

含 RE^{3+} , Cu^{2+} 杂金属配合物合成与表征*

吴玉璠 童叶翔 杨燕生 陈小明

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 以吡啶乙酸内盐 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, 简称 Pyb) 为配体, 在 pH2.5 和 3.5 下分别合成了 2 类配合物. 经过元素分析和红外光谱等分析, 确定了配合物的组成分别为 $\text{RECu}(\text{Pyb})_5(\text{ClO}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}$) 和 $\text{RE}_6\text{Cu}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{Pyb})_{12}(\text{ClO}_4)_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, n=32$; $\text{RE}=\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}, n=28$). 观察了 Nd^{3+} 的水溶液中, 分别加入 Pyb, Pyb 和 Cu^{2+} 或 Mn^{2+} , Ni^{2+} , Prb [三甲基铵丙酸内盐, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, 简称 Prb], Prb 和 Cu^{2+} 后, f-f 超灵敏跃迁吸收光谱的变化. 结果表明, 在 pH2.5 和 3.5 下, Cu^{2+} 均使 Nd^{3+} -Pyb 体系超灵敏跃迁的振子强度增大, 且增大值相同. Cu^{2+} 对 Nd^{3+} -Prb 体系、 Mn^{2+} (或 Ni^{2+}) 对 Nd^{3+} -Pyb 体系超灵敏跃迁吸收光谱均无影响, 讨论了超灵敏跃迁振子强度变化与杂金属配合物形成的关系.

关键词 合成, 稀土, 铜, 杂金属配合物, f-f 超灵敏跃迁

分类号 O627.3, O614.33

自从含 RE^{3+} , Cu^{2+} 的化合物 $\text{REBaCu}_3\text{O}_{6+x}$ 具有不寻常的超导^[1]和磁性^[2]等特性被发现, 人们对这类化合物的合成、结构及磁相互作用机理的研究兴趣也随着增加; 为了控制产物的组成, 从溶液中合成含 RE^{3+} , Cu^{2+} 的杂金属配合物作为前体^[3], 是一种有效的解决办法. 最近发展起来的分子磁性材料, 在性能上很多方面优于以往的合金类磁体, 具有广阔的发展前景^[4]. 分子磁性材料的合成方法之一就是桥联把 RE^{3+} , Cu^{2+} 组装于分子中^[5], 形成杂金属配合物. 因此, 合成含 RE^{3+} , Cu^{2+} 杂金属配合物具有理论意义及潜在的应用价值. 但 RE^{3+} 及 Cu^{2+} 的性质差别较大, 一个配体要同时具备易与 RE^{3+} 及 Cu^{2+} 配位的两种原子 (一般为 N 及 O), 才能有效地把 RE^{3+} , Cu^{2+} 组装到一个分子中. 由于对配体要求苛刻, 所以这类配合物的报导仍很少^[6].

曾以三甲基铵乙酸内盐为配体, 合成配合物 $\text{Li}(\text{I})\text{Cu}(\text{II})$ ^[7]和 $\text{Ca}(\text{II})\text{Cu}(\text{II})$ ^[8]. 本文按此思路, 用吡啶乙酸内盐 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, 简称 Pyb) 为配体, 合成含 RE^{3+} , Cu^{2+} 的杂金属配合物, 根据元素分析、红外光谱确定了配合物的组成及配位形式. 通过 Nd^{3+} 的 f-f 超灵敏跃迁吸收光谱讨论了振子强度变化与杂金属配合物形成的关系.

