

稀土 (Eu, Dy, Pr) 配合物合成、表征及荧光性质

李淑开, 颜 莉, 赵吉寿*

(云南民族大学 民族药资源化学国家民委-教育部重点实验室, 云南 昆明 650031)

摘 要:用 2, 5-噻吩二羧酸、2, 2'-联吡啶与稀土离子 (RE = Eu, Dy, Pr) 合成了稀土三元配合物。配合物分别用元素分析、差热分析和红外光谱分析进行了表征, 确定了配合物组成为 $RE_2L_3L_2^1 \cdot 4H_2O$ (RE = Eu, Dy, Pr, L = 2, 5-噻吩二羧酸, L^1 = 2, 2'-联吡啶)。荧光光谱研究表明, Eu 配合物具有良好的荧光性能, 最佳激发波长为 394 nm, 发射光谱为 Eu^{3+} 的特征光谱, 发光强度最高的是波长为 614 nm 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁, 峰形尖锐, 半峰宽仅 11 nm, 荧光光谱数据表明, 铕配合物具有良好的荧光性能。

关键词:稀土; 配合物; 荧光性质

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2012) 06-0005-04

稀土光致发光配合物是一类具有独特性能的发光材料, 其荧光单色性好, 发光强度高, 尤其是稀土离子与羧酸、吡啶环所形成的三元配合物可发出更强的荧光^[1,2], 使稀土化合物成为高新技术发光材料的主要研究对象。有机芳香羧酸及含有芳香环的配体由于其对光能的吸收和转移好, 因此是一类发光性能较好的发光材料^[3,4], 在稀土芳香羧酸配合物中, 配体一般为芳香羧酸, 是由于芳香环具有较大的共轭刚性平面, 以及通过羧基氧与稀土离子配位, 因而形成的稀土配合物具有较好的发光性及稳定性^[5]。以 2, 5-噻吩二羧酸为配体合成稀土发光配合物已有文献报道^[6], 但以 2, 2'-联吡啶为第二配体的稀土配合物少有报道。本文以 2, 5-噻吩二羧酸作为第一配体, 2, 2'-联吡啶为第二配体, 合成 Eu, Dy 和 Pr 稀土三元配合物, 研究了其组成及 Eu^{3+} 配合物的荧光发光机理。

1 实验部分

1.1 试剂

稀土氧化物的纯度为 99.99%, 2, 2'-联吡啶、2, 5-噻吩二羧酸及其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器

Elementar vario EL 元素分析仪; STA 449F3 型热重分析仪; WGH-30/6 型双光束红外分光光度计; TU-1800PC 紫外-可见分光光度计; F-4500 型荧光分光光度计。

1.3 配合物的合成

3 mmol 2, 5-噻吩二羧酸溶于 40 mL 无水乙醇中, 在加热搅拌下, 滴加到 20 mL 含有 3 mmol 稀土氯化物的无水乙醇的三口烧瓶中, 再加 20 mL 含有 2 mmol 2, 2'-联吡啶无水乙醇溶液, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠调至 pH 约为 6, 有沉淀产生, 继续回馏 1 h, 冷却, 过滤, 洗涤, 50℃ 烘干。

2 结果与讨论

2.1 配合物的元素分析

化合物中 C, H, N 元素分析由德国 Elementar vario EL 有机元素分析仪测定, 稀土 (RE) 用 EDTA

* 收稿日期: 2012-02-14

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(21001092); 民族药资源化学国家民委-教育部重点实验室项目资助(2007); 云南民族大学研究生创新项目资助(11HXJS10)

作者简介: 李淑开(1985-), 女, 白族, 云南剑川人, 硕士研究生, 研究方向: 有机化合物合成及性质研究。

* 通讯联系人

法滴定,各化合物的测定值与计算值列于表 1。结果表明,化合物的组成与推测的产物组成是一致的。

表 1 配合物的元素分析(括号内为计算值)

Table 1 Elemental analysis of the complexes (cacl. values)

化合物	状态及颜色	C/%	H/%	N/%	RE/%
$\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	白色粉末	46.06(46.12)	1.83(1.55)	4.67(4.69)	25.35(25.30)
$\text{Dy}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	白色粉末	45.26(45.21)	1.80(1.86)	4.59(4.64)	26.65(26.56)
$\text{Pr}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	淡绿色粉末	46.93(46.82)	1.87(1.85)	4.76(4.71)	23.96(23.96)

