

[Eu₂(BA)₄(bipy)₂]的晶体结构和荧光光谱

张颖 金林培

0614.338

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

吕少哲

(中国科学院激发态物理开放实验室, 长春 130021)

标题配合物晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数 $a=1.4162(3)$ nm, $b=1.5377(5)$ (nm), $c=2.6017(5)$ nm, $\beta=103.56(3)^\circ$, $Z=4$ 。标题配合物是双核分子, 4个苯甲酸的羧基桥联两个中心 Eu(III) 离子。它们又分别与1个苯甲酸的羧基的两个氧原子和一个联吡啶分子的两个氮原子螯合配位, 形成 4,4'-双帽三角棱柱体。两个 Eu(III) 离子的 Eu—O 和 Eu—N 平均键长不等。两个 Eu(III) 离子的化学环境略有不同。在配合物的 $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ 激发光谱里, 580.17 和 580.31 nm 处呈现两个锐峰, 可以认为配合物具有两种 Eu(III) 格位, 选择激发配合物的 5D_0 能级, 得到的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ 发光光谱表明配合物中 Eu(III) 离子有不同的化学环境, 这与晶体结构分析结果一致。

关键词:

Eu(III) 配合物

晶体结构

发光光谱

由于希土羧酸配合物具有许多特殊结构和有趣的发光性质, 可用于萃取分离, 杀菌剂, 催化剂, 发光及功能材料等方面。人们就越来越重视研究这类配合物的结构与性质的关系。早在四十年代就开始了希土羧酸这一类配合物的合成研究。六十年代采用配位场和分子轨道理论说明希土离子和配体之间的化学键特点。希土可以与脂肪酸、芳香羧酸、杂环羧酸形成希土配合物, 如各种碳链的烷、烯酸希土配合物^[1]; 卤代羧酸、羟基取代羧酸希土配合物, 取代苯甲酸希土配合物和杂环羧酸的希土配合物^[2]。大量研究结果表明, 羧基氧原子与金属离子具有多种配位方式, 羧基可以螯合双齿, 桥式双齿, μ_3 -桥式和单齿等形式配位, 使得希土-羧酸配合物具有层状、无限链状和网层状聚合多种特殊结构。

我们课题组已合成了铕与邻位、间位和对位取代的甲基苯甲酸及邻菲咯啉(或 2,2'-联吡啶)的配合物, 还合成了邻位和对位取代的氨基苯甲酸及邻菲咯啉(或 2,2'-联吡啶)与部分希土离子的三元混配配合物。晶体结构测定结果表明, 在希土和甲基苯甲酸及邻菲咯啉的配合物里, 由于甲基的空间效应, 形成了不同的双核配合物^[3-5]。当第二配体是 2,2'-联吡啶时, 因 2,2'-联吡啶的柔性较强, 生成一种双核分子^[6]。在希土和氨基苯甲酸及邻菲咯啉(或 2,2'-联吡啶)形成的配合物里, 由于氨基的空间效应和分子内或分子间氢键, 形成了不同的双核分子^[7-9]。当氨基处于对位时, 形成了一种双核分子, 而当氨基处于邻位时, 形成了两种不同结构的双核分子。当第二配体是邻菲咯啉时, 易形成单核分子, 这可能是由于邻菲咯啉刚性较强的

收稿日期: 1996-09-27。 收修改稿日期: 1997-02-20。

国家攀登计划和国家自然科学基金项目资助。

* 通讯联系人。

第一作者: 张颖(女), 28岁, 硕士, 研究方向: 希土配位化学。

缘故。本文研究标题配合物的晶体结构以及高分辨荧光光谱,进一步深入了解该类配合物的结构和发光性质之间的关系。

1 晶体制备、结构分析与光谱测定

标题化合物在 95%乙醇中一步合成,母液在空气中缓慢蒸发 3~4 周,析出无色棱柱单晶体。选一颗大小为 0.2 × 0.3 × 0.3 mm 的配合物单晶体在室温(25 ± 1℃)下进行 X 射线衍射分析。在 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪上用 MoK α 射线石墨单色器以 ω -2 θ 扫描方式,在 2° ≤ θ ≤ 23° 范围内共收集衍射数据 6984 个,其中 4297 个($I \geq 3\sigma(I)$)可观测的衍射点,并用于结构修正。强度数据进行了 Lp 因子和经验吸收校正。全矩阵最小二乘法进行修正。用直接法解出结构,最终偏离因子 $R=0.061$, $R_w=0.072$ 。全部计算工作在 PDP 11/44 和 IBM 486 计算机上利用 SDP-PLUS 程序系统完成。元素分析,IR 光谱,拉曼光谱和荧光光谱测定同参考文献^[3,9]。

