

二维镨-镉异核金属配合物的水热合成、晶体结构及谱学性能研究

林青锋, 周良良, 孙燕琼*, 陈义平

福州大学化学学院, 福建 福州 350108

摘要 利用水热合成法,以柔性的乙二胺四乙酸(H_4EDTA)为配体、氧化镨以及氯化镉为金属源合成了一种镨-镉异核金属-有机配合物 $[Pr_2Cd_3(EDTA)_3(H_2O)_{11}] \cdot 14H_2O$ (**1**)。通过X射线单晶衍射确定化合物**1**的结构,该化合物属单斜晶系的 $C2$ 空间群, $a=16.154(3) \text{ \AA}$, $b=14.863(3) \text{ \AA}$, $c=14.875(3) \text{ \AA}$, $\beta=115.855(3)^\circ$, $V=3214.2(9) \text{ \AA}^3$, $Z=2$,化合物**1**的结构中存在纳米尺寸大小的“心形” $Pr_6Cd_6O_{12}$ 轮簇。其中 Cd^{2+} 的配位数为7,采取单帽三棱柱的配位构型,而 Pr^{3+} 采取十配位双帽四方反棱柱的构型。 $EDTA^{4-}$ 配体的四个羧基全部去质子化,与一个 Cd^{2+} 和两个 Pr^{3+} 配位,其中4个羧基氧原子和2个氮原子都与 Cd^{2+} 配位,两个羧基分别桥连1个 Pr^{3+} 。 Pr^{3+} 和 Cd^{2+} 通过 μ_2-O 氧原子交替连接形成 $Pr_6Cd_6O_{12}$ 轮簇,每个 $Pr_6Cd_6O_{12}$ 轮簇与附近的6个 $Pr_6Cd_6O_{12}$ 轮簇共边连接,从而形成一个二维(6,3)层状结构。二维层再通过 $\cdots AAA \cdots$ 类型的堆积方式形成三维超分子结构。游离水分子填充在二维层空隙中,与羧基以及配位水分子之间形成比较强的 $O-H \cdots O$ 氢键,这些氢键有利于结构的稳定。通过热重分析、稳态荧光光谱、热微扰二维红外相关光谱(2D-IR COS)、固体紫外-可见漫反射光谱等手段进一步对化合物**1**的谱学性能进行表征。在红外光谱上,由于存在大量的氢键,化合物的红外光谱在 $3680 \sim 2640 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内出现宽而强的吸收谱带。同时配体 H_4EDTA 中的羧基脱去了质子氢,并且与金属离子发生配位,因此化合物**1**中羧基的 $C=O$ 双键的伸缩振动吸收峰与未配位配体中的 $C=O$ 双键的伸缩振动吸收峰相比,向低波数移动,在 1527 cm^{-1} 波数处出现吸收峰。固体荧光测试显示在325 nm的紫外光照射下,配合物**1**能发出强的360 nm左右的荧光,主要是由能量在 Cd^{2+} 和 $EDTA^{4-}$ 之间发生明显的LMCT跃迁转移引起的,因此化合物**1**可作为一类潜在的发光材料。热微扰下的二维红外光谱显示,由于水分子与羧基及水分子之间存在氢键,使得 $O-H$ 的伸缩振动吸收峰对热的微扰响应比较敏感。紫外-可见光谱测试显示化合物**1**在位于216 nm处出现很强的紫外吸收峰,归属于化合物**1**中 $EDTA^{4-}$ 配体的中 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁及 $\pi \rightarrow \pi^*$,位于444, 468和484 nm的弱吸收峰,归属为 Pr^{3+} 的 $f-f$ 跃迁。

关键词 Pr-Cd 异核配合物; 晶体结构; 荧光光谱; 热微扰二维红外相关光谱; 紫外光谱

中图分类号: O644.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3034-06

引言

由于具有迷人的结构以及在分子磁性,分子识别,荧光材料和半导体方面的广泛应用,镧及镧系金属有机配合物的设计和合成受到很大程度的关注^[1-5]。稀土-金属有机发光材料因为本身稀土离子特殊的电子结构而成为一类性能优良的发光材料。但由于镧系金属离子的 $f \rightarrow f$ 跃迁是宇称禁阻的,因此需要有机配体或过渡金属离子敏化镧系金属离子发光,大量的配体可以作为天线,同样地,在体系中引入过渡金属

