Ce(Ⅲ), Dy(Ⅲ)与四异丙基亚甲基双膦酸酯配合物的合成与光谱表征

高宏伟[1], 董家翠[1], 赵兴俄[2], 杨 梁[1], 金琼花[1*]

1. 首都师范大学化学系, 北京 100037
2. 湘潭大学化学学院, 湖南 湘潭 411105

摘 要 在乙腈溶液中合成了三种镧系金属三氟甲基磺酸盐 Ln(OTf)$_3$(Ln= Ce, Dy)与四异丙基亚甲基双膦酸酯[L= (^{i}PrO)$_2$P(O)CH$_2$P(O)(^{i}PrO)$_2$]配合物[CeL$_4$](OTf)$_3$·2H$_2$O, [Dy(OTf)$_2$L$_2$(H$_2$O)$_2$](OTf)(CH$_3$CN)和[DyL$_4$](OTf)$_3$·L·2H$_2$O。荧光分析发现, [CeL$_4$](OTf)$_3$·2H$_2$O 在波长 249 和 300 nm 激发下, 测得 641 nm 处有明显的发射峰, Dy^{3+} 的两种配合物中[Dy(OTf)$_2$L$_2$(H$_2$O)$_2$](OTf)(CH$_3$CN)中有水参与配位, 使得其发射和激发峰的强度均弱于没有水参与配位的[DyL$_4$](OTf)$_3$·L·2H$_2$O。另外, 通过元素分析, 热重分析, 红外光谱和核磁共振等手段对配合物进行了组成确定和光谱学表征, 并初步确定了膦氧配体与稀土离子的配位模式。这三种配合物均是八配位模式, [CeL$_4$](OTf)$_3$·2H$_2$O 和[DyL$_4$](OTf)$_3$·L·2H$_2$O 呈现高的对称性, 4 个 L 配体作为双齿配体全部参与配位, 而[Dy(OTf)$_2$L$_2$(H$_2$O)$_2$](OTf)(CH$_3$CN)中 Dy^{3+} 周围除两个 L 和两个 OTf 外, 还有 2 个配位水。

关键词 稀土配合物; 光谱表征; 配位模式
中图分类号: O644.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)11-2592-04

引 言

稀土离子由于其 4*f* 电子的特性, 使得稀土成为一个巨大的发光宝库, 为高新技术提供了很多性能优越的发光材料和激光材料[1-3]。在稀土配合物的合成方面, 人们多选用有机羧酸类为配体[4-9], 选择双膦酸酯为配体的还非常少见, 金琼花等报道了一系列双膦酸酯的稀土配合物([Ln(OTf)$_3$(L)$_2$(H$_2$O)$_2$](Ln= La, Pr, Nd), [Ln(NO$_3$)$_3$(L)$_2$](CH$_3$CN)$_2$(Ln= Ce, Pr, Nd), [LaL$_4$](OTf)$_3$(CH$_3$CN)$_3$)[10]。本文选用四异丙基亚甲基双膦酸酯(L= (^{i}PrO)$_2$P(O)CH$_2$P(O)(^{i}PrO)$_2$)为有机配体, 与镧系金属三氟甲基磺酸盐 Ln(OTf)$_3$(Ln= Ce, Dy)合成了具有良好荧光性能和潜在催化性能[11, 12]的配合物。四异丙基亚甲基双膦酸酯作为双齿配体, 其配位模式的变化可以引起配合物结构的变化, 形成具有刚性的平面分子, 从而增强稀土配合物的荧光性。我们合成了三种稀土配合物, 并对其进行了元素分析, 热重分析, 红外光谱, 荧光光谱和核磁共振等表征和配位模式的初步探讨。

1 试验部分

1.1 试剂与测试仪器

Ce(OTf)$_3$ 及四异丙基亚甲基双膦酸酯(^{i}PrO)$_2$P(O)CH$_2$P(O)(^{i}PrO)$_2$ 配体 L(东京化成工业株式会社), Dy(OTf)$_3$(天津 Alfa Aesar 有限公司)。

其他试剂均为国产分析纯。

用 Elementar vario EL(Germany)元素分析仪, Nicolet magna IR-750 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片), F-4500 型荧光分光光度计, 2960SDT 型热重分析仪, JOEL 公司 AS-300 型核磁共振仪。

1.2 配合物的合成

1.2.1 [CeL$_4$](OTf)$_3$·2H$_2$O 和[DyL$_4$](OTf)$_3$·L·2H$_2$O

称取 0.3 mmol Ce(OTf)$_3$, Dy(OTf)$_3$ 分别与 0.6 mmol 配体 L 放入 50 mL 的圆底烧瓶中, 将其溶于 10 mL 的无水 CH$_3$CN 中, 回流搅拌反应 8 h, 过滤静置, 干燥后得到白色微晶。

