种是辐射跃迁过程，就是所谓的配体荧光发射过程，能量以光子辐射跃迁的形式发射。由于属于f-f禁阻跃迁的三价稀土离子在紫外光区(200-400 nm)的吸收系数很小，发光效率低。有机配体 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁激发能低，且吸光系数高，它们与稀土离子配位时，若三重激发态与稀土离子的激发态能级匹配，当其在紫外区吸收能量被激发后，由三重态以非辐射方式将能量传递给邻近的稀土离子，使其4f电子被激发，从而敏化稀土离子发光，使稀土离子的发光性质在配体的作用下得到增强和修饰，弥补了稀土离子在紫外-可见光区的吸光系数很小的缺陷，这个“光吸收-能量转移-发射”的过程被称为天线效应(Antenna effect) [13-14]，配体和稀土中心离子之间的转移过程示于图1-1。

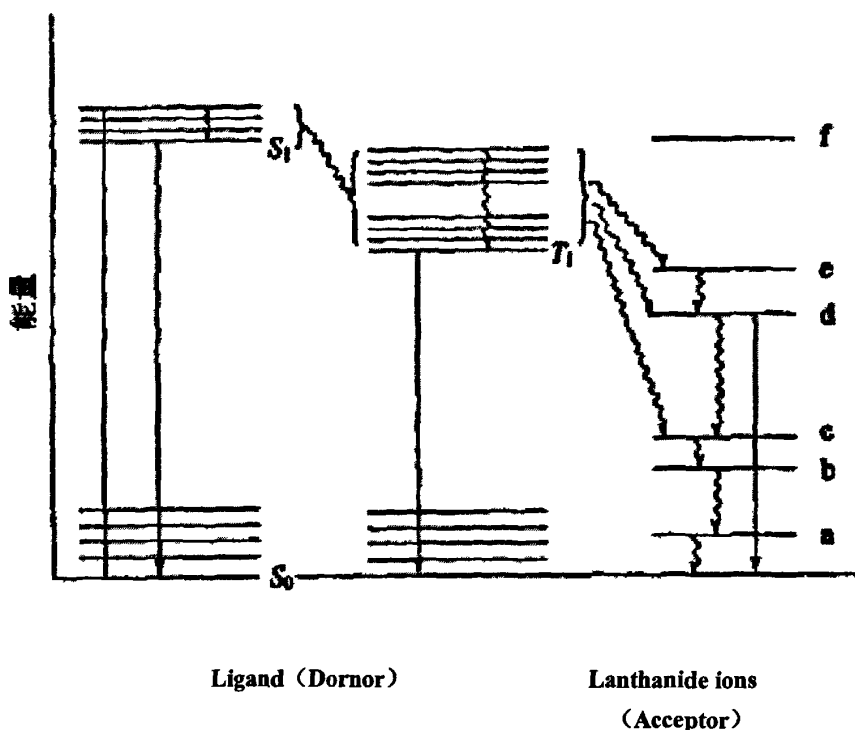


图 1-1 Antenna 效应示意图

Fig.1-1 The conventional diagram of Antenna effect

图中： S_0 —配体的基态； S_1 —配体的最低激发单重态； T_1 —配体的激发三重态；a-f—稀土离子能级；直线箭头表示辐射跃迁，波形箭头表示非辐射跃迁。

按照稀土配合物分子内部能量传递的这种机制，二元稀土有机发光配合物的发光过程可描述为：配合物通过配体吸收能量后进行 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，电子从基态单线态 S_0 跃迁到激发态的单线态 S_1 ，再通过系间窜跃到达激发态最低三线态 T_1 ，然后将能量传递给稀土离子的最低激发态 m^* ，电子从不稳定的激发态以辐射的形式回到基态 m 而发光(图1-1)。由于配合物发光的能量是由配体提供的，一般选用的配体 $L(S_0) \rightarrow L^*(S_1)$ 其吸收能要高于 $m \rightarrow m^*$ 发射能。由于此类配合物均表现为稀土离子的特征发射，其显著的特点为发射谱带非常窄，半高宽一般为10 nm左右。它的荧光光谱具有不受晶体场影响、寿命长等较大特点。

1.3 稀土有机配合物近红外发光原理

近红外光指波长介于可见光区与中红外区之间的电磁波，其波长范围约为0.8-2.5 μm ，波数范围约为12500-4000 cm^{-1} 。一直以来物质的发光研究都集中于可见区发光。目前，由于稀土离子(Ln^{3+})配合物的近红外发光用于荧光分析、激光系统以及光信号放大等方面具有特殊的优点，近红外区发光开始受到学者的关注。但是有关稀土配合物近红外发光的报道却不多，国外在此方面的研究主要是将稀土配合物掺杂在玻璃、溶胶凝胶中来研究其

近红外发光性能。国内学者关于此方面的研究论文直到2002年才有所报道,陈大志、孟建新等^[15]报道了镧系离子配合物近红外发光研究进展,阐述了镧系离子配合物近红外发光机理及应用等。稀土配合物近红外发光机理一般认为有两种:一种是能量传递,另一种是电荷转移。

(1) 能量传递机理

能量传递机理能较合理的解释稀土离子直接与配体发色基团结合的一类配合物发光^[16]。它认为:配合物通过配体吸收能量后从基态单线态 S_0 跃迁到激发态的单线态 S_1 ,再通过系间窜跃到达激发态最低三线态 T_1 ,然后将能量传递给金属离子的最低激发态 m^* ,电子从不稳定的激发态以辐射的形式回到基态 m 而发光。由于配合物发光的能量是由配体提供的,一般选用的配体 $L(S_0)-L^*(S_1)$ 其吸收能要高于 $m-m^*$ 发射能。这种机理和前面所述配合物荧光发光机理相似。

(2) 电子转移机理

电子转移机理能较合理的解释稀土离子不直接与配体发色基团结合而其发光效率被配体发色基团提高的一类配合物发光^[17],它认为:配合物通过配体吸收能量后由基态跃迁到激发态,而激发态的氧化还原能力通常比基态的要强,此时激发态比基态具有更强的供电子或受电子能力,因此,激发态配体比基态时更易与稀土离子发生电子转移而发生氧化还原反应。

由图1-2可知:RE-L的激发单重态配体与 RE^{3+} 离子间发生氧化还原反应 $RE-L^* \rightarrow RE^{2+} + L^{*+}$,电荷发生转移,反应同时体系能量降低,体系能量降低后配体正离子具有强氧化性,而 RE^{2+} 具有还原性,在低于激发单线态的一虚拟能级再次发生氧化还原反应 $RE^{2+} + L^{*+} \rightarrow (RE^{3+})^* + L$ 或 $RE^{2+} + L^{*+} \rightarrow RE^{3+} + L$ 并伴有能量转移,出现 RE^{3+*} 在激发态的布局从而发光。

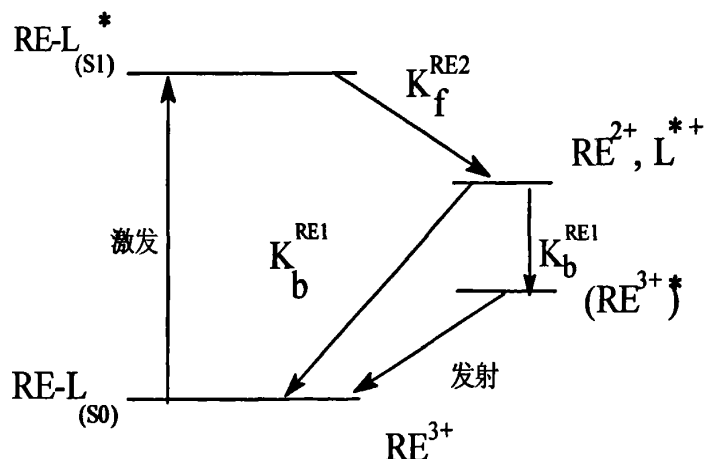


图 1-2 配合物的电子转移

Fig.1-2 The electronic transition of complex

通常在近红外发光的稀土离子有四种(图 1-3): (1) Er^{3+} : 发光波长位于 1540 nm 附近,来自其 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁。(2) Nd^{3+} : 在近红外区有三个发光谱带, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 跃迁发光波长位于 880 nm 附近; $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 跃迁发光波长位于 1060 nm 附近,通常是 Nd^{3+} 最强的发

射; $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁的光谱范围在 1330 nm 附近。(3) Yb^{3+} : 发光波长位于 980 nm 附近, 来自其 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 跃迁。(4) Ho^{3+} : 在近红外区有三个发光谱带, $^5F_5 \rightarrow ^5I_7$ 跃迁发光波长位于 990 nm 附近; $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁发光波长位于 1200 nm 附近; $^5F_5 \rightarrow ^5I_6$ 跃迁发光波长位于 1500 nm 附近。

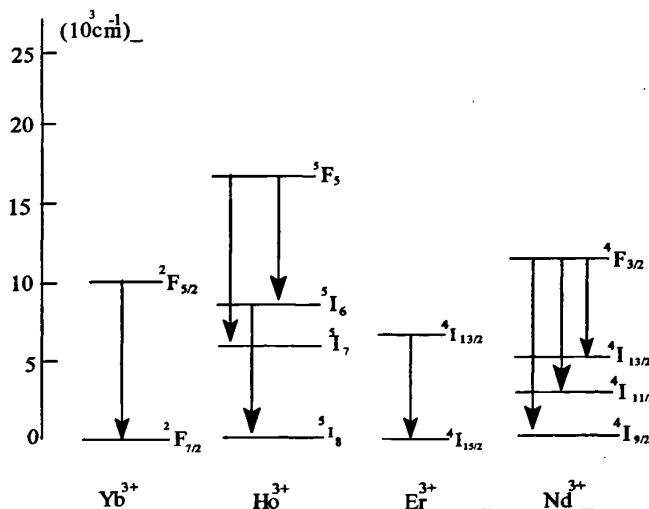


图 1-3 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Ho^{3+} 离子的近红发光光谱跃迁
Fig.1-3 Near IR spectral transition of Er^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} ions

1.4 影响稀土有机配合物发光的因素

1.4.1 配体的影响

从Antenna效应可以看出, 稀土离子的发光与配体至中心离子间的能量传递过程大有关系。要想得到理想的发光体系, 就必须使得这个传递过程更加有效, 因此配体必须满足以下条件: (1) 配体的光吸收强度。配体应当拥有一个或多个吸光基团并具有高的吸光系数。不饱和双键上的 $\pi-\pi^*$ 跃迁在所有有机化合物中的吸光度最大, 吸光系数大约在 $\epsilon > 10^4$, 处于K区, 所以大多数光致发光稀土配合物的配体都属于这一类如各种类型的 β -双酮、芳香羧酸等。(2) 配体-稀土离子的能量传递效率。配体的三重态的能量应适当高于稀土离子激发态的能量, 能级差过大或过小均不能得到高强度的发光。(3) 发光效率与配合物的结构相当密切, 即配合物体系共轭平面的刚性程度越大, 配合物的结构越稳定, 配合物中稀土离子的发光效率也就越高。配体结构中的取代基对配合物的发光效率具有显著的影响。如研究发现, 对于羧酸配体, $Ln(III)$ 配合物的发光效率按取代基的如下结构顺序而降低: 噻吩环 > 萘环 > 苯环 > 甲基。因而, 对于特定的稀土离子, 可以通过选择适宜的配体来提高发光强度。稀土离子的荧光效率敏锐地依赖于周围的环境。一般来说, 在配体最低三重态能级与稀土离子共振能级匹配的情况下, 配体的共轭性、刚性、共平面性越好、电子流动性

越好、共轭体系连接有给电子基团，体系内无重原子和分子内振动少等因素，都有利于产生强的光致发光现象，配合物荧光效率越高，而且二元酸比一元酸更有利于分子内能量传递，增强荧光效率。

1.4.2 第二配体的影响

在稀土离子-配体二元发光配合物中，由于溶剂水的碰撞猝灭作用，荧光产率一般都不高，而含双配体的三元配合物往往比单一配体的二元配合物有更好的发光效率。在二元配合物中，中心离子发光所需的能量，一是通过中心离子直接吸收能量，二是通过配体吸收能量后将能量传递给中心离子导致中心离子发光。在三元配合物中除了中心离子直接吸收能量外，还可能存在两种分子内的能量传递^[18]：一种是两个配体均吸收能量，然后分别向中心离子传递，其能量传递遵循能级匹配原则^[19]；另一种是发生在两种配体之间的，且第一配体的最低三重态能级应高于第二配体的最低三重态能级，最终导致配体向中心离子的能量传递效率高而发出强荧光，三元配合物中的第二配体与稀土离子之间的能量传递是中心离子发光的主要能量传递过程。同时，加入第二配体后，溶剂的碰撞猝灭作用大大减弱，这种作用称之为“协同效应”。因此除改变第一配体之外，加入恰当的第二配体是提高配合物荧光强度的行之有效的方法。理论和实验都证明，第二配体的“协同效应”，可以显著提高配合物的发光强度。其协同作用表现在：（1）第二配体扩大了配合物共轭 π 键的范围，有利于能量转移；（2）二元配合物含有配位水，稀土离子的电子能级可与O-H振动的高能振动能态耦合，产生有效非辐射去活化作用，因而配位水的存在可明显地猝灭配合物的荧光强度，而第二配体可挤占配位水的位置。邻菲罗啉（phen）、2,2'-联吡啶（2bpy）、三正辛基氧化膦（TOPO）、磷酸三丁酯（TBPO）等是常用的第二配体。研究发现phen和2bpy是更为优异的第二配体。因此近年来关于4,4'-联吡啶（4bpy）的应用也逐渐增多^[42]。而且含phen三元配合物的荧光强度高于相应的含2bpy的三元配合物，这可能与二者的结构有关。Phen三环共轭平面使N原子处有较高的电子云密度，便于配体与稀土离子键合时的轨道重叠，更有利于能量的有效传递。另外，phen含离域 π 键范围大，该键所在的平面刚性比2bpy大；而且2bpy在形成配合物后，两个吡啶环之间仍有一定程度的自由旋转而耗散能量致使荧光强度减弱。另外，第二配体的加入通常还可以降低配合物的极性，从而提高其挥发性以满足电致发光的需要。

1.5 稀土羧酸配合物的配位特性

稀土羧酸配合物是一类性能较好的有机发光材料^[20]，具有高光效、高稳定性的特点。因此，羧酸类配体是设计和合成稀土配合物的常用配体。芳香羧酸由于光吸收系数较大和具有适当的共轭体系，它是一类重要的稀土离子的发光敏化体。已报道的稀土羧酸配合物有如下基本特点：

1.5.1 稀土离子的配位特点

(1) 由于稀土离子半径较大, 形成配合物时, 配位数较高, 可以是 6-12, 其中, 稀土羧酸配合物中, 已发现的配位数为 7、8、9、10 四种, 最常见的配位数为 8 和 9, 占总数的 92.7%; 7 和 10 配位数仅占 7.3%; 低于 7 配位和超过 10 配位的情况尚未发现^[21]。对稀土化学键及电子结构的研究结果表明大多数稀土配合物中化学键的性质属极性共价键, 稀土常以 6s、6p 和 5d 轨道参与成键, 其轨道总数为 9。这是稀土配合物配位数以 8 和 9 为主的主要原因。

(2) 稀土离子与配体配位时, 由于稀土离子半径较大, 配位数较高, 所以配合物所形成的多面体类型很多。如三方棱柱 (CN=6)、四方反棱柱 (CN=8)、十二面体 (CN=8)、三帽三方棱柱 (CN=9)、单帽四方反棱柱 (CN=9) 和双帽四方反棱柱 (CN=10) 等。

1.5.2 羧基的配位特点

(1) 羧基带一个负电荷, 并且有两个可与稀土离子配位的氧原子, 能与稀土离子螯合, 形成稳定的呈电中性的配合物网络骨架。尤其当羧基和苯环相连的时候, 因为羧基所在平面和环平面所形成的二面角和扭角的不同^[22], 芳香羧酸类配合物的结构就变得丰富多彩。

(2) 羧基有丰富的配位方式, 通常参与配位的金属离子与羧基之间形成配位键, 其配位方式大致可归结为: 单齿配位、螯合配位、桥联配位 (图1-4) 等多种配位方式。与二个或二个以上稀土离子配位时, 依据 Ln-O 键的数目桥联羧基又可分为双齿、三齿及四齿三种类型, 依据键角的不同又分为顺-顺、顺-反、反-反三种类型。

(3) 多元羧基可以全部或部分去质子从而展现出不同的配位几何, 导致更高维数的结构, 具有特殊角度 (60°、120°、180°) 的相邻羧基可以在一个特定的方向上连接金属离子或金属簇, 获得独特的扩展网络, 产生预想的网络结构。根据去质子羧基的数目它们不仅可以被当作氢键受体也可以当作氢键给体^[23-25], 而且多元羧基可以与金属离子组合成多核稀土离子的次级结构单元, 进而构造出各种各样的配位聚合物网络结构。迄今为止, 人们已经得到了具有层状、无限链状和聚合网状等多种特殊结构的稀土-羧酸配合物, 还可组装成许多稳定的新型有趣的拓扑结构。

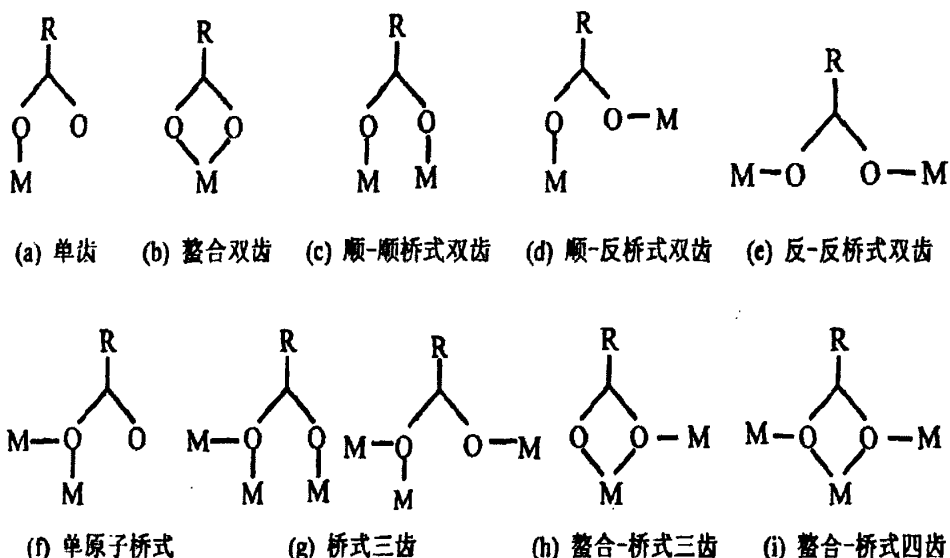


图 1-4 羧基的配位模式

Fig.1-4 Coordination mode of carboxylate

1.5.3 稀土羧酸配合物的结构特点

稀土羧酸配合物是金属配位聚合物研究的一个热点领域。目前研究较多的羧酸有：苯甲酸及其衍生物、不同位置的苯二甲酸、苯三甲酸、苯四甲酸以及联苯二羧酸及其衍生物和一些杂环芳香羧酸（如咪唑甲酸、吡啶甲酸、吡嗪酸等）^[26-66]。在以下的内容中，我们将根据羧酸中羧基的数目对它们进行分类，分别加以论述。

(1) 一元羧酸稀土配合物

研究较多的一元羧酸是苯甲酸及其衍生物^[44-54]。苯甲酸与稀土离子生成的配合物多以多聚形式存在。但如果在苯甲酸上引入卤基、甲基、硝基等取代基时再与稀土离子配位得到的稀土配合物一般为链状或双核聚合结构，并以链状居多。但当第二配体如phen或2bpy等参与配位时，常形成聚合双核结构。如稀土Eu³⁺离子与邻碘苯甲酸形成的配合物为链状结构，而加入第二配体phen后形成的配合物为聚合双核结构。其中前者桥联的邻碘苯甲酸配体呈四齿配位方式，而后者桥联的邻碘苯甲酸配体采取三齿配位方式^[29]。

(2) 多元羧酸稀土配合物

多元羧酸中，研究较多的是邻、间、对苯二甲酸及其衍生物和1,3,5-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸^[55-66]等。与一元羧酸相比，配体中多个羧基的存在使得这些配体的配位模式更趋多样化，另外它又可同时起到氢键给体和受体作用，从而更有利于构筑高维结构的配位聚合物。大多数多元羧酸稀土配合物具有1D链状、2D层状和3D网状聚合结构，这是由于该类配合物中稀土离子不仅可通过桥式羧基相连，而且可通过羧酸分子桥相连。在层状结构中，同一聚合层中的任意2个稀土离子均由Ln-O键及酸根相连；处于不同层的2个稀土离子则不能通过Ln-O键及酸根相连。在三维聚合结构中，任意2个稀土离子均由Ln-O键及酸根相连。

邻、间、对苯二甲酸，由于其两个羧基在苯环上位置的不同而具有不同的空间位阻，从而具有不同的配位模式。邻苯二甲酸(1,2-H₂BDC)具有最大的空间位阻和最为丰富的配位模式^[30-33]。但由于两个羧基的距离很近，易于以螯合形式进行配位，从而阻碍了高维数配合物的生成。此外，邻苯二甲酸也常以端基形式与金属离子配位得1D链状或2D层状结构配合物。如由邻苯二甲酸与LnCl₃·nH₂O经水热反应得到了2D波浪形结构配位聚合物^[30,31]。与邻苯二甲酸相比，间苯二甲酸(1,3-H₂BDC)的两个羧基间的空间位阻要小得多。由于它的两个羧基间呈120°夹角，从而可将金属离子连成具有一定扭角的链状结构。如由间苯二甲酸与稀土Nd³⁺、Gd³⁺离子形成了包含左右螺旋链的2D波浪形层状结构的配合物^[34]。对苯二甲酸(1,4-H₂BDC)的两个羧基处于1、4位，被苯环分开，空间位阻最小^[35-38]。具有高的对称性和良好的热稳定性，对苯二甲酸常被用作构筑含有孔道的3D配位聚合物的桥联配体。

1,3,5-苯三酸的稀土配合物[Ln(BTC)(H₂O)₅]·nH₂O(Ln= Er³⁺, Lu³⁺)为1D链状结构^[39]；而Er³⁺离子与1,2,4-苯三酸形成的配合物[Er(BTC)(H₂O)₃]·nH₂O为2D结构^[40]。洪茂椿等通过水热方法将1,2,4,5-苯四甲酸分别与YbCl₃·6H₂O、TbCl₃·6H₂O、Er(NO₃)₃·6H₂O进行合成，得到的配合物均为3D的网状结构^[41]。

多羧酸有机配体不但羧酸根与金属离子之间有较强的作用力，而且配体骨架的刚性更有利于配体以桥联的形式与金属离子配位，从而构筑多孔性配位聚合物。如报道的稀土离子与1,2,4,5-苯四酸和4bpy形成的三元配合物为含有菱形通道的3D空间结构^[42]。