离子,合成异金属配合物,过渡金属离子也可以作为天线敏化稀土离子发光。 Cd^{II} 对于合成异金属配合物是个很好的选择,因为 Cd^{II} 的配位聚合物在蓝光和绿光区域有很好的发光性质,与镧系金属离子的发射态能量接近,从而可以提供能量转移。同时, Cd^{II} 的配位数通常在6~8之间,从而允许 Cd^{II} 与配体形成新颖结构。因此,把 Cd^{II} 引入到稀土配合物中,可以为合成 $d-f$ 异金属配合物提供一个很有前景的方法^[6-12]。根据“硬酸优先与硬碱结合,软酸优先与软碱结合”的软硬酸碱(HSAB)理论以及分类原则,镧系稀土(Ln^{3+})离子属于硬酸,较优先与属于硬碱的羧酸根结合配位,而镉

收稿日期: 2018-09-04, 修订日期: 2019-01-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(21473030), 福建省自然科学基金项目(2017J01579)资助

作者简介: 林青锋, 1995年生, 福州大学化学学院本科生 e-mail: 1076420135@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: sunyq@fzu.edu.cn; sunyanqiong@fzu.edu.cn

(Cd^{2+}) 离子属于软酸, 优先与属于软碱的氮或者硫等配原子结合。因此, 采用同时含羧酸根和含氮的有机配体, 有利于合成同时含有镧系金属离子和镉离子的异核金属配位聚合物。乙二胺四乙酸即 H_4EDTA 是经典的柔性螯合型配体, 同时含有软硬配位点, 分别为 4 个羧基(硬碱)和两个氮原子(软碱), 共 12 个配位原子, 故 H_4EDTA 配体能同时与软、硬金属离子形成很强的配位键, 因此对稀土金属离子和镉离子都有很强的螯合作用, 所以可选择 H_4EDTA 作为合成镧系-镉异核金属有机配合物的有机配体^[13]。基于以上的考虑, 我们采用乙二胺四乙酸作为主要配体, 镧系金属氧化物和氯化镉为金属源, 采用水热法合成得到了一个镧-镉异核金属-有机配合物: $[\text{Pr}_2\text{Cd}_3(\text{EDTA})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**1**, H_4EDTA =乙二胺四乙酸)。化合物 **1** 的晶体结构中不存在 12 元环构筑的 Pr_6Cd_6 金属轮状簇结构单元, 其二维层是由 Pr_6Cd_6 金属轮状簇结构单元共边拼合连接而成, 该二维层也可看作是由镧系稀土金属离子(Pr^{3+})和氧原子形成的螺旋链再通过镉离子(Cd^{2+})连接而成。本文同时研究了化合物 **1** 的红外光谱、热微扰二维红外相关光谱、荧光光谱和紫外可见光谱等谱学性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, H_4EDTA 均为分析纯。X 射线单晶衍射测试采用的是布鲁克 Apex DUO2 衍射仪, 红外光谱是在 Nicolet iS50 红外光谱仪上用 ATR 测定的, 元素分析选用 Elemental Analysis Vario EI III 仪器, 荧光光谱采用 Edinburgh-Instrument F920 荧光光谱仪测定, 紫外-可见光谱使用 Cary500 Scan 型紫外可见-近红外分光光谱仪, 扫描波长范围为 200~800 nm。

1.2 化合物 **1** $[\text{Pr}_2\text{Cd}_3(\text{EDTA})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 的合成

将称取的 Pr_6O_{11} (0.082 1 g, 0.083 mmol), $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.218 g, 1 mmol), H_4EDTA (0.145 0 g, 0.5 mmol) 混合物放置于特制反应容器中, 量取 10 mL 去离子水加入到容器中, 放在常温下持续搅拌 1 h, 接着放入不锈钢外衬中, 封好后, 放入恒温 170 °C 的烘箱中, 在烘箱中反应 6 d 后, 用坩埚钳取出, 放在实验台上冷却, 打开反应容器, 将混合物抽滤, 同时用去离子水洗涤 3 次, 可以获得绿色长柱状晶体。干燥, 产率约为: 50% (化合物 **1**) (以 Pr_6O_{11} 的量计算)。化合物 **1** ($\text{C}_{30}\text{N}_6\text{O}_{49}\text{H}_{86}\text{Cd}_3\text{Pr}_2$) 的元素分析实验值(计算值) Wt% 为: C 18.67 (18.63); H 4.42 (4.45); N 4.31 (4.34)。