收稿日期: 1994-10-15

* 广东省自然科学基金资助项目

1 实验部分

1.1 试剂

稀土氧化物是珠江冶炼厂产品, 纯度大于 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 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, 简称 Pyb) 及三甲基铵丙酸内盐 ($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, 简称 Prb) 按文献 [9] 方法合成。

溶液样品的配制: 将 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$, Pyb, Prb, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4 , NaClO_4 样品分别配制成 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的水溶液, 按所要求的比例取需要的体积配成 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Nd^{3+} 水溶液 (加入 NaClO_4 的摩尔数等于体系中其它阴离子的摩尔数的总和)。

1.2 配合物的合成

(1) 将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol, 0.24 g) 的水溶液 (5 mL) 加入 Pyb (6.0 mmol, 0.82 g) 的水溶液 (5 mL) 中, 于 60°C 搅拌 5 min, 然后加入 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2.0 mmol) 的水溶液 (2.5 mL), 搅拌。最后加入 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10.0 mmol, 1.40 g)。用稀 NaOH 或 HClO_4 使体系 pH 均为 2.5 和 3.5, 将溶液置于硅胶干燥器中, 几天后, pH 2.5 的溶液析出蓝色晶体, pH 3.5 的溶液中析出灰蓝色晶体。

(2) 按照 (1) 方法, 用 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 或 NiSO_4 水溶液代替 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液, 在上述 2 种 pH 条件下, 溶液中均析出 2 种不同颜色的晶体。 Mn^{2+} 所在体系析出的晶体为紫蓝色和浅红色, Ni^{2+} 所在体系析出的晶体为紫蓝色和浅绿色。

(3) 按照 (1) 方法, 用 Prb 替代 Pyb, 得到的是绿色及无色 2 种晶体。

1.3 仪器和测试方法

碳、氢、氮元素的含量用美国 P. E. 公司 240C 型元素分析仪测定; 红外光谱由美国 Nicolet 5DX FTIR 光谱仪测定, KBr 压片; 电子吸收光谱用岛津 UV-160A 型紫外可见分光光度计测定。

Nd^{3+} f-f 超灵敏跃迁吸收光谱测定: 于 540~620 nm 范围内对 Nd^{3+} 各溶液进行扫描, 波长每增加 1 nm, 记录一次吸收值 (A)。振子强度 (P) 由下式计算:

$$P_{\text{exp}} = 3.18 \times 10^{-9} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

式中: ϵ 为摩尔消光系数, $\tilde{\nu}$ 为 $1/\lambda$ 。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

由 (1) 得到的 2 类配合物的元素分析结果见表 1, 在 pH 2.5 和 pH 3.5 两种条件下得到的配合物的化学式基本符合 $\text{RECu}(\text{Pyb})_5(\text{ClO}_4)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{RE}_6\text{Cu}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{Pyb})_{12}(\text{ClO}_4)_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=32, 28$)。有趣的是, 反应体系 pH 不同, 得到的配合物差别很大, pH 较大的体系, 溶液中 OH^- 离子浓度较大, 它将与 COO^- 共同对金属离子配位。

由 (2) 所合成得到的晶体是 RE^{3+} , Mn^{2+} (或 Ni^{2+}) 分别与 Pyb 形成的配合物, 不是杂金属配合物。 RE^{3+} 以 Nd^{3+} 为例, 元素分析结果见表 1。由 (3) 所合成得到的晶体,

根据元素分析结果得到各晶体组成如表 1 所示, 可见所得到的是 RE^{3+} , Cu^{2+} 分别与 Prb 的配合物, 表明 Prb 与 Pyb 不同, 它不能将 RE^{3+} , Cu^{2+} 组装到一个分子中。

