

铕与苯乙酮酸、1,10-罗啉及三苯基氧膦配合物的合成、 结构表征及荧光性能的研究

张彦辉¹, 孙波^{1*}, 阎晓琦¹, 裴娟¹, 耿啸天¹, 赵莹², 王云友³, 颜剑波³

1. 南开大学化学学院材料化学系, 天津 300071
2. 中国科学院化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080
3. 中国东港工贸集团公司, 浙江 台州 318000

摘要 以硝酸铕、苯乙酮酸(HL)、1,10-罗啉(phen)和三苯基氧膦(TPPO)合成了Eu-L, EuL₃phen和EuL₂(TPPO)₂NO₃三种新型固态配合物。用元素分析、电导率、红外光谱、核磁共振谱对配合物进行了表征, 确定了三元配合物的组成。IR表明, 苯乙酮酸与Eu³⁺离子形成配合物后 $\Delta\nu(\nu_{as}(CO_2^-)-\nu_s(CO_2^-))$ ($\Delta\nu(Eu-L)=391\text{ cm}^{-1}$; $\Delta\nu(EuL_3phen)=389\text{ cm}^{-1}$; $\Delta\nu(EuL_2(TPPO)_2NO_3)=402\text{ cm}^{-1}$)值均大于钠盐的 $\Delta\nu(379\text{ cm}^{-1})$ 值, 配合物中羧酸根以单齿方式配位; 配合物中苯乙酮酸的 α -酮基参与配位, 其红外吸收峰移向低波数。在¹H NMR中, 苯乙酮酸苯环上5个氢原子的化学位移在形成配合物后移向高场。室温下测定了配合物的荧光激发光谱和发射光谱。激发光谱表明配合物Eu-L, EuL₃phen和EuL₂(TPPO)₂NO₃最佳激发波长分别为374.0, 358.2和383.4 nm。发射光谱显示Eu³⁺离子的特征发射光谱。分别是⁵D₀—⁷F₀, ⁵D₀—⁷F₁, ⁵D₀—⁷F₂, ⁵D₀—⁷F₃, ⁵D₀—⁷F₄跃迁(Eu-L: 577.8, 590.2, 614.0, 648.4, 695.4 nm; EuL₃phen: 578.0, 588.4, 591.6, 611.2, 617.0, 649.4, 687.6, 698.6 nm; EuL₂(TPPO)₂NO₃: 577.8, 590.4, 614.6, 649.2, 697.6 nm)。荧光光谱表明TPPO对Eu³⁺离子的荧光发射有明显增强作用。

主题词 铕; 苯乙酮酸; 配合物; 红外光谱; 荧光光谱

中图分类号: O614.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)12-2034-05

引言

稀土荧光络合物可以发出稀土离子的特征荧光, 具有单色性好, 荧光强度高的特点, 是一类重要的光致发光材料, 具有广阔的应用前景^[1]。一直受到物理学家、化学家和材料科学家的广泛而深入的研究^[2-8]。稀土离子, 特别是铕离子和铽离子, 能与许多有机物配位, 形成具有特殊发光性质的稀土有机发光材料, 这些发光材料在制备有机-无机复合功能发光材料方面应用十分广泛^[9]。稀土与 β -二酮类和芳香羧酸类配体的配位作用已有许多研究, 但稀土与 α -酮基羧酸类有机配体的配位作用研究很少^[10, 11]。本文以苯乙酮酸、1,10-罗啉、三苯基氧膦合成了铕的二元、三元配合物, 研究了它们的荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Eu₂O₃(纯度为99.99%), 苯乙酮酸按文献[12]方法制备(文献[12]是专利), 1,10-罗啉、三苯基氧膦及其他试剂均

为分析纯。元素分析用Perkin-Elmer 2400 CHNS元素分析仪。稀土含量用灼烧重量法测定。电导率用DDS-11C数字电导率仪测定。红外光谱用Bio-Rad FTS 135傅里叶红外光谱仪测定(KBr压片)。核磁共振用Varian Mercury Vx 300型核磁共振仪测定。荧光光谱用WGY-10型荧光分光光度计测量, 其方法为: 经研细的固体样品放于一直径为10 mm、厚度为3 mm的圆形固体样品池中, 并用玻璃板将其表面压实、压平后进行测定。

