• 研究简报 •

多羧酸根铕二元配合物的合成及光谱分析

张尽力 赵利平 罗炫 杜凯*

(中国工程物理研究院激光聚变研究中心 绵阳 621900)

摘要 分别以 1,3,5-苯三甲酸(H_3BTC)、苯六甲酸(H_6MTA)和 1,2,3,4,5,6-环己六甲酸(H_6CCA)为配体合成了 $Eu(III)$ 的二元发光配合物 $Eu(BTC) \cdot 2H_2O$, $Eu_2(MTA) \cdot 4H_2O$ 和 $Eu_2(CCA) \cdot 4H_2O$. 通过元素分析、红外光谱和等离子体原子发射光谱对其化学组成进行了结构表征, 表征结果与理论吻合良好. 利用荧光光度计, 研究了所制备配合物室温条件下的荧光性能(荧光激发光谱、发射光谱、荧光寿命和量子效率), 结果表明: 该三种配合物在紫外光照射下, 均发射 $Eu(III)$ 离子的特征红光, 其中 $Eu_2(MTA) \cdot 4H_2O$ (量子效率=10.25%, 荧光寿命=0.36 ms) 的荧光性能最好, 这说明配体 H_6MTA 的能级与 Eu^{3+} 离子能级匹配程度很好. 另外, 通过热分析对配合物的热稳定性进行了分析, 结果表明: 该三种配合物均具有良好的热稳定性, 主要分解温度远高于其他 β -二酮配合物.

关键词 稀土; $Eu(III)$ 配合物; 荧光性能

Synthesis and Spectra Analyses of $Eu(III)$ Binary Complexes with Polycarboxylic Acid

Zhang, Jinli Zhao, Liping Luo, Xuan Du, Kai*

(Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

Abstract Using trimesic acid, mellitic acid and 1,2,3,4,5,6-cyclohexanhexacarboxylic acid as ligand, three $Eu(III)$ binary complexes, $Eu(BTC) \cdot 2H_2O$, $Eu_2(MTA) \cdot 4H_2O$ and $Eu_2(CCA) \cdot 4H_2O$ were synthesized. Their chemical compositions were characterized by elemental analyses, IR and inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP) techniques, and the results showed an agreement with the proposed structures. The photophysical properties (excitation spectra, emission spectra, emission lifetime, emission quantum yield) were investigated by using luminescence spectroscopy at room temperature. The results showed that all the three complexes exhibit strong red fluorescence under ultraviolet light and the photoluminescence properties of $Eu_2(MTA) \cdot 4H_2O$ (emission quantum yield=10.25%, emission lifetime=0.36 ms) was superior to the others. The phenomenon was interpreted by electron-effect and energy-matching mechanism. Additionally, the thermal stability of the $Eu(III)$ binary complexes was studied, and the main decomposition points of the complexes were higher than other β -diketonate complexes.

Keywords rare earth; $Eu(III)$ complex; photoluminescence

稀土羧酸配合物是一类性能良好的发光材料^[1], 由于该类配合物发光时间长、强度高且热稳定性好, 近年来日益受到人们的重视^[2~5]. 有关苯甲酸、邻苯二甲酸系列衍生物与稀土离子配位的研究已有报道^[6,7], 但对

含有多羧酸根系列衍生物稀土配合物的研究还很少有报道^[8~10]. 为了系统地研究稀土与多羧酸根体系配合物的荧光性质规律, 本研究采用具有高对称性结构的 1,3,5-苯三甲酸(H_3BTC)、苯六甲酸(H_6MTA)和

* E-mail: zhangjinli19840212@163.com

Received July 19, 2011; revised September 22, 2011; accepted November 29, 2011.

Project was supported by the National High Technology Development Program of China (No. 2011AA8043021).

国家高技术发展基金(No. 2011AA8043021)资助项目.

