

铽与两种不同结构羧酸配合物的低温固相合成及发光性质研究

李文先, 张瑞平, 郭磊, 夏海庭, 陈丽娟

内蒙古大学化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021

摘要 以两种不同结构的羧酸苯乙酸和苯基羟基乙酸与氯化铽为原料, 采用低温固相反应合成了两种羧酸铽配合物。经元素分析、稀土络合滴定、摩尔电导确定了配合物的组成为: $Tb(L_1)_3 \cdot H_2O$, $Tb(L_2)_3 \cdot 4H_2O$ ($L_1 = C_6H_5CHCOO^-$, $L_2 = C_6H_5CH(OH)COO^-$)。测定了配体及配合物的 IR 谱、 1H NMR 及配体的磷光光谱和铽配合物荧光激发和发射光谱。根据磷光发射光谱数据计算了配体的三重态能级值。比较两个配合物的荧光发射主峰 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 强度: 苯基羟基乙酸铽为苯乙酸的 5 倍。由此可见在配体亚甲基上引入拉电子基团羟基, 将会扩大共轭体系 电子的离域范围, 提高能量传递效率, 提高稀土离子的发光强度。

关键词 铽; 羧酸铽配合物; 低温固相反应; 发光

中图分类号: O614.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)07-1279-04

引言

低温固相反应最大的优点在于反应温度为室温或近室温, 因而具有便于操作和控制的优点。它与液相反应相比, 具有高选择性、高产率, 且合成时可避免溶剂体系的酸碱度等因素对反应的影响, 避免大量使用溶剂对环境造成的污染, 因此是一种节能绿色的合成方法, 近年来引起了人们的广泛关注^[1-3], 目前已在材料合成领域得到成功应用^[4,5], 正逐步发展成为合成领域的一个重要分支。

我们科研小组在 2003 年采用低温固相合成的方法成功地制备了邻氨基苯甲酸与氯化稀土的配合物^[6], 其中 Tb^{3+} 配合物具有良好的发光性能。结构不同的配体与相同的稀土离子形成配合物时, 发光性能不同。配体的共轭体系的大小, 共轭体系与配位基团的距离均会对稀土离子的发光产生影响, 那么在配体上引入取代基时是否也会对稀土离子的发光产生影响?

为了进一步研究低温固相反应在稀土有机发光材料合成方面的应用, 并探索不同结构的配体对稀土离子发光的影响, 本文选择两种羧酸, 其共轭体系大小相同, 配位基团与共轭体系的距离相同, 只是配体所带取代基不同的苯乙酸和苯基羟基乙酸与氯化铽为原料, 选用六次甲基四胺为质子受体, 在近室温的条件下, 通过固相反应制备了两种配合物, 并对其进行了表征, 同时对铽配合物的发光性能进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器测试

Tb_2O_3 纯度 99.95%, 苯乙酸 (HL_1)、苯基羟基乙酸 (HL_2) 含量 99.0%, 六次甲基四胺含量 99.0%, 其他试剂均为分析纯。

C 和 H 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; NEXUS-670FT 型红外光谱仪, 溴化钾压片测定; 核磁共振氢谱是以氘代二甲亚砜作溶剂, 用 Bruker AC-400 型核磁共振仪测定; 摩尔电导率以 DDS-11D 型数字式电导仪, DJ-S-1 型铂黑电极在室温下 (25 °C) 测定, 以二甲亚砜为溶剂, 配合物浓度约为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 磷光光谱用 SPEX 1934D 型磷光光谱仪测定, 激发波长为 298 nm, 狭缝宽度为 1 mm; 荧光激发和发射光谱用 SHIMADZU RF-5301PC 型荧光光度计在室温下测定, 激发狭缝和发射狭缝均为 3 nm; 熔点用 TX-4 型显微熔点仪测定。

1.2 氯化铽的合成

以氧化铽与 (1-1) 的盐酸按 1:6 的摩尔比反应, 生成 $TbCl_3$ 水溶液, 水浴加热, 赶走多余的 HCl, 继续加热浓缩至析出 $TbCl_3 \cdot xH_2O$ ($x=6-8$) 晶体。