2 结果、结构描述和讨论

配合物的元素分析数据为 C%: 55.59(55.45), H%: 3.37(3.45), N%: 4.11(4.17), 括号内为计算值。配合物分子量 Mr 为 1343.0, 属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群。晶胞参数 $a=1.4162(3)$ nm, $b=1.5377(5)$ nm, $c=2.6017(5)$ nm, $\beta=103.56(3)^\circ$, $V=5.508(3)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.620$ g · cm⁻³, $\mu=2.325$ mm⁻¹, $F(000)=2672$ 。

2.1 晶体结构

图 1 是配合物 Eu₂(BA)₆(bipy)₂ 的分子结构图。表 1 列出了所有非氢原子的坐标和各向异性温度因子。表 2 和表 3 分别列出主要键长和键角值。

从图 1 可见,该配合物为双核分子,双核中心离子 Eu(1) — Eu(2) 之间有 4 个苯甲酸羧基桥联,每个 Eu(II) 离子与周围 4 个羧基桥氧原子、一个螯合配位羧基的 2 个氧原子和一个 bipy 分子中的两个氮原子配位,配位数为 8。羧基既有桥式双齿配位,又有螯合双齿配位,桥式和螯合羧基氧原子到金属离子间的平均距离分别为:Eu(1) 0.2325 nm 和 0.2441 nm; Eu(2) 0.2338 nm 和 0.2462 nm。螯合羧基氧原子到金属离子的平均距离大于桥式双齿配位的羧基氧原子到金属离子的平均距离。这可能由于四元环张力较大引起的,与金属离子形成的键较弱。由实验数据得出:吡啶环 1[C(76)C(77)C(78)C(79)C(80)N(2)],吡啶环 2[C(71)C(72)C(73)C(74)C(75)N(1)]和五元螯合环[C(75)C(76)N(2)Eu(1)N(1)]互不共平面,而它们与以螯合双齿配位的羧基相连的苯环平面基本上是垂直关系,这样的堆积有利于形成稳定的配合物。该双核配合物中 Eu(II) 离子的配位多面体为 4,4'-双帽三角棱柱体(图 2),Eu(1) 多面配位体中 O(3),O(9) 是两个帽,N(1),N(2),O(11) 和 O(6),O(7),O(8) 分别为二个三角形的三个顶点;Eu(2) 中的 O(5),O(12) 为双帽,N(3),N(4),O(10) 和 O(1),O(2),O(4) 分别为二个三角形的顶点。Eu(1) 和 Eu(2) 配位多面体中的二个三角形之间的夹角有所不同。由上述讨论可见, Eu(1) 和 Eu(2) 离子的化学环境有些不同,这一结论为荧光光谱的测定结果所证实。

表 1 非氢原子坐标($\times 10^4$)和等效温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)Table 1 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Thermal Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