柔性含芳环羧酸配体既含有脂肪链的柔性特征，同时因其结构上含有芳环（苯环、氮杂环）可有助于形成 π - π 堆积、氢键等分子间弱相互作用可对其配合物结构进行修饰，这使得这一类配体的配位聚合物有可能呈现出更为纷繁多样的结构和独特的性质特征。然而，迄今所报道的稀土羧酸配合物中大多数是刚性羧酸配体构筑的配合物，而对于柔性芳香羧酸配体作为构筑块的配位聚合物的研究则相对较少。其主要原因可能是由于柔性配体的骨架易于发生构象改变，在配位过程中有较大的变形性，并能够根据配位环境的变化采取多种构型，因而增加了此类配位聚合物结构预测的难度。但是，这些特征也使得它们在配位过程中可以通过调整配齿方向、连接基团的取向及配齿间的夹角以适应配位环境的需要^[67-75]。

1.6 稀土羧酸配合物的应用

1.6.1 稀土配合物荧光发光的应用

近年来，在发光性质研究方面，含有芳香基团的羧酸配体的稀土配合物受到了较多的关注。稀土羧酸配合物的荧光具有单色性好、发光强度高等特点。自1972年前，苏联研究人员报道了稀土芳香羧酸盐配合物的发光后，有关稀土芳香羧酸配合物发光的研究一直十分活跃。研究表明，Eu³⁺、Tb³⁺离子的芳香羧酸配合物能有效地将配体吸收的紫外光转变为Eu³⁺、Tb³⁺离子的特征跃迁发射，是一类有价值的发光材料^[76-78]。然而，由于稀土芳香羧酸配合物的光、热稳定性往往较差，这大大限制了它的实际应用。为此，人们常常

将稀土配合物吸附在具有良好的光、热和化学稳定性的无机基质材料上或掺杂于溶胶-凝胶法所得基质中来提高其稳定性,或将稀土芳香羧酸配合物与聚合物单体共聚得到具有很强发光性能的稀土芳香羧酸配合物/高分子杂化材料^[79,80]。

具有光、磁性的稀土离子与生物大分子(蛋白质或酶)中的非过渡系生命金属 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子等置换,并与氨基酸残基结合,形成稀土-生物大分子配合物。通过对稀土离子荧光特性的研究,可以获知生物大分子的构象变化等信息,这就是稀土离子探针技术。由于这种探针条件更接近生命体的生理环境,得出的数据要比 X-射线测量的生物大分子粉末晶体样品数据更准确,更有说服力,现在已经广泛应用于生物学、医学等领域。

稀土荧光免疫分析的研究开始于七十年代末,研究表明以稀土配合物为标记物的荧光免疫分析的灵敏度、专一性、稳定性不仅可与放射免疫分析相竞争,而且其线性范围、分析速度等远超过放射免疫分析。作为荧光标记物, Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 的应用最广泛^[81,82],但其一般采用 200-400 nm 的紫外光作为激发光源,会损伤被测的生物体,且其发光波长在可见区与检测体系中的生物分子的发光处于相同的区域,会产生光谱干扰,若要获得高的检测灵敏度需要采用时间分辨光谱技术,这样又会大大提高了设备成本。而采用近红外发光的荧光免疫分析可采用可见光作为激发光源不会损害生物体,而且生物分子在近红外区没有发光,不会产生光谱重叠而干扰测量结果。

1.6.2 微孔材料

微孔配合物通常是指由金属离子或金属簇与有机配体利用分子组装和晶体工程的方法得到的具有单一尺寸和形状的空腔的配位聚合物。金属-有机配合物类微孔材料是最有应用前景的配位聚合物之一,它们在选择性催化、分子识别、可逆性主客体分子(离子)交换、超高纯度分离和微孔器件等方面显示出诱人的应用前景。与传统的无机多孔材料(如沸石、分子筛)相比,这类化合物具有结构可塑、孔隙率高、孔大小分布均匀等特点。有机羧酸配体的使用使得它们的孔尺寸和形状更易于调节,通过在配体上引进侧链,还可对孔道的尺寸和化学环境进行修饰^[83],且在对金属中心上的小分子配体进行脱除或取代后还可获得活性金属中心。而且金属配合物还可以通过弱的分子间作用力如氢键、 π - π 堆积作用以及范德华力等构筑成拓扑网络结构,适合于创造柔性的动态多孔骨架。

近年来,人们已经运用芳香羧酸配体如苯二甲酸等合成出了许多微孔材料。O. M. Yaghi 等^[84]通过水热反应得到了对苯二甲酸与 Tb^{3+} 离子的配合物 $\text{Tb}_2(1,4\text{-BDC})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$,在去除配位水分子后,可得到十分稳定且具有不饱和活性金属中心的 1D 孔道结构化合物 $\text{Tb}_2(1,4\text{-BDC})_3$,它还可以重新吸附 NH_3 分子生成化合物 $\text{Tb}_2(1,4\text{-BDC})_3 \cdot (\text{NH}_3)_4$ 。该不饱和和金属中心还可用作检测小分子的荧光探针。现今,随着多孔配位聚合物合成的不断成熟和发展,配位聚合物晶态多孔材料以其良好的热稳定性和超大的比表面积等优点迅速发展成为材料领域中的一个研究热点。

1.6.3 稀土配合物近红外发光的应用

最近几年来,随着近红外检测技术手段的提高和应用范围的扩大,近红外发光成为新的研究热点,研究发现三价镧系离子配合物的近红外发光在应用于荧光免疫分析、图像诊断技术、激光系统及光信号放大(光纤通讯技术)等方面有着显著的优点^[85-87]。

近红外成像诊断技术采用有机染料作为探针,采取适当的生物化学反应,触发生物蛋白酶,使有机染料发光,这样就能把探测目标和生物体组织区分开来,形成清晰的图像,大大提高了诊断的灵敏度^[88]。由于近红外稀土配合物的发光强,易于检测。近红外光衍射通常能获得深层组织的高分辨率图片。各种生物样品如血清、组织、体液等对近红外光的透过能力比可见光要高得多,特别是Yb³⁺离子的²F_{5/2}→²F_{7/2}跃迁发光波长位于980 nm附近,此波段的光对血清、组织、体液等的透过率很高,在许多情况下可方便地确定活体病变组织的具体部位以及进行其他的各种分析,而且在运用近红外光进行诊断时对生物体的损害很小,例如某些情况下代替X光透视,安全性大大提高。

光通讯系统中光纤损耗导致光信号强度的降低,继而光纤通讯系统的传输距离受到限制。为了实现长距离传输光信号,必须在一段距离内利用中继器对衰减了的管线光信号进行放大。稀土Er³⁺离子的⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}跃迁发射波长为1500 nm的近红外光,对应的是第三标准的通讯窗口波长,Nd³⁺离子的⁴F_{3/2}→⁴I_{13/2}跃迁的光谱范围在1330 nm附近,是第二标准的通讯窗口波长,同时也是聚合物光纤(或平面波导)的最低损耗传输窗口。稀土掺杂光纤放大器例如掺铒光(Erbium Doped Fiber Amplifier, EDFA)和掺镨光纤放大(Praseodymium Doped Fiber Amplifier, PDFA)等已得到广泛应用。由于稀土离子掺杂材料价格昂贵且受到掺杂浓度的限制,可利用稀土配合物掺杂在材料中来提高掺杂浓度和发光效率。Nd³⁺离子的⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}跃迁发光波长位于1060 nm附近通常被应用于激光体系。

综上所述,稀土羧酸配合物作为一种新型功能性分子材料不仅具有丰富的空间拓扑结构,而且在荧光、近红外发光和催化等领域都具有巨大的应用潜力。随着研究工作的不断深入,实现定向合成具有特定拓扑结构或预期功能特性的配位聚合物将不再是梦想。

1.7 本课题的选题意义和研究内容

1.7.1 本课题的选题意义

稀土元素因其电子结构的特殊性而具有光、电、磁等特性。通过稀土离子与配体的相互作用,可以在很大程度上改变和增强这些特性,因而开展稀土配合物的研究有助于设计合成具有特殊性能的新材料。芳香羧酸类配合物,由于其芳环具有较大的共轭刚性平面,同时也由于它们可以通过羧基中的氧原子与稀土离子配位,形成的稀土芳香羧酸配合物,具有较好的稳定性和发光性能,是一类有着较好应用前景的稀土有机发光材料,同时,稀土有机羧酸配合物具有与稀土氨基酸配合物相似的化学结构,涉及很多有趣的发光现象,可望发展成为对于模拟生命体系的光贮存、光转换与光化学合成有重要意义的发光材料。

稀土有机羧酸配合物另一个重要的特点是具有丰富有趣的结构,如1D、2D和3D以及具有拓扑或微孔结构。因此稀土有机羧酸配合物的研究具有理论意义。本课题组研究的兴趣在于稀土有机羧酸配合物的晶体结构和发光性质。以水热合成的新方法合成稀土有机羧酸配合物。探索配合物的水热合成方法的条件。同时希望通过选用两种不同的配体,即共轭程度不同、柔性程度不同、配位基团与共轭基团的距离远近不同,能与稀土离子构筑不同结构的配合物。

1.7.2 本课题的研究内容

本文选用了柔性含芳环羧酸配体 1,2-苯二乙酸和刚性 2-磺酸苯甲酸作为第一配体,进行了以下内容的研究:

(1) 首次合成未见文献报道的1,2-苯二乙酸的铽、镝和钬的配合物,培养单晶体,测定它们的晶体结构,得到了具有(6, 3)拓扑结构的3D网状配位聚合物。通过元素分析确定它们的组成,通过IR、荧光分析、差热-热重等手段对它们进行表征,研究它们的热稳定性及发光性能。为探究稀土有机发光配合物的晶体结构和性能尤其是发光性能之间的关系奠定基础。

(2) 首次合成以2-磺酸苯甲酸为第一配体,以中性含氮配体(phen)为第二配体的镧系系列(钐、铈、铽、镝、钬、铒)的三元配合物,结构测定表明所得配合物为少见的四核结构,进行了系列配合物的发光性能的研究,并进一步探讨配合物中不同金属离子的特征荧光和近红外发光性质。

1.8 本文所用的主要化学试剂、测试手段和表征方法

1.8.1 主要化学试剂

稀土氧化物 Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}$ 、 Eu 、 Ho 、 Dy 、 Er 和 Y), Tb_4O_7 , 纯度为99.99%; $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ 、 Eu 、 Ho 、 Dy 、 Er 和 Y)由纯度为99.99%的相应氧化物与浓硝酸反应制得。

1,2-苯二乙酸(1,2- H_2pda); 2-磺酸苯甲酸(2- H_2SB); 1,10-邻菲罗啉(phen); 自制 NaOH 溶液($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 无水乙醇; 95%乙醇。

1.8.2 主要测试手段和表征方法

1.元素分析

C、H、N含量用Carlo Erba1106型元素分析仪测定;

2.红外光谱

德国EQUINOX55型仪测定, KBr压片;

3. 差热—热重分析

在WCT-1A型差热-热重分析仪上,以 Al_2O_3 参比,空气气氛,升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,由室温到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 记录配合物的DTA-TG曲线;

4. 单晶结构分析

在室温 $294(2)\text{ K}$ 下,在Bruker Smart 1000CCD单晶面探仪上,用石墨单色化 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$)为光源,测定并解析晶体结构。

5. 荧光光谱

使用日立F-4500荧光分光光度仪,室温下测定了配合物的固体荧光光谱。

第二章 1,2-苯二乙酸稀土配合物的晶体结构和性质

序言

近年来,金属有机配合物的研究日益深入,这类型的配合物拥有比较有意思的 1D、2D 和 3D 结构。重要的是,这些配合物在材料领域有潜在的应用价值比如在磁性材料、催化材料、吸附材料和荧光探针等方面^[89-96]。配位聚合物的结构和性质与作为节点的金属离子的本性和作为连接体的配体有很大关系。因此,运用镧系离子来构筑这类配合物的研究正在呈上升趋势^[97-103]。由于稀土金属离子本身独特的性质,比如大的离子半径、较高的配位数和多变的配位构型以及存在多个单电子等,并且具有特殊的荧光性和磁性,这就为构筑具有新颖结构和特殊性质的配合物提出了更大的挑战和更多的机会。因此,稀土配合物引起了特殊的注意。而稀土配合物的发光强度是依赖于有机配体的。羧基配体是稀土离子发射光谱的有效敏化剂,同时作为功能配体能以不同的方式与金属离子配位。因此稀土羧酸配合物有很好的发光特征和新颖的结构^[104-113]。关于稀土羧酸配合物的结构研究的报道已经很多。通常,单羧酸稀土配合物由羧基桥联形成二聚分子或者 1D 无限链状结构。多羧酸稀土配合物通常形成 1D、2D 和 3D 聚合结构,这是因为配体中较多的羧基组织提供了丰富的配位方式。由于多羧酸配体具有丰富的配位模式,所以它是合适的桥联配体。其中,在合成 1D、2D 和 3D 稀土配合物方面,芳香多羧酸是最受欢迎的配体之一。

到目前为止关于稀土羧酸类配合物的报道中涉及到的大部分是刚性羧酸类配体,即羧基直接与苯环相连,而苯二乙酸(H_2pda)有较长的基团($OOCCCH_2-C_6H_5-CH_2COO$),是一个很好的柔性构筑单元,其每个羧基与中心苯环之间存在一个亚甲基,当与金属离子反应时可以采用不同的构象和多种配位方式而形成结构多样的配合物,更是有利于配合物形成螺旋、网状或孔状等新颖结构配位聚合物。但是,1,2-pda 配体拥有较大的空间位阻,不易与金属离子配位。

本章主要研究 1,2-pda 配体与稀土金属离子形成网状超分子聚合物。我们通过水热合成的方法已成功得到了三个新的镧系配位聚合物 $\{[Ln_2(1,2-pda)_3(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ ($Ln = Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}$)的单晶,并对配合物进行了元素分析、红外、荧光、差热-热重分析和 X 射线衍射单晶结构测定与分析。

实验部分

1.1 配合物的合成

1.1.1 配合物 1 $\{[Tb_2(1,2-pda)_3(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ 的合成

将1,2-苯二乙酸(0.3 mmol), $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.2 mmol), 邻菲罗啉(0.7 mmol), 0.5 mol·L⁻¹NaOH(0.3 ml)和H₂O (5 ml)的混合溶液置于密封的反应釜(25 ml)中,于160 °C条件下

反应72 h. 然后冷却至室温, 即得到无色针状单晶**1**。收率42%; 元素分析 $C_{15}H_{16}O_8Tb$ (479.18), 计算值 (%): C, 37.28; H, 3.36. 实验值 (%): C, 37.09; H, 3.42. IR (KBr, ν / cm^{-1}): 3336 br, 1616 s, 1570 vs, 1430 s, 1415 s, 1270 s, 852 w, 727 m, 576 w, 420 w.

1.1.2 配合物 **2** $\{[Dy_2(1,2\text{-pda})_3(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ 的合成

称取 1.05 mmol 1,2-邻苯二乙酸、0.7 mmol 邻菲啰啉和 0.7 mmol $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 加入 15 ml 去离子水溶解, 向该混合溶液中加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH 值约为 5。将该混合溶液置于 25 ml 反应釜中, 密封, 在 170°C 时加热 3 d, 降温至室温。过滤, 得到无色针状透明晶体 **2**。产率为 46%。

1.1.3 配合物 **3** $\{[Ho_2(1,2\text{-pda})_3(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ 的合成

将 1,2-苯二乙酸(0.3 mmol), $Ho(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.2 mmol), 邻菲啰啉(0.7 mmol), $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH(0.3 ml)和 H_2O (5 ml)的混合溶液置于密封的反应釜(25 ml)中, 于 160°C 条件下反应 72h, 然后冷却至室温, 即得到无色针状单晶 **3**。收率 44%; 元素分析 $C_{15}H_{16}O_8Ho$ (489.1821), 计算值(%): C, 36.83; H, 3.30. 实验值(%): C, 36.58; H, 3.58. IR (KBr, ν / cm^{-1}): 3346 br, 1613 s, 1567 vs, 1425 vs, 1395 vs, 1270 s, 849 w, 728 m, 577 w, 419 w.

1.2 配合物单晶衍射测定

单晶衍射测定结果表明, 配合物均属单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 其主要晶体数据列于表 2-1, 主要键长和键角列于表2-2, 2-3, 2-4。

表2-1 配合物**1**, **2**和**3**的晶体数据
Table 2-1 Crystallographic data of complex **1**, **2** and **3**

complex	1	2	3
Empirical formula	$C_{15}H_{18}O_8Tb$	$C_{15}H_{16}O_8Dy$	$C_{15}H_{18}O_8Ho$
Formula weight	479.18	486.78	489.21
Crystal size / mm	$0.32 \times 0.20 \times 0.14$	$0.25 \times 0.20 \times 0.15$	$0.06 \times 0.08 \times 0.24$
Temperature / K	273(2)	273(2)	273(2)
Wavelength / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$
a / Å	26.2699(4)	26.2718(9)	26.317(4)
b / Å	16.0274(2)	16.0042(6)	16.004(3)
c / Å	7.6724(1)	7.6441(3)	7.6263(12)
$\beta / (^\circ)$	93.345(1)	93.389(2)	93.471(2)
$V / \text{\AA}^3$	3224.8(8)	3208.4(2)	3206.1(9)
Z	8	8	8

$D_c / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	3.744	2.016	2.027
μ / mm^{-1}	4.426	20.718	4.976
$F(000)$	1848	1888.0	1896
$\theta / (^\circ)$	1.55-28.29	1.49- 28.30	1.49-25.02
Limiting indices	$-33 \leq h \leq 31,$	$-33 \leq h \leq 34,$	$-30 \leq h \leq 31,$
	$-21 \leq k \leq 18,$	$-19 \leq k \leq 21,$	$-19 \leq k \leq 12,$
	$-10 \leq l \leq 10$	$-10 \leq l \leq 10$	$-9 \leq l \leq 7$
Reflections collected	16210	16236	8034
Data/restraints / parameters	3968 / 0 / 217	3956 / 3 / 227	2815 / 0 / 217
Goodness-of-fit on F^2	1.003	1.058	1.069
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	0.0254, 0.0768	0.0200, 0.0530	0.0428, 0.1185
R indices (all data)	0.0314, 0.0804	0.0233, 0.0550	0.0476, 0.1236

表 2-2 配合物 1 的主要键长 (Å) 和键角 ($^\circ$)Table 2-2 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles ($^\circ$) for complex 1

Bond length / Å		Bond length / Å	
Tb(1)-O(1)	2.422(3)	Tb(1)-O(2)#1	2.292(2)
Tb(1)-O(3)#2	2.410(3)	Tb(1)-O(3)#4	2.474(3)
Tb(1)-O(4)#4	2.504(3)	Tb(1)-O(5)	2.397(3)
Tb(1)-O(5)#3	2.462(3)	Tb(1)-O(6)	2.504(3)
Tb(1)-O(7)	2.445(3)		
Bond angles/ $^\circ$		Bond angles/ $^\circ$	
O(1)-Tb(1)-O(3)#4	76.67(9)	O(1)-Tb(1)-O(4)#4	103.59(10)
O(1)-Tb(1)-O(5)#3	77.43(9)	O(1)-Tb(1)-O(6)	106.18(10)
O(1)-Tb(1)-O(7)	141.30(9)	O(2)#1-Tb(1)-O(1)	144.16(9)
O(2)#1-Tb(1)-O(5)	78.92(10)	O(2)#1-Tb(1)-O(3)#2	74.56(10)
O(2)#1-Tb(1)-O(3)#4	127.41(10)	O(2)#1-Tb(1)-O(4)#4	80.66(10)
O(2)#1-Tb(1)-O(5)#3	133.53(10)	O(2)#1-Tb(1)-O(6)	87.95(11)
O(2)#1-Tb(1)-O(7)	74.13(9)	O(3)#2-Tb(1)-O(1)	73.52(9)
O(3)#2-Tb(1)-O(3)#4	104.40(9)	O(3)#2-Tb(1)-O(4)#4	70.83(9)
O(3)#2-Tb(1)-O(5)#3	150.91(9)	O(3)#2-Tb(1)-O(6)	139.48(9)
O(3)#2-Tb(1)-O(7)	133.39(10)	O(3)#4-Tb(1)-O(4)#4	51.86(8)
O(3)#4-Tb(1)-O(6)	115.09(9)	O(4)#4-Tb(1)-O(6)	142.77(10)
O(5)-Tb(1)-O(1)	74.68(9)	O(5)-Tb(1)-O(3)#2	68.76(9)
O(5)-Tb(1)-O(3)#4	151.31(9)	O(5)-Tb(1)-O(4)#4	138.22(9)
O(5)-Tb(1)-O(5)#3	105.10(9)	O(5)-Tb(1)-O(6)	72.17(9)
O(5)-Tb(1)-O(7)	135.46(10)	O(5)#3-Tb(1)-O(3)#4	66.72(9)
O(5)#3-Tb(1)-O(4)#4	115.37(9)	O(5)#3-Tb(1)-O(6)	52.10(9)
O(7)-Tb(1)-O(3)#4	70.12(10)	O(7)-Tb(1)-O(5)#3	71.64(9)
O(7)-Tb(1)-O(4)#4	70.72(11)	O(7)-Tb(1)-O(6)	72.08(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x, -y+1, z-1/2$ #2 $-x+1/2, -y+3/2, -z$ #3 $x, -y+1, z+1/2$ #4 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

表 2-3 配合物 2 的主要键长 (Å) 和键角 (°)

Table 2-3 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°) for complex 2

Bond length / Å		Bond length / Å	
Dy(1)-O(1)	2.2810(18)	Dy(1)-O(2)#2	2.408(2)
Dy(1)-O(3)#1	2.3971(18)	Dy(1)-O(3)#3	2.4646(19)
Dy(1)-O(4)#3	2.4947(19)	Dy(1)-O(5)	2.3853(18)
Dy(1)-O(5)#2	2.4502(18)	Dy(1)-O(6)#2	2.493(2)
Dy(1)-O(7)	2.423(2)		
Bond angles/(°)		Bond angles/(°)	
O(1)-Dy(1)-O(2)#2	144.26(6)	O(1)-Dy(1)-O(5)	78.73(7)
O(1)-Dy(1)-O(3)#1	74.66(7)	O(5)-Dy(1)-O(3)#1	68.64(6)
O(5)-Dy(1)-O(2)#2	74.84(7)	O(3)#1-Dy(1)-O(2)#2	73.55(6)
O(1)-Dy(1)-O(7)	74.12(7)	O(5)-Dy(1)-O(7)	135.45(7)
O(3)#1-Dy(1)-O(7)	133.42(7)	O(2)#2-Dy(1)-O(7)	141.22(6)
O(1)-Dy(1)-O(5)#2	133.55(7)	O(5)-Dy(1)-O(5)#2	105.23(6)
O(3)#1-Dy(1)-O(5)#2	150.78(7)	O(2)#2-Dy(1)-O(5)#2	77.28(6)
O(7)-Dy(1)-O(5)#2	71.73(7)	O(1)-Dy(1)-O(3)#3	127.55(7)
O(5)-Dy(1)-O(3)#3	151.40(7)	O(3)#1-Dy(1)-O(3)#3	104.52(6)
O(2)#2-Dy(1)-O(3)#3	76.60(6)	O(7)-Dy(1)-O(3)#3	70.06(7)
O(5)#2-Dy(1)-O(3)#3	66.55(6)	O(1)-Dy(1)-O(6)#2	87.55(8)
O(5)-Dy(1)-O(6)#2	72.18(7)	O(3)#1-Dy(1)-O(6)#2	139.32(6)
O(2)#2-Dy(1)-O(6)#2	106.42(8)	O(7)-Dy(1)-O(6)#2	72.01(8)
O(5)#2-Dy(1)-O(6)#2	52.45(6)	O(3)#3-Dy(1)-O(6)#2	115.16(6)
O(1)-Dy(1)-O(4)#3	80.57(7)	O(5)-Dy(1)-O(4)#3	138.00(6)
O(3)#1-Dy(1)-O(4)#3	70.80(6)	O(2)#2-Dy(1)-O(4)#3	103.72(7)
O(7)-Dy(1)-O(4)#3	70.67(8)	O(5)#2-Dy(1)-O(4)#3	115.50(6)
O(3)#3-Dy(1)-O(4)#3	52.15(6)	O(6)#2-Dy(1)-O(4)#3	142.63(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1, -x+1/2, y+1/2, -z+3/2; #2, x, -y+1, z+1/2; #3, -x+1/2, -y+1/2, -z+2;