1.3 羧酸铽配合物的合成

(1) 苯乙酸铽配合物 [$Tb(L_1)_3 \cdot H_2O$] 的合成

分别准确称取 1.5 mmol $TbCl_3 \cdot xH_2O$, 4.5 mmol 苯乙酸 (HL_1), 4.5 mmol 六次甲基四胺混置于玛瑙研钵中, 充分研磨, 在研磨初出现了潮湿现象, 逐渐明显直到发粘呈糊

收稿日期: 2006-03-16, 修订日期: 2006-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20461002), 内蒙古高等学校科学基金项目 (NJ06047) 和内蒙古大学“513”二层次人才基金项目资助

作者简介: 李文先, 女, 1961 年生, 内蒙古大学化学化工学院教授 e-mail: nmglwx@163.com

状,继续快速研磨,糊状逐渐变干,研磨 2 h 后停止。将其置于 55 °C 恒温烘箱烘 3 h 后取出,继续研磨 1 h,再置于 55 °C 恒温烘箱过夜后取出,继续研磨 1.5 h 后停止。将所得到的混研物全部转移到砂芯漏斗中,用去离子水和无水乙醇各洗涤三次(每次 8~10 mL)。将其置于 70 °C 恒温烘箱烘干,得到粉末状固体配合物 $Tb(L_1)_3 \cdot H_2O$, ($L_1 = C_6H_5CH_2COO^-$),产率 92%。

(2) 苯基羟乙酸铽配合物 [$Tb(L_2)_3 \cdot 4H_2O$] 的合成

准确称取 1.5 mmol $TbCl_3 \cdot xH_2O$, 4.5 mmol 苯基羟乙酸(HL₂)混置于玛瑙研钵中,充分研磨,在研磨初就有明显的刺激味气体放出,出现了潮湿现象,逐渐明显直到发粘呈糊状,继续快速研磨,糊状逐渐变干,研磨约 1.5 h 后停止。(Tb 的混研物在轻微糊状和潮湿结束后又分批滴了几滴去离子水)。将其置于 55 °C 恒温烘箱 3 h 后取出,继续研磨 1 h,再置于 55 °C 恒温烘箱过夜后取出,继续研磨直到无刺激性的气体放出。用无水乙醇洗涤三次(每次 8~10 mL)。将其置于 70 °C 恒温烘箱烘干,得到粉末状固体配合物: $Tb(L_2)_3 \cdot 4H_2O$ ($L_2 = C_6H_5CH(OH)COO^-$),产率 92%。

Table 2 Major IR spectra data of ligands and complexes

Complex	$\nu_{OH}(H_2O)$	$\nu_{OH}(H_2O)$	$\nu_{C-H}(C_6H_5)$	$\nu_{C=C}(C_6H_5)$	$\nu_{C-H}(C_6H_5)$	$\nu_{as}(COO^-)$	$\nu_s(COO^-)$	ν_{OH}	ν_{C-O}
$L_1Na \cdot nH_2O$	3 422	1 627	3 026	1 494	706, 688	1 571	1 386		
$Tb(L_1)_3 \cdot H_2O$	3 423	1 630	3 025	1 496	708, 683	1 546	1 403		
$L_2Na \cdot nH_2O$	3 457	1 626	3 062	1 492	727, 690	1 608	1 415	1 300	1 063
$Tb(L_2)_3 \cdot 4H_2O$	3 456	1 630	3 063	1 497	739, 696	1 599	1 387	1 280	1 057

配体苯乙酸钠及其配合物的红外光谱表明:羧基 ν_{as} 和 ν_s 振动吸收带配位前后发生了明显的位移, $\nu_{as}(COO^-)$ 向低波数方向位移了 25 cm^{-1} , $\nu_s(COO^-)$ 向高波数方向位移了 17 cm^{-1} , 配合物羧基的 ν_{OH} 小于钠盐的 ν_{OH} , 由此可认为配合物中羧基可能是通过对称螯合双齿的方式与稀土离子配位成键^[7]。另外配合物在 3 405 和 1 630 cm^{-1} 处出现了水分子的羟基伸缩振动和弯曲振动吸收带,表明配合物中含有水分子。

