

(Eu_xRE_{1-x})(β-NTA)₃Phen 配合物的合成、表征及荧光性能研究

王连蒙¹, 赵永亮^{1, 2*}, 张梅¹, 高德青³

1. 内蒙古大学化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021
2. 北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871
3. 五普塔尔大学, 德国 五普塔尔 42119

摘要 在无水乙醇溶液中合成了以铕及铕掺入不同比例的 Y³⁺ 或 Tb³⁺ 为中心, 以 β-萘基甲酰三氟丙酮(β-NTA)和邻菲咯啉(phen)为配体的配合物; 对其进行了元素分析、摩尔电导、核磁共振氢谱、差热-热重、红外光谱分析及荧光性能的研究。其化学组成为 (Eu_xY_{1-x})(β-NTA)₃Phen 及 (Eu_xTb_{1-x})(β-NTA)₃Phen (x = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9); 摩尔电导测试数据表明, 所有配合物均为非电解质; 核磁共振氢谱和红外光谱表明, 配体 β-NTA 通过烯醇式氧负离子采用双齿配位的形式与稀土离子配位, Phen 的两个氮原子也与稀土离子双齿配位; 荧光光谱实验结果表明, 所有激发光谱都为一宽带峰, 配体能很好的吸收能量, 在惰性不发光 Y³⁺ 的含量 x 小于 0.3, 发光 Tb³⁺ 的含量小于 0.5 时, 可以使 Eu³⁺ 的特征荧光发射得到一定程度增强, 这表明两种不同的离子都可以敏化 Eu³⁺。

关键词 β-萘基甲酰三氟丙酮; 邻菲咯啉; 铕配合物; 掺杂

中图分类号: O614.33; O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)08-1883-04

引言

20 世纪 60 年代以来, 稀土 β-二酮配合物一直是人们研究的重点^[1, 2]。稀土 β-二酮配合物中存在着从具有高吸收系数的 β-二酮配体到稀土离子的高效能传递, 从而有极高的发光效率。这类配体与镧系离子形成稳定的六元环, 直接吸收激发光并有效的传递能量, 尤其是在协同配体的存在下可以大大提高发光效率。研究表明, 在稀土发光配合物中掺入非荧光稀土离子可提高配合物的发光强度^[3]。采用掺杂方法在纯铕三元配合物中引入另一种非荧光稀土离子, 不仅可以提高铕配合物的荧光强度, 而且可以降低材料成本。本文选用 β-NTA 为配阴离子, 以邻菲咯啉为协同配体, 分别掺杂非荧光离子 Y³⁺ 以及荧光稀土离子 Tb³⁺ 形成新的配合物, 结合红外光谱、元素分析、差热-热重等方法对配合物进行了表征, 对其荧光性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂及测定方法

氧化铕(Eu₂O₃)、氧化铽(Tb₄O₇)、氧化钇(Y₂O₃)、纯

度均为 99.99%, 邻菲咯啉为分析纯, β-萘基甲酰三氟丙酮(β-NTA)纯度为 99%, 其他试剂均为分析纯。稀土元素含量用 EDTA 标准溶液滴定; C, H 和 N 元素用 Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪测定; 红外光谱用 Nexus 670 FTIR 光谱仪测定, 样品加 KBr 压片; 差热-热重用岛津 DTG-50 型差热-热重分析仪测定; 核磁共振氢谱是以氘代氯仿作溶剂, 用 Bruker AC-400 型核磁共振仪测定; 荧光分析用 Shimadzu RF-5301PC 荧光光谱仪测定。

1.2 配合物的合成

1.2.1 稀土氯化物溶液的制备

稀土氯化物按文献[4]制得。分别将稀土氯化物用无水乙醇溶解, 转移至 100 mL 容量瓶加无水乙醇稀释至刻度, 制得 0.1 mol·L⁻¹ RECl₃ 的乙醇溶液以备用。

