

Sm(TTA)₃phen 的摩擦发光及发光现象 与配体性质的关系研究

邓瑞平^{1,2}, 于江波¹, 张洪杰¹, 李哲峰^{1,2}, 周亮^{1,2}, 彭泽平^{1,2}, 郭智勇^{1,2}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理重点实验室, 长春 130022;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 发现了 Sm(TTA)₃phen 的摩擦发光现象(TL), 并对其 TL 光谱进行了表征. 实验结果显示, TL 仍属于 Sm³⁺ 离子的特征发射. 研究了稀土配合物摩擦发光现象与配体性质之间的关系, 发现配体分子的结构和性质对稀土配合物的 TL 性质有重要的影响: 具有强电子给体-受体(D-A)体系的配体分子有利于形成摩擦发光配合物, 且配体分子应具有一定的刚性, 从而有利于配合物形成良好的晶体.

关键词 摩擦发光; 电子给体-受体体系; 稀土配合物

中图分类号 O614.33

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)06-1005-04

摩擦发光(Triboluminescence, TL)是一种较特殊的发光方式^[1]. 与其它发光方式相比, TL 受到的关注和研究较少. 但近来发现它可以用于结构探伤的灵敏元件和光-压传感器件, 因此对它的关注开始增多^[2~5]. 虽然在探寻新的 TL 材料和研究 TL 发光机理方面已有一些研究报道^[2~5], 但迄今对它的发光机理依然尚不很清楚. 一般认为, 晶体的对称性或极化以及压电性质和 TL 密切相关, 统计结果表明, 有 95% 的 TL 发光物质属于非中心对称的^[5], 这些材料能在晶体内部产生电荷分离, 在外界作用下产生电场, 电场是产生 TL 的根本原因. 但有一部分具有对称中心的化合物也有摩擦发光现象^[6], 表明非对称并不是 TL 的充分必要条件. 对此有人提出了如下解释^[7]: (1) 文献报道的晶体空间群不正确; (2) 虽然宏观上不具有压电性质, 但结构无序或杂质可以导致晶体局部不对称, 进而产生电荷分离^[1]; (3) 分子形变也可以产生 TL, 而无需电荷分离^[8]; (4) 离子型的物质可以沿固有的带电平面劈裂, 产生非压电性的表面带电^[9].

稀土配合物也是常见的较好的 TL 材料, 但一般都是离子缔合型配合物, 即每个分子含有 4 个 β-二酮配体和稀土离子配位, 形成配阴离子, 再和一个镧阳离子结合, 保持配合物的电荷平衡^[3~7]. 在实验中我们发现 Sm(TTA)₃phen 和 Eu(TTA)₃phen 也具有良好的摩擦发光性质. 需要强调的是, 与常见的 TL 稀土配合物不同, 这两个配合物都是中性配合物. 当摩擦 Sm(TTA)₃phen 和 Eu(TTA)₃phen 配合物的晶体时, 在白天或黑暗中都能观察到晶体的明亮发光. Eu(TTA)₃phen 的摩擦发光现象曾在文献[10]中报道过, 作者认为压电性和结构非对称性是产生 TL 的重要原因. Sm(TTA)₃phen 的摩擦发光现象尚属首次报道.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

噻吩三氟乙酰丙酮(TTA, 纯度 99%, Aldrich 公司); 4-苯基-三氟乙酰丙酮(TFB, 纯度 99%, Aldrich 公司); 乙酰丙酮(acac)和二苯甲酰甲烷(DBM, 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司); 1,10-菲咯啉(phen, 分析纯, 北京精益精细化工有限公司); Sm₂O₃(纯度 99.99%, 上海跃龙金属有限

收稿日期: 2006-12-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20372060, 20340420326, 20490210, 20631040, 20602035)和国家“九七三”计划(批准号: 2006CB601103)资助.

联系人简介: 张洪杰(1953 年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事固体化学和稀土化学研究. E-mail: hongjie@ciac.jl.cn

公司); 乙醇和氢氧化钠(NaOH, 分析纯, 北京化工厂).

配合物的摩擦发光光谱利用 JY SPEX CCD3000 光谱仪测定. 因采用手动摩擦方式不很稳定, 而且用玻璃摩擦晶体时摩擦发光的时间很短, 而光谱仪探测几百纳米宽的信号需要一段时间, 所以只扫描配合物最强发射部分的光谱, 得到的摩擦发光的信号也不太强.

