

稀土与吡啶甜菜碱和 2, 2'-联吡啶配合物的研究*

吴玉奎 童叶翔 杨燕生 陈小明

(中山大学化学系, 广州.510275)

摘 要 合成了稀土离子 (La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+}) 与吡啶乙酸内盐 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, pyb) 及 2, 2'-联吡啶 (bpy) 的三元配合物. 通过元素分析、红外光谱等测试手段, 确定配合物的组成为 $\text{RE}_2(\text{bpy})_3(\text{pyb})_4(\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 测定了 Eu^{3+} 配合物的晶体结构, 属三斜晶系. 通过 f-f 超灵敏跃迁光谱及荧光光谱讨论了配合物化学键的离子性特点.

关键词 稀土, 配合物, 荧光光谱, f-f 超灵敏跃迁

分类号 O 614.33

稀土羧酸配合物具有单核、双核、多核聚合结构, 羧基可有多种配位形式, 如单齿、螯合、桥式和桥式-螯合等配位形式^[1]. 2, 2'-联吡啶的三重态能级与稀土离子的激发单重态能级匹配, 能使稀土离子发出较强的荧光^[2]. 稀土离子的荧光光谱及吸收光谱, 可以很灵敏地作为配合物的结构探针^[3]. 由此可见, 合成含羧基及 2, 2'-联吡啶的稀土配合物, 在研究配合物结构及寻找新发光材料方面, 都具有重要意义. 本文合成稀土-吡啶乙酸内盐 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, pyb) -2, 2'-联吡啶三元配合物, 并研究其组成、结构及性质.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

稀土氧化物是广州珠江冶炼厂产品, 含量大于 99.9%, 其余均为分析纯试剂.

稀土硝酸盐是由稀土氧化物经硝酸转化制得. 吡啶乙酸内盐 (pyb) 按文献^[4]合成.

美国 P. E. 公司 240 C 元素分析仪; 美国 Nicolet 5DX FTIR 红外光谱仪, KBr 压片; 岛津 UV-160 A 紫外可见分光光度计; 日立 850 型荧光分光光度计; Siemens R3 m/v 衍射仪.

1.2 配合物的制备

将 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol) 的水溶液 (5 mL) 加入 pyb (3.0 mmol, 0.41 g) 的水溶液 (5 mL) 中, 于 50~60℃ 下搅拌 10 min, 然后加入 bpy (1.0 mmol, 0.16 g) 的乙醇/水 (1:1) 溶液 (5 mL), 最后加入 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.0 mmol, 0.42 g), 将溶液置于硅胶干燥器中, 7 d 后, 结出晶体.

* 国家科委攀登计划和广东省自然科学基金资助项目

收稿日期: 1995-04-05 吴玉奎, 女, 30 岁, 博士

1.3 f-f 跃迁吸收光谱测定

将配合物晶体与液体石蜡一起研磨成糊状，均匀涂在定量滤纸上，以涂了液体石蜡的滤纸作参比，进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

所合成配合物的元素分析结果见表 1。配合物的组成为 $RE_2(bpy)_5(pyb)_4(ClO_4)_6 \cdot 5H_2O$ ，其中 RE^{3+} 与 bpy 及 pyb 之比为 1 : 5 : 4，完全不同于合成过程的投料比 (1 : 1 : 3)，说明反应物的比例不是配合物组成的决定因素。

表 1 配合物元素分析数据
Tab. 1 Elemental analytical data of the complexes

组 成	颜色	$w_C/(\%)$	$w_H/(\%)$	$w_N/(\%)$
$La_2(bpy)_5(pyb)_4(ClO_4)_6 \cdot 5H_2O$	无色	40.75 (40.84)	3.20 (3.43)	8.55 (8.55)
$Nd_2(bpy)_5(pyb)_4(ClO_4)_6 \cdot 5H_2O$	紫色	40.47 (40.65)	3.34 (3.41)	8.50 (8.51)
$Eu_2(bpy)_5(pyb)_4(ClO_4)_6 \cdot 5H_2O$	无色	40.14 (40.37)	3.37 (3.39)	8.50 (8.45)
$Gd_2(bpy)_5(pyb)_4(ClO_4)_6 \cdot 5H_2O$	无色	39.91 (40.19)	3.33 (3.37)	8.12 (8.41)
$Tb_2(bpy)_5(pyb)_4(ClO_4)_6 \cdot 5H_2O$	无色	39.91 (40.14)	3.37 (3.37)	8.41 (8.40)
$Er_2(bpy)_5(pyb)_4(ClO_4)_6 \cdot 5H_2O$	浅红	39.80 (39.85)	3.34 (3.34)	8.30 (8.34)

