

# 基于席夫碱配体的稀土 - 过渡异金属配合物的研究进展

阙雨婷<sup>1</sup>, 朱金丽<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>南通大学化学化工学院, 江苏 南通

<sup>2</sup>南通智能与新能源材料重点实验室, 江苏 南通

Email: 344658214@qq.com, \*jinlizhu@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年8月5日; 录用日期: 2021年8月19日; 发布日期: 2021年8月31日

## 摘要

席夫碱取代基团的各向异性, C=N基团自身的优良特性, 使得席夫碱配体在光电材料、磁性材料、催化活性、分析化学等领域有着非常广阔的应用前景。许多稀土离子不仅有大的基态自旋值, 还有大的磁各向异性的特点, 这使得稀土离子成为理想的分子磁体的制备顺源, 科学家们因此一直在期待着使用稀土离子来构建分子磁铁。然而, 由于稀土离子的半径较大, 它们之间的相互作用通常较弱, 很难获得性能良好的分子磁体。引入3d过渡金属不仅可以改善复合物的整体自旋基态, 还可以改变稀土的磁交换路径。因此, 过渡金属离子与稀土金属离子耦合形成的基于席夫碱配体的3d-4f金属配合物通常具有良好的磁性能。本文中首先介绍了席夫碱配体的分类, 金属配合物的发展历程, 稀土 - 过渡配合物的合成方法, 并且根据不同的过渡金属离子, 将稀土 - 过渡配合物分为六种类型, 重点综述了其结构及性质, 探讨稀土 - 过渡配合物在当前的应用及在未来的发展前景。

## 关键词

稀土 - 过渡, 配合物, 结构, 性质

# Research Progress of Lanthanide-Transition Heterometallic Complexes Containing Schiff-Based Ligands

Yuting Que<sup>1</sup>, Jinli Zhu<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

<sup>2</sup>Nantong Key Laboratory of Intelligent and New Energy Materials, Nantong Jiangsu

Email: 344658214@qq.com, \*jinlizhu@ntu.edu.cn

\*通讯作者。

文章引用: 阙雨婷, 朱金丽. 基于席夫碱配体的稀土 - 过渡异金属配合物的研究进展[J]. 物理化学进展, 2021, 10(3): 122-133. DOI: 10.12677/japc.2021.103012

## Abstract

Schiff-based ligands have a very broad application prospect in the fields of photoelectric materials, magnetic materials, catalytic activity, analytical chemistry, etc. due to the anisotropy of substituted groups and the excellent properties of C=N groups. Many lanthanide ions not only have large ground state spin values, but also have large chain anisotropy characteristics, which make lanthanide ions an ideal source for the preparation of molecular magnets. Scientists have therefore been looking forward to using lanthanide ions to build molecular magnets. However, due to the large radius of lanthanide separation, the lease interaction between lanthanide ions is usually weak, and it is difficult to obtain molecular magnets of good properties. Introducing 3d transition metals can not only improve the overall self-bonding ground state of the composite, but also change the magnetic exchange path of lanthanide. Therefore, the Schiff-based ligand 3d-4f metal complexes formed by the coupling of the transition metal ions and the lanthanide metal ions usually have good magnetic properties. This article first introduces the classification of the Schiff-based ligands, the development of metal complexes, lanthanide-transition synthesis methods, and then according to the different transition metal ions, lanthanide-transition complexes can be divided into six types, focusing on its structure and properties and discussing the application of lanthanide-transition complexes in the current and the prospects of development in the future.

## Keywords

Lanthanide-Transition, Complex, Structure, Property

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

自从首例稀土 - 过渡配合物被报道以来, 已引起愈来愈多的国内外科科研人员的眼光和重视, 在异金属的体系里, 由于两种不同金属中心之间存在着相互作用, 得到的异金属配合物具有独特的结构和物理化学性质, 在制造冷光传感器和催化, 在试剂、吸附材料和磁性材料的发展方面具有非常广阔的前景 [1]-[6], 因此设计合成具有特定结构和性质优异的稀土 - 过渡异金属配合物成为研究热点。

本文中首先介绍了席夫碱配体, 稀土 - 过渡异金属配合物及其合成方法, 并且根据不同的过渡金属离子, 将稀土 - 过渡异金属配合物分为六种类型, 重点综述了其结构及性质, 探讨稀土 - 过渡异金属配合物在当前的应用及在未来的发展前景。

## 2. 席夫碱配体

### 2.1. 席夫碱的合成

席夫碱是一类应用广泛的含亚胺基团(-RC=N-)的有机化合物, 通常由伯胺(R-NH<sub>2</sub>)与含活性羰基(RCOR<sup>1</sup>)的酮或醛化合物缩合而成, 其中 R, R<sup>1</sup> 是芳基或烷基(图 1)。在 1964 年, 席夫碱由 Schiff H. 在进行对伯胺和活泼羰基的反应研究时发现, 并由此以发现者命名 [7] [8] [9]。

席夫碱配体的合成可以引入不同的取代基, 使席夫碱配合物具有不同的结构和性质。席夫碱取代基团的各向异性, C=N 基团自身的优良特性, 使得席夫碱配体的应用价值变得非常可观。所以席夫碱配合物成为了备受科研青睐的研究对象[10] [11]。席夫碱作为应用最广泛的配体之一, 与多种金属离子配位时, 能够得到不同的配合物。席夫碱配体在光电材料、磁性材料、催化活性、分析化学等领域有着非常广阔的应用前景。



Figure 1. Synthesis of Schiff ligands [7] [8] [9]  
图 1. 席夫碱的合成[7] [8] [9]

## 2.2. 含硫席夫碱配体的种类

含硫的席夫碱种类繁多。在席夫碱配体的合成中, 可以通过设计加入硫原子来合成各种具有不同功能的配合物。含硫席夫碱大致可分为如下几类[11]: 二硫杂环类席夫碱, 大环类含硫席夫碱, 氨基硫脲类席夫碱, 二茂铁基含硫席夫碱(图 2)。