1.2 配合物的合成

1.2.1 二元配合物的合成

准确称取3.00 mmol苯乙酮酸, 用适量甲醇溶解, 用NaOH水溶液调pH值至约为6, 搅拌下滴入含1.00 mmol Eu(NO₃)₃·6H₂O的甲醇溶液, 得类白色苯乙酮酸-铕配合物(Eu-L)。

1.2.2 三元配合物的合成

3.00 mmol苯乙酮酸溶于适量蒸馏水, 用10% NaOH调pH值至约为6, 搅拌下滴入含1.00 mmol Eu(NO₃)₃·6H₂O的水溶液, 再滴加含1.00 mmol的1,10-罗啉的乙醇溶液, 析出类白色固体, 继续室温搅拌6 h, 过滤, 用水、乙

醇洗涤, 真空干燥, 得类白色粉末状苯乙酮酸-1,10-罗啉-铕配合物(Eu-L-phen)。配合物苯乙酮酸-三苯基氧膦-铕(Eu-L-TPPO)的合成方法同上。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成和溶解性

配合物的元素分析结果见表 1, 由元素分析数据推出两种三元配合物的组成分别为 EuL₃phen 和 EuL₂(TPPO)₂NO₃。以 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂测得配合物 EuL₂(TPPO)₂NO₃ 的摩尔电导为 14.9 S·cm²·mol⁻¹, 表明配合物在 DMF 中为非电解质, 说明 NO₃⁻ 离子参与配位^[13]。

配合物 Eu-L 易溶于水、DMF、DMSO, 溶于乙醇、吡啶、THF。EuL₃phen 易溶于 DMF、DMSO、THF, 难溶于水、甲醇、乙醇、丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷。EuL₂(TPPO)₂NO₃ 易溶于 DMF、THF、DMSO、吡啶、二氯甲烷、三氯甲烷, 微溶于水、乙醇、乙醚。

Table 1 Elemental analysis of the rare earth complexes

Complexes	Elemental analysis, found/(cal.)			
	C/%	H/%	N/%	RE/%
EuL ₃ phen	53.51(54.22)	3.38(2.91)	4.11(3.51)	18.90(19.05)
EuL ₂ (TPPO) ₂ NO ₃	57.94(58.44)	4.05(3.77)	1.32(1.31)	

注: L: 苯乙酮酸根离子, phen: 1,10-罗啉, TPPO: 三苯基氧膦

2.2 配合物的红外光谱

Table 2 Important IR absorption bands of the ligands and the complexes (cm⁻¹)

	HL	NaL	Eu-L	EuL ₃ phen	EuL ₂ (TPPO) ₂ NO ₃	phen	TPPO
ν _{O-H}	3 300~2 500						
ν _{C=O}	1 742						
ν _{C-O}	1 220						
ν _{as(CO₂⁻)}		1 613	1 631	1 622	1 635		
ν _{s(CO₂⁻)}		1 234	1 240	1 233	1 233		
Δν		379	391	389	402		
ν _{C=O 酮基}	1 686		1 682(sh)	1 683	1 672		
ν _{C=C+C=N}				1 518		1 587	
δ _{C-H}				1428		1 502	
				846		854	
				723		736	
ν _{P=O}					1 163		1 186
ν _{Eu—O}				416			

注: sh: 肩峰

2.3 配合物的核磁共振谱

分别测定了配体和配合物的¹H NMR, 苯乙酮酸的羟基质子峰为 13.79~15.18, 在 7.96~7.93, 7.81~7.76, 7.63~7.61 处出现质子峰, 其峰面积比为 2:1:2, 分别归属于苯环上邻位、对位、间位三组不同环境的质子。在配合物中羟基质子峰均消失, 说明配体是脱去羟基质子以氧原子与中心离子 Eu³⁺ 配位。二元配合物的质子峰分别出现在 7.82~

