

铈、铽-2-噻吩甲酸-2,2'-联吡啶配合物的合成、表征及 荧光性质研究

宝金荣¹, 赵永亮¹, 朱晓伟²

1. 内蒙古大学化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021

2. 内蒙古医学院药学院, 内蒙古 呼和浩特 010058

摘要 合成了铈、铽-2-噻吩甲酸的二元配合物和铈、铽-2-噻吩甲酸-2,2'-联吡啶的三元配合物,并对它们进行了元素分析、稀土络合滴定、摩尔电导测定,确定了配合物组成分别为 $REL_3 \cdot 2H_2O$ 及 REL_3L' (C_2H_5OH ($RE = Eu, Tb$; $L = 2\text{-噻吩甲酸}$, $L' = 2,2'\text{-联吡啶}$)),测定了配体及配合物的 IR 谱、 1H NMR 谱及荧光光谱。IR 谱和 1H NMR 谱测定表明,配体 2-噻吩甲酸羧基氧、配体邻菲咯啉 2 个氮原子与稀土离子配位。荧光光谱实验表明,高氯酸铈和高氯酸铽分别与 2,2'-联吡啶和 2-噻吩甲酸反应形成的三元配合物的荧光明显强于二元配合物。

关键词 铈配合物; 铽配合物; 2-噻吩甲酸; 2,2'-联吡啶

中图分类号: O614.3 **文献标识码**: A

文章编号: 1000-0593(2007)03-0539-04

引言

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,日益受到人们的重视。许多特殊结构和荧光较强的稀土芳香羧酸配合物的报道日见增多^[1,2]。2-噻吩甲酸是一种杂环芳香羧酸,但以其作为配体与稀土离子配位的研究很少。为了寻找新型发光材料,本文研究合成了铈、铽-2-噻吩甲酸二元配合物和以 2-噻吩甲酸为第一配体、2,2'-联吡啶为第二配体的铈、铽-2-噻吩甲酸-2,2'-联吡啶三元配合物,对比研究了配合物的荧光性,结果表明三元配合物,可以大大提高 Eu^{3+} , Tb^{3+} 的发光强度。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Eu_2O_3 纯度 99.99%, Tb_4O_7 纯度 99.95%, 2-噻吩甲酸纯度大于 99%, 2,2'-联吡啶, N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 无水乙醇, 高氯酸及其他试剂均为分析纯。

C, H, N 含量用 PE-2400 型元素分析仪测定; 稀土含量以 EDTA 络合滴定法测定; 红外光谱由 Nicolet NEXUS 670

FTIR 型红外光谱仪以 KBr 压片法测定; 核磁共振氢谱是以氘代 DMSO($DMSO-d_6$: 二甲基亚砜)为溶剂, 用 Bruker AC-400 型核磁共振仪测定; 摩尔电导用 DDS-11D 型数字式电导仪, DJS-1 型铂黑电极在室温下测定, 以 DMF(二甲基甲酰胺)为溶剂, 配合物浓度约为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$; 配合物的荧光激发和发射光谱用 Shimadzu RF-5301PC 型荧光分光光度计在室温下测定。

1.2 二元配合物及三元配合物的制备

取 Eu_2O_3 , Tb_4O_7 加 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1} HClO_4$ 溶解, 蒸发溶液至近干, 用无水乙醇溶解, 转移到 100 mL 容量瓶, 制成高氯酸铈、高氯酸铽乙醇溶液。

取 1 mmol 高氯酸稀土溶液, 将 3 mmol 2-噻吩甲酸的乙醇溶液逐滴滴加到高氯酸稀土乙醇溶液中, 用 $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的氨水调节体系的酸度至 pH 5.8 左右, 溶液立即出现浑浊, 在 60 °C 左右搅拌 30 min, 得到白色粘稠状沉淀, 室温静置 24 h, 将白色沉淀物过滤, 洗涤, 真空干燥, 分别得到粉末状固体铈、铽-2-噻吩甲酸二元。

