

镧系元素与邻菲咯啉单氮氧化物及乙酰丙酮三元配合物的研究

刘伟生 谭民裕* 王 欣 张善宇

(兰州大学化学系, 兰州)

本文合成十三种镧系元素与邻菲咯啉单氮氧化物(PhenNO)及乙酰丙酮(Hacac)的三元配合物。元素分析确定配合物的组成为 $\text{Ln}(\text{PhenNO})(\text{acac})_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Lu}$)。对该系列配合物的红外光谱、紫外光谱、荧光光谱、热谱及电导等性质进行了研究。Sm(PhenNO)(acac)₃ 的 X 射线单晶结构分析表明, 金属离子与三个 acac 及一个 PhenNO 的七个氧一个氮原子配位, 配位数为八, 配位多面体为变形十二面体。

吡啶类氮氧化物与稀土具有较好的配位作用^[1-3], 其中某些配合物具有荧光^[2]。稀土与 β -二酮类的配合物在新型发光材料、萃取化学、位移试剂等方面已有广泛的研究及应用^[4-6]。而以邻菲咯啉单氮氧化物(PhenNO)为配体的三元配合物尚未见文献报道, 以 PhenNO 为配体的配合物的单晶结构亦未见报道。我们首次合成了 PhenNO 及乙酰丙酮(Hacac)与镧系元素的三元配合物, 研究了它们的组成、物化性质、晶体结构和分子结构。荧光光谱表明, 铈的配合物具有良好的发光性能。

实 验

试剂 镧系金属氧化物, 纯度 99.9% 以上(上海跃龙化工厂生产); 乙酰丙酮, 化学纯(北京化工厂生产), 纯化方法: 用无水硫酸钠干燥后, 蒸馏, 收集 140—141°C 的馏分; 邻菲咯啉单氮氧化物参照文献[7]合成; 其它试剂均为分析纯。

测试方法及仪器 金属含量用 EDTA 配位滴定法测定, 二甲酚橙作指示剂, C, H, N 元素含量分析使用 CARLO ERBA1106 型(意大利)元素分析仪。红外光谱用 Nicolet 170SX FT-IR 仪(4000—200 cm^{-1}), KBr 压片(PhenNO 及配合物)或 NaCl 盐片涂层(Hacac)法测定。紫外光谱使用 DU-7B 型紫外可见光谱仪在乙醇溶液中测定。荧光光谱使用日立 850 型荧光光谱仪。热谱分析使用 Dupont 1090 型热谱仪于空气氛中进行。电导测定使用国产 DDS-11A 型电导率仪。单晶结构分析使用 CAD4 X 射线四圆衍射仪。

配合物的合成与单晶制备 将 0.5 mmol 相应的镧系金属氧化物用 6 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸溶解, 小火蒸去大部分过量盐酸, 调节 pH 为 5, 加入 1.5 mmol 新蒸馏的 Hacac, 搅拌下滴加 1:3 氨水, 调至 pH 约为 6.5, 溶液出现沉淀, 继续搅拌 4 h, 用蒸馏水洗涤沉淀至无 Cl^- 离子, 真空干燥, 得稀土乙酰丙酮盐^[8]。将乙酰丙酮盐溶于 10 mL 无水乙醇中, 搅拌下滴加含 0.5 mmol PhenNO 的 5 mL 无水乙醇溶液, 渐有结晶析出, 继续搅拌约 2 h, 静置, 过滤, 用冷无水乙醇洗涤沉淀 1—2 次, 在无水乙醇中重结晶, 真空干燥至恒重。产品为晶状粉末, 产率约 75%。