配体及配合物的主要特征振动频率及归属见表 2。红外光谱表明, 自由配体苯乙酮酸(HL)中羧酸的特征吸收峰 ν_{O-H}, ν_{C=O}, ν_{C-O} 在形成配合物后均消失, 配合物中出现了羧基的反对称伸缩振动吸收峰(ν_{as(CO₂⁻)})和对称伸缩振动吸收峰(ν_{s(CO₂⁻)}), 说明苯乙酮酸以羧酸根的形式与稀土离子配位。羧酸根的配位方式与 CO₂⁻ 的反对称和对称伸缩振动频率的差值 Δν(ν_{as(CO₂⁻)}-ν_{s(CO₂⁻)}) 密切相关。与相应的钠盐比较, 由于单齿配位羧酸根的两个氧原子的不等价性, 使配合物的 Δν 值大于相应钠盐 Δν 值^[14]。表 2 表明, 配合物的 Δν 值均大于相应钠盐 Δν(379 cm⁻¹) 值。可以推定配合物中羧酸根以单齿方式配位。苯乙酮酸为双基配体, 配体中酮羰基在形成配合物后其红外吸收峰移向低波数, 说明酮羰基与 Eu³⁺ 离子配位, 致使酮羰基 C=O 键强度减弱。由上推测, Eu³⁺ 离子与苯乙酮酸根形成五元环配位结构。

配合物 EuL₃phen 在 416 cm⁻¹ 处出现 ν_{Eu—O} 吸收峰。比较配合物 EuL₃phen 与 phen 的红外光谱发现, phen 的骨架振动峰 ν_{C=C+C=N} 由 1 587 和 1 502 cm⁻¹ 红移至 1 518 和 1 428 cm⁻¹, 面外弯曲振动 δ_{C-H} 由 854 和 736 cm⁻¹ 红移至 846 和 723 cm⁻¹, 说明氮原子参与配位。由于 Eu—N 键的形成降低了 phen 环中 C=N 键力常数, 故配合物的振动峰移向低频^[15]。配合物 EuL₂(TPPO)₂NO₃ 特征红外吸收峰 ν_{P=O} 由 1 186 cm⁻¹ 红移至 1 163 cm⁻¹, 说明 TPPO 中氧原子参与配位。二元配合物在 1 383 cm⁻¹ 处出现强的振动吸收峰, 是由于有自由的 NO₃⁻ 离子存在。

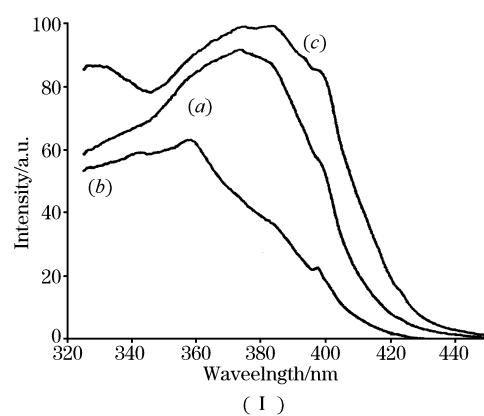
7.80, 7.66~7.62, 7.54~7.50 处。三元配合物 EuL₃phen 中配体苯乙酮酸的邻、对位氢质子峰发生重叠, 从 7.96~7.93, 7.81~7.76 处移至 7.61 处, 间位氢从 7.63~7.61 移至 7.50~7.47 处, 又在 9.08, 8.55, 7.80, 7.74 处出现质子峰, 其峰面积比为 1:1:1:1, 分别对应于 phen 中 4 种不同化学环境的氢。配合物 EuL₂(TPPO)₂NO₃ 中配体苯乙酮酸的邻、对位氢质子峰发生重叠, 从 7.96~7.93, 7.81~

7.76 移至 7.76~7.74 处, 7.66~7.51 处多重峰为配体苯乙酮酸苯环上两个间位氢与 TPPO 苯环上氢的重叠峰。

¹H NMR 显示, 配合物中配体苯乙酮酸苯环质子峰均向高场移动, 这是由于稀土元素电负性小于氢, 当 Eu³⁺ 取代 HL 的氢时, 电负性较小的 Eu³⁺ 与 CO₂⁻ 结合, 使 Eu—O 键的电子云密度更多的偏向羧基氧而致^[16]。第二配体 phen 和 TPPO 的质子峰位移很小。

