

## 铈-邻菲罗啉-甲基苯甲酸

### 二、三元配合物的 NMR 研究

杨秋青

(河北师范大学实验中心, 石家庄 050016)

李林书

(河北师范学院化学系, 石家庄 050091)

本文报道了希土铈( $\text{Eu}^{3+}$ )与甲基苯甲酸(包括邻位 *o*-MBA, 间位 *m*-MBA, 对位 *p*-MBA)及邻菲罗啉(phen)形成的二元和三元固体配合物的制备, 对它们进行了元素分析, 确定该配合物的组成为: 二元:  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3$ , 三元:  $\text{Eu}(\text{phen})(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3$ , 对上述配合物的结构作了核磁共振氢谱( $^1\text{H}$ NMR)和碳谱( $^{13}\text{C}$ NMR)的研究, 并用红外光谱(IR)作了进一步确定。

关键词: 铈 邻菲罗啉 甲基苯甲酸  $^1\text{H}$ NMR  $^{13}\text{C}$ NMR IR

我国希土资源丰富, 在开发希土功能材料方面是个重要课题。许多有机化合物作为配体与希土离子配位后, 将其在近紫外区吸收的能量有效地传递给希土离子, 使之发出希土离子特征荧光, 其发光强度和寿命通常比自由的离子有明显的增强, 因而引起人们的研究兴趣<sup>[1]</sup>。为了寻找更好的低能激发发光材料, 我们制备了甲基苯甲酸、邻菲罗啉与  $\text{Eu}^{3+}$  离子生成的二元和三元配合物。发现其三元配合物比二元配合物的发光性能更好, 为此我们用核磁共振氢谱和碳谱及红外光谱对上述二、三元配合物的结构作了进一步研究。

## 实 验 部 分

### 一. 试剂与仪器

试剂: 氯化铈( $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 为自己制备, 甲基苯甲酸(*o*-MBA, *m*-MBA, *p*-MBA)及其他试剂均为分析纯。仪器: 核磁共振波谱仪为日本 JEOL FX-90Q 型, 红外光谱仪为日本 260-50 型, 波数范围在  $4000 \sim 250\text{cm}^{-1}$ , KBr 压片。

### 二. 配合物的制备

在二元和三元配合物的制备中, 配体与中心离子的摩尔比分别以 3:1, 3:1:1(甲基苯甲酸为 3, phen 为 1,  $\text{Eu}^{3+}$  为 1)的比例, 分别溶于 95% 的乙醇中, 用  $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  NaOH 调至  $\text{pH} = 7 \sim 8$ , 在  $70 \sim 80^\circ\text{C}$  温度下搅拌, 结晶, 干燥。

### 三. NMR 谱的测试条件

氘代二甲基亚砷作溶剂, 室温下记录, 单脉冲激发, 氢谱和碳谱分别用  $\Phi 5\text{mm}$  和  $\Phi 10\text{mm}$  样品管测试, 四甲基硅(TMS)作内标。

## 结果与讨论

从表 1 配合物的元素分析数据可见, 二元及三元配合物的组成为  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3$  及  $\text{Eu}(\text{phen})(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3$ 。

表 1 配合物的元素分析

Table 1 Elemental Analysis of Complexes

complex	Eu%	C%	H%	N%
$\text{Eu}(o\text{-MBA})_3$	26.82(27.27)	51.26(51.74)	3.66(3.77)	
$\text{Eu}(m\text{-MBA})_3$	27.21(27.27)	51.88(51.74)	3.79(3.77)	
$\text{Eu}(p\text{-MBA})_3$	27.08(27.27)	51.68(51.74)	3.66(3.77)	
$\text{Eu}(\text{phen})(o\text{-MBA})_3$	20.85(20.52)	59.17(58.57)	4.19(3.93)	4.26(3.80)
$\text{Eu}(\text{phen})(m\text{-MBA})_3$	20.47(20.52)	58.07(58.57)	4.15(3.93)	4.12(3.80)
$\text{Eu}(\text{phen})(p\text{-MBA})_3$	20.50(20.52)	59.09(58.57)	4.17(3.93)	4.31(3.80)

