# 铕与4(4吡啶甲酰基)苯甲酸配合物的合成与荧光性能研究

张彦辉,郝彦忠\*,裴 娟,李英品,孙 宝,任聚杰

河北科技大学理学院,河北石家庄 050018

**摘 要** 以 Eu<sup>3+</sup> 为中心离子, 4-(4-吡啶甲酰基) 苯甲酸(HPFBA)、1,10-菲罗啉(Phen)和三苯基氧膦(TP-PO)为配体, 合成了新型配合物 Eu(PFBA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, Eu(PFBA)<sub>3</sub> Phen(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 和 Eu(PFBA)<sub>3</sub> TPPO(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (PFBA=4-(4-吡啶甲酰基) 苯甲酸根)。红外光谱表明,形成配合物后,HPFBA 中羧基位于 3 000~2 200 cm<sup>-1</sup> 处的羟基伸缩振动峰 ν<sub>o-H</sub>和1697 cm<sup>-1</sup> 处的羰基伸缩振动峰 ν<sub>c</sub>=o 消失,同时,在约1545 cm<sup>-1</sup> 处出现 了羧基反对称伸缩振动吸收峰 ν<sub>as(-COO<sup>-</sup>)</sub>,约1415 cm<sup>-1</sup> 处出现了羧基对称伸缩振动吸收峰 ν<sub>as(-COO<sup>-</sup>)</sub>, 且 Δν (ν<sub>as(-COO<sup>-</sup>)</sub> - ν<sub>s(-COO<sup>-</sup>)</sub>)值与 HPFBA 钠盐相比明显减小,表明配体 HPFBA 以羧酸根的形式与 Eu<sup>3+</sup> 呈螯合 双齿配位方式。室温下测定了配合物的荧光光谱,研究了它们的荧光性能。结果表明,配合物均在583, 596,618,655 和 703 nm 附近产生五条谱带,为 Eu<sup>3+</sup> 的特征发射,分别归属为<sup>5</sup> D<sub>0</sub>→<sup>7</sup> F<sub>J</sub>(J=0,1,2,3,4) 能级间的跃迁,其中以 618 nm 附近<sup>5</sup> D<sub>0</sub>→<sup>7</sup> F<sub>2</sub> 能级间的跃迁最强;第二配体 Phen 和 TPPO 对 Eu<sup>3+</sup> 的荧光发 射有明显增强作用,且 TPPO 效果更佳。

关键词 铕; 4-(4-吡啶甲酰基)苯甲酸; 配合物; 荧光光谱 中图分类号: O614.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0145-04

# 引 言

由于稀土离子本身独特的结构和性质,使得稀土发光配 合物成为一类具有广阔应用前景的发光材料,其发光具有强 度大、寿命长、颜色纯正等优点,近年来,引起人们极大的 兴趣,成为一个活跃的研究领域,许多稀土发光配合物相继 被报道<sup>[1+3]</sup>。由于三价稀土离子 *f*—*f* 跃迁禁阻,其本身发光 效率很低,但与某些具有高吸收性能的有机配体形成配合物 后,有机配体可将吸收的能量传递给稀土离子而使其发射特 征荧光,因此,寻找具有高的光吸收能量且吸收能量后能够 有效地传递给稀土离子而使其发射特征荧光的有机配体,仍 是人们研究的热点。Eu<sup>3+</sup>是一种发光较好的稀土离子。芳香 羧酸类配体是研究较多的有机配体之一<sup>[1+7]</sup>,其与稀土离子 形成的配合物具有较好的发光强度和稳定性。本文合成了配 体 4-(4-吡啶甲酰基)苯甲酸,同时,引入第二配体 Phen 和 TPPO,合成了铕的三种新型配合物,研究了它们的荧光性 能。

#### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 由纯度为 99. 99%的  $Eu_2O_3$  制备; 4-4(吡啶甲酰基)苯甲酸(HPFBA)参考文献[8,9]方法制备; 1,10-菲罗啉(Phen)、三苯基氧膦(TPPO)及实验中所用其他 试剂均为分析纯。

C, H和N元素分析采用 Perkin-Elmer 2400 CHNS元 素分析仪测定; 红外光谱采用 Bio-Rad FTS 135 傅里叶红外 光谱仪测定, 样品用 KBr 压片后进行红外扫描, 扫描范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>; 荧光光谱采用 WGY-10 型荧光分光光度 计测定(激发狭缝 2 nm, 发射狭缝 2 nm, 负高压 110)。