1.2.2 配合物的制备

将 0.239 6 g(0.9 mmol)β-萘基甲酰三氟丙酮和 0.059 5 g(0.3 mmol)的邻菲咯啉加入到 50 mL 圆底烧瓶中, 用约 10 mL 无水乙醇溶解, 置于 60 °C 恒温水浴中搅拌 0.5 min, 然后分别加入按不同计量比(Eu³⁺ : Y³⁺ 或 Eu³⁺ : Tb³⁺ 分别为 0.1 : 0.9; 0.3 : 0.7; 0.5 : 0.5; 0.7 : 0.3; 0.9 : 0.1)的 0.3 mmol 混合稀土氯化物乙醇溶液, 保温搅拌 1 h, 用稀氨水调节 pH 约为 6, 回流反应 4 h, 停止加热, 反应物静置过

收稿日期: 2007-05-10, 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20461002)和教育部春晖计划基金(Z2004-2-15029)资助

作者简介: 王连蒙, 1979 年生, 内蒙古大学化学化工学院硕士研究生 e-mail: wwwlm2003@163.com

* 通讯联系人 e-mail: nmgzyl100@163.com

夜,将沉淀抽滤,并用无水乙醇洗涤,放入真空干燥器中至恒重,得到产物。

2 结果和讨论

2.1 配合物的组成

Table 1 Composition analysis (%) and molar conductivities of the rare earth coordination compounds

配合物	C/%	H/%	N/%	RE/%	λ_m
Eu(β -NTA) ₃ Phen	57.42(57.46)	2.88(2.84)	2.66(2.48)	13.10(13.48)	22.5
(Eu _{0.1} Y _{0.9})(β -NTA) ₃ Phen	60.64(60.51)	3.22(2.99)	3.15(2.62)	8.24(8.89)	19.0
(Eu _{0.3} Y _{0.7})(β -NTA) ₃ Phen	59.76(59.80)	3.01(2.95)	2.75(2.58)	10.23(9.95)	19.3
(Eu _{0.5} Y _{0.5})(β -NTA) ₃ Phen	58.99(59.12)	2.88(2.92)	2.53(2.55)	10.64(10.99)	20.2
(Eu _{0.7} Y _{0.3})(β -NTA) ₃ Phen	58.40(58.40)	2.79(2.89)	2.38(2.53)	11.62(12.0)	21.5
(Eu _{0.9} Y _{0.1})(β -NTA) ₃ Phen	57.64(57.79)	2.88(2.85)	2.59(2.50)	12.68(12.99)	18.0
(Eu _{0.1} Tb _{0.9})(β -NTA) ₃ Phen	57.29(57.15)	2.84(2.82)	2.98(2.46)	13.58(13.95)	18.4
(Eu _{0.3} Tb _{0.7})(β -NTA) ₃ Phen	56.58(57.22)	2.71(2.83)	2.71(2.47)	13.47(13.85)	13.0
(Eu _{0.5} Tb _{0.5})(β -NTA) ₃ Phen	57.81(57.29)	2.81(2.83)	2.49(2.48)	13.28(13.74)	15.4
(Eu _{0.7} Tb _{0.3})(β -NTA) ₃ Phen	57.10(57.36)	3.02(2.83)	3.08(2.47)	13.21(13.64)	17.8
(Eu _{0.9} Tb _{0.1})(β -NTA) ₃ Phen	57.29(57.43)	2.92(2.84)	2.90(2.48)	13.04(13.53)	23.0