表 2  $^1\text{H}$ NMR 谱线的实验结果

Table 2 Experimental Results of  $^1\text{H}$ NMR Spectrum

compounds	$\delta_{-\text{CH}_3}$	$\delta_{-\text{COOH}}$	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$
<i>o</i> -MBA	2.5320	12.8025	7.3360-7.7825
<i>m</i> -MBA	2.3701	12.8761	7.4341-7.7825
<i>p</i> -MBA	2.3750	12.8543	7.3360-7.7973
$\text{Eu}(o\text{-MBA})_3$	1.9039		6.0945-6.7030
$\text{Eu}(m\text{-MBA})_3$	1.9088		6.1043-6.6981
$\text{Eu}(p\text{-MBA})_3$	2.1149		6.2101-6.4135
$\text{Eu}(\text{phen})(o\text{-MBA})_3$	1.0402		5.7019-6.7422
$\text{Eu}(\text{phen})(m\text{-MBA})_3$	1.8794		6.0062-6.6735
$\text{Eu}(\text{phen})(p\text{-MBA})_3$	2.1100		6.0945-6.3840

在  $^1\text{H}$ NMR 谱中(见表 2), 二元和三元配合物中的羧基质子均消失, 而在  $^{13}\text{C}$ NMR 谱中(见表 3), 所有配合物的羧基碳均存在, 表明了二元和三元配合物中的甲基苯甲酸均以羧基与  $\text{Eu}(\text{III})$  配位, 且  $^1\text{H}$  谱和  $^{13}\text{C}$  谱中的苯环和甲基的化学位移( $\delta$ ) 均向高场移动, 这主要是因为配位前羧基氧与电负性较大的 H 原子相连, 而配位后与 Eu 相连, 使电子云向苯环方向偏移, 且电子云平均化, 这样导致两种结果。一方面使配合物中的苯环质子均向高场移动, 另一方面也使甲基电子云密度较未配位时有所增加, 故甲基质子也向高场移动, 并且由于邻位甲基离羧基最近, 受配位影响最大, 电子云密度增加最多, 向高场移动也最大, 依次是间位, 对位最小。表现在化学位移上依次是邻位由  $2.532 \rightarrow 1.0402\delta\text{ppm}$ , 间位由  $2.3701 \rightarrow 1.8794\delta\text{ppm}$ , 对位由  $2.3750 \rightarrow 2.1100\delta\text{ppm}$ 。

表 3 <sup>13</sup>CNMR 谱线的实验结果

Table 3 Experimental Results of <sup>13</sup>CNMR Spectrum

compounds	$\delta_{-CH_3}$	$\delta_{-COOH}$	$\delta_{-C_6H_5}$
<i>o</i> -MBA	35.4342	182.8921	139.9345-153.2598
<i>m</i> -MBA	35.8635	182.8931	142.2080-153.6388
<i>p</i> -MBA	36.4052	182.8931	144.8286-158.4062
Eu( <i>o</i> -MBA) <sub>3</sub>	25.1364	75.2469	130.3424-140.4730
Eu( <i>m</i> -MBA) <sub>3</sub>	25.0822	74.4884	130.8299-140.4188
Eu( <i>p</i> -MBA) <sub>3</sub>	25.9490	79.4059	132.5093-145.4570
Eu(phen)( <i>o</i> -MBA) <sub>3</sub>	25.2989	73.5861	129.0422-141.8273
Eu(phen)( <i>m</i> -MBA) <sub>3</sub>	24.8655	72.4298	129.9631-140.0938
Eu(phen)( <i>p</i> -MBA) <sub>3</sub>	25.4073	70.2628	131.1550-144.6986

在<sup>13</sup>C谱中，间位甲基碳的化学位移值( $\delta$ )较邻、对位甲基碳的小。这是由于间甲基苯甲酸的甲基给电子能力差，与Eu(III)配位后，使得间甲基碳的电子云密度比邻、对位甲基碳的稍高。从<sup>13</sup>CNMR谱中可见，配体失去H<sup>+</sup>与Eu<sup>3+</sup>离子配位后，由于羧基碳的电子云密度相应增高，增大了该局部的屏蔽效应，使得羧基碳有较大的 $\delta$ 值变化(182→70)。且与Eu<sup>3+</sup>配位后的所有羧基碳的峰形明显变宽(见图1, 2)，进一步说明了甲基苯甲酸脱掉质子以羧基的形式与Eu<sup>3+</sup>结合，同时因Eu具有顺磁性，导致了羧基碳谱线的加宽。

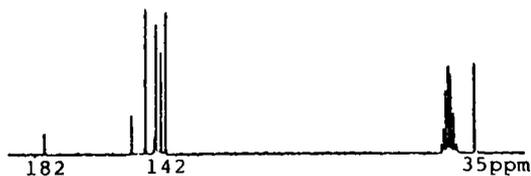


图1 甲基苯甲酸(*m*-MBA)的<sup>13</sup>CNMR谱  
Fig.1 <sup>13</sup>CNMR spectrum of methylbenzoic acid