表 1 配合物的元素分析数据

Tab. 1 Elemental analytical data of the complexes

化 合 物	$w_c/\%$	$w_H/\%$	$w_N/\%$
$\text{LaCu (Pyb)}_5 (\text{ClO}_4)_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	28.04 (27.81)	3.02 (3.27)	4.83 (4.63)
$\text{CeCu (Pyb)}_5 (\text{ClO}_4)_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	28.16 (27.79)	3.09 (3.23)	4.80 (4.63)
$\text{NdCu (Pyb)}_5 (\text{ClO}_4)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	28.19 (28.39)	3.10 (3.06)	4.81 (4.73)
$\text{SmCu (Pyb)}_5 (\text{ClO}_4)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	28.15 (28.27)	3.02 (3.05)	4.65 (4.71)
$\text{GdCu (Pyb)}_5 (\text{ClO}_4)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	28.10 (28.14)	3.10 (3.04)	4.59 (4.69)
$\text{DyCu (Pyb)}_5 (\text{ClO}_4)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	28.07 (28.04)	3.05 (3.03)	4.60 (4.67)
$\text{ErCu (Pyb)}_5 (\text{ClO}_4)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	28.01 (27.95)	3.06 (3.02)	4.56 (4.66)
$\text{YCu (Pyb)}_5 (\text{ClO}_4)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	29.52 (29.49)	3.08 (3.18)	4.85 (4.91)
$\text{La}_6\text{Cu}_{12} (\text{OH})_{24} (\text{Pyb})_{12} (\text{ClO}_4)_{18} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	16.80 (16.77)	2.95 (2.89)	2.70 (2.78)
$\text{Ce}_6\text{Cu}_{12} (\text{OH})_{24} (\text{Pyb})_{12} (\text{ClO}_4)_{18} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	16.40 (16.75)	2.82 (2.88)	2.80 (2.79)
$\text{Nd}_6\text{Cu}_{12} (\text{OH})_{24} (\text{Pyb})_{12} (\text{ClO}_4)_{18} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	16.82 (16.68)	2.69 (2.87)	2.67 (2.79)
$\text{Sm}_6\text{Cu}_{12} (\text{OH})_{24} (\text{Pyb})_{12} (\text{ClO}_4)_{18} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	16.83 (16.58)	2.72 (2.85)	2.62 (2.76)
$\text{Gd}_6\text{Cu}_{12} (\text{OH})_{24} (\text{Pyb})_{12} (\text{ClO}_4)_{18} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	16.58 (16.66)	2.71 (2.73)	2.88 (2.78)
$\text{Dy}_6\text{Cu}_{12} (\text{OH})_{24} (\text{Pyb})_{12} (\text{ClO}_4)_{18} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	16.49 (16.58)	2.61 (2.72)	2.70 (2.76)
$\text{Er}_6\text{Cu}_{12} (\text{OH})_{24} (\text{Pyb})_{12} (\text{ClO}_4)_{18} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	16.37 (16.50)	2.52 (2.70)	2.62 (2.75)
$\text{Y}_6\text{Cu}_{12} (\text{OH})_{24} (\text{Pyb})_{12} (\text{ClO}_4)_{18} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	17.99 (17.32)	2.82 (3.16)	2.96 (2.87)
$\text{Nd (Pyb)}_2 (\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21.30 (21.31)	2.80 (2.81)	3.40 (3.55)
$\text{Mn (Pyb)}_3 (\text{ClO}_4)_3$	37.80 (37.91)	3.10 (3.18)	6.20 (6.31)
$\text{Ni (Pyb)}_2 (\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	27.70 (27.84)	3.70 (3.67)	4.54 (4.64)
$\text{Nd (Prb)}_2 (\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	18.41 (18.55)	4.50 (4.41)	3.70 (3.61)
$\text{Cu (Prb)}_2 (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25.47 (25.69)	5.33 (5.35)	4.74 (4.99)

注: 括号内为计算值

2.2 红外光谱分析

组成相同 (或相似) 的配合物, 红外光谱基本相似。不同配合物的羧基吸收峰列于表 2。

配体 Pyb 的 $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$ 及 $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$ 分别为 1637cm^{-1} 和 1377cm^{-1} , 两者之差 $\Delta\nu$ 为 260cm^{-1} 。两类配合物及 Pyb 在 3370cm^{-1} 附近有较宽的吸收峰, 说明配合物中存在水分子, 这与元素分析结果相符, Pyb 中的水分子是由于实验过程样品吸潮所致。

配合物 $\text{RE}_6\text{Cu}_{12} (\text{OH})_{24} (\text{Pyb})_{12} (\text{ClO}_4)_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱中 $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$ 为单峰 (位于 1630cm^{-1}), 说明羧基只存在一种配位形式, 它与 $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$ ($\sim 1391\text{cm}^{-1}$) 之差 $\Delta\nu$ 为 $\sim 239\text{cm}^{-1}$, 比自由配体的 $\Delta\nu$ (260cm^{-1}) 小 21cm^{-1} , 表明羧基与金属离子间以双齿配位。这类配合物 $\Delta\nu$ (239cm^{-1}) 接近于桥式配位的配合物 $[\text{Mn (Pyb)}_2 (\text{H}_2\text{O})_3] \text{Cl}_2$ 之羧基 $\Delta\nu$ (234cm^{-1})^[10], 故配合物中存在的羧基配位方式也应为桥式, 这种推论与 X 射线晶体结构分析所得结果一致。