将所制得的钐配合物溶于无水乙醇中,并让该溶液在室温下自然挥发,约一周后有淡黄色针状晶体析出,此晶体适合于做 X 射线单晶衍射结构分析。

配合物的组成分析 元素分析数据与通式为 $\text{Ln}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 的组成符合较好。 $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{LaN}_2\text{O}_7$ (计算值: C, 51.28; H, 4.62; La, 21.96; N, 4.43. 实测值: C, 51.17; H, 4.66; La, 22.02; N, 4.69). $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_7\text{Pr}$ (计算值: C, 51.11; H, 4.61; N, 4.42; Pr, 22.21, 实测值: C, 50.90; H, 4.54; N, 4.39; Pr, 22.30). $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{NdO}_7$ (计算值: C, 50.84; H, 4.58; N, 4.39; Nd, 22.61. 实测值: C, 50.94; H, 4.55; N, 4.48; Nd, 22.74). $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_7\text{Sm}$ (计算值: C, 50.37; H, 4.54; N, 4.35; Sm, 23.35. 实测值: C, 50.82; H, 4.43; N, 4.60; Sm, 23.04). $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{EuN}_2\text{O}_7$ (计算值: C, 50.24; H, 4.54; Eu, 23.54; N, 4.34. 实测值: C, 50.15; H, 4.50; Eu, 23.34; N, 4.46). $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{GdN}_2\text{O}_7$ (计算值: C, 49.83; H, 4.49; Gd, 24.16; N, 4.30. 实测值: C, 49.94; H, 4.45; Gd, 24.43; N, 4.58). $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_7\text{Tb}$ (计算值: C, 49.70; H, 4.48; N, 4.29; Tb, 24.35. 实测值: C, 49.39; H, 4.31; N, 4.43; Tb, 24.73). $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{DyN}_2\text{O}_7$ (计算值: C, 49.43; H, 4.46; Dy, 24.77; N, 4.27. 实测值: C, 49.21; H, 4.40; Dy, 24.72; N, 4.47). $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{HoN}_2\text{O}_7$ (计算值: C, 49.25; H, 4.44; Ho, 25.05; N, 4.26. 实测值: C, 49.22; H, 4.34; Ho, 24.90; N, 4.31). $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{ErN}_2\text{O}_7$ (计算值: C, 49.08; H, 4.42; Er, 25.31; N, 4.24. 实测值: C, 49.01; H, 4.45; Er, 25.49; N, 4.25). $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_7\text{Tm}$ (计算值: C, 48.94; H, 4.41; N, 4.23; Tm, 25.50. 实测值: C, 48.91; H, 4.40; N, 4.02; Tm, 25.20). $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_7\text{Yb}$ (计算值: C, 48.65; H, 4.39; N, 4.20; Yb, 25.96. 实测值: C, 48.45; H, 4.38; N, 4.30; Yb, 25.56). $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{LuN}_2\text{O}_7$ (计算值: C, 48.51; H, 4.37; Lu, 26.17; N, 4.19. 实测值: C, 48.23; H, 4.02; Lu, 26.02; N, 4.10).

结果与讨论

红外光谱 所有配合物的红外谱图相似,说明配合物分子具有相似的结构。形成三元配合物后, Hacac 的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (1709 cm^{-1}) 及烯醇式的 ν_{OH} (2600 cm^{-1})^[3] 均消失,而产生 $\nu_{\text{a},\text{C}=\text{O}}$ ($1595\text{—}1560\text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{s},\text{C}=\text{O}} + \delta_{\text{CH}}$ ($1397\text{—}1400\text{ cm}^{-1}$)^[10] 等吸收峰,表明 Hacac 以烯醇式负离子的形式与金属离子配位。 PhenNO 的 $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 键弯曲振动 $\delta_{\text{N}\rightarrow\text{O}}$ (810 cm^{-1}) 在形成配合物后位移至 $816\text{—}818\text{ cm}^{-1}$; 芳环的碳氢面外弯曲振动 γ_{CH} (843 cm^{-1} , 710 cm^{-1}) 在形成配合物后位移约 $4\text{—}18\text{ cm}^{-1}$, 上述变化被认为是由 PhenNO 分子中吡啶 N 原子及氧化吡啶 $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 键的 O 原子与金属离子配位引起的^[3]。由于 acac 在 $1200\text{—}1600\text{ cm}^{-1}$ 区域有强的吸收,掩盖了 PhenNO 的 $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 键的伸缩振动及芳环伸缩振动的吸收,因而在配合物的红外光谱中未观察到上述有关吸收峰。配合物的红外光谱在远红外区出现了对应于 $\nu_{\text{Ln}-\text{O}}(\text{acac})$ ($402\text{—}408\text{ cm}^{-1}$)^[11] 及 $\nu_{\text{Ln}-\text{O}}(\text{PhenNO})$ ($360\text{—}370\text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{Ln}-\text{N}}(\text{PhenNO})$ ($271\text{—}280\text{ cm}^{-1}$)^[12] 的新的吸收峰,进一步证明了 acac 的 $\text{C}=\text{O}$ 及 PhenNO 的 $\text{N}\rightarrow\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$ 皆为配位基。晶体结构分析证实了上述推论。