1.2.2 [Dy(OTf)$_2$L$_2$(H$_2$O)$_2$](OTf)(CH$_3$CN)

收稿日期: 2007-06-06, 修订日期: 2007-09-16
基金项目: 国家自然科学基金项目(20206001), 国家教育部留学回国人员启动基金项目, 北京市教委科技面上项目(KM20061002806)和北京市留学人员科技活动择优项目资助
作者简介: 高宏伟, 女, 1981 年生, 首都师范大学化学系硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: jinqh@mail.cnu.edu.cn
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

称取 0.135 4 g(0.3 mmol) $Dy(OTf)_3$ 和 0.103 5 g(0.3 mmol) 配体 L，将其溶于 10 mL 的 CH_3CN 中，置于 50 mL 的圆底烧瓶中，回流搅拌反应 8 h，过滤静置，干燥后得到微黄色微晶。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

用元素分析仪测定 C，H，N 的含量，元素分析的结果见表 1(括号内为计算值)。由元素分析的结果可以推测出配合物的组成为 $[CeL_4](OTf)_3 \cdot 2H_2O$(配合物Ⅰ)，$[Dy(OTf)_2L_2(H_2O)_2](OTf)(CH_3CN)$(配合物Ⅱ)和 $[DyL_4](OTf)_3 \cdot L \cdot 2H_2O$(配合物Ⅲ)。

Table 1　Elemental analysis data of complexes

Complex	N/%	C/%	H/%
Ⅰ $[CeL_4](OTf)_3 \cdot 2H_2O$	0.00	28.22(28.79)	6.19(6.19)
Ⅱ $[Dy(OTf)_2L_2(H_2O)_2](OTf)(CH_3CN)$	0.79(1.00)	21.43(21.53)	4.22(4.95)
Ⅲ $[DyL_4](OTf)_3 \cdot L \cdot 2H_2O$	0.00	30.66(30.41)	6.36(6.42)

2.2 红外光谱

红外光谱表明，配体 L 中 CH_3 和 CH_2 不对称伸缩振动吸收分别在 2 980 和 2 935 cm^{-1}，CH_3 的对称剪式振动在 1 380 cm^{-1} 处裂分为强度大体相等的双峰 1 385 和 1 375 cm^{-1}，CH_2 的剪式振动在 1 468 cm^{-1}，P═O 双键的伸缩振动吸收在 1 107 cm^{-1}，C—P 单键的伸缩振动吸收在 989 cm^{-1}；C—F 单键的伸缩振动吸收在 1 255 cm^{-1}，以上这些峰在与稀土离子形成配合物以后均发生了明显的移动，配体及配合物的主要振动频率及归属见表 2。

Table 2　Important IR absorption bands of the ligand and the complexes(cm^{-1})

	$\nu_{CH(CH_3)_2}$	ν_{S-O}	$\nu_{P=O}$	ν_{C-P}	ν_{C-F}
L	2 980	1 300	1 107	989	1 255
Ⅰ $[CeL_4](OTf)_3 \cdot 2H_2O$	2 989	1 300	1 199	1 029	1 233
Ⅱ $[Dy(OTf)_2L_2(H_2O)_2](OTf)(CH_3CN)$	2 989	1 299	1 029	1 029	1 299
Ⅲ $[DyL_4](OTf)_3 \cdot L \cdot 2H_2O$	2 981	1 300	1 084	998	1 255

2.3 荧光光谱

在荧光光谱测定时，金属盐 $Ce(OTf)_3$ 和 $Dy(OTf)_3$ 未见荧光现象，而配体 L 有荧光性，在 351 nm 处有强的发射峰，在 296 nm 处有强的激发峰。当形成配合物后，由于配合物具有一定的刚性，三种配合物均具有强的荧光性。

$[CeL_4](OTf)_3 \cdot 2H_2O$ 中 Ce^{3+} 的激发和发射都是属于 $4f^15d^1$ 到 $4f^7$ 的电偶极跃迁，三价的铈离子有个宽而强的 $4f \rightarrow 5d$ 吸收带[13]。这个吸收带有较强的吸收能量，使本身发光。该配合物在激发峰波长为 249 和 300 nm 处，测得 641 nm 处有明显的发射峰。这与文献报道的在激发峰波长为 253 和 298 nm 时得到的发射峰在 340 nm 处有一定的不同[14]，这可能是由于配合物结构的不同导致的。