表 2 配合物中羧基的主要红外吸收频率

Tab. 2 Absorption bands for the carboxylate groups /cm⁻¹

RE	RECu (Pyb) ₅ (ClO ₄) ₅ · nH ₂ O			RE ₆ Cu ₁₂ (OH) ₂₄ (Pyb) ₁₂ (ClO ₄) ₁₈ · nH ₂ O		
	$\nu_{\text{as}(\text{COO})}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO})}$	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{as}(\text{COO})}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO})}$	$\Delta\nu$
La	1637 (强)	1405 (强)	232	1630 (强)	1384 (强)	246
	1686 (肩)		281			
Ce	1630 (强)	1405 (强)	225	1630 (强)	1392 (强)	238
	1686 (肩)		281			
Nd	1630 (强)	1405 (强)	225	1630 (强)	1392 (强)	238
	1686 (肩)		281			
Sm	1630 (强)	1405 (强)	225	1630 (强)	1391 (强)	239
	1686 (肩)		281			
Gd	1630 (强)	1405 (强)	225	1630 (强)	1391 (强)	239
	1686 (肩)		281			
Dy	1630 (强)	1405 (强)	225	1630 (强)	1391 (强)	239
	1686 (肩)		281			
Er	1637 (强)	1405 (强)	232	1630 (强)	1392 (强)	238
	1686 (肩)		281			
Y	1630 (强)	1405 (强)	225	1638 (强)	1390 (强)	238
	1686 (肩)		281			

配合物 RECu(Pyb)₅(ClO₄)₅ · 5H₂O 的红外光谱表明, $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$ 有两个峰, 位于 1686cm⁻¹ 及 1630cm⁻¹, $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$ 位于 1405cm⁻¹, $\Delta\nu$ 分别为 281cm⁻¹ 及 225cm⁻¹. 可见配位物中存在两种配位形式的羧基, 即单齿及桥式两种羧基. 峰的强度是位于 1630cm⁻¹ 远远大于 1686cm⁻¹, 说明配合物中桥式羧基含量大于单齿配位的羧基, 这种推论与 X 射线晶体结构分析得结果一致.

2.3 f-f 超灵敏跃迁吸收光谱研究

按照选律, 稀土离子的 f-f 间电子跃迁是宇称禁阻的, 其跃迁强度很弱, 且不随稀土离子周围环境不同而变化, 但少数吸收峰的振子强度 P (即吸收峰面积) 却对稀土离子周围环境的变化十分敏感, 这种峰称为超灵敏跃迁峰. 超灵敏跃迁光谱可作为稀土配合物生成、配位几何构型等的探针^[11]. 本文利用 Nd³⁺f-f 超灵敏跃迁光谱的变化, 探讨溶液中配合物的生成情况.

Nd³⁺ 各体系的超灵敏跃迁吸收光谱峰范围, 最大吸收波长 (λ_{max})、最大吸收的摩尔消光系数 (ϵ_{max})、振子强度 (P) 列于表 3.

由表 3 可知, Nd³⁺ 水合物的最大吸收峰 λ_{max} 位于 574.9nm (ϵ_{max} 5.53), 对应于中心离子 Nd³⁺ 的 ⁴I_{9/2} → ²G_{7/2}, ⁴G_{5/2} 的超灵敏跃迁. 随着 Pyb 的加入, 峰位置及吸收值均增大, λ_{max} 为 575.2nm (ϵ_{max} 5.65), 振子强度由水合物的 7.85×10^{-6} 升至 8.76×10^{-6} . 这些变化表明 Pyb 中的 COO⁻ 取代了部分 H₂O 而与 Nd³⁺ 配位.