atom	x	y	z	<i>U</i> (eq)
Eu(1)	7597(1)	2334(1)	1641(1)	40(1)
Eu(2)	7560(1)	2096(1)	-31(1)	37(1)
C(10)	7655(19)	3212(13)	-884(6)	63(8)
C(11)	7619(16)	3896(12)	-1286(6)	54(7)
C(12)	6871(19)	3900(16)	-1745(8)	77(9)
C(13)	6857(21)	4544(18)	-2126(10)	87(11)
C(14)	7572(27)	5185(17)	-2041(10)	98(13)
C(15)	8327(22)	5170(14)	-1586(10)	82(11)
C(16)	8329(16)	4519(13)	-1202(8)	62(8)
O(1)	6859(10)	2775(9)	-885(5)	62(5)
O(2)	8400(9)	3072(8)	-537(4)	54(4)
C(20)	7813(13)	3910(10)	807(7)	46(7)
C(21)	8281(13)	4747(10)	742(6)	42(6)
C(22)	8670(16)	4847(12)	295(7)	57(7)
C(23)	9081(16)	5653(13)	229(8)	64(8)
C(24)	9199(16)	6303(14)	598(9)	68(9)
C(25)	8837(16)	6176(13)	1045(8)	64(8)
C(26)	8372(16)	5398(11)	1124(7)	56(7)
O(4)	7610(9)	3405(7)	419(5)	49(4)
C(30)	5822(12)	2591(11)	483(8)	51(7)
C(31)	5067(14)	3252(11)	477(6)	50(6)
C(32)	4780(14)	3488(14)	944(8)	63(8)
C(33)	4112(19)	4108(18)	930(10)	85(11)
C(34)	3676(21)	4572(20)	466(13)	104(13)
C(35)	3982(22)	4335(21)	3(11)	106(13)
C(36)	4612(15)	3684(15)	11(8)	68(8)
O(5)	5969(8)	2309(8)	47(5)	51(4)
O(6)	6272(9)	2292(9)	936(5)	62(5)
C(40)	6174(14)	2522(13)	2216(7)	55(7)
C(41)	5402(15)	2646(13)	2513(6)	57(7)
C(42)	5208(17)	3480(15)	2675(9)	70(8)
C(43)	4494(20)	3568(23)	2993(9)	100(12)
C(44)	3974(17)	2819(21)	3092(10)	85(11)
C(45)	4180(19)	2011(21)	2903(10)	89(11)
C(46)	4848(15)	1945(14)	2621(8)	64(7)
O(7)	6253(10)	1792(8)	2019(5)	63(5)
O(8)	6723(10)	3131(7)	2173(5)	57(5)
C(50)	7552(12)	513(10)	953(8)	45(6)
C(51)	7367(14)	-450(11)	921(7)	48(7)
C(52)	7510(15)	-915(13)	1384(8)	63(8)
C(53)	7365(18)	-1817(12)	1341(10)	72(9)
C(54)	7039(21)	-2217(14)	872(11)	85(11)
C(55)	6942(21)	-1734(13)	413(9)	79(10)
C(56)	7110(12)	-856(12)	440(8)	54(7)
O(9)	7618(10)	882(8)	1391(5)	54(5)
O(10)	7632(9)	904(7)	530(5)	49(4)
C(60)	9498(12)	2267(11)	982(7)	47(6)
C(61)	10582(11)	2386(10)	1176(6)	41(5)
C(62)	10993(14)	2300(13)	1718(7)	56(7)
C(63)	11982(16)	2391(16)	1901(9)	74(9)
C(64)	12549(18)	2612(17)	1553(10)	86(10)
C(65)	12120(17)	2712(14)	1028(9)	72(9)
C(66)	11146(13)	2600(11)	833(7)	51(6)

atom	x	y	z	B (eq)
O(11)	8987(8)	2207(8)	1327(5)	51(4)
O(12)	9168(9)	2191(8)	495(4)	54(4)
N(1)	9008(11)	3117(9)	2337(5)	47(5)
N(2)	8368(14)	1526(9)	2513(6)	59(6)
C(71)	9338(16)	3887(12)	2213(8)	63(7)
C(72)	10148(18)	4295(13)	2521(9)	73(8)
C(73)	10610(20)	3892(16)	2982(9)	85(10)
C(74)	10254(21)	3108(15)	3124(8)	87(10)
C(75)	9455(14)	2762(10)	2781(6)	48(6)
C(76)	9107(15)	1856(12)	2898(7)	55(7)
C(77)	9465(16)	1452(16)	3379(8)	73(9)
C(78)	9071(19)	631(15)	3453(10)	76(10)
C(79)	8411(20)	265(14)	3056(10)	72(10)
C(80)	8048(19)	721(12)	2588(8)	69(9)
N(3)	8530(10)	1064(9)	-496(5)	48(5)
N(4)	6616(11)	812(8)	-604(5)	48(5)
C(81)	9476(15)	1215(14)	-443(8)	64(8)
C(82)	10112(15)	679(17)	-624(8)	72(9)
C(83)	9766(17)	-61(15)	-882(10)	76(10)
C(84)	8749(17)	-251(12)	-950(9)	69(9)
C(85)	8148(14)	328(11)	-750(7)	49(6)
C(86)	7114(13)	211(11)	-810(6)	45(6)
C(87)	6637(15)	-533(14)	-1056(8)	64(8)
C(88)	5687(19)	-650(14)	-1085(9)	76(9)
C(89)	5151(20)	-36(19)	-874(11)	93(11)
C(90)	5666(13)	694(14)	-640(8)	63(8)

表2 主要键长(Å)

Table 2 Selected Bond Lengths(Å)