取 1 mmol 高氯酸稀土溶液, 将 3 mmol 2-噻吩甲酸、1 mmol 2,2'-联吡啶的乙醇混合溶液加入到热的高氯酸稀土乙醇溶液中, 用 $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的氨水调节体系 pH 5.8 左右, 在 60 °C 左右搅拌 30 min, 得到白色粘稠状沉淀, 室温静置 24 h, 将白色沉淀物过滤, 洗涤, 真空干燥, 分别得到粉末状固体铈、铽-2-噻吩甲酸-2,2'-联吡啶三元配合物配合物。

收稿日期: 2005-12-16, 修订日期: 2006-03-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20461002)和内蒙古人才基金资助

作者简介: 宝金荣, 女, 1973 年生, 内蒙古大学化学化工学院讲师

e-mail: nmbaojinrong@sina.com

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成分析及摩尔电导

C, H, N 元素分析、稀土络合滴定分析及摩尔电导数据

见表 1, 组成分析结果表明配合物的组成为 $\text{REL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{REL}_3\text{L}' \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$; $\text{L} = 2\text{-噻吩甲酸}$, $\text{L}' = 2, 2'\text{-联吡啶}$), 各配合物的摩尔电导值表明, 配合物为非电解质^[3]。

Table 1 Composition(%) and molar conductivity [$\Lambda_m / (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$] of complexes

Coordination compounds	C	H	N	RE	Λ_m
$\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31.75(31.63)	2.13(2.28)		27.10(26.71)	7.8
$\text{TbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31.32(31.25)	2.14(2.26)		27.30(27.60)	10.2
$\text{EuL}_3\text{L}' \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	43.97(44.08)	2.70(3.13)	3.66(3.81)	20.20(20.68)	7.6
$\text{TbL}_3\text{L}' \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	43.62(43.67)	2.82(3.10)	3.77(3.77)	21.30(21.43)	7.5

注: 括号内的值为理论值

2.2 红外光谱

配体及配合物的红外光谱数据及指认见表 2。由 IR 谱可知, 配体 2-噻吩甲酸在形成配合物后 $-\text{COOH}$ 基团的 ν_{OH} (2562 m), ν_{CO} (1685 vs), δ_{OH} (912 s) 特征吸收峰均消失, 产生了 COO^- 基团的反对称伸缩振动 ν_{as} 和对称伸缩振动 ν_{s} 两个新峰, 说明稀土离子与羧酸根的氧发生了配位作用^[4-6]。钠盐反对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 出现在 1558 cm^{-1} 处, 对称伸缩振动 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 出现在 1391 cm^{-1} 处, $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}) = 167\text{ cm}^{-1}$; 而二元配合物的这两个吸收峰则分别出现在 1534 cm^{-1} (Eu) 和 1535 cm^{-1} (Tb) 及 1393 cm^{-1} (Eu) 和 1394 cm^{-1} (Tb) 处, $\Delta\nu_{\text{s}} 141\text{ cm}^{-1}$; 三元配合物的这两个吸收峰则分别出现在 1544 cm^{-1} (Eu) 和 1546 cm^{-1} (Tb) 及 1392 cm^{-1} (Eu) 和 1393 cm^{-1} (Tb) 处, $\Delta\nu_{\text{s}} 152 \sim 153\text{ cm}^{-1}$, 与钠

盐相比 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 向低波数方向移动, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 变化不大, 这表明 2-噻吩甲酸羧基与稀土离子螯合双齿配位^[7]。

在 2, 2'-联吡啶的红外光谱中, 吡啶环的特征吸收峰 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 出现在 1579 和 1456 cm^{-1} 处, 在配合物中, 这两个吸收峰分别位移至 1628 和 1473 cm^{-1} 附近, 这是由于 2, 2'-联吡啶的两个氮原子与中心稀土离子配位后, 吡啶环的呼吸振动受阻, 而使能量升高的原因^[8]。这些峰位的改变说明稀土离子与 2, 2'-联吡啶之间有配位作用。

二元配合物中在 $3414 \sim 3425\text{ cm}^{-1}$ 之间出现羟基的伸缩振动吸收峰, 确认为水分子中羟基的振动吸收带, 表明配合物中含有水分子。三元配合物中除了在 3422 cm^{-1} 附近出现羟基的伸缩振动吸收峰外, 在 2961 cm^{-1} 附近出现甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰, 结合 $^1\text{H NMR}$ 谱, 表明有乙醇存在。