配体苯基羟乙酸钠及其配合物的红外光谱表明,配合物的 $\nu_{as}(COO^-)$ 和 $\nu_s(COO^-)$ 均向低波数方向发生位移,且配合物羧基的 ν_{OH} 大于钠盐的 ν_{OH} , 依据 Manhas^[8] 等总结的结果可认为苯基羟乙酸稀土配合物中羧基是通过脱质子以单齿形式与稀土离子(Tb^{3+})配位成键。

配体苯基羟乙酸钠中醇羟基的特征吸收峰为 1 063 cm^{-1} (ν_{C-O}) 和 1 300 cm^{-1} (ν_{OH}),但在配合物中向低波数发生了

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成分析及摩尔电导

配合物的组成分析数据见表 1。分析结果表明,配合物的组成为 $Tb(L_1)_3 \cdot H_2O$, $Tb(L_2)_3 \cdot 4H_2O$, ($L_1 = C_6H_5CH_2COO^-$, $L_2 = C_6H_5CH(OH)COO^-$)。在二甲亚砜溶剂中测定的配合物摩尔电导率值为 7.8 和 25.4 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$,表明它们均是非电解质。

Table 1 Composition analysis (%) and molar conductivities $m(S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})(25^\circ C)$ of complexes

配合物	C	H	RE	m
$Tb(L_1)_3 \cdot H_2O$	49.39(49.51)	3.54(3.98)	27.11(27.29)	7.8
$Tb(L_2)_3 \cdot 4H_2O$	42.31(42.12)	3.74(3.84)	23.42(23.23)	25.4

2.2 红外光谱

测定了两种配体钠盐及配合物的红外光谱。红外数据及指认结果见表 2。

移动,变为 1 057 cm^{-1} (ν_{C-O}) 和 1 280 cm^{-1} (ν_{OH})。这是由于醇羟基中氧原子与稀土配位后, C—OH 键受到削弱缘故。

2.3 核磁共振氢谱

对配体苯乙酸、苯基羟乙酸及其铽配合物进行了 ¹H NMR 测定,数据见表 3。从各配体 ¹H NMR 的谱图可以清楚地看到苯环、亚甲基、次甲基、羟基和羧基质子的化学位移,形成配合物后,羧基质子化学位移消失,说明羧基通过脱质子与铽离子(Tb^{3+})配位成键。苯环、亚甲基、次甲基上的质子的特征峰依然存在,只是化学位移均略向高场发生移动。可能的原因是,配位后配合物中 Tb^{3+} 离子的 4f 电子使核周围的电子云密度增大,产生较大的屏蔽效应,使化学位移向高场移动。配合物中羟基的质子依然存在,只是化学位移明显向高场移动,表明羟基以氧原子与铽离子配位。

Table 3 ¹H NMR spectrum of ligands and complexes

Complex	—COOH	—C ₆ H ₅	—CH ₂ —	—CH—	—OH
$C_6H_5CH_2COOH(HL_1)$	12.33(s, H)	7.33~7.22(m, 5H)	3.56(d, 2H)		
$Tb(L_1)_3 \cdot H_2O$	-	7.21~7.15(m, 5H)	3.35(d, 2H)		
$C_6H_5CH(OH)COOH(HL_2)$	12.61(s, H)	7.42~7.27(m, 5H)		5.02(s, H)	5.84(s, H)
$Tb(L_2)_3 \cdot 4H_2O$	-	7.23~7.02(m, 5H)		4.89(s, H)	3.45(s, H)

