

研究简报

0614.338 铈(III)-锌(II)双核配合物的合成和表征

0614.241

沈良* 徐端钧 徐元植

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词: 铈 双核配合物 合成 荧光光谱
分类号: O614.33

铈 配合物

过渡金属与稀土的多核配合物由于具有特殊的光、电、磁等方面的性质,已经引起人们广泛的兴趣。但是由于镧系元素离子较大的各向异性效应以及与d区过渡金属间弱相互作用的缘故,有关的研究报道还不多见。本文报道以四齿席夫碱合锌配合物(ZnSalen)和EuL₃·2H₂O为原料,合成了新的铈(III)-锌(II)双核配合物,并对其性质和结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ZnSalen 和 EuL₃·2H₂O 分别按文献方法合成^[1,2],其余试剂均为分析纯。

C, H, N 元素用 Carlo-Erba 1106 型元素分析仪测定。稀土元素用 EDTA 容量法测定。Zn 的存在用 8W-Ⅱ 型光栅摄谱仪定性证实。Nicolet-205 型红外光谱仪, KBr 压片法测定了配体、单核锌配合物及双核配合物的红外光谱; UV-260 型紫外可见分光光度计, 甲醇为溶剂; PCT-2 型差热-热重天平; RF-540 型荧光分光光度计。

1.2 配合物合成

将 1 mmol EuL₃·2H₂O 溶解在 50 cm³ 热甲醇溶液中,趁热逐滴滴到 100 cm³ 含有 1 mmol ZnSalen 的 60℃ 氯仿溶液中,回流 2 小时,冷却至室温下继续搅拌 2 小时,产生淡黄色微晶,过滤后用氯仿-石油醚洗涤数次,真空干燥。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

表 1 元素分析结果表明,两种双核配合物的组成都符合化学式 Zn(Salen)EuL₃ [Salen = C₁₆H₁₄N₂O₂; L = C₅H₇O₂⁻ 或 C₅H₄O₂F₃⁻]。二者在甲醇中摩尔电导分别为 2.0 和 3.5 S·cm²·mol⁻¹,表明配合物为非电解质^[3]。

收稿日期:1998-12-24. 收修改稿日期:1999-04-21.

浙江省自然科学基金资助项目(No. 297008)。

* 通讯联系人。

第一作者:沈良,男,34岁,副教授,现在杭州师范学院;研究方向:配位化学。

表 1 元素分析结果

compound	C	H	N	Eu
Zn(Salen)Eu(acac) ₃	47.21(47.66)	5.10(4.50)	3.95(3.59)	19.72(19.48)
Zn(Salen)Eu(TFA) ₃	39.22(39.47)	2.95(2.76)	3.25(2.97)	16.25(16.13)

2.2 性质表征

双核配合物、相应的单核配合物及自由配体的红外光谱和紫外光谱的重要数据列于表 2。

表 2 IR 和 UV 的重要数据

Table 2 Selected Data of IR and UV Spectra

compound	IR/cm ⁻¹			UV/nm
	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	
Hacac		1628		274
HTFA		1660		282
ZnSalen	1653		1530	240, 348
complex I	1650	1580	1550	270, 286, 320
complex II	1655	1635	1550	268, 292, 325

在双核配合物的红外光谱中,席夫碱的 C=N 伸缩振动出现在 1650 或 1655 cm⁻¹处,与单核锌配合物的几乎相同,但与自由席夫碱配体相比,向高波数移动了 16~21 cm⁻¹,类似的配位后蓝移的现象在以前的文献中也曾有过报道,并被解释为配位后存在较大张力的缘故^[4]。与自由配体相比,双核配合物中 β -二酮的 C=O 伸缩振动发生红移并转变为螯合环的耦合振动。尤其值得注意的是,在双核配合物中作为桥联基团的酚氧基,其伸缩振动 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 出现在 1550 cm⁻¹,与单核锌配合物相比,向高波数移动了 20 cm⁻¹。形成双核配合物时桥联酚氧基伸缩振动频率发生蓝移,可能是由于成为桥基后氧原子振动受到较大限制所致。廖代正等也曾在实验中发现过这种现象^[5],并将酚氧基伸缩振动频率的蓝移作为是否形成酚氧原子桥联的双核配合物的判据。

双核配合物中 β -二酮的紫外吸收峰较自由配体均红移,说明 Hacac 及 HTFA 配位后扩大了 π 电子的共轭程度。单核配合物 ZnSalen 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰(240 nm)及 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收峰(348 nm)在形成双核配合物后均产生位移,这也支持 ZnSalen 成为桥配体的推测。