1,2,3,4,5,6-环己六甲酸(H_6CCA)为配体,合成了铕的二元配合物,并对其红外光谱、热稳定性和荧光性能进行了系统的研究.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

红外光谱用美国 NICOLET-6700 红外光谱仪, KBr 压片法进行测定; C, H 含量分析用意大利 CARLOERBA-1106 型元素分析仪测定; 稀土含量分析用 Optima7300DV 等离子体原子发射光谱仪(ICP)测定; 热分析用美国 TA 仪器公司 SDTQ-600 同步热重分析仪, 氩气保护下进行 TG 测试, 升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测定范围为 $35\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$; 荧光性能采用 Edingburgh Instruments 研制的 FLS-920 荧光分光光度计室温下测量固体粉末样品.

硝酸铕水合物 $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (纯度为 99.9%) 购于包头市京瑞新材料有限公司, 1,3,5-苯三甲酸($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$, 纯度为 98%)、苯六甲酸($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$, 纯度为 98%)和 1,2,3,4,5,6-环己六甲酸水合物($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\cdot \text{H}_2\text{O}$, 纯度为 98%)均购于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司, 四氢呋喃、乙醇、氢氧化钠及其他试剂均为分析纯, 购于成都市联合化工试剂研究所.

1.2 配合物的合成

按 Eu^{3+} /配体-COOH 物质的量比为 1:3, 取适量配体溶于四氢呋喃中; 取适量硝酸铕水合物溶于水, 并滴加到上述溶液中; 将含有配体和硝酸铕水合物的混合溶液 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 回流反应 12 h; 用新配制的质量分数为 20% NaOH 溶液调节反应混合液 pH 值到 6.0~6.5, 析出大量白色沉淀, 在恒温 and 搅拌条件下熟化 2 h, 静置, 过滤沉淀, 用乙醇冲洗数次, 于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥至恒重, 得到产品.

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

所制备的三种羧酸类铕二元配合物均为白色粉末, 难溶于一般有机溶剂, 所以很难通过液体核磁等来表征其结构. 为了确定配合物的组成, 本工作采用红外和元素分析对其结构进行了表征.

采用 KBr 压片法在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内测定了配体和配合物的红外光谱, 特别分析了它们在 $1000\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 区间的红外光谱. 表 1 列出各配合物的特征红外光谱. 以配合物 $\text{Eu}(\text{BTC})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为例: 1,3,5-苯三甲酸中羰基伸缩振动峰(1720 cm^{-1}), 偶合振动峰 δ_{OH}

(1275 cm^{-1})和 ν_{CO} (916 cm^{-1})以及 $2555\sim 3087\text{ cm}^{-1}$ 范围的缔合羟基峰, 在形成配合物后均消失. 配合物在位于 1615 和 1545 cm^{-1} 附近出现了羧基反对称伸缩振动 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$]和对称伸缩振动 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$], 两峰的差值 $\Delta\nu_{\text{s}} < 200\text{ cm}^{-1}$, 可以推测 Eu^{3+} 与配体的羧酸根可能是双齿配位; 并新出现了 $\nu_{\text{Eu-O}}$ (558 cm^{-1}). 表明 1,3,5-苯三甲酸羧基氢全部被取代, 羧基氧与稀土离子配位^[1]. 该三种配合物均于 $3000\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 出现一宽吸收峰, 为水分子振动吸收峰, 表明配合物中含有结晶水.

表 1 铕(III)配合物的 IR 特征吸收频率(cm^{-1})

Table 1 IR absorption bands (cm^{-1}) of the Eu(III) complexes

Complex	COO			$\nu_{\text{Eu-O}}$	$\nu_{\text{O-H}}$
	ν_{as}	ν_{s}	$\Delta\nu_{\text{s}}$		
$\text{Eu}(\text{BTC})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1615	1545	70	558	3070
$\text{Eu}_2(\text{MTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1572	1408	164	598	3404
$\text{Eu}_2(\text{CCA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1561	1400	161	590	3427

表 2 为三种配合物的元素分析结果. 由表可知, 配合物的元素分析结果与理论值基本一致, 说明配合物的组成与预期结果基本一致.