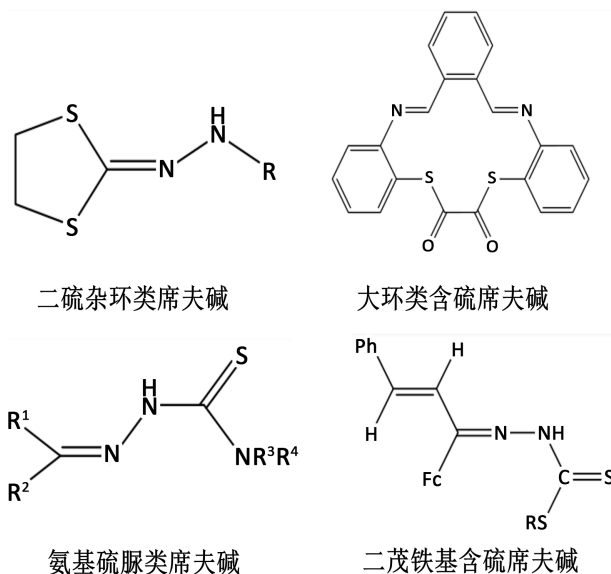


Figure 2. Schiff-based ligand containing sulfur [11]  
图 2. 含硫席夫碱配体[11]

## 3. 稀土 - 过渡异金属配合物

由于过渡金属离子中存在 3d 电子, 过渡金属配合物一般具有良好的光学、电学和磁性方面的性能。在稀土金属离子中, 稀土配合物因其特殊的 4f 电子而表现出独特的拓扑结构和功能[10] [11] [12]。配位化学家过渡金属离子和稀土元素构建到相同的晶格, 金属配合物合成的边界, 因为两种不同的金属中心之间的相互作用, 将显示不同寻常的结构和物理化学性质不同于单一的过渡或稀土金属配合物作为一个整体[13]。它们在分子基磁体、发光材料、生物体的设计、配位中心的结构和功能的模拟以及系统中的多点催化等方面都具有重要的应用价值。然而, 由于许多因素, 如稀土离子的各种协调配置, 立体化学选

择性低, 和稀土和过渡金属离子之间的竞争为有机配体, 复杂的和无法控制的操作在反应过程中, 稀土过渡金属配合物的合成正面临着巨大的困难, 但也带来了巨大的挑战和机遇。

### 3.1. 稀土 - 过渡异金属配合物的合成方法

与纯过渡或稀土单分子磁体相比, 稀土 - 过渡单分子磁体的设计和合成存在一定的困难之处。由于稀土离子和过渡金属离子具有不同的配位特性, 如果机械混合两者, 它们将与配体竞争配位, 因此很难得到预混合金属配合物。目前有效的合成方法有“口袋”策略和辅助自组装方法。“口袋”策略的关键是配体的设计[14]。不同类型的口袋可以通过选择包含多个 N 和 O 原子的配体形成(图 3) [15]。这样, 稀土离子更容易配合口袋中包含 O 多的, 而过渡离子更容易结合口袋中包含 N 更多的, 减少两个金属离子之间的配位竞争, 合成稀土过渡金属配合物。

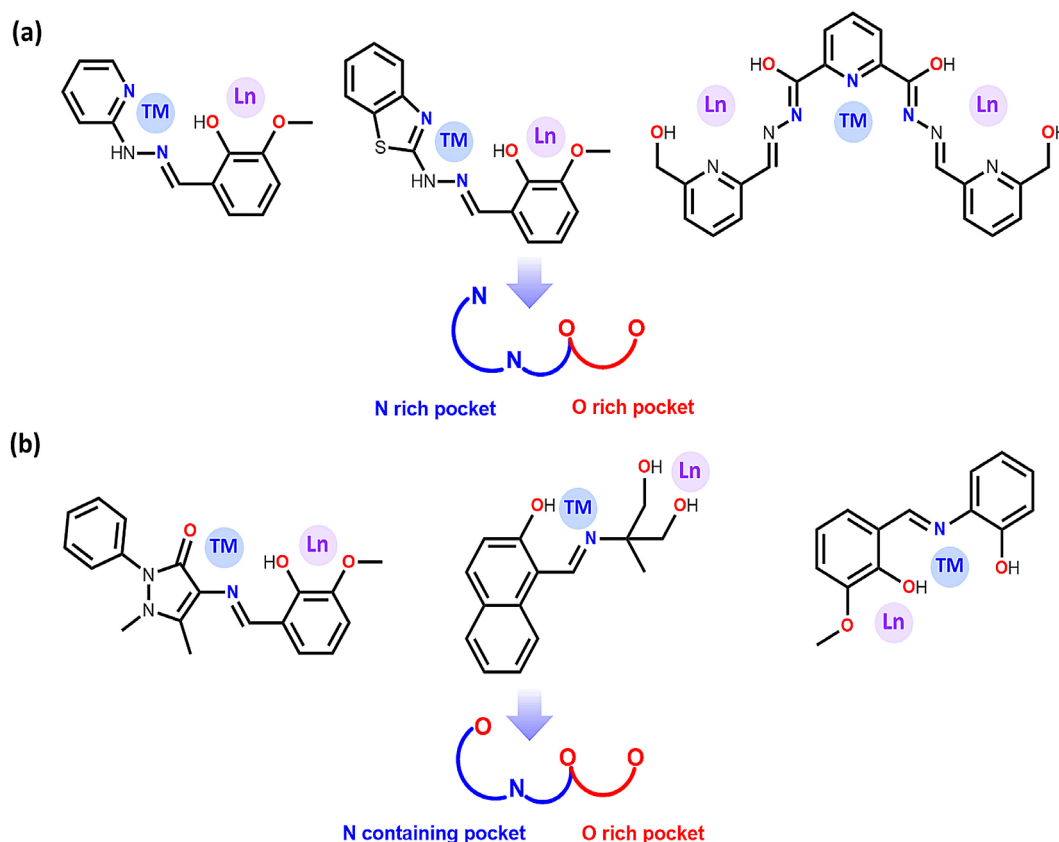


Figure 3. Some ligands with pockets [14]

图 3. 部分具有“口袋”的配体[14]

辅助自组装法首先合成过渡金属的前驱体(过渡金属前驱体中最常用的为  $\mu_3$ -O 桥联的三角形配合物), 再与稀土离子自组装反应。例如, 多核配合物  $[\text{Fe}^{\text{III}}_7\text{Ln}^{\text{III}}_4]$ 、 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_4]$ 、 $[\text{Fe}^{\text{III}}_5\text{Ln}^{\text{III}}_8]$  等就是利用此方法合成[16]。

### 3.2. 稀土 - 过渡异金属配合物的研究进展

稀土 - 过渡异金属配合物通常比单一的金属配合物更新颖, 结构更多样, 表现出两种或两种以上不同金属的性质, 因此在磁性材料和分子吸收材料、光学转换仪器制造和双金属晶体功能材料上具有更大的应用潜力。许多稀土离子不仅有大的基态自旋值, 还有大的磁各向异性的特点, 这使得稀土离子成为

