

稀土、2,2'-联吡啶、邻氨基苯基苯甲酸配合物 合成、光谱表征及荧光性质

王少亭, 杨永丽, 朱惠菊, 聂峰梅, 宗瑞发, 邓玉恒^{*}

首都师范大学化学系, 北京 100037

摘要 2,2'-联吡啶(bipy)、邻氨基苯基苯甲酸(HL)与稀土离子($RE = Tb, Eu, Sm, Nd$)合成了固体稀土配合物。用元素分析、摩尔电导、紫外光谱、红外光谱、差热-热重分析和荧光光谱, 对配合物的组成进行了确定和表征, 并对 TbL_3 和 $TbL_3 \cdot bipy \cdot 3H_2O$ 的荧光性能进行了测试和讨论。 $TbL_3 \cdot bipy \cdot 3H_2O$ 的荧光强度比 TbL_3 的荧光强度强。

主题词 稀土配合物; 2,2'-联吡啶; 邻氨基苯基苯甲酸; 荧光性质

中图分类号: O614.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)05-0933-03

引言

稀土离子 Eu, Tb 与有机羧酸形成的配合物具有独特的发光性能, 使其在荧光探针、发光材料、生命科学等技术领域有较大的应用前景而引起人们的广泛关注^[1,2]。以邻氨基苯基苯甲酸和 phen 为配体的稀土配合物的合成与荧光性能的研究已较多^[3-5]。但 2,2'-联吡啶、邻氨基苯基苯甲酸与稀土离子的研究还不多见。本文合成了四种稀土配合物, 并研究了它们的谱学性质。

1 实验部分

1.1 试剂与测试仪器

稀土氧化物的纯度为 99.99%, 稀土硝酸盐均自制。2,2'-联吡啶、邻氨基苯基苯甲酸为分析纯; 其他试剂均为分析纯。

C, H, N 用 Elementar vario EL (Germany) 元素分析仪

测定; 红外光谱用 Nicolet magna IR-750 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片)测定; 摩尔电导用 DDSI-308 型电导仪测定; 紫外光谱用 TU-1800PC 紫外-可见分光光度计测定; 配合物固体荧光光谱用 F-4500 型荧光分光光度计测定; 热重分析用 2960 SDT 型热重分析仪测定。

1.2 配合物的合成

称取 0.8 mmol 2,2'-联吡啶和 2.4 mmol 邻氨基苯基苯甲酸溶于 30 mL 乙醇中, 用 1 mol · L⁻¹ 氢氧化钠调至 pH 7.5, 在加热搅拌下, 滴加 0.8 mmol 稀土硝酸盐的水溶液, 有沉淀产生, 继续加热搅拌 4 h, 冷却, 抽滤, 用水、乙醇洗涤, 产物烘干。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成与一般性质

用元素分析仪测定 C, H, N 的含量, 用 EDTA 滴定法测定稀土离子的含量。元素分析结果及摩尔电导率数据见表 1(括号内为计算值)。

Table 1 Elemental analysis and molar conductivity data of the complexes

Complexes	C/ %	H/ %	N/ %	RE/ %	m/ (S · cm ² · mol ⁻¹)
TbL ₃	54.47(54.37)	3.82(3.74)	5.01(4.88)	18.60(18.45)	9.45
NdL ₃ · bipy · 2H ₂ O	59.67(59.50)	3.99(4.28)	7.16(7.08)	15.06(14.58)	10.27
SmL ₃ · bipy · 2H ₂ O	59.24(59.13)	4.02(4.25)	7.22(7.04)	15.01(15.11)	9.11
EuL ₃ · bipy · 2H ₂ O	60.16(60.01)	3.99(4.12)	7.09(7.16)	15.68(15.52)	9.34
TbL ₃ · bipy · 3H ₂ O	57.48(57.60)	4.20(4.34)	6.67(6.86)	15.39(15.55)	10.15