表 2-4 配合物 3 的主要键长 (Å) 和键角 (°)

Table 2-4 Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for complex 3

Bond length / Å		Bond length / Å	
Ho(1)-O(1)#1	2.388(5)	Ho(1)-O(1)#3	2.459(5)
Ho(1)-O(2)#3	2.484(5)	Ho(1)-O(3)	2.281(5)
Ho(1)-O(4)#2	2.396(5)	Ho(1)-O(5)#2	2.487(5)
Ho(1)-O(6)	2.378(5)	Ho(1)-O(6)#2	2.439(5)
Ho(1)-O(7)	2.421(5)		
Bond angles/(°)		Bond angles/(°)	
O(3)-Ho(1)-O(6)	78.48(18)	O(3)-Ho(1)-O(1)#1	74.64(18)

O(6)-Ho(1)-O(1)#1	68.58(17)	O(3)-Ho(1)-O(4)#2	144.39(16)
O(6)-Ho(1)-O(4)#2	75.08(18)	O(1)#1-Ho(1)-O(4)#2	73.74(18)
O(3)-Ho(1)-O(7)	73.90(18)	O(6)-Ho(1)-O(7)	135.35(19)
O(1)#1-Ho(1)-O(7)	133.09(19)	O(4)#2-Ho(1)-O(7)	141.31(17)
O(3)-Ho(1)-O(6)#2	133.45(18)	O(6)-Ho(1)-O(6)#2	105.39(17)
O(1)#1-Ho(1)-O(6)#2	150.90(18)	O(4)#2-Ho(1)-O(6)#2	7.20(18)
O(7)-Ho(1)-O(6)#2	71.96(19)	O(3)-Ho(1)-O(1)#3	127.80(17)
O(6)-Ho(1)-O(1)#3	151.39(18)	O(1)#1-Ho(1)-O(1)#3	104.53(17)
O(4)#2-Ho(1)-O(1)#3	76.35(18)	O(7)-Ho(1)-O(1)#3	70.30(18)
O(6)#2-Ho(1)-O(1)#3	66.48(17)	O(3)-Ho(1)-O(2)#3	80.57(19)
O(6)-Ho(1)-O(2)#3	137.69(17)	O(1)#1-Ho(1)-O(2)#3	70.59(17)
O(4)#2-Ho(1)-O(2)#3	103.71(19)	O(7)-Ho(1)-O(2)#3	70.6(2)
O(6)#2-Ho(1)-O(2)#3	115.68(16)	O(1)#3-Ho(1)-O(2)#3	52.43(16)
O(3)-Ho(1)-O(5)#2	87.3(2)	O(6)-Ho(1)-O(5)#2	72.11(17)
O(1)#1-Ho(1)-O(5)#2	139.17(17)	O(4)#2-Ho(1)-O(5)#2	106.5(2)
O(7)-Ho(1)-O(5)#2	72.2(2)	O(6)#2-Ho(1)-O(5)#2	52.60(17)
O(1)#3-Ho(1)-O(5)#2	115.32(17)	O(2)#3-Ho(1)-O(5)#2	142.8(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1/2, -y+1/2, -z+2, #2 -x+1/2, y-1/2, -z+3/2, #3 x, -y+1, z-1/2,

实验结果与讨论

1.1 配合物的结构

1.1.1 配合物1的结构分析

图2-1显示了配合物 $\{[\text{Tb}_2(1,2\text{-pda})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n(\mathbf{1})$ 中 Tb^{3+} 离子的配位环境。6个1,2-pda配体和1个水分子围绕在 Tb^{3+} 离子的周围。6个1,2-pda配体的苯环之间的二面角都很小。比如, 苯环1分别和苯环2、3, 苯环4、5, 苯环6之间的二面角分别为 0.8° , 0.3° , 0.0° , 这表明六个1,2-pda配体的所有苯环是共面的或者是相互平行的。 Tb^{3+} 离子是九配位的, 分别与6个1,2-pda配体的8个氧原子和1个水分子中的氧原子配位。

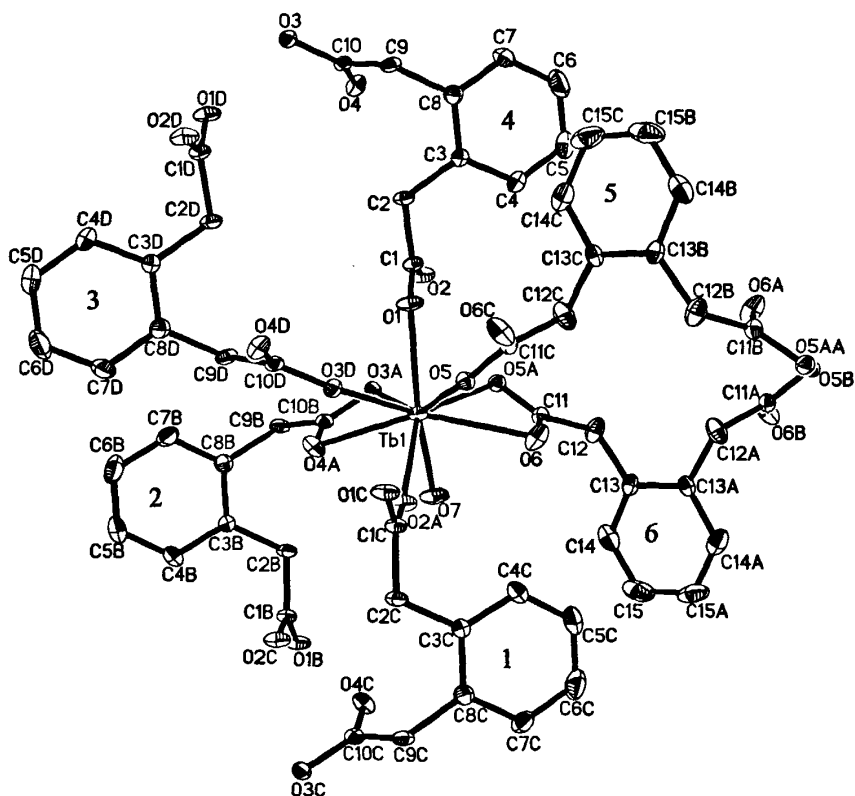
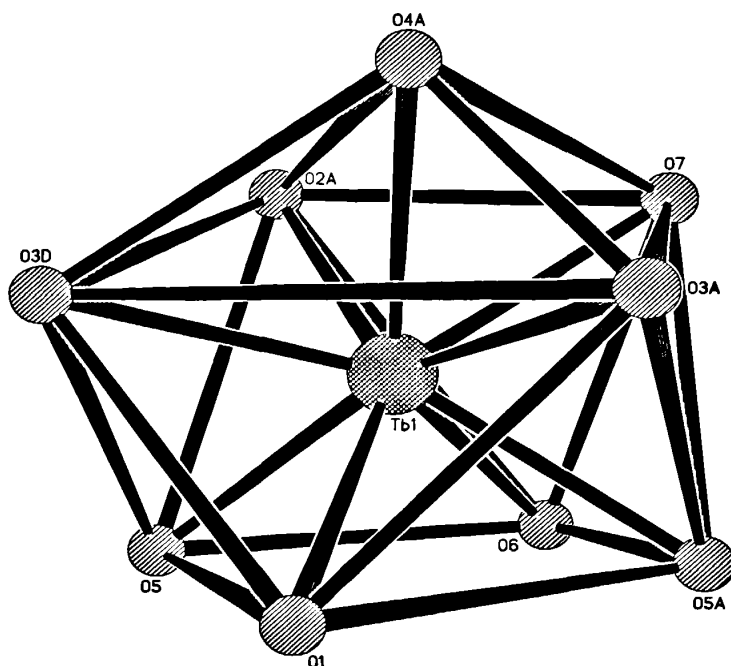
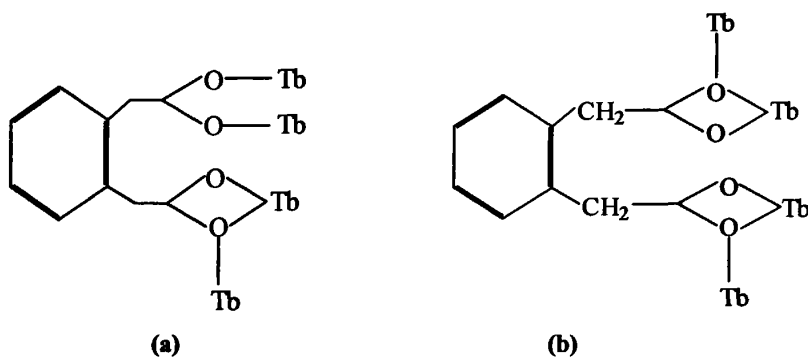


图 2-1 配合物 1 中 Tb^{3+} 离子的配位环境

Fig. 2-1 Coordination environment of Tb³⁺ ion in complex 1 at the 30% probability displacement ellipsoids. All hydrogen atoms and uncoordinated water are omitted for clarity.

图 2-2 配合物 1 中 Tb^{3+} 离子的配位多面体Fig. 2-2 Coordination polyhedron of Tb^{3+} ion in complex 1

从图2-2, 我们可以看出, Tb^{3+} 离子的配位多面体为扭曲的单帽四方反棱柱。其中, 原子O2A、O3D、O3A、O7和 O1、O5、O5A、O6组成四方反棱柱的上下表面, 平均偏离分别为0.0312 Å和0.0139 Å, 它们之间的二面角是11.1°。原子O4A处于棱柱的帽的位置。 Tb1-O(羧基) 键长从2.292(2) Å到2.504(3) Å, 平均距离为2.433 Å, Tb1-O7(水) 的键长为2.445(3) Å。O-Tb1-O(羧基)键角在51.86(8)-151.31(9)°的范围内。所有的1,2-pda配体配位金属离子的两种配位模式分别是桥联/螯合-桥联五齿 (scheme2-1a) 和螯合-桥联/螯合-桥联六齿 (scheme2-1b) 模式。



Scheme 2-1. 配体 1,2-pda 配位模式

Scheme 2-1. Coordination modes of 1,2-pda ligands

1,2-pda配体的羧基联接 Tb^{3+} 离子形成1D无限聚合链状结构(图2-3)。比如,在1D链中,桥联模式的O1C1O2羧基以及螯合桥联模式的羧基O3AC10BO4A和O5AC11O6桥联两个 Tb^{3+} 离子: Tb1和Tb1A。它们之间的距离为4.019 Å。这些1D链可以看作是超分子构筑板块,它们通过五齿和六齿配位模式的1,2-pda配体进一步相互联接形成3D网络结构。

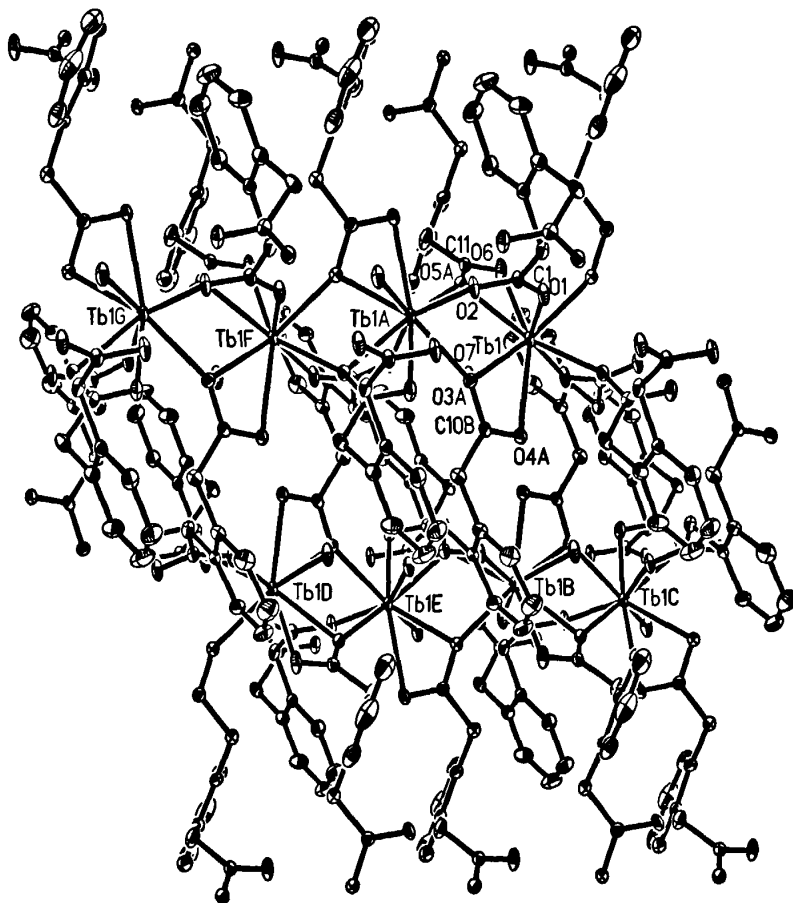


图 2-3 配合物 1 的链状结构 (沿 a 轴)

Fig. 2-3 Chain-like structure of complex 1 viewed along the a-axis. All hydrogen atoms and uncoordinated water molecules are omitted for clarity.

沿b-轴看,四边形的通道交互出现(图2-4)。基于 $\text{Tb}\dots\text{Tb}$ 之间的距离,这些四边形通道的孔道直径大约为4.019 Å × 9.381 Å。它们是由1,2-pda配体的 $\text{OOCCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{COO}$ 基团交叉结合邻链形成的。

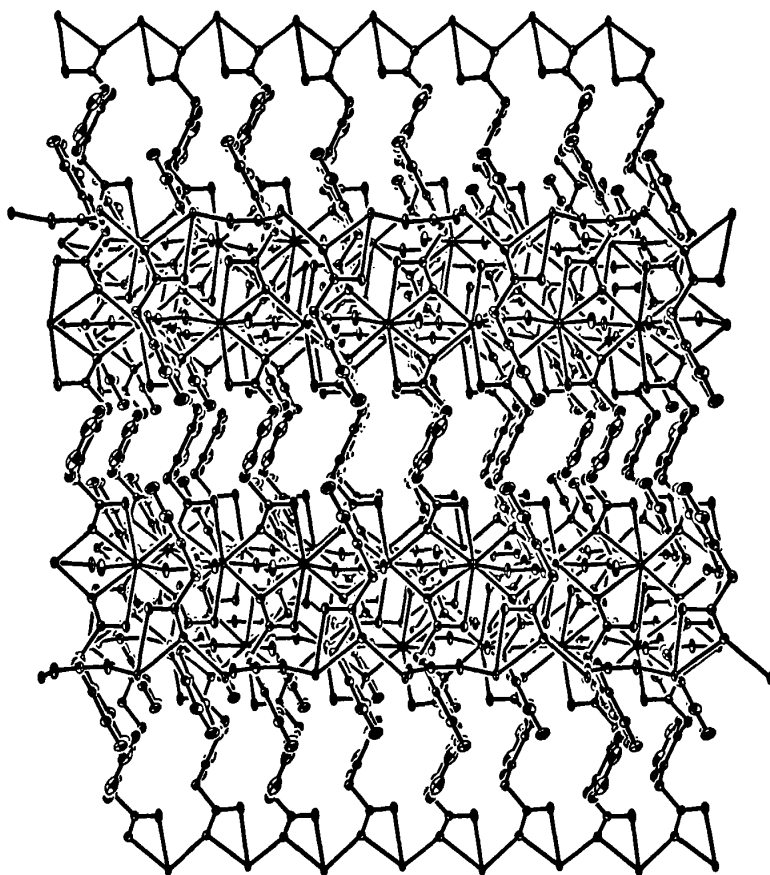


图 2-4 配合物 1 的堆积图 (沿 b 轴)

Fig.2-4 Packing diagram of complex 1 viewed along the b-axis.
All hydrogen atoms and uncoordinated water are omitted for clarity.

从图2-5我们还可以看出沿c-轴有两种类型的通道(图2-5 B和A)。对于第一种类型, B通道由2个1,2-pda配体和2个 Tb^{3+} 离子组成即为 $\text{Tb}_2(1,2\text{-OOCCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{COO})_2$,也就是2个 $\text{OOCCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{COO}$ 桥联2个相对的 Tb^{3+} 离子形成18-元环(2×9)通道,2个相对的 Tb^{3+} 离子之间的距离为9.381 Å。每个 Tb^{3+} 离子周围的6个1,2-pda配体同时以五齿和六齿配位模式连结其他3个 Tb^{3+} 离子形成3个18-元环,从而形成第一种B通道。在图2-5中,另外一种A通道则是被6个B通道环绕。A通道包含6个1,2-pda配体和6个 Tb^{3+} 离子即为 $\text{Tb}_6(1,2\text{-OOCCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{COO})_6$,也就是6个 $\text{OOCCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{COO}$ 桥联6个 Tb^{3+} 离子形成54-元环(6×9)通道, Tb_6 单元几乎是共面的,它偏移平面的平均距离为0.2546 Å。以6个 Tb^{3+} 离子的分开距离为基础的A通道的环的尺寸大小为6 Å \times 9.381 Å。

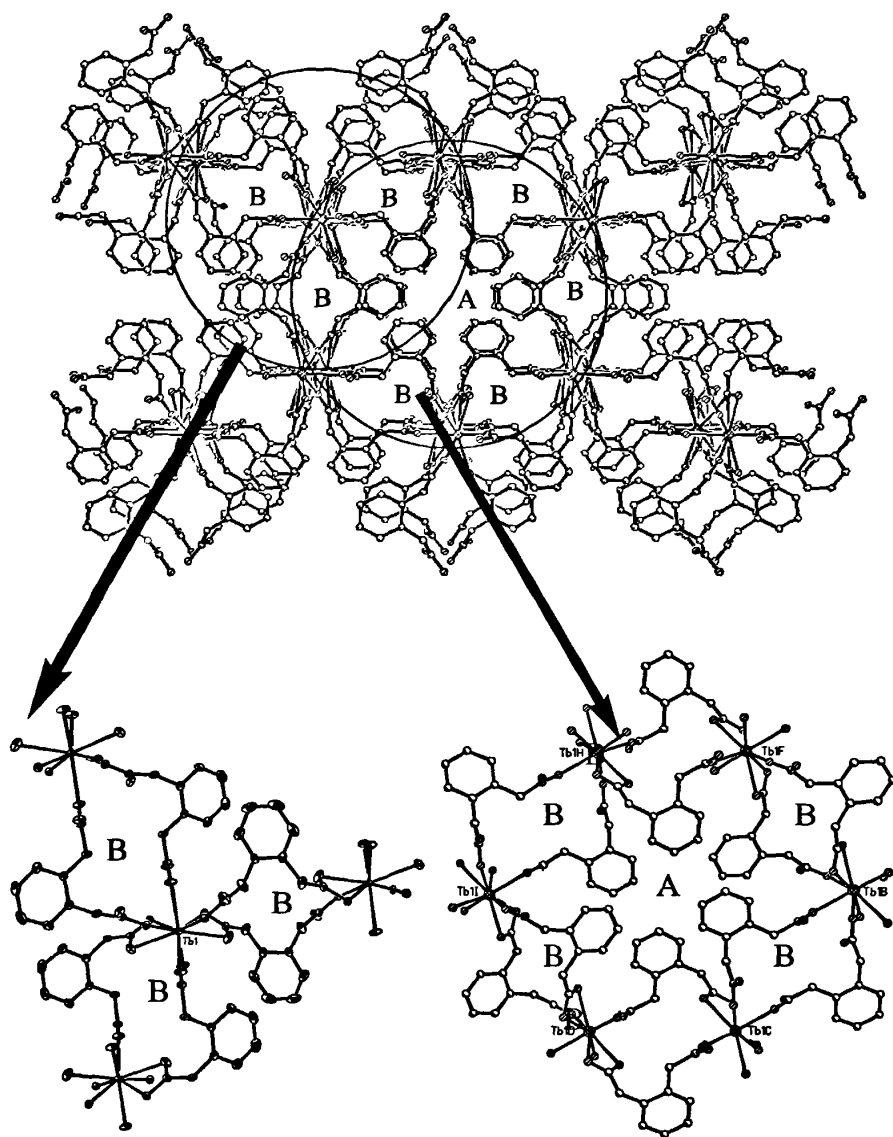


图 2-5 配合物 1 的堆积图 (沿 c 轴)

Fig.2-5 Packing diagram of complex 1 viewed along the c-axis.
All hydrogen atoms and uncoordinated water are omitted for clarity.