## 1.2 配合物的合成

按 Eu: HPFBA=1:3物质量的比,分别称取一定量的 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O和 HPFBA,将 HPFBA加入适量蒸馏水,搅拌,微加热,用 NaOH 水溶液调 pH 值为 8~9,然后滴入 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O水溶液,室温继续搅拌 6 h,过滤,沉淀用蒸馏水洗涤,真空干燥,得配合物 Eu-PFBA。

收稿日期: 2010-05-10,修订日期: 2010-08-20

**作者简介:**张彦辉,女,1979年生,河北科技大学理学院讲师 \*通讯联系人 e-mail: yzhao@hebust.edu.cn e-mail: zhangyh@hebust.edu.cn

**基金项目:**国家自然科学基金项目(20573031),河北省自然科学基金项目(B2010000856,B2010000844)和河北科技大学博士科研启动基金 项目资助

按 Eu: HPFBA: Phen=1:3:1物质量的比,分别称取一定量的 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O, HPFBA 和 Phen,将 HPFBA 加入适量蒸馏水,搅拌,微加热,用 NaOH 水溶液 调 pH 值为 8~9,然后滴入 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O 水溶液,稍后 滴入 Phen 的乙醇溶液,室温继续搅拌 6 h,过滤,沉淀分别 用蒸馏水、乙醇洗涤,真空干燥,得配合物 Eu-PFBA-Phen。

配合物 Eu-PFBA-TPPO 的合成方法同上。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 配合物的组成

配合物均为白色固体粉末,其元素分析结果列于表 1。 可以推断,配合物的组成分别为Eu(PFBA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>,

Table 1 Elemental analysis of the complexes(Wt%)

| Complement                     | Found(Calculated) |              |            |  |  |
|--------------------------------|-------------------|--------------|------------|--|--|
| Complexes                      | С                 | Н            | Ν          |  |  |
| $Eu(PFBA)_3(H_2O)_4$           | 51.45(51.86)      | 3. 20(3. 55) | 4.23(4.65) |  |  |
| $Eu(PFBA)_3Phen(H_2O)_3$       | 57.21(57.50)      | 3.85(3.57)   | 6.32(6.58) |  |  |
| $Eu(PFBA)_{3}TPPO(H_{2}O)_{3}$ | 58.46(58.85)      | 3.20(3.87)   | 3.42(3.61) |  |  |

 $Eu(PFBA)_{3}Phen(H_{2}O)_{3}$ 和  $Eu(PFBA)_{3}TPPO(H_{2}O)_{3}$ 。

#### 2.2 配合物的红外光谱

表 2 列出了配体和配合物的特征红外吸收峰及归属。可 以看到, 配体 4-(4-吡啶甲酰基)苯甲酸参与配位后, 羧基中 位于 3 000~2 200 cm<sup>-1</sup> 处的羟基伸缩振动峰 ν<sub>0-H</sub>和位于 1 697 cm<sup>-1</sup>处的羰基伸缩振动峰 v c=o 均消失,同时,在约 1 545 cm<sup>-1</sup> 处出现了羧基反对称伸缩振动吸收峰  $\nu_{as(-COO^{-})}$ , 约1415 cm<sup>-1</sup> 处出现了羧基对称伸缩振动吸收峰  $\nu_{s(-COO^{-})}$ , 以上明显变化表明配合物中配体 4-(4-吡啶甲酰基)苯甲酸脱 掉质子以羧酸根的形式与 Eu<sup>3+</sup> 配位成键。羧酸根与稀土离 子可以呈现单齿、螯合双齿和桥式双齿等多种配位方式,其 与羧基反对称和对称伸缩振动频率及频率差 Δυ (vas(-COO<sup>-</sup>)-vs(-COO<sup>-</sup>))紧密相关。由表 2 可以看出, 与 4-(4-吡啶甲酰基)苯甲酸的钠盐比较,配合物中的 ν<sub>as(-coo<sup>-</sup>)</sub>均移 向低波数, ν<sub>s(-coo<sup>-</sup>)</sub>均移向高波数, 使得其 Δν 值均小于钠盐 的  $\Delta \nu$  值,由此可以推测,配体羧酸根在配合物中与  $Eu^{3+}$  呈 螯合双齿配位方式<sup>[10]</sup>,配位后形成的ν<sub>Eu-O</sub>吸收峰在 Eu(PF-BA)<sub>3</sub> ( $H_2O$ )<sub>4</sub>, Eu (PFBA)<sub>3</sub>Phen ( $H_2O$ )<sub>3</sub> 和 Eu (PF-BA)<sub>3</sub> TPPO(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 中分别出现在 422, 419 和 414 cm<sup>-1</sup>。

