

[Eu₂(o-ClC₆H₄OCH₂COO)₆(C₁₂H₈N₂)₂(H₂O)₂] · (CH₃)₂SO 的 晶体结构和荧光光谱

李 夏^a 金林培^b 王少亭^a 李 言^c^a 首都师范大学化学系, 北京 100037^b 北京师范大学化学系, 北京 100875^c 中国科学院化学所, 北京 100080

0614.338

标题配合物 $M=1892.01$, 单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, $a=1.2975(3)$ nm, $b=2.6591(9)$ nm, $c=1.2118(3)$ nm, $\beta=96.95(1)^\circ$, $Z=2$, $D_c=1.577$ g/cm³, $T=293(2)$ K。最终的偏离因子 $R=0.0583$ 。该配合物以二聚体形式存在, 通过其中的桥联羧基形成了双核分子。该分子中羧基具有桥联双齿、桥联三齿和单齿三种配位模式, Eu-Eu 之间的距离为 $0.4019(1)$ nm, 在 77K 下测得配合物中 Eu(III) 离子仅有一种格位。⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_3$ ($J=0 \sim 2$) 跃迁光谱说明 Eu(III) 离子格位具有 C_2 对称性。

关键词: 铕配合物 晶体结构 荧光光谱

分类号: O614.33

双核铕 双核 配合物

由于羧基参与配位方式的变化, 稀土-羧酸配合物的晶体结构形式多种多样^[1]。有关具有特殊结构和性质的稀土-羧酸多元配合物的合成、结构和性质研究的报道日见增多^[2,3]。由于 4f 电子深埋在内层, 被 5s² 和 5p⁶ 电子屏蔽, 因此, 三价稀土离子形成的配合物中稀土离子与配位原子间的相互作用以离子键型为特征, 这使稀土配合物的组成和结构与稀土离子和配位体的大小及其性质密切相关, 比如稀土离子与二氯乙酸、邻菲咯啉形成两种类型的配合物: 一种是半径较大的稀土离子与三个二氯乙酸根和两个邻菲咯啉分子结合^[4]; 而离子半径较小的则与两个二氯乙酸根和两个邻菲咯啉分子结合^[5]。在三氯乙酸形成的配合物中, 每个稀土原子都与三个三氯乙酸根和一个邻菲咯啉分子结合^[6]。以上三种类型配合物都是单核的。为了进一步探讨乙酸衍生物配位体对稀土离子形成的配合物的结构和性质的影响。本文报道了以较大体积的邻-氯苯氧基取代氢形成的乙酸衍生物作为配位体生成的双核铕配合物的晶体结构和荧光性质。

1 实验部分

1.1 配合物的合成

按照 1 : 3 : 2 摩尔比准确称取 Eu(NO₃)₃ · 6H₂O(自制)、邻-氯苯氧乙酸和邻菲咯啉, 分别

收稿日期: 1998-03-03。 收修改稿日期: 1998-05-13。

国家自然科学基金资助项目(No. 29871003)和北京市科干局青年基金。

* 通讯联系人。

第一作者: 李 夏, 女, 32 岁, 讲师, 研究方向: 稀土配位化学。

用适量 95% 乙醇溶解, 用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调邻-氯苯氧乙酸溶液的 pH 值约为 7, 加入邻菲咯啉溶液后, 逐滴加入硝酸铈乙醇溶液, 回流搅拌 3 h, 过滤, 分离固体物, 用二次去离子水和无水乙醇各洗涤固体产物 3 次。红外灯下烘干, 得白色粉末固体。将产物溶解在 $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 混合溶剂中, 加盖, 室温放置, 数日后析出无色棱柱晶体。

1.2 晶体结构的测定

选取线径为 $0.60 \text{ mm} \times 0.50 \text{ mm} \times 0.50 \text{ mm}$ 的配合物单晶体在室温 293(2) K 下进行 X-射线衍射分析。在 P4 四圆衍射仪上用石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$) 以 $2\theta-\omega$ 扫描方式在 $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内共收集衍射数据 8831 个, 其中独立衍射点 7323 个。数据经 LP 和 DIFABS 吸收校正, 用直接法解出结构, 用 $I > 2\sigma(I)$ 的 3887 个可观察衍射数据进行全矩阵最小二乘法精修, 最终偏离因子 $R = 0.0583$, $W_R(F^2) = 0.1375$ 。最后差 Fourier 图上最大残余峰为 $995 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。解结构及其精修的全部计算用 SHELX-86 和 SHELXL-93 程序完成。