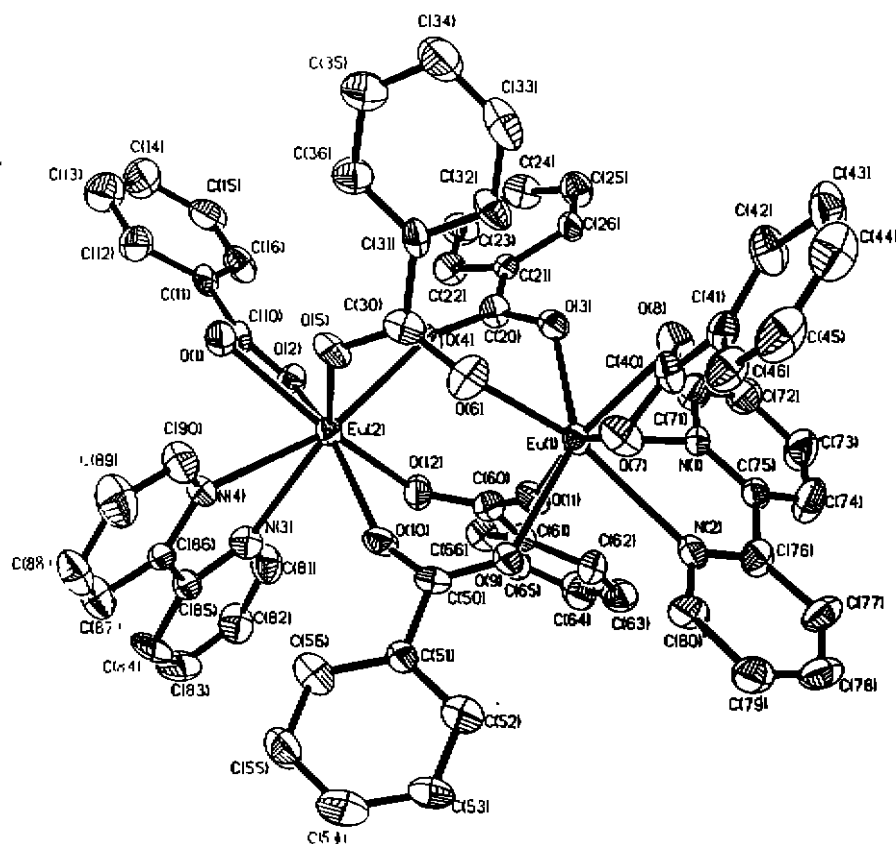
Eu(1)—O(3)	2.366(12)	Eu(2)—O(1)	2.446(12)
Eu(1)—O(6)	2.297(11)	Eu(2)—O(2)	2.477(13)
Eu(1)—O(7)	2.483(16)	Eu(2)—O(4)	2.321(11)
Eu(1)—O(8)	2.398(14)	Eu(2)—O(5)	2.333(11)
Eu(1)—O(9)	2.328(12)	Eu(2)—O(10)	2.328(11)
Eu(1)—O(11)	2.310(13)	Eu(2)—O(12)	2.369(11)
Eu(1)—N(1)	2.651(13)	Eu(2)—N(3)	2.578(15)
Eu(1)—N(2)	2.593(14)	Eu(2)—N(4)	2.641(13)

表3 主要键角(°)

Table 3 Selected Bond Angles(°)

O(3)—Eu(1)—O(6)	78.4(4)	O(1)—Eu(2)—O(2)	53.2(4)
O(3)—Eu(1)—O(7)	125.2(4)	O(1)—Eu(2)—O(4)	92.6(4)
O(6)—Eu(1)—O(7)	75.5(5)	O(2)—Eu(2)—O(4)	77.3(4)
O(3)—Eu(1)—O(8)	81.5(4)	O(1)—Eu(2)—O(5)	79.8(5)
O(6)—Eu(1)—O(8)	92.3(4)	O(2)—Eu(2)—O(5)	123.7(4)
O(7)—Eu(1)—O(8)	52.8(4)	O(4)—Eu(2)—O(5)	75.5(4)
O(3)—Eu(1)—O(9)	138.5(4)	O(1)—Eu(2)—O(10)	148.6(4)
O(6)—Eu(1)—O(9)	79.1(5)	O(2)—Eu(2)—O(10)	148.6(4)
O(7)—Eu(1)—O(9)	81.4(5)	O(4)—Eu(2)—N(4)	152.2(5)
O(8)—Eu(1)—O(9)	133.9(5)	O(5)—Eu(2)—N(4)	77.5(5)
O(3)—Eu(1)—O(11)	79.1(4)	O(10)—Eu(2)—N(4)	73.0(4)
O(6)—Eu(1)—O(11)	108.6(4)	O(12)—Eu(2)—N(4)	131.5(4)
O(7)—Eu(1)—O(11)	155.2(4)	N(3)—Eu(2)—N(4)	61.9(5)
O(8)—Eu(1)—O(11)	147.7(4)	O(4)—Eu(2)—O(10)	112.0(4)