Table 2 Major IR spectra data of ligand and coordination compounds

配合物	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$
钠盐 (NaL)	1558	1391			
2, 2'-联吡啶 (L')			1579, 1456		
$\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1534	1393		3414	
$\text{TbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1535	1394		3425	
$\text{EuL}_3\text{L}' \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1544	1392		3422	
$\text{TbL}_3\text{L}' \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1546	1393	1628, 1473	3422	2961

2.3 核磁共振氢谱

以氘代 DMSO 为溶剂, 测定了配体、镧二元配合物及铽三元配合物的 $^1\text{H NMR}$ 谱, 所测数据列于表 3。

从配体 2-噻吩甲酸的 $^1\text{H NMR}$ 谱可知, 四类氢原子的共振吸收峰积分面积比为 $1:1:1:1$, 分析其化学位移值和峰面积比可知, 这些氢原子分别属于噻吩环 3, 4, 5 位氢原子和羧基活泼氢原子, 这与配体的结构相符合。

从配合物的 $^1\text{H NMR}$ 谱可以看到, 有噻吩环 3, 4, 5 位氢原子的特征峰, 而羧基质子消失了, 三类氢的共振吸收峰积分面积比也是 $1:1:1$, 符合配体的结构特征, 表明配体与稀土离子形成配合物时, 配体不是以中性配体配位而是以负离子配位。另外, 噻吩环 3, 4, 5 位氢原子的化学位移均向高场移动, 这主要因为配位前羧基氧与电负性较大的原子

H 相连, 而配位后与 RE^{3+} 相连, 使电子云向噻吩环方向偏移, 且电子云平均化, 导致噻吩环质子的化学位移向高场移动^[9]。

从配体 2, 2'-联吡啶的 $^1\text{H NMR}$ 谱可以清楚地看出也有四类氢原子, 共振吸收峰积分面积比也为 $1:1:1:1$, 分析其化学位移值和峰面积比可知, 这些氢原子分别属于 2, 2'-联吡啶的 2 与 9, 3 与 8, 5 与 6 和 4 与 7 位氢原子, 也是与配体的结构相符合的。

从铽三元配合物的 $^1\text{H NMR}$ 谱可知, 2, 2'-联吡啶自由配体与在配合物中的化学位移相比均向高场移动, 且配位前后的峰形基本未变, 表明了 2, 2'-联吡啶 2 个氮原子都参与了配位。在配合物中, 配位乙醇中的 $-\text{CH}_3$ 的特征峰分裂为三重峰; $-\text{CH}_2-$ 的特征峰分裂为四重峰; $-\text{OH}$ 的特征峰

表现为单峰,这是因为在通常 NMR 测定浓度下, —OH 的质子进行快速交换,与邻近的质子不表现出与其偶合的关

系。在铈二元配合物的¹H NMR 谱图中还可看到,配位水中的 —OH 的特征峰 $\delta_{\text{H}} = 3.34$, 同样表现为单峰。

Table 3 Major chemical shift data of ¹H NMR spectrum(1×10^{-6})

化合物	—CH—	—CH—	—CH—	OH(—CH—)
2-噻吩甲酸(L)	7.87~7.89(双重峰) 1个氢×1	7.72~7.73(双重峰) 1个氢×1	7.17~7.19(三重峰) 1个氢×1	13.06(单峰) 1个氢×1
2,2'-联吡啶(L)	8.71~8.72(双重峰) 2个氢×1	8.41~8.43(双重峰) 2个氢×1	7.94~7.98(双重峰) 2个氢×1	7.46~7.49(双重峰) 2个氢×1
C ₂ H ₅ OH	1.04~1.06(三重峰) 3个氢×1	3.36~3.47(四重峰) 2个氢×1		4.74(单峰) 1个氢×1
EuL ₃ ·2H ₂ O	7.61~7.72(双重峰) 1个氢×3	7.48~7.49(双重峰) 1个氢×3	7.05~7.07(三重峰) 1个氢×3	3.34(单峰) 1个氢×1
TbL ₃ L'·C ₂ H ₅ OH(L)	6.82~6.81(双重峰) 1个氢×3	6.40(单峰) 1个氢×3	6.26(单峰) 1个氢×3	
TbL ₃ L'·C ₂ H ₅ OH(L)	8.69~8.70(双重峰) 2个氢×1	8.37~8.41(双重峰) 2个氢×1	7.93~7.98(三重峰) 2个氢×1	7.45~7.48(三重峰) 2个氢×1