紫外光谱 与配体比较,配合物的紫外光谱基本上以 PhenNO 的紫外吸收为其主要特征,但各吸收峰间的相对强度有差异,并产生一定的位移。属于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的三个吸收峰 (216 , 240 , 268.5 nm)^[13] 在形成配合物后发生紫移或红移 ($213\text{—}214$, 241 , $270\text{—}276\text{ nm}$)。上述变化反映了形成三元配合物后,配位作用对配体能级状态的影响。属于 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁的吸收峰 (315 nm)^[13] 在形成配合物后,其吸收强度显著减弱,这可能是由于 PhenNO 与中心离子形成

配位键后, 配位原子上的孤对电子向中心离子偏移, 而使 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁几率减小引起的。由于 acac 的紫外吸收较弱, 其 λ_{\max} (280 nm) 在 PhenNO 吸收峰附近, 故配合物的紫外光谱中有关 acac 的吸收只在 270—276 nm 处吸收峰的较长波长一侧呈现一峰包, 表明该系列三元配合物的紫外光谱受 PhenNO 配体的影响较大。

荧光光谱 紫外灯 (254 nm) 下, Eu(III) 的三元配合物发出很强的红色荧光, 而同系列其它配合物的荧光则极弱。荧光光谱表明, Eu(III) 配合物的荧光属配体微扰型中心离子的特征荧光, 其光谱数据及归属如下, E_x : 392 nm; E_m : 593 nm (6.37), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$; 612 nm (122.6), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; 653 nm (5.13), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$; 704 nm (9.02), $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (括号中的数字为相对荧光强度)。其中 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 为磁偶极跃迁, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 为电偶极跃迁, 由于该两种跃迁的选律不同, 且

