

· 研究简报 ·

## 稀土三元配合物的研究(IV)·

### Eu(III)-TTA-碱配合物的精细荧光光谱 和Eu近邻点对称性

李奕根 杨燕生 李沅英  
(化学系)

#### 摘 要

在77K测定了晶粉状Eu(III)-TTA-碱三元配合物的精细荧光光谱,并应用群论方法及跃迁选律结合实验测得荧光光谱中各f-f能级跃迁对应的谱峰的分裂数目,推断出各三元配合物中Eu(III)所处近邻的点对称性。

**关键词** 钕, 荧光光谱, 谱峰分裂数目, 点对称性

Eu-β二酮类的三元配合物自六十年代以来已为许多学者所研究<sup>[1~3]</sup>,但对Eu(III)在这些配合物中所处的点对称性问题则涉及较少<sup>[4]</sup>。由于钕配合物的结构和它的发光性质之间的关系对寻找新的发光配合物极有意义,而且对了解一个较复杂的体系,如生物体系的中心金属离子近邻环境对称性信息,也是十分必要的。本文着重比较了 $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^{-}[\text{Q}]^{+}$ 和 $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{S}_n$ ( $\text{Q} = \text{PipH}, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 和 $\text{DBGH}$ ;  $\text{S}_n = (\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{TPPO})_2$ ,  $\text{Phen}$ 和 $\text{Dpy}$ )两种类型配合物的荧光性质,并对Eu(III)在这两类配合物中的近邻点对称性进行了讨论。

#### 1 实验部分

1.1 配合物的合成 见本系列研究 III<sup>[6]</sup>。

1.2 低温荧光光谱 光源采用NRG-0.9-5-90氮分子激光器337.1nm的激光,经反射镜以45°角投射于样品,样品发射荧光经聚焦透镜后,以SPEX1403双光栅单色仪记录,狭缝0.1nm,分辨率0.033Å,以5cm<sup>-1</sup>为单位取点, Eu-TTA-碱三元配合物的荧光光谱在液氮中测定。为使谱图较清楚,将<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0,1,3,4</sub>的跃迁谱图均放大5倍。

#### 2 结果与讨论

液氮下两种类型配合物的有代表性的荧光光谱见图1。各配合物的荧光光谱的谱峰归属及其分裂数目列于表1和表2。

本文1990年7月3日收到

● 国家自然科学基金和长春物理所激发态物理开放实验室资助项目

文中HTTA噻吩甲酰三氟丙酮, Pip哌啶, Dpg二苯肌, TPPO三苯基氧化膦, Phen, 1, 10邻菲罗啉, Dpy1,4联吡啶

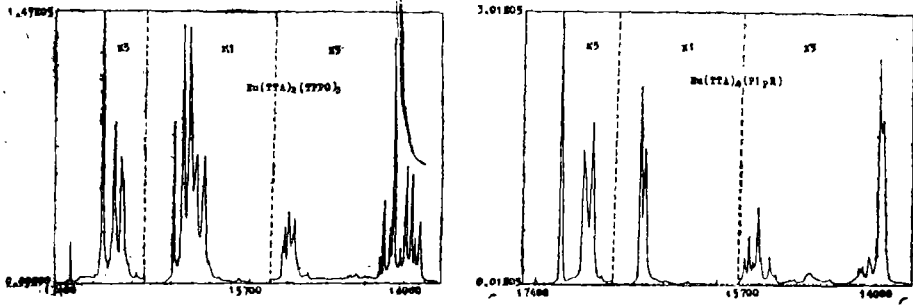


图1  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 和 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PipH})_2$ 的荧光光谱(液氮下)

Fig.1 The fluorescence spectra of  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$  and  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PipH})_2$  (Liq.  $\text{N}_2$ )

表1  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{S}_n$ 型配合物精细荧光光谱峰归属

Tab.1 Assignments of the bands of the fine fluorescence spectra for  $\text{EuTTA}_3\text{S}_n$  type complexes