2.4 荧光光谱

在室温条件下,以入射和发射光狭缝宽度为 3.0 nm 测定了二元配合物的荧光激发和发射光谱、以入射和发射光狭缝宽度为 1.5 nm 测定了三元配合物的荧光激发和发射光谱,可以看出三元配合物的荧光强度大于二元配合物。具体数据列于表 4。

Table 4 Fluorescence emission spectra data of coordination compounds

配合物	激发波长/nm	发射波长/nm	发射强度/a.u.	能级跃迁
EuL ₃ ·2H ₂ O	316	579.4	4.2	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀
		591.0	27.4	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁
		614.8	95.4	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂
		699.4	2.3	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄
TbL ₃ ·2H ₂ O	312	490.0	63.1	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆
		544.0	142.9	⁵ D ₄ → ⁷ F ₅
		582.8	9.7	⁵ D ₄ → ⁷ F ₄
		619.8	5.8	⁵ D ₄ → ⁷ F ₃
EuL ₃ L'·C ₂ H ₅ OH	320	580.2	2.4	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀
		593.6	42.5	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁
		615.2	173.0	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂
		641.1	28.0	⁵ D ₀ → ⁷ F ₃
		701.4	3.2	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄
TbL ₃ L'·C ₂ H ₅ OH	325	489.6	225.1	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆
		545.4	469.7	⁵ D ₄ → ⁷ F ₅
		584.0	32.3	⁵ D ₄ → ⁷ F ₄
		619.6	16.3	⁵ D ₄ → ⁷ F ₃
		652.2	29.8	⁵ D ₄ → ⁷ F ₂

从表 4 可以看到,以最佳激发波长 316 nm 激发铈二元配合物测得 4 条特征谱带,其中位于 579.4 nm 处的荧光发射为铈(Ⅲ)的⁵D₀ → ⁷F₀ 跃迁荧光发射峰;出现在 591.0 nm 处的跃迁为铈(Ⅲ)的⁵D₀ → ⁷F₁ 磁偶极跃迁峰;出现在 614.8 nm 处的跃迁为铈(Ⅲ)的⁵D₀ → ⁷F₂ 电偶极跃迁峰;在 699.4

nm 处峰的强度最弱,属于铈(Ⅲ)的⁵D₀ → ⁷F₄ 跃迁峰。而且电偶极跃迁⁵D₀ → ⁷F₂ 与磁偶极跃迁⁵D₀ → ⁷F₁ 强度之比为 3.5,说明在铈(Ⅲ)的配合物中,被激发的 Eu(Ⅲ)离子不处于对称中心, Eu(Ⅲ)离子处于不具反演对称中心的格位上,使电偶极跃迁禁律得到解除,因此,电偶极跃迁强度高于磁偶极跃迁强度。

当加入第二配体 2,2'-联吡啶形成三元配合物后,荧光发射谱带位置基本不变,但荧光发射主峰⁵D₀ → ⁷F₂ (电偶极跃迁)强度由入射和发射光狭缝宽度为 3.0 nm 时测定的 95.4 a.u. 增加到入射和发射光狭缝宽度为 1.5 nm 时测定的 173.0 a.u.。三元配合物使铈的荧光大大提高了,可能的原因是,第二配体的加入使配合物的对称性降低,使 *f*—*f* 跃迁禁阻解除,导致发光强度大大提高^[10]。另外,第二配体 2,2'-联吡啶具有比 2-噻吩甲酸更大的离域 π 键,其吸收率比 2-噻吩甲酸高的多。与二元配合物相比,形成三元配合物后, π 电子共轭体系增大,向 Eu³⁺ 离子传递能量多,提高了荧光强度。

从铈二元配合物和三元配合物的荧光发射光谱可以看出:第二配体 2,2'-联吡啶的加入使铈的发光强度增加。发射主峰⁵D₄ → ⁷F₅ 跃迁强度由入射和发射光狭缝宽度为 3.0 nm 时测定的 142.9 a.u. 增加到入射和发射光狭缝宽度为 1.5 nm 时测定的 469.7 a.u.,三元配合物的荧光发射强度大大高于二元配合物。主要原因仍然是第二配体的加入使配合物的对称性降低,*f*—*f* 跃迁禁阻被解除使配合物发光性能提高^[8]。同时由于第二配体 2,2'-联吡啶的 π 电子共轭面较大,吸收光能多,能更好的向稀土离子传递能量。