O(9)—Eu(1)—O(11)	75.7(5)	O(5)—Eu(2)—O(10)	87.6(4)
O(3)—Eu(1)—N(1)	77.0(4)	O(1)—Eu(2)—O(12)	128.9(5)
O(6)—Eu(1)—N(1)	154.5(4)	O(2)—Eu(2)—O(12)	75.7(4)
O(7)—Eu(1)—N(1)	114.0(4)	O(4)—Eu(2)—O(12)	75.2(4)
O(8)—Eu(1)—N(1)	77.4(4)	O(5)—Eu(2)—O(12)	139.3(4)
O(9)—Eu(1)—N(1)	124.7(4)	O(10)—Eu(2)—O(12)	78.0(4)
O(11)—Eu(1)—N(1)	73.2(4)	O(1)—Eu(2)—N(3)	89.1(5)
O(3)—Eu(1)—N(2)	138.3(4)	O(2)—Eu(2)—N(3)	75.4(5)
O(6)—Eu(1)—N(2)	111.5(5)	O(4)—Eu(2)—N(3)	144.5(5)
O(7)—Eu(1)—N(2)	72.4(5)	O(5)—Eu(2)—N(3)	139.4(4)
O(8)—Eu(1)—N(2)	84.8(5)	O(10)—Eu(2)—N(3)	82.0(5)
O(9)—Eu(1)—N(2)	75.7(4)	O(12)—Eu(2)—N(3)	76.3(4)
O(11)—Eu(1)—N(2)	92.8(5)	O(1)—Eu(2)—N(4)	76.2(4)
N(1)—Eu(1)—N(2)	61.6(4)	O(2)—Eu(2)—N(4)	113.3(4)

图 1 配合物 $\text{Eu}_2(\text{BA})_6(\text{bipy})_2$ 的分子结构Fig. 1 Molecular configuration of the complex $\text{Eu}_2(\text{BA})_6(\text{bipy})_2$

2.2 配合物 $\text{Eu}_2(\text{BA})_6(\text{bipy})_2$ 的荧光光谱

2.2.1 配合物的非选择性激发发光光谱

在 77K 下,用 337.1 nm 的激光将配合物 $\text{Eu}_2(\text{BA})_6(\text{bipy})_2$ 激发,得到发射光谱,如图 3 所示。