Dy^{3+} 的特征荧光发射光谱也有报道[15-18]。本文中两种配合物由热重分析和元素分析可知，$[Dy(OTf)_2L_2(H_2O)_2](OTf)(CH_3CN)$ 中有水参与配位，这样会导致稀土配合物光致发光的强度降低[19]。因此，使得其发射和激发峰的强度均弱于没有水参与配位的 $[DyL_4](OTf)_3 \cdot L \cdot 2H_2O$，见图 1。

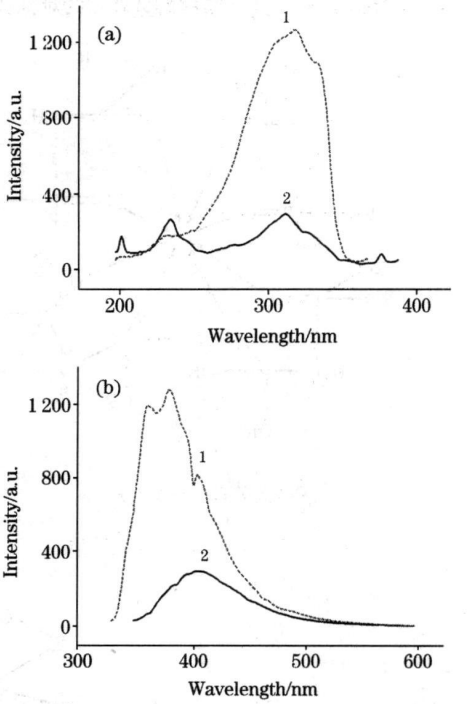


Fig 1　Excitation (a) and emission (b) spectra of the complexes

1: $[Dy(OTf)_2L_2(H_2O)_2](OTf)(CH_3CN)$;
2: $[DyL_4](OTf)_3 \cdot L \cdot 2H_2O$

2.4 核磁共振

2.4.1 ^1H NMR

^{31}P 的天然丰度是 100%，自然数是 1/2，^1H-^{31}P 分裂的多重性规律与 ^1H-^1H 是同样的。它们的偶合常数很大(J_{H-P} 0.5~20 Hz)。至少经过 4 个键后仍能观察到偶合[20]。配合物Ⅰ，Ⅱ的谱图中，δ= 2.4 左右的三重峰是膦氧配体中 CH_2 上的 H 受相邻的两个 P 的偶合分裂形成的；δ= 4.5 左右的多重峰，是 CH 的 H 受相邻的两个 CH_3 偶合分裂成(6+1=7)7 重峰；δ= 1.2 左右的一组峰是 CH_3 上 H 先受相邻 CH 上一个 H 的偶合，分裂成两重峰，再受 P 的影响，最后成了四重峰。在三种配合物中的这些峰与纯配体 L 的 ^1H NMR 谱图相比均往高场发生了不同程度的移动，这是由于形成配合物后 Ln—O 的电子云密度更多的偏向膦氧键所致。

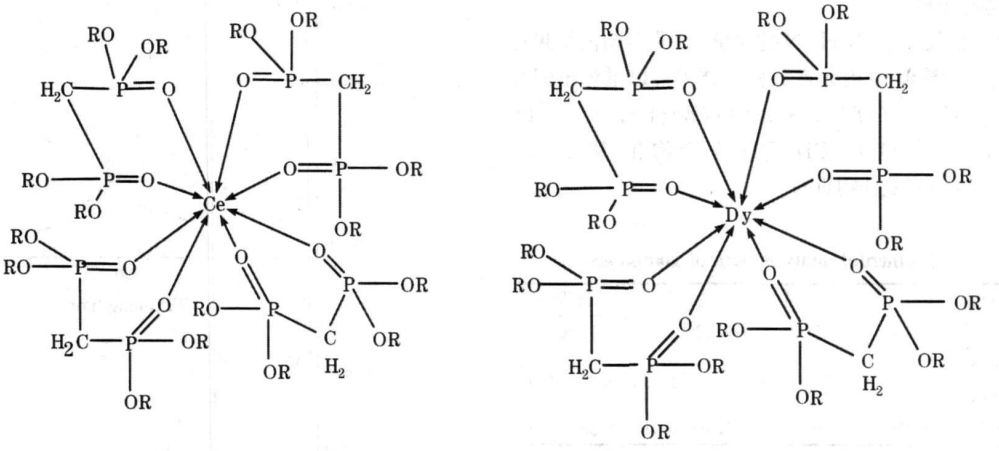
2.4.2 ^{31}P NMR

L 配体在 δ= 18.705 6 处有个明显的单峰，同样配合物Ⅰ在 δ= 18.543 5 处，配合物Ⅱ在 δ= 18.273 1 处和配合物Ⅲ在 δ= 18.489 4 处均有强的单峰，由于配位模式的不同使得各配合物中的单峰均向高场发生了不同程度的移动。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.5 配位模式探讨