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

|                           | ν0—Н        | ν c=0 | $\nu_{as}(-COO^-)$ | $\nu_{s}(-\text{COO}^{-})$ | $\Delta \nu$ | ν c=c+c=n | $\delta_{\mathrm{C}-}$ | -H  | ν P==Ο | νEu—O |
|---------------------------|-------------|-------|--------------------|----------------------------|--------------|-----------|------------------------|-----|--------|-------|
| HPFBA                     | 3 000~2 200 | 1 697 |                    |                            |              |           |                        |     |        |       |
| NaPFBA                    |             |       | 1 552              | 1 410                      | 142          |           |                        |     |        |       |
| $Eu(PFBA)_3(H_2O)_4$      |             |       | 1 545              | 1 417                      | 128          |           |                        |     |        | 422   |
| $Eu(PFBA)_3Phen(H_2O)_3$  |             |       | 1 545              | 1 414                      | 131          | 1 570     | 845                    | 730 |        | 419   |
| $Eu(PFBA)_3 TPPO(H_2O)_3$ |             |       | 1 546              | 1 416                      | 130          |           |                        |     | 1 161  | 414   |
| Phen                      |             |       |                    |                            |              | 1 587     | 854                    | 736 |        |       |
| TPPO                      |             |       |                    |                            |              |           |                        |     | 1 186  |       |

自由的 Phen 骨架振动  $\nu_{C=C+C=N}$  位于 1 587 cm<sup>-1</sup>, 面外 弯曲振动  $\delta_{C-H}$  位于 854 和 736 cm<sup>-1</sup>, 而配合物 Eu (PF-BA)<sub>3</sub> Phen (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 中 Phen 骨架振动  $\nu_{C=C+C=N}$  移至 1 570 cm<sup>-1</sup>,降低 17 cm<sup>-1</sup>,面外弯曲振动  $\delta_{C-H}$ 分别移至 845 和 730 cm<sup>-1</sup>,降低 9 和 6 cm<sup>-1</sup>, Phen 中主要振动吸收峰移向低 频表明氮原子参与配位形成了 Eu—N 配位键<sup>[11]</sup>。自由的 TPPO 特征红外吸收峰  $\nu_{P=O}$  位于 1 186 cm<sup>-1</sup>,而在配合物 Eu (PFBA)<sub>3</sub> TPPO (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 中移至 1 161 cm<sup>-1</sup>,降低 25 cm<sup>-1</sup>,这是 TPPO 与 Eu<sup>3+</sup>配位后由于诱导效应使 P=O 键 有所削弱所致<sup>[12]</sup>,所以上述变化表明 TPPO 中氧原子参与 配位形成了 Eu—O 配位键。另外,配合物均在 3 700~2 500 cm<sup>-1</sup>处出现宽的水分子振动吸收峰,表明配合物中含有结晶 水,与元素分析结果一致。

#### 2.3 配合物的荧光光谱

图 1 为相同条件下配合物的荧光激发光谱。可以看出, 配合物的激发光谱均为带状光谱,在  $350 \sim 400 \text{ nm}$ 之间出现 较大激发,由激发光谱得配合物 Eu(PFBA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>,Eu (PFBA)<sub>3</sub>Phen(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>和 Eu(PFBA)<sub>3</sub>TPPO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>的最佳 激发波长分别为 375.8,373.4和 383.8 nm。