配合物	$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$					$\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$				
主要谱峰值 ( $\text{cm}^{-1}$ )	14335	15390	16345	16970	17255	14580	15380	16340	16935	17240
	14500	15370	16265	16865	14490	15350	16305	16905		
	14450	15340	16210	16810	14450	15285	16230	16765		
	14420	15290	16145	14425	15250	16140				
	14360	16085	14330	15980						
	14310	14260								
	14265	14225								
	14230	14210								
14190	14145									
谱峰分裂数	9	4	5	3	1	9	4	5	3	1
谱峰归属 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$	$^7\text{F}_4$	$^7\text{F}_3$	$^7\text{F}_2$	$^7\text{F}_1$	$^7\text{F}_0$	$^7\text{F}_4$	$^7\text{F}_3$	$^7\text{F}_2$	$^7\text{F}_1$	$^7\text{F}_0$
配合物	$\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Dpy}$					$\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
主要谱峰值 ( $\text{cm}^{-1}$ )	14555	15390	16325	16930	17230	14535	15400	16355	16970	17250
	14510	15370	16305	16895	14515	15380	16260	16890		
	14410	15350	16205	16745	14450	15365	16205	16775		
	14375	15310	16155	14415	15360	16130				
	14315	15250	15970	14370	15330	16080				
	14270	14270	15265							
	14220	14240	15240							
	14135	14225								
14180										
谱峰分裂数	8	5	5	3	1	9	7	5	3	1
谱峰归属 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$	$^7\text{F}_4$	$^7\text{F}_3$	$^7\text{F}_2$	$^7\text{F}_1$	$^7\text{F}_0$	$^7\text{F}_4$	$^7\text{F}_3$	$^7\text{F}_2$	$^7\text{F}_1$	$^7\text{F}_0$

表 2 [Eu(TTA)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[QH]<sup>+</sup>型配合物精细荧光光谱谱峰归属  
 Tab.2 Assingments of the bands of the fluorescence spectra of [Eu(TTA)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[QH]<sup>+</sup> type complex

配合物	Eu(TTA) <sub>4</sub> ·PipH					Eu(TTA) <sub>4</sub> ·N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>				
主要谱峰 值 (cm <sup>-1</sup> )	14450	15450	16360	16860	—	14465	15385	16325	?	17245
	14360	15410	16320	16780		14350	15370	16170		
	14280	15370				14260	15355			
	14250	15335				14210	15320			
	14415	15310								
谱裂数	5	5	2	2	0	4	4	2	2	1
谱归属 <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>j</sub>	<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>
配合物	Eu(TTA) <sub>4</sub> DBGH(1)					Eu(TTA) <sub>4</sub> DBGH(2)				
主要谱峰 值 (cm <sup>-1</sup> )	14555	15385	16355	16900	17230	14270	15275	16165		
	14460	15350	16250	16880		14220				
	14335	15335	16205	16830						
谱裂数						5	5	4	3	1
谱归属 <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>j</sub>						<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>

为了通过Eu(Ⅲ)的荧光发射光谱确定Eu(Ⅲ)离子所处的点对称性,最适用荧光最强的自<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>j</sub>跃迁,而这一组跃迁中<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0,2,4,6</sub>是较强的电偶极跃迁,<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>是由于J-混效应引起的弱的电偶极跃迁,<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>则是允许的磁偶极跃迁,它们的强度顺序一般是<sup>7</sup>F<sub>2</sub>><sup>7</sup>F<sub>1</sub>><sup>7</sup>F<sub>4</sub>><sup>7</sup>F<sub>0</sub>≈<sup>7</sup>F<sub>3</sub>。<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>在配体场中不产生分裂,因此,在荧光光谱中<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>峰出现的数目是否1个,可用来判断体系中是否只有1种纯物质;而<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>的谱峰分裂数目较多,难以分辨清楚;因此,根据以上情况,在忽略荧光峰强度影响的情况下,我们将表1及表2各配合物所归属于<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0,1,2,4</sub>各跃迁谱峰的分裂数目与用群论方法和Judd-Ofelt理论计算得到f<sup>6</sup>组态Eu(Ⅲ)在32点群中<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→F<sub>0,1,2,4</sub>的跃迁数目<sup>[6]</sup>(表3)进行对照。归纳出如下几个要点:

①加和型Eu(TTA)<sub>3</sub>S<sub>n</sub>(S<sub>n</sub>=TPPO<sub>2</sub>,Phen和Dpy)三元配合物的荧光光谱中属<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0,1,2,4</sub>各谱峰分裂数均为1、3、5、9,对照表3说明Eu(Ⅲ)所处近邻点对称性可能是单斜晶系的C<sub>1</sub>或单斜晶系的C<sub>2</sub>或C<sub>s</sub>。结构分析表明Eu(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>与Nd(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>是同晶,具有8配位的十二面体结构<sup>[7]</sup>,因此Eu(Ⅲ)在Eu(TTA)<sub>3</sub>·(TPPO)<sub>2</sub>中的位置对称性应属三斜晶系C<sub>1</sub>点称性。又根据Eu(AcAc)<sub>3</sub>·Phen晶体属单斜晶系,呈四方反棱柱的配位结构<sup>[8]</sup>,而我们的实验表明含Phen和Dpy的三元配合物的荧光光谱非常接近,它们的配位形式应相似,因此Eu(Ⅲ)在这两个三元配合物中的位置

表3 32点群中 $f^6$ 组态的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 跃迁 $(f^6)$ Tab.3  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  transition of  $f^6$  configuration in 32 point groups

晶系	点群	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 的跃迁数目				晶系	点群	${}^7F_J$ 的跃迁数目			
		0 → 0	0 → 1	0 → 2	0 → 4			0 → 0	0 → 1	0 → 2	0 → 4
三斜	$C_1$	1	3	5	9	三角	$C_{3v}$	1	2	3	5
	$C_i$	0	3	0	0		$D_3$	0	2	2	4
单斜	$C_s$	1	3	5	9		$D_{3d}$	0	2	0	0
	$C_2$	1	3	5	9		$S_6$	0	2	0	0
	$C_{2h}$	0	3	0	0	六角	$C_6$	1	2	2	2
正交	$C_{2v}$	1	3	4	7		$C_{6v}$	1	2	2	2
	$D_2$	0	3	3	6		$D_6$	0	2	0	0
	$D_{2h}$	0	3	0	0		$C_{3h}$	0	2	1	4
四角	$C_4$	1	2	2	5		$D_{3h}$	0	2	1	3
	$C_{4v}$	1	2	2	4		$C_{6h}$	0	2	0	0
	$S_4$	0	2	3	4	$D_{6h}$	0	2	0	0	
	$D_{2d}$	0	2	2	3	立方	$T$	0	1	1	2
	$D_4$	0	2	0	3		$T_d$	0	1	1	1
	$C_{4h}$	0	2	0	0		$T_h$	0	1	0	0
$D_{4h}$	0	2	0	0	$O$		0	1	0	0	
$C_3$	1	2	3	6	$O_h$		0	1	0	0	

对称性也应均属单斜晶系 $C_s$ 点群对称性,但还需进一步证实。

② 络合型 $[\text{Eu}(\text{TTA})_4][\text{PipH}]^+$ 的荧光光谱较上述加和型三元配合物的谱图简单很多,表明它应具有较高的对称性。由于谱图中没有对应于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 的跃迁峰,其 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,4}$ 跃迁峰的分裂数为0、2、2、4;对照表3,并参考文献[4,9]的工作,认为 $\text{Eu}(\text{III})$ 在 $[\text{Eu}(\text{TTA})_4][\text{PipH}]^+$ 中近邻的对称性可能是 $D_{2d}$ 。

③ 其他3个配合物在排除存在的弱峰干扰后,才能进一步推定其中 $\text{Eu}(\text{III})$ 所处位置对称性。这里就我们对问题的分析报道如下,推论结果均有待进一步证实。

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 的荧光光谱中对应于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ 的谱峰分裂数目分别为5、3,均超过理论上所允许的数目,表明体系不止存在1种点群对称性,又根据 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 的谱峰有1个非常弱的附加峰,说明其中有1种点群对称性的含量是很低的;经与 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ 谱峰分裂数对照,排除次要弱峰的干扰后,表中列出 $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,4}$ 各跃迁谱峰分裂数,它也是1、3、5、9;已知 $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构属三斜晶系 $(10)$ ,因而推定 $\text{Eu}(\text{III})$ 在 $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中所处点群对称性属 $C_1$ 。