2.2 热分解性质

以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度,在 $40^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内测定了配合物(以 $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为例)的 TG-DTG 曲线见图 1。该配合物热分解过程主要分为两步,每步分解最大失重率的温度分别为 121°C , 466°C 。第一步分解 $100^\circ\text{C} \sim 157^\circ\text{C}$ 之间,失重的百分率为 8.61%(理论失重 8.24%),与其配合物含水分子的相符合;第二步分解温度以 434°C 表明配合物开始分解是 434°C 。

2.3 红外光谱

化合物的红外光谱由国产 WGH-30/6 型双光束红外分光光度计测定(KBr 压片),其红外光谱特

征吸收见表 2。

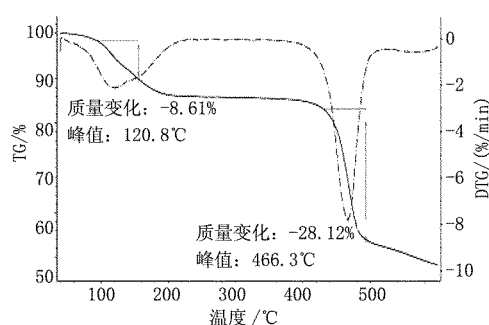


图 1 $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 图谱

Fig. 1 TG-DTG curves of $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

表 2 配体及配合物的主要红外光谱/ cm^{-1}

Table 2 Major IR spectra data of ligand and coordination compounds

化合物	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{RE-O}}$	$\delta_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
L	3437	/	/	/	1667	1272	/	/	/
Na_2L	/	1571	1830	191	/	/	/	/	/
L^1	/	/	/	/	/	/	/	757	1579
$\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3385	1538	1389	147	/	/	473	730	1640
$\text{Dy}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3412	1535	1392	143	/	/	474	730	1630
$\text{Pr}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3435	1540	1386	154	/	/	478	729	1644

由表 2 数据看出,三种配合物的红外光谱基本相似,表明它们具有相似的结构形式。在配体及配合物的红外光谱图有很大的差异。在形成的配合物中其(COO^-)基团的 $\nu_{\text{O-H}}$ ($2500 \text{ cm}^{-1} \sim 3010 \text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰), $\nu_{\text{C=O}}$ (1650 cm^{-1}) 和 $\nu_{\text{C-O}}$ (1250 cm^{-1}) 特征吸收峰均消失,产生了(COO^-)基团的反对称伸缩振动 ν_{as} 和 ν_{s} 两个新峰,表明稀土离子与羧酸根的氧发生了配位作用^[9]。2,5-噻吩二羧酸的钠盐反对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 出现在 1571 cm^{-1} 处,对称伸缩振动 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 出现在 1380 cm^{-1} 处, $\Delta\nu(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}) = 191 \text{ cm}^{-1}$; 而各配合物的这 2 个吸收峰则分别出现在 $1538 \text{ cm}^{-1} \sim 1540 \text{ cm}^{-1}$ 及 $1386 \text{ cm}^{-1} \sim 1392$

cm^{-1} 处,其配合物 $\Delta\nu$ 均小于钠盐 $\Delta\nu$,表明 2,5-噻吩二羧酸羧基与稀土离子以整合双齿配位^[9]。配合物在 $473 \text{ cm}^{-1} \sim 478 \text{ cm}^{-1}$ 均有一较强的吸收峰,为 RE-O 的伸缩振动峰;配合物在 3420 cm^{-1} 左右出现羟基的伸缩振动吸收峰,同时结合元素分析及热重分析,确定为水分子中羟基的振动吸收带,表明配合物中含有水分子。2,2'-联吡啶参与反应后,2,2'-联吡啶的 C=N 伸缩振动峰由原来的 1578 cm^{-1} 均发生红移。同时苯环上的面外弯曲振动 $\delta_{\text{C-H}}$ 也都发生红移,表明 2,2'-联吡啶中氮原子参与配位^[9]。

