

铈-芳香羧酸-丙烯腈三元配合物的合成及发光性能研究

郭栋才^{1,2}, 易立明¹, 舒万良², 张真真¹, 曾昭容¹, 张曦倩¹

1. 湖南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410082

2. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083

摘要 以对甲基苯甲酸、大茴香酸、间氯苯甲酸、苯甲酸和对羟基苯甲酸为第一配体, 丙烯腈为反应型配体, 合成了五种新的铈-芳香羧酸-丙烯腈三元配合物。通过元素分析, EDTA 配位滴定分析, 热分析, 红外、紫外和荧光光谱分析对目标配合物的组成、结构进行了表征, 并研究了它们的发光性能。结果表明, 五种新的反应型铈三元配合物均具有良好的发光性能, 各芳香羧酸向铈离子传递光能的能力为: 对甲基苯甲酸 > 苯甲酸 > 间氯苯甲酸 > 对羟基苯甲酸 > 大茴香酸, 将这些含反应型配体丙烯腈的发光铈配合物引入高分子化合物中可望合成出键合型铈高分子发光材料。

关键词 稀土; 芳香羧酸; 反应型; 配合物; 发光

中图分类号: O614.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)11-2003-04

引言

芳香羧酸类化合物由于其芳香环具有较大的共轭刚性平面, 因而通过羧基中的氧与稀土离子配位可形成具有较好稳定性的价廉的稀土发光材料, 已有较多研究^[1-6]。但有关如何将此类具有较好应用前景的稀土有机发光材料引入高分子化合物中, 以便制备具有良好发光性能的稀土高分子功能材料的研究却鲜有报道。

本研究以合成具有优良光致发光和电致发光性能的键合型铈高分子配合物为目标, 本着先配合再聚合的思路, 合成了五种新的铈-芳香羧酸-丙烯腈三元配合物, 通过元素分析和 EDTA 配位滴定确定了其组成, 用热分析仪研究了它们的热性能, 利用红外光谱、紫外光谱分析对其结构进行了表征, 并采用荧光光谱对它们的发光性能进行了研究。结果表明, 五种标题反应型配合物均具有良好的发光性能, 将其引入高分子化合物中, 可望合成具有优良发光性能的键合型铈高分子配合物。

1 实验部分

1.1 化学药品

Eu₂O₃、纯度为 99.99%; 乙醇钠无水乙醇溶液的制备参照文献^[7]; 对甲基苯甲酸(PMBAH)、大茴香酸(MBAH)、

间氯苯甲酸(MCBAH)、苯甲酸(BAH)、对羟基苯甲酸(PHBAH)、丙烯腈(AN)、无水乙醇和盐酸等试剂均为分析纯。

1.2 配合物的合成方法

该系列铈配合物的制备过程基本相似, 现以 Eu(PMBAH)₃(AN)₂·H₂O 的合成为例加以说明。称取 2 mmol Eu₂O₃ 置于烧杯中, 加 30 mL 浓盐酸, 在恒温磁力搅拌器上加热溶解完全, 呈无色透明溶液。继续加热, 直至液体完全被蒸干, 得到白色粉末状固体氯化铈。待固体冷却后, 加 15 mL 无水乙醇溶解, 得无色透明的氯化铈无水乙醇溶液。分别称取 8 mmol 丙烯腈和 12 mmol 的对甲基苯甲酸, 加适量无水乙醇溶解, 得透明溶液。把 EuCl₃ 无水乙醇溶液滴入配体中, 用乙醇钠无水乙醇溶液调节反应液 pH 值为 6.5 ~ 7.5, 反应 1 h 后, 在紫外灯下检测所得配合物发出明亮红光。继续反应 4 h, 静置让沉淀完全析出, 抽滤, 用无水乙醇洗涤至产物无氯离子, 再用丙酮洗涤一次, 将产物真空干燥至恒重, 碾磨得固体粉末产品。

1.3 实验仪器及测试方法

红外光谱(400 ~ 4 000 cm⁻¹)用 PERKIN-ELMER Spectrum One 红外光谱仪测定, 溴化钾压片; 紫外光谱(190 ~ 450 nm)用二甲亚砜溶解样品, 由 WFZ-26A 紫外-可见分光光度计测定; 荧光光谱用 HITACHI F-2500 型荧光光谱仪测定; 元素分析由德国 Heraeus CHN-O-RAPID 型元素分析仪测定; 铈元素由 EDTA 容量法测定, 铈配合物用 V(HNO₃) : V(HClO₄) = 1 : 1 的混酸加热硝化分解, 铈溶