2.4 磷光光谱

在室温下测定了配体苯乙酸、苯羟乙酸的磷光光谱, 见图 1 和图 2。

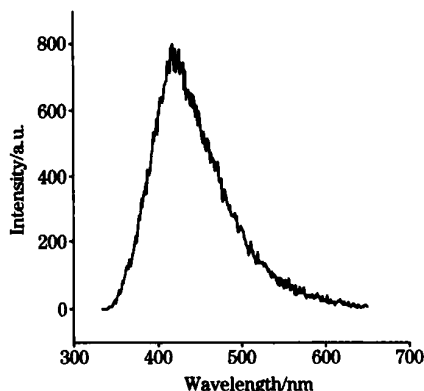


Fig 1 Phosphorescence spectra of $C_6H_5CH_2COOH$

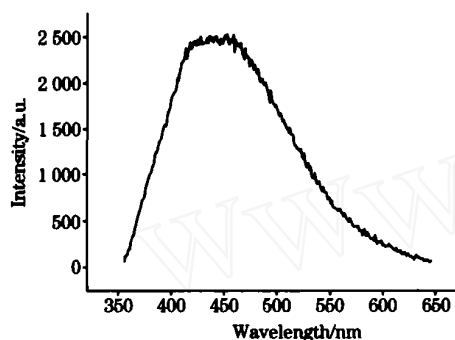


Fig 2 Phosphorescence spectra of $C_6H_5CH(OH)COOH$

苯乙酸配体的磷光发射谱带比较尖锐, 谱带位置的中心在 416 nm 处, 三重态平均能级为 $24\,038\text{ cm}^{-1}$ 。苯羟乙酸的磷光发射谱带较宽, 谱带中心位置在 438 nm 处, 由此计算

配体的三重态平均能级为 $22\,831\text{ cm}^{-1}$ 。Tb³⁺ 离子的⁵D₄ 能级为 $20\,450\text{ cm}^{-1}$, 由此可知配体的三重态能级均高出铽的⁵D₄ 能级 ($20\,450\text{ cm}^{-1}$)^[9]。具备了能量传递条件。

但苯乙酸配体的磷光光谱峰形很窄, 相对应的三重态能级范围比较窄, 苯羟乙酸的磷光光谱峰形很宽, 相对应的三重态能级范围比较宽。预期苯羟乙酸的三重态能级与 Tb³⁺ 的⁵D₄ 能级重叠的几率较大, 能量传递效率高, 对稀土离子敏化发光的程度大。

2.5 荧光光谱

在室温及激发和发射狭缝宽度均为 3 nm 的条件下, 测定了 2 个铽配合物的发射光谱。各发射峰指认结果见表 4。

两个配合物的荧光发射主峰⁵D₄ → ⁷F₅ 强度按苯羟乙酸铽 > 苯乙酸铽的顺序变化。苯羟乙酸铽的荧光发射强度为苯乙酸铽的 5 倍, 由此可见配体的结构不同对铽离子的发光将产生很大的影响。

从结构上看, 两个配体所含的共轭体系的大小相同 (均为一个苯环), 配位基团 (羧基) 与共轭体系 (苯环) 的距离也相同, 均相隔两个单键。从理论上讲, 这样的结构不利于配体向稀土离子传能, 因为苯环的共轭体系与配位基团被两个单键隔开, 能量传递通道不畅、效率不高, 两者的发光强度均不会太好。但从我们的测定结果来看, 苯羟乙酸铽的荧光发射强度为苯乙酸铽的 5 倍。是什么原因造成的呢? 我们仔细的研究了两个配体在结构上的不同点, 区别就是苯羟乙酸亚甲基上连有一个羟基, 由于该羟基具有很强的拉电子作用, 使苯环上的电子向亚甲基一侧分布, 使电子的离域范围扩大, 打通了能量传递的通道, 能量传递效率高, 同时使三重态能级降低, 能级范围变宽, 与 Tb³⁺ 的⁵D₄ 能级重叠的几率较大, 对稀土离子敏化发光的程度大, 使发光强度增大。这一点已从苯羟乙酸配体的磷光光谱中得到证实。近年来, 对于稀土配合物发光性能的研究有很多报道, 其中关于 Tb³⁺ 配合物也有一些^[10]。

Table 4 Fluorescence emission spectra data of coordination compounds

Complexes	ex/nm	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆ , em/nm, I/a.u.	⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ , em/nm, I/a.u.	⁵ D ₄ → ⁷ F ₄ , em/nm, I/a.u.	⁵ D ₄ → ⁷ F ₃ , em/nm, I/a.u.
Tb(L ₁) ₃ · H ₂ O	261	490.0, 18.6	546.0, 31.8	584.0, 8.90	621.0, 2.37
Tb(L ₂) ₃ · 4H ₂ O	231	494.0, 88.3	553.8, 160.3	587.6, 15.80	621.0, 6.10