注:括号内为理论值

2.2 配合物的红外光谱

对所有配合物均采用 KBr 压片法制样,测定其在 4 000 ~ 400 cm^{-1} 范围内的红外光谱。所有配合物的 IR 谱图均相似,表明配合物的配位方式和结构相似。自由配体 β -NTA 的两个羰基通过分子内氢键形成六元螯环, $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收带出现在 1 602 cm^{-1} ,比一般的羰基吸收频率略低,且为 IR 谱中最强的宽带吸收峰。在与稀土离子形成配合物后, $\nu_{\text{C=O}}$ 向高波数方向移动 10~12 cm^{-1} ,这是由于羰基上的氧原子与稀土离子配位形成螯合物后,氧与稀土离子之间的作用不及自由 β -NTA 中的分子内氢键作用,使配合物中 $\nu_{\text{C=O}}$ 的强度反而比自由配体有所增加^[6]。而相应的 β -NTA 的互变异构体烯醇式中的 $\nu_{\text{C=O}}$ 则由 1 277 cm^{-1} 移至约 1 297~1 301 cm^{-1} 附近,而且配合物中出现了 1 532 cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{C=C}}$ 吸收,这是 β -二酮以烯醇负离子配位的特征峰,综上表明配体上的氧原子以双齿共轭烯醇负离子与稀土离子螯合配位^[7]。自由配体 Phen 在 1 646 cm^{-1} 处为 $\nu_{\text{C=C}}$ 的伸缩振动峰,1 586 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C=N}}$ 的伸缩振动峰,在 853 和 740 cm^{-1} 为 $\delta_{\text{C-H}}$ 面外弯曲振动峰。而 Phen 与稀土离子形成配合物后, $\delta_{\text{C-H}}$ 频率变化很小,略向低波数移动,分别移至 844~845 cm^{-1} 和 725~727 cm^{-1} 附近。 $\nu_{\text{C=C}}$ 向低波数移动了 20 cm^{-1} 左右,与 β -NTA 的 $\nu_{\text{C=O}}$ 重合,而 $\nu_{\text{C=N}}$ 向低波数移动了 40 cm^{-1} 左右。表明 Phen 的两个氮原子与 Eu^{3+} 呈双齿配位,形成螯合环^[8]。

2.3 配合物的核磁氢谱

测定了配体及部分稀土配合物的 ^1H NMR,表 2 给出配体及配合物 $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\beta\text{-NTA})_3\text{phen}$ 的氢谱数据,发现自由配体 phen 芳环质子峰为 7.61~9.19; β -NTA 在 15.25 处归属为烯醇 OH 质子的信号;在形成配合物后,萘环上的氢特征峰依然存在并有不同程度的高场位移,但 OH 质子信号

消失,这表明 β -NTA 以烯醇负离子与 RE^{3+} 配位。Phen 芳环的 $\text{H}_{2,9}$ 向低场位移,其他位置的氢向高场位移,表明氮原子对 RE^{3+} 有配位作用,这与红外光谱分析结果相吻合。从谱图积分面积比上,也可以推出氢的数量符合所给出的分子式。

Table 2 Chemical shift data of ^1H NMR spectrum of ligands and $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\beta\text{-NTA})_3\text{phen}$

	配体(β -NTA)	配体(Phen)	配合物
=C—OH	15.25		
—C ₁₀ H ₇	7.58~8.53		7.51~8.56
H _{2,9}		9.18~9.19	9.69
H _{3,8}		8.23~8.25	8.08~8.10
H _{4,7}		7.78	7.61
H _{5,6}		7.61~7.64	7.45~7.49

2.4 配合物的差热-热重分析

配合物 $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\beta\text{-NTA})_3\text{phen}$ 的差热-热重见图 1,可

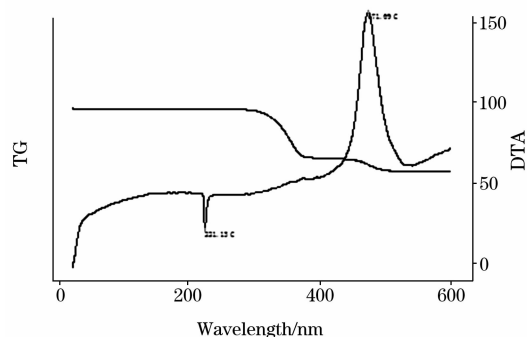


Fig. 1 TG-DTA curve of the $(\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5})(\beta\text{-NTA})_3\text{phen}$