扩号内数值为计算值

2.2 晶体结构与红外光谱

选取 0.2 mm×0.25 mm×0.3 mm 的 $Eu_2(bpy)_5(pyb)_4(ClO_4)_6 \cdot 5H_2O$ 单晶，用衍射仪测其晶体结构属三斜晶系，配合物由 $[Eu_2(bpy)_2(pyb)_4(H_2O)_4]^{6+}$ ， ClO_4^- ，未配位 $(bpy)_3$ 及 H_2O 组成，密度 $D_c=1.649\text{ g/cm}^3$ 。晶胞参数 $a=1.350\text{ 0 nm}$ ， $b=1.352\text{ 2 nm}$ ， $c=1.557\text{ 3 nm}$ ， $\alpha=114.87^\circ$ ， $\beta=98.02^\circ$ ， $\gamma=107.75^\circ$ 。从图 1 可以看出，阳离子 $[Eu_2(bpy)_2(pyb)_4(H_2O)_4]^{6+}$ 2 个 Eu^{3+} 被 pyb 的 4 个羧基桥连成中心对称的二聚体结构，与各个 Eu^{3+} 配位的还有一个 bpy 的 2 个 N 原子及 2 个 H_2O ，配位数为 8。分子中 3 个未配位的 bpy 与 $[Eu_2(bpy)_2(pyb)_4(H_2O)_4]^{6+}$ 中的配位水存在氢键相互作用。

稀土配合物的红外图谱基本相似。图 2 中，a，b，c 分别表示 pyb ， $bpy \cdot H_2O$ ， $Eu_2(bpy)_5(pyb)_4(ClO_4)_6 \cdot 5H_2O$ 的红外图谱。配合物中 3 个吸收峰 934，625，1 096 cm^{-1} 是离子型 ClO_4^- 的特征吸收^[5]，表明 ClO_4^- 没有参加配位作用。3 400 cm^{-1} 附近的吸收峰可归属为水的伸缩振动吸收峰，表明配合物中存在水分子，由于水的其它特征吸收 (如 δH_2O) 可能被配体的吸收峰掩盖，所以无法确定配合物中存在的是结晶水还是配位水。 bpy 环的伸缩振动吸收在自由配体中位于 1 581 和 1 553 cm^{-1} ，形成配合物后，移至 1 602 和 1 567 cm^{-1} ； bpy 环呼吸振动吸收峰从自由配体的 990 cm^{-1} 移动至 1 011 cm^{-1} ；芳环的 C-H 面外弯曲振动吸收峰从自由配体的 758 cm^{-1} 移至 765 cm^{-1} ，配合物中不存在自由配体 bpy 的特征吸收峰，这些表明 5 个 bpy 均已与 RE^{3+} 配位。自由配体 pyb 羧基的

表 2 配合物的主要红外吸收频率

Tab. 2 Main infrared frequencies of complexes ν/cm^{-1}

配合物	C=O 伸缩振动			bpy 环的特征振动	
	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}-)$			
La	1 672	1 630	1 398	990	1 011
Nd	1 672	1 630	1 405	990	1 011
Eu	1 672	1 630	1 412	990	1 011
Gd	1 686	1 637	1 405	990	1 011
Tb	1 672	1 630	1 405	990	1 011
Er	1 672	1 630	1 405	991	1 011

配合物为 $\text{RE}_2 (\text{bpy})_5 (\text{pyb})_4 (\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

2.3 吸收光谱

一般认为，稀土化合物是离子型化合物，但由于强配位场的作用，4f 轨道可以伸展扩大，与 5d 轨道混合而成键，使配合物具有一定程度的共价性。共价程度可用电子云重排效应 β 、键合参数 $b^{1/2}$ 和共价参数来描述，它们的计算公式为： $\beta = \nu_{(\text{配合物})} / \nu_{(\text{水合离子})}$ ； $b^{1/2} = 0.5 \times (1 - \beta)^{1/2}$ ； $\delta = [(1 - \beta) / \beta] \times 100$ ， $\nu_{(\text{配合物})}$ 及 $\nu_{(\text{水合离子})}$ 为配合物及水合物超灵敏跃迁光谱峰位置。