表 1 非氢原子坐标及热参数

原 子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
Sm	0.25866(9)	0.2449(1)	0.98444(7)	2.26(3)
C(1)	0.004(3)	0.225(2)	0.857(2)	4(1)
C(2)	-0.076(3)	0.229(3)	0.790(2)	3.5(8)
C(3)	-0.054(2)	0.181(3)	0.792(3)	4.3(9)
C(4)	0.045(4)	0.117(2)	0.738(3)	2(1)
C(5)	0.0723(8)	0.066(3)	0.678(2)	4(1)
C(6)	0.168(3)	0.004(1)	0.687(4)	3(2)
C(7)	0.242(2)	-0.008(2)	0.7559(9)	4(1)
C(8)	0.336(2)	-0.074(2)	0.764(2)	5(1)
C(9)	0.408(3)	-0.086(2)	0.829(2)	5(2)
C(10)	0.392(2)	-0.036(3)	0.894(2)	4.7(8)
C(11)	0.219(3)	0.044(3)	0.819(3)	2(1)
C(12)	0.120(3)	0.112(3)	0.811(2)	2.4(8)
N(1)	0.103(2)	0.170(2)	0.870(3)	2.7(7)
N(2)	0.296(3)	0.025(2)	0.887(2)	3(1)
O(1)	0.2787(8)	0.064(3)	0.948(2)	3(1)
C(1a)	0.319(2)	-0.0156(7)	1.170(3)	7(1)
C(2a)	0.251(1)	0.067(2)	1.1193(6)	3.6(9)
C(3a)	0.132(2)	0.073(3)	1.105(4)	4(2)
C(4a)	0.064(2)	0.146(1)	1.065(2)	5(2)
O(5a)	-0.071(2)	0.136(2)	1.052(2)	6.8(7)
O(1a)	0.306(3)	0.141(3)	1.093(3)	4(1)
O(2a)	0.086(3)	0.216(3)	1.023(2)	4(1)
O(1b)	0.421(3)	0.242(5)	0.780(3)	6.5(5)
C(2b)	0.427(3)	0.254(2)	0.863(2)	9.5(9)
C(3b)	0.5232(7)	0.253(2)	0.914(2)	4(1)
C(4b)	0.536(4)	0.266(1)	0.987(7)	9(2)
C(5b)	0.656(6)	0.282(3)	1.045(2)	9(3)
O(1b)	0.326(1)	0.259(2)	0.874(3)	4(1)
O(2b)	0.456(4)	0.267(2)	1.021(5)	4(3)
O(1c)	0.042(3)	0.551(4)	0.882(3)	5(2)
O(2c)	0.124(3)	0.486(2)	0.942(2)	2.8(7)
C(3c)	0.151(2)	0.526(3)	1.014(1)	4.3(5)
C(4c)	0.238(1)	0.483(2)	1.072(3)	3(1)
C(5c)	0.263(5)	0.542(3)	1.141(3)	5(1)
O(1c)	0.1628(9)	0.400(3)	0.922(2)	3(1)
O(2c)	0.283(3)	0.395(1)	1.068(4)	3(2)

具有共同的上能级, 所以可以根据这两种跃迁的强度比作为研究 Eu(III) 离子所处化学环境的探针。当被激发的 Eu(III) 离子处于对称中心时, 一般只能观察到磁偶极跃迁; 但当被激发的 Eu(III) 离子不处于对称中心时, 由于配体场的微扰使 f 组态混入不同宇称状态, 不仅能观察到磁偶极跃迁的谱线, 亦能观察到较强的电偶极跃迁的谱线, 即可以根据此两种跃迁的相对强度来推断 Eu(III) 离子是否处于对称中心。Eu(PhenNO)(acac)₃ 荧光光谱中强度比值 $\eta(^5D_0 \rightarrow ^7F_2/^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ 达 19.2, 据此可推测该配合物分子中 Eu(III) 离子不处于对称中心, 这与晶体结构分析的结果是一致的。同时, 异常高的强度比值也说明该配合物荧光的单色性能较好。

热谱 PhenNO 及配合物的 TG 和 DSC 图表明, PhenNO 在 171°C 熔化, 在 200°C 开始分解, 600°C 左右分解完全。配合物的分解温度均在 210°C 以上, 600°C 左右分解反应终止。配合物在 200°C 以前无热效应且无失重, 表明配合物无熔点, 进一步证明配合物不含水。

溶解性及摩尔电导 配合物均易溶于二甲亚砆、二甲基甲酰胺, 可溶于硝基甲烷、氯仿, 在乙醇中的溶解度较小, 微溶于甲醇、乙醚, 难溶于正己烷等。25°C 下测得配合物在无水乙醇溶液 $[(1-2) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ 中的摩尔电导率为 $(1.5-3.0) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 属于非电解质^[14], 表明配合物分子中三个 acac 负离子都参与了配位。

