

固体 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 配合物异构体的研究

陈伯涛 李夏 王桂芝 李兴敏

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

合成了化学式为 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 的配合物(A=对甲氧基苯甲酰苯甲酰甲烷; Hp=六氢吡啶), 用 X-射线粉末衍射法, 荧光光谱及热谱等方法研究了它们的性质, 并发现由于合成条件(反应物的摩尔投量比, 反应温度, 所用溶剂)不同, 在固体 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 配合物中配体空间的排布不同, 而有不同的异构体存在。

关键词: 铕配合物 异构体 对称性

Bauer H. 等首次报道了在含有四个配体分子(Tetrakis)的固体配合物中, 由于配体在空间的排布不同, 会有异构体产生⁽¹⁾。而后又有人进行了这方面的工作^(2,3), 认为对铕的 $\text{C}^+[\text{EuA}_4]$ 型配合物来说, 由于反应条件不同可以得到两种 (α , β) 或三种 (α , β , γ) 异构体。Хоменко B.C. 甚至建议可互称光谱异构体。我们合成了对甲氧基苯甲酰苯甲酰甲烷是二苯甲酰甲烷的一种衍生物⁽⁴⁾, 理应有类似的异构现象, 这正是本文的研究目的。

实验部分

一. $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 配合物的不同异构体合成

参考文献[2]的合成方法, 在反应物摩尔投量比, 加热条件以及在溶剂的使用上略加改变的情况下, 合成了 α , β , γ 三种异构体。

1. α 型 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 异构体的合成: 在 50 ml 园底烧瓶中, 加入 0.448mmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 2.006 mmol 配体 HA, 再加入 20mmol 乙醇。加热使固体溶解。再加入 2.11mmol 六氢吡啶, 继续搅拌。以保持室温 30-40℃ 一小时的方式代替原文献中放置反应混合液数小时的方法。很快析出黄色沉淀。抽滤分离, 固体物用少量乙醇洗三次, 室温下真空干燥。

溶解下述 β 型异构体于乙醇中, 重结晶后得到的产物亦为 α 型。可用 X-射线粉末衍射图来佐证。

2. β 型 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 异构体的合成: 按制 α 型异构体的方法同样制取。仅溶剂改为无水乙醇, Hp 投入量改为 3.52 mmol。

3. γ 型 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 异构体的合成: 合成方法及步骤均同于 β 型异构体的合成, 仅溶剂改为甲醇。

二. α , β , γ 三种异构体性质的测定

荧光光谱在日立 MPF-4 型荧光光谱仪上, 在液氮温度 (78K) 下拍摄。固体的 α , β , γ 型 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 的荧光光谱见图 1。

X 射线粉末衍射图在 D/Max-III A 型衍射仪上拍摄。条件为 $\text{DS}/\text{SS1}^\circ$,

R.S 0.3 mm. 石墨单色器. 电压 35kV, 电流 30mA. 结果列于表 2.

在 WCT-1 微机差热仪上拍摄 α, β, γ 型 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 的热谱图, 结果见图 2.

从荧光光谱图 1 来看, α, β, γ 型 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 的发射光谱是有区别的. 它们均有两条强发射带. 这与文献[1]报道的同类型化合物的结论一致, 但这两条强发射带的相对强度和峰位是有区别的. α 型的两个强吸收带位于 612nm, 613.15nm 处, 且相对强度差别较大. β, γ 型的强带均位于 611.75nm, 612.75nm 处, 且相对强度为中度. 另外在 α 型谱图上于 616.5nm 处有明显的吸收, 而 β, γ 型谱图中无此现象. 从荧光光谱来看, 说明 β, γ 型间差别极小, 远小于与 α 型 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 之间的差别.

在乙醇中测了 α, β, γ 型 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 的荧光光谱, 图谱极为相似. 说明只有在固态时才存在这种异构现象.

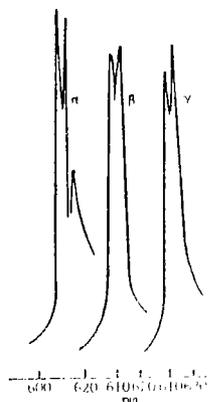


图 1 固态 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁发射光谱

Fig. 1 Emission Fluorescence for transition

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ at 78 K of three isomers
of $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$

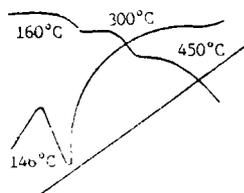


图 2 α 型 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 的热分析图

Fig. 2 Thermoanalysis of α - $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$

当加热 α 型配合物至 136°C, 维持恒温二小时后, 拍摄该物的荧光光谱, 得到一个在 610nm, 619.5nm 处有不同于 α, β, γ 型的吸收带, 说明有一个新的晶型存在, 究竟为何型尚待深入研究, 暂名为 α' 型. 这一现象促使我们研究 α, β, γ 型间的相转变情况. 使用的方法是在一确定温度下加热某一晶型配合物, 恒温二小时后, 拍摄荧光光谱. 对照有关谱图, 寻找相应关系, 三种异构体转变结果列于表 1 中.