收稿日期: 2005-08-26, 修订日期: 2005-11-20

基金项目: 湖南省自然科学基金(05JJ30020)和湖南省科技厅科技开发基金(04GK3035)资助

作者简介: 郭栋才, 1964年生, 湖南大学化学化工学院副教授

液用六亚甲基四胺溶液调 pH 5~6, 二甲酚橙做指示剂; 热分析用德国 NETZSCH STA449C 型综合热分析仪测定, 参比物为空坩锅, N₂ 气氛, 升温速度 10 °C·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 配合物的性质及组成

该系列铕配合物均为固体粉末, 难溶于水、乙醇、乙醚、丙酮等溶剂, 溶于二甲亚砜、N,N'-二甲基甲酰胺等溶剂, 其元素分析结果见表 1。根据表 1 中的数据可以推断出配合物

分子组成为 EuX_n(Y)₂·H₂O (X=BA, PHBA, MCBA, PMBA, MBA; Y=AN; n=3), 各元素的实测值与理论计算基本相符。

2.2 红外光谱分析

图 1 为铕与第一配体苯甲酸、对羟基苯甲酸、对甲基苯甲酸、大茴香酸、间氯苯甲酸和反应型第二配体丙烯腈的配合物的红外光谱。谱图显示所有配合物的红外光谱与其配体的红外光谱相比较, 存在明显的不同^[8], 说明配体在形成配合物后结构环境发生了变化。

Table 1 Elemental analysis results of complexes

Complexes	Eu/ %	C/ %	H/ %	N/ %
Eu(BA) ₃ (AN) ₂ ·H ₂ O	24.02(23.77)	49.89(50.70)	3.51(3.63)	4.49(4.38)
Eu(PHBA) ₃ (AN) ₂ ·H ₂ O	22.81(22.11)	48.12(47.17)	3.20(3.37)	4.36(4.08)
Eu(MCBA) ₃ (AN) ₂ ·H ₂ O	19.95(20.46)	44.11(43.66)	2.34(2.71)	3.97(3.77)
Eu(MBA) ₃ (AN) ₂ ·H ₂ O	20.13(20.83)	50.16(49.37)	3.87(4.01)	4.10(3.84)
Eu(PMBA) ₃ (AN) ₂ ·H ₂ O	21.55(22.30)	53.21(52.87)	4.02(4.29)	4.32(4.11)

Note: the calculated values is in the parentheses

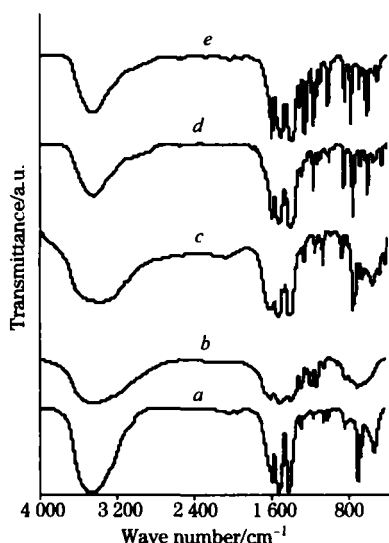


Fig 1 IR spectra of complexes

a: Eu(BA)₃(AN)₂·H₂O; b: Eu(PHBA)₃(AN)₂·H₂O;
c: Eu(MCBA)₃(AN)₂·H₂O; d: Eu(PMBA)₃(AN)₂·H₂O;
e: Eu(MBA)₃(AN)₂·H₂O

红外光谱显示, 苯甲酸、对羟基苯甲酸、对甲基苯甲酸、大茴香酸、间氯苯甲酸自由配体的五个特征吸收峰在形成配合物后均消失, 而苯甲酸在 1539 和 1428 cm⁻¹ 处, 对羟基苯甲酸在 1540 和 1412 cm⁻¹ 处, 对甲基苯甲酸在 1590 和 1416 cm⁻¹ 处, 大茴香酸在 1509 和 1419 cm⁻¹ 处, 间氯苯甲酸在 1538 和 1404 cm⁻¹ 处分别出现了 OCO 的反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰, 说明苯甲酸根、对羟基苯甲酸根、对甲基苯甲酸根、大茴香酸根、间氯苯甲酸根的氧原子均与 Eu³⁺ 配位成键^[8,9]。

丙烯腈自由配体 C—N 键的伸缩振动吸收峰位于 2250 cm⁻¹ 处, 且吸收很强, 在形成配合物后此吸收峰消失; C=C 键的伸缩振动吸收峰位于 1647 cm⁻¹ 处, 而在配合物中, 此吸收峰出现在 1595~1626 cm⁻¹ 处, 发生了红移, 表明 Eu³⁺ 离子与丙烯腈中的氮原子发生了配位^[8]。同时, 所有配合物于 3100~3500 cm⁻¹ 出现一宽吸收峰, 应为水分子振动吸收峰, 表明配合物中含有结晶水^[8]。