1.3 结构测定

在 293 K 下, 以石墨单色化的 $\text{Mo-K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) 作 X-Ray 射线源, 采用 $\omega 2\theta$ 扫描方式在一定的范围 ($3.17^\circ < 2\theta < 27.59^\circ$) 内记录衍射点位置, 然后采用 Crystal-Clear 程序将衍射点位置进行还原处理得到单晶衍射数据。使用 Olex2.0 程序对单晶衍射数据进行解析, 先采用直接法 (direct methods) 解析确定出重原子 Pr 和 Cd 的坐标位置, 然后反复多次运用差傅里叶函数确定出 C, N 及 O 等其他非氢

原子, 对除 H 以外的 Pr, Cd, C, N 及 O 原子进行各向异性精修, 所有碳原子进行理论加氢。晶胞参数: $\text{C}_{30}\text{N}_6\text{O}_{49}\text{H}_{86}\text{Cd}_3\text{Pr}_2$, $M_r=61934.06$, 单斜晶系, 空间群为 Cc, $a=16.154(3)$, $b=14.863(3)$, $c=14.875(3) \text{ \AA}$, $\beta=115.855(3)^\circ$, $V=3214.2(9) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $\rho=1.901 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000)=1936$, $\text{GOF}=1.071$, $R1(wR2)=0.0372(0.1085)$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构描述

化合物 **1** 属于单斜晶系的 C2 空间群。其不对称单元含有 1.5 个晶体学上独立的 Cd^{2+} , 1 个 Pr^{3+} , 1.5 个 EDTA^{4-} 配离子, 5.5 个配位水分子和 7 个游离的水分子(图 1)。其结构中 2 种 Cd^{2+} 的配位数都是 7, 采取单帽三棱柱配位构型, 分别与来自于 1 个 EDTA^{4-} 配体的 2 个 N 原子和 4 个羧基 O_{COO^-} 配位, 剩余的一个配位 O 原子来自于 1 个配位水分子, Cd-N 和 Cd-O 键的键长则分别在 $2.368(10) \sim 2.401(10) \text{ \AA}$ 和 $2.222(8) \sim 2.433(8) \text{ \AA}$ 之间。 Pr^{3+} 采取十配位的双帽四方反棱柱构型, 与 4 个配位水分子的 4 个 O_w 和三个 EDTA^{4-} 配离子的 6 个羧基 O_{COO^-} 配位, Pr-O 键长范围在 $2.476(8) \sim 2.702(8) \text{ \AA}$ 之间。化合物 **1** 结构中不存在螺旋链, 它是由 μ_2 -O 桥氧原子交替连接 Cd^{2+} 和 Pr^{3+} 形成了一 Pr-O-Cd-O-Pr 左手螺旋链(图 2)。这样的螺旋链通过