1.3 光谱测定

配合物的 C、H、N 含量用 Carlo Erba 1106 型元素分析仪测定, 金属含量用重量法测定。在 Nicolet 7199B 型 FT-IR 光谱仪上记录配合物的红外光谱。用 SY-7800 Raman 光谱仪测定配合物的拉曼光谱, 配合物的荧光光谱测定参照文献[7]。

2 结果与讨论

2.1 配合物的表征

所合成的新配合物的元素分析结果(括号内为计算值, %)为: C: 46.44(46.98), H: 3.29(3.30), N: 2.60(2.96), Eu: 16.28(16.07) 确定所合成配合物的组成为 $[\text{Eu}_2(\text{o-ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COO})_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$

自由配体邻-氯苯氧乙酸的羧基伸缩振动峰位于 1713 cm^{-1} , 形成配合物后此峰消失。在配合物的红外光谱的 1591 cm^{-1} , 1428 cm^{-1} 和拉曼光谱的 1589 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} 处出现了羧酸根的反称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰; 在配合物 IR 中, 474 cm^{-1} 和 317 cm^{-1} 处的峰分别为 Eu-O 键和 Eu-N 键的振动吸收峰。以上实验数据说明羧酸和邻菲咯啉均参与了配位。在 3418 cm^{-1} 出现一宽带, 表明配合物中含有水。在 1074 cm^{-1} 的峰为 DMSO 的 S-O 键振动吸收峰, 证明晶体中存在二甲基亚砷。该配合物的 X-射线单晶衍射分析结果进一步证明了该配合物的组成和结构。

2.2 晶体结构的描述

标题配合物的原子坐标和等效温度因子列于表 1, 主要键长和键角列于表 2。标题配合物以双核分子存在, 由图 1 可见, 双核中心 Eu-Eu(A) (原子间距为 $0.4019(1) \text{ nm}$) 两者之间有 4 个邻-氯苯氧乙酸的羧基桥联, 其中 2 个羧基为双齿桥联, 另 2 个羧基为三齿桥联。每个 Eu^{3+} 离子除与 4 个桥联羧基的 5 个氧原子配位外, 还与 1 个邻-氯苯氧乙酸的单齿羧基氧原子、1 个邻菲咯啉分子的 2 个氮原子和 1 个水分子的氧原子相联。中心铈离子的配位数为九。羧基中的 Eu-O 键长范围为 $0.2347(7) \text{ nm}$ 到 $0.2602(6) \text{ nm}$, 平均键长为 0.2445 nm 。Eu-N 平均键长为 0.2637 nm 。

表 1 原子坐标和热参数

Table 1 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and $U(\text{eq}) (\times 10^5, \text{nm}^2)$