1.2 三元稀土配合物的合成

Sm(TTA)₃phen 的合成: 将 3 mmol TTA 和 1 mmol phen 溶于约 20 mL 无水乙醇中, 用 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值到 6~8, 加热, 搅拌, 然后缓慢滴加 SmCl₃ 的乙醇溶液(含 Sm³⁺ 1 mmol), 很快出现沉淀物. 继续搅拌回流 3 h, 停止反应, 冷却, 过滤, 滤饼分别用水和乙醇洗涤 3 次, 干燥, 然后用丙酮或丙酮/乙醇重结晶, 提纯后的产物在 80 °C 下真空干燥 48 h. 对产物进行元素分析, 测定值(%): C 43.46, H 2.10, N 2.72, S 9.73; C₃₆H₂₀F₉N₂O₆S₃Sm 计算值(%): C 43.50, H 2.03, N 2.82, S 9.68.

其它三元配合物采用与 Sm(TTA)₃phen 类似的方法合成.

2 结果与讨论

2.1 Sm(TTA)₃phen 和 Eu(TTA)₃phen 的摩擦发光表征

图 1 为 Sm(TTA)₃phen 和 Eu(TTA)₃phen 的光致发光光谱(PL)和分子结构图. 图 2(A)和(B)分别为它们的 TL 光谱图. 从图 2(A)中可以看出, Sm(TTA)₃phen 在 TL 中同样表现为 Sm³⁺ 离子的特征发射, 在 609, 630, 653 nm 处的 3 个峰分别对应 Sm³⁺ 离子在 PL 中的 ⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}(564 nm), ⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}(605 nm)和 ⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2}(646 nm)跃迁. 比较 PL 和 TL 可以看出 TL 较 PL 有较大的红移.

Eu(TTA)₃phen 的摩擦发光非常明显, 强度比 Sm(TTA)₃phen 大很多. 和 PL 一样, 它的 TL 发射也是 ⁵D₀→⁷F₂ 的跃迁最强, 主峰位于 616 nm, 而在 PL 中则位于 612 nm, TL 比 PL 稍有红移.

此外, 为探讨稀土配合物摩擦发光的机理, 研究了 Eu(TFB)₃phen, Sm(TFB)₃phen, Eu(acac)₃·phen, Sm(acac)₃phen, Eu(DBM)₃phen 和 Sm(DBM)₃phen(TFB: 4-苯基-三氟乙酰丙酮; acac: 乙酰丙酮)稀土配合物的发光性质, 但均未发现 TL 现象.

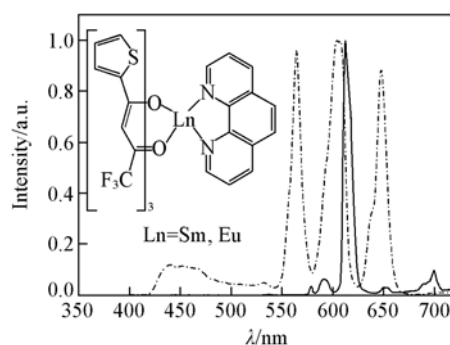


Fig. 1 Photoluminescence spectra of Sm(TTA)₃phen (dash) and Eu(TTA)₃phen (solid)

Inset: The molecular structures of Sm(TTA)₃phen and Eu(TTA)₃phen.

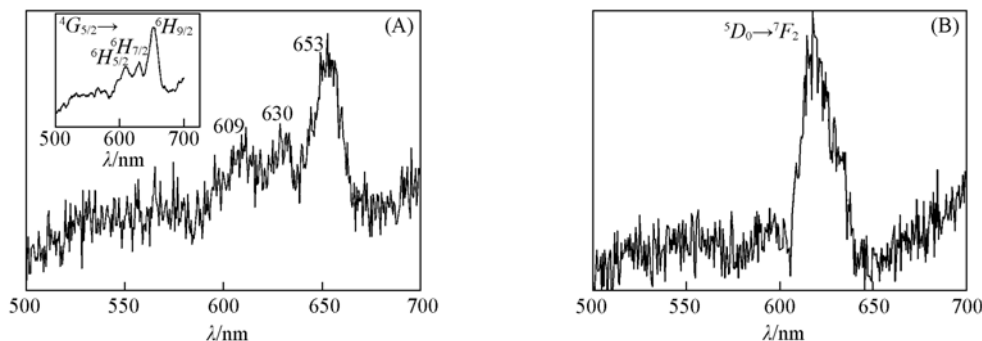


Fig. 2 TL spectra of Sm(TTA)₃phen (A) and Eu(TTA)₃phen (B)

Inset: the smooth of the spectrum.