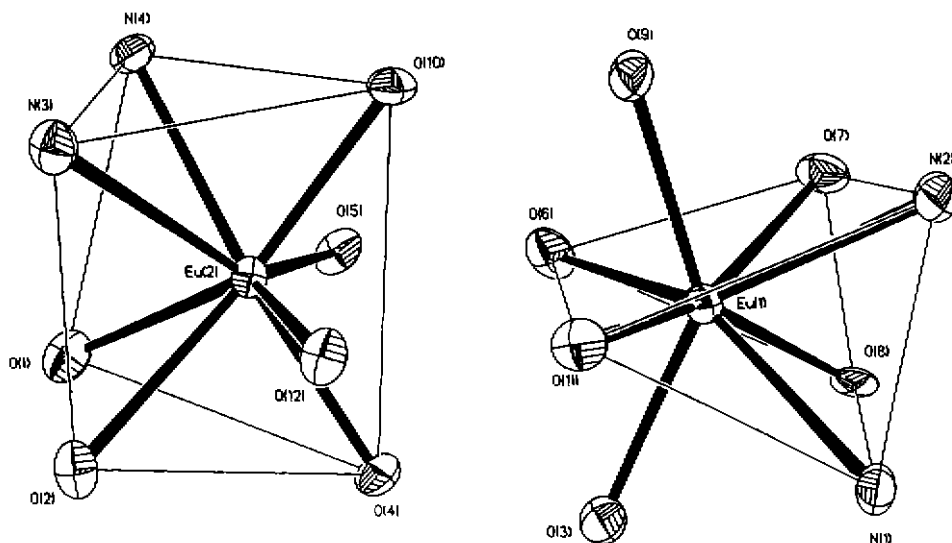


图 2 配合物 Eu₂(BA)₆(bipy)₂ 的配位多面体
Fig. 2 Polyhedron of the complex Eu₂(BA)₆(bipy)₂

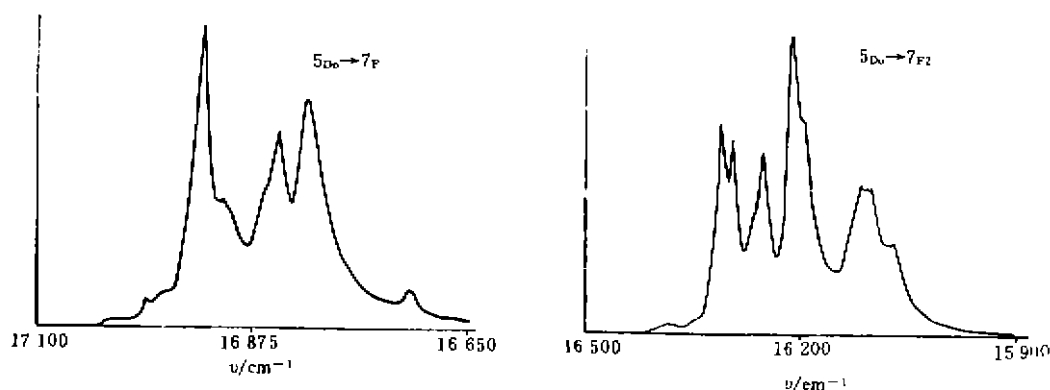


图 3 配合物的非选择激发发光光谱
Fig. 3 Non-selective luminescence spectra of the complex

从配合物的非选择性激发的荧光光谱上可以明显看出: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁的谱带数目大于 $2J+1$, 并有肩峰和伴峰, 说明晶体中存在多个发光中心。

2.2.2 配合物的激发光谱

为了进一步确认金属离子格位及对称性, 选择了 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁发射强度较大的谱线能量 16928 cm^{-1} , 16850 cm^{-1} 和 16816 cm^{-1} 作为监测, 在 77K 下, 测定配合物在 $17224\text{--}17265 \text{ cm}^{-1}$ 区间的激发光谱如图 4, 由图可以看出, 在不同监测波长所得到的三组激发光谱, 具有相同的峰形, 5D_0 能级的能量分别为 17232 cm^{-1} 和 17236 cm^{-1} , 说明该配合物中有两种 Eu(II) 离子格位。

2.2.3 配合物的选择性激发荧光光谱

在 77K 下,以激发光谱的峰值位置 17232 和 17236 cm^{-1} 为激发能量,将配合物中 $\text{Eu}(\text{II})$ 离子激发到 5D_0 能级,记录产生的荧光光谱,图 5 和图 6 分别给出了配合物在不同波长激发下得到的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁产生的荧光光谱与相应非选择性激发荧光光谱比较图。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁谱带较弱,且有明显的重叠。

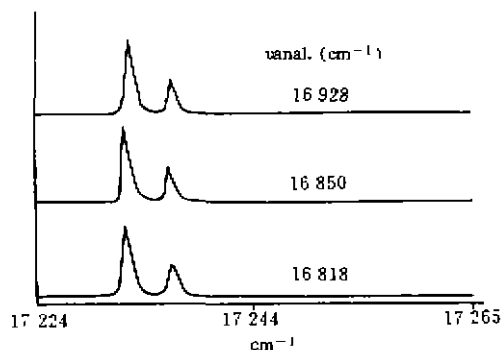


图 4 配合物的 $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ 激发光谱

Fig. 4 $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ excitation spectra of the complex

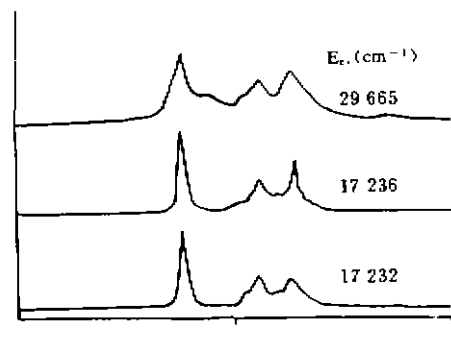


图 5 配合物的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁荧光光谱

Fig. 5 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ fluorescence spectra of the complex