	X	Y	Z	$U(\text{eq})$		X	Y	Z	$U(\text{eq})$
S	5992(10)	7305(3)	3923(10)	283(5)	C(11)	9104(6)	9671(4)	1164(8)	46(3)
Cl(1)	8831(3)	11906(2)	-1893(3)	105(1)	C(12)	8913(7)	9990(4)	2088(8)	48(3)
Cl(2)	8217(3)	10571(2)	6006(3)	99(1)	C(13)	6205(7)	10693(4)	-577(7)	35(2)
Cl(3)	8135(3)	8296(2)	6891(3)	116(2)	C(14)	6048(8)	11195(4)	-1115(9)	59(3)
Eu	6380(1)	9780(1)	782(1)	33(1)	C(15)	7626(8)	11640(4)	-353(10)	53(3)
O(1)	7084(4)	10534(3)	-185(6)	46(2)	C(16)	7393(9)	11616(5)	738(11)	73(4)
O(2)	5396(4)	10430(3)	-564(5)	39(2)	C(17)	8096(12)	11815(6)	1572(11)	88(4)
O(3)	7006(5)	11454(3)	-1254(6)	59(2)	C(18)	9007(11)	12025(5)	1327(13)	89(5)
O(4)	5586(5)	10462(3)	1736(5)	46(2)	C(19)	9213(10)	12064(5)	273(11)	72(4)
O(5)	3894(4)	10536(3)	1066(5)	43(2)	C(20)	8540(8)	11875(4)	-564(10)	58(3)
O(6)	5157(6)	10723(3)	3837(6)	71(2)	C(21)	4661(7)	10575(4)	1805(8)	43(3)
O(7)	6214(5)	9484(3)	2576(6)	50(2)	C(22)	4351(8)	10777(5)	2892(8)	72(4)
O(8)	6276(6)	8675(3)	3021(7)	77(3)	C(23)	5749(8)	11131(5)	4140(10)	59(3)
O(9)	7217(6)	8939(4)	5160(6)	72(3)	C(24)	5832(11)	11534(6)	3506(13)	87(4)
O(10)	5745(11)	6793(5)	4176(11)	164(6)	C(25)	6489(13)	11954(8)	3981(17)	115(7)
OW1	6559(5)	8846(3)	832(6)	51(2)	C(26)	6980(12)	11920(7)	4925(18)	108(7)
N(1)	7936(5)	10136(3)	2164(6)	44(2)	C(27)	6906(10)	11497(7)	5637(13)	91(5)
N(2)	8281(5)	9536(3)	427(7)	41(2)	C(28)	6322(9)	11116(6)	5194(10)	71(4)
C(1)	7766(8)	10421(4)	3015(9)	55(3)	C(29)	6386(8)	9120(6)	3245(9)	55(3)
C(2)	8531(8)	10570(5)	3935(9)	67(4)	C(30)	6716(8)	9295(5)	4424(8)	56(3)
C(3)	9530(8)	10413(5)	3745(10)	71(4)	C(31)	8171(8)	8767(5)	4943(9)	58(3)
C(4)	9753(6)	10112(4)	2884(8)	42(3)	C(32)	8642(9)	8911(5)	4021(10)	66(3)
C(5)	10783(7)	9947(5)	2750(10)	64(4)	C(33)	9600(10)	8717(5)	3886(12)	79(4)
C(6)	10957(7)	9764(5)	1883(11)	66(4)	C(34)	10078(10)	8408(6)	4641(14)	93(5)
C(7)	10136(7)	9517(4)	1035(9)	48(3)	C(35)	9638(11)	8260(5)	5557(12)	81(4)
C(8)	10286(7)	9248(4)	92(10)	54(3)	C(36)	8684(10)	8453(5)	5712(10)	68(4)
C(9)	9468(8)	9115(4)	-626(10)	58(3)	C(37)	5478(25)	7670(11)	4177(39)	655(66)
C(10)	8467(7)	9262(4)	-437(9)	54(3)	C(38)	7147(27)	7476(10)	4221(30)	314(23)

表 2 主要键长和键角

Table 2 Selected Bond Distance (nm) and Bond Angle($^\circ$)

Eu-O(7)	0.2347(7)	Eu-O(2A)	0.2355(5)	Eu-O(5A)	0.2377(6)
Eu-O(4)	0.2445(6)	Eu-OW1	0.2493(7)	Eu-O(1)	0.2546(7)
Eu-O(2)	0.2602(6)	Eu-N(2)	0.2635(7)	Eu-N(1)	0.2638(7)
O(7)-Eu-O(2A)	80.0(2)	O(7)-Eu-O(5A)	137.3(2)		
O(2A)-Eu-O(5A)	77.2(2)	O(7)-Eu-O(4)	73.7(2)		
O(2A)-Eu-O(4)	76.4(2)	O(5A)-Eu-O(4)	133.1(2)		
O(7)-Eu-OW1	70.3(2)	O(2A)-Eu-OW1	81.6(2)		
O(5A)-Eu-OW1	71.0(2)	O(4)-Eu-OW1	140.4(2)		
O(7)-Eu-O(1)	140.2(2)	O(2A)-Eu-O(1)	122.3		
O(5A)-Eu-O(1)	82.3(2)	O(4)-Eu-O(1)	80.1(2)		
OW1-Eu-O(1)	139.3(2)	O(7)-Eu-O(2)	135.2(2)		
O(2A)-Eu-O(2)	71.8(2)	O(5A)-Eu-O(2)	68.8(2)		
O(2A)-Eu-N(2)	147.9(2)	O(5A)-Eu-N(2)	78.2(2)		
O(4)-Eu-O(2)	66.5(2)	OW1-Eu-O(2)	135.5(2)		
O(1)-Eu-O(2)	50.6(2)	O(7)-Eu-N(2)	105.2(2)		
O(4)-Eu-N(2)	135.7(2)	OW1-Eu-N(2)	71.0(2)		
O(1)-Eu-N(2)	73.9(2)	O(2)-Eu-N(2)	117.3(2)		
O(7)-Eu-N(1)	71.4(2)	O(2A)-Eu-N(1)	145.0(2)		
O(5A)-Eu-N(1)	137.8(2)	O(4)-Eu-N(1)	76.5(2)		
OW1-Eu-N(1)	106.3(2)	O(1)-Eu-N(1)	73.7(2)		
O(2)-Eu-N(1)	116.1(2)	N(2)-Eu-N(1)	62.1(2)		