2.2 稀土配合物摩擦发光现象和配体性质的关系

结合文献[2,10]报道的结果, 对具有摩擦发光的稀土配合物进行了综合比较, 发现有 TL 现象的三元中性稀土配合物中的配体有以下特点: (1) 有一个强吸电子基; (2) 有较强的电子给体; (3) 配

体具有较好的刚性. 比如 TTA, 一端为吸电子基团—CF₃, 另一端为一个强给电子基团噻吩环. 而没有分子内偶极矩的配体一般不能形成有效的 TL 中性配合物, 比如 DBM 两端均为苯环, 相应的三元配合物 Eu(DBM)₃phen 和 Sm(DBM)₃phen 等就没有摩擦发光现象. 所以可认为配体分子为电子给体-电子受体 (Donor-Acceptor, D-A) 体系时, 相应的稀土配合物易于产生摩擦发光现象; 而具有对称结构的配体一般不生成具有摩擦发光的三元中性稀土配合物. 一些常见配体分子的结构式见图 3.

但并非所有具有 D-A 体系的配体皆能形成 TL 配合物. 比如 TFB 是极性分子 (图 3, 配体 4), 一端为苯环, 另一端为—CF₃, 但相应的稀土配合物却没有 TL 现象. 这可能是因为它们的偶极矩不够大, 即苯环的给电子能力小于噻吩环所致. 因此可认为 D-A 体系的偶极矩大小应达到一定要求.

实验发现, 未经过重结晶处理的 Sm(TTA)₃·phen 和 Eu(TTA)₃phen 粉末没有摩擦发光现象, 但经重结晶处理后晶体状的样品则具有很明显的 TL 现象, 多次摩擦后, 晶体的摩擦发光强度也有一定程度的降低. 结合文献 [1~10] 结果可以认为, 摩擦发光的另一个很重要的条件就是配合物能生长成良好的晶体.

配合物晶体内电场的存在是稀土配合物产生摩擦发光的根本原因^[2~5], 而电场的产生有多种方式, 对稀土配合物而言, 具有强极性的配体分子容易产生电荷分离, 相应的配合物在形成晶体时, 由于晶体是长程有序的, 所以配合物分子在空间按一定规律排列, 从而使本来无序的配体偶极矩形成一个具有确定方向的电场. 在外界机械力作用下, 电荷复合, 激发配体到激发态, 然后传能到中心离子, 激发稀土离子发光.

于江波等^[11,12]以一系列多氟取代的含萘环的 β-二酮 (图 3, 配体 6~9) 和 phen 为配体, 合成了 Eu 的配合物, 发现 Eu(HFNH)₃phen 具有很好的摩擦发光性质, 而其它几个配体的 Eu 配合物则没有摩擦发光现象, 需要强调的是 Eu(HFNH)₃phen 的晶体具有对称中心. 这个体系正好可以用我们的观点进行解释: 萘环是给电子基团, 给电子能力大于苯环, 而—C_nF_{2n+1}是吸电子基团, 这两者正好可以形成 D-A 体系, 随着氟化链的增长, —C_nF_{2n+1}的吸电子能力也随之增大, 当 $n=3$ 时, 分子的偶极矩可达到摩擦发光的要求, 所以相应的配合物具有较好的 TL 性质, 而氟化链短的配合物则达不到要求. 但 $n=7$ 时, 配合物也没有发现 TL 现象, 这是因为碳链太长, 柔性增大, 分子没有生长成良好的晶体, 不能形成确定的电场, 所以没有发现 TL 现象. 另外分子柔性增大也可能使分子振动、转动增强, 耗能增大, 从而猝灭配合物的发光, 对本来相对较弱的 TL 作用则更明显, 所以, 配体分子要有一定的刚性.

对文献 [2] 报道过的其它几个三元中性稀土配合物 10~12 (图 4), 也可以作同样的解释. 在这些配合物中, 虽然第一配体是对称的, 不是 D-A 体系, 但第二配体具有较大的偶极矩, 因为二甲基氨基给电子能力较大, 而吡啶环是吸电子基团, 且吡啶环上的 N 原子和稀土离子配位后, 电子云密度降低, 吸电子作用加大, 最终形成较强的 D-A 体系. 另外, 第一配体具有很大的空间位阻, 这可使晶体的对称性降低, 也有利于电荷分离效果的产生, 从而导致出现 TL 现象, 配体空间位阻可能也是影响配合物 TL 发光性质的一个因素.

一些具有对称中心的配合物的摩擦发光现象也可以得到解释: 因为稀土配合物都是高配位数的, 配体只存在局部电场, 即使是在具有对称中心的晶体中, 局部电场也不会因为晶体具有对称中心而消失, 从而在外界机械作用下也可以出现 TL 现象.