以看出, 210 °C 前配合物稳定, 在 220 °C 左右 DTA 曲线有一尖锐吸热峰, 但 TG 曲线却没有明显的失重, 这是配合物的熔化吸热峰, 该值被熔点测定结果所证实^[9]; 370 °C 左右的一个放热峰, 伴随有明显失重, 在 470~490 °C 出现最大放热峰, 这是配合物氧化、燃烧、分解所致。

2.5 配合物的荧光光谱

以 614 nm 作为监测波长, 测得两个系列配合物激发光谱, 激发谱带均为宽带吸收, 表明配体能有有效的吸收能量,

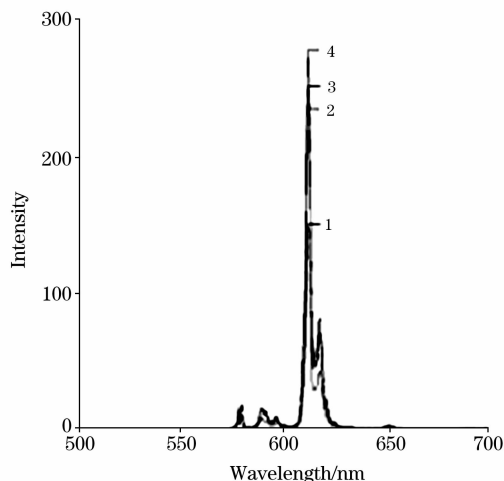


Fig. 2 Emission spectra of $\text{Eu}_x \text{Tb}_{1-x} (\beta\text{-NTA})_3 \text{phen}$

1: $x=0.1$; 2: $x=0.3$; 3: $x=0.5$; 4: $x=0.9$

两个系列配合物的最佳激发波长分别为 386 和 388 nm, 分别以 386 和 388 nm 作为激发波长, 于 450~750 nm 范围内测定 $\text{Eu}_x \text{Tb}_{1-x} (\beta\text{-NTA})_3 \text{phen}$ 和 $\text{Eu}_x \text{Y}_{1-x} (\beta\text{-NTA})_3 \text{phen}$ 系列配合物固体粉末的荧光发射光谱。图 2 和图 3 为部分掺杂配合物的荧光发射光谱图。在所设定的实验条件下, 各掺杂配合物均出现 Eu^{3+} 的 4 个荧光发射峰, 分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 的跃迁发射峰, 从谱图数据可见, 电偶极跃迁和磁偶极跃迁的强度比值都很大, 据此可以推知, 配合物中 Eu^{3+} 都不处在反演中心。

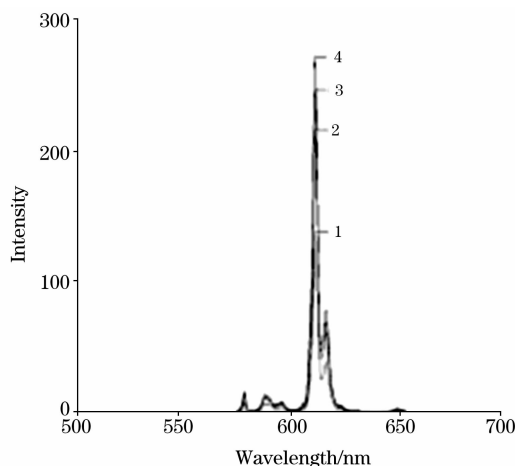


Fig. 3 Emission spectra of $\text{Eu}_x \text{Y}_{1-x} (\beta\text{-NTA})_3 \text{phen}$

1: $x=0.1$; 2: $x=0.3$; 3: $x=0.5$; 4: $x=0.9$

Table 3 Fluorescent emission intensity of $\text{Eu}_x \text{RE}_{1-x} (\beta\text{-NTA})_3 \text{phen} ({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)$