由图 5 可见,以 $E_{\text{exc}} = 17232 \text{ cm}^{-1}$ 激发配合物时,在 16929 cm^{-1} , 16850 cm^{-1} , 16817 cm^{-1} 处产生三个强峰,其中 16850 cm^{-1} 处比 16817 cm^{-1} 处的峰稍强。以 $E_{\text{exc}} = 17236 \text{ cm}^{-1}$ 激发配合物,几乎在相同的位置产生强峰,差别在于 16815 cm^{-1} 处比 16848 cm^{-1} 处峰稍强,峰形也不一样。

图 6 是配合物在 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁区间的荧光光谱比较图。从图中可见,二个不同激发波长产生的谱带数目都大于 $2J+1$ 。 $\text{Eu}(\text{II})$ 配合物的选择激发荧光光谱带一般可能含有两种组成(1) $\text{Eu}(\text{II})$ 格位的 $f-f$ 跃迁发射带(2)电子-声子耦合产生的发射带。 $E_{\text{exc}} = 17232 \text{ cm}^{-1}$ 的选择激发得到的发光光谱在 16314 cm^{-1} , 16268 cm^{-1} , 16250 cm^{-1} , 16229 cm^{-1} , 16209 cm^{-1} , 16191 cm^{-1} , 16170 cm^{-1} , 16131 cm^{-1} , 16105 cm^{-1} , 16070 cm^{-1} 处有发射谱带,参考配合物红外光谱和拉曼光谱,可以发现其中 16314 cm^{-1} , 16268 cm^{-1} , 16250 cm^{-1} , 16209 cm^{-1} ,

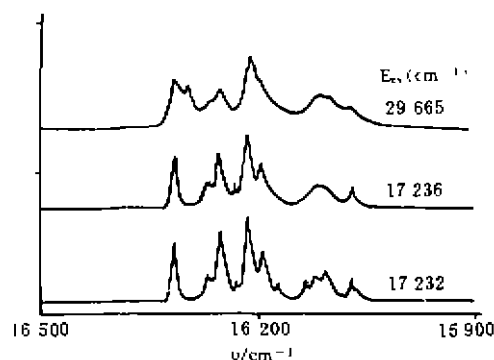


图 6 配合物的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁荧光光谱

Fig. 6 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ fluorescence spectra of the complex

16191 cm^{-1} 和 16105 cm^{-1} 为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 发射的谱带;因为配合物的红外和拉曼光谱分别在 1010 (IR) 和 1011 (R), 1066 (IR) 和 1063 (R), 1105 (IR), 1155 (IR) 和 1156 (R) cm^{-1} 出现红外吸收和拉曼发射谱带。16229 cm^{-1} , 16170 cm^{-1} , 16131 cm^{-1} 和 16070 cm^{-1} 处的谱带,是电子-声子振动耦合产生的谱带(图中箭头处)。 $E_{\text{exc}} = 17236 \text{ cm}^{-1}$ 产生的谱峰位于 16315 cm^{-1} , 16270 cm^{-1} , 16254 cm^{-1} , 16230 cm^{-1} , 16209 cm^{-1} , 16194 cm^{-1} , 16114 cm^{-1} , 16070 cm^{-1} 。同样,与配合物的红外光谱和拉曼光谱图比较后得知,16315 cm^{-1} , 16270 cm^{-1} , 16254 cm^{-1} , 16209 cm^{-1} ,

16194 cm⁻¹和 16114 cm⁻¹是 Eu(Ⅲ)的发射谱带;16230 cm⁻¹和 16070 cm⁻¹处的谱带是电子-声子振动偶合产生的谱带。不难看出两种格位跃迁都产生 6 条发射谱带。其中最强发射谱带都位于 16209 cm⁻¹。由于 Eu(1)和 Eu(2)的化学环境差别不大,它们的最低发射能级⁵D₀的能量仅差 4 cm⁻¹。当一种格位中的 Eu(Ⅲ)离子被激发,同时可能将一部分能量传输给另一格位中的 Eu(Ⅲ)离子,使其也被激发。因此,二种格位 Eu(Ⅲ)离子⁵D₀→⁷F₂区间的发射谱带差异不明显,而且不易分辨属于 Eu(1)或 Eu(2)格位。