而对于离子缔合型配合物 [如配合物 13 (图 4)^[1,13]], 由于离子型晶体本身就具有电荷分离效

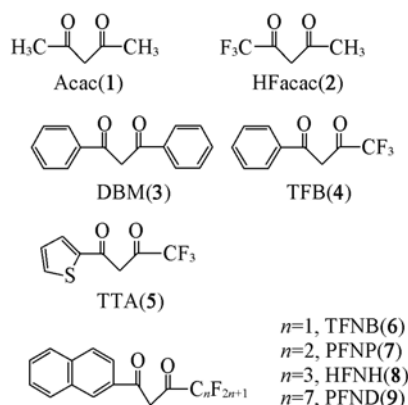


Fig. 3 Molecular structures of some ligands

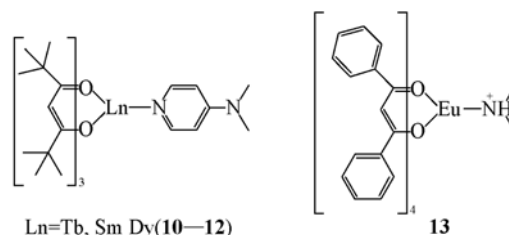


Fig. 4 Molecular structures of several reported TL lanthanide complexes in literatures

果,而这可能也是产生电场的另一个原因^[9],所以其产生 TL 现象的机理可能与三元中性配合物的不同有关.

除配合物的晶体结构外,配体本身的结构和性质对稀土配合物的摩擦发光的产生也有重要作用.配体除要满足光致发光的一些要求,比如配体的能级要比中心离子高,传能有效外,还应具备其它一些条件.分子中具有大的 D-A 体系的配体分子有利于形成摩擦发光配合物.另外配体柔性不能太大,应有利于配合物形成良好的晶体.空间位阻大的配体也有可能有利于晶体产生摩擦发光.以上观点可以很好地解释本文中的实验结果以及文献中报道的一些稀土配合物摩擦发光的现象.

参 考 文 献

- [1] Sweeting L. M., Rheingold A. L. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1987, **109**(9): 2652—2658
- [2] Sage I., Bourhill G. . J. Mater. Chem. [J], 2001, **11**(2): 231—245
- [3] Cotton F. A., Daniels L. M., Huang P. L. . Inorg. Chem. Commun. [J], 2001, **4**(6): 319—321
- [4] Xiong R. G., You X. Z. . Inorg. Chem. Commun. [J], 2002, **5**(9): 677—681
- [5] Hocking M. B., Vandervoort M. F. W., Mckiernan J., *et al.* . J. Lumi. [J], 1992, **51**(6): 323—334
- [6] Chen X. F., Liu S. H., Duan C., *et al.* . Polyhedron [J], 1998, **17**(11/12): 1883—1889
- [7] Zeng X. R., Xiong R. G., You X. Z., *et al.* . Inorg. Chem. Commun. [J], 2000, **3**(7): 341—344
- [8] Zink J. I. . Inorg. Chem. [J], 1975, **14**(3): 555—558
- [9] Chandra B. P., Zink J. I. . Inorg. Chem. [J], 1980, **19**(10): 3098—3102
- [10] Takada N., Hieda S., Sugiyama J., *et al.* . Synthetic Metals [J], 2000, **111/112**: 587—590
- [11] Yu J. B., Zhou L., Zhang H. J., *et al.* . Inorg. Chem. [J], 2005, **44**(5): 1611—1618
- [12] YU Jiang-Bo(于江波), ZHANG Hong-Jie(张洪杰), DENG Rui-Ping(邓瑞平), *et al.* . Journal of Rare Earths(稀土学报) [J], 2004, **22**(1): 126—128
- [13] Rheingold A. L., King W. . Inorg. Chem. [J], 1989, **28**(9): 1715—1719

Investigation of Triboluminescence of Sm(TTA)₃phen and the Relationship Between Triboluminescence Phenomena of Rare Earth Complexes and Properties of Ligands

DENG Rui-Ping^{1,2}, YU Jiang-Bo¹, ZHANG Hong-Jie^{1*}, LI Zhe-Feng^{1,2}, ZHOU Liang^{1,2},
PENG Ze-Ping^{1,2}, GUO Zhi-Yong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The triboluminescence (TL) of Sm(TTA)₃phen was firstly investigated, and its TL spectrum showed the characteristic transitions of the Sm³⁺ ion. The relationship between the TL phenomena of the rare earth complexes and the properties of the ligands was also discussed. It is suggested that the ligands with a strong electron donor-acceptor system would benefit the TL of the rare earth complexes, and the ligand molecules should be rigid enough for the growth of the rare earth complex crystals.

Keywords Triboluminescence; Electron donor-acceptor system; Rare earth complex

(Ed.: M, G)