向 Nd³⁺-Pyb 体系中加入 Cu²⁺, 峰形及最大吸收峰位置基本没有变化, 但 ϵ_{max} 由原来

的 5.65 增大至 5.95, P 值由原来的 8.76×10^{-6} 增大至 10.36×10^{-6} .

表 3 水溶液中 Nd^{3+} 超灵敏跃迁光谱数据及振子强度

Tab. 3 The hypersensitive transition spectral data and oscillator strengths of Nd^{3+} in aqueous solution

体 系	pH	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\varepsilon/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	峰范围/nm	$P \times 10^{-6}$
$\text{Nd}^{3+}-\text{H}_2\text{O}$	~3.5	574.9	5.53	563~595	7.85
$\text{Nd}^{3+}-\text{Pyb}$ (2:6)	~3.5	575.2	5.65	564~595	8.76
$\text{Nd}^{3+}-\text{Pyb}-\text{Cu}^{2+}$ (2:6:1)	~3.5	575.3	5.95	564~595	10.36
$\text{Nd}^{3+}-\text{Pyb}-\text{Cu}^{2+}$ (2:6:1)	~2.5	575.3	5.95	564~595	10.36
$\text{Nd}^{3+}-\text{Pyb}-\text{Mn}^{2+}$ (2:6:1)	~3.5	575.2	5.65	654~595	8.76
$\text{Nd}^{3+}-\text{Pyb}-\text{Ni}^{2+}$ (2:6:1)	~3.5	575.2	5.65	654~595	8.76
$\text{Nd}^{3+}-\text{Prb}$ (2:6)	~3.5	576.6	6.58	566~598	11.5
$\text{Nd}^{3+}-\text{Prb}-\text{Cu}^{2+}$ (2:6:1)	~3.5	576.6	6.58	566~598	11.5

根据实验中 Nd^{3+} 振子强度随 Cu^{2+} 的加入不但不减小反而增大, 说明 Cu^{2+} 不仅仅是影响与 Nd^{3+} 配位的 Pyb 的浓度, 而且还是影响了 Nd^{3+} 的配位环境, 这可能是杂金属配合物的生成. X-射线单晶结构分析表明, 在这种条件下合成得到的晶体, 是含 Cu^{2+} , RE^{3+} 的杂金属配合物 (这方面工作将另文报导).

从实验部分 (1) 可知, pH2.5 和 3.5 两种条件下得到的配合物分别为 $\text{RECu}(\text{Pyb})_5(\text{ClO}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RE}_6\text{Cu}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{Pyb})_{12}(\text{ClO}_4)_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 而 $\text{Nd}^{3+}-\text{Pyb}-\text{Cu}^{2+}$ 体系在这两种 pH 条件下吸收光谱及振子强度完全相同, 这可能是因为两种配合物中, Nd^{3+} 所在配位环境相似的缘故.

用 Mn^{2+} (或 Ni^{2+}) 代替 Cu^{2+} , 得到 $\text{Nd}^{3+}-\text{Pyb}-\text{Mn}^{2+}$ (或 Ni^{2+}) 体系, 其 f-f 超灵敏跃迁吸收光谱数据及 P 值见表 3; 用 Prb 代替 Pyb 所得 $\text{Nd}^{3+}-\text{Prb}-\text{Cu}^{2+}$ 体系的 f-f 超灵敏跃迁光谱数据及 P 值见表 3. 从表 3 可见, 各光谱数据及振子强度 $\text{Nd}^{3+}-\text{Pyb}-\text{Mn}^{2+}$ (或 Ni^{2+}) 与 $\text{Nd}^{3+}-\text{Prb}$ 相同, $\text{Na}^{3+}-\text{Pyb}-\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{Nd}^{3+}-\text{Prb}$ 相同. 表明以 Pyb 为配体, 无法得到含 RE^{3+} , Mn^{2+} (或 Ni^{2+}) 的杂金属配合物; 以 Prb 为配体, 无法得到含 RE^{3+} 及 Cu^{2+} 的杂金属配合物. 这与实验部分 (2) 和 (3) 所得结果一致.