理想的分子磁体的制备顺源, 科学家们因此一直在期待着使用稀土离子来构建分子磁铁。然而, 由于稀土离子的半径较大, 它们之间的相互作用通常较弱, 很难获得性能良好的分子磁体[17]。引入 3d 过渡金属不仅可以改善复合物的整体自旋基态, 还可以改变稀土的磁交换路径。因此, 过渡金属离子与稀土金属离子耦合形成的 3d-4f 金属配合物通常具有良好的磁性能。

### 3.2.1. 稀土 - 锰异金属配合物

锰(Mn)的价壳层电子构型为  $3d^54s^2$ , 共价为+2 和+3。由于三维电子的存在, 与 Mn 离子的配位聚合物具有良好的光学、电学和磁学性能, 而镧系金属离子具有特殊的 4f 电子, 使得镧系配位聚合物具有特殊的光磁性能[18]。当 Mn 和镧系离子被引入到同一配合物中时, 由于金属中心的相互作用, 得到的异金属配合物具有独特的结构和物理化学性质[19]。

2007 年, Prasad 等人报道了由  $[Gd(oda)_3]^{3-}$  ( $H_2oda = \text{diglycolic acid}$ ) 和  $Mn^{2+}$  组成的三维立方配位聚合物  $\{[Mn(H_2O)_6][MnGd(oda)_3]_2 \cdot 6H_2O\}$  的一个实例[20], 如图 4。并发现乙酸桥在反构象上有利于生成具有铁磁性的 Gd-Mn 聚合物。

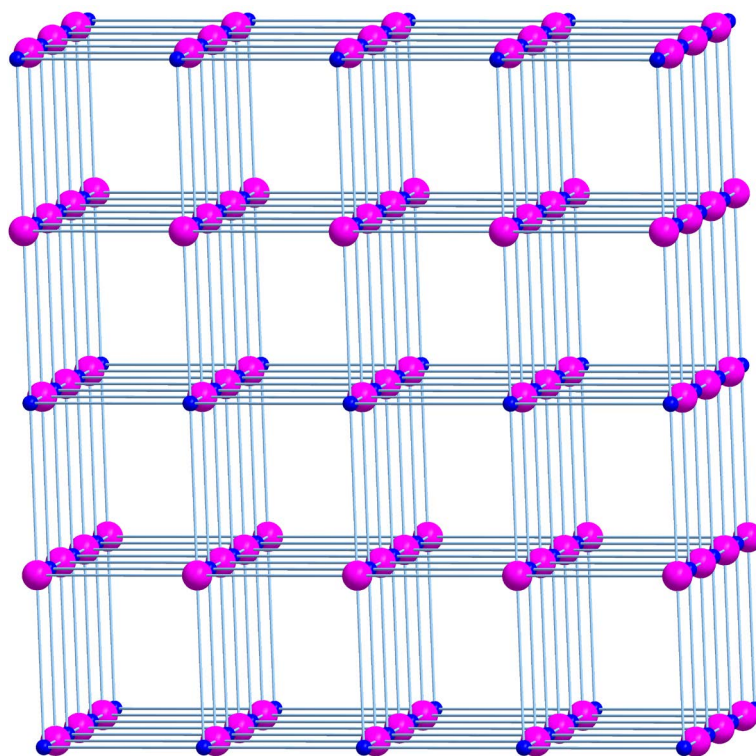


Figure 4. Unit cell structure of Gd-Mn [20]

图 4. Gd-Mn 的单元结构[20]

2011 年, Wang 等合成了两种二维 coordination 聚合物  $[Ln_2Mn(NIPH)_4(H_2O)_4] \cdot 6H_2O$  ( $Ln = Nd, Eu$ )。通过水热反应研究了  $H_2NIPH = 5\text{-硝基邻苯二甲酸}$  及其磁性能[21]。在该结构中, 一个三环  $[Ln_2MnO_{20}]$  基本单元由两个  $LnO_9$  多面体和一个  $MnO_6$  多面体组成, 它们通过两个  $-O-O-C-O-$  桥连接  $[Ln_2MnO_{20}]-(O-C-O)_2-[Ln_2MnO_{20}]$ 。配位聚合物表现出反铁磁和铁磁耦合作用, 为进一步合成新的功能材料奠定了基础。

### 3.2.2. 稀土 - 铜异金属配合物

铜的价壳层电子结构为  $3d^{10}4s^1$ , 共价为+1 和+2。Ln-Cu 杂金属聚合物因其结构新颖、性质各异而备

受关注, 对 Ln-Cu 杂金属配位聚合物的研究也相对较多[19]。

2003 年, D. Gatteschi 团队[22]首次报道了以席夫碱为配体的 Gd-Cu 异核金属配合物。如图 5, 通过对磁性的深入研究, 人们发现有铁磁自旋交换相互作用存在于  $Gd^{3+}$  的和  $Cu^{2+}$  之间, 考虑到单一电子的铜和多电子相互作用的稀土离子, 不管反铁磁性的交互或铁磁相互作用, 都会产生有序磁性安排, 这是一个潜在的分子磁体。这一报告掀起了稀有稀上过过渡异金属配合物的研究热潮。后来, 配位化学家陆续合成了许多类似的配合物。