从图 2-6 我们还可以看出在 c 轴方向上形成了一个具有 (6, 3) 拓扑构造的 3D 网络结构 (图 2-6c)。其中, 每个 Tb^{3+} 离子被 6 个 1,2-pda 配体环绕, 相邻的 6 个 Tb^{3+} 离子被 6 对 1,2-pda 配体连结, 而形成具有 6 角形的 $[\text{Tb}(1,2\text{-pda})_2]_6$ 团簇 (图 2-6a), 这些团簇进一步被 1,2-pda 配体桥联而形成蜂窝状结构 (图 2-6b)。另外, 面面距离为 3.6 Å 的两个平行苯环之间存在 π - π 堆积作用。这也能表明晶体结构是稳定的。

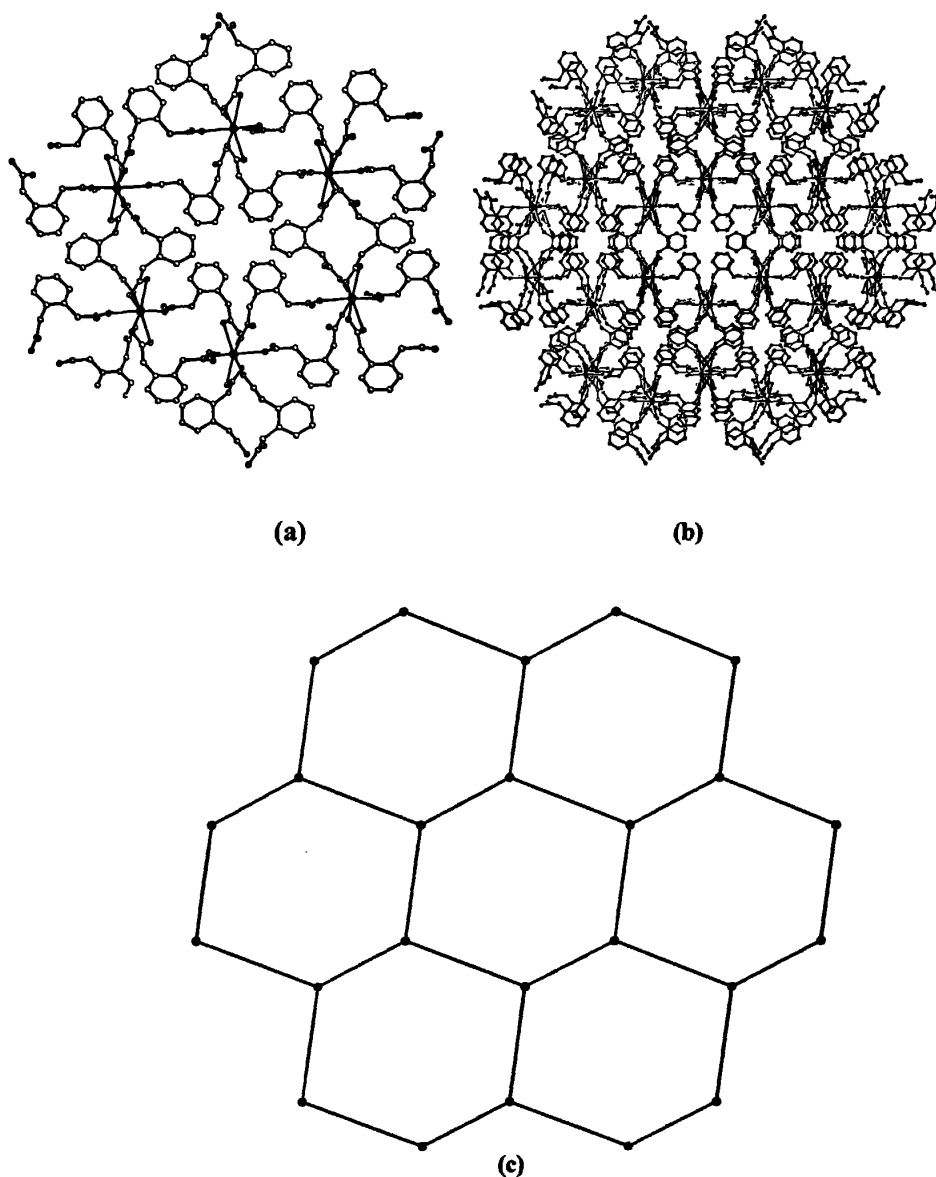


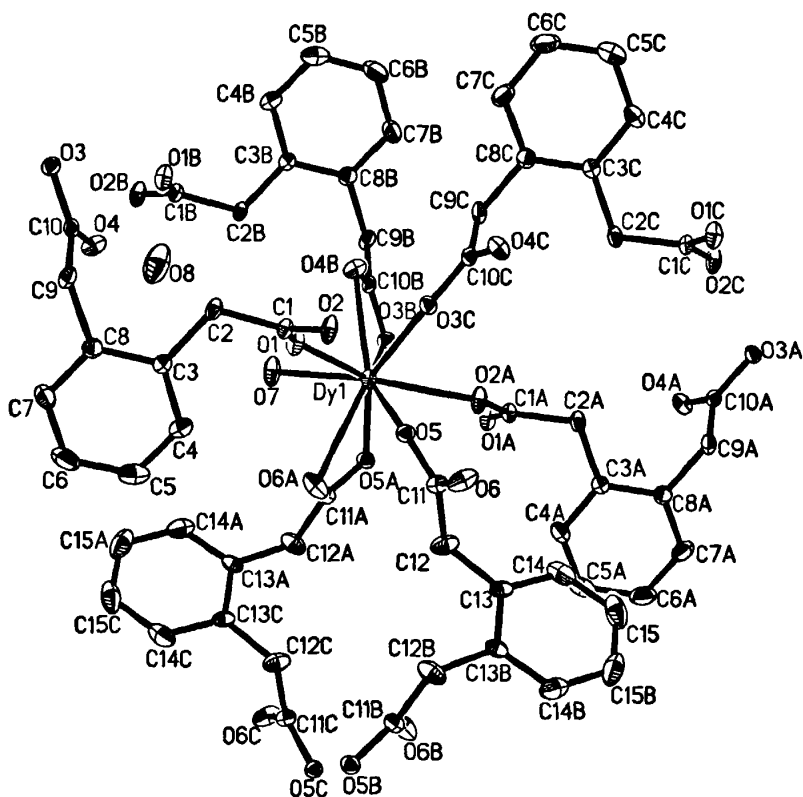
图2-6 (a)具有六角形的 $[\text{Tb}(1,2\text{-pda})_2]_6$ 团簇; (b)配合物 1 的蜂窝状结构
(去掉了晶格水, 沿c轴); (c) (6, 3) 拓扑的3D网络结构

Fig. 2-6 (a) The hexagon $[\text{Tb}(1,2\text{-pda})_2]_6$ clusters; (b) Honeycombed structure of complex 1 viewed along the c-axis (uncoordinated water molecules were omitted); (c) 3D network-structure of (6, 3) topology

1.1.2 配合物 2 的结构分析

配合物 2 的结构与配合物 1 类似。配合物 2 中 Dy1^{3+} 离子的配位环境如图 2-7 所示。 Dy1^{3+} 离子的多面体可描述为扭曲的单帽四方反棱柱(图 2-8)。其中, 原子 O1、O3C、O3B、

O7 和 O2A、O5、O5A、O6A 组成单帽四方反棱柱的上下表面, 平均偏离分别为 0.0306 和 0.0122 Å, 它们之间的二面角是 11.0°。原子 O4B 位于帽的位置。Dy1-O(羧基) 键长从 2.2810(18)到 2.4947(19) Å, 平均距离为 2.422 Å, Dy1-O7(水)的键长为 2.423(2) Å。O-Dy1-O(羧基)键角在 52.15(6)-151.40(7)°的范围内。1,2-pda 和金属离子配位时均采用两种配位模式: 桥联/螯合-桥联五齿 (scheme2-2 a) 和螯合-桥联/螯合-桥联六齿 (scheme2-2 b)。1,2-pda 配体的羧基以双齿-桥联和螯合-桥联两种模式连结不同的 Dy^{3+} 离子, 形成了沿 c 轴方向的 1D 链; 在 1D 链中, 相邻 Dy^{3+} 离子之间的距离为 4.004 Å。相邻的 1D 链中不同的金属离子被配体 1,2-pda 用上述两种配位模式连结, 而形成了沿 a 轴方向的另一条 1D 链, 链和链之间相邻 Dy^{3+} 离子之间的距离为 7.816 Å。沿 a, c 两轴方向的 1D 链相互交叉, 而形成了 3D 网络结构 (图 2-9)。



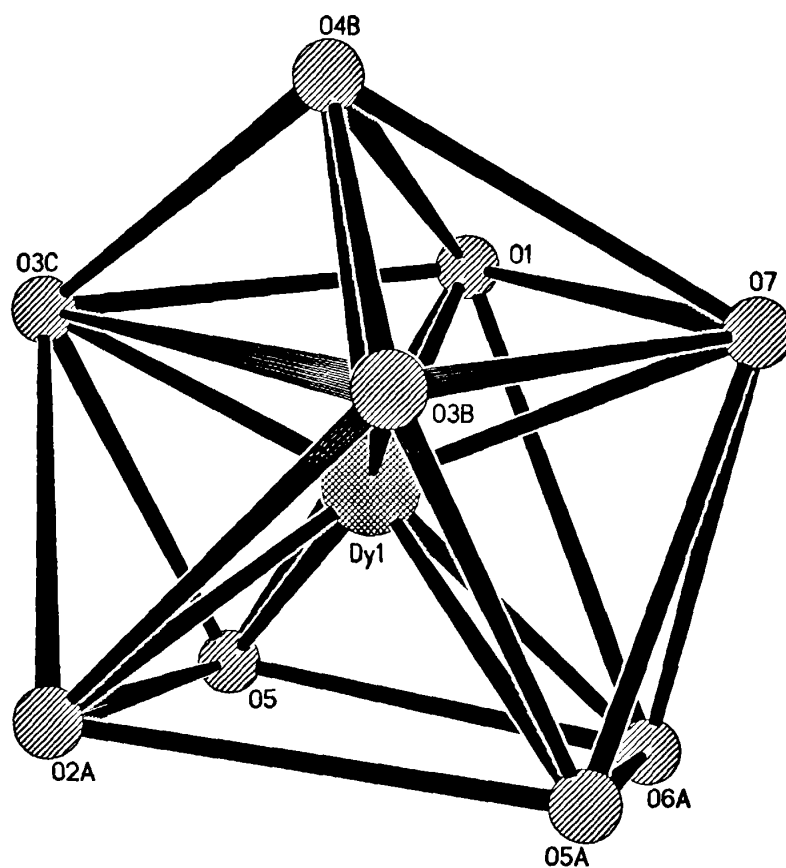
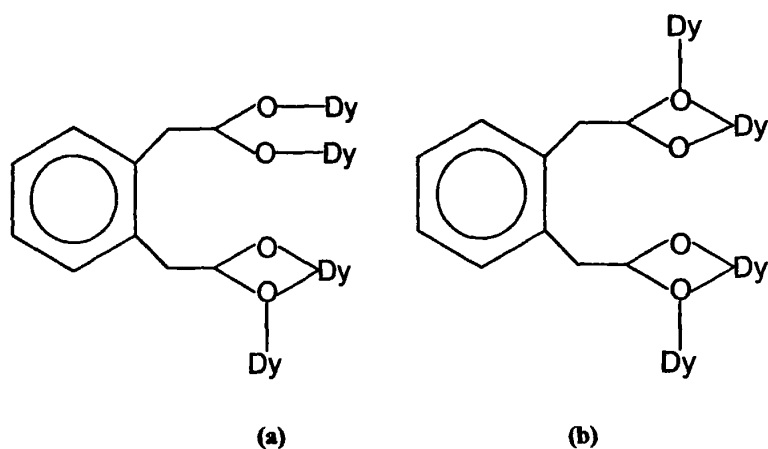


图 2-8 配合物 2 中 Dy^{3+} 离子的配位多面体
Fig. 2-8 Coordination polyhedron of Dy^{3+} ion in complex 2



Scheme 2-2 配合物 2 中配体的配位模式
Scheme 2-2 The coordination modes of the complex 2

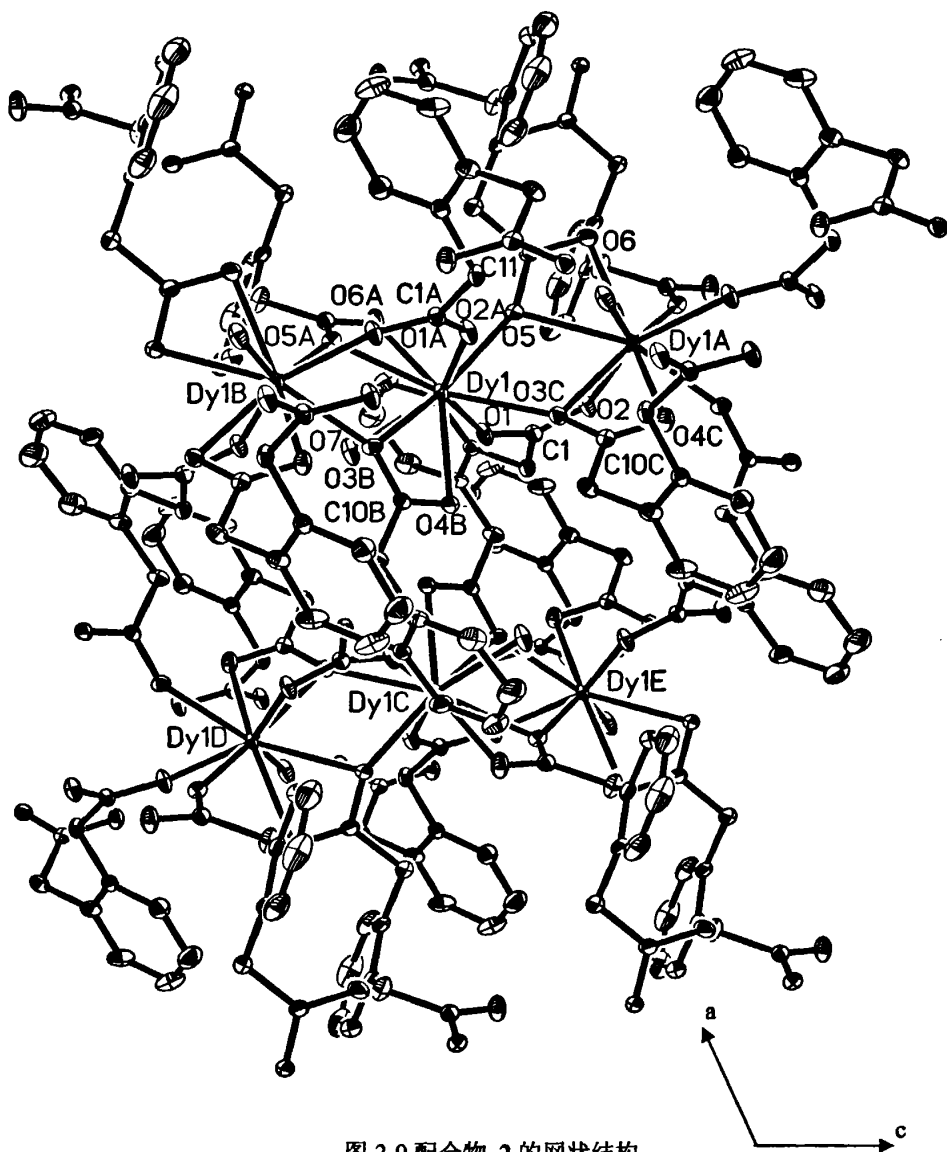
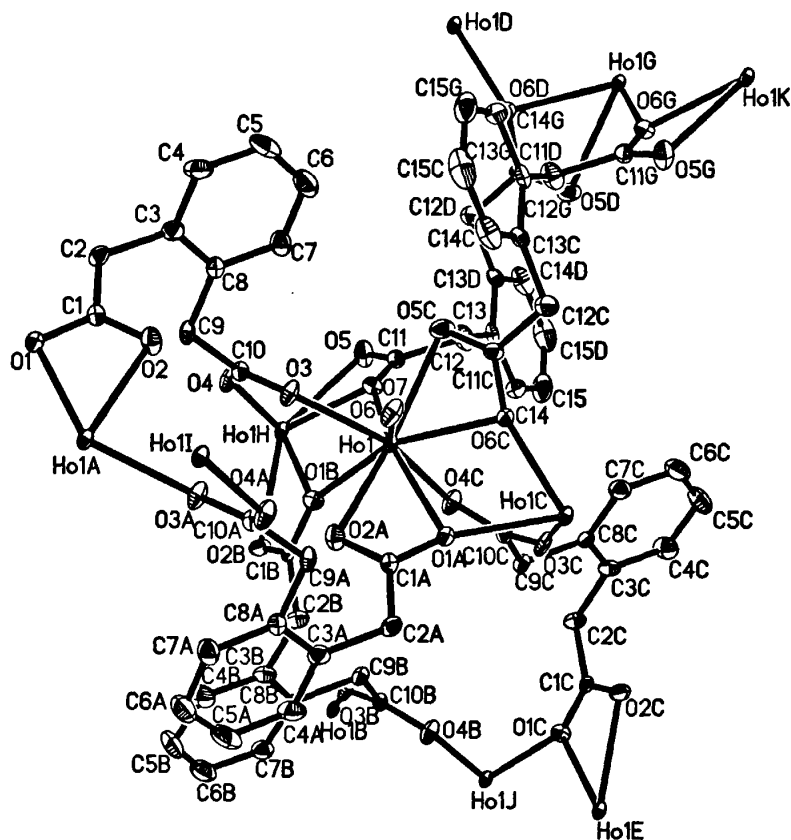


图 2-9 配合物 2 的网状结构

Fig. 2-9 Network structure of complex 2 (uncoordinated water molecules were omitted).

1.1.3 配合物 3 的结构分析

图2-10显示了配合物 3 $\{[\text{Ho}_2(1,2\text{-pda})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ 中 Ho^{3+} 离子的配位环境。配合物 3 和 1、2 是同构的，因此 Ho^{3+} 离子的配位环境也类似。其中 $\text{Ho1-O}(\text{羧基})$ 的键长在 2.281(5)-2.487(5) Å 的范围内，其平均距离为 2.414 Å。 $\text{Ho1-O7}(\text{水分子})$ 键长为 2.421(5) Å。 $\text{O-Ho-O}(\text{羧基})$ 的键角在 52.43(16)-151.39(18)° 范围内。两个邻近的 Ho^{3+} 离子之间的距离为 3.994(5) Å。

图 2-10 配合物 3 中 Ho^{3+} 离子的配位环境Fig. 2-10. Coordination environment of Ho^{3+} ion in complex 3

1.1.4 配合物 1-3 的结构比较

通过前面的分析, 我们可以看出配合物 1、2、3 相比, 很明显, $d(\text{Ho1-O(羧基)}) < d(\text{Dy1-O(羧基)}) < d(\text{Tb1-O(羧基)})$, $d(\text{Ho1-O(水)}) < d(\text{Dy1-O(水)}) < d(\text{Tb1-O(水)})$ 和 $d(\text{Ho1} \dots \text{Ho1}) < d(\text{Dy1} \dots \text{Dy1}) < d(\text{Tb1} \dots \text{Tb1})$, 这是由于 Ln^{3+} 离子的半径存在以下关系: $\text{Tb}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Ho}^{3+}$, 即镧系收缩所致。

1.2 配合物 1-2 的荧光光谱

1.2.1 配合物 1 的荧光光谱

配合物 1 在紫外灯的照射下发出明亮的绿光。它的发光特性类似于铽的其他羧酸配合物, 它们都是由 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 6-3$) 电子跃迁引起的且它们的谱峰位置相似。室温下, 固定发射波长为 545 nm 在 200-400 nm 范围内扫描的到配合物的激发光谱, 其中在 320 nm 附近处有一宽峰。因此图 2-11 给出了以 320 nm 为激发波长, 在荧光分光光度仪上记录的该

固体配合物的发射光谱。在489、544、585和619 nm处有4个发射峰，分别归属于 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ， $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ， $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 的跃迁。其中 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 电子跃迁引起了最强的绿色发射峰。同时说明，配体1,2-pda是很好的敏化剂，能吸收紫外光并传递给金属 Tb^{3+} 离子，使其发出其特有的荧光。

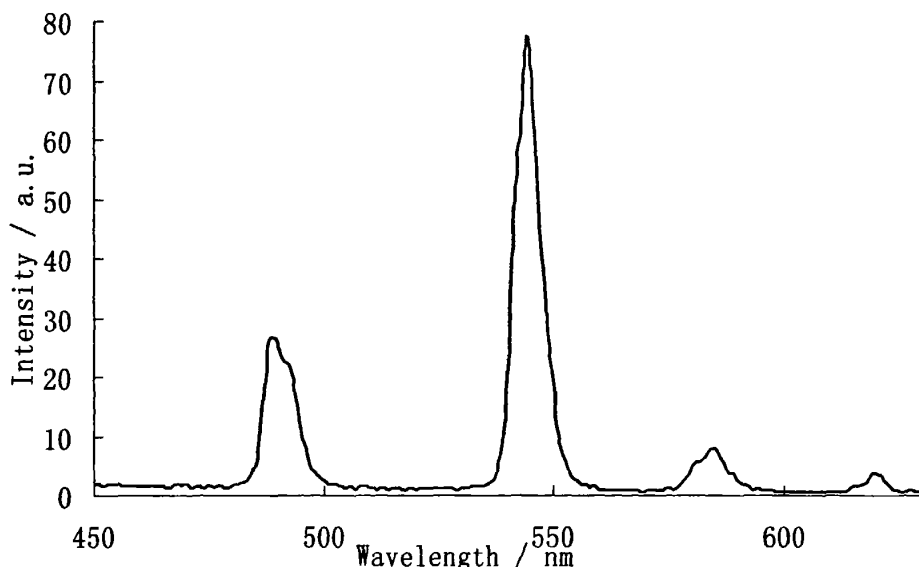
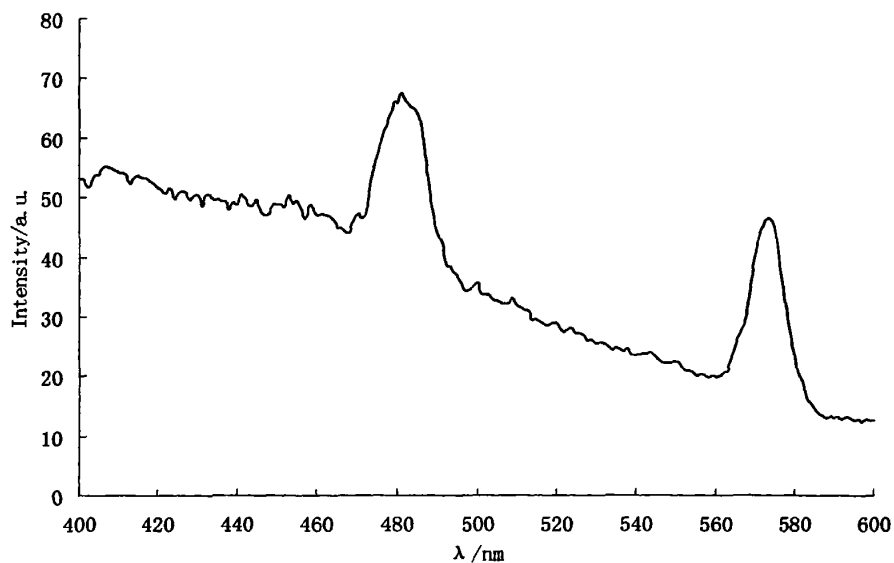


图 2-11 配合物 1 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$)

Fig. 2-11 The emission spectrum for complex 1, $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$.