Complex		x					
		0.1	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9
$\text{Eu}_x \text{Tb}_{1-x} (\beta\text{-NTA})_3 \text{phen}$	$I_{\text{测量值}}$	150.10	244.68	250.67	276.90	281.00	277.56
	$I_{\text{理论值}}$	24.44	73.31	97.74	122.18	171.05	219.92
	R	6.14	3.34	2.56	2.27	1.64	1.26
$\text{Eu}_x \text{Y}_{1-x} (\beta\text{-NTA})_3 \text{phen}$	$I_{\text{测量值}}$	138.57	216.47	186.88	245.25	278.94	271.55
	$I_{\text{理论值}}$	24.44	73.31	97.74	122.18	171.05	219.92
	R	5.67	2.95	1.91	2.01	1.63	1.23

由于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 荧光发射峰最强, 故以该荧光峰作为研究对象, 探讨掺杂离子 Y^{3+} 和 Tb^{3+} 对 Eu^{3+} 配合物荧光的影响。以纯 $\text{Eu}(\beta\text{-NTA})_3 \text{Phen}$ 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (244.36) 荧光发射峰为标准, 计算出 2 个系列样品 Eu^{3+} 含量不同的理想混合物 (中心离子和掺杂离子之间无相互作用) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁发射峰的强度 $I_{\text{理}}$, 设实测荧光发射峰强度 $I_{\text{测}}$ 与 $I_{\text{理}}$ 的比值是 R ($I_{\text{测}}/I_{\text{理}}$)。 R 值表示掺杂 Tb^{3+} 或 Y^{3+} 对 Eu^{3+} 的敏化或猝灭程度大小, R 大于 1 表示敏化, R 小于 1 表示猝灭。 R 值离 1 越远, 说明稀土离子间的相互作用越大, 即表示敏化或猝灭的程度越大。各样品的 R 值及相关数据列于表 3。从表中数据可知随着掺杂量的增加, 各个体系中 R 值均大于 1, 且逐渐增大, 当 Tb^{3+} 的掺杂量在 0.1~0.5, Y^{3+} 的掺杂量在 0.1~0.3 时就出现了文献所报道的共发光效应。 Y^{3+} 的共发光效应是由于其 4f 电子层处于全空, 它的激发态能级大于 $50\,000\text{ cm}^{-1}$ ^[4], 这就使配体的三重态能量难以传递给 Y^{3+} , 而容易传给 Eu^{3+} 离子, 从而使 Eu^{3+} 获得更多的激发能, 使

荧光强度增大; 对于 Tb^{3+} 离子来讲, Eu^{3+} 的最低激发态能级为 $17\,250\text{ cm}^{-1}$, Tb^{3+} 的能级为 $20\,430\text{ cm}^{-1}$, 而配体 $\beta\text{-NTA}$ 的三重态能级为 $19\,600\text{ cm}^{-1}$ ^[10], 高于 Eu^{3+} 的激发态能级, 低于 Tb^{3+} 的激发态能级, 从而使能量有效的传递给 Eu^{3+} , 荧光增强。

3 结论

本文合成了 Eu^{3+} 掺杂 Y^{3+} 和 Tb^{3+} 的十一种配合物, 分别运用红外光谱、元素分析、差热-热重、EDTA 滴定等方法对配合物进行了表征, $\beta\text{-NTA}$ 的两个氧和 phen 的两个氮原子与稀土离子配位, 配合物的组成为 $(\text{Eu}_x \text{Y}_{1-x}) (\beta\text{-NTA})_3 \text{Phen}$ 及 $(\text{Eu}_x \text{Tb}_{1-x}) (\beta\text{-NTA})_3 \text{Phen}$ ($x=0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9$), Y^{3+} 和 Tb^{3+} 均可敏化 Eu^{3+} 离子的发光。结合荧光光谱从能量传递讨论了共发光的原因, 并确定了两类配合物最佳荧光强度的组成。这对在不影响荧光强度的情况下降低成本有很好的指导作用。