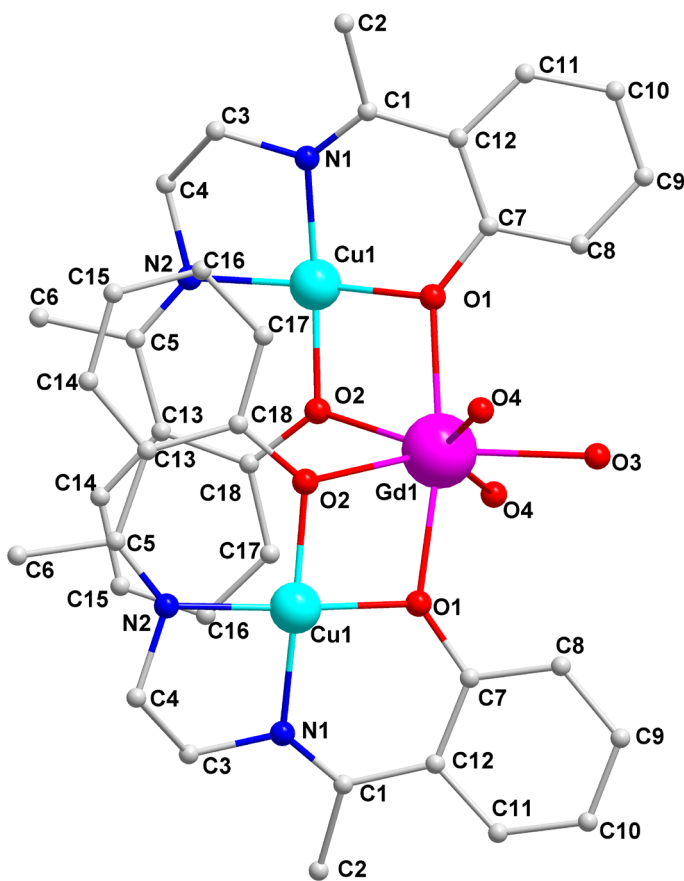


Figure 5. Gd-Cu heteronuclear metal complex with Schiff-based as ligand [22]

图 5. 以席夫碱为配体的 Gd-Cu 异核金属配合物[22]

2004 年, S. Osa 等人首先报道了 3d-4f 单分子磁体  $[Cu^{II}LTb^{III}(hfac)_2]_2$ , 铽离子和铜离子排列交替, 金属离子间的铁磁耦合作用形成了比较大的磁矩及磁各向异性。依据阿伦尼乌斯定律对交流磁化率进行数据处理, 可得磁弛豫时间  $\tau_0 = 2.7 \times 10^{-8}$  s, 其有效能垒  $U_{eff} = 21$  K [23]。

2010 年, Wang 等人合成了一种具有三维微孔结构的三维 Sm-Cu<sub>2</sub> 杂金属聚合物[24]。研究了红外光谱和单晶 X 射线衍射, 该配位聚合物与  $P2_1$  空间群呈单斜晶系结晶。在这种配位聚合物中, 碳酸盐自由基以  $\mu_4-\eta^2-\eta^2-\eta^2$  配位方式连接四个 Sm 原子, 形成沿 *c* 轴的二维 Sm-CO<sub>3</sub> 薄片。2,5-吡啶二羧酸中的两个羧基连接一个铜原子和一个钐原子, 沿 *b* 轴产生三维微孔结构。

### 3.2.3. 稀土 - 铁异金属配合物

Fe (铁)具有  $3d^64s^2$  的价壳层电子结构, 共有价态为+2 和+3。由于 Ln-Fe 配位聚合物具有优异的磁性,

人们对其进行了大量的研究[9]。

2006年, Jörg A. Schachner 及其同组人又用 1,1'-二锂二茂铁四甲基乙二胺与  $\text{Ar}'\text{EX}_2$  ( $\text{Ar}' = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{EX}_2 = \text{AlCl}_2, \text{GaCl}_2, \text{InCl}_2$ ) 分别合成了相应的[1.1]二茂铁基化合物[25], 如图6所示。

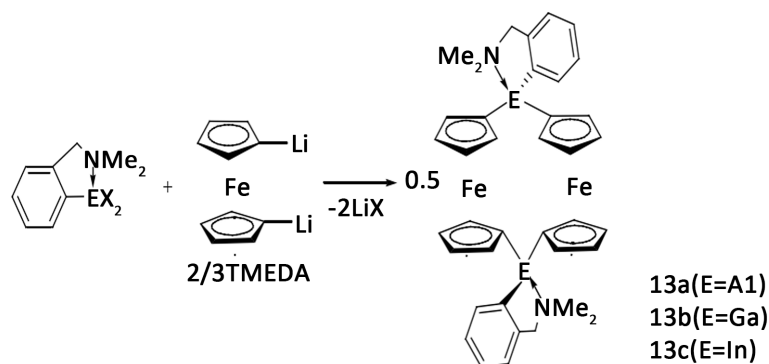


Figure 6. Synthesis of ferrocene-based compounds [25]

图6. 二茂铁基化合物的合成[25]

Akitsu 等人合成了一系列异金属配位聚合物  $\{\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  和  $\text{Er}$ ;  $\text{DMF} = \text{N}, \text{N}'$ -二甲基甲酰胺) [26]。在 3d-4f 体系中,  $\text{Nd-N-C}$  的键角和结合能的变化可能会产生新的结构。特别是,  $\text{Nd-Fe}$  配位聚合物可能表现出光致磁性。

### 3.2.4. 稀土 - 钴异金属配合物

钴的价壳层电子结构为  $3d^7 4s^2$ , 共价为+2 和+3。由于  $\text{Co}^{2+}$  离子具有良好的配位能力和磁性, 近年来  $\text{Ln-Co}$  配位聚合物的合成备受关注。到目前为止,  $\text{Ln-Co}$  配位聚合物表现出了非常好的结构, 如 3D 多孔结构、2D 梯状结构和 3D 亲水通道结构[19]。

2010年, T. Yamaguchi 等人[27]合成了一系列异三核 3d-4f-3d 磁性配合物, 他们使用 salen 型席夫碱配体, 所有配合物中过渡金属与稀土之间存在着铁磁相互作用, 其中钴 - 钷配合物为单分子磁体并具有更好的磁性性质, 其具有较宽的磁滞回线并呈现出慢磁弛豫现象, 其磁弛豫时间  $\tau_0 = 1.52 \times 10^{-7}$  s, 有效能垒  $U_{\text{eff}} = 21.3$  K。

2011年, Chen 等人以异烟酸 - 间苯二甲酸为配体, 在水热反应中合成了二维钴 - 钷杂金属配位聚合物[28]。二维双层膜通过氢键连接形成三维超分子结构。配合物与空间基团  $P1$  在三斜晶系中结晶并显示红色荧光。

### 3.2.5. 稀土 - 镍异金属配合物

镍的价壳层电子结构为  $3d^8 4s^2$ , 共价为+2。由于其良好的磁性,  $\text{Ln-Ni}$  杂金属配位聚合物受到了人们的关注, 如  $3\text{D}[\text{LnNi}_2(\text{inic})_5(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  ( $\text{Hinic} = \text{isonicotonic acid}$ ;  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$  和  $\text{Sm}$ ) 和  $1\text{D-Ln-Ni}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  和  $\text{Eu}$ ), 它们具有磁性[19]。