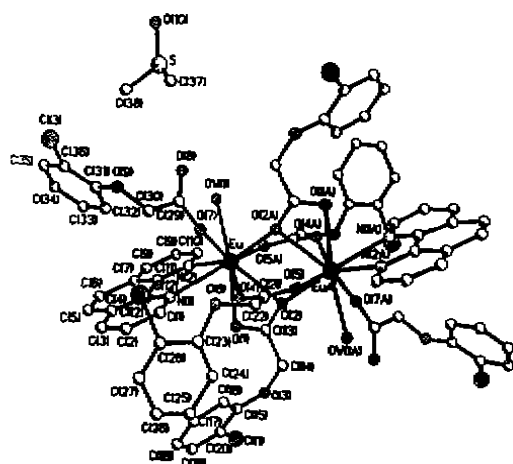


图 1 标题配合物的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of the title complex

在结构上,标题配合物与其类似的氯代乙酸所组成的配合物相比较^[4-6],它们之间的显著差别是前者为双核分子,两个铕原子通过桥联羧基相联。后者是单核分子。同样是铕配合物,标题配合物中的 Eu-O 和 Eu-N 平均键长都明显地比相应的氯乙酸配合物中的长得多^[8]。标题配合物中铕原子的配位数为九,后者的配位数为八。但前者中乙酸衍生物配体含有较大的取代基,这使形成的配合物反映出更大的位阻效应,相应地配位键的键长趋于增长。这说明空间位阻效应是决定稀土配合物的组成与构型的一个重要因素。

2.3 荧光光谱

标题配合物在紫外光照射下产生较强的红色荧光。图 2 给出了在 77K 以 337.1 nm 激光激发配合物所记录的荧光光谱。由图 2 可以看出配合物中的铕(Ⅲ)离子在 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 区间分别产生 1,3 和 5 条谱线。这说明配合物中 Eu³⁺ 离子格位对称性较低,可能是 C_1 、 C_2 和 C_i 对称性^[6]。晶体结构测定表明该晶体属于单斜晶系。因此,可以认为配合物中 Eu³⁺ 离子的格位对称性是 C_2 。

在标题配合物里,尽管水分子与 Eu³⁺ 离子直接配位,对铕离子的发光起猝灭作用,但由于另一个配位体邻菲咯啉具有“天线效应”,配合物中的 Eu³⁺ 离子仍能够产生较强的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 辐射跃迁,显示出较强的红色荧光。在 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁区间,还可以看到一些很弱的发射峰或由此而产生的谱带肩峰,如图中箭头所示。由配合物的红外光谱和拉曼光谱证实,这些发射峰是由于 $f \rightarrow f$ 跃迁和配位体中的 ν_{ring} 、 $\beta(CH)$ 和 $\nu(CH)$ 振动及其配位键 Eu-O 和 Eu-N 的振动发生偶合而产生的电子振动峰。由图 2 可以计算得到该配合物中 Eu³⁺ 离子 7F_1 亚能级和 7F_2 亚能级的分裂分别是 133 cm^{-1} 和 157 cm^{-1} 。这说明稀土离子的 4f 能级分裂受配位场的影响比较小。这归结于 4f 电子受外层电子屏蔽引起的。