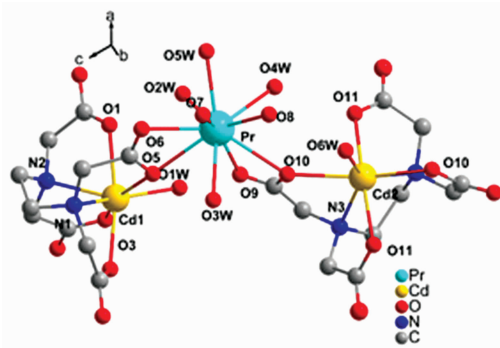


图 1 化合物 **1** 中 Pr^{3+} 和 Cd^{2+} 的配位环境

Fig. 1 Coordination environments of Pr^{3+} and Cd^{2+} ions in compound **1**

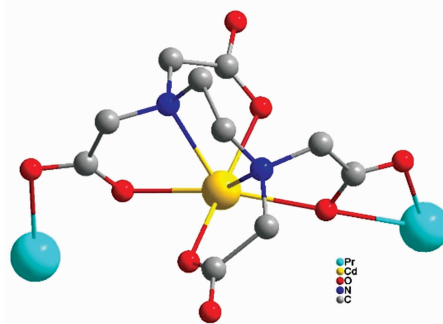


图 2 EDTA^{4-} 配体的配位模式

Fig. 2 The coordination mode of EDTA^{4-} ligand in compound **1**

Cd^{2+} 连接相邻的 $-\text{Pr}-\text{O}-\text{Cd}-\text{O}-\text{Pr}-$ 螺旋链形成二维层(图 2)。有趣的是,这个二维层包含了“心”字形的 Ln_6Cd_6 的 12 元金属环,每个 Ln_6Cd_6 与附近的 6 个同样的环共边连接,从而形成一个规则的二维层状结构[图 3(a)]。每个 Pr^{3+} 可以作为一个三节点,进而通过 EDTA^{4-} 及 Cd^{2+} 连接 3 个

Pr^{3+} , 形成了比较规则的(6, 3)层状拓扑[图 3(b)]。二维层再通过 -AAA- 的堆积方式形成三维超分子结构。层与层之间的空隙中填充着游离水分子,水分子与羧基以及水分子之间形成比较强的氢键[图 3(c)]。

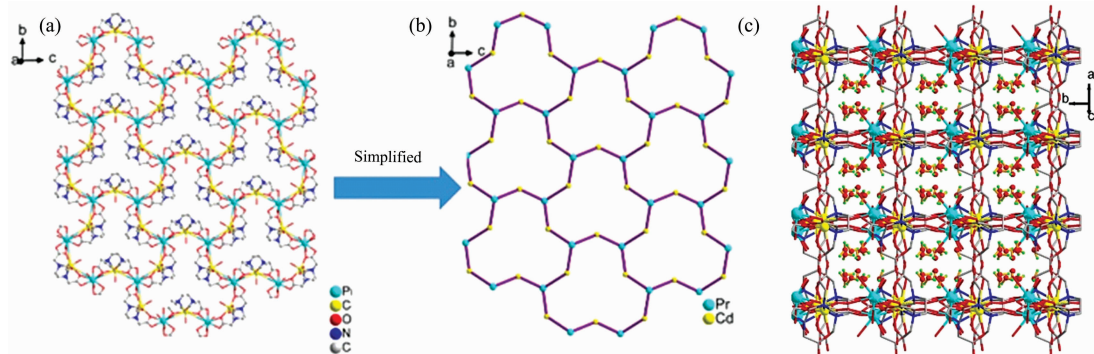


图 3 (a) 化合物 1 的二维层状结构; (b) 简化的二维结构; (c) 二维层采取 -AAA- 堆垛, 水分子在层与层之间

Fig. 3 (a) Ball stick view of layered network of Ln_6Cd_6 heterometallic rings; (b) Simplified 2D structure of compound 1; (c) View of layered net stacked in parallel with -AAA-. The water molecules are suspended between the 2D layers

2.2 X 射线粉末衍射分析

X 射线粉末衍射(PXRD)图显示的实验数据谱图和通过 X 衍射实验数据分析模拟的谱图是基本吻合的,这说明制备的化合物 1 是纯相(图 4)。

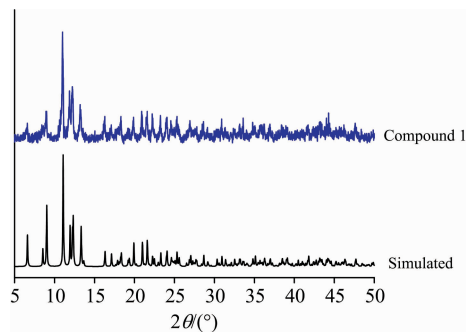


图 4 化合物 1 的实验和理论模拟粉末图

Fig. 4 The experimental and simulated power XRD patterns of compound 1

2.3 红外光谱分析

化合物 1 的红外谱图如图 5 所示,在 $3\ 680\sim 2\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 波数范围内出现宽而强的吸收谱带是结构中水分子的 O—H 和配体的 C—H 的伸缩振动吸收峰,说明存在着大量的氢键。 $1\ 572\ \text{cm}^{-1}$ 归于羧基的 C=O 双键的伸缩振动吸收峰,化合物 1 结构中 C=O 双键的吸收峰与未配位配体中的 C=O 双键的伸缩振动吸收峰相比,向低波数移动,说明配体 H_4EDTA 中的羧基脱去了质子氢,并且与金属离子发生配位。