2.3 紫外光谱分析

该系列铕配合物及其配体的紫外特征吸收峰波长如表 2 所示, 研究结果表明, 所有配合物的紫外光谱均相似, 本文仅给出了 Eu(MCBA)₃(AN)₂·H₂O 及其配体的紫外光谱图(见图 2)。

Table 2 Data of UV spectra of complexes and ligands

Complex	max/ nm	Ligand	max/ nm
Eu(BA) ₃ (AN) ₂ ·H ₂ O	270	BAH	291
Eu(PHBA) ₃ (AN) ₂ ·H ₂ O	262	PHBAH	289
Eu(MCBA) ₃ (AN) ₂ ·H ₂ O	277	MCBAH	292
Eu(MBA) ₃ (AN) ₂ ·H ₂ O	264	MBAH	271
Eu(PMBA) ₃ (AN) ₂ ·H ₂ O	267	PMBAH	268
		AN	295

表 2 及图 2 的数据显示所有配体在与 Eu³⁺ 配位后的紫外特征吸收峰均发生位移, 并叠加形成了新波形的相应配合物的特征吸收峰, 表明 Eu³⁺ 分别与第一配体苯甲酸根、对羟基苯甲酸根、对甲基苯甲酸根、大茴香酸根、间氯苯甲酸根和反应型第二配体丙烯腈形成了稳定的螯合环, 进一步说明了 Eu³⁺ 与配体间已配位成键。同时各配体均能强力吸收紫外光, 并将能量传递给中心 Eu³⁺, 从而发出 Eu³⁺ 的特征光, 并提高了配合物的发光强度。

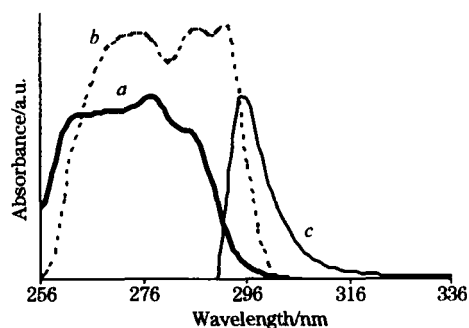


Fig 2 UV spectra of $\text{Eu}(\text{MCBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a), MCBAH (b), AN (c)

2.4 热分析

该系列铕芳香酸丙烯腈三元配合物的热性能基本相似, 现以 $\text{Eu}(\text{MCBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为例进行讨论。 $\text{Eu}(\text{MCBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在氮气气氛中测得的 DSC (差示扫描量热法)^[10] 和 TG (热重法)^[10] 曲线见图 3, 有关铕芳香酸三元配合物的 DSC 和 TG 数据如表 3 所示。

图 3 及表 3 的数据表明该系列铕芳香酸丙烯腈三元配合物的热稳定性基本相同, 根据 Berg 理论^[11], 结晶水在加

热过程中于 100 附近脱去, 由于 TG 曲线在此温区的失重并不明显, 说明配合物所含的结晶水不多。但 TG 曲线在 270 以后失重表现明显, 说明铕芳香酸丙烯腈三元配合物在 270 开始分解, 并在 460 之前脱去反应型第二配体丙烯腈。TG 曲线在 485 ~ 560 显示配合物失重显著, 且 DSC 曲线在 540 左右出现一吸热峰, 说明配合物在此温区分解并分别脱去第一配体苯甲酸、对羟基苯甲酸、对甲基苯甲酸、大茴香酸和间氯苯甲酸。

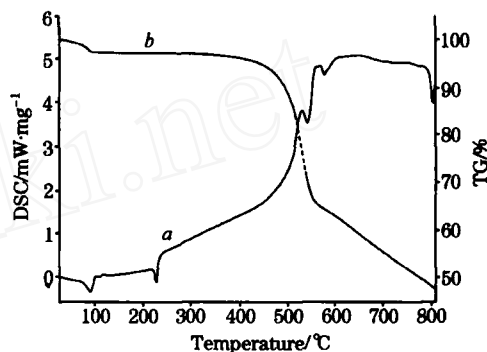


Fig 3 The DSC (a), TG (b) curves of $\text{Eu}(\text{MCBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Table 3 DSC and TG data of complexes