图 3 为 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 配合物及水合物的超灵敏跃迁光谱。由图 3 可见，与水合物相比，配合物的吸收峰位置均有不同程度的位移， Nd^{3+} 配合物由 574.8 nm 红移至 583.6 nm ($\Delta\lambda$ 为 8.8 nm)， Er^{3+} 配合物则由 522.6 nm 红移至 523.4 nm ($\Delta\lambda$ 为 0.8 nm)，红移程度为轻稀土大于重稀土，这与白光弼^[6]、龚孟濂^[7]的报道一致。这可能是由于随着原子序数增加，有效核电荷增加，离子半径减小，使 4f 轨道难以扩展所致。

从超灵敏跃迁峰求得 β 、 $b^{1/2}$ 和 δ 的值列于表 3，数据表明，配合物电子云伸展效应和成键参数较小，配合物的化学键基本是离子型的^[8]。

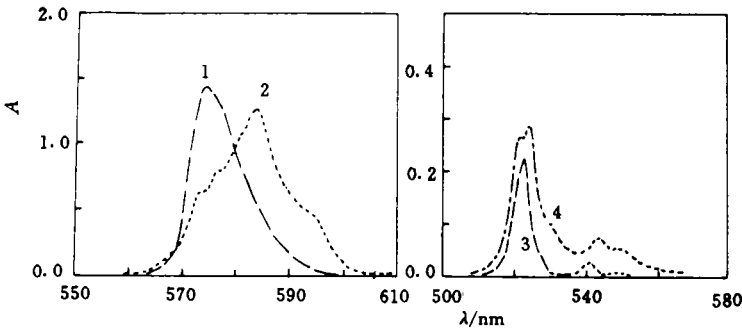


图 3 配合物的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of the complexes

- 1 $\text{Nd} (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 $\text{Nd}_2 (\text{bpy})_5 (\text{pyb})_4 (\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 3 $\text{Er} (\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 4 $\text{Er}_2 (\text{bpy})_5 (\text{pyb})_4 (\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

表 3 配合物的 $\beta, b^{1/2}$ 和 δ 值

Tab. 3 The values of $\beta, b^{1/2}$ and δ for the complexes

配合物	β	$b^{1/2}$	δ	跃迁
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.000	0.000	0.000	$^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow$
$\text{Nd}_2(\text{bpy})_5(\text{pyb})_4(\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.984 9	0.086 96	1.533	$^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.000	0.000	0.000	$^4\text{I}_{15/2} \longrightarrow$
$\text{Er}_2(\text{bpy})_5(\text{pyb})_4(\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.998 5	0.027 39	0.150 2	$^2\text{H}_{11/2}$

2.4 荧光光谱

Eu^{3+} 配合物的荧光光谱 (λ_{ex} 325 nm) 如图 4 (a) 所示. 发射峰位于 582, 592, 614, 650 和 701 nm, 它们分别来自 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0, ^7\text{F}_1, ^7\text{F}_2, ^7\text{F}_3$ 和 $^7\text{F}_4$, 以电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_2$ (614 nm) 谱峰强度最大, 而且出现不符合选择规则的 $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0$ 跃迁, 表明 Eu^{3+} 不处于对称中心^[9], 这与单晶 X-射线衍射分析所得结果 (三斜晶系) 一致.

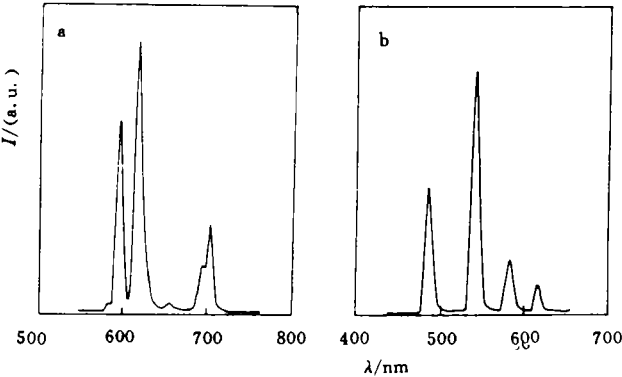


图 4 配合物的荧光光谱 (λ_{ex} 325 nm)