1.2.2 配合物 2 的荧光光谱

室温下，在荧光分光光度仪上记录了配合物 2 的激发和发射光谱。固定发射波长为 574 nm 在 200-400 nm 范围内扫描的到配合物的激发光谱，其中在 316 nm 附近处有一宽峰。故以 313 nm 为激发波长，测得配合物的固体发射光谱（图 2-12）。配合物的发射光谱表现出中心 Dy^{3+} 离子的特征荧光，在 481 和 574 nm 处有 2 个发射峰，分别归属于 Dy^{3+} 离子的 $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 的跃迁。同时说明，配体 1,2-邻苯二乙酸是很好的敏化剂，能吸收紫外光并传递给金属 Dy^{3+} 离子，使其发出其特有的荧光。

图 2-12 配合物 2 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 313 \text{ nm}$)Fig.2-12 The emission spectrum for complex 2 ($\lambda_{\text{ex}} = 313 \text{ nm}$)

1.3 配合物的差热-热重分析

各配合物热分析数据示于表 2-5 中。

表 2-5 各配合物的热分解数据

Table 2-5 The decomposition data of the complexes

a) 配合物 2-1

分解步骤	温度范围	DTG 峰 温度(°C)		失重率 (%) 理论值/实际值	可能失去基团
1	140.0~220.0	172.0	吸热峰	7.96/7.45	晶格和配位 H_2O
2	403.0~467.0	378.0	放热峰	53.36/54.37	配体 1,2-pda
		435.0	放热峰		
总失重				61.32/61.82	
最终产物	Tb_4O_7				

b) 配合物 2-2

分解步骤	温度范围	DTG 峰 温度(°C)		失重率 (%) 理论值/实际值	可能失去基团
1	140.0~220.0	172.0	吸热峰	7.39/7.23	晶格和配位 H_2O
2	403.0~467.0	378.0	放热峰	53.97/53.67	配体 1,2-pda
		435.0	放热峰		
总失重				61.36/60.9	
最终产物	Dy_2O_3				

c)配合物 2-3

分解步骤	温度范围	DTG 峰 温度(°C)		失重率 (%) 理论值/实际值	可能失去基团
1	120.0~220.0	169.0	吸热峰	3.98/3.39	晶格 H ₂ O
2	240.0~293.0	263.0	吸热峰	3.98/3.39	配位 H ₂ O
3	359.0~398.0	378.0	放热峰	53.97/53.67	配体 1,2-pda
总失重				61.36/60.9	
最终产物	Ho ₂ O ₃				

由表 2-5 我们可以看出,三个配合物的 DTA-TG 曲线基本一致。前两个配合物的 DTA-TG 曲线上有两个分解步骤。分别在 172.0℃处附近有一个吸热峰,在 378.0℃和 435.0℃处附近有两个强放热峰。当升温至 172℃时,在 TG 曲线上出现第一次失重,对应着所有的晶格和配位水分子的失去。378.0℃和 435.0℃的放热峰相应于配合物中配体的氧化分解。最终的分解产物为稀土氧化物 Ln₂O₃ 或 Tb₄O₇。不同的是配合物 3 的 DTA-TG 曲线上有三个分解步骤。在 169.0℃和 263.0℃处附近有两个吸热峰,分别对应着晶格和配位水分子的失去,在 378.0℃附近有一个强放热峰相应于配合物中配体的氧化分解。最终的分解产物为稀土氧化物 Ln₂O₃。

本章小结

本章中利用研究极少的具有很强的配位能力的1,2-苯二乙酸配体作为桥联配体,通过与稀土离子进行自组装作用,利用水热合成方法成功得到三个配合物1、2、3的单晶。测试了它们的晶体结构,对它们进行了红外、热稳定性等表征,对部分配合物的荧光性质进行了测定。由于稀土离子具有较高的配位数、大的离子半径等特征和1,2-苯二乙酸配体的可旋转性等柔性配体的优越性,致使这些配合物都具有高维的结构,且这几个配合物具有相似的结构,实现了事先分子设计的预想。配合物通过1,2-苯二乙酸的羧基联结Ln³⁺离子形成1D链状结构,这些1D链可以看作是超分子构筑板块,它们通过1,2-苯二乙酸根进一步相互联接形成具有(6, 3)拓扑构造的3D网络结构。

第三章 2-磺酸苯甲酸和邻菲啰啉形成的四核稀土配合物

序言

与羧基基团相比,软磺酸基团在金属配位聚合物中表现了不同的配位行为。因此,同时含有磺酸基和羧基的2-磺酸苯甲酸为形成多核配位聚合物提供了很高的可能性^[114-119]。它的两个功能基团-SO₃H, -COOH能够发生部分失质子(HSB)或者全部失质子(SB),因而表现出丰富的配位模式。但是在这一领域通过羧基桥联金属离子形成的四核镧系配合物还未见报道。

据我们课题组所知,含邻菲啰啉的2-磺酸苯甲酸的稀土配合物还未见报道。在本章中,通过水热合成的方法我们合成了六个新的配合物, $\{[Ln_2(2-SB)_3(phen)_3(H_2O)_2] \cdot nH_2O\}_2$ (Ln = Sm (1), n = 3; Eu (2), n = 2; Tb (3), n = 2; Dy (4), n = 2.5; Er (5), n = 3; Y (6), n = 3)。它们是首例由羧基桥联中心镧系离子形成的四核镧系配合物。在本章中报道了六个配合物的合成、结构特征和发光性质。

实验部分

1.1 配合物的合成

称取0.3 mmol 2-磺酸苯甲酸、0.2 mmol邻菲啰啉和0.2 mmol Ln(NO₃)₃·6H₂O(Ln = Sm、Eu、Tb、Dy、Er 和 Y), 加入0.3 ml 2 mol·L⁻¹的NaOH溶液并加入8 ml去离子水溶解, 将该混合溶液置于25 ml反应釜中, 密封, 在120℃时加热72 h, 降温至室温。过滤, 得到六个无色柱状透明晶体。产率均约为49%。

1.2 配合物的元素分析

各配合物元素分析数据示于表3-1中。

表3-1 各配合物的元素分析数据

配合物(分子量)	C(%)	H(%)	N(%)
	理论值/实测值	理论值/实测值	理论值/实测值
C ₁₁₄ H ₉₂ N ₁₂ O ₄₀ S ₆ Sm ₄ (3063.86)	44.69/44.68	3.03/2.89	5.48/5.67
C ₁₁₄ H ₈₈ N ₁₂ O ₃₈ S ₆ Eu ₄ (3034.27)	45.13/45.01	2.92/2.88	5.54/5.69
C ₁₁₄ H ₈₈ N ₁₂ O ₃₈ S ₆ Tb ₄ (3062.11)	44.72/44.97	2.90/2.81	5.47/5.67
C ₁₁₄ H ₈₈ N ₁₂ O ₃₉ S ₆ Dy ₄ (3092.39)	44.28/44.47	2.87/2.81	5.43/5.27
C ₁₁₄ H ₇₂ N ₁₂ O ₄₄ S ₆ Er ₄ (3175.30)	44.29/44.68	2.83/2.89	5.43/5.47
C ₁₁₄ H ₇₂ N ₁₂ O ₄₄ S ₆ Y ₄ (2861.90)	44.42/44.68	2.79/2.82	5.58/5.67

由表中数据可知,元素分析的理论值和实测值两者基本一致。

1.3 配合物的红外光谱

配合物1-6具有相似的红外光谱。我们仅以配合物 1为例进行描述如下：在配合物的IR谱图上，-COOH和-SO₃H在1680 cm⁻¹附近的特征峰消失了，说明这两个官能团发生了去质子化。3425 cm⁻¹处的吸收峰说明了配位水分子的存在。存在1566和1416 cm⁻¹处的羧基反对称和对称伸缩振动吸收峰，1588 cm⁻¹处的phen的骨架振动吸收峰，1178、1141和1081 cm⁻¹处的磺酸基的对称伸缩振动吸收峰和1018 cm⁻¹处的反对称伸缩振动吸收峰，843和729 cm⁻¹处的苯环的面外弯曲振动吸收峰及在421 cm⁻¹处的Sm-O伸缩振动吸收峰。

1.4 单晶衍射测定

经X-射线单晶衍射对配合物进行数据收集并进行结构解析和精修。配合物1-6的主要晶体数据分别列于表3-2、3-3，主要键长和键角分别列于表3-4、3-5、3-6、3-7、3-8、3-9。

表 3-2 配合物 1-3 的晶体数据
Table3-2 Crystallographic Data Summary for the Complex 1-3

Complex	Complex 1	Complex 2	Complex 3
formula	C ₁₁₄ H ₉₂ N ₁₂ O ₄₀ S ₆ Sm ₄	C ₁₁₄ H ₈₈ N ₁₂ O ₃₈ S ₆ Eu ₄	C ₁₁₄ H ₈₈ N ₁₂ O ₃₈ S ₆ Tb ₄
Formula weight	3063.86	3034.27	3062.11
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit dimensions			
<i>a</i> / Å	10.5599(3)	10.6244(10)	10.6122(4)
<i>b</i> / Å	12.6912(6)	12.6888(11)	12.6521(5)
<i>c</i> / Å	22.2924(11)	22.1573(19)	22.1588(9)
α / °	89.034(8)	90.273(2)	90.340(2)
β / °	77.479(6)	101.411(2)	101.346(2)
γ / °	81.467(8)	101.8320(10)	101.835(2)
<i>V</i> / Å ³	2883.9(2)	2862.6(4)	2851.7(2)
<i>Z</i>	1	1	1
Absorption coefficient / mm ⁻¹	2.209	2.362	2.652
<i>F</i> (000)	1524	1508	1516.0
Crystal size / mm ³	0.22 × 0.16 × 0.10	0.30 × 0.20 × 0.16	0.24 × 0.20 × 0.15
Range for data / °	1.62 - 27.87	1.64 - 25.02	1.86 - 28.33
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0414	0.0218	0.0367
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.062	1.010	1.020
Final <i>R</i> , <i>wR</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0390, 0.0882	0.0275, 0.0626	0.0292, 0.0562
<i>R</i> , <i>wR</i> (all data)	0.0486, 0.0948	0.0399, 0.0678	0.0454, 0.0622

表3-3 配合物 4-6的主要晶体数据

Table 3-3 Crystallographic Data Summary for the Complex 4-6

Complex	Complex 4	Complex 5	Complex 6
formula	$C_{114}H_{88}N_{12}O_{39}S_6Dy_4$	$C_{114}H_{72}N_{12}O_{44}S_6Er_4$	$C_{114}H_{72}N_{12}O_{44}S_6Y_4$
Formula weight	3092.39	3175.30	2861.90
Temperature / K	294(2)	180(2)	294(2)
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit dimensions			
<i>a</i> / Å	10.592(3)	11.0962(3)	11.0812(4)
<i>b</i> / Å	12.646(4)	12.6264(3)	12.6615(5)
<i>c</i> / Å	22.226(6)	21.2601(5)	21.2595(8)
α / °	89.708(5)	103.1490(10)	103.1470(10)
β / °	78.388(4)	94.1960(10)	94.1790(10)
γ / °	79.093(4)	94.1720(10)	94.3920(10)
<i>V</i> / Å ³	2861.8(14)	2880.50(12)	2883.55(19)
<i>Z</i>	1	1	1
Absorption coefficient / mm ⁻¹	2.784	3.091	2.200
<i>F</i> (000)	1528.0	1560.0	1444.0
Crystal size / mm ³	0.22 × 0.18 × 0.12	0.4 × 0.3 × 0.2	0.25 × 0.2 × 0.1
Range for data / °	0.94 - 26.44	1.72 - 27.50	1.85-27.5
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0373	0.0289	0.0470
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.031	1.025	1.030
Final <i>R</i> , <i>wR</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0518, 0.1175	0.0318, 0.0778	0.0557, 0.1366
<i>R</i> , <i>wR</i> (all data)	0.0746, 0.1276	0.0404, 0.0841	0.0907, 0.1553

3-4 配合物 1 的部分键长(Å)和键角(°)

Table 3-4 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°) for the Complex 1

Bond length / Å		Bond length / Å	
Sm(1)-O(1)	2.302(3)	Sm(1)-O(3)	2.353(3)
Sm(1)-O(6)	2.234(3)	Sm(1)-O(8)	2.351(3)
Sm(2)-O(2)	2.369(3)	Sm(2)-O(11)	2.263(3)
Sm(2)-O(12)#1	2.363(3)	Sm(2)-O(13)	2.403(3)
Sm(2)-O(16)	2.357(3)	Sm(2)-O(17)	2.335(3)
Sm(1)-N(1)	2.495(3)	Sm(1)-N(2)	2.559(3)
Sm(1)-N(3)	2.526(4)	Sm(1)-N(4)	2.547(3)
Sm(2)-N(5)	2.546(3)	Sm(2)-N(6)	2.536(3)
Bond angles / (°)		Bond angles / (°)	
O(1)-Sm(1)-O(3)	76.58(10)	O(1)-Sm(1)-O(8)	135.21(10)

O(6)-Sm(1)-O(1)	72.19(10)	O(6)-Sm(1)-O(3)	138.65(10)
O(6)-Sm(1)-O(8)	73.99(10)	O(8)-Sm(1)-O(3)	145.67(10)
O(2)-Sm(2)-O(13)	69.96(10)	O(11)-Sm(2)-O(2)	139.11(10)
O(11)-Sm(2)-O(12)#1	83.23(10)	O(11)-Sm(2)-O(13)	71.20(10)
O(11)-Sm(2)-O(16)	91.33(11)	O(11)-Sm(2)-O(17)	146.61(11)
O(12)#1-Sm(2)-O(13)	147.02(10)	O(12)#1-Sm(2)-O(2)	125.95(10)
O(16)-Sm(2)-O(2)	74.30(10)	O(16)-Sm(2)-O(12)#1	73.04(10)
O(16)-Sm(2)-O(13)	86.77(11)	O(17)-Sm(2)-O(2)	74.23(10)
O(17)-Sm(2)-O(12)#1	69.97(10)	O(17)-Sm(2)-O(13)	140.54(10)
O(17)-Sm(2)-O(16)	99.17(12)	N(1)-Sm(1)-N(2)	65.40(11)
N(1)-Sm(1)-N(3)	138.99(11)	N(1)-Sm(1)-N(4)	154.55(12)
N(3)-Sm(1)-N(2)	87.13(11)	N(3)-Sm(1)-N(4)	65.37(11)
N(4)-Sm(1)-N(2)	134.96(11)	N(6)-Sm(2)-N(5)	64.36(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z+2

表 3-5 配合物 2 的部分键长(Å)和键角(°)

Table 3-5 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°) for the Complex 2

Bond length / Å		Bond length / Å	
Eu(1)-O(1)	2.278(2)	Eu(1)-O(3)	2.362(2)
Eu(1)-O(6)	2.337(2)	Eu(1)-O(8)	2.391(2)
Eu(2)-O(7)	2.380(3)	Eu(2)-O(11)	2.320(2)
Eu(2)-O(12)#1	2.382(3)	Eu(2)-O(13)	2.442(3)
Eu(2)-O(16)	2.407(2)	Eu(2)-O(17)	2.394(3)
Eu(1)-N(1)	2.546(3)	Eu(1)-N(2)	2.612(3)
Eu(1)-N(3)	2.594(3)	Eu(1)-N(4)	2.570(3)
Eu(2)-N(5)	2.580(3)	Eu(2)-N(6)	2.601(3)
Bond angles/(°)		Bond angles/(°)	
O(1)-Eu(1)-O(6)	71.74(9)	O(1)-Eu(1)-O(3)	73.90(9)
O(1)-Eu(1)-O(8)	137.20(9)	O(3)-Eu(1)-O(8)	146.89(9)
O(6)-Eu(1)-O(3)	135.69(9)	O(6)-Eu(1)-O(8)	75.60(9)
O(7)-Eu(2)-O(12)#1	128.81(9)	O(7)-Eu(2)-O(13)	70.13(9)
O(7)-Eu(2)-O(16)	73.32(9)	O(7)-Eu(2)-O(17)	75.41(10)
O(11)-Eu(2)-O(7)	137.33(9)	O(11)-Eu(2)-O(12)#1	81.35(9)
O(11)-Eu(2)-O(13)	70.53(9)	O(11)-Eu(2)-O(16)	92.22(9)
O(11)-Eu(2)-O(17)	146.84(10)	O(12)#1-Eu(2)-O(13)	147.83(9)
O(12)#1-Eu(2)-O(16)	73.39(9)	O(12)#1-Eu(2)-O(17)	69.50(9)
O(16)-Eu(2)-O(13)	91.97(10)	O(17)-Eu(2)-O(13)	141.50(9)
O(17)-Eu(2)-O(16)	94.20(10)	N(1)-Eu(1)-N(4)	139.15(10)

N(1)-Eu(1)-N(3)	156.28(10)	N(4)-Eu(1)-N(3)	63.61(10)
N(1)-Eu(1)-N(2)	63.66(10)	N(4)-Eu(1)-N(2)	89.12(10)
N(3)-Eu(1)-N(2)	134.91(10)	N(5)-Eu(2)-N(6)	63.29(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

$$\#1 -x+1, -y+2, -z$$

表 3-6 配合物 3 的部分键长(Å)和键角(°)

Table 3-6 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°) for the Complex 3

Bond length / Å		Bond length / Å	
Tb(1)-O(6)	2.363(2)	Tb(1)-O(11)#1	2.359(2)
Tb(1)-O(12)	2.295(2)	Tb(1)-O(14)	2.422(2)
Tb(1)-O(16)	2.381(2)	Tb(1)-O(17)	2.370(2)
Tb(2)-O(2)	2.265(2)	Tb(2)-O(4)	2.335(2)
Tb(2)-O(7)	2.317(2)	Tb(2)-O(10)	2.363(2)
Tb(1)-N(1)	2.559(3)	Tb(1)-N(2)	2.580(3)
Tb(2)-N(3)	2.565(3)	Tb(2)-N(4)	2.550(3)
Tb(2)-N(5)	2.589(3)	Tb(2)-N(6)	2.522(3)
Bond angles/(°)		Bond angles/(°)	
O(6)-Tb(1)-O(14)	70.41(8)	O(6)-Tb(1)-O(16)	73.33(9)
O(6)-Tb(1)-O(17)	75.56(9)	O(11)#1-Tb(1)-O(6)	128.54(8)
O(11)#1-Tb(1)-O(14)	147.32(8)	O(11)#1-Tb(1)-O(16)	73.33(9)
O(11)#1-Tb(1)-O(17)	69.74(9)	O(12)-Tb(1)-O(6)	137.63(8)
O(12)-Tb(1)-O(11)#1	80.77(8)	O(12)-Tb(1)-O(14)	70.73(8)
O(12)-Tb(1)-O(16)	91.39(9)	O(12)-Tb(1)-O(17)	146.33(9)
O(16)-Tb(1)-O(14)	91.32(9)	O(17)-Tb(1)-O(14)	141.77(9)
O(17)-Tb(1)-O(16)	95.25(10)	O(2)-Tb(2)-O(4)	74.11(8)
O(2)-Tb(2)-O(7)	71.76(8)	O(2)-Tb(2)-O(10)	137.72(8)
O(4)-Tb(2)-O(10)	146.16(8)	O(7)-Tb(2)-O(4)	136.08(8)
O(7)-Tb(2)-O(10)	75.93(8)	N(1)-Tb(1)-N(2)	64.01(9)
N(3)-Tb(2)-N(5)	134.70(9)	N(4)-Tb(2)-N(3)	64.36(9)
N(4)-Tb(2)-N(5)	88.03(8)	N(6)-Tb(2)-N(3)	155.92(9)
N(6)-Tb(2)-N(4)	138.82(9)	N(6)-Tb(2)-N(5)	64.20(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

$$\#1 -x, -y+1, -z$$

表 3-7 配合物 4 的部分键长(Å)和键角(°)

Table 3-7 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°) for the Complex 4

Bond length / Å		Bond length / Å	
Dy(1)-O(1)	2.401(5)	Dy(1)-O(4)	2.268(5)
Dy(1)-O(5)#1	2.351(5)	Dy(1)-O(9)	2.354(5)
Dy(1)-O(16)	2.350(5)	Dy(1)-O(17)	2.362(6)
Dy(2)-O(6)	2.347(5)	Dy(2)-O(10)	2.316(5)
Dy(2)-O(11)	2.327(6)	Dy(2)-O(14)	2.243(5)
Dy(1)-N(1)	2.554(6)	Dy(1)-N(2)	2.554(6)
Dy(2)-N(3)	2.547(6)	Dy(2)-N(4)	2.529(7)
Dy(2)-N(5)	2.564(6)	Dy(2)-N(6)	2.503(6)
Bond angles/(°)		Bond angles/(°)	
O(4)-Dy(1)-O(1)	70.99(17)	O(4)-Dy(1)-O(5)#1	81.38(17)
O(4)-Dy(1)-O(9)	138.32(18)	O(4)-Dy(1)-O(16)	146.19(18)
O(4)-Dy(1)-O(17)	91.7(2)	O(5)#1-Dy(1)-O(1)	146.94(18)
O(5)#1-Dy(1)-O(9)	127.44(19)	O(5)#1-Dy(1)-O(17)	72.88(19)
O(9)-Dy(1)-O(1)	70.30(19)	O(9)-Dy(1)-O(17)	73.37(19)
O(16)-Dy(1)-O(1)	141.59(18)	O(16)-Dy(1)-O(5)#1	69.77(18)
O(16)-Dy(1)-O(9)	75.17(19)	O(16)-Dy(1)-O(17)	96.2(2)
O(17)-Dy(1)-O(1)	89.8(2)	O(10)-Dy(2)-O(6)	75.93(19)
O(10)-Dy(2)-O(11)	135.7(2)	O(11)-Dy(2)-O(6)	146.03(19)
O(14)-Dy(2)-O(6)	137.87(18)	O(14)-Dy(2)-O(10)	72.13(19)
O(14)-Dy(2)-O(11)	74.31(19)	N(2)-Dy(1)-N(1)	64.3(2)
N(3)-Dy(2)-N(5)	134.6(2)	N(4)-Dy(2)-N(3)	64.6(2)
N(4)-Dy(2)-N(5)	87.5(2)	N(6)-Dy(2)-N(3)	155.6(2)
N(6)-Dy(2)-N(4)	138.8(2)	N(6)-Dy(2)-N(5)	64.8(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x, -y+1, -z+1

表3-8 配合物 5 的主要键长(Å)和键角(°)

Table 3-8 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°) for the Complex 5

Bond length / Å		Bond length / Å	
Er(1)-O(1)	2.313(3)	Er(1)-O(4)	2.290(3)
Er(1)-O(6)	2.384(3)	Er(1)-O(9)	2.279(3)
Er(2)-O(10)	2.320(3)	Er(2)-O(11)	2.295(3)
Er(2)-O(14)	2.289(3)	Er(2)-O(15)#1	2.332(3)
Er(2)-O(19)	2.388(3)	Er(2)-O(20)	2.326(3)
Er(1)-N(1)	2.504(3)	Er(1)-N(2)	2.485(3)
Er(1)-N(3)	2.502(3)	Er(1)-N(4)	2.530(3)

Er(2)-N(5)	2.532(4)	Er(2)-N(6)	2.501(3)
Bond angles/(°)		Bond angles/(°)	
O(1)-Er(1)-O(6)	144.53(9)	O(4)-Er(1)-O(1)	78.26(10)
O(4)-Er(1)-O(6)	134.58(10)	O(9)-Er(1)-O(1)	138.08(10)
O(9)-Er(1)-O(4)	72.87(10)	O(9)-Er(1)-O(6)	74.76(9)
N(1)-Er(1)-N(4)	86.38(10)	N(2)-Er(1)-N(1)	66.07(10)
N(2)-Er(1)-N(3)	156.43(11)	N(2)-Er(1)-N(4)	135.58(10)
N(3)-Er(1)-N(1)	134.73(11)	N(3)-Er(1)-N(4)	65.37(11)
O(10)-Er(2)-O(15)#1	117.87(10)	O(10)-Er(2)-O(19)	70.64(12)
O(10)-Er(2)-O(20)	77.32(11)	O(11)-Er(2)-O(10)	137.47(13)
O(11)-Er(2)-O(15)#1	86.55(12)	O(11)-Er(2)-O(19)	151.71(13)
O(11)-Er(2)-O(20)	77.03(11)	O(14)-Er(2)-O(10)	138.55(11)
O(14)-Er(2)-O(11)	77.31(12)	O(14)-Er(2)-O(15)#1	77.68(11)
O(14)-Er(2)-O(19)	79.28(11)	O(14)-Er(2)-O(20)	142.73(11)
O(15)#1-Er(2)-O(19)	73.05(11)	O(20)-Er(2)-O(15)#1	74.23(12)
O(20)-Er(2)-O(19)	114.43(11)	N(6)-Er(2)-N(5)	65.19(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z+1