2.4 配合物的荧光光谱

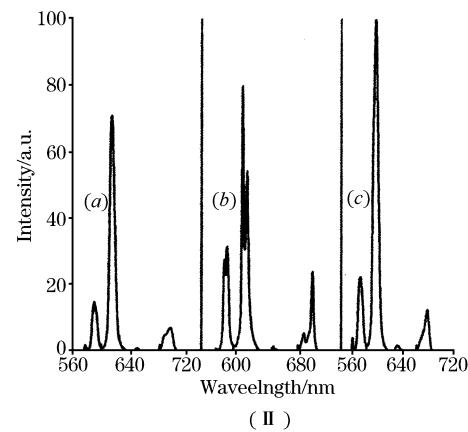
固体配合物 Eu-L, EuL₃phen, EuL₂(TPPO)₂NO₃ 在室温下的激发光谱见图 1(I), 从图中可以看出, 配合物均在 350~390 nm 之间出现最大激发, 最佳激发波长分别为



(I)

374.0, 358.2, 383.4 nm, 第二配体 1,10-罗啉的引入使最佳激发波长发生蓝移, 三苯基氧膦使最佳激发波长红移。分别以最佳激发波长测其在室温下的荧光光谱, 见图 1(II)。配合物的发射峰位及归属见表 3。

从图 1(II)可见, 配合物均产生 5 条谱带, 分别归属于 Eu³⁺ 离子的⁵D₀—⁷F₀, ⁵D₀—⁷F₁, ⁵D₀—⁷F₂, ⁵D₀—⁷F₃ 和 ⁵D₀—⁷F₄ 能级间的跃迁, 第二配体 TPPO 的引入使跃迁峰位红移。配合物 EuL₃phen 中⁵D₀—⁷F₁, ⁵D₀—⁷F₂ 和⁵D₀—⁷F₄ 跃迁发生分裂, 原因是 Eu³⁺ 离子在晶体场的作用下, J 能级会发生分裂^[9]。



(II)

Fig. 1 Excitation(I) and emission(II) spectra of the complexes

a, Eu-L; b, EuL₃phen; c, EuL₂(TPPO)₂NO₃

Table 3 Emission peak positions of the complexes(nm)

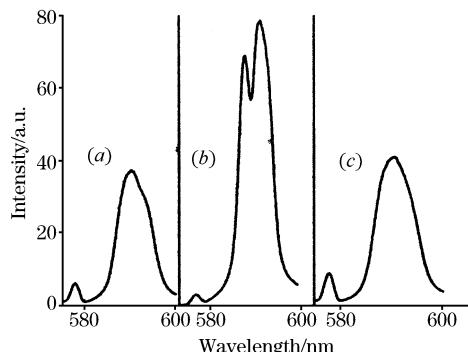
Complexes	λ_{ex}	⁵ D ₀ — ⁷ F ₀	⁵ D ₀ — ⁷ F ₁	⁵ D ₀ — ⁷ F ₂	⁵ D ₀ — ⁷ F ₃	⁵ D ₀ — ⁷ F ₄
Eu-L	374.0	577.8	590.2	614.0	648.4	695.4
EuL ₃ phen	358.2	578.0	588.4	611.2	649.4	687.6
EuL ₂ (TPPO) ₂ NO ₃	383.4	577.8	590.4	614.6	649.2	697.6

配合物主要发射峰的相对强度和峰面积积分见表 4。从表中可见, 三元配合物 EuL₂(TPPO)₂NO₃ 的荧光积分强度明显增强, 且各不同跃迁峰相对强度近乎同比例增强, 可见第二配体 TPPO 的引入, 能使 Eu³⁺ 离子的发光效率明显增强。从峰面积积分和相对荧光强度可以看出, 第二配体 phen 的引入使⁵D₀—⁷F₂ 跃迁相对减弱, 而⁵D₀—⁷F₁, ⁵D₀—⁷F₄ 跃迁相对增强。Eu³⁺ 离子的⁵D₀—⁷F₁ 跃迁为磁偶极跃迁, 发出橙色的荧光;⁵D₀—⁷F₂ 跃迁为电偶极跃迁, 发出红色的荧光。当被激发的 Eu³⁺ 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 Eu³⁺ 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, 也能观察到较强的电偶极跃迁的谱线^[17]。在本文合成的配合物的荧光光谱中, 电偶极跃迁⁵D₀—⁷F₂ 强度比磁偶极跃迁⁵D₀—⁷F₁ 强很多, 表明合成的配合物中 Eu³⁺ 离子不处于对称中心。