2.4 配合物可能结构

根据实验结论推断,配合物可能结构式之一如图2所示。

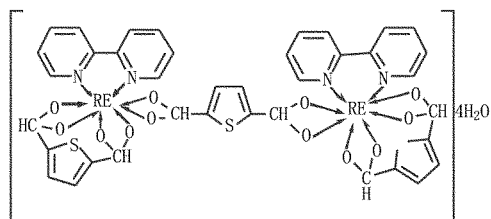


图2 $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的配位结构图

Fig.2 Molecular configuration of $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2.5 紫外吸收光谱

将配体与配合物(以 $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为例)均配成 DMSO 溶液,测其紫外吸收光谱见图3。从配体 L 、 L^1 和配合物的紫外吸收图谱说明,RE-O 成键后对配体的紫外吸收有明显的影响。配合物与配体的吸收峰位置相比,发生不同程度的位移,配体 L 的最大吸收峰形成配合物后的紫外最大吸收峰从 $\lambda_{\max} = 275\text{ nm}$ 红移至 $\lambda_{\max} = 294\text{ nm}$,而配体 L^1 则从 $\lambda_{\max} = 282\text{ nm}$ 蓝移到 $\lambda_{\max} = 271\text{ nm}$ 。

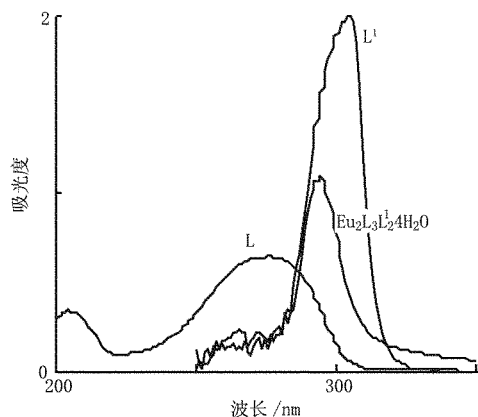


图3 配体及配合物的紫外吸收光谱

Fig. 3 UV absorption spectra of ligands and complex

2.6 荧光光谱

在室温下激发、发射狭缝宽度均为 3 nm 条件下用 F-4500 型荧光分光光度计测定配合物(以 $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为例)固体粉末的激发、发射光谱。从图4可得最佳激发波长为 394 nm。以激发波长为 394 nm 测定发射光谱见图5,相关跃迁见表3。

在 $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的发射光谱中,发射波长最强为 614 nm 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁是 Eu^{3+} 的电偶极跃迁,峰形尖锐,半峰宽 11 nm,单色性好。根据文献[10]

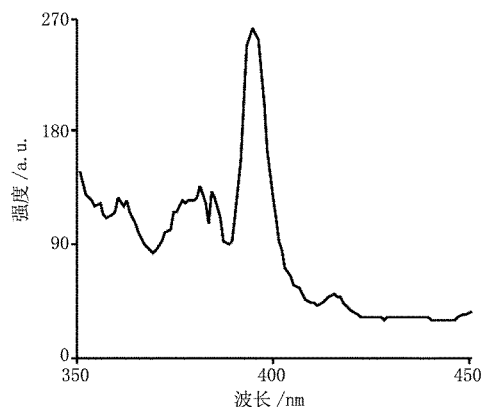


图4 $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 荧光激发光谱图

Fig.4 Excitation spectra of $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

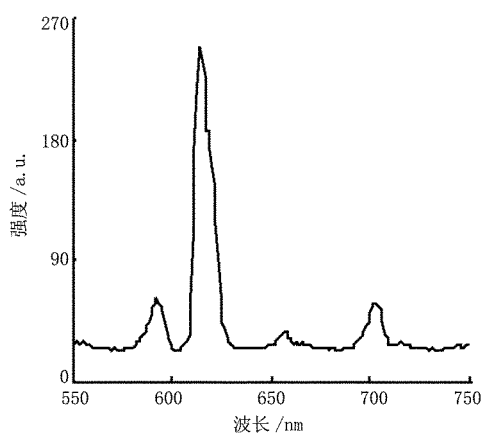


图5 $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 荧光发射光谱图

Fig.5 Emission Spectra of $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

表3 配合物 $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的荧光光谱数据

Table 3 Fluorescence spectral data of compound

$\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

化合物	激发波长 /nm	发射波长 /nm	发射强度 /a. u.	能级跃迁
$\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	394	592	58	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
		614	250	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
		656	30	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$
		702	56	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$