2.4 热微扰二维红外相关光谱(2D-IR COS)分析

在温度为 $50\sim 120\ ^{\circ}\text{C}$ 范围内测量化合物 1 的 2D-IR COS,以 $10\ ^{\circ}\text{C}$ 为梯度进行 FTIR 红外光谱的测试,将收集到不同温度下的动态热红外谱图利用 OMNIC 软件进行吸光度

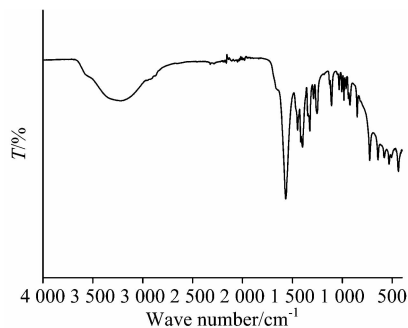


图 5 化合物 1 的红外光谱

Fig. 5 The FTIR spectrum of compound 1

转换,平滑,基线校准和纵坐标归一化进行数据的处理。然后利用 MATLAB 7.0 软件绘图,从而得到 $600\sim 800$ 和 $2\ 800\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 波数范围内两组热微扰二维红外相关光谱图(图 6 和图 7)。从图 6 中可以看出,在其对角线上,在 648 和 $689\ \text{cm}^{-1}$ 出现强的自动峰,这归属于羧基的面内弯曲振动,说明羧基是螯合配位的,而且起到桥连作用。同样地,在图 7 中,在 $2\ 800\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 波数范围内的热微扰二维红外相关光谱图上,沿着对角线方向在 $3\ 430\ \text{cm}^{-1}$ 波数处有一个很强很宽的自动响应峰,该峰是由于化合物 1 中水分子的 O—H 键的伸缩振动引起的。由于在结构中水分子与羧基及水分子之间存在很强的氢键,使得 O—H 的伸缩振动吸收峰对热的微扰响应比较敏感。

2.5 固体紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱分析

在室温下,对化合物 1 进行固体紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱的测试,如图 8 所示,位于 $216\ \text{nm}$ 处很强的紫外吸收峰归属于化合物 1 中 EDTA 配体的 N 原子上的孤对电子的反键轨道跃迁,即 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁以及羧基 $\pi\rightarrow\pi^*$ 引起的。由于化合物 1 是浅绿色的, 444 , 468 和 $484\ \text{nm}$ 的弱吸收峰,

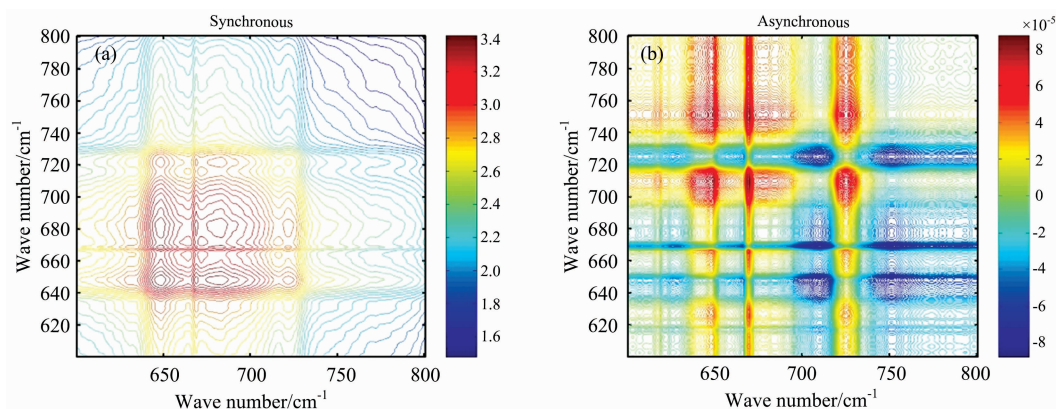


图 6 化合物 1 在 $600\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 和温度 $50\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的热微扰下的二维红外光谱