Eu₂(C₆H₅COO)₆(C₁₀H₈N₂)₂的晶体结构数据表明 Eu(1)-O 和 Eu(1)-N 的平均键长都比相应的 Eu(2)-O 和 Eu(2)-N 的短。这说明 Eu(1)形成的配位键的共价性强于 Eu(2)形成的配位键的共价性。在相同配位体形成的配合物中,共价性强的 Eu(Ⅲ)配合物中 Eu(Ⅲ)⁵D₀能级能量低,因此,在标题配合物中 Eu(1)和 Eu(2)的⁵D₀能量分别是 17232 和 17236 cm⁻¹。

2.2.4 Eu(Ⅲ)离子格位对称性

在晶体场作用下, Eu(Ⅲ)离子能级发生劈裂,产生 Stark 能级。能级分裂数目、谱线数目与金属离子的格位对称性密切相关。通过研究 Eu(Ⅲ)离子的⁵D₀→⁷F_J跃迁光谱可知金属离子的局部对称性。Eu(Ⅲ)离子的⁵D₀→⁷F₁跃迁为磁偶极跃迁,不受任何对称性限制,在不同对称性下均有发射。其振子强度几乎不随 Eu(Ⅲ)离子配位环境而改变。而⁵D₀→⁷F₂跃迁属电偶极跃迁,它的发射强度随 Eu(Ⅲ)离子配位环境而发生明显的变化,又称为超灵敏跃迁,⁵D₀→⁷F₂跃迁与⁵D₀→⁷F₁跃迁谱线的相对强度比可说明中心离子格位的对称性高低。配合物 Eu₂(BA)₆(bipy)₂中 Eu(Ⅲ)离子⁵D₀→⁷F₂跃迁光谱的强度⁵D₀→⁷F₁跃迁的发射光谱强,因而中心多属镧离子不处于反演中心上。这一结论与该配合物的晶体结构的测定结果一致。

在 32 个点群中,能够观察到⁷F₀→⁵D₀跃迁光谱的只有 C₁, C_s, D_h 和 C_{∞v}。因该配合物的晶体属单斜晶系。所以,配合物被激发后, Eu(Ⅲ)离子的局部对称性可能是 C₂ 或 C_s^[10]。

参 考 文 献

- [1] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1984, Part. D5.
- [2] 马建方、倪嘉缙,化学进展,1996,8(4),259-276.
- [3] 金林培、王明昭、蔡冠梁等,中国科学(B 辑),1994,24(6),577-583.
- [4] 金林培、王瑞芳、王明昭等,高等学校化学学报,1993,14(9),1195-1200.
- [5] 王瑞芳、王明昭、金林培等,北京师范大学学报,1994,30(2),241-242.
- [6] 王瑞芳、金林培、王明昭等,化学学报,1994,52(1),39-45.
- [7] 郑晓梅、金林培、王明昭等,高等学校化学学报,1995,15(7),1007-1011.
- [8] 吕双喜、金林培、王明昭等,中国稀土学报,1997,15(1),20-24.
- [9] Jin, Linpei; Lu, Shuangxi; Lu, Shaozhe *Polyhedron*, 1996, 15(22), 4069-4077.
- [10] 张思远,发光与显示,1993,3,18-22.

CRYSTAL STRUCTURE AND LUMINESCENCE OF $[\text{Eu}_2(\text{BA})_6(\text{bipy})_2]$

Zhang Yin Jin Linpei

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

Lu Shaozhe

(Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Crystal of the new title complex $[\text{Eu}_2(\text{BA})_6(\text{bipy})_2]$ (BA, benzoate, bipy, bipyridine) crystallizes in monoclinic, $P2_1/n$ space group with cell parameters $a=1.4162(3)$ nm, $b=1.5377(5)$ nm, $c=2.6017(5)$ nm, $\beta=103.56(3)^\circ$, $Z=4$. The complex is a binuclear molecule with the four bridged carboxylato groups of the benzoic acid bonded to the two europium ions, each ion is also chelated with the two oxygen atoms of a molecule of the benzoic acid and the two nitrogen atoms of a bipyridine molecule respectively, forming a 4, 4'-bicapped trigonal prism. Average Eu-O and Eu-N distances of the two $\text{Eu}(\text{III})$ ions are unequal. This shows the two europium ions are in different chemical environments. In a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ excitation of spectrum of the complex two sharp peaks are at 580.17 and 580.31 nm. This indicates two $\text{Eu}(\text{III})$ sites are involved in the complex. It is confirmed by selectively excited 5D_0 emission states of each $\text{Eu}(\text{III})$ sites. This is in agreement with results of X-ray analysis.

Keywords: $\text{Eu}(\text{III})$ complex crystal structure luminescence spectrum