图 2 为以最佳激发波长测定的固体配合物的荧光发射光 谱。可以发现,配合物均在 583,596,618,655 和 703 nm 附 近产生五条谱带,为 Eu<sup>3+</sup>的特征发射,归属为<sup>5</sup> $D_0 \rightarrow$ <sup>7</sup> $F_0$ , <sup>5</sup> $D_0 \rightarrow$ <sup>7</sup> $F_1$ ,<sup>5</sup> $D_0 \rightarrow$ <sup>7</sup> $F_2$ ,<sup>5</sup> $D_0 \rightarrow$ <sup>7</sup> $F_3$ 和<sup>5</sup> $D_0 \rightarrow$ <sup>7</sup> $F_4$ 能级间的跃迁, 其中以 618 nm 附近<sup>5</sup> $D_0 \rightarrow$ <sup>7</sup> $F_2$ 能级间的跃迁最强,为Eu<sup>3+</sup>的 特征红色荧光。这是配体吸收能量后,从基态跃迁到激发单 重态,经系间窜跃至最低三重态,接着通过键的振动耦合以 非辐射方式将激发能传递给 Eu3+, Eu3+ 的基态电子受激发 跃迁到激发态,然后再以辐射能方式跃迁回基态而发射特征 荧光。配合物各发射峰的峰位、相对荧光强度和总的峰面积 积分 S 列于表 3。可以看到, 受第二配体的影响, Eu<sup>3+</sup>的能 级跃迁多数有所红移,但变化较小,这是由于 Eu<sup>3+</sup>的 4f 电 子受 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup> 电子的屏蔽, 不易受外界影响所致; 第二配体 Phen 和 TPPO 均使 Eu<sup>3+</sup>的发光增强, 第二配体表现出协同 效应, 且以 TPPO 更佳, 配合物 Eu(PFBA)<sub>3</sub> TPPO(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 总的峰面积积分是  $Eu(PFBA)_3(H_2O)_4$  的 2.3 倍。 $Eu^{3+}$  位于 596 nm 附近的<sup>5</sup> $D_0$ →<sup>7</sup> $F_1$  跃迁属于磁偶极跃迁, 而位于 618 nm 附近的 $^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{2}$  跃迁属于电偶极跃迁,该跃迁又被称为 超灵敏跃迁。文献表明<sup>[13, 14]</sup>,当被激发的 Eu<sup>3</sup>处于对称中心 时,以磁偶极跃迁为主,一般观察不到电偶极跃迁;而当被 激发的 Eu<sup>3+</sup> 处于非对称中心时,既能观察到磁偶极跃迁的 谱线,也能观察到电偶极跃迁的谱线,但后者强度明显大于 前者,因此,由<sup>5</sup> $D_0 \rightarrow$ <sup>7</sup> $F_1$ 和<sup>5</sup> $D_0 \rightarrow$ <sup>7</sup> $F_2$ 跃迁峰的相对强度可 以推测配合物中心离子格位对称性的高低。由图 2 和表 3 可

以看出,本文合成的配合物 Eu(PFBA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>,Eu(PF-BA)<sub>3</sub>Phen(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>和 Eu(PFBA)<sub>3</sub>TPPO(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>的荧光光谱 中<sup>5</sup> $D_0 \rightarrow {}^7F_2 = 5^5 D_0 \rightarrow {}^7F_1$  跃迁峰强度之比分别为 4.6,4.5和 4.6, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  跃迁峰的强度远大于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  跃迁峰的强度,说明配合物中 Eu<sup>3+</sup>处于非对称中心。



 $c_1 = Eu(PFBA)_3(H_2O)_4$ ;  $b_2 = Eu(PEBA)_3Phen(H_2O)_4$  $c_2 = Eu(PFBA)_3TPPO(H_2O)_3$ 

Table 3 Emission peak positions (nm) and relative intensity (a. u.) of the complexes

| Complexes -                    | Positions(Relative intensity) |                               |                               |                               |                               |         |
|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------|
|                                | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ | - 3     |
| $Eu(PFBA)_3(H_2O)_4$           | 582.8(0.9)                    | 595.6(8.5)                    | 616.4(39.1)                   | 654.0(0.3)                    | 703.2(4.6)                    | 550.9   |
| $Eu(PFBA)_{3}Phen(H_{2}O)_{3}$ | 583.0(1.5)                    | 595.8(12.4)                   | 618.2(55.5)                   | 655.0(0.7)                    | 702.8(7.0)                    | 795.4   |
| $Eu(PFBA)_{3}TPPO(H_{2}O)_{3}$ | 582.8(4.0)                    | 595.8(18.9)                   | 619.4(86.7)                   | 654.8(1.6)                    | 703.4(10.1)                   | 1 280.6 |



配合物的中心离子 Eu<sup>3+</sup> 在晶体场的作用下,其J 能级可 能会发生分裂,根据<sup>5</sup>  $D_0 \rightarrow {}^7 F_J$  跃迁可产生(2J+1)条谱线规 则,当 Eu<sup>3+</sup> 的配位环境相同时,<sup>5</sup>  $D_0 \rightarrow {}^7 F_0$  跃迁为单峰,<sup>5</sup>  $D_0$  $\rightarrow {}^7 F_1$  跃迁最多可表现为三重峰<sup>[15]</sup>。图 3 为配合物<sup>5</sup>  $D_0 \rightarrow {}^7 F_0$ 和<sup>5</sup>  $D_0 \rightarrow {}^7 F_1$  能级间的跃迁峰,可以发现,本文合成的配合物 的<sup>5</sup>  $D_0 \rightarrow {}^7 F_0$  和<sup>5</sup>  $D_0 \rightarrow {}^7 F_1$  跃迁均为单峰,表明配合物中 Eu<sup>3+</sup> 都只存在单一的配位环境。