$[\text{Eu}(\text{TTA})_4][\text{NET}_4]^+$ 的荧光光谱中对应于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的分裂超过了其最大允许数3,表明体系存在不止一种对称中心,而 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,2}$ 跃迁峰数只是1和2,因此,在此体系中 $\text{Eu}(\text{III})$ 所处两种对称中心的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,4}$ 各谱峰的分裂数只可能分配为0、3、

0、? (杂质) 和 1、2、2、4 (主); 对照表 3 则可推定  $\text{Eu(III)}$  在  $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$   $[\text{NEt}_4]^+$  中所处点称性应属  $C_{4v}$ 。

$[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$   $[\text{DBGH}]^+$  的荧光光谱中对应于  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,4}$  各跃迁的分裂数目为 1、3、4、5, 在  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  跃迁峰处有 2 个附加小峰, 可认为是体系中共存少量的  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{DBGH}$  所引起; 因此, 对照表 3 后, 推定  $\text{Eu(III)}$  在  $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$   $[\text{DBGH}]^+$  中所处点称性应属  $C_{2v}$ 。

上述结果表明: 利用  $\text{Eu(III)}$  离子的荧光光谱可以推测  $\text{Eu(III)}$  所处的位置点称性, 从而获得配合物结构的重要信息。虽然物质内部结构的最有力、最准确的手段是 X-射线衍射, 但对许多物质我们无法获得它们的单晶, 利用  $\text{Eu(III)}$  荧光光谱作为结构探针则是一种很有力的手段。当然, 利用荧光光谱推测内部结构点称性, 若佐以 X-射线结构分析的有关结果, 则更为有利。

### 参 考 文 献

- 1 Melby L R, Rose N J, Abramson E. J Amer Chem Soc, 1964; 86: 5117
- 2 孙家滨等. New Front RE Sci Appl, Proc Internation Conference Development Application, 1985; 2: 864
- 3 Карачев В Е, Мироченик А Г, Шелюков Р Н. ЖЧун Неорг Хим, 1984; 29:684
- 4 Bauer H, Blanc J, Ross D. J Amer Chem Soc, 1964; 84: 5125
- 5 杨燕生, 李奕根, 李沅英. 中山大学学报(自然科学)论丛, 1990; 9(3):124
- 6 张思远. 发光与显示, 1983; (3): 18
- 7 李奕根等. 结构化学, 1988; 7(3): 165
- 8 Watson W H. J Inorg Nucl Chem, 1972; 34: 501
- 9 宾士琦等. 科学通报, 1983; 28(8): 1151
- 10 White J G. Inorg Chim Acta, 1976; 16: 159

## Study of Ternary Coordination Compounds of Rare Earths

### IV. Fine Fluorescence Spectra of $\text{Eu(III)}$ -TTA-Base and $\text{Eu(III)}$ Site Symetry in These Coordination Compounds

Li Yigen Yang Yansheng\* Li Yuanyin

#### Abstract

$\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot n\text{S}$  ( $n\text{S} = 2\text{H}_2\text{O}, 2\text{TPPO}, \text{Phen}, \text{Dpy}$ ) and  $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^- (\text{Q})^+$  ( $\text{Q} = \text{PipH}, \text{Et}_4\text{N}, \text{DBGH}$ ) were synthesized and their high resolution emission spectra were

examined at 77 K in microcrystals. The number of Stark splitting of the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,4}$  transition for the four  $\text{EuTTA}_3\text{Sn}$  complexes are 1,3,5,9. The site symmetry of  $\text{Eu}(\text{III})$  in these four complexes was inferred to be  $C_1$ ,  $C_1$ ,  $C_s$  and  $C_s$  from the known crystal structure of the related complexes. While, the number of Stark splitting of  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,4}$  transition for the three  $(\text{EuTTA}_4)^-(\text{Q})^+$  complexes are 0,2,2,5; 1,2,2,4 and 1,3,4,5 respectively. Thus, the site symmetry of  $\text{Eu}(\text{III})$  in these three complexes was inferred to be  $D_{2d}$ ,  $D_{4v}$  and  $C_{2v}$  respectively, from comparison with the data of  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  transition of  $f^6$  configuration in 32 point groups and the known crystal structure of the related complexes.

**Keywords** europium, fine fluorescence spectra, number of Stark splitting of f-f electronic transition, site symmetry