表 2 铕(III)配合物的元素分析(% , 质量分数)

Table 2 Elemental analysis of the Eu(III) complexes (% , mass fraction)

Complex	Elemental analysis (found/calcd.)		
	Eu	C	H
$\text{Eu}(\text{BTC})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38.39/38.46	27.24/27.36	2.26/1.79
$\text{Eu}_2(\text{MTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	42.57/42.68	20.19/20.24	1.57/1.32
$\text{Eu}_2(\text{CCA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	43.12/43.41	20.51/20.59	2.48/2.02

2.2 热稳定性分析

图 2 为三种配合物的热分解曲线. 以 $\text{Eu}(\text{BTC})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为例分析配合物的热分解过程, 从曲线 1 可以看出, 该配合物的分解温度区间为 $100\sim 711\text{ }^\circ\text{C}$, 其热分解过程分 4 步进行: 第 1 步温度区间为 $35\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$, 质量损失为 11.38%, 相当于失去 2 个 H_2O (理论质量损失 9.14%), 生成中间产物 $\text{Eu}(\text{BTC})$; 第 2 步温度区间为 $140\sim 338\text{ }^\circ\text{C}$, 质量损失为 13.99%, 相当于失去 0.25 个 BTC (理论质量损失 13.11%), 生成中间产物 $\text{Eu}_4(\text{BTC})_3$; 第 3 步温度区间为 $338\sim 513\text{ }^\circ\text{C}$, 质量损失为 25.05%, 相当于失去 0.5 个 BTC (理论质量损失 26.20%), 生成中间产物 $\text{Eu}_4(\text{BTC})$; 第 4 步温度区间为 $513\sim 711\text{ }^\circ\text{C}$, 质量损失为 11.44%, 相当于失去 0.25 个 BTC (理论质量损失 13.11%), 生成最终产物 Eu_2O_3 .

由以上分析推断该配合物的热分解过程可表示为:

用同样的方法分析其他两种配合物的热分解曲线, 推导它们的热分解过程可表示如下:

图1 铕(III)配合物的TG曲线

Figure 1 TG spectra of the Eu(III) complexes

(1) $\text{Eu}(\text{BTC}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (2) $\text{Eu}_2(\text{MTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (3) $\text{Eu}_2(\text{CCA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

这三种配合物均在较低温度(100 °C左右)下失去水分子, 在较高温度逐步失去配体, 表明三种配合物均有较好的热稳定性, 其中 $\text{Eu}_2(\text{MTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的热稳定性最好, 实质分解温度最高。

2.3 荧光光谱分析

室温条件下, 对三种配合物固体粉末的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=612 \text{ nm}$ 监测)和发射光谱进行了测量, 并利用标准积分球($d=6 \text{ mm}$)测量了荧光量子效率。同时, 测量了三种配合物主要发射峰的衰减曲线, 实验测得的荧光寿命符合单指数函数衰变规律, 并采用最小二乘线性回归法计算得到。各配合物的光致发光数据列于表3, Q 代表量子效率, τ 为配合物的衰减寿命。图2和3为三种配合物的荧光激发光谱和发射光谱, 图4为 $\text{Eu}_2(\text{MTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的衰减曲线。

表3 铕(III)配合物的光致发光数据

Table 3 Photoluminescence data of the Eu(III) complexes

Complex	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$Q/\%$	τ/ms
	Relative intensity	Relative intensity		
$\text{Eu}(\text{BTC}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.12×10^5	8.74×10^5	2.31	0.54
$\text{Eu}_2(\text{MTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.23×10^5	4.71×10^6	10.25	0.36
$\text{Eu}_2(\text{CCA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5.69×10^4	2.43×10^5	1.02	0.42