收稿日期: 2005-09-22, 修订日期: 2005-12-28

基金项目: 北京市科技新星计划(H013610050112)和北京市教委项目(2002KJ094)资助

作者简介: 王少亭, 1948 年生, 首都师范大学副教授 *通讯联系人

由元素分析推测出配合物的组成为 $\text{REL}_3 \cdot \text{bipy} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2, 3$)。在 DMSO 中的摩尔电导值说明配合物为非电解质^[6]。配合物在空气中稳定。它们易溶于二甲基亚砜、N-N-二甲基甲酰胺、甲醇，不溶于水、三氯甲烷、乙醇、丙酮、乙醚、乙氰。

2.2 热分析

稀土配合物 $\text{REL}_3 \cdot \text{bipy} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在空气气氛中进行了 TGDTA 的分析。配合物的热谱图基本相似。它们的失重分三步进行的。在 142 左右有一失重为脱水，对应在 DTA 曲线上有一窄的吸收峰，这与红外光谱一致。在 360~370 开始分解，在 550 左右分解停止。对应在 DTA 曲线上有

一比较强的放热峰。最终产物为稀土氧化物。它们的连续失重率为 Nd: 78.90%；Sm: 78.31%；Eu: 77.80%；Tb: 76.11%，理论失重率分别为 82.99%，82.48%，82.02% 和 81.71%，理论值与实验值基本相符。

2.3 紫外吸收光谱

配合物在二甲基亚砜(其浓度为 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中测定紫外光谱。光谱数据见表 2。配体 HL 紫外吸收峰在 253, 288 和 353 nm, bipy 在 212 和 284 nm 处。形成配合物后这些吸收峰分别位移到 258 nm, 286~288 和 342~350 nm 处，摩尔消光系数增大。表明配体与稀土离子配位成键。

Table 2 UV data of the compounds ($: 10^5 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Complexes	1/nm	1	2/nm	2	3/nm	3
HL	253.00	0.061	288.00	0.152	353.00	0.077
bipy	212.00	0.036	284.00	0.181		
TbL ₃	255.00	0.305	284.00	0.594	340.00	0.202
NdL ₃ · bipy · 2H ₂ O	258.00	0.421	286.00	0.697	343.00	0.221
SmL ₃ · bipy · 2H ₂ O	258.00	0.356	286.00	0.663	344.00	0.232
EuL ₃ · bipy · 2H ₂ O	258.00	0.349	286.00	0.630	350.00	0.241
TbL ₃ · bipy · 3H ₂ O	258.00	0.337	288.00	0.614	342.00	0.221

2.4 红外光谱

由 IR 图看出，三元配合物的红外光谱基本相似，表明它们具有相似的结构形式。在自由配体 HL 中存在于 1659.2 cm⁻¹ 处的羧基上 $\text{C}=\text{O}$ 的强吸收峰消失，位于 $\text{O}-\text{H}$ 2 863.3, 2 732.6, 2 641.3 和 2 567.1 cm⁻¹ 处的弱吸收峰和位于 $\text{O}-\text{H}$ 903.4 cm⁻¹ 的吸收峰也消失，出现了 $-\text{COO}-$ 的反对称伸缩振动 $\text{as}(-\text{COO}-) 1 501.2 \sim 1 504.6 \text{ cm}^{-1}$ 和对称伸缩振动 $\text{as}(-\text{COO}-) 1 394.9 \sim 1 398.9 \text{ cm}^{-1}$ 的强吸收峰，表明羧酸基脱去氢质子以羧基氧原子与稀土离子配位。配体中 $-\text{NH}-$ 的特征谱带 (3 337.5 cm⁻¹)，在形成配合物后 $-\text{NH}-$ 的特征谱带发生了位移 (3 327.8 cm⁻¹)，强度减弱，振动频率移向低频区，表明氨基的氮原子也参与了配位。TbL₃ 二元配合物与 TbL₃ · bipy · 3H₂O 三元配合物的红外光谱基本相似。bipy 的位于 1 578.8 cm⁻¹ 处的强吸收峰红移到 1 613.0~1 614.4 cm⁻¹ 处的弱吸收峰，苯环上的 $-\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动 $\text{C}-\text{H}$ 由 993.1 和 757.6 cm⁻¹ 移至 1 011.2~1 012.0 cm⁻¹ 和 748.5~747.5 cm⁻¹，说明 bipy 的氮原子与稀土离子配