Sm(PhenNO)(acac)₃ 单晶结构分析 晶体的 X 射线衍射数据用 CAD 4 型四圆衍射仪收集, 使用 CuK α 辐射, 石墨单色器, 采用 $\omega/2\theta$ 方式在 $2^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ 范围内收集到 4411 个反射数据, 其中 $I \geq 3\sigma(I)$ 的反射为 2597 个。结晶学数据: 分子式 C₂₇H₂₉N₂O₇Sm, $M_r = 643.89$; 单斜晶系; 晶胞参数 $a = 12.241(2)$, $b = 12.333(3)$, $c = 18.751(2) \text{ \AA}$, $\beta = 104.85(3)^\circ$, $V = 2736.2 \text{ \AA}^3$; $D_m = 1.560 \text{ g/cm}^3$, $D_c = 1.563 \text{ g/cm}^3$; $Z = 4$; $F(000) = 1292$; 空间群 $P2_1/n$ 。结构解析在 PDP11/44 小型计算机上用 SDP 程序包进行, 先用 Multan 82 程序确定 Sm 的坐

表 2 部分键长(Å)及键角(°)

键	(Å)	键	(Å)	键	(Å)
Sm—O(1)	2.369(3)	Sm—O(2b)	2.348(2)	C(2a)—O(1a)	1.291(6)
Sm—N(1)	2.645(4)	Sm—O(1c)	2.393(3)	C(3a)—C(4a)	1.325(7)
Sm—O(1a)	2.354(3)	Sm—O(2c)	2.397(3)	C(4a)—C(5a)	1.607(6)
Sm—O(2a)	2.427(2)	C(1a)—C(2a)	1.497(7)	C(4a)—O(2a)	1.249(6)
Sm—O(1b)	2.427(2)	C(2a)—C(3a)	1.420(6)		

键 角	(°)	键 角	(°)
N(1)—Sm—O(1)	62.8(1)	O(1a)—Sm—O(1b)	135.8(1)
N(1)—Sm—O(1a)	118.5(1)	O(1a)—Sm—O(2b)	78.9(1)
N(1)—Sm—O(2a)	71.8(1)	O(1a)—Sm—O(1c)	147.6(1)
N(1)—Sm—O(1b)	70.4(1)	O(1a)—Sm—O(2c)	83.9(1)
N(1)—Sm—O(2b)	138.6(1)	O(2a)—Sm—O(1b)	140.9(1)
N(1)—Sm—O(1c)	73.8(1)	O(2a)—Sm—O(2b)	140.0(1)
N(1)—Sm—O(2c)	138.0(1)	O(2a)—Sm—O(1c)	84.7(1)
O(1)—Sm—O(1a)	73.4(1)	O(2a)—Sm—O(2c)	83.6(1)
O(1)—Sm—O(2a)	96.4(1)	O(1b)—Sm—O(2b)	72.0(1)
O(1)—Sm—O(1b)	74.7(1)	O(1b)—Sm—O(1c)	75.8(1)
O(1)—Sm—O(2b)	91.1(1)	O(1b)—Sm—O(2c)	119.6(1)
O(1)—Sm—O(1c)	133.4(1)	O(2b)—Sm—O(1c)	112.8(1)
O(1)—Sm—O(2c)	156.1(1)	O(2b)—Sm—O(2c)	77.0(1)
O(1a)—Sm—O(2a)	72.7(1)	O(1c)—Sm—O(2c)	70.5(1)

标,然后轮番运用 Fourier 合成及块矩阵最小二乘法找齐不对称单位中的 37 个非氢原子及部分氢原子,剩余氢理论加入后,用最小二乘法多次对原子坐标、非氢原子各向异性热参数、标度因子进行了修正,最终偏差因子 $R=0.083$ 。

晶胞中非氢原子坐标列于表 1, 部分键长、键角数据列于表 2。配合物分子中 Sm 与三个 acac 及一个 PhenNO 的七个氧一个氮原子形成八配位。分子结构见图 1。配位多面体为变形十二面体见图 2。六个 Sm—O(acac) 键平均键长为 2.391 \AA , 阴离子配体与中性配体中氧原子的配位能力基本相当, 表明 Sm—O 配位键具有一定的共价成分。

两个配位原子 N(1) 和 O(1), 位于 PhenNO 分子平面的上下两侧, 分别偏离平面 0.110 和 0.160 \AA 。每个 acac 分子中五个 C 原子及两个 O 原子基本处于同一平面内, 螯环上的两个 O 原子和三个 C 原子之间的 C—O 键和 C—C 键键长都介于单键与双键之间(如表 2 所示), 表明 acac 以烯醇式配位, 配体分子中有共轭效应产生, 这与红外光谱是一致的。