3 结 论

(1) 铈-2-噻吩甲酸二元配合物中, Eu³⁺ 离子的电偶极跃迁⁵D₀ → ⁷F₂ 远强于磁偶极跃迁⁵D₀ → ⁷F₁, 说明结构上为低对称性配合物。

(2) 三元配合物的荧光较二元配合物的荧光有很大提高。可能的原因是, 第二配体的加入使配合物的对称性降低, 使 $f-f$ 跃迁禁阻解除, 导致发光强度的提高。另外, 第二配体

2, 2'-联吡啶具有比 2-噻吩甲酸更大的离域 π 键, 因而其吸收光能比 2-噻吩甲酸高的多, 能更好地向稀土离子传递能量。

参 考 文 献

- [1] JIN Linpei, WANG Ming-zhao, CAI Guan-liang, et al(金林培, 王明昭, 蔡冠梁, 等). Science in China Series, B(中国科学 B 辑), 1994, 24(6): 577.
- [2] ZHANG Ying, JIN Linpei, L Ü Shao-zhe(张 颖, 金林培, 吕少哲). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 1998, 16(1): 5.
- [3] Geary W. J. Coord. Chem. Rev., 1971, 7(1): 81.
- [4] WANG Ze-min, YU Xi-bin, YANG Hai-feng(王则民, 余锡宾, 杨海峰). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2001, 18(2): 151.
- [5] SUN Bo, ZHAO Ying, XU Duan-fu, et al(孙 波, 赵 莹, 徐端夫, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1997, 17(2): 25.
- [6] WANG Zheng-xiang, CHEN Hong, TAN Mei-jun, et al(王正祥, 陈 洪, 谭美军, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1106.
- [7] LI Lai-ming, ZENG Guang-fu, ZHUANG Wen-de, et al(李来明, 曾广赋, 庄文德, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1988, 46: 1.
- [8] QIAN Guo-dong, WANG Min-quan, L Ü Shao-zhe, et al(钱国栋, 王民权, 吕少哲, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 1998, 19(1): 60.
- [9] YANG Qiu-qing, LI Lin-shu(杨秋青, 李林书). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学报), 1994, 10(1): 86.
- [10] Sato Susumu, Wada Masanobu. Bull. Chem. Soc. of Japan, 1970, 43(7): 1955.

Synthesis, Characterization and Fluorescence of Eu^{3+} , Tb^{3+} Complexes with 2-Thiophencarboxylic Acid and 2,2'-Bipyridine

BAO Jin-rong¹, ZHAO Yong-liang¹, ZHU Xiao-wei²

1. The College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China

2. Medicine College, Inner Mongolia Medical College, Hohhot 010058, China

Abstract Two binary complexes of Eu^{3+} and Tb^{3+} with 2-thiophene carboxylic acid and two ternary complexes of Eu^{3+} and Tb^{3+} with 2-thiophene carboxylic acid(L)-2, 2'-bipyridine were synthesized. By elemental analysis, rare earth coordination titration, and molar conductivities studies, the compositions of the complexes were suggested as $\text{REL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{REL}_3\text{L}' \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$, $\text{L} = 2\text{-thiophene carboxylic acid}$, $\text{L}' = 2, 2'\text{-bipyridine}$) respectively. The ligands and coordination compounds were studied by means of IR spectra, ^1H NMR and fluorescence excitation and emission spectra. IR spectra and ^1H NMR studies indicate that 2-thiophene carboxylic acid was bonded with $\text{RE}(\text{III})$ through oxygen atoms in the carboxyl group, and 2, 2'-bipyridine ligand was bonded to $\text{RE}(\text{III})$ through nitrogen atoms. The fluorescence spectra showed that the fluorescence emission intensity of ternary complexes was stronger than that of the binary complexes.

Keywords Europium complex; Terbium complex; 2-thiophene carboxylic acid; 2,2'-bipyridine

(Received Dec. 16, 2005; accepted Mar. 28, 2006)