表3-9 配合物 6的主要键长(Å)和键角(°)

Table 3-9 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°) for the Complex 6

Bond length / Å		Bond length / Å	
Y(1)-O(1)	2.315(3)	Y(1)-O(4)	2.301(3)
Y(1)-O(6)	2.389(3)	Y(1)-O(9)	2.282(3)
Y(1)-N(1)	2.521(3)	Y(1)-N(2)	2.504(3)
Y(1)-N(3)	2.516(4)	Y(1)-N(4)	2.552(3)
Y(2)-O(10)	2.332(3)	Y(2)-O(11)	2.310(3)
Y(2)-O(14)	2.295(4)	Y(2)-O(15)#1	2.345(4)
Y(2)-O(19)	2.394(4)	Y(2)-O(20)	2.339(4)
Y(2)-N(5)	2.549(5)	Y(2)-N(6)	2.524(4)
Bond angles/(°)		Bond angles/(°)	
O(1)-Y(1)-O(6)	145.23(10)	O(4)-Y(1)-O(1)	78.05(11)
O(4)-Y(1)-O(6)	134.07(11)	O(9)-Y(1)-O(1)	137.75(11)
O(9)-Y(1)-O(4)	72.64(10)	O(9)-Y(1)-O(6)	74.56(10)
N(1)-Y(1)-N(4)	86.39(11)	N(2)-Y(1)-N(1)	65.80(11)
N(2)-Y(1)-N(3)	157.16(12)	N(2)-Y(1)-N(4)	135.48(11)
N(3)-Y(1)-N(1)	134.35(12)	N(3)-Y(1)-N(4)	64.86(11)
O(10)-Y(2)-O(15)#1	118.41(11)	O(10)-Y(2)-O(19)	70.75(13)
O(10)-Y(2)-O(20)	77.23(12)	O(11)-Y(2)-O(10)	137.21(15)

O(11)-Y(2)-O(15)#1	86.58(13)	O(11)-Y(2)-O(19)	151.88(14)
O(11)-Y(2)-O(20)	77.15(12)	O(14)-Y(2)-O(10)	138.44(12)
O(14)-Y(2)-O(11)	77.16(13)	O(14)-Y(2)-O(15)#1	77.91(12)
O(14)-Y(2)-O(19)	79.70(13)	O(14)-Y(2)-O(20)	143.18(12)
O(15)#1-Y(2)-O(19)	73.06(12)	O(20)-Y(2)-O(15)#1	74.65(13)
O(20)-Y(2)-O(19)	114.34(13)	N(6)-Y(2)-N(5)	64.54(14)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z+1

实验结果与讨论

1.1 配合物的结构

1.1.1 配合物 1 的结构分析

配合物 1 的分子结构如图 3-1。配合物 1 包含 4 个 Sm^{3+} 离子, 6 个 2-SB 配体, 6 个 phen 分子和 4 个水分子, Sm^{3+} 离子有两种配位环境。 Sm1^{3+} 离子是八配位的, 2 个 2-SB 配体提供了 2 个羧基氧原子和 2 个磺酸基氧原子, 2 个 phen 分子提供 4 个氮原子。 Sm1^{3+} 离子的配位环境为一个扭曲的四方反棱柱。原子 O1、O3、N1、N2 和 O6、O8、N3、N4 分别形成上底面和下底面, 平均偏移为 0.0305 Å 和 0.1026 Å, 它们之间的二面角为 10.2°。 Sm1-O(羧基) 的键长距离为 2.234(3) Å 和 2.302(3) Å, 其平均键长为 2.268 Å。 Sm1-O(磺酸基) 的键长距离为 2.351(3) Å 和 2.353(3) Å, 其平均键长为 2.352 Å。 Sm1-N 键长的范围从 2.495(3) Å 到 2.559(3) Å, 平均键长为 2.532 Å。 Sm2^{3+} 离子也是八配位的, 3 个 2-SB 配体提供 3 个羧基氧原子, 1 个 2-SB 配体提供 1 个磺酸基氧原子, 水分子提供了 2 个氧原子, phen 分子提供了 2 个氮原子。 Sm2^{3+} 离子的配位环境为一个扭曲的四方反棱柱。原子 O2、O12A、O16、O17 和 O11、O13、N5、N6 分别形成上底面和下底面, 平均偏移为 0.2224 Å 和 0.0053 Å, 它们之间的二面角为 6.8°。 Sm2-O(羧基) 的键长范围从 2.263(3) Å 和 2.369(3) Å, 其平均键长为 2.332 Å。 Sm2-O(磺酸基) 的键长距离为 2.403(3) Å, Sm2-O(水分子) 的键长距离为 2.357(3) Å 和 2.363(3) Å, 其平均键长为 2.346 Å。 Sm2-N 键长距离为 2.536(3) Å 和 2.546(3) Å, 平均键长为 2.541 Å。2-SB 配体的 S-O 键长范围从 1.441(3) Å 到 1.481(3) Å。氧原子和 Sm^{3+} 离子之间的距离是较长的。

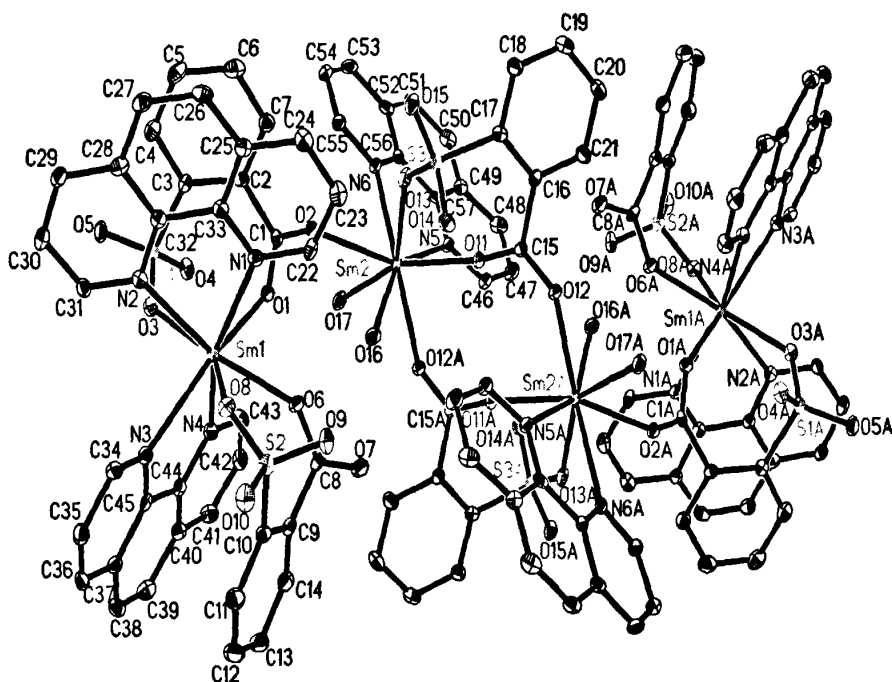


图3-1 配合物 1 的分子结构

Fig. 3-1 Molecular structure of complex 1 at the 30% probability displacement ellipsoids. All hydrogen atoms and uncoordinated water molecules are omitted for clarity.

2-SB 配体有两种配位模式：（i）2-SB 配体的羧基以二齿桥联模式联结 2 个不同的 Sm^{3+} 离子，同时来自同一个配体的磺酸基氧原子配位所联 2 个 Sm^{3+} 离子中的 1 个，因此，2-SB 配体以 μ_2 -, η_3 -配位模式联结 2 个不同的 Sm^{3+} 离子。（ii）来自同一个 2-SB 配体的 1 个羧酸基氧原子和 1 个磺酸基氧原子同时与一个 Sm^{3+} 离子配位，因此，2-SB 配体以 η_2 -配位模式键联一个 Sm^{3+} 离子。Sm1 和 Sm2、Sm2A 和 Sm1A 由一个 2-SB 配体通过 μ_2 -, η_3 -配位模式键联一个 Sm^{3+} 离子。Sm2 和 Sm2A 由两个 2-SB 配体以 μ_2 -, η_3 -配位模式键联，形成四核分子。这个四核分子是中心对称的，说明它是个新颖的结构。由一个 2-SB 配体联结的 Sm1...Sm2 和由两个 2-SB 配体联结的 Sm2...Sm2A 之间的距离分别是 6.061(2) 和 5.497(2) Å。4 个 Sm^{3+} 离子是共面的。

每一个 phen 分子用 2 个 N 原子螯合 Sm^{3+} 离子形成一个五元环。3 个 phen 分子平面间的二面角分别为 52.5° [(N1, N2, C22/C33) 和 (N3, N4, C34/C45)]、 86.7° [(N1, N2, C22/C33) 和 (N5, N6, C46/C47)]、 52.5° [(N3, N4, C34/C45) 和 (N5, N6, C46/C47)]，这表明 3 个配位的 phen 分子是不平行的。

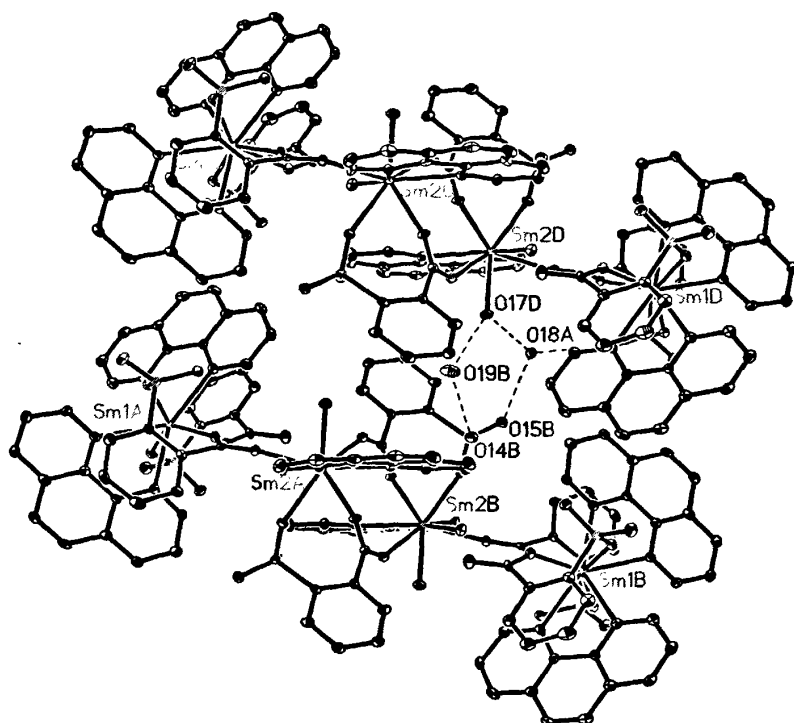


图3-2 配合物 1 的由氢键键联的堆积图 (沿b-轴)

Fig.3-2 Packing diagram of complex 1 viewed along the b-axis showing the dimer unit via hydrogen bonds.

未配位的磺酸基氧原子和晶格水分子形成氢键: $O(19)-H(19)\cdots O(14)$, $2.866(5)$ Å, $150(5)^\circ$ 和 $O(18)-H(18)\cdots O(15)(-x+1, -y+1, -z+1)$, $2.837(4)$ Å, $160(5)^\circ$ 。同时, 氢键也存在于配位水分子和晶格水分子之间: $O(17)-H(17)\cdots O(18)(-x+2, -y+1, -z+1)$, $2.676(4)$ Å, $173(4)^\circ$ 和 $O(17)-H(17)\cdots O(19)(x+1, y, z)$, $2.815(5)$ Å, $175(4)^\circ$ 。氢键联结四核分子形成二聚结构 (图 3-2), 增强了结构的稳定性。

1.1.2 配合物 2 的结构分析

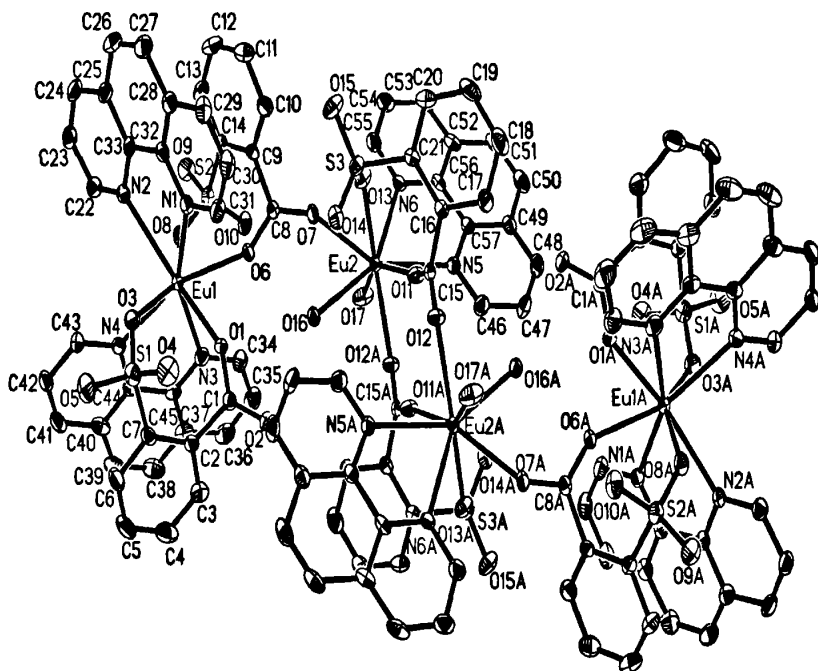


图3-3 配合物 2 的分子结构

Fig. 3-3 Molecular structure of complex 2 at the 30% probability displacement ellipsoids. All hydrogen atoms and uncoordinated water molecules are omitted for clarity.

图3-3显示了配合物 2 $\{[Eu_2(2-SB)_3(phen)_3(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_2$ 的分子结构。配合物 2 和 1 是同形的。Eu1-O 键长范围从 2.278(2) 到 2.391(2) Å，其平均键长为 2.342 Å。Eu1-N 键长的范围从 2.546(3) 到 2.612(3) Å，平均键长为 2.581 Å。O-Eu1-O 的键角在 71.74(9)-146.89(9)° 范围内。Eu2-O 的键长范围从 2.320(2) 和 2.442(3) Å，其平均键长为 2.386 Å。Eu2-N 键长距离为 2.580(3) 和 2.601(3) Å，平均键长为 2.591 Å。O-Eu2-O 的键角在 69.50(9)-147.83(9)° 范围内。Eu³⁺ 离子有两种配位环境。Eu1 离子的配位环境为一个扭曲的四方反棱柱。原子 O6、O8、N1、N2 和 O1、O3、N3、N4 分别形成上底面和下底面，平均偏移为 0.0109 Å 和 0.0834 Å，它们之间的二面角为 11.3°。Eu2 离子的配位环境为一个扭曲的四方反棱柱。原子 O7、O12A、O16、O17 和 O11、O13、N5、N6 分别形成上底面和下底面，平均偏移为 0.3019 Å 和 0.0763 Å，它们之间的二面角为 8.2°。由一个 2-SB 配体联结的 Eu1...Eu2 和由两个 2-SB 配体联结的 Eu2...Eu2A 之间的距离分别是 6.141(4) Å 和 5.566(4) Å。Eu1B、Eu2B 和 Eu2A 之间的夹角为 110.4(9)°，Eu2B、Eu2A 和 Eu1A 之间的夹角为 110.4(9)°（图3-4）。

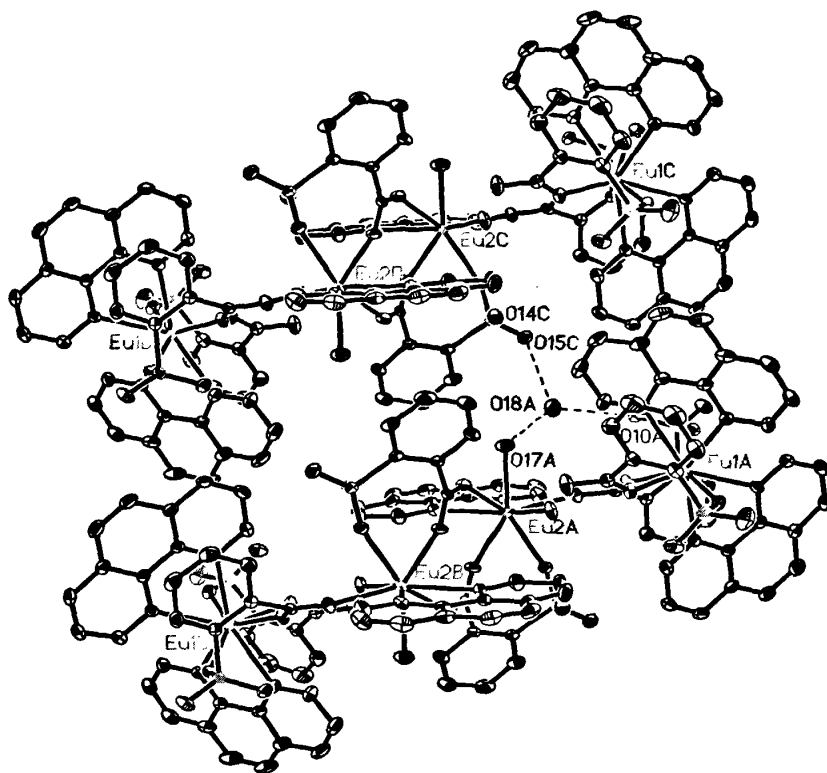


图3-4 配合物 2的由氢键键联的堆积图（沿b-轴显示为二聚单元）

Fig.3-4 Packing diagram of complex 2 viewed along b-axis
showing the dimer unit via hydrogen bonds.

1.1.3 配合物 3的结构分析

图3-5显示了配合物 3 $\{[\text{Tb}_2(2\text{-SB})_3(\text{phen})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_2$ 的分子结构。配合物 3和1是同形的。 Tb^{3+} 离子有两种配位环境。 Tb1-O 键长范围从2.295(2)到2.422(2) Å，其平均键长为2.364 Å。 Tb1-N 键长距离为2.559(3)和2.580(3) Å，平均键长为2.570 Å。 O-Tb1-O 的键角在69.74(9)-147.32(8) $^\circ$ 范围内。 Tb2-O 的键长范围从2.265(2)到2.363(2) Å，其平均键长为2.320 Å。 Tb2-N 键长的范围从2.522(3)到2.589(3) Å，平均键长为2.557 Å。 O-Tb2-O 的键角在71.76(8)-146.16(8) $^\circ$ 范围内。

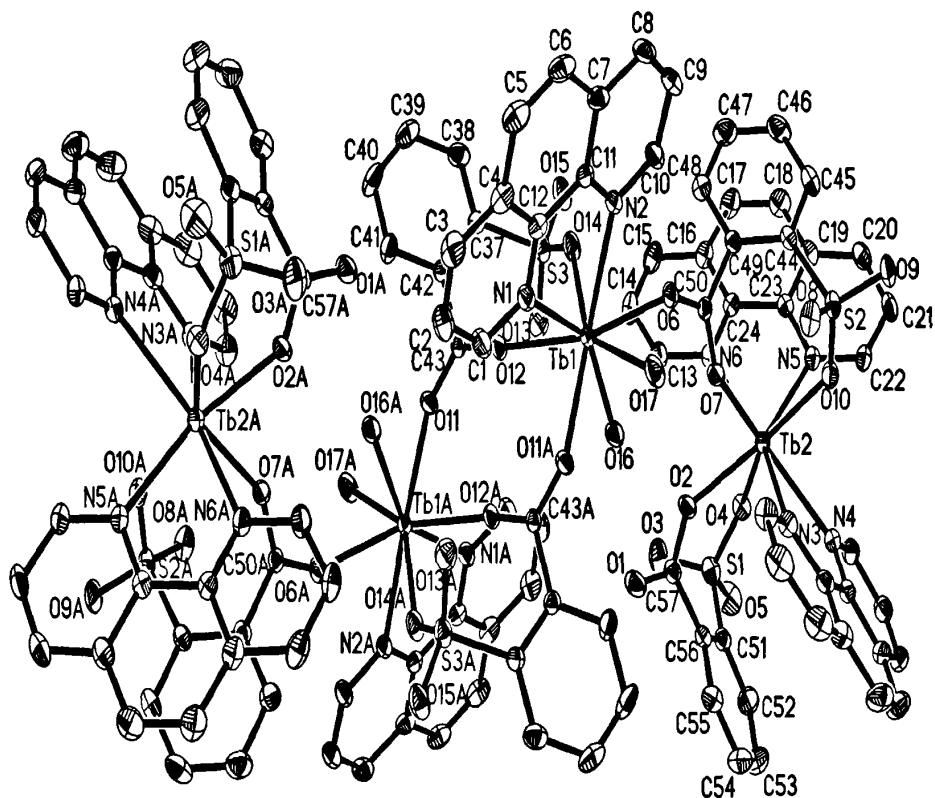


图3-5 配合物 3 的分子结构

Fig. 3-5 Molecular structure of complex 3 at the 30% probability displacement ellipsoids. All hydrogen atoms and uncoordinated water molecules are omitted for clarity.

1.1.4 配合物 4 的结构分析

图3-6显示了配合物 4 $\{[\text{Dy}_2(2\text{-SB})_3(\text{phen})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_2$ 中的分子结构。配合物 4 和 1 是同形的。 Dy^{3+} 离子有两种配位环境。 Dy1-O 键长范围从 2.268(5) 到 2.401(5) Å，其平均键长为 2.348 Å。 Dy1-N 键长距离为 2.554(6) 和 2.554(6) Å，平均键长为 2.554(6) Å。 O-Dy1-O 的键角在 69.77(18)-146.94(18)° 范围内。 Dy2-O 的键长范围从 2.243(5) 到 2.347(5) Å，其平均键长为 2.308 Å。 Dy2-N 键长的范围从 2.503(6) 到 2.564(6) Å，平均键长为 2.536 Å。 O-Dy2-O 的键角在 72.13(19)-146.03(19)° 范围内。

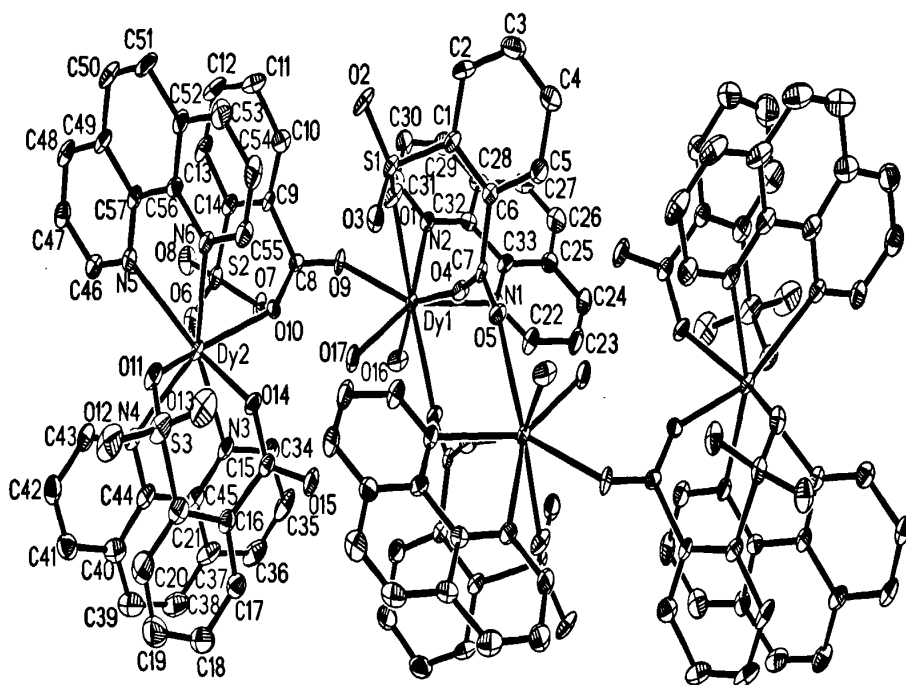


图3-6 配合物 4 的分子结构

Fig.3-6 Molecular structure of complex 4 at the 30% probability displacement ellipsoids. All hydrogen atoms and uncoordinated water molecules are omitted for clarity.