Table 4 Relative emission intensity and integral of the complexes

Complexes	Intensity(integral)		
	⁵ D ₀ — ⁷ F ₁	⁵ D ₀ — ⁷ F ₂	⁵ D ₀ — ⁷ F ₄
Eu-L	14.5(115.3)	70.9(601.5)	7.0(91.2)
EuL ₃ phen	27.4 31.5(219.0)	80.0 54.2(516.9)	5.5 23.9(141.5)
EuL ₂ (TPPO) ₂ NO ₃	22.4 (180.8)	100.0(950.2)	12.5(127.4)

配合物荧光发射光谱中的⁵D₀—⁷F₀ 和⁵D₀—⁷F₁ 跃迁峰见图 2。当配合物中 Eu³⁺ 离子只存在一种配位环境时, ⁵D₀—⁷F₀ 跃迁为单峰, ⁵D₀—⁷F₁ 跃迁最多为三重峰^[18]。本文合成的配合物荧光光谱中⁵D₀—⁷F₀ 跃迁均为单峰, 配合物 Eu-L 和 EuL₂(TPPO)₂NO₃ 的⁵D₀—⁷F₁ 跃迁为单峰, 配合物 EuL₃phen 的⁵D₀—⁷F₁ 跃迁为双峰, 说明 3 种配合物中 Eu³⁺ 离子都只存在单一的配位环境。

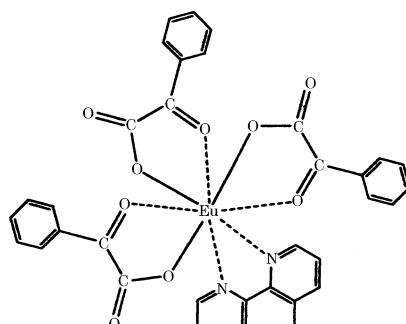


**Fig. 2 Emission spectra of the complexes
($^5D_0 - ^7F_0$ and $^5D_0 - ^7F_1$ transitions)**
a, Eu-L; b, EuL₃phen; c, EuL₂(TPPO)₂NO₃

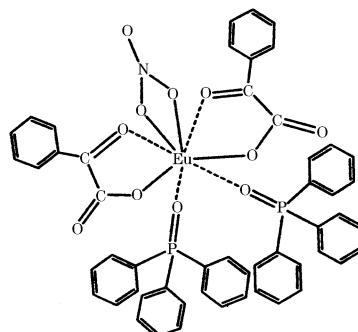
由上所述, 我们推测三元配合物的配位结构如图 3 所示。

3 结 论

以苯乙酮酸为配体合成了铕的三种固体配合物, 对其进行了表征。该固体配合物于室温下被紫外灯照射可以发出强的红色荧光。三元配合物中三苯基氧膦使 Eu^{3+} 离子发光性能明显增强。