2006年, Cheng 等合成一例  $\text{Pr-Ni}$  的异金属配合物, 其分子式为  $\{\text{Na}_2\text{NiPr}(\mu_4\text{-ClO}_4)(\mu_2\text{-HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\mu_4\text{-ptc})_2(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}\}$  [29]。在金属盐和吡啶-2,4,6-三羧酸( $\text{H}_3\text{ptc}$ )的水热反应中, 是一种由镧、镍和钠三种不同金属组成的独特的三维非金属配位聚合物。这种配位聚合物无疑促进了新型金属配位聚合物的设计和杂多金属配位聚合物的合成。

2012年, Fanica Cimpoesu 等人使用手性 salen 型席夫碱, 合成出了一系列手性  $\text{Ni-Ln}$  异双核金属配合物, 所有配合物金属间存在着铁磁耦合作用, 在低温段其变温摩尔磁化率呈现显著的上升[30]。但由于存在着较大的量子隧穿效应在零场下, 单分子磁性性质未能被证实。使用从头算多组态方法, 考虑到自

旋相互作用、铁磁交换耦合作用所导致的 Ising 模型, 辅助方法再以密度泛函理论计算, 第一次对典型的 d-f 双核体系的磁性性质进行了综合分析。

2015 年, Zou Hua-Hong 等人用过渡金属盐和稀土金属盐与复杂的柔性希夫碱配合, 合成了三种不同类型的配合物  $\text{Ni}_2\text{Dy}_2\text{-L}^1$ ,  $\text{Ni}_2\text{Ln}_2\text{-L}^2$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) 和  $\text{Co}_2\text{Dy}_4\text{-L}^3$ 。  $\text{Ni}_2\text{Dy}_2\text{-L}^1$  和  $\text{Ni}_2\text{Dy}_2\text{-L}^2$  配合物由 2 个  $\text{Ni}^{2+}$  离子、2 个  $\text{Dy}^{3+}$  离子和 2 个配体组成, 其中  $\text{Ni}^{2+}$  离子为 5 配位,  $\text{Dy}^{3+}$  离子为 9 配位[31]。复杂的  $\text{Co}_2\text{Dy}_4\text{-L}^3$  配合物在形状上与蝴蝶相似。中间有两个 5 配位的  $\text{Co}^{2+}$  离子, 一个 7 配位的  $\text{Dy}^{3+}$  离子, 一个 8 配位  $\text{Dy}^{3+}$  离子。这四种配合物的磁性能表现出典型的单分子磁体行为。

### 3.2.6. 其他异金属配合物

2010 年, 陈忠宁课题组[32]以 8-羟基喹啉作为配体, 合成了三核异核金属配合物  $\text{Zn}_2\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$ ), 这类配合物由 1 个稀土离子, 2 个  $\text{Zn}^{2+}$  离子以及 4 个 8-羟基喹啉配位形成。其中  $\text{Zn}^{2+}$  离子是 6 配位, 稀土离子是 8 配位(图 7)。研究表明配合物发青绿光, 部分能量通过  $\text{Zn}^{2+}$  离子传递给  $\text{Eu}^{3+}$  离子, 敏化  $\text{Eu}^{3+}$  离子发红光, 根据三基色原理, 配合物整体发白光, 因此这些配合物可作为白光稀土发射材料[33]。

2017 年, Kieran Griffiths 等人[34]通过希夫碱反应以邻香兰素与 1,3-二氨基-2-羟基丙烷制得配体, 与不同的锌盐和稀土盐反应, 得到 4 种不同系列的配合物, 分别是  $[\text{Zn}_2\text{Ln}_2(\text{L}^1)_4(\text{EtOH})_6](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Zn}_5\text{Ln}(\text{L}^1)_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Ln}_2(\text{L}^3)_2(\text{CO}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ ,  $[\text{Zn}_4\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{L}^2)_4(\text{OAc})_2(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_3]$ 。图 7 为  $[\text{Zn}_2\text{Dy}_2(\text{L}^1)_4(\text{EtOH})_6](\text{ClO}_4)_2$  的晶体结构图, 该结构由 2 个  $\text{Zn}^{2+}$  和 2 个  $\text{Dy}^{3+}$  以及 4 个配体组成, 其中, 每个  $\text{Dy}^{3+}$  是 8 配位模式, 每个  $\text{Zn}^{2+}$  是 5 配位模式[35]。

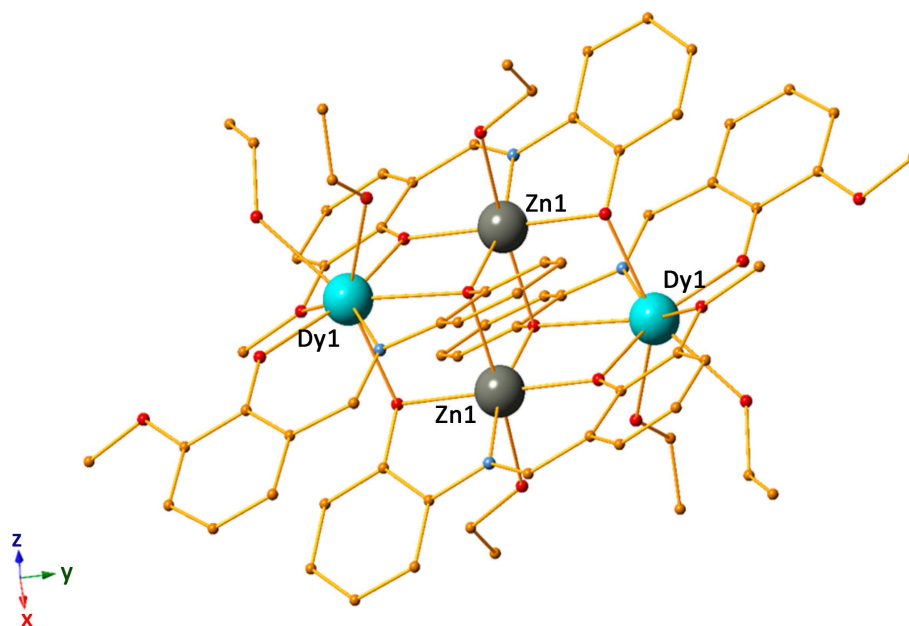


Figure 7. Crystal structure of complexes [34]

图 7. 配合物的晶体结构[34]

## 4. 稀土 - 过渡异金属配合物的应用

稀土发光性能可应用于细胞成像、荧光探针等方面。稀土金属有机配合物在催化领域有很大的发展空间, 可催化烯烃聚合, 氧化反应稀土磁性材料。因稀土离子独特的电子结构, 具备优异的磁学性能,