1.1.5 配合物 5 的结构分析

配合物 5 和 1 是同构的。图 3-7 是配合物 5 的分子结构图。Er(1)-O 的键长范围为 2.279(3)-2.384(3) Å, 平均距离为 2.322 Å。Er(1)-N 的键长范围为 2.485(3)-2.530(3) Å, 平均距离为 2.523 Å。O-Er(1)-O 键角在 72.87(10)-144.53(9)° 的范围内。Er(2)-O 的键长范围为 2.295(3)-2.388(3) Å, 平均距离为 2.336 Å。Er(2)-N 的键长为 2.501(3)和 2.532(4) Å, 平均距离为 2.537 Å。O-Er(2)-O 键角在 73.05(11)-151.71(13)° 的范围内。Er³⁺离子有两种不同的配位环境(图 3-8), Er1 的配位环境可以描述为一个扭曲的四方反棱柱, 原子 O6、O9、N3、N4 和 O1、O4、N1、N2 分别组成了上底和下底, 其平均偏移为 0.0200 Å 和 0.1315 Å, 二面角为 8.5°; Er2 的配位环境可以描述为一个扭曲的四方反棱柱, 原子 O10、O15A、O19、O20 和 O11、O14、N5、N6 分别组成了上底和下底, 其平均偏移为 0.0399 Å 和 0.0821 Å, 二面角 1.9°。

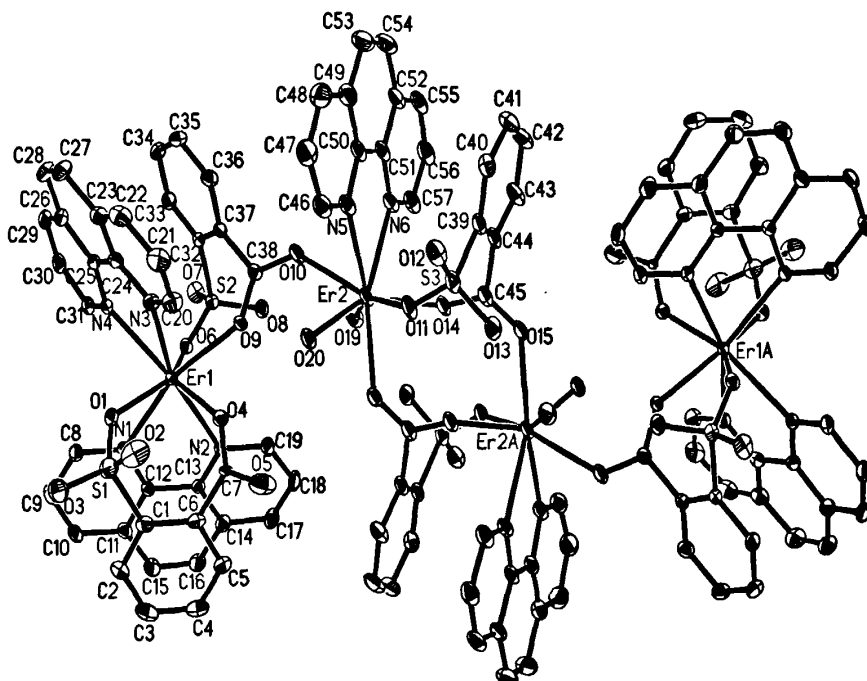


图3-7 配合物 5的分子结构

Fig.3-7 Molecular structure of complex 5 at the 30% probability displacement ellipsoids. All hydrogen atoms and uncoordinated water molecules are omitted for clarity.

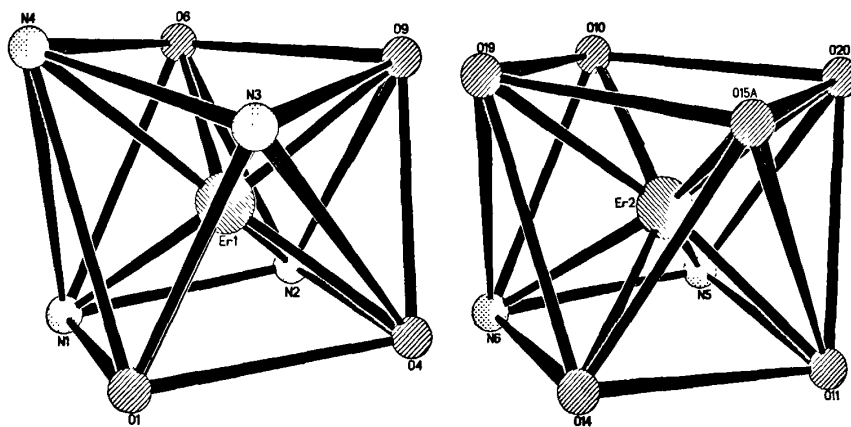
图 3-8 配合物 5 中 Er1^{3+} 离子和 Er2^{3+} 离子的配位多面体

Fig. 3-8 Coordination polyhedron of Er1^{3+} and Er2^{3+} ions in complex 5

1.1.6 配合物 6 的结构分析

配合物 6 和配合物 1 是同构的。配合物 6 的分子结构如图 3-9。Y(1)-O 的键长范围为 2.282(3)-2.389(3) Å，平均距离为 2.322 Å。Y(1)-N 的键长范围为 2.504(3)-2.552(3) Å，

平均距离为 2.523 Å。O-Y(1)-O 键角在 72.64(10)-145.23(10)° 的范围内。Y(2)-O 的键长范围为 2.295(4)-2.394(4) Å，平均距离为 2.336 Å。Y(2)-N 的键长为 2.549(5) 和 2.524(4) Å，平均距离为 2.537 Å。O-Y(2)-O 键角在 73.06(12)-151.88(14)° 的范围内。Y³⁺ 离子有两种不同的配位环境（图 3-10）：Y1 的配位环境可以描述为一个扭曲的四方反棱柱，原子 O1、O4、N1、N2 和 O6、O9、N3、N4 分别组成了上底和下底，其平均偏移为 0.0115 和 0.1321 Å，二面角为 8.7°；Y2 的配位环境可以描述为一个扭曲的四方反棱柱，原子 O10、O15A、O19、O20 和 O11、O14、N5、N6 分别组成了上底和下底，其平均偏移为 0.0447 和 0.0789 Å，二面角为 2.0°。

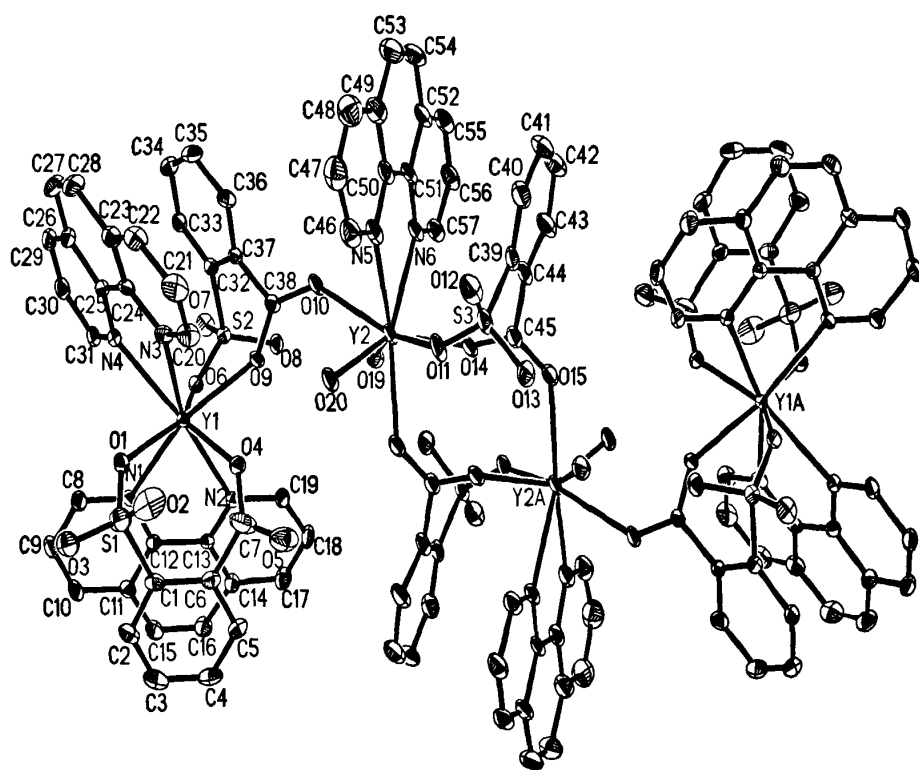


图3-9 配合物 6 的分子结构

Fig. 3-9 Molecular structure of complex 6
at the 30% probability displacement ellipsoids.

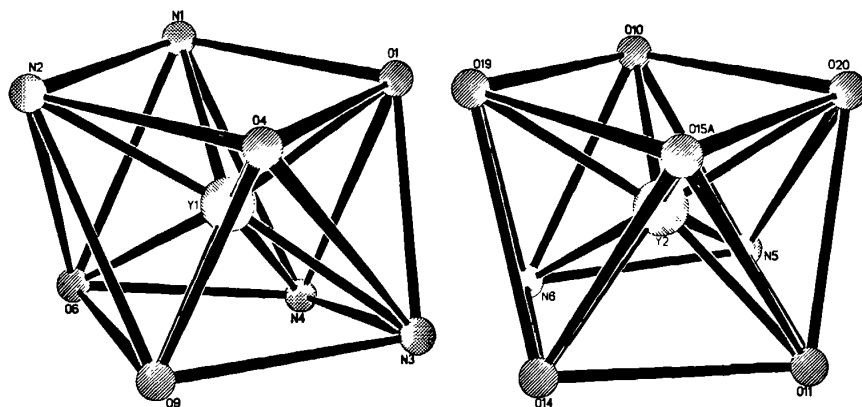


图 3-10 配合物 6 中 $Y1^{3+}$ 离子和 $Y2^{3+}$ 离子的配位多面体
Fig. 3-10 Coordination polyhedron of $Y1^{3+}$ and $Y2^{3+}$ ions in complex 6

1.1.7 配合物1-6的结构比较

配合物的1-6都是同构的,但是通过6种配合物的晶体数据比较表明它们的Ln-O(羧基)、Ln-O(磺酸基)、Ln-O(水)、Ln-N和Ln...Ln的距离是从 Sm^{3+} 到 Er^{3+} 离子随着离子半径的收缩而逐渐减小,这与镧系收缩是一致的。即: $d(Er1-O(\text{羧基})) < d(Dy1-O(\text{羧基})) < d(Tb1-O(\text{羧基})) < d(Eu1-O(\text{羧基})) < d(Sm1-O(\text{羧基}))$, $d(Er1-O(\text{磺酸基})) < d(Dy1-O(\text{磺酸基})) < d(Tb1-O(\text{磺酸基})) < d(Eu1-O(\text{磺酸基})) < d(Sm1-O(\text{磺酸基}))$, $d(Er1-O(\text{水})) < d(Dy1-O(\text{水})) < d(Tb1-O(\text{水})) < d(Eu1-O(\text{水})) < d(Sm1-O(\text{水}))$, $d(Er1-N) < d(Dy1-N) < d(Tb1-N) < d(Eu1-N) < d(Sm1-N)$ 和 $d(Er1...Er2) < d(Dy1...Dy2) < d(Tb1...Tb2) < d(Eu1...Eu2) < d(Sm1...Sm2)$ 。

1.2 配合物1-4的荧光光谱

在室温下检测了配合物 1、2、3、4的固体荧光性质。

在 335 nm 激发光谱下测定配合物 1 的发射光谱 (图 3-11)。三个发射谱带位于 561、595 和 642 nm 处,分别归属于 Sm^{3+} 离子的 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ 和 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 跃迁。

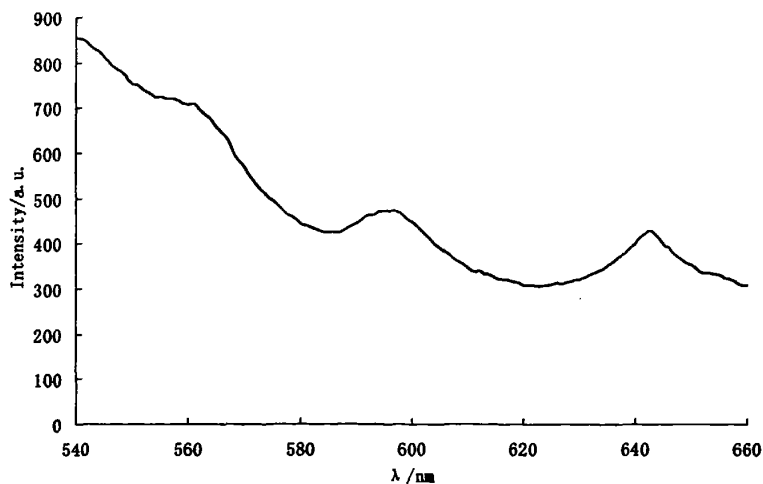


图 3-11 配合物 1 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$)

Fig.3-11 The emission spectrum for complex 1, $\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$.

配合物 2 在紫外灯激发下会发出明亮的红光。在 394 nm 激发光谱下测定配合物 2 位于 500-720 nm 范围内的发射光谱(图 3-12)。三个较弱的发射谱带位于 579、648 和 698 nm，分别归属于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 跃迁，在 613 nm 处的发射谱峰有一个位于 617 nm 的肩峰，590 nm 处发射谱峰也有一个位于 594 nm 的肩峰，它们分别归属于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁。相应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁的发射峰的强度是最强的。

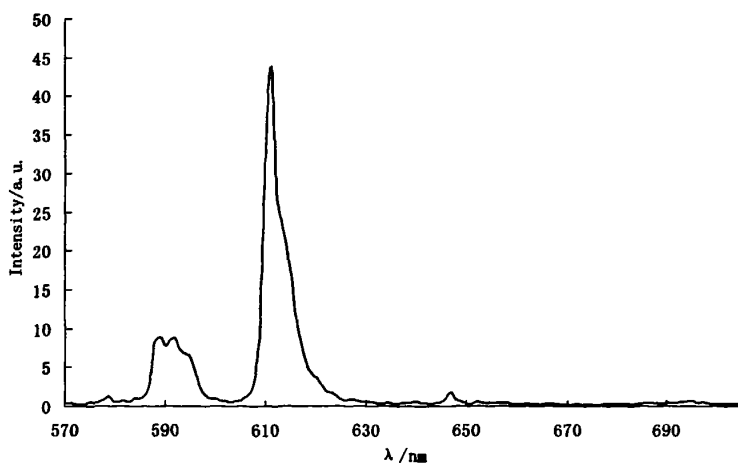


图 3-12 配合物 2 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 322 \text{ nm}$)

Fig.3-12 The emission spectrum for complex 2, $\lambda_{\text{ex}} = 322 \text{ nm}$.

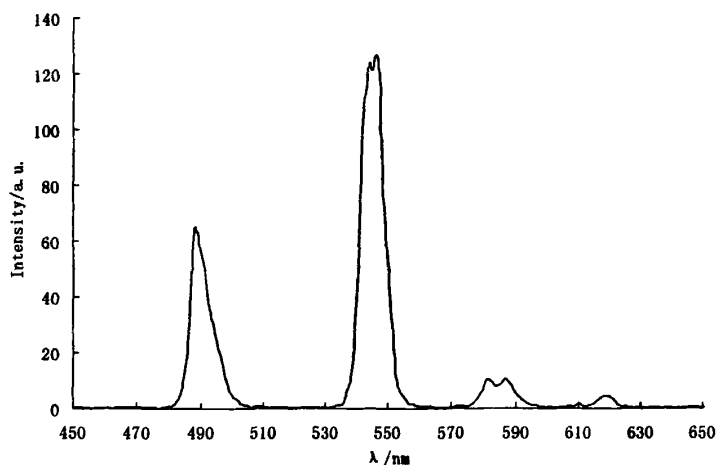


图 3-13 配合物 3 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 338 \text{ nm}$)

Fig.3-13 The emission spectrum for complex 3, $\lambda_{\text{ex}} = 338 \text{ nm}$

在紫外灯照射下配合物 3 发出明亮的绿光。配合物 3 的荧光光谱在激发光谱为 338 nm 下测定 (图 3-13)。测定了 Tb^{3+} 离子从激发态 ($^5\text{D}_4$) 到多重基态 ($^7\text{F}_{6-3}$) 的特征跃迁。其中, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 的跃迁是最强的发射, 它包含两个相等强度的峰位于 544 和 546 nm 处, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 的跃迁也包含两个相等强度的峰位于 581 和 586 nm 处。位于 488 nm 处 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 的跃迁是第二强度的发射峰。位于 618 nm 处 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 的跃迁是最弱的发射峰。

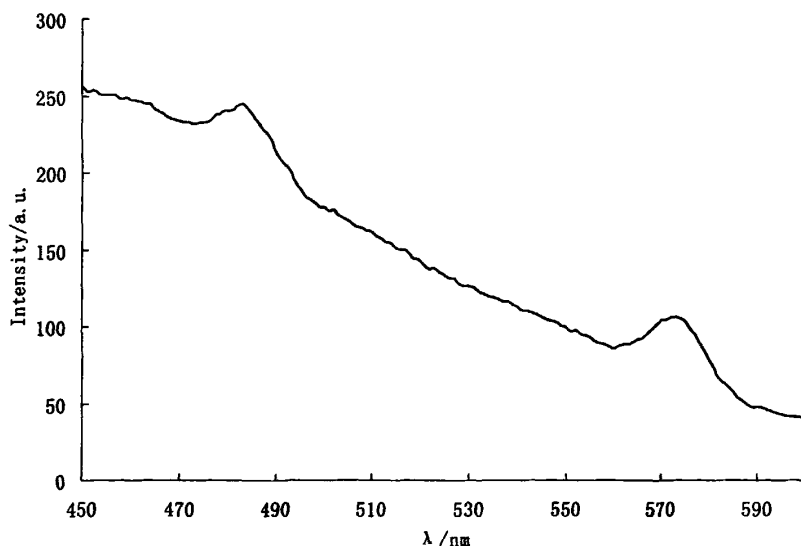


图 3-14 配合物 4 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 388 \text{ nm}$)

Fig.3-14 The emission spectrum for complex 4, $\lambda_{\text{ex}} = 388 \text{ nm}$.

在激发发射为 388 nm 处测定配合物 4 的发射峰 (图 3-14)。有两个发射谱带位于 483 和 572 nm 处, 分别归属于 Dy^{3+} 离子的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 的跃迁。

通过对四个配合物的荧光光谱比较分析表明四个配合物的发光特点显示了稀土离子的特征跃迁。四个配合物的荧光发光光谱与相对应的稀土离子的荧光光谱非常相似,而且各发射峰的位置是几乎没变的。而且 Ln^{3+} 离子的 4f 电子跃迁几乎不受周围环境的影响。所有发射光谱都类似于其他稀土配合物的光谱。铈和铽的配合物的发光是最强的,由于配体的激发能量和 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 之间的能量传递不同导致了钐和镝的配合物的发光强度相对较弱。

1.3 配合物 5 的近红外发光分析

室温下测定配合物 5 的近红外发光。在 533 nm 时激发 Er^{3+} 离子配合物得到其位于 1520 nm 附近的近红外发光光谱 (图 3-15), 此光谱对应于 Er^{3+} 离子从第一激发态 ($^4\text{I}_{13/2}$) 到基态 ($^4\text{I}_{15/2}$) 的跃迁。配合物的光谱也表明了配体向 Er^{3+} 离子传递了能量。Phen 分子不仅满足了 Er^{3+} 离子的配位数而且增强了传递到 Er^{3+} 离子激发态的光的强度,极大的增大了 Er^{3+} 离子的发光强度。

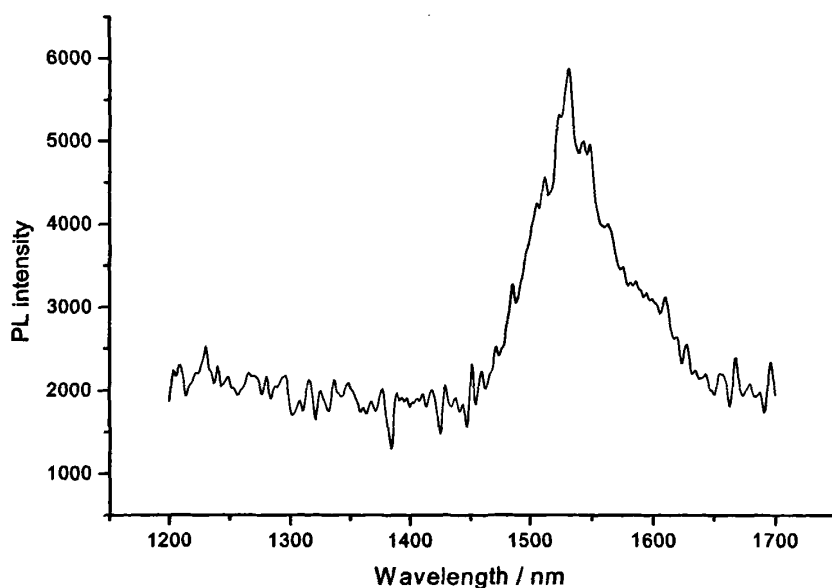


图 3-15 配合物 5 的近红外发光

Fig. 3-15 The near-IR luminescence for complex 5

1.4配合物1-6的差热-热重分析

各配合物热分析数据示于表 3-10 中。

表 3-10 各配合物的热分解数据
Table 3-10 The decomposition data of the complexes

a) 配合物 3-1

分解步骤	温度范围	DTG 峰 温度(℃)		失重率 (%) 理论值/实际值	可能失去基团
1	40.0~252.0	167.0	吸热峰	4.75/5.32	晶格和配位 H ₂ O
2	252.0~473.0	461.0	吸热峰	35.59/34.73	配体 phen
3	473.0~620.0	497.0	放热峰	36.46/36.01	配体 SB
		560.0	放热峰		
总失重				76.8/76.06	
最终产物	Sm ₂ O ₃				

b)配合物 3-2

分解步骤	温度范围	DTG 峰 温度(℃)		失重率 (%) 理论值/实际值	可能失去基团
1	40.0~252.0	167.0	吸热峰	4.75/4.44	晶格和配位 H ₂ O
2	252.0~473.0	461.0	吸热峰	35.59/34.73	配体 phen
3	473.0~620.0	497.0	放热峰	35.96/35.89	配体 SB
		560.0	放热峰		
总失重				76.3/75.06	
最终产物	Eu ₂ O ₃				

c)配合物 3-3

分解步骤	温度范围	DTG 峰 温度(℃)		失重率 (%) 理论值/实际值	可能失去基团
1	40.0~252.0	167.0	吸热峰	4.75/4.92	晶格和配位 H ₂ O
2	252.0~473.0	461.0	吸热峰	34.89/34.53	配体 phen
3	473.0~620.0	497.0	放热峰	36.86/36.11	配体 SB
		560.0	放热峰		
总失重				76.5/75.56	
最终产物	Tb ₄ O ₇				

d) 配合物 3-4

分解步骤	温度范围	DTG 峰 温度(℃)		失重率 (%) 理论值/实际值	可能失去基团
1	40.0~252.0	167.0	吸热峰	5.82/5.89	晶格和配位 H ₂ O
2	252.0~473.0	461.0	吸热峰	34.59/35.32	配体 phen