Complex	Heat absorption peak/	Range of decomposition temperature/	Main range of decomposition temperature/
$\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	92, 230, 538	80 ~ 810	485 ~ 560
$\text{Eu}(\text{PHBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	221, 540	80 ~ 810	485 ~ 560
$\text{Eu}(\text{MCBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	88, 227, 542	80 ~ 810	485 ~ 560
$\text{Eu}(\text{MBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	106, 225, 545	80 ~ 810	485 ~ 560
$\text{Eu}(\text{PMBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	88, 229, 541	80 ~ 810	485 ~ 560

2.5 荧光光谱分析

铕芳香酸丙烯腈三元配合物荧光光谱数据及发射峰的归属见表 4, 结果表明, 所有标题配合物的荧光发射光谱均相似, 发出了铕离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (很弱) 特征光。 $\text{Eu}(\text{MCBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的激发光谱和荧光光谱如图 4 和图 5 所示。首先, 以 620 nm 的发射波长监测

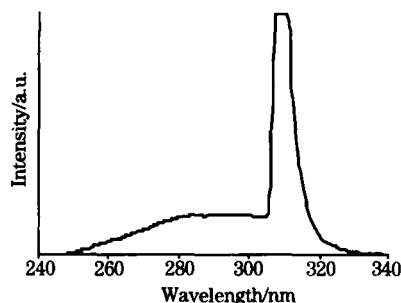
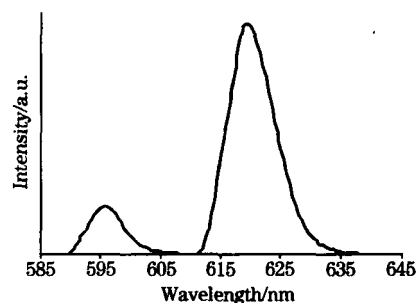
$\text{Eu}(\text{MCBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的激发光谱 (见图 4), 再以最佳的激发波长 (280 nm) 激发, 测得 $\text{Eu}(\text{MCBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的发射光谱 (见图 5)。图 4 在 310 nm 附近出现了一个与激发光谱峰重叠的半频峰, 此干扰峰与配合物的荧光光谱性质无关。

Table 4 Fluorescent spectra data of complexes

Complex	ex/ nm	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em/ nm(Intensity)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em/ nm(Intensity)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em/ nm(Intensity)
$\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	286	619.5 (4 387)	595.0 (1 068)	-
$\text{Eu}(\text{PHBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	380	616.5 (510.4)	596.0 (96.8)	582.0 (21.0)
$\text{Eu}(\text{MCBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	280	619.0 (2 107)	595.5 (441.0)	-
$\text{Eu}(\text{MBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	395	619.0 (398.7)	596.5 (102.1)	-
$\text{Eu}(\text{PMBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	280	619.5 (6 594)	596.0 (1 348)	581.5 (75)

从图 5 可见, 在 280 nm 紫外光激发下, 位于 620 和 595 nm 处出现两组强度不同的发射峰, 分属于 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁。该系列配合物的发射光谱中, 以 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 轨道跃迁所发射的波长 620 nm 特征光为最强, 单色性好, 荧光表现为红光。由表 4 的数据可知, 在

铕芳香酸丙烯腈配合物中, 各芳香酸向铕离子传递光能的能力为: 对甲基苯甲酸 > 苯甲酸 > 间氯苯甲酸 > 对羟基苯甲酸 > 大茴香酸。如何将这含可聚合配体丙烯腈的发光铕配合物引入高分子化合物中合成出键合型铕高分子发光材料, 正在研究中。

Fig 4 Excitation spectrum of $\text{Eu}(\text{MCBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Fig 5 Emission spectrum of $\text{Eu}(\text{MCBA})_3(\text{AN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

参 考 文 献

- [1] Chen Ye, Sun Xiaojun, Cai Weimin, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80: 371.
- [2] Wang Jun, Wang Haishui, Liu Fengyi, et al. *Synthetic Metals*, 2003, 139: 163.
- [3] Zhao Ying, Sun Bo, Xu Yizhuang, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2001, 560: 115.
- [4] WANG Xi-gui, WU Hong-ying, YAO Guang-qing, et al (王喜贵, 吴红英, 姚光庆, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(6): 708.
- [5] LI Yong-xiu, LIU Ting, MIN Yu-lin, et al (李永绣, 刘 婷, 闵宇霖, 等). *Chinese Journal of Luminescence (发光学报)*, 2003, 24(2): 152.
- [6] GAO Xin, DENG Zhen-bo, TAO Dong-liang, et al (高 新, 邓振波, 陶栋梁, 等). *Journal of the Chinese Rare Earth Society (中国稀土学报)*, 2001, 19(6): 536.
- [7] SI Hang (司 航主编). *Organic Chemical Materials (有机化工原料·第3版)*. Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 1