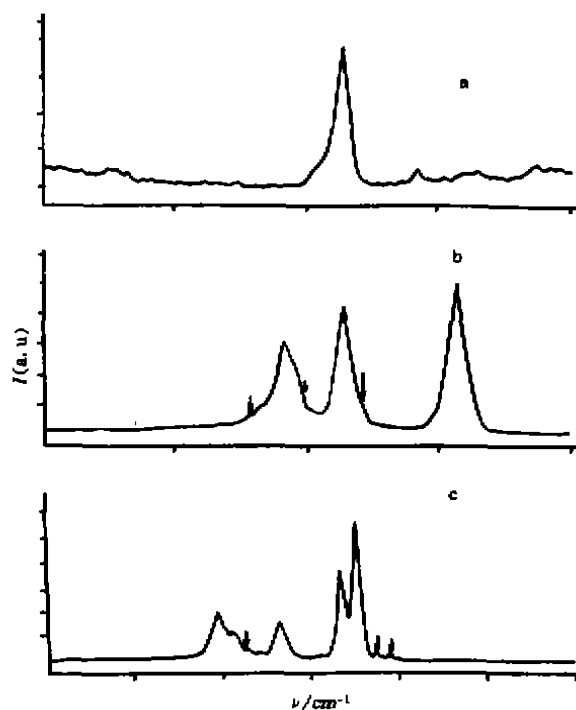


图 2 标题配合物的荧光光谱
Fig. 2 Fluorescence spectra of the title complex
a) $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition b) $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition
c) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition

参 考 文 献

- [1] HUANG Chun-Hui(黄春辉) *Rare Earth Coordination Chemistry* (稀土配位化学), Beijing: Science Press, 1997, p95.
- [2] JIN Ling-Pei(金林培), WANG Ming-Zhao(王明昭), CAI Guan-Liang(蔡冠梁) et al *Zhongguo Kexue(B) (Science in China(B))*, 1994, 24(6), 577.
- [3] Jin L. P., Lu S. X., Lu S. Z. *Polyhedron*, 1998, 15(22), 4069.
- [4] Lu W. M., Cheng Y. Q., Dong N. *Acta Cryst.*, 1995, C51, 1756.
- [5] Lu W. M., Cheng Y. Q., Dong N. *Acta Cryst.*, 1995, C51, 2295.
- [6] CHENG Yi-Xiang(成义祥), LU Wei-Min(陆维敏), DONG Nan(董 南) et al *Gaodeng Xuebao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, 1993, 14(11), 1487.
- [7] WANG Ming-Zhao(王明昭), JIN Lin-Pei(金林培), CAI Guan-Liang(蔡冠梁) et al *Zhongguo Kexue(B) (Science in China(B))*, 1993, 23(10), 1028.
- [8] ZHANG Si-Yuan(张思远) *Panguang Yu Xianshi (Luminescence and Display)*, 1983, 3, 18.

CRYSTAL STRUCTURE AND LUMINESCENCE OF $[\text{Eu}_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COO})_6(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$

LI Xia^{a*} JIN Lin-Pei^b WANG Shao-Ting^a LI Yan^c

^(a)Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037

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

^(c)Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

The new title complex crystallizes in monoclinic system with space group $P2_1/c$, $a=1.2975(3)$ nm, $b=2.6591(9)$ nm, $c=1.2118(3)$ nm, $\beta=96.95(1)^\circ$, $Z=2$, $M=1892.01$, $D_x=1.577$ g/cm³, $T=293(2)$ K. The final $R=0.0583$. The title complex is a dimer, which is linked by the bridged carboxylate groups to form a binuclear molecule. The carboxylate groups in the complex are bonded to the europium ion in the bridged bidentate, the bridged tridentate and the monodentate modes. Eu-Eu distance is 0.4019(1) nm. The results of fluorescence of the complex observed at 77K using 337.1 nm radiation show that the only one $\text{Eu}(\text{III})$ ion site is in the complex. $^3D_0 \rightarrow ^7F_i$ ($i=0 \sim 2$) transition fluorescence spectra combined with the results of X-Ray analysis confirm the C_2 symmetry of the $\text{Eu}(\text{III})$ ion site.

Keywords: europium complex crystal structure fluorescence spectra