可应用于通信、计算机等领域。

#### 4.1. 在分子基磁性材料方面的应用

稀土配合物在量子信息处理中有着广阔的应用前景。与其它磁性材料相比, 镧系元素的单分子磁体具有更好的磁各向异性, 尺寸小, 塑性强, 易于获得配合物晶体。通过裁剪有机配体, 改变不同的金属中心, 可以有目的地调节分子结构和磁性。它有望成为具有非常广阔应用前景的新一代磁性材料, 成为化学、材料等领域的研究热点[36]。

高核金属配合物通常表现出比单核金属配合物更好的磁性, 主要是由于高核金属的电子云密度高, 可能是由于其体积大、自转电阻现象、隧穿效应和超顺磁性。厦门大学的龙腊生用不同的配体合成了 48、108 和 140 核等不同配合物, 都具有良好的磁性。

2012 年第一次出现了含硫稀土配合物的研究报告。Layfield 等在 2012 年研究报道了通过硫原子与 Dy 桥联的双核 Dy<sup>III</sup> 的配合物(图 8), 具备磁性方面的应用。他们的研究工作成果成功指明了以后稀土配合物的磁性材料方面的研究的方向[11]。

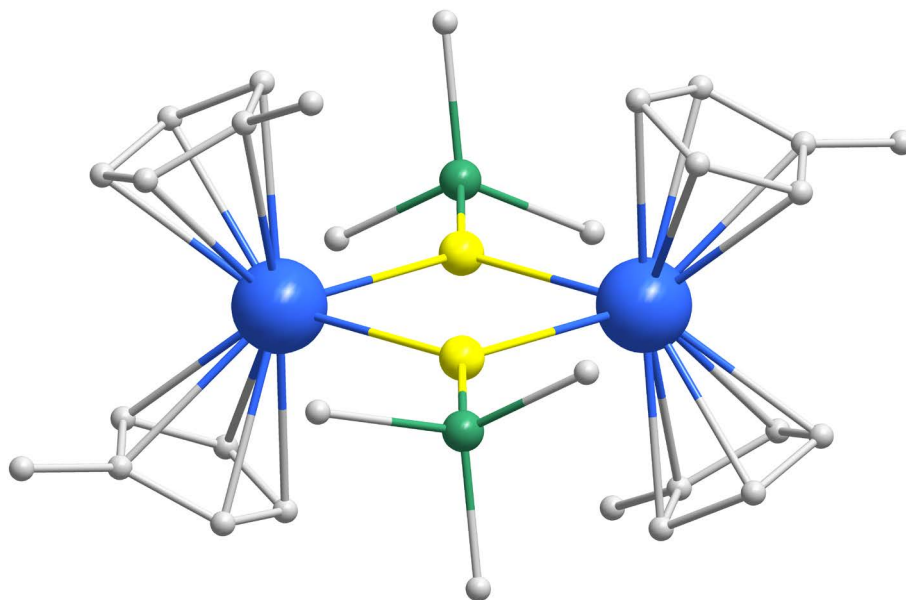


Figure 8. Structure of Dy complex [11]

图 8. Dy 配合物结构图[11]

#### 4.2. 在荧光领域方面的应用

由于稀土离子独特的 4f 壳层结构, 所以其具有丰富的电子能级。在光学方面, 稀土离子具有线性发射线, 因此其荧光具有发光稳定、色谱纯度高、寿命长的特点。然而, 稀土元素金属的 f-f 跃迁是禁阻的, 它的光吸收系数很低, 导致发光效率很低。因此, 引入具有良好光吸收性能的有机共轭芳香族配体, 通过配体的天线效应提高稀土离子的紫外吸收能力, 从而提高稀土金属离子的发光性能。我们的日常生活和技术进步与这些发光材料密切相关[37]。

2015 年西北大学杨小乐课题组通过相应地表征手段和技术(X-射线单晶衍射仪、IR、TGA、荧光光谱仪)系统的对这些稀土 - 过渡异金属配合物进行了研究和讨论。研究结果表明这些稀土 - 过渡异金属配合物拥有良好的发光性能, 功能材料方面有广阔的潜在应用前景[13]。

2018 年, 温州大学朱挺课题组[35]在稀土 - 过渡异金属配合物的研究上分为两个方面: 一方面, 通

过增加席夫碱配体的灵活性和修饰参与配位的端基, 例如引入具有更强配位能力的羧基, 可以构建具有不同结构的多核或甚至高核配合物。另一方面, 有目的地引入亲脂基团等官能团有利于将稀土配合物引入细胞, 有利于细胞成像的研究。对于合成的 d-4f 多核金属配合物, 可以通过单晶衍射确定配合物的结构。同时, 研究多核 d-4f 金属配合物的发光性能和荧光探针具有重要的理论和实践意义[38]。

## 5. 结论

稀土 - 过渡金属配合物的设计合成已经是当今配位化学领域的研究热点, 这不仅是因为其迷人的拓扑结构, 更重要的是其表现出来的独特性质在催化、分子吸附、磁性、发光、生物医药等领域具有巨大的潜在应用价值。稀土离子特有的 4f 电子构型使得其在发光和磁性方面具有独特的性质, 而许多过渡金属离子在磁性方面也表现出奇特的性质, 所以稀土 - 过渡金属配合物既拥有两种金属离子本身所具有的特性, 由于相互作用, 也表现出一些不同于单一金属离子配合物的性质, 极大地拓宽了配合物的应用范围。当前, 稀土 - 过渡金属配合物在磁性材料方面属于科研项目上炙手可热的研究对象, 因其能够通过裁剪有机配体, 改变不同的金属中心, 可以有目的地调节分子结构和磁性, 所以在未来磁性材料的发展中稀土 - 过渡金属配合物占据这个重要的位置。而在荧光材料领域, 稀土 - 过渡金属配合物是目前科研的主流项目, 科研人员一直致力于研究稀土 - 过渡金属配合物, 合成出更加优秀的荧光材料或荧光探针等, 可以说稀土 - 过渡金属配合物是在这些领域中相对前沿的研究, 其未来的发展对人类社会的进步必定会产生巨大贡献。