### 3 结 论

以 4-(4-吡啶甲酰基)苯甲酸为第一配体, Phen 和 TPPO 为第二配体合成了铕的三种新型固态配合物,确定了其组成 并研究了它们的荧光性能。结果表明,配合物均产生 Eu<sup>3+</sup>的 特征红色荧光,引入 Phen 和 TPPO 后, Eu<sup>3+</sup>的荧光发射进 一步增强,第二配体表现出协同效应,且 TPPO 效果更佳。

#### References

- [1] Suo Quan-ling, Lu Fang, Shi Jian-wei, et al. Journal of Rare Earths, 2009, 27(1): 28.
- [2] Liu Dan, Wang Zhong-gang, Yu Hao, et al. European Polymer Journal, 2009, 45(8): 2260.
- [3] LI Wei-fen, ZHENG Qian, CUI Yuan-jing, et al(李维芬,郑 倩,崔元靖,等). Journal of Materials Science & Engineering(材料科学 与工程学报), 2009, 27(1): 40.
- [4] Zhao Yongliang, Zhao Fengying, Li Qiang, et al. Journal of Rare Earths, 2006, 24(1): 18.
- [5] Zhao Na, Wang Shuping, Ma Ruixia, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 463(1-2): 338.

- [6] Liu Tonghuan, Duan Guojian, Zhang Yaping, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2009, 74(4): 843.
- [7] ZHANG Mei, ZHAO Yong-liang, ZHAO Yan-fang, et al(张 梅,赵永亮,赵艳芳,等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2009, 29(5): 828.
- [8] Wertheim E, Benzylbenzaldoxime. Journal of the Amerial Chemical Society, 1933, 55: 2540.
- [9] Leventis N, Elder I A, Gao Xue-rong, et al. Journal of Physics Chemistry, 2001, 105: 3663.
- [10] Chen Ye, Cai Weimin. Spectrochimica Acta Part A, 2005, 62 (4-5): 863.
- [11] 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.
- [12] Zhang Yanhui, Yan Jianbo, Pei Juan, et al. Journal of Rare Earths, 2006, 24(2): 146.
- [13] Duan Guojian, Yang Ying, Liu Tonghuan, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2008, 69(2): 427.
- [14] LI Wei-fen, ZHENG Qian, CUI Yuan-jing, et al(李维芬,郑 倩,崔元靖,等). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程), 2010, 39(6): 1002.
- [15] LIU Ming-zhao, YANG Zhan-lan, ZHANG Li, et al(刘铭钊,杨展澜,张 莉,等). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2001, 17(9): 797.

# Synthesis and Fluorescence Properties of Europium Complexes with 4-(4-pyridyl formoyl) Benzoic Acid

ZHANG Yan-hui, HAO Yan-zhong\*, PEI Juan, LI Ying-pin, SUN Bao, REN Ju-jie College of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China

Abstract Three new europium complexes,  $Eu(PFBA)_3 (H_2O)_4$ ,  $Eu(PFBA)_3 Phen(H_2O)_3$  and  $Eu(PFBA)_3 TPPO(H_2O)_3$ , were synthesized using 4-(4-pyridyl formoxyl) benzoic acid (HPFBA), 1,10-phenanthroline (phen) and triphenyl phosphine oxide(TPPO) as the ligands. In the complexes, two characteristic absorption bands of HPFBA due to  $\nu_{O-H}(3\ 000-2\ 200\ cm^{-1})$  and  $\nu_{C-O}$  (1 697 cm<sup>-1</sup>) disappear, the asymmetry stretching vibration  $\nu_{as(COO^-)}$  and symmetry stretching vibration  $\nu_{s(COO^-)}$  of carboxyl appear, and the  $\Delta\nu(\nu_{as(COO^+)} - \nu_{s(COO^-)})$  values are all smaller than that of NaPFBA. The carboxyl group of the ligand HPFBA is dehydrogenated and coordinated to  $Eu^{3+}$  with a bidentate chelating mode. The fluorescence properties of the complexes were studied. Each complex shows five emission bands at about 583, 596, 618, 655 and 703 nm, which are assigned to the characteristic emission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J(J=0, 1, 2, 3, 4)$  transitions of  $Eu^{3+}$ , respectively. The fluorescence intensity becomes stronger after the addition of phen and TPPO, and TPPO is better, which is due to synergistic effect of the second ligands.

Keywords Europium; 4-(4-pyridyl formoxyl) benzoic acid; Complex; Fluorescence spectra

(Received May 10, 2010; accepted Aug. 20, 2010)

\* Corresponding author