表 1 α, β, γ 晶型转变

Table 1 Transition of α, β, γ Crystalline Forms

coordination compounds	melting point °C	transition of crystalline forms
$\text{Hp}[\text{EuA}_4] \alpha$	146	$\alpha \xrightarrow{136} \alpha'$
β	142	$\beta \xrightarrow{140} \alpha$
γ	138	$\gamma \xrightarrow{133.5} \alpha$ $\alpha \xrightarrow{136} \alpha'$

在 α, β, γ 型配合物的热谱图上, 图形较为相似, 说明它们的热学性质极为相似, $\alpha,$

β 、 γ 型配合物的起始分解温度比较相近。DTA 曲线的第一个吸热峰为明显的锐峰 (见图 2), 这正是各配合物的熔点, 与在 RY-1 型熔点仪上测定的结果一致 (表 1)。紧接着伴随配合物的系列热分解。三种型式配合物在 160°C 左右开始失重。从失重率 6.64–7.24% 来看, 相当失去一个六氢吡啶。Hp 易失去, 也说明 Hp 未参与配位。仅处于外界。与文献 (1) 的结论一致。在 $300\text{--}400^\circ\text{C}$ 时三者均相当失去一个配体 A 分子 (失重率 19.26–19.86%)。大约高于 450°C 后, 三者分解形式不同。 α 的失重率为 61.25%, 相当于失去三个余下的配体分子 (理论失重率为 60.78%), 而 β 、 γ 型的失重率为 30.82–31.93%, 说明并未全部失去配体 A 分子。

从表 2 列出的 X 射线粉末衍射结果来看, α 、 β 、 γ 三种类型配合物的衍射条纹数和衍射强度上是有区别的。总体来说, α 型的衍射线较多, 且强度也弱。 β 、 γ 型衍射线数差不多, 且强度也接近。又如 β 型在 $d=6.367$, γ 型在 $d=6.388$ 处, 均有中等强度的衍射线, 但在 α 型谱线中在 $d=6.3$ 附近没有出现衍射线。 α 型谱图中在 $d=3.521$ 处出现中等强度衍射线, 但 β 、 γ 型谱图中在 $d=3.50$ 处附近没有出现衍射线。 β 型在 $d=4.647$ 处出现中等强度衍射线, 但在 α 、 γ 型谱图中, 在 $d=4.600$ 附近没有出现衍射线。不同构型的 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 的 X-射线衍射图谱不同, 正是晶体内部质点排列不同的反映。

表 2 配合物 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 的 X-射线粉末衍射分析结果Table 2 Data of X-ray Powder Diffraction Analysis of $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ Coordination Compounds

$\alpha\text{-Hp}[\text{EuA}_4]$		$\beta\text{-Hp}[\text{EuA}_4]$		$\gamma\text{-Hp}[\text{EuA}_4]$	
d	I	d	I	d	I
13.967	214	13.665	457	13.547	432
11.353	179	11.104	283	11.045	238
10.189	289	10.007	694	9.936	550
8.544	130	8.424	189	8.396	187
7.884	178	7.792	337	7.744	354
5.665	162	6.637	193	6.338	190
5.243	189	5.627	231	5.592	208
5.070	223	3.197	271	5.189	228
4.873	267	5.021	398	5.004	344
4.438	262	4.821	459	4.801	414
3.793	180	4.647	241	4.391	381
3.636	179	4.404	459	4.139	213
3.521	153	4.297	326	3.974	113
3.194	123	4.139	204	3.753	216
		3.993	118	3.605	205
		3.764	232	3.487	148
		3.617	241	3.301	131
		3.484	146	3.076	142
		3.315	147	2.229	130
		3.176	131		
		3.087	139		

综合上述各种谱图的结果可以明确得知本文合成的 $\text{Hp}[\text{EuA}_4]$ 配合物由于合成条件不同, 确有 α 、 β 、 γ 三种异构体, 且 β 、 γ 型性质较为接近。根据文献 [1] 中有关不同对称性与铕(III) 离子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁选律的相关报道, 可推知 α 型的对称性为 S_4 , β 、 γ 型的对称性为 C_{4v} 或 D_{2d} , 其予期的结构图 3 所示。荧光光谱中 α 型的分裂组分多于 β 、 γ 型, 也正说明 α 型中铕

(III)离子周围对称性低。予期构型的最好确证尚待正在进行的X射线单晶衍射结果来佐证。

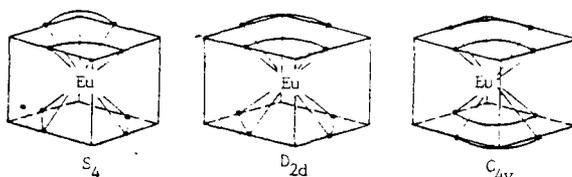


图3 Hp[EuA₄]配合物 α 、 β 、 γ 的予期结构

Fig.3 Three hypothetical structure of Hp[EuA₄] with different symmetries

参 考 文 献

- [1] Bauer, H. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5125(1964).
 [2] Хоменко, В.С., итд. *Ж. Прикл. Спект.*, **7**(6), 850(1967).
 [3] Хоменко, В.С., *Таже*, **12**(4), 967(1970).
 [4] 陈伯涛、国振锋, *中国稀土学报*, **9**(2), 101-105(1991).

STUDY ON ISOMERS OF SOLID

COORDINATION COMPOUND Hp[EuA₄]

Chen Botao Li Xia Wang Guizhi Li Xingmin

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

The coordination compound Hp[EuA₄] (where A = *p*-methoxy-benzoyl-benzoylmethane, Hp = piperidine) were synthesized and characterized by elemental analysis, thermoanalysis, X-ray powder diffraction analysis and fluorescence spectra. The data of varied spectra indicated that, the compound Hp[EuA₄] possesses three (α , β , γ) structural forms with different symmetries.

Keywords: europium coordination compound isomer symmetry