Fig. 6 Synchronous and asynchronous 2D correlation spectra of compound 1 between 600 and 800 cm^{-1} with the temperature in the range of $50\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$

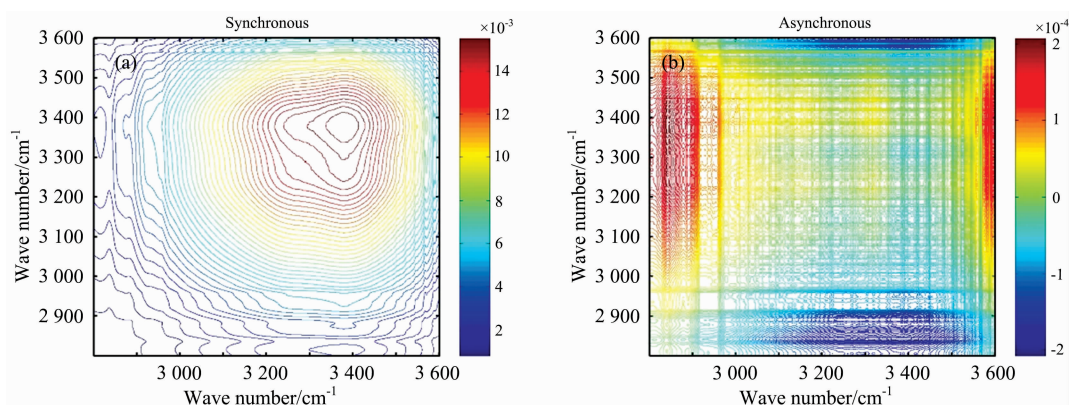


图 7 化合物 1 在 $2800\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 和温度 $50\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的热微扰下的二维红外光谱

Fig. 7 Synchronous and asynchronous 2D correlation spectra of compound 1 between 2800 and 3600 cm^{-1} with the temperature in the range of $50\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$

可以归属为 Pr^{3+} 的 $f-f$ 跃迁引起。

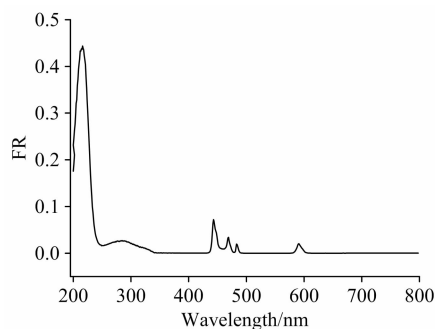


图 8 化合物 1 的固体紫外光谱

Fig. 8 The solid UV-Vis spectrum of compound 1

2.6 稳态和瞬态荧光光谱分析

对化合物 1 在室温下进行稳态荧光光谱实验, 其谱图见图 9。在激发波长为 325 nm 下, 化合物 1 的发射光谱存在一个范围为 $340\sim 380\text{ nm}$ 的宽的发射峰, 发射峰波长主要位于 360 nm , 该发射峰可能是能量在 Cd^{2+} 和 EDTA^{4-} 之间发生

明显的 LMCT 跃迁转移引起的。

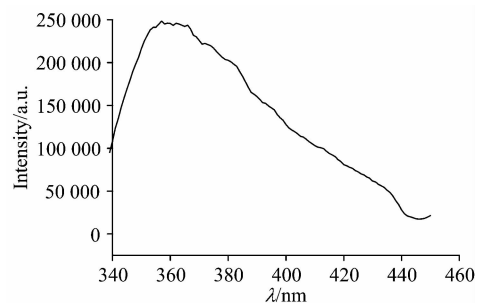


图 9 化合物 1 在室温的固态荧光发射光谱 (激发波长 325 nm)

Fig. 9 Emission spectrum of 1 (excitation at 325 nm) in the solid state at room temperature

2.7 热稳定性分析

化合物 1 的热重分析 (TG) 和差热分析 (DSC) 是在氩气氛围中测试的, 升温速率是 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 得到的热重和差示扫描量热 (DSC) 曲线见图 10。在 $30\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内出现了