当 Eu^{3+} 处于偏离反演中心的格位时,将出现 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁且以发射红光(614 nm)为主。 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁的发光强度之比说明中心离子配位环境的对称性高低,该配合物电偶极跃迁的强度与磁偶极跃迁的比值约为 3.4,表明配合物中 Eu^{3+} 位置的对称性较低, Eu^{3+} 不处在晶格的对称中心位置^[11,12]。

3 结论

合成了三种稀土配合物,化学组成为 $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (RE = Eu, Dy, Pr, L = 2, 5 - 噻吩二羧酸, $\text{L}^1 = 2, 2'$ - 联吡啶) 。 铕配合物荧光光谱表明,其配体有效地将能量传递给 Eu^{3+} ; Eu^{3+} 的电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 与 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁之比为 3.4,说明结构上为低对称性配合物。

参考文献:

- [1] Hnatejko Z, Embanowski M. Complexation, luminescence and energy transfer of Ln (III) ions with phenylphosphonic acid [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 380: 181-183.
- [2] 张丽霞, 梁利芳. 铕、镝 - 3 - 噻吩乙酸二元、三元配合物的合成及表征 [J]. 中国稀土学报, 2011, 29(2): 129-134.
- [3] 张梅, 赵永亮, 赵艳芳, 等. 铕及其掺杂稀土噻吩乙酸、邻菲罗啉配合物的合成、表征及荧光性能 [J]. 发光学报, 2008, 29(5): 827-832.
- [4] 高赛生态, 刘兴旺, 王丽, 等. 新型钐、镝三元配合物的合成、发光性能及理论研究 [J]. 稀土, 2011, 31(6): 17-21.
- [5] 马瑞霞, 王瑞芬, 王淑萍, 等. 芳香羧酸铕 - 含氮杂环配体三元配合物的合成及性质研究 [J]. 中国稀土学报, 2006, 24(3): 274-278.
- [6] Huang X H, Huang C C, Wang J G, et al. Syntheses structures two new layered lanthanide coordination polymers thiophenedicarboxylic acid and 1, 10 - phenanthroline [J]. Chinese J Struct Chem, 2009, 28(11): 1367-1372.
- [7] 王少亭, 杨永丽, 朱惠菊, 等. 稀土、2, 2' - 联吡啶、邻氨基苯基苯甲酸配合物合成、光谱表征及荧光性质 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5): 933-935.
- [8] 张勇, 廖莉玲, 邹文静, 等. 含硫杂环稀土配合物的合成、表征及光学性质 [J]. 化学研究与应用, 2010, 22(7): 868-873.
- [9] 丁林娅. 铕(III) 与 2, 2' - 联吡啶配合物的合成与谱学研究 [J]. 稀土, 2003, 24(1): 10-13.
- [10] 江祖成, 蔡汝秀, 张华山. 稀土元素分析化学(第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 224-230.
- [11] 李维芬, 郑倩, 崔元靖. 铕与 5 - 氨基间苯二甲酸配合物的合成及发光性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(6): 1002-1004.
- [12] 宝金荣, 朱晓伟, 张浩峰, 等. 稀土 2 - 噻吩甲酸系列配合物的合成及其 Eu^{3+} 的发光 [J]. 稀土, 2008, 29(2): 11-14.

Synthesis, Characterization and Fluorescence Properties of Rare Earth (Eu, Dy, Pr) Complexes

LI Shu-kai, YAN Li, ZHAO Ji-shou

(Key Laboratory of Ethnic Medicine Resource Chemistry, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education University of Yunnan Nationalities, Kunming 650031, China)

Abstract: Ternary complexes of rare earths (Eu, Dy, Pr) with 2, 5 - thiophenedicarboxylic acid (L) and 2, 2' - bi-pyridine (L1) were synthesized and characterized by elemental analysis, TG - DTG and FTIR spectra. The compositions of the complexes were confirmed to be $\text{RE}_2\text{L}_3\text{L}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (RE = Eu, Dy, Pr). The fluorescence property of Eu complex was studied with the fluorescence spectrum. Optimal excitation wavelength is 395 nm, and the emission spectrum is the characteristic spectrum of Eu^{3+} ; there is a sharp and strong red peak with 11 nm mid - width at 614 nm, which is attributed to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition from Eu^{3+} ions; Fluorescence spectra show that the fluorescence intensity of Eu^{3+} complex is strong.

Key words: rare earth; coordination compounds; luminescence property