综上所述, 稀土 - 过渡金属配合物的结构变化多端, 为研究结构和性质之间的关系提供了许多例子, 并为定向设计合成具有特定性质的配合物提供了一定依据。本文根据过渡金属的种类, 将各种文献中研究的稀土 - 过渡金属配位聚合物分为六大类, 通过系统研究, 希望稀土 - 过渡金属配合物将继续为我们提供更多结构新颖性质独特的化合物, 并且提供更多关于结构和性质的理论依据。我们研究稀土 - 过渡金属配合物的最终目的是通过研究结构和性质之间的联系, 提供足够多的信息用于定向合成具有某种特殊性能的功能配合物。

## 基金项目

国家自然科学基金面上项目(22075152)、江苏省高等学校自然科学基金面上项目(BK20190918)、江苏省自然科学基金青年基金项目(19KJB430030)。

## 参考文献

- [1] Liu, Y., Chen, Y.C., Liu, J., Chen, W.B., Huang, G.Z., Wu, S.G., Wang, J., Liu, J.L. and Tong, M.L. (2019) Cyanometallate-Bridged Didysprosium Single-Molecule Magnets Constructed with Single-Ion Magnet Building Block. *Inorganic Chemistry*, **59**, 687-694. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02948>
- [2] Huang, G.Z., Ruan, Z.Y., Zheng, J.Y., Wu, J.Y., Chen, Y.C., Li, Q.W., Akhtar, M.N., Liu, J.L. and Tong, M.L. (2018) Enhancing Single-Molecule Magnet Behavior of Linear Co<sup>II</sup>-Dy<sup>III</sup>Co<sup>II</sup> Complex by Introducing Bulky Diamagnetic Moiety. *Science China Chemistry*, **61**, 1399-1404. <https://doi.org/10.1007/s11426-018-9310-y>
- [3] Mondal, K.C., Sundt, A., Lan, Y., Kostakis, G.E., Waldmann, O., Ungur, L., Chibotaru, L.F., Anson, C.E. and Powell, A.K. (2012) Coexistence of Distinct Single-Ion and Exchange-Based Mechanisms for Blocking of Magnetization in a Co<sup>II</sup>Dy<sup>III</sup> Single-Molecule Magnet. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 7550-7554. <https://doi.org/10.1002/anie.201201478>
- [4] Chorazy, S., Wang, J. and Ohkoshi, S. (2016) Yellow to Greenish-Blue Colour-Tunable Photoluminescence and 4f-Centered Slow Magnetic Relaxation in a Cyanido-Bridged Dy(III)(4-hydroxypyridine)-Co(III) Layered Material. *Chemical Communications*, **52**, 10795-10798. <https://doi.org/10.1039/C6CC05337H>
- [5] Peng, Y., Singh, M.K., Mereacre, V., Anson, C.E., Rajaraman, G. and Powell, A.K. (2019) Mechanism of Magnetisation Relaxation in {M<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>} (M = Cr, Mn, Fe, Al) "Butterfly" Complexes: How Important Are the Transition Metal Ions Here? *Chemical Science*, **10**, 5528-5538. <https://doi.org/10.1039/C8SC05362F>

- [6] Mereacre, V.M., Ako, A.M., Clerac, R., Wernsdorfer, W., Filoti, G., Bartolome, J., Anson, C.E. and Powell, A.K. (2007) A Bell-Shaped  $Mn_{11}Gd_2$  Single-Molecule Magnet. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 9248-9249. <https://doi.org/10.1021/ja071073m>
- [7] Keypour, H., Mahmoudabadi, M., Shoostari, A., Bayat, M., Soltani, E., Karamian, R. and Farida, S.H.M. (2020) Synthesis, Spectral, Theoretical and Antioxidant Studies of Copper(II) and Cobalt(III) Macroacyclic Schiff-Base Complexes Containing Homopiperazine Moiety. *Chemical Data Collections*, **26**, Article ID: 100354. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100354>
- [8] Andiappan, K., Sanmugam, A., Deivanayagam, E., Karuppasamy, K., Kim, H.S. and Vikraman, D. (2019) Schiff Base Rare Earth Metal Complexes: Studies on Functional, Optical and Thermal Properties and Assessment of Antibacterial Activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, **124**, 403-410. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.251>
- [9] Liu, C.M., Zhang, D.Q., Hao, X. and Zhu, D.B. (2014) Trinuclear  $[Co^{III}_2-Ln^{III}]$  (Ln=Tb, Dy) Single-Ion Magnets with Mixed 6-Chloro-2-Hydroxypyridine and Schiff Base Ligands. *Chemistry—An Asian Journal*, **9**, 1847-1853. <https://doi.org/10.1002/asia.201402001>
- [10] 任玮. Co-Ln、Ni-Ln 异金属配合物的合成、结构和性质研究[D]: [博士学位论文]. 临汾: 山西师范大学, 2014.
- [11] 田威. 稀土及过渡金属含硫席夫碱配合物的合成及其性能研究[D]: [博士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2019.
- [12] Liu, J.L., Wu, J.Y., Chen, Y.C., Mereacre, V., Powell, A.K., Ungur, L., Chibotaru, L.F., Chen, X.M. and Tong, M.L. (2014) A Heterometallic Fe(II)-Dy(III) Single-Molecule Magnet with a Record Anisotropy Barrier. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 12966-12970. <https://doi.org/10.1002/anie.201407799>
- [13] Feng, W., Sun, L.D., Zhang, Y.W. and Yan, C.H. (2010) Synthesis and Assembly of Rare Earth Nanostructures Directed by the Principle of Coordination Chemistry in Solution-Based Process. *Coordination Chemistry Reviews*, **254**, 1038-1053. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.02.007>
- [14] 王金. 3d-4f 金属冠醚型单分子磁体的设计与磁性调控[D]: [博士学位论文]. 广州: 中山大学, 2019.
- [15] Suna, H.L., Wanga, Z.M. and Gao, S. (2010) Strategies towards Single-Chain Magnets. *Coord. Chemical Reviews*, **254**, 1081-1100. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.02.010>
- [16] Kajiwarra, T., Takahashi, K., Hiraizumi, T., et al. (2009) Coordination Enhancement of Single-Molecule Magnet Behavior of Tb(III)-Cu(II) Dinuclear Systems. *Polyhedron*, **28**, 1860-1863. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.02.010>
- [17] Liu, K., Shi, W. and Cheng, P. (2015) Toward Heterometallic Single-Molecule Magnets: Synthetic Strategy, Structures and Properties of 3d-4f Discrete Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, **289-290**, 74-122. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.004>
- [18] Chen, Y.M., She, S.X., Zheng, L.N., Hu, B., Chen, W.Q., Xu, B., Chen, Z., Zhou, F.Y. and Li, Y.H. (2011) Heteronuclear M(II)-Ln(III) (M = Co, Mn; Ln = La, Pr, Sm, Gd, Dy and Er) Coordination Polymers: Synthesis, Structures and Magnetic Properties. *Polyhedron*, **30**, 3010-3016. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.017>
- [19] 王金, 赵小庆. 稀土-过渡金属配位聚合物的研究进展[J]. 结构化学, 2014, 33(1): 7-18.
- [20] Prasad, T.K., Rajasekharan, M.V. and Costes, J.P. (2007) A Cubic 3d-4f Structure with Only Ferromagnetic Gd-Mn Interactions. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 2851-2854. <https://doi.org/10.1002/anie.200605062>
- [21] Wang, Q.Q., Ye, J.W., Tian, G., Chen, Y., Lu, X.Y., Gong, W.T. and Ning, G.L. (2011) Three-Dimensional Ln(III)-Mn(II) Metal Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Molecular Building Blocks: Syntheses, Structures and Magnetic Properties. *Inorganic Chemistry Communications*, **14**, 889-892. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.03.020>
- [22] Gatteschi, D. and Sessoli, R. (2003) Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **42**, 268-297. <https://doi.org/10.1002/anie.200390099>
- [23] Osa, S., Kido, T., Matsumoto, N., Re, N., Pochaba, A. and Mrozinski, J. (2004) A Tetranuclear 3d-4f Single Molecule Magnet:  $[Cu^II Ln^III(hfac)_2]_2$ . *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 420-421. <https://doi.org/10.1021/ja037365e>
- [24] Wang, Z., Bai, F.Y., Xing, Y.H., Shi, Z., Xie, Y., Zhao, H.Y. and Hou, K.L. (2010) Synthesis of Three-Dimensional Sm-Cu Coordination Polymers Constructed by 2,5-Pyridinedicarboxylic Acid and Carbonate Radicals and Study on Crystal Structure. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **26**, 713-716.
- [25] Schachner, J.A., Lund, C.L., Burgess, I.J., Quail, J.W., Schatte, G. and Müller, J. (2008) The Dynamic Indium-Bridged  $[1.1]Ferrocenophane(Me_2Ntsi)In(C_5H_4)_2Fe_2$ . *Organometallics*, **27**, 4703-4710. <https://doi.org/10.1021/om800342e>
- [26] Akitsu, T. and Einaga, Y. (2006) Structures and XPS Studies of Several 3d-4f Cyano-Bridged  $Ln^{III}-Fe^{III}/Co^{III}$  Heterometallic Complexes. *Polyhedron*, **25**, 2655-2662. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.03.026>
- [27] Yamaguchi, T., Costes, J.P., Kishima, Y., et al. (2010) Face-Sharing Heterotrimeric  $M^II-Ln^{III}-M^II$  (M = Mn, Fe, Co,