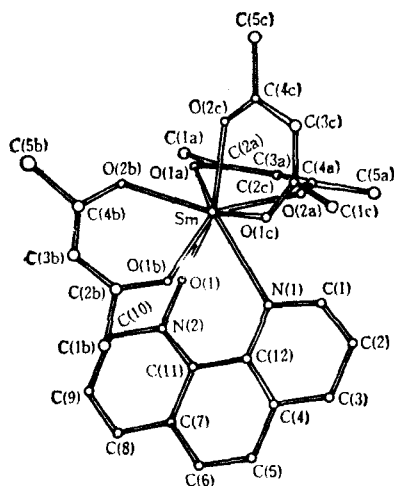


图 1 配合物的分子结构

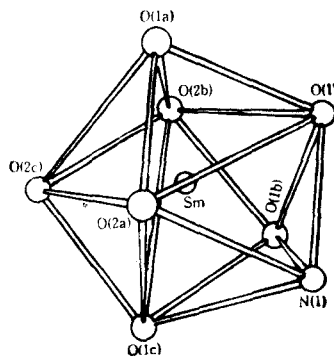


图 2 配位多面体

参 考 文 献

- [1] Forsberg, J. H., *Coord. Chem. Rev.*, **1973**, *10*, 195.
- [2] De Andrade, A. C. M.; De Brito, M. A.; Coelho, A. L.; De Sá, G. F., *Inorg. Chim. Acta*, **1976**, *19*, L19.
- [3] Chassapis, C.; Pneumatikakis, G., *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, *59*, 49.
- [4] Wolff, N. E.; Prossley, R. J., *Appl. Phys. Lett.*, **1963**, *2*, 125.
- [5] Mehrotra, R. C.; Bohra, R.; Gaur, D. P., "Metal β -diketonates and Allied Derivatives", Academic Press, London, **1978**.
- [6] 黄维垣, 张龙庆, 化学学报, **1988**, *46*, 234.
- [7] Corey, E. J.; Borror, A. L.; Foglia, T., *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*, 288.
- [8] Misumi, S.; Iwasaki, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1967**, *40*, 550.
- [9] Bellamy, L. J.; Spicer, G. S.; Strickland, J. D. H., *J. Chem. Soc.*, **1952**, *6*, 4653.
- [10] Liang, C. Y.; Schimitschek, E. J.; Trias, J. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, *32*, 811.
- [11] 晁崇实, 姚蓓莉, 李玉琴, 叶长青, 钱长涛, 化学学报, **1983**, *41*, 616.
- [12] Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd Edn., Wiley, New York, **1978**.
- [13] Specia, A. N.; Pytlewski, L. L.; Owens, C.; Karayannis, N. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**, *38*, 1119.
- [14] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, *7*, 81.

Study on the Ternary Coordination Compounds of Lanthanide Elements with 1, 10-Phenanthroline-*N*-oxide and Acetylacetone

Liu, Wei-Sheng Tan, Min-Yu* Wang, Xin Zhang, Shan-Yu

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

Abstract

Thirteen new ternary coordination compounds of lanthanide with 1, 10-phenanthroline-*N*-oxide (PhenNO) and acetylacetone (Hacac) with the general formula $\text{Ln}(\text{PhenNO})(\text{acac})_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$) have been prepared and characterized by elemental analysis, IR spectra, UV spectra, Fluorescence spectra, molar conductance, TG and DSC. The result of the single-crystal X-ray structure analysis for $\text{Sm}(\text{PhenNO})(\text{acac})_3$ shows that metal ion is eight-coordinated, being bonded to six acetylacetonate oxygen atoms and the oxygen atom and nitrogen atom from the 1, 10-phenanthroline-*N*-oxide, in the form of a distorted dodecahedron.