(a) EuL₃phen



(b) EuL₂(TPPO)₂NO₃

Fig. 3 Molecular configurations of the complexes

参 考 文 献

- [1] ZHAO Ying, XIE Da-tao, WU Jin-guang, YAO Guang-qing, SONG Zeng-fu, XU Guang-xian(赵莹, 谢大口, 吴瑾光, 姚光庆, 宋增福, 徐光宪). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(2): 173.
- [2] LIAN Xi-shan, SHENG Hui, LIU Zhan-mei(连锡山, 盛慧, 刘占梅). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(4): 562.
- [3] ZHAO Yong-liang, ZHAO Feng-ying(赵永亮, 赵凤英). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(5): 718.
- [4] WANG Xi-gui, WU Hong-ying, YAO Guang-qing, WENG Shi-fu, WU Jin-guang(王喜贵, 吴红英, 姚光庆, 翁诗甫, 吴瑾光). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(6): 708.
- [5] ZHAO Yong-liang, ZHAO Feng-ying(赵永亮, 赵凤英). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(6): 822.
- [6] YANG Yong-li, DENG Yu-heng, WANG Shao-ting, ZONG Rui-fa(杨永丽, 邓玉恒, 王少亭, 宗瑞发). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(5): 680.
- [7] SUN Bo, ZHAO Ying, XU Duan-fu, WU Jin-guang, ZHOU Wei-jin, XU Guang-xian(孙波, 赵莹, 徐端夫, 吴瑾光, 周维金, 徐光宪). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1997, 17(2): 25.
- [8] ZHAO Ying, SUN Bo, WU Jin-guang, XU Zhen-hua, YAO Shu-xin, ZHOU Wei-jin(赵莹, 孙波, 吴瑾光, 许振华, 姚淑心, 周维金). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1997, 17(2): 77.
- [9] WANG Xi-gui, WU Hong-ying, WENG Shi-fu, WU Jin-guang(王喜贵, 吴红英, 翁诗甫, 吴瑾光). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(7): 799.
- [10] YU Bin, SUN Bo, ZHAO Ying, et al(于斌, 孙波, 赵莹, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2004, 22(6): 887.
- [11] YU Bin, SUN Bo, ZHAO Ying, YAN Xiao-qi(于斌, 孙波, 赵莹, 阎晓琦). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1571.
- [12] DE2, 528, 786.
- [13] Geary W J. Coord. Chem. Rev., 1971, 7: 81.
- [14] XIE Wen-lei(谢文磊). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(6): 827.
- [15] ZHAO Yong-liang, ZHAO Feng-ying(赵永亮, 赵凤英). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2001, 19(5): 398.
- [16] YANG Yong-li, LI Xia, ZONG Rui-fa, LIU Guo-xiang, et al(杨永丽, 李夏, 宗瑞发, 刘国湘, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1571.

- sis(光谱学与光谱分析), 1997, 17(3): 16.
- [17] WANG Min, XU Zhi-dong, FENG Dian-zhong(王 敏, 徐志栋, 冯殿忠). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(3): 484.
- [18] Stephen I Klink, Lennart Grave, David N Reinhoudt, et al. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 5457.

Synthesis, Structure Characterization and, Fluorescence Studies of the Complexes of Europium with Phenylglyoxylic Acid, 1,10-Phenanthroline and Triphenyl Phosphine Oxide

ZHANG Yan-hui¹, SUN Bo^{1*}, YAN Xiao-qi¹, PEI Juan¹, GENG Xiao-tian¹, ZHAO Ying², WANG Yun-you³, YAN Jian-bo³

1. Department of Materials Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

3. China Dankong Industry and Trade Group Company, Taizhou 318000, China

Abstract Three novel europium complexes, Eu-L, EuL₃phen and EuL₂(TPPO)₂NO₃, were synthesized (HL=phenylglyoxylic acid, phen=1,10-phenanthroline, and TPPO=triphenyl phosphine oxide). The complexes were characterized by elemental analysis, conductivity, IR, and ¹H NMR. The IR spectra indicated that all the complexes have a larger $\Delta\nu(\nu_{as}(CO_2^-) - \nu_s(CO_2^-))$ than that of NaL, and carboxylate ions in the phenylglyoxylate coordinated as unidentate ligands. And α -aeto also coordinated with the europium ions. In ¹H NMR, the signals of hydrogens in the phenylglyoxylate shifted toward upfield, and those in phen or TPPO slightly shifted. The excitation and emission spectra were recorded at room temperature, and the excitation spectra showed that the optimum excitation wavelengths were 374.0, 358.2 and 383.4 nm, Five emission bands of the complexes due to ⁵D₀—⁷F₀, ⁵D₀—⁷F₁, ⁵D₀—⁷F₂, ⁵D₀—⁷F₃ and ⁵D₀—⁷F₄ transitions were observed in the region of 550-720 nm (Eu-L: 577.8, 590.2, 614.0, 648.4 and 695.4 nm; EuL₃phen: 578.0, 588.4, 591.6, 611.2, 617.0, 649.4, 687.6 and 698.6 nm; EuL₂(TPPO)₂NO₃: 577.8, 590.4, 614.6, 649.2 and 697.6 nm). The emission intensities of europium ions were obviously sensitized by TPPO.

Keywords Europium; Phenylglyoxylic acid; Complexes; IR spectra; Fluorescence spectra

(Received Jan. 8, 2005; accepted Apr. 28, 2005)

* Corresponding author