在稀土配合物的研究中，含氧原子配体与稀土离子的配位能力很强，本文中选用 L 配体的 P═O 中的氧原子的配位能力大于 OTf⁻ 中 S—O 键和 H_2O 中氧原子的配位能力。因此，在配体过量的情况下，L 可以取代 OTf⁻ 的位置，甚至可以完全取代，例如 $[CeL_4](OTf)_3 \cdot 2H_2O$(Ⅰ)和 $[DyL_4](OTf)_3 \cdot L \cdot 2H_2O$(Ⅲ)，这些结构均呈现高的对称性；但当金属盐过量的情况下，为了满足配位饱和，两个 OTf⁻ 和两个 H_2O 均参与配位，例如 $[Dy(OTf)_2L_2(H_2O)_2](OTf)(CH_3CN)$(Ⅱ)。这与已经报道的在无水无氧的条件下合成的 $[LaL_4](OTf)_3(CH_3CN)_3$，$Pr(OTf)_3L_2 2H_2O$ 和 $[Nd(OTf)_2L_2(H_2O)_2](OTf)$ 的配位模式是一致的[10]。三种配合物的可能结构如图 2 所示(R= ^{i}PrO)。



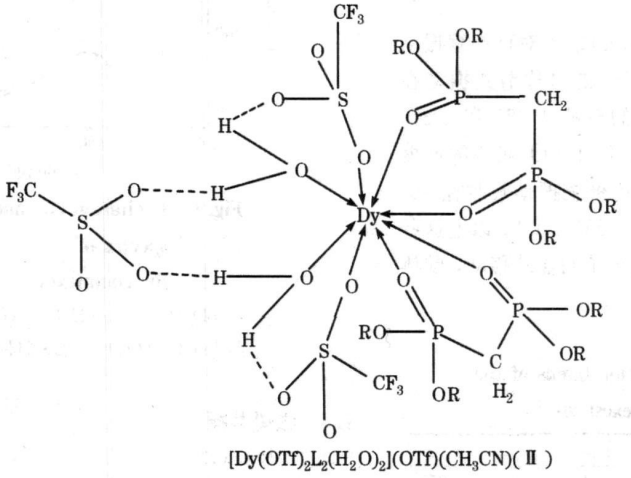


Fig 2 Molecular configurations of the complexes

参 考 文 献

[1] XU Guang-xian(徐光宪). Rare Earth, 2nd Ed(稀土, 第 2 版). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 1995. 124.

[2] HUANG Ling, HUANG Chun-hui(黄 玲, 黄春辉). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2000, 58(12): 1493.

[3] ZHANG Quan-ping, DU Hai-yan, SUN Jia-yue, et al(张泉平, 杜海燕, 孙家跃, 等). New Chemical Materials(化工新型材料), 2006, 34(6): 1.

[4] JIN Qiong-hua, Li Xia, Zou Ying-quan, et al. Zeitschft Fur kristallographie New Crystal Structures, 2003, 218(1): 45.

[5] LI Wen-xian, ZHANG Rui-ping, GUO Lei, et al(李文先, 张瑞平, 郭 磊, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(7): 1279.

[6] BAO Jin-rong, ZHU Xiao-wei, WANG Zhi-liang, et al(宝金荣, 朱晓伟, 王智亮, 等). Chinese Journal of Rare Earths(稀土), 2007, 28(3): 38.

[7] BAO Jin-rong, ZHAO Yong-liang, ZHU Xiao-wei(宝金荣, 赵永亮, 朱晓伟). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 539.