参 考 文 献

- [1] LEI Heng-yi, YANG Yan-sheng, MENG Jian-xin, et al(雷衡毅, 杨燕生, 孟建新, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 1995, 16(2): 119.
- [2] YANG Hong, WANG Ze-min, YU Xi-bin, et al(杨红, 王则民, 余锡宾, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2002, 20: 6.
- [3] YAN Lai, ZHAO Yong-liang, ZHAO Feng-ying, et al(燕来, 赵永亮, 赵凤英, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 928.
- [4] ZHANG Ruo-hua, SHEN Pan-wen(张若桦, 申泮文). Rare Earth Element Chemistry(稀土元素化学). Tianjin: Tianjin Science Press(天津: 天津科学技术出版社), 1987.
- [5] Gear W J. Coordination Chem. Rev., 1971, 7: 81.
- [6] GUO Qian-ling, ZHU Wen-xiang(郭倩玲, 朱文祥). Journal of Beijing Normal University • Natural Science(北京师范大学学报 • 自然科学版), 2000, 36(3): 364.
- [7] Okafor E C. J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, 42: 1155.
- [8] WU Hui-xia, WANG Ze-min, LI Xiu-qin, et al(吴惠霞, 王则民, 李秀琴, 等). Chemical Research(化学研究), 2002, 13(4): 7.
- [9] LI Jin-zhou, YU Wen-jin, AN Yu-mei, et al(李锦州, 于文锦, 安郁美, 等). Chinese Rare Earths(稀土), 1997, 18(1): 1.
- [10] Sato S, Wada M. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1970, 43(7): 1955.

Synthesis, Characterization and Photoluminescence Properties of $(\text{Eu}_x\text{RE}_{1-x})(\beta\text{-NTA})_3\text{Phen}$ Complexes

WANG Lian-meng¹, ZHAO Yong-liang^{1, 2*}, ZHANG Mei¹, GAO De-qing³

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China
2. State Key Lab of Rare Earth Material Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871, China
3. Wuppertal University, Wuppertal 42119, Germany

Abstract Two series of solid complexes of $\text{Eu}_x\text{RE}_{1-x}(\beta\text{-NTA})_3\text{phen}$ ($\text{RE}=\text{Y}^{3+}$ and Tb^{3+} , $x=0.10, 0.30, 0.50, 0.70, 0.90$) were synthesized in alcohol. They were characterized by elemental analysis, IR spectra, molar conductivity, ^1H NMR spectra and TG-DTA. The molar conductivity indicated that all the complexes were nonelectrolyte; and ^1H NMR spectra and IR spectra showed that the ligand coordinates(double-tooth) with RE^{3+} ions through the oxygen negative ion of enolic form of $\beta\text{-NTA}$ and the two nitrogen atoms of phen. The fluorescence properties of these complexes were studied, the results indicated that the chemical bonds have formed by the rare earth ions with the two ligands energy can be transferred from the ligand to the RE^{3+} , and the excited spectra was very wide showing that energy transfer was efficient, the fluorescence emission intensity of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transitions in the strongest according to the emission spectra of the complexes. So the authors choose this energy transition as the research object and the results showed that the emission intensity of Eu^{3+} ion can be enhanced if a part of Eu^{3+} ions were substituted by Y^{3+} or Tb^{3+} ions. But the concentration of the Y^{3+} or Tb^{3+} ions can influence the fluorescence emission intensity of the rare earth complexes. The authors changed the concentration of Y^{3+} and Tb^{3+} in order to find the proper proportion. Finally the authors found that if the $x < 0.3$ for the complexes $\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x}(\beta\text{-NTA})_3\text{phen}$ can get higher fluorescence intensity than pure Eu^{3+} system, but compared with the concentration of Y^{3+} , the proportion of Tb^{3+} is different. The result showed that if $x < 0.5$ the authors can get higher fluorescence intensity. In all, at a proper proportion of the doping ions (Y^{3+} or Tb^{3+}) the authors can get higher fluorescence intensity. This doping method not only decreases the cost of materials, but also enhances the fluorescence intensity, so it has a bright future in practical application.

Keywords β -Naphthoyltrifluoroacetone; Phenanthroline; Europium Complex; Doped

* Corresponding author

(Received May 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)