两次失重过程:首先在 30~155 °C 的温度范围内,化合物 **1** 质量逐渐下降,对应失去框架外的 14 个游离的水分子和 5 个配位水分子,占化合物 **1** 总重量的 17.20%,理论计算值为 17.68%。然后是在 155~660 °C 范围内,EDTA⁴⁻ 有机配体在这个温度范围内开始分解,整个化合物的有机框架开始坍塌直至变成无机氧化物。经理论计算化合物 **1** 最后剩余的残渣物质应该为 1/3Pr₆O₁₁ · 3CdO 粉末,实验中观察到的残渣物质显暗红色,实验值 39.54%,理论计算值是 37.52%。同时差示扫描量热曲线(DSC)显示,在温度为 100 °C 时出现

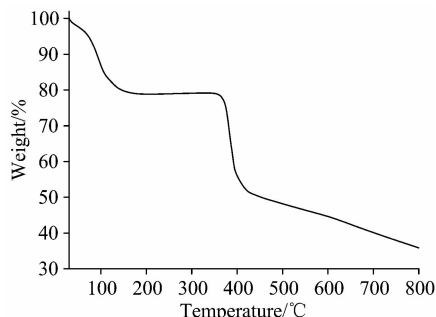


图 10 化合物 **1** 在氩气气氛中的热分析曲线,升温速率为 10 °C · min⁻¹

Fig. 10 The TG/DSC curve for **1** under Ar atmosphere with the heating rate of 10 °C · min⁻¹

吸热峰,归属于化合物 **1** 失去游离水分子吸热导致,紧接着失去配位水分子,同时晶态发生转变,因此出现较强的吸热峰。随后温度继续升高,化合物发生分解反应,在 620 °C 出现强的吸热峰印证了化合物 **1** 在发生分解时的热量变化。

3 结果与讨论

通过水热合成法,以常见螯合型 H₄EDTA 为配体,在同一反应体系中实现了与镧系金属离子(Ln³⁺)和镉离子(Cd²⁺)同时配位,得到了一种 2D 层状镧系-镉异金属有机配合物。化合物 **1** 中存在由 Pr 和 Cd 交替桥连氧原子构筑的 12 元金属轮状簇,这在以往报道中是比较少见,二维层再通过…AAA…类型的堆积方式形成三维超分子结构,水分子与羧基以及水分子之间存在强的氢键作用。另外通过粉末 X 射线衍射、热重分析、稳态荧光光谱、热微扰二维红外相关光谱(2D-IR COS)、固体紫外-可见漫反射光谱等手段进一步对其谱学性能进行表征。配合物 **1** 能发出强的 360 nm 左右的荧光,主要是由能量在 Cd²⁺ 和 EDTA⁴⁻ 之间发生明显的 LMCT 跃迁转移引起的,热微扰下的二维红外光谱显示,由于水分子与羧基及水分子之间存在氢键,使得 O—H 的伸缩振动吸收峰对热的微扰响应比较敏感。紫外-可见光谱测试显示化合物 **1** 在位于 216 nm 处出现很强的紫外吸收峰,归属于化合物 **1** 中 EDTA 配体的中 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁及 $\pi \rightarrow \pi^*$, 位于 444, 468 和 484 nm 的弱吸收峰,归属为 Pr³⁺ 的 $f-f$ 跃迁。

References

- [1] Li B, Wen H M, Wang H L, et al. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136: 6207.
- [2] Xing K, Fan R, Wang J, et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9: 19881.
- [3] Yan W C, Zhang S, Chen L et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9: 1629.
- [4] LI Rui, FAN Ting, QU Xiang-long, et al(李睿, 樊婷婷, 屈相龙). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(8): 2522.
- [5] ZHANG De-chun, ZHOU Xin, LI Xia(张德春, 周鑫, 李夏). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(9): 2841.
- [6] Liu L H, Qiu X T, Sun Y Q, et al. Dalton Trans., 2017, 46: 12106.
- [7] Sun Y Q, Wan F, Li X X, et al. Chem. Commun., 2016, 52: 10125.
- [8] Liu Q, Wan F, Qiu L X, et al. RSC Advances, 2014, 4: 27013.
- [9] Yang X P, Wang S Q, Schipper D, et al. Nanoscale, 2016, 8: 11123.
- [10] Yang X P, Wang S Q, Zhang L, et al. Nanoscale, 2017, 9: 517.
- [11] Sun Y Q, Liu Q, Zhou L L, et al. CrystEngComm, 2014, 16: 3986.
- [12] Ding L, Liu L H, Sun Y Q, et al. Inorg. Chem., 2017, 56: 14850.
- [13] Liu Q, Ge S Z, Zhong J C, et al. Dalton. Trans., 2013, 42: 6314.

The Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Spectral Properties of a 2D Pr-Cd Heterometal Complex

LIN Qing-feng, ZHOU Liang-liang, SUN Yan-qiong*, CHEN Yi-ping

College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

Abstract A 2D Pr-Cd heterometal-organic compound, $[\text{Pr}_2\text{Cd}_3(\text{EDTA})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$ (**1**) (H_4EDTA =ethylene diamine tetraacetic acid) has been successfully prepared by the H_4EDTA ligand, Pr_6O_{11} and $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. The structure of **1** was determined by X-ray single-crystal diffraction. Compound **1** crystallizes in the monoclinic space group $C2$, $a=16.154(3)$ Å, $b=14.863(3)$ Å, $c=14.875(3)$ Å, $\beta=115.855(3)^\circ$, $V=3214.2(9)$ Å³, $Z=2$. There are nanosized heart-like $\text{Pr}_6\text{Cd}_6\text{O}_{12}$ wheel-clusters in the structure. The coordination geometries for the two seven-coordinated Cd^{2+} ions are both close to that of a mono-capped trigonal prism. The Pr^{3+} ion is ten-coordinate and described as seriously distorted dicapped square antiprism. The completely deprotonated EDTA^{4-} ligand link one Cd^{2+} and two Pr^{3+} ions. Four carboxylate O and two N atoms of the EDTA^{4-} ligand are all coordinated to the Cd^{2+} cation and the remaining carboxylate groups connect one Pr^{3+} ion, respectively. The Pr^{3+} and Cd^{2+} cations are bridged by ${}_2\text{-O}$ alternatively to form a $\text{Pr}_6\text{Cd}_6\text{O}_{12}$ wheel-clusters. Each $\text{Pr}_6\text{Cd}_6\text{O}_{12}$ is linked to six surrounding wheels by sharing Pr^{3+} , forming a highly ordered layered network. The 2D layers are further packed in $\cdots\text{AAA}\cdots$ stacking mode and the free water molecules are suspended between the layers. There are strong $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen-bond interactions between water molecules and carboxylate groups, and the $\text{O}\cdots\text{O}$ distance ranges from 2.666 to 3.050 Å. The hydrogen-bond interactions play an important role in stabilizing the structure. At the same time, PXRD, TG/DSC, IR and 2D IR correlation spectroscopy, solid Luminescent spectrum and UV-Visible absorption spectrum are studied. Because there are strong $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds, the IR spectrum of compound **1** shows broad bands around $3680\sim 2640$ cm^{-1} . The four carboxylic acid groups of EDTA^{4-} ligand are completely deprotonated, The $\text{C}=\text{O}$ stretching vibrations peak of carboxylate groups of compound **1** shift lower wavenumber compared to H_4EDTA ligand. Compound **1** shows emission peak at 360 nm that can be assigned to LMCT transition of between Cd^{2+} and EDTA^{4-} when it is excited at 325 nm. Compound **1** is a potential luminescent material. 2D IR correlation spectrum of **1** indicates that the stretching vibrations of $\text{O}-\text{H}$ are sensitive with the thermal perturbation because of strong hydrogen-bond interactions between water molecules and carboxylate groups. The UV-Visible absorption spectrum of compound **1** shows the absorption bands of $n\rightarrow\sigma^*$ and $\pi\rightarrow\pi^*$ transitions of EDTA^{4-} ligand and $f\rightarrow f$ transition of Pr^{3+} .

Keywords Pr-Cd heterometal complex; Crystal structure; Luminescent spectrum; 2D IR correlation spectrum; UV-Visible absorption spectrum

(Received Sep. 4, 2018; accepted Jan. 28, 2019)

* Corresponding author