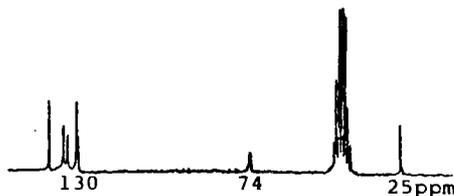


图2 铕-甲基苯甲酸(*m*-MBA)的<sup>13</sup>CNMR谱  
Fig.2 <sup>13</sup>CNMR spectrum of Eu with methylbenzoic acid

在<sup>1</sup>H NMR谱中，邻菲罗啉自由配体与配合物的化学位移均在 $\delta_7$ — $\delta_9$ 范围内，且配位前后的峰形基本未变，表明了phen中两个氮原子都参与了配位。不论是<sup>1</sup>H谱还是<sup>13</sup>C谱，二元和三元配合物中的三个甲基苯甲酸重叠为一组峰，表明了两类配合物的结构具有相似的对称性，Eu<sup>3+</sup>离子在晶体格位中占据一个对称中心位置<sup>[2]</sup>。看来三元配合物比二元配合物发光性能好的主要原因是phen分子内存在较大的共轭 $\pi$ 键，配位后增加了Eu(III)的配位数及空间饱和性，提高了稀土配合物的稳定性。

六种配合物的IR谱图均很相似，再次说明二、三元配合物结构的相似性。通过对甲基苯甲酸配合物与甲基苯甲酸钠盐的 $\Delta\nu$ 值比较，可以判断羧基与金属离子的配位形式<sup>[3]</sup>。CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>的 $\nu_{asCOO^-}$ 在该系列配合物中为1520~1530cm<sup>-1</sup>，均小于钠盐的 $\nu_{asCOO^-}$  (1563~1595)； $\Delta\nu$ 为130~142cm<sup>-1</sup>，也小于钠盐(161~174)。可以推定配合物中的CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>以双齿螯合形式与Eu<sup>3+</sup>离子配位，二元配合物的配位数为6；三元为8。Eu—O键均属离子型<sup>[4]</sup>。

表 4 红外光谱的实验结果

Table 4 Experimental Results of IR Spectrum

compounds	$\nu_{\text{asCOO}^-}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{sCOO}^-}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Na( <i>o</i> -MBA)	1577	1407	170
Na( <i>m</i> -MBA)	1563	1402	161
Na( <i>p</i> -MBA)	1595	1421	174
Eu( <i>o</i> -MBA) <sub>3</sub>	1520	1385	135
Eu( <i>m</i> -MBA) <sub>3</sub>	1530	1390	140
Eu( <i>p</i> -MBA) <sub>3</sub>	1520	1390	130
Eu(phen)( <i>o</i> -MBA) <sub>3</sub>	1520	1390	130
Eu(phen)( <i>m</i> -MBA) <sub>3</sub>	1530	1388	142
Eu(phen)( <i>p</i> -MBA) <sub>3</sub>	1530	1395	135

## 参 考 文 献

- [1] 山添胜彦等, 公开特许公报, 日本, 391 页(1982).  
 [2] 李彬、石春山, 化学通报, 2, 21(1983).  
 [3] 李来明、曾广赋等, 化学学报, 46, 9(1988).  
 [4] 彭安, 希土化学论文集, 北京科学出版社, 39 页(1982).

## NMR STUDIES OF BINARY AND TERNARY COMPLEXES FOR Eu WITH 1,10-PHENANTHROLINE AND METHYLBENZOIC ACID

Yang Qiuqing

(Experiment Center, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

Li Linshu

(Department of Chemistry, Hebei Teacher's College, Shijiazhuang 050091)

Binary and ternary solidified complexes of rare earth  $\text{Eu}^{3+}$  with methylbenzoic acid (including *o*-methylbenzoic acid, *m*-methylbenzoic acid, *p*-methylbenzoic acid) and 1,10-phenanthroline were prepared in this article. Their compositions were confirmed by elemental analysis as: binary  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3$ , ternary  $\text{Eu}(\text{phen})(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3$ . Their structures were studied with  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ NMR spectra. And, their structures were supported further by IR spectrum.

**Keywords:** rare earth Eu      1,10-phenanthroline      methylbenzoic acid  
 $^1\text{H}$ NMR       $^{13}\text{C}$ NMR      IR