可见, f-f 超灵敏跃迁吸收光谱可作为配合物形成情况的探针.

参 考 文 献

- 1 Hor P H, Meng R L, Wang Y Q et al. Superconductivity above 90 K in the square-planar compound system $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ with $\text{A}=\text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$ and Lu . *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 1891~1894
- 2 Poddar A, Mandal P, Choudhurg P et al. Superconductivity in $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ compounds, where $\text{A}=(\text{R}_1)_x(\text{R}_2)_{1-x}$ and $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Zr}$ and Nb . *J Phys C*, 1988, 21: 3323~3331
- 3 Wang S N. Heterometallic Yttrium-Copper Complexes. Synthesis and crystal structure of $\text{Y}_2\text{Cu}_8(\mu\text{-PyO})_{12}(\mu\text{-Cl})_2(\mu_4\text{-O})_2(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{PyO}=\text{deprotonated 2-hydroxypyridine}$). *Inorg Chem*, 1991, 30: 2252~2253
- 4 Miller J S, Epstein A J et al. Organic and organometallic molecular magnetic materials designer magnets.

- Angew Chem Int Ed Eng, 1994, 33: 385~415
- 5 Guillou O, Kahn O, Oushoorn R L et al. One and two-dimensional rare earthcopper molecular materials. *Inorg Chim Acta*, 1992, 198~200; 119~131
 - 6 Andruh M, Ramade I, Codjovi E et al. Crystal structure and magnetic properties of $[\text{Ln}_2\text{Cu}_4]$ hexanuclear clusters [where Ln=trivalent lanthanide]. Mechanism of the Gd (Ⅲ) -Cu (Ⅱ) magnetic interaction. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 1822~1829
 - 7 Chen X M, Mak T C W. Mixed-metal complexes containing unusual eightcoordinate $[\text{Cu}(\text{carboxylate})_4]$ cores. *Inorg Chem*, 1994, 33: 2444~2450
 - 8 Chen X M, Mak T C W. Crystal structure of a novel heterotetranuclear complex. $\{[\text{CuCa}(\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$. *Polyhedron*, 1994, 13: 1087~1090
 - 9 Chen X M, Mak T C W. Preparation and crystal structures of four silver (Ⅰ) complexes of betaine derivatives. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1991, 3253~3260
 - 10 Chen X M, Mak T C W, Metal-betaine interactions. I. Crystal structure of polymeric trans-diaquabis(pyridine betaine) manganese (Ⅱ) dichloride. *J Crystallogr Spectrosc Res*, 1991, 21 (1): 21~25
 - 11 Darnall D W et al. Proceeding of the 9th Rare Earth Research Conference, 1971, 1: 278~291

Synthesis and Characterization of Heterometallic Lathanoid (Ⅲ) -Copper (Ⅱ) Complexes

Wu Yuluan* Tong Yezhang Yang Yansheng Chen Xiaoming

Abstract Two series of RE^{3+} - Cu^{2+} complexes containing pyridinioacetate ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, abbreviated as Pyb) ligands have been synthesized; the empirical formula are $\text{RECu}(\text{Pyb})_5(\text{ClO}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}$) and $\text{RE}_5\text{Cu}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{Pyb})_{12}(\text{ClO}_4)_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, n=32$; $\text{RE}=\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}, n=28$) respectively. The complexes have been characterized by elemental analyses and IR spectra. The absorption bands of the f-f hypersensitive transition for Nd^{3+} in aqueous solution in the presence of Pyb, Pyb and Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Prb (trimethylammonioipropionate), Prb and Cu^{2+} were investigated. The results show that Cu^{2+} can enhance the oscillator strength of Nd^{3+} -Pyb aqueous solution, and the increased value is the same when pH value is ~ 2.5 and ~ 3.5 . No influence of Mn^{2+} or Ni^{2+} on Nd^{3+} -Pyb and Cu^{2+} on Nd^{3+} -Prb systems have been observed. The correlation between the change of oscillator strength and the formation of heterometallic complexes have been discussed.

Keywords synthesis, rare earth, copper, heterometallic complexes, f-f hypersensitive transition

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275