- Zn; Ln = La, Gd, Tb, Dy) Complexes: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties. *Inorganic Chemistry*, **49**, 9125-9135. <https://doi.org/10.1021/ic100460w>
- [28] Mukherjee, S., Lan, Y.H., Novitchi, G., Kostakis, G.E., Anson, C.E. and Powell, A.K. (2009) Syntheses, Structures and Magnetic Studies of Three Heterometallic Fe<sub>2</sub>Ln 1D Coordination Polymers. *Polyhedron*, **28**, 1782-1787. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.12.003>
- [29] Gao, H.L., Yi, L., Ding, B., Wang, H.S., Cheng, P., Liao D.Z. and Yan, S.P. (2006) First 3D Pr(III)-Ni(II)-Na(I) Polymer and a 3D Pr(III) Open Network Based on Pyridine-2,4,6-Tricarboxylic Acid. *Inorganic Chemistry*, **45**, 481-483. <https://doi.org/10.1021/ic051707v>
- [30] 漆婷婷. 3d-4f 异金属双核配合物的合成、结构及性质研究[D]: [博士学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2015.
- [31] Yamaguchi, T., Costes, J.P., Kishima, Y., *et al.* (2010) Face-Sharing Heterotrinnuclear M<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup>-M<sup>II</sup>(M = Mn, Fe, Co, Zn; Ln = La, Gd, Tb, Dy) Complexes: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties. *Inorganic Chemistry*, **49**, 9125-9135. <https://doi.org/10.1021/ic100460w>
- [32] Xu, H.B., Wen, H.M., Chen, Z.H., *et al.* (2010) Square Structures and Photophysical Properties of Zn<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub> Complexes (Ln = Nd, Eu, Sm, Er, Yb). *Dalton Transactions*, **39**, 1948. <https://doi.org/10.1039/B919170D>
- [33] 朱挺. 基于柔性席夫碱配体的过渡金属-稀土多核金属配合物的合成及发光性能研究[D]: [博士学位论文]. 温州: 温州大学, 2018.
- [34] Griffiths, K., Mayans, J., Shipman M.A., Tizzard, G.J., Coles, S.J., Blight, B.A., Escuer, A. and Kostakis, G.E. (2017) Four New Families of Polynuclear Zn-Ln Coordination Clusters. Synthetic, Topological, Magnetic, and Luminescent Aspects. *Crystal Growth & Design*, **17**, 1524-1538. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01401>
- [35] Kaemmerer, H., Baniodeh, A., Peng, Y., Moreno-Pineda, E., Schulze, M., Anson, C.E., Wernsdorfer, W., Schnack, J. and Powell, A.K. (2020) Inorganic Approach to Stabilizing Nanoscale Toroidicity in a Tetraicosanuclear Fe<sub>18</sub>Dy<sub>6</sub> Single Molecule Magnet. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 14838-14842. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c07168>
- [36] 吴伯岳, 严秀平. 稀土发光材料在荧光成像中的应用[J]. 生物物理学报, 2011, 27(4): 289-300.
- [37] 朱文婷. 系列镧系配位聚合物的合成、结构及发光性能[D]: [博士学位论文]. 大连: 辽宁师范大学, 2009.
- [38] Trombe, J.C., Gleizes, A. and Galy, J. (1984) Structural Evolution within a Series of Hydrated Bis-(di-thiooxalato) Nickelate(II) of Rare Earths (RE)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>nNi<sub>3</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O. *Inorganica Chimica Acta*, **87**, 129-141. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)81826-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)81826-5)