图2 铕(III)配合物的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=612 \text{ nm}$)

Figure 2 Excitation spectra of the Eu(III) complexes ($\lambda_{\text{em}}=612 \text{ nm}$)

(1) $\text{Eu}(\text{BTC}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (2) $\text{Eu}_2(\text{MTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (3) $\text{Eu}_2(\text{CCA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

图3 铕(III)配合物的发射光谱

Figure 3 Emission spectra of the Eu(III) complexes

(1) $\text{Eu}(\text{BTC}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\lambda_{\text{ex}}=308 \text{ nm}$; (2) $\text{Eu}_2(\text{MTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\lambda_{\text{ex}}=308 \text{ nm}$; (3) $\text{Eu}_2(\text{CCA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\lambda_{\text{ex}}=394 \text{ nm}$

图4 $\text{Eu}_2(\text{MTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的衰减曲线($\lambda_{\text{em}}=612 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}}=318 \text{ nm}$)

Figure 4 Emission decays profile of $\text{Eu}_2(\text{MTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{em}}=612 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}}=318 \text{ nm}$)

由图3可知, 这三种配合物的激发谱主要由 275~400 nm 区域的宽谱带和一些特征激发峰组成, 宽谱带主要来自配体的吸收, Eu^{3+} 离子的本征能级跃迁

($^7F_{J=0,1} \rightarrow ^5D_{J=1,2,3}$ 和 $^7F_{J=0,1} \rightarrow ^5L_6$) 导致了一些尖锐特征激发峰的存在^[12]. 以苯六甲酸铕配合物为例, 利用 $\lambda_{\text{ex}} = 308 \text{ nm}$ 波长的紫外光激发配合物, 激发的是配体部分, 中心离子并不被激发, 但从图 3 可知, 配合物荧光发射光谱显示出 Eu^{3+} 离子的特征荧光, 对应于中心 Eu^{3+} 离子的特征跃迁, 跃迁发射产生于 575, 592, 612, 650 和 700 nm 附近, 即对应 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$ 能级跃迁, 其中电偶极跃迁($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)发射强度最强, 这说明中心稀土离子处在一个没有反演中心的格位上. 由上可知, 配体与 Eu^{3+} 离子之间发生了能量的有效传递, 存在“Antenna 效应”^[13].

由表 3 可知, 比较各配合物的最强发射峰积分强度, 发现随着配体的不同有下列顺序: $\text{Eu}_2(\text{MTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{Eu}(\text{BTC}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{Eu}_2(\text{CHA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 这说明, 含有苯环共轭结构的配体 H_3BTC , H_6MTA 比 H_6CCA 具有更强的电子传输能力, 能更好地敏化中心稀土离子. 同时, 根据 Dexter 固体敏化理论^[14], 说明苯六甲酸的三重态能级与 Eu^{3+} 离子激发态能级之间存在最佳匹配, 实现了能量的有效传递. 配体三重态向金属离子传递能量过程是影响量子效率主要的因素^[15], $\text{Eu}_2(\text{MTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的量子效率远大于另外两种配合物, 这也从另外一个方面证实了如上的结论.

图 4 为 $\text{Eu}_2(\text{MTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 Eu^{3+} 离子 5D_0 发射能级的衰减曲线, 拟合得到其荧光寿命为 0.36 ms; 另外两种配合物的荧光寿命分别为 0.54 和 0.42 ms. 可见, 这三种配合物具有相对 β -二酮配合物^[16]更小的荧光寿命, 对其结构进行优化, 改善溶解性和荧光性能, 可应用于荧光粉、光学材料等领域.

3 结论

(1) 以 H_3BTC , H_6MTA 和 H_6CCA 为配体合成了三种铕的新型二元发光配合物, 并对其结构进行了表征, 确定了其组成.