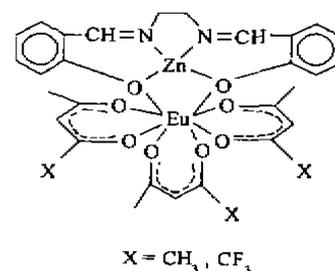
热分析在空气气氛中进行,两个双核配合物的热谱图相似。它们在 DTA 曲线上各有两个放热峰,温度分别为 Zn(Salen)Eu(acac)₃; 277 °C、432 °C; Zn(Salen)Eu(TFA)₃; 265 °C、411 °C。对应在 TG 曲线上表现为从第一个放热峰至第二个放热峰温度范围内的连续失重。根据失重计算可知,配合物先后失去配体 Salen 及 β -二酮;升温至 700 °C 左右,分解趋于停止,最终产物为 ZnO 和 Eu₂O₃ 的混合物,所得残重与样品的化学式 Zn(Salen)EuL₃ 相符; Zn(Salen)Eu(acac)₃ 实验残重 31.25% (理论值 32.82%), Zn(Salen)Eu(TFA)₃ 实验残重 25.48% (理论值 27.20%)。为推测双核配合物是否生成,原料单核配合物 Eu(acac)₃ · 2H₂O 也进行了热分析,在 134 °C 出现吸热峰,在 258 °C 出现放热峰。其中 258 °C 的放热峰与以上双核配合物的 277 °C、265 °C 放热峰相近,对应于配体 acac 的氧化;在 134 °C 出现的吸热峰则对应样品中配位水的脱去。双核样品的热谱图未出现在 134 °C 处的吸热峰,说明原料 Eu(acac)₃ · 2H₂O 中存在的配位水在双核配合物中已被其它配原子取代。

综合以上结果,可以相信以酚氧原子为桥的 Eu-Zn 双核配合物确实被合成,其配位形式如

下图所示。

2.3 配合物 $Zn(Salen)Eu(TFA)_3$ 的荧光光谱

配合物 $Eu(acac)_3 \cdot 2H_2O$ 由于水分子的热振动造成荧光猝灭^[6], 本实验采用中性协同配体 $ZnSalen$ 取代水分子, 合成两种双核配合物。其中之一的双核配合物 $Zn(Salen)Eu(TFA)_3$, 荧光光谱在浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的甲醇溶液中测定。最佳激发波长为 338.2 nm, 荧光发射主峰在 613.8 nm, 归属于 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁, 另一荧光发射峰出现在 592.6 nm 处, 归属于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, 这表明了配合物发光属于 $M^* \rightarrow M$ 机理。希土离子本身吸收系数很低, 其配合物发光主要是有机配体通过共振偶合交换作用传递能量给中心希土离子, 使希土离子发出特征荧光, 要求配体三重态能级必须高于希土离子的振动能级, 并达到能级最佳匹配, 才会使能量传递效率最高, 产生高效荧光。配阴离子 TFA 能级大于 $Eu(II)$, 故 TFA 能有效传能给 $Eu(II)$ ^[6]。电偶极跃迁 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) 与磁偶极跃迁 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) 的相对强度比值接近 10, 表明中心离子 Eu^{3+} 不处于配位结构的对称中心位置。



参考文献

参 考 文 献

- [1] Gruber S. J., Harris E. M., Simm E. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30, 1805.
- [2] Chals R. G., Chitman R. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1965, 27, 4905.
- [3] Geary W. J. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7, 81.
- [4] Mahel C. S., Aspoys S. A., Dudley E. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 4905.
- [5] LIAO Dai-Zheng(廖代正), ZHAO Qian-Hua(赵倩华), WANG Geng-Lin(王耕霖) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, 1990, 48(4), 360.
- [6] LI Wen-Lian(李文连) *Huaxue Tongbao (Chinese Chem. Bull.)*, 1991, 8, 1.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $Eu(II)-Zn(I)$ BINUCLEAR COMPLEXES

SHEN Liang XU Duan-Jun XU Yuan-Zhi

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Two new $Eu(II)-Zn(II)$ binuclear complexes $Zn(Salen)EuL_3$ have been synthesized, where $Salen$ = Schiff base of bisalicylaldehyde with ethylenediamine and L = acetylacetonate (for complex I) or trifluoroacetylacetonate (for complex II). Analytical experimental such as IR, UV and elemental analysis suggest the possible component and structure, the fluorescence spectrum of the complex I suggests the $M^* \rightarrow M$ fluorescence mechanism.

Keywords: $Eu(II)$ complex binuclear complex synthesis fluorescence spectrum