位。这些配合物在 3 435.4 cm⁻¹ 附近有一宽的弱吸收峰，表明配合物含有结晶水。配合物在 450.9~442.9 cm⁻¹ 处出现了 RE—O 的振动吸收峰。这进一步表明 HL 是以羧基氧原子与稀土离子配位。

2.5 荧光光谱

室温下，固体 Tb() 配合物的发射波长为 544 nm，测得激发光谱，从而得出 Tb() 的最佳激发波长为 410 nm。

在 410 nm 紫外光谱激发下测得 Tb() 二元配合物和三元配合物的发射光谱数据见表 3。由表 3 得知，Tb() 二元配合物、三元配合物的发射光谱十分相似。其配合物在 489 nm 附近的发射峰为较强峰对应于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 跃迁，544 nm 附近的发射峰为最强峰对应于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁，583 nm 附近的发射峰为弱峰对应于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁，620 nm 附近的发射峰为最弱峰对应于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁。Tb() 二元、三元配合物在 544 nm 附近的荧光强度最强，呈现黄绿色荧光。三元配合物的荧光强度比二元配合物的荧光强度强，可能是由于形成三元配合物后 [“] 共轭体系增大造成的。

Table 3 The fluorescent properties of the complexes in solid state

Complexes	TbL ₃				TbL ₃ · bipy · 3H ₂ O			
Assignment	5D_4	7F_6	5D_4	7F_5	5D_4	7F_6	5D_4	7F_5
Peak / nm	490.2	544.6	585.8	620.6	489.4	543.8	583.0	621.8
Relative intensity	16.0	31.1	20.2	1.1	24.3	38.6	34.4	1.5

3 结 论

以邻氨基苯基苯甲酸、2,2'-联吡啶为配体合成出稀土

二元和三元配合物，且其中 TbL₃ 和 TbL₃ · bipy · 3H₂O 有荧光性质。其三元配合物的荧光强度比二元配合物荧光强度强的机理有待进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] YU Bin , SUN Bo , ZHAO Ying , et al(于斌,孙波,赵莹,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004 , 24 (12) : 1571.
- [2] LU Wei-min , WU Bin , WANG Li-na(陆维敏,吴斌,汪丽娜). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001 , 22 (4) : 535.
- [3] YANG Yong-li , DENG Yu-heng , WANG Shao-ting , et al(杨永丽,邓玉恒,王少亭,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001 , 21(5) : 680.
- [4] LI Yong-xiu , LIU Ting , MIN Yu-lin , et al(李永绣,刘停,闵宇霖,等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2003 , 24(2) : 152.
- [5] YAN Bing , ZHANG Hong-jie , WANG Shu-bin , et al(阎冰,张洪杰,王淑彬,等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1998 , 19(5) : 671.
- [6] Geary W J. Coordination Chemistry Review , 1971 , 7 : 81.

Synthesis and Spectral Characterization of Rare-Earth Ortho-Amino Phenylbenzoate-2,2'-Bipyridine Complexes

WANG Shao-ting , YANG Yong-li , ZHU Hui-ju , NIE Feng-mei , ZONG Rui-fa , DENG Yu-heng^{*}

Department of Chemistry , Capital Normal University , Beijing 100037 , China

Abstract The solid rare-earth complexes were synthesized using rare-earth ions (RE = Tb, Nd, Sm, La) reacting with ortho-amino phenylbenzoic acid (L) and 2,2'-bipyridine (bipy). Their compositions were confirmed and the spectral properties were characterized by element analysis, infrared and ultraviolet absorption spectra, and DTA-TGA. The fluorescent properties of complexes TbL₃ and TbL₃ · bipy · 3H₂O were also measured and discussed. The result shows that the fluorescence intensity of TbL₃ · bipy · 3H₂O is stronger than that of TbL₃.

Keywords Rare-earth complex ; Ortho-amino phenylbenzoic acid ; 2,2'-Bipyridine ; Spectral property

(Received Sep. 22, 2005; accepted Dec. 28, 2005)

* Corresponding author