(2) 热分析结果表明, 三种配合物均有较好的热稳定性, 实质分解温度远高于稀土 β -二酮配合物^[17], 其中 $\text{Eu}_2(\text{MTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的热稳定性最好.

(3) 在紫外光激发下, 三种配合物均发出 Eu^{3+} 离子的特征荧光, 说明 H_3BTC , H_6MTA 和 H_6CCA 对 Eu^{3+} 离子均具有很好的敏化作用. 其中, $\text{Eu}_2(\text{MTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 具有最好的荧光性能, 这证实了苯环共轭结构具有很强的电子传输能力; 同时, 也说明了配体 H_6MTA 与 Eu^{3+} 离子

激发态能级之间存在最佳匹配, 实现了能量的有效传递.

References

- Ji, C.-H.; Zhang, P.; Han, P.-F. *Bull. Chim. Sin.* **2008**, *10*, 746 (in Chinese).
(季彩宏, 张萍, 韩萍芳, 化学通报, **2008**, *10*, 746.)
- Zhan, X.-H.; Zhao, X.-H.; Zhan, H.-H. *New Chem. Mater.* **2007**, *35*, 2 (in Chinese).
(湛雪辉, 赵学辉, 湛含辉, 化工新型材料, **2007**, *35*, 2.)
- Han, H.; Chen, Z.-M.; Wang, S.-P. *J. Hebei Normal Univ.* **2010**, *31*, 64 (in Chinese).
(韩华, 陈志民, 王淑萍, 河北师范大学学报, **2010**, *31*, 64.)
- Wang, J.-Y.; Gao, Y.-Z.; Wang, T. *Spectros. Spectral Anal.* **2008**, *28*, 2912 (in Chinese).
(王继业, 高元哲, 王涛, 光谱学与光谱分析, **2008**, *28*, 2912.)
- Zhang, Q.-P.; Du, H.-Y.; Sun, J.-Y. *New Chem. Mater.* **2007**, *35*, 20 (in Chinese).
(张泉平, 杜海燕, 孙家跃, 化工新型材料, **2007**, *35*, 20.)
- Zhou, Z.-C.; Ruan, J.-M.; Zou, J.-P. *J. Chin. Soc. Rare Earths* **2004**, *22*, 1 (in Chinese).
(周忠诚, 阮建明, 邹俭鹏, 中国稀土学报, **2004**, *22*, 1.)
- Wang, Z.-X.; Chen, H.; Tan, M.-J. *Spectrosc. Spectral Anal.* **2005**, *25*, 1106 (in Chinese).
(王正祥, 陈洪, 谭美军, 光谱学与光谱分析, **2005**, *25*, 1106.)
- Yuan, J.-X.; Hu, M.-L.; Chen, Y.-Q. *Chin. Rare Earths* **2000**, *21*, 8 (in Chinese).
(袁继新, 胡茂林, 程亚倩, 稀土, **2000**, *21*, 8.)
- Zhao, G.-H.; Gao, J.-Z.; Zhao, J.; Teng, X.-L.; Kang, J.-W. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1998**, *28*, 1405.
- Gao, J.-Z.; Zhao, G.-H.; Kang, J.-W. *Talanta* **1995**, *42*, 1497.
- Zhao, Y.-L.; Zhao, F.-Y. *J. Chin. Soc. Rare Earth* **2001**, *19*, 398 (in Chinese).
(赵永亮, 赵凤英, 中国稀土学报, **2001**, *19*, 398.)
- Zhang, X. *J. Lumin.* **2010**, *130*, 1060.
- Weissan, S. I. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214.
- Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- Yuan, J.-B.; Li, J.-H.; Leung, L. M. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 2282 (in Chinese).
(袁继兵, 李嘉航, 梁万里, 化学学报, **2004**, *62*, 2282.)
- Kazuki, N.; Yasuchika, H.; Hideki, K. *J. Alloys Compd.* **2006**, *408~412*, 771.
- Koen, B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283.