[8] TANG Rui-ren, YAN Zi-er, GUO Can-cheng, et al(唐瑞仁, 严子耳, 郭灿城, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化学学报), 2006, 27(3): 472.
[9] SUN Wu-juan, GAO Xue-xiang, WANG Xiao-yan, et al(孙妩娟, 高学祥, 王小燕, 等). Journal of Northwest University(Natural Science Edition)(西北大学学报·自然科学版), 2007, 37(3): 415.
[10] JIN Qiong-hua, Ricard Louis, Nief Francois. Polyhedron, 2005, 24: 549.
[11] Aspinall H C. Chem. Rev., 2002, 102: 1807.
[12] John F, Andrew W G P, David R R. Polyhedron, 2002, 21: 287.
[13] LIN Hai, LIN Jiu-ling, LIU Xing-ren(林 海, 林久令, 刘行人). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(6): 645.
[14] WU Gen-hua, CHEN Rong, ZHANG Qi-yun(吴根华, 陈 荣, 张启运). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(4): 560.
[15] ZHU Xiao-wei, BU Ren, BAO Jin-rong(朱晓伟, 布 仁, 宝金荣). Chemical Reagent(化学试剂), 2007, 29(6): 361, 365.
[16] JU Yan-ling, ZHANG Ting-ting, LI Xia(鞠艳玲, 张婷婷, 李 夏). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2006, 23(12): 1408.
[17] YANG Rui, HE Shui-yang, WU Wang-ting, et al(杨 锐, 何水样, 武望婷, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2004, 62(20): 2040.
[18] ZHANG Rui-hua, LIU Jing-xin, SUN Yuan-hong(张瑞华, 刘景心, 孙元洪). Chinese Journal of Rare Earths(稀土), 2005, 26(6): 83.
[19] LI Xia(李 夏). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 92.
[20] ZHAO Tian-zeng(赵天增). ^{1}H Nuclear Magnetic Resonance Spectra(核磁共振氢谱). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 1983. 120.

Synthesis and Spectral Characterization of Ce(Ⅲ) and Dy(Ⅲ) Complexes with Tetraisopropylmethylenediphosphonate

GAO Hong-wei[1], DONG Jia-cui[1], ZHAO Xing-e[2], YANG Liang[1], JIN Qiong-hua[1*]
1. Department of Chemistry, Captial Normal University, Beijing 100037, China
2. Department of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

Abstract Three rare-earth complexes $[CeL_4](OTf)_3 \cdot 2H_2O$ (L= tetraisopropylmethylene-diphosphonate; OTf= trifluoromethanesulfate), $[Dy(OTf)_2L_2(H_2O)_2](OTf)(CH_3CN)$ and $[DyL_4](OTf)_3 \cdot L \cdot 2H_2O$ were prepared by the reaction of $Ln(OTf)_3$(Ln= Ce, Dy) and $(^iPrO)_2P(O)CH_2P(O)(^iPrO)_2$ in CH_3CN. Their compositions were confirmed and their properties were characterized by elemental analysis, infrared spectra, ^{1}H and ^{31}P NMR spectroscopy, fluorescence spectra and DTA-TGA. The data of elemental analysis of these complexes are in good agreement with the formula given above. In the infrared spectra of all these complexes, there are obvious shifts of some important absorption bands, such as the P═O or S—O bands, illustrating that the ligands L or OTf ions were coordinated to the lanthanide ions. The signals in ^{1}H NMR spectrum at approximately 1.2, 2.4 and 4.5 have been assigned to the resonance of H atoms in the ligand L, and these signals in the spectrum of complexes are highfield shifted compared to that of free ligand due to the electron cloud of Ln—O band moving towards to P—O band. The sharp single peaks were found in the ^{31}P NMR spectrum, and the chemical shifts are at 18.705 6 for free ligand L, 18.543 5 for complex Ⅰ, 18.273 1 for complex Ⅱ, and 18.489 4 for complex Ⅲ. The excitation and emission signals of Ce(Ⅲ) ion were in view of electric dipole transition from $4f^15d^1$ to $4f^7$. The fluorescence spectroscopy shows that the excitation peak of $[CeL_4](OTf)_3 \cdot 2H_2O$ is at 249 and 300 nm, and a strong emission peak is at 641 nm. The existence of two coordination water molecules in $[Dy(OTf)_2L_2(H_2O)_2](OTf)(CH_3CN)$ makes both the excitation and emission peaks weaker than that of $[DyL_4](OTf)_3 \cdot L \cdot 2H_2O$. The coordination model of rare-earth with diphosphonic ligand was also discussed. All of these complexes are eight-coordinated. The complexes $[CeL_4](OTf)_3 \cdot 2H_2O$ and $[DyL_4](OTf)_3 \cdot L \cdot 2H_2O$ are highly-symmetrical, in which four bidentate ligands L are coordinated to Ce and Dy atoms respectively while the OTf ions and the water molecules are not coordinated. In the complex $[Dy(OTf)_2L_2(H_2O)_2](OTf)(CH_3CN)$, two L molecules, two water molecules and two OTf ions are coordinated to Dy atom while one OTf ion and one solvent molecule CH_3CN are not coordinated.

Keywords Rare-earth complex; Spectra characterization; Coordination model

* Corresponding author (Received Jun. 6, 2007; accepted Sep. 16, 2007)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net