

双核铕与 2,5-二氟苯甲酸及 2,2'-联吡啶配合物的合成、晶体结构及表征

吴小说 李 夏*

(首都师范大学化学系, 北京 100037)

摘要: 用溶液法合成了混配配合物 $[\text{Eu}(\text{2,5-DFBA})_3(\text{2,2'-bipy})]_2$ ($\text{2,5-DFBA}=\text{2,5-二氟苯甲酸根}$, $\text{2,2'-bipy}=\text{2,2'-联吡啶}$), 并测定了其晶体结构。该晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。在配合物中, 2 个 Eu^{3+} 离子被 4 个 2,5-二氟苯甲酸根以双齿桥联和三齿桥联 2 种方式连接; 每个 Eu^{3+} 离子的配位数为 9, 分别与 4 个桥联 2,5-二氟苯甲酸根的 5 个氧原子、1 个双齿螯合 2,5-二氟苯甲酸根的 2 个氧原子以及 1 个 2,2'-联吡啶分子的 2 个氮原子配位。该配合物在紫外灯照射下发出强烈的红光, 在荧光光谱的 580、591、613、648 和 693 nm 处出现 5 条谱线, 分别是由 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0\sim4$) 跃迁产生的。

关键词: 铕配合物; 2,5-二氟苯甲酸; 晶体结构; 发光

中图分类号: O614.33*8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)10-1621-05

Synthesis, Crystal Structure and Characterization of a Binuclear Europium 2,5-difluorobenzoic Acid Complex with 2,2'-bipyridine

WU Xiao-Shuo LI Xia*

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

Abstract: $[\text{Eu}(\text{2,5-DFBA})_3(\text{2,2'-bipy})]_2$ ($\text{2,5-DFBA}=\text{2,5-Difluorobenzoate}$, $\text{2,2'-bipy}=\text{2,2'-bipyridine}$) has been obtained by solvent method and characterized by X-ray diffraction single-crystal structure analysis. The complex crystallizes in Triclinic system, $P\bar{1}$ space group with $a=1.137\ 2(2)$ nm, $b=1.222\ 7(2)$ nm, $c=1.263\ 7(3)$ nm, $\alpha=104.17(3)^\circ$, $\beta=103.08(3)^\circ$, $\gamma=113.61(3)^\circ$. In the complex, two Eu^{3+} ions are linked by four 2,5-DFBA ligands in bridging-bidentate and bridging-chelating coordination modes. Each Eu^{3+} ion is nine-coordinated to five oxygen atoms of four bridge 2,5-DFBA ligands, two oxygen atoms of one chelating-bidentate 2,5-DFBA ligand, two nitrogen atoms of one 2,2'-bipy molecule. The complex exhibits strong red fluorescence under ultraviolet light. The fluorescence spectrum has five peaks at 580, 591, 613, 648 and 693 nm, which caused by $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0\sim4$) transitions of Eu^{3+} ion. CCDC: 675498.

Key words: europium complex; 2,5-difluorobenzoic acid; crystal structure; luminescence

稀土发光配合物由于其在荧光材料、光电器件和生物探针等领域具有广泛应用越来越被人们关注^[1-4]。 Eu^{3+} 离子具有较长的荧光寿命和优良的窄带发光使其成为研究的热点^[2-5]。苯甲酸及其衍生物在结构上具有一定的刚性和稳定性, 它们与稀土离子

形成的配合物不仅具有多种多样的有趣结构, 而且具有很好的发光性质。将氮杂环配体如邻菲咯啉(Phen)、2,2'-联吡啶(2,2'-bipy)引入稀土羧酸配合物中形成多元混配配合物, 可以大大提高配合物的发光强度和热稳定性。因此稀土与苯甲酸及其衍生物

收稿日期: 2008-03-18。收修改稿日期: 2008-05-22。

*通讯联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

第一作者: 吴小说, 女, 23 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机化学和稀土配合物。

或含邻菲咯啉、2,2'-联吡啶的配合物有大量报道^[6-15]。以卤代苯甲酸为配体,我们已合成了一系列稀土配合物^[8-15],其中以 2-氟苯甲酸(2-HFBA)、2-氯苯甲酸(2-HClBA)和 2-碘苯甲酸(2-HIBA)为配体得到了少见的结构新颖的稀土配合物^[10-14]。为了进一步进行系列研究,我们选择了 2,5-二氟苯甲酸为第一配体,2,2'-联吡啶为辅助配体合成了配合物[Eu(2,5-DFBA)₃(2,2'-bipy)]₂。本文报道该配合物的晶体结构、热分析及荧光性质。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

2,5-二氟苯甲酸,2,2'-联吡啶均为分析纯试剂,EuCl₃·6H₂O 由纯度为 99.99%的 Eu₂O₃ 与盐酸反应制得。

北京普析通用 TU-1810 型紫外-可见分光光度计;日立 F-4500 型荧光分光光度计;WCT-1A 型微热-差热天平(北京光学仪器厂)。

1.2 配合物的合成

取 1.2 mmol 2,5-二氟苯甲酸和 0.4 mmol 2,2'-联吡啶溶于 25 mL 乙醇中,用 2 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节该混合溶液的 pH 值约为 5~7。然后将 0.4 mmol EuCl₃·6H₂O 的乙醇溶液缓慢滴入,搅拌约 2 h 后过滤,滤液于室温放置。1 周后,得到柱状单晶体。

1.3 配合物的晶体结构测定

选取 0.43 mm × 0.28 mm × 0.22 mm 的配合物单晶,使用 Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪,用经石墨单色器单色化的 Mo Kα(λ=0.071 073 nm)辐射作为衍射光源,在 293(2) K 温度下收集衍射点。晶体结构采用 SHELX 97 程序由直接法解出。由理论加氢法确定氢原子的坐标,并对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。配合物的晶体学数据列于表 1 中,主要键长和键角分别列于表 2 中。

CCDC:675498。

表 1 标题配合物的晶体数据

Table 1 Crystal data of the title complex

Empirical formula	C ₆₂ H ₃₄ Eu ₂ F ₁₂ N ₄ O ₁₂	V / nm ³	1.453 3(5)
Formula weight	1 558.85	Z	1
Crystal size / mm	0.43 × 0.28 × 0.22	D _c / (Mg·m ⁻³)	1.781
Temperature / K	293(2)	μ / mm ⁻¹	2.245
Wavelength / nm	0.071 073	F(000)	764
Crystal system	Triclinic	θ / (°)	1.78~26.0
Space group	P $\bar{1}$	Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 14
a / nm	1.137 2(2)	Reflections collected / unique	8 335 / 5 625
b / nm	1.222 7(2)	Reflections observed [I>2σ(I)]	4 871
c / nm	1.263 7(3)	Data / restraints / parameters	5 625 / 0 / 416
α / (°)	104.17(3)	Goodness-of-fit on F ²	1.004
β / (°)	103.08(3)	Final R indices [[I>2σ(I)]]	R ₁ =0.044 0, wR ₂ =0.120 9
γ / (°)	113.61(3)	R indices (all data)	R ₁ =0.052 2, wR ₂ =0.129 3

表 2 标题配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of the title complex

Eu(1)-O(1)	0.247 9(4)	Eu(1)-O(2)	0.241 7(5)	Eu(1)-O(3)	0.268 7(4)
Eu(1)-O(3)#1	0.238 1(4)	Eu(1)-O(4)	0.247 6(4)	Eu(1)-O(5)	0.238 3(4)
Eu(1)-O(6)	0.237 3(4)	Eu(1)-N(1)	0.257 8(5)	Eu(1)-N(2)	0.259 0(5)
O(1)-Eu(1)-O(3)	148.07(14)	O(2)-Eu(1)-O(1)	53.07(16)	O(2)-Eu(1)-O(3)	136.04(15)
O(2)-Eu(1)-O(4)	142.11(17)	O(3)#1-Eu(1)-O(1)	81.28(14)	O(3)#1-Eu(1)-O(2)	78.28(15)
O(3)#1-Eu(1)-O(3)	73.52(14)	O(3)#1-Eu(1)-O(4)	123.38(13)	O(3)#1-Eu(1)-O(5)	74.06(14)
O(4)-Eu(1)-O(1)	149.28(15)	O(4)-Eu(1)-O(3)	49.86(12)	O(5)-Eu(1)-O(1)	124.83(15)
O(5)-Eu(1)-O(2)	73.74(16)	O(5)-Eu(1)-O(3)	66.54(14)	O(5)-Eu(1)-O(4)	82.69(16)

续表 2

O(6)-Eu(1)-O(1)	84.44(16)	O(6)-Eu(1)-O(2)	133.02(16)	O(6)-Eu(1)-O(3)	70.84(14)
O(6)-Eu(1)-O(3)#1	76.05(15)	O(6)-Eu(1)-O(4)	84.59(17)	O(6)-Eu(1)-O(5)	133.12(14)
N(1)-Eu(1)-N(2)	62.94(18)				

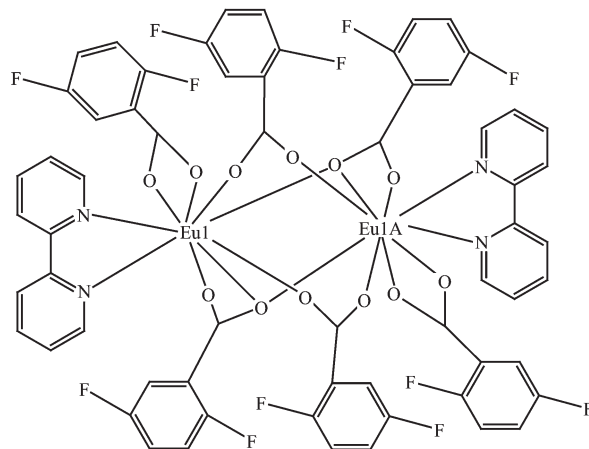
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ^{#1} $-x+1, -y+2, -z+1$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构

标题配合物的分子结构如图 1 所示。该配合物为具有中心对称的双核分子(Scheme 1)。2,5-二氟苯甲酸根采取了 3 种配位方式,如羧基 O5-C20-O6A 为双齿桥联方式,O3-C6-O4 为三齿桥联方式,羧基 O1-C13-O2 为螯合双齿方式配位。2 个 Eu^{3+} 离子被 4 个 2,5-二氟苯甲酸根桥联,其中 2 个 2,5-二氟苯甲酸根以双齿桥联方式,另 2 个 2,5-二氟苯甲酸根以三齿桥联方式分别配位于 Eu^{3+} 离子。2 个中心 Eu^{3+} 离子之间的距离为 0.406 4 nm。另外 2,2'-联吡啶分子用 2 个氮原子与 Eu^{3+} 离子配位而形成了稳定的五元螯合环。每个 Eu^{3+} 离子与 2,5-二氟苯甲酸根的 7 个氧原子和 2,2'-联吡啶分子的 2 个氮原子配位,配位数为 9。 Eu^{3+} 离子的配位环境可描述为扭曲的单帽四方反棱柱(图 2),帽被螯合桥联羧基氧原子 O3 占据,原子 O4、O5、O3A、O6 和 N1、N2、O2、O1 分别构成四方反棱柱的上底和下底,原子偏离上下平面平均距离分别为 0.011 09 和 0.004 63 nm,上底和下底的二面角为 4.8° 。 Eu1-O(羧基) 的键长范围为

0.237 3(4)~0.247 9(4) nm,平均键长为 0.245 7 nm, Eu1-N 的键长为 0.257 8(5)和 0.259 0(5) nm,平均键长为 0.258 4 nm。 O-Eu1-O 键角范围为 $53.07(16)^\circ \sim 149.28(15)^\circ$, N(1)-Eu(1)-N(2) 的键角为 $62.94(18)^\circ$ 。



Scheme 1 Molecular structure of the title complex

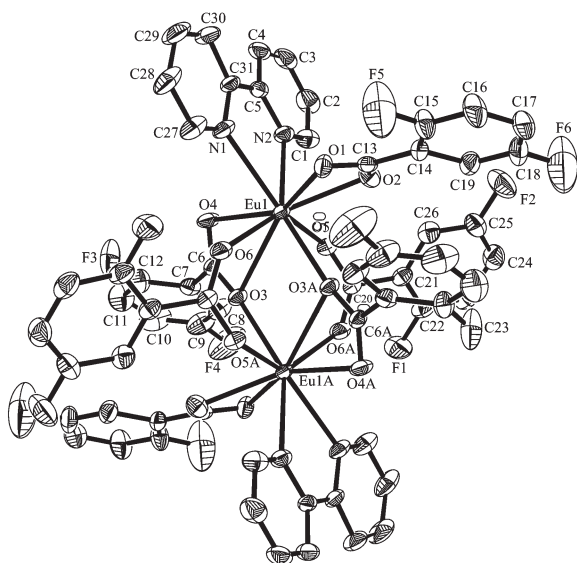
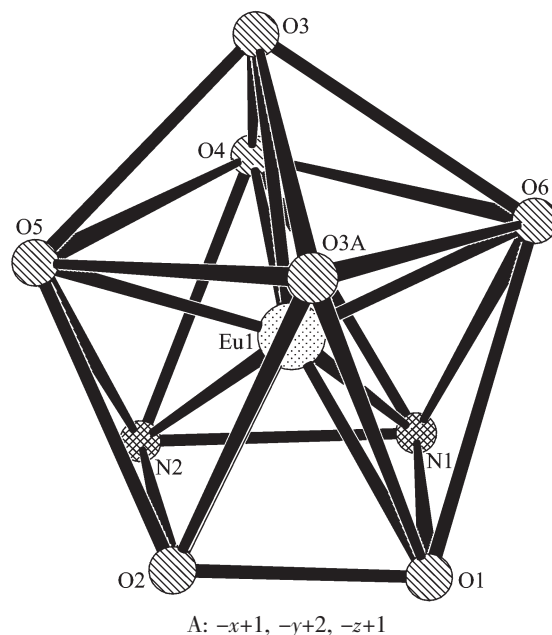
A: $-x+1, -y+2, -z+1$

图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

A: $-x+1, -y+2, -z+1$ 图 2 标题配合物中 Eu^{3+} 离子配位多面体Fig.2 Coordination geometry of Eu^{3+} ion in the title complex

多数稀土与一元苯甲酸及含 2,2'-联吡啶分子(或邻菲咯啉)的配合物为双核分子,中心离子的配位数为 8 或 9。羧基采取了常见的 3 种配位方式,即

双齿桥联、三齿桥联和双齿螯合配位方式。因此标题配合物的结构与这类配合物的结构类似。而与我们已报道的一些卤代苯甲酸配合物不同,如配合物 $[\text{La}(\text{2-FBA})_3(\text{2,2'-bipy})_2]^{[10]}$, $[\{\text{Gd}(\text{2-FBA})_3 \cdot \text{phen} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\}_2[\text{Gd}(\text{2-FBA})_3 \cdot \text{phen}]_2]^{[11]}$, $[\{\text{Tb}(\text{2-IBA})_3 \cdot \text{2,2'-bipy}\}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^{[13]}$, 和 $[\{\text{Pr}(\text{2-IBA})_3 \cdot \text{2,2'-bipy}\}_2 \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]^{[14]}$ 。在这些配合物的结构单元中存在2个或3个晶体学不等同的双核分子,这是由于羧基采取不同的配位方式导致的。说明苯甲酸取代基不同会导致不同的配合物结构,而我们发现邻位卤代苯甲酸稀土配合物往往表现出新颖的多个结构。

2.2 紫外吸收光谱

以 DMSO 为溶剂,分别测得配合物和 2,5-二氟苯甲酸($c=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的紫外吸收光谱。配合物和 2,5-二氟苯甲酸在 298 nm 处都有 1 个强吸收峰,归属于配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁,但配合物的紫外吸收强度($\epsilon=5.01 \times 10^3$)较游离 2,5-二氟苯甲酸配体($\epsilon=1.06 \times 10^3$)有明显增强,这是由于 2,5-二氟苯甲酸与 Eu^{3+} 离子发生了配位,使体系的共轭程度有所增加,从而使摩尔吸收系数增加,也进一步说明了配合物的形成。

2.3 荧光光谱

标题配合物在紫外灯照射下发出强烈的红光。室温下,设定发射波长为 613 nm,记录配合物在 200~500 nm 范围内的激发光谱,如图 3(a)所示。在配合物的激发光谱中,220~350 nm 处出现的宽的吸收带,为配体的 $S_0-S_1(\pi-\pi^*)$ 跃迁,350~450 nm 处出现的尖峰为中心 Eu^{3+} 离子的 $f \rightarrow f$ 跃迁^[16]。其中,362, 395, 418 和 465 nm 处的吸收峰分别来自 Eu^{3+} 离子的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 跃迁^[16]。配体宽的吸收带的强度高于 Eu^{3+} 离子的 $f \rightarrow f$ 跃迁吸收峰的强度,说明 2,5-二氟苯甲酸配体能吸收能量并传递给中心 Eu^{3+} 离子而使配合物发光。选择 395 nm 为激发波长,记录配合物在 400~700 nm 范围内的发光光谱,如图 3(b)。发射光谱在 580, 591, 613, 648 和 693 nm 处出现 5 条谱线,分别对应于 Eu^{3+} 离子的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 跃迁。而在 395 nm 激发下,配体在 400~700 nm 范围内的没有显示发射峰,也证明配合物的发光光谱为中心 Eu^{3+} 离子产生的。而由 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁产生的位于 613 nm 处的发射峰最强,导致配合物发出亮红色荧光。 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁强度与 5D_0

$\rightarrow {}^7F_1$ 跃迁强度之比为 $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)=2.97$, 说明 Eu^{3+} 离子不处于反演中心和 Eu^{3+} 离子的对称性较低,与 X-射线单晶衍射分析结果一致^[17]。

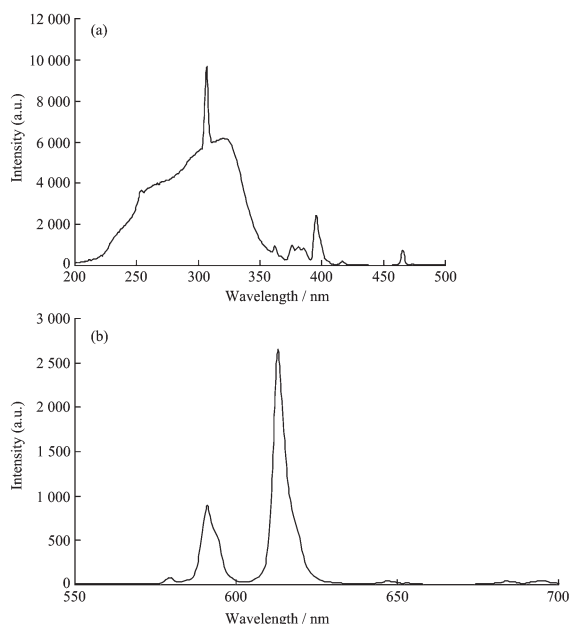


图3 标题配合物的激发(a)和发射(b)光谱
Fig.3 Excitation (a) ($\lambda_{\text{em}}=613 \text{ nm}$) and emission (b) ($\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ nm}$) spectra of the title complex

2.4 差热-热重分析

以 Al_2O_3 为参比,空气气氛,升温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,由室温到 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 记录配合物的 DTA-TG 曲线。DTA-TG 曲线表明配合物受热分两步分解。第一步失重出现在 $248 \text{ }^\circ\text{C}$,对应的失重率为 23.90%,相当于失去 2,2'-联吡啶分子(理论失重率 20.04%)。随着温度的升高,配合物开始第二步氧化分解,对应于配合物中 2,5-二氟苯甲酸根配体的失去。从配合物的晶体数据看 Eu-N 键长比 Eu-O 的长,说明配合物在受热下, Eu-N 键比 Eu-O 键更容易断裂,因此先失去 2,2'-联吡啶分子进而失去 2,5-二氟苯甲酸根配体。在 $475 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, TG 曲线趋于平滑,表明配合物分解完毕,最终的分解产物为 Eu_2O_3 ,总失重率为 79.49%,与理论值 77.42% 基本一致。

参考文献:

- [1] Faulkner S, Pope S A P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*(35): 10526~10527
- [2] Brett D C, David T C, George K H S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(32):10403~10412
- [3] Silvio Q, Giovanni M, Alessandra F, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,

- 43**:1294~1301
- [4] Viswanathan S, Bettencourt-Dias A. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**: 10138~10146
- [5] Yi C L, Tang Y, Liu W S, et al. *Inorg. Chem. Comm.*, **2007**, **10**:1505~1509
- [6] Roh S G, Nah M K, Oh J B, et al. *Polyhedron*, **2005**,**24**:137~142
- [7] Wang R F, Wang S P, Zhang J J. *J. Mol. Struct.*, **2003**,**648**: 151~158
- [8] Li X, Zhang Z Y, Zou Y Q. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**,**14**: 2909~2918
- [9] WU Xiao-Shuo(吴小说), WANG Chun-Yan(王春燕), LI Xia (李 夏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(1):21~26
- [10] LI Xia (李 夏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(3):490~493
- [11] LI Xia(李 夏), CHU Yi-Ming(初一鸣). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(1):145~148
- [12] Li X, Zhang Z Y. *J. Coord. Chem.*, **2006**,**59**(16):1873~1882
- [13] Li X, Ju Y L, Li Y Q. *J. Coord. Chem.*, **2008**,**61**(5):692~704
- [14] Li X, Ju Y L, Zhang T T. *J. Coord. Chem.*, **2007**,**60**(14): 1527~1535
- [15] Li X, Ju Y L, Zou Y Q. *J. Coord. Chem.*, **2007**,**60**(14):1513~1526
- [16] Girginova P I, Paz F A, Soares-Santos P R. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**,**26**:4238~4246
- [17] Bünzli J C G, Choppin G R. *Lanthanide Probes, in Life, Chemical and Earth Science*, Amsterdam: Elsevier, **1989**. Chapter 7.