Fig. 4 Fluorescence spectra of the complexes

a $\text{Eu}_2(\text{bpy})_5(\text{pyb})_4(\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; b $\text{Tb}_2(\text{bpy})_5(\text{pyb})_4(\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

配合物 $\text{Tb}_2(\text{bpy})_5(\text{pyb})_4(\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 发射 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \longrightarrow ^7\text{F}_j$ 跃迁如图 4(b). 稀土离子与配位体间共价性的增强将引起稀土离子光谱的谱带位移以及超灵敏跃迁强度与非超灵敏跃迁强度之比的变化^[3]. 随着化学键共价程度增加, 多重项之间能量间距减小, 则光谱谱带发生红移. Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \longrightarrow ^7\text{F}_6$ ($\Delta J=2$) 属超灵敏跃迁. 配合物与 TbCl_3 (水溶液)^[10] 发射波长基本相同. 荧光峰分别位于 489, 544 和 585 nm 附近, 3 个发射带强度比均为接近于 1.0 : 2.0 : 0.44, 可见本文合成的配合物与 TbCl_3 中离子键相似, Tb^{3+} 与配体间的化学键是具有离子性特点的. 这与 f-f 超灵敏跃迁吸收谱所得结论是一致的.

参 考 文 献

- 1 Ouchi A. Structure of rare earth carboxylates in dimeric and polymeric forms. *Coord Chem Rev*, 1988, 92: 29~43
- 2 李源英, 龚孟濂, 杨燕生, 等. 铕(Ⅲ)- β -二酮-碱三元配合物的合成及其光谱研究. *无机化学学报*, 1990, 6 (3): 249~255
- 3 苏锵. 利用稀土的光谱和磁性研究化合物的组成、价态与结构. *无机材料学报*, 1987, 2 (1): 1~10
- 4 Chen X M, Mak T C W. Metal-betaine interactions. Part 15. Mercury (Ⅱ) chloride adducts of betaine of betaine derivatives. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1992, 1 585~1 590
- 5 Scholer R P, Merbach A E. Raman and infrared study of hexamethylphosphoramide complexes of lanthanide perchlorates. *Inorg Chim Acta*, 1975, 15 (1): 15~20
- 6 白光弼, 何疆, 康敬了, 等. 镧系- β -二酮-有机碱三元体系中 f-f 跃迁导数吸收光谱的研究. *无机化学学报*, 1990, 6 (1): 49~58
- 7 龚孟濂, 李华, 杨燕生, 等. 若干 Nd^{3+} 和 Er^{3+} 配合物超灵敏跃迁光谱的研究. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1991, 33 (3): 60~65
- 8 张若桦, 陈敬堂, 赵芬芝, 等. 钆(Ⅲ)和铒(Ⅲ)的氨基酸配合物. *无机化学学报*, 1992, 8 (2): 177~179
- 9 王明昭, 金林培, 刘世雄, 等. $\text{Eu}(\text{DBM})_3(2, 2'\text{-bipy})$ 的晶体结构和荧光光谱. *高等学校化学学报*, 1993, 14 (3): 305~309
- 10 高峰, 牛春吉, 倪嘉瓚. 稀土-HEDTA-蛋氨酸三元配合物研究. *无机化学学报*, 1992, 8 (2): 139~143

Study on the Complexes of Rare Earths with Pyridinioacetate and 2, 2'-Bipyridine

Wu Yuluan* Tong Yexiang Yang Yansheng Chen Xiaoming

Abstract The complexes of rare earths (La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+}) with pyridinioacetate ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, abbreviated as pyb) and 2, 2'-bipyridine (bpy) have been synthesized and characterized as $\text{RE}_2(\text{bpy})_5(\text{pyb})_4(\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ by elemental analysis and infrared spectra. The crystal structure analysis of Eu^{3+} complex show that the crystal is triclinic. The electrostatic characteristic of the bonds between RE^{3+} and ligand have been discussed using the f-f hypersensitive transition absorption spectra and fluorescent spectra.

Keywords rare earth, complex, fluorescent spectra, f-f hypersensitive transition

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275