3	473.0~620.0	497.0	放热峰	35.46/34.85	配体 SB
		560.0	放热峰		
总失重				75.87/76.06	
最终产物	Dy_2O_3				

e)配合物 3-5

分解步骤	温度范围	DTG 峰 温度(°C)		失重率 (%) 理论值/实际值	可能失去基团
1	40.0~252.0	167.0	吸热峰	4.49/4.30	晶格和配位 H_2O
2	252.0~473.0	461.0	吸热峰	34.89/35.37	配体 phen
3	473.0~620.0	497.0	放热峰	35.48/35.45	配体 SB
		560.0	放热峰		
总失重				74.86/75.12	
最终产物	Er_2O_3				

f)配合物 3-6

分解步骤	温度范围	DTG 峰 温度(°C)		失重率 (%) 理论值/实际值	可能失去基团
1	40.0~252.0	167.0	吸热峰	5.75/5.42	晶格和配位 H_2O
2	252.0~473.0	461.0	吸热峰	35.29/35.73	配体 phen
3	473.0~620.0	497.0	放热峰	35.24/35.31	配体 SB
		560.0	放热峰		
总失重				76.28/76.46	
最终产物	Y_2O_3				

由表3-10我们可以看出,三个配合物的DTA-TG曲线基本一致。配合物的DTA-TG曲线上有三个分解步骤。分别出现两个吸热峰和两个放热峰。第一个吸热峰对应着所有的晶格和配位水分子的失去。第二个吸热峰对应着phen分子的失去,两个放热峰相应于配合物中配体的氧化分解。最终的分解产物为稀土氧化物 Ln_2O_3 或 Tb_4O_7 。

本章小结

本章我们采用水热方法,从分子设计的角度出发,以2- H_2SB 为第一配体并螯合配体phen的协同作用下,成功得到六个新的配合物,测试了它们的晶体结构和配合物的荧光光谱、近红外发光光谱。分析表明所得配合物均为四核结构,在铜系羧酸配合物中包含四个金属离子还是比较少见的。在这些配合物中,配体2- H_2SB 展示了多变的配位模式,表明2- H_2SB 是一个配位能力较强的多齿桥联配体。通过对配合物1-4的荧光光谱比较分析表明四个配合物的发光特点显示了相应铜系离子的特有的荧光发射。配合物5具有良好的近红外发光性质。

第四章 结论

本论文通过分子设计和组装的方法,以二元芳香羧酸和氮杂环小分子(phen)为原料,利用水热反应法,得到了两个系列9种晶体配合物。并对它们的晶体结构、荧光光谱、近红外发光光谱及热化学性质等进行了研究。主要研究成果如下:

1、首次用柔性1,2-苯二乙酸作为桥连配体,成功得到了稀土配合物,该配合物具有(6,3)网络拓扑结构。这表明柔性含芳环羧酸配体是一类优良的有机配体,其结构上的柔性使得配体在金属配位时可以展示更多的配位构型及配位模式,为制备结构新颖、功能独特的配位聚合物提供了一新的途径。

2、水热条件下首次对2-磺酸苯甲酸稀土配合物进行了研究,得到了四核稀土羧酸配合物。

3、通过实验我们发现水热合成法是获得高维数高稳定性稀土化合物的一个有效途径,并能够制得一些具有拓扑或微孔等新颖结构的配位聚合物。

参考文献

- [1] C. H. Huang, *Coordination Chemistry of Rare Earth*. Science Press. Beijing, 1997.
- [2] 北京师范大学无机化学教研室等. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [3] 徐光宪. 稀土. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [4] 李文连. *化学通报*, 1991, 7(1): 1.
- [5] Weissman J I, *J.Chem.phys.*, 1942, 10: 214.
- [6] Kido J, Nagai K, Okamoto Y. *Chem.Lett.*, 1991, 235:1267.
- [7] Sinha S P, *Spectroscopy in inorganic Chemistry*, New York: Academic in Press, 1971, Vol:2
- [8] McCarthy G J, Silber H B, Rhyne J J, *The Rare Earth in Modern Science and Technology*, New York: Plenum, 1978.
- [9] Reisfeld R, Jorgensen C K, *Lasers and Excited States Of Rare Earth*, Berlin: Springer, 1977.
- [10] Lunday LLF., *Coord. Chem. Rev.*, 1983, 48:83.
- [11] 江祖成, 蔡汝秀, 张华山著. 稀土元素分析化学, 第二版, 科学出版社, 2000.
- [12] 张若桦, 申泮文著. 稀土元素化学. 天津科学技术出版社, 1987.
- [13] 胡继明, 陈观铨, 曾云鹏. *高等学校化学学报*, 1990, 11(8): 817.
- [14] Sabbatin N., Grardigle M., Lehn J. M., *Coord. Chem. rev.*, 1993, 13:201.
- [15] 陈大志, 孟建新等. *化学通报* (网络版), 2002, 65 (1): w005.
- [16] Iwamuro M, Adachi T, Wada Y, et al., *Chem. Lett.* 1999: 539-540.
- [17] Horrocks W D Jr, Bolender J P, Smith W D, et al., *J. Am. chem. Soc.* 1997, 119: 5972.
- [18] J. H. Yang, G.Y. Zhu, C. M. Liu, et al. *ChinBull.Scin.*, 1988, 19:1479.
- [19] Sato S, Wada M. *Bull.Chem.Soc.Jap.*, 1970, 43:1952
- [20] 李文连, *化学通报*, 1991(8): 1
- [21] 马建方, 倪嘉缙, *化学进展*, 1996, 8(4): 259.
- [22] M.Eddaoudi, J. Kim, J.B. Wachter, H. K. Chae, M. O' Keffe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem Soc.* 2001, 123: 4368.
- [23] W. Chen, J. Y. Wang, C. Chen., *Inorg. Chem.*, 2003, 42: 944.
- [24] R.P.Catalina, S.Joaquin, H.M.Maria, *Inorg. Chem.*, 2000, 39: 1363
- [25] 王雪蓓, 王继业, 宋会花. *化学通报*, 2005, w041: 1
- [26] 孙波, 赵莹, 徐端夫, 吴瑾光, 周维金, 徐光宪. *光谱学与光谱分析*. 1997, 17(2): 25.
- [27] X. Li, Z.Q. Bian, L. P. Jin, S. Z. Lu, S. H. Huang, *J. Mol. Struct.* 2000, 522: 117.
- [28] B. Yan, Y. S. Song, Z. X. Chen, *J. Mol. Struct.* 2004, 694: 115.
- [29] X. Li, Y. L. Ju, et al. *J. Coord. Chem.* 2007, online
- [30] Y. H. Wan, L. P. Jin, K. Z. Wang, L. P. Zhang, X. J. Zheng, S. Z. Lu., *New J.Chem.*, 2002, 26:1590.
- [31] Y. S. Song, B. Yan, Z. X. Chen, *Can.J.Chem.*, 2004, 82: 1745.
- [32] Y. Wan, L. Jin, K. Wang, *J. Mol. Struct.* 2003, 649: 85.
- [33] Y. Wan, L. Zhang, L. Jin, S. Gao, S. Lu, *Inorg. Chem.* 2003, 42: 4985.
- [34] Y. F. Zhou, F. L. Jiang, Y. Xu, R. Cao, M.C. Hong. *J. Mol. Struct.* 2004, 691: 191.
- [35] L. Pan, N. W. Zheng, Y. G. Wu, S. Han, R. Y. Yang, X. Y. Huang, J. Li, *Inorg. Chem.* 2001, 40: 828.
- [36] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelly, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121: 1651.
- [37] C. Serre, F. Millange, J. Marrot, G. Fe'rey, *Chem. Mater.* 2002, 14: 2409.
- [38] T.M.Reineke, M. Eddaoudi, M. O'keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem., Int.Ed. Engl.* 1999, 38: 2590.
- [39] 段治邦, 卫革成, 金钟声, 倪嘉缙, *结构化学*, 1990, 9: 64.
- [40] 段治邦, 卫革成, 金钟声, 倪嘉缙, *结构化学*, 1992, 1: 96.

- [41] R. Cao, D. F. Sun, Y. C. Liang, M. C. Hong, et al, *Inorg. Chem.* 2002, 41: 2087.
- [42] Y. B. Wang, W. J. Zhuang, L. P. Jin, S. Z. Lu, *J. Mol. Struct.* 2005, 737: 165.
- [43] 宋益善, 同济大学理学博士学位论文, 2006.
- [44] 鞠艳玲, 张婷婷, 李夏. *应用化学*, 2006, 23(12): 1407.
- [45] Li X.. *Z. Kristallogr. NCS*, 2006, 221: 5.
- [46] Ju Y. L., Li X., Zhang T. T. *Z. Kristallogr. NCS*, 2006, 221: 7.
- [47] X. Li, Z. Y. Zhang, Y. Q. Zou. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, (14), 2909.
- [48] 李夏, 刘孟友, 强洪. *应用化学*, 2005, 22(12): 1378.
- [49] 李夏, 初一鸣. *无机化学学报*, 2006, 22(1): 145.
- [50] Zhang T. T., Ju Y. L., Wang C. Y., et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, 2007, 26(7): 838.
- [51] X. Li, Y. Q. Zou. *Z. Kristallogr. NCS*, 2004, 219: 373.
- [52] Li X, Zheng X J, Jin L P, et al. *J. Mol. Struct.*, 2000, 519: 85.
- [53] Xia Li, Zhuo-Yong Zhang, Dao-Yong Wang, et al. *Acta Cryst.*, 2005, C61: m81.
- [54] X. Li, Z. Q. Bian, L. P. Jin, et al. *J. Mol. Struct.*, 2000, 522: 117.
- [55] S. Natarajan, A. Thirumurugan. *Inorg. Chim. Acta*, 2005, 358(13): 4051.
- [56] Qu Y L, Ke Y X, Lu S M, et al. *J. Mol. Struct.*, 2005, 734(1-3): 7.
- [57] C. Daiquebonne, N. Kerbellec, K. Bernot, Y. Gérault, A. Deluzet, O. Guillou, *Inorg. Chem.* 2006, 45(14): 5399.
- [58] T M Reineke, M Eddaoudi, M Fehr, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(8): 1651.
- [59] C. serre, F. Millange, J. Marrot, G. Férey, *Chem. Mater.* 2002, 14(5): 2409.
- [60] A. Deluzet, W. Maudez, C. Daiguebonne, O. Guillou, *Cryst. Growth Des.* 2003, 3(4): 475.
- [61] X. J. Zheng, L. P. Jin, S. Gao, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, 8(1): 72.
- [62] R. G. Xiong, J. Zhang, Z. F. Chen, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, (6): 780.
- [63] F. Gándara, A. García-Cortés, C. Cascales, et al. *Inorg. Chem.* 2007, 46(9): 3475.
- [64] Qing-Yan Liu, Li Xu. *Eur. J. Chem.*, 2005: 3458.
- [65] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121(8): 1651.
- [66] Y. B Wang, W. J. Zhuang, L. P. Jin, et al. *J. Mole. Struct.*, 2005, 737: 165.
- [67] Z. H. Zhang, T. Okamura, Y. Hasegawa, H. Kawaguchi, L. Y. Kong, W. Y. Sun, N. Ueyama. *Inorg. Chem.* 2005, 44: 6219.
- [68] Z. H. Zhang, Z. L. Shen, T. Okamura, H. F. Zhu, W. Y. Sun, N. Ueyama. *Cryst. Growth. Des.* 2005, 5: 1191.
- [69] X. F. Li, Z. B. Han, X. M. Cheng, et al. *Chen. Inorg. Chem. Commun.*, 2006, 9(11): 1091.
- [70] X. L. Hong, Y. Z. Li, H. M. Hu, et al. *Cryst. Growth Des.*, 2006, 6(6): 1221.
- [71] Wang Y B, Wang Z M, Yan C H, et al. *J. Mol. Struct.*, 2004, 692(1-3): 177.
- [72] S. F. Tang, J. L. Song, J. G. Mao. *Eur. J. Inorg. chem.*, 2006: 2011.
- [73] 李夏, 金林培, 王少亭等. *无机化学学报*, 1999, 15(3): 305.
- [74] E. E. S. Teotonio, H. F. Brito, M. C. F. C. Felintob, et al, *J. Mol. Struct.* 2005, 751 (1-3): 85.
- [75] 王宇婷, 郑州大学博士学位论文, 2007.
- [76] Stefania T., Patricia M. G., Rene' de G., Wen T. F., *Inorg. Chim. Acta.* 2007, 360: 102.
- [77] Krystyna P., Andrzej M., Stanislaw B., Janina L., Wieslaw S., *Journal of Luminescence.*, 2007, 124: 265.
- [78] Albert F., Shawn S. *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, 10: 636.
- [79] C. X. Du, L. Ma, Y. Xu, Y. Y. Zhao, C. Jiang, *Eur. Poly. J.*, 1998, 34(1): 23.
- [80] 张勇, 王民权, 于世龙. *功能材料*, 1998, 29 (4) : 420.
- [81] 傅佑丽. *曲阜师范大学学报*. 2001, 2 (27): 81.
- [82] 宁明哲, 童明庆. *临床检验杂志*. 2004, 4 (22): 313.
- [83] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. L. Li, B. L. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem.*

Res., 2001, 34: 319.

[84] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 1651.

[85] 陈大志, 孟建新, 冯德雄等. 化学通报(网络版), 2002, 65 (1): w005.

[86] Meng, J. X.; Li, K. F.; Yuan, J.; Zhang, L. L.; Wong, W. K., et al *Chem Phys Lett*, 2000, 332 (3, 4): 313.

[87] Klink, Stephen I.; Grave, Lennart; Reinhoudt, David N.; van Veggel, Frank C. J. M. et al. *J Phys Chem A*, 2000, 104(23): 5457.

[88] Comby, Steve; Imbert, Daniel; Chauvin, Anne-Sophie; Buenzli, Jean-Claude G. *Inorg Chem*, 2006, 45(2): 732.

[89] P. J. Hagaman, D. Hagraman, J. Zubieta, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38: 2638.

[90] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124: 376.

[91] I. Kumagai, M. Akita-Tanaka, K. Inoue, M. Kurmoo, *J. Mater. Chem.* 2001, 11: 2146.

[92] C. Reinhard, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* 2002, 41: 1048.

[93] Li X, Zou Y Q. *J. Coord. Chem.*, 2006, 59: 1131.

[94] Li X, Shi Q, Sun D F, Bi W H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004: 2747.

[95] Xu Y Q, Chen B Q, Gong Y Q, et al. *J. Mol. Struct.*, 2006, 789: 220.

[96] Lu Yan-Chun(陆艳春), An Chang-Xue(安长学), Zhang Zhi-Hui(张智慧), et al. *Chinese J Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2007, 23(4): 645.

[97] Fratini A., Swavey S. *Inorg. Chem. Commu.*, 2007, 10: 636.

[98] Li Xia(李夏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2007, 23(3): 489.

[99] Canadillas-Delgado L, Pasa'n J, Fabelo O. *Inorg. Chem.*, 2006, 45: 10585.

[100] Li Yan-Qiu(李艳秋), Ju Yan-Ling(鞠艳玲), Zhang Yan-Bin(张艳斌), et al. *Chinese J Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2007, 23(6): 969.

[101] Bai Y. Y., Yan B., Chen Z. X. *J. Coord. Chem.*, 2005, 58: 841

[102] Qu Y. L., Ke Y. X., Lu S. M., et al. *J. Mol. Struct.*, 2005, 734: 7.

[103] Zheng X. J., Zheng T. T., Jin L. P., *J. Mol. Struct.*, 2005, 740: 31.

[104] S. Viswanathan, A. de Bettencourt-Dias, *Inorg. Chem.* 2006, 45: 10138.

[105] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121: 1651.

[106] C. Seward, N. X. Hu, S. Wang, *J. Am. Soc. Dalton Trans.* 2001, 134.

[107] Hebbink G. A., Klink S. I., Grave L., Oude Alink P. G. B., van Veggel F. C. J. M. *ChemPhysChem* 2002, 3: 1014.

[108] Faulkner S., Pope S. J. A., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125: 10526.

[109] Magennis S. W., Ferguson A. J., Bryden T., Jones T. S., Beeby A., Samuel I. D. W. *Synth. Met.* 2003, 138: 463.

[110] Y. H. Wan, L. P. Jin, K. Z. Wang, L. P. Zhang, X. J. Zheng, S. Z. Lu, *New J. Chem.* 2002, 26: 1590.

[111] Y. S. Song, B. Yan, *Inorg. Chimi. Acta.* 2005, 358: 191.

[112] Y. B. Wan, X. Z. Zheng, W. J. Zhuang, L. P. Jin. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003: 3572.

[113] C. Daiguebonne, N. Kerbellec, K. Bernot, Y. Gérault, A. Deluzet, O. Guillou, *Inorg. Chem.* 2006, 45: 5399.

[114] H. P. Xiao, *Acta Cryst.* 2005, E61: m942.

[115] X. H. Li, S. Z. Yang, *Acta Cryst.* 2005, C60: m423.

[116] W. Su, W. H. Bi, X. Li, R. Cao, *Acta Cryst.* 2005, C61: m16.

[117] W. Su, R. Cao, W. H. Bi, X. Li, *Chinese J. Struct. Chem.* 2005, 24: 403.

[118] R. X. Yuan, R. G. Xiong, Y. L. Xie, X. Z. You, S. M. Peng, G. H. Lee, *Inorg. Chem. Commun.* 2001, 4: 384.

[119] R. G. Xiong, J. Zhang, Z. F. Chen, X. Z. You, C. M. Che, H. K. Fun, *J. Chem. Society, Dal. Trans.* 2001, 6: 780.

附录 攻读硕士学位期间已发表和待发表的学术论文

1. Li Xia, Wang Chun-Yan, Hu Huai-Ming. The first example of tetranuclear lanthanide complexes with 2-sulfobenzoate and 1,10-phenanthroline. *Inorg. Chem. Commu.*, 2008, 11: 345–348. (SCI)
2. Li Xia, Wang Chun-Yan, Zheng XiangJun, Zou YingQuan. Hydrothermal synthesis and crystal structure of two new lanthanide coordination polymers with 1,2-phenylenediacetate. *J. Coord. Chem.* 2008, 61(7): 1127–1136. (SCI)
3. 王春燕, 吴小说, 李夏. 具有 (6, 3) 拓扑构造的镧配合物的水热合成、晶体结构和荧光光谱. *无机化学学报*, 已接收. (SCIE)
4. Wang Chunyan (王春燕), Ju Yanling(鞠艳玲), Li Yanqiu(李艳秋), Zhang Yanbin(张艳斌), Li xia(李夏). Hydrothermal synthesis, crystal structure and luminescence of a europium complex with phenylmalonic acid and 1, 10-phenanthroline. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26: 22–25. (EI)
5. Li Xia, Wang Chun-Yan. Synthesis, Structures and NIR 4f–4f Luminescence of new lanthanide complexes. 待发表
6. 吴小说, 王春燕, 李夏. 两种 4-溴苯甲酸铽配合物的合成、晶体结构及性质. *无机化学学报*, 2008, 24(1): 21–26. (SCIE)
7. ZHANG Ting-Ting, JU Yan-Ling, WANG Chun-Yan, LI Yan-Qiu, LI Xia. Synthesis, Crystal Structure and Properties of a Europium Complex with 3-Iodobenzoic Acid and 2,2'-Bipyridine. *Chinese J. Struct. Chem.*, 2007, 26(7): 838–842. (SCIE)
8. Xia Li, Ting-Ting Zhang, Yan-Ling Ju, Chun-Yan Wang, Yang-Qiu Li, Lei Zhang, Qi Zhang. Synthesis, Crystal Structure and Properties of Three Ternary Dysprosium 2-Halogenated Benzoic Acid Complexes. *J. Coord. Chem.* 2007, 60(19): 2121–2132. (SCI)
9. LI Yan-Qiu(李艳秋), JU Yan-Ling(鞠艳玲), ZHANG Yan-Bin(张艳斌), WANG Chun-Yan(王春燕), ZHANG Ting-Ting(张婷婷), LI Xia(李夏). Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Two Terbium Complexes with Bromobenzoic Acid. *Chinese J. Inorg. Chem.* 2007, 23(6): 969–974 (SCIE).

致 谢

本论文是在李夏教授的悉心指导下完成的，从课题的提出，实验方案的设计到实验结果的深入讨论再到论文的修改完成无不倾注着她的心血。在此论文完成之际，首先要对我的导师表示深深的感谢。李老师科学的思维方式、精益求精的科研态度和忘我的工作作风深深的感染了我。在老师的耐心指导和严格要求下，在硕士期间我的科研能力有了很大提高。她要求我们除了要有扎实的知识储备之外，还要有严谨治学的态度和孜孜以求的献身精神，更要有宽广的胸襟。因此，我要向我的导师表示最诚挚、最衷心的敬意和感谢！感谢您给我提供了接触科学前沿和先进科学技术的机会！感谢您给予我的无微不至的关怀和照顾！感谢您让我懂得了做人的原则和标准！

论文工作中得到朱若华、朱惠菊、初一鸣、杨永丽、张帆等多位老师的支持和指导，借此向他们表示衷心的感谢。另外感谢北京市教委基金资助项目对课题研究的支持！感谢研究生期间条装处两次提供了科研经费。

论文完成期间，感谢张婷婷、鞠艳玲师姐在实验中给我的热情帮助，感谢本实验室李艳秋、吴小说、张艳斌、李云峰等同学对我的关心和照顾，还有给予了很大帮助的李培洲、王挺、徐文婷等其他实验室的同学，他们的帮助让我的工作能够顺利愉快地进行。

此外，向三年来所有给予我关心和帮助的老师、同学和朋友们致以衷心的感谢和美好的祝愿！

最后，深深感谢我的父母对我的养育之恩和我求学生涯的支持和关爱！