3 结 论

采用低温固相反应合成了两种不同结构的羧酸与稀土铽的配合物。与液相法相比, 具有高产率、污染小的优点。

配体磷光光谱和配合物的荧光光谱表明, 配体的结构不

同对铽离子的发光将产生很大的影响。当共轭体系的大小相同, 配位基团与共轭体系的距离也相同时, 在配体适当的部位引入取代基, 将会扩大共轭体系的电子离域范围, 使能量传递通道畅通, 改变配体三重态能级的高低及能级范围, 从而改变传能的效率, 使发光强度增大。

参 考 文 献

- [1] Bassi P S, Chopra G S, Kanwaljit Kaur. Indian Journal of Chemistry, 1990, 29A(5) : 454.
- [2] SHI Xu-hua, LI Dan, FENG Qiao, et al(石旭华, 李 丹, 冯 巧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3) : 529.
- [3] L Ü Jing-ci, CHEN Jun-sheng, SU De-qing, et al(吕敬慈, 陈军生, 苏德庆, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1997, 18(8) : 1262.
- [4] YANG Yu, JIA Dian-zeng, GE Wei-wei(杨 翥, 贾殿赠, 葛炜炜). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2004, 20(8) : 881.
- [5] DING Yun-feng, YU Xi-bin, XIONG Juan, et al(丁云峰, 余锡宾, 熊 娟, 等). Chinese Rare Earth(稀土), 2003, 24(4) : 18.
- [6] LI Wei-xian, TIAN Gui-xiang, GAO Jir-feng(李文先, 田桂香, 高金凤). Chemical Reagent(化学试剂), 2003, 25(1) : 8.
- [7] Deacon G B, Phillips R J. Coord. Chem. Rev., 1980, 33(3) : 227.
- [8] Manhas B S, Trikha A K. J. Indian Chem. Soc., 1982, 59(2) : 315.
- [9] LI Bin, ZHANG Hong-jie, MA Jian-fang(李 斌, 张洪杰, 马建方). Chinese Journal of Chemical Physics(化学物理学报), 1998, 11(2) : 152.
- [10] YAN Lai, ZHAO Yong-liang, ZHAO Feng-ying, et al(燕 来, 赵永亮, 赵凤英, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5) : 928.

Synthesis of Two Different Structural Aromatic Carboxylic Acid Complexes with Terbium by Solid State Reaction at Low Temperature and Studies on Luminescence Property

LI Wei-xian, ZHANG Rui-ping, GUO Lei, XIA Hai-ting, CHEN Li-juan

College of Chemistry and Chemical Industry, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China

Abstract Two solid complexes of terbium with phenylacetic acid (L_1) and phenyl-hydroxyacetic acid (L_2) were synthesized by solid state reaction at low temperature, and the complexes were characterized by chemical analysis. Elemental analysis and rare earth coordination titration studies suggested that the composition of the complexes is $Tb(L_1)_3 \cdot H_2O$ and $Tb(L_2)_3 \cdot 4H_2O$ respectively. IR spectra and 1H NMR studies indicated that the coordination fashion of the two ligands with $Tb(III)$ is different. The ligand (L_1) is bonded with $Tb(III)$ ions by two oxygen atoms in carboxyl group which coordinate as a symmetrical chelate bidentate group. The ligand (L_2) is bonded with $Tb(III)$ ions by one oxygen atom in carboxyl group. The molar conductivity in DMSO solvent indicates that all complexes are non-electrolyte. The fluorescence spectra of complexes and phosphorescence spectra of the ligands showed that all of the two ligands were sensitized differently by Tb^{3+} ions for fluorescence intensity, which indicates that the triplet state energy of ligands and the different structure of complexes play an important role in the luminescence of complexes. Fluorescence intensity of $Tb(L_1)_3 \cdot H_2O$ is smaller than that of $Tb(L_2)_3 \cdot 4H_2O$. So the structure of ligand carboxylic acid has an effect on Tb^{3+} luminescence in these complexes.

Keywords Terbium; Different structural aromatic carboxylic acid; Low temperature solid state reaction; Luminescence

(Received Mar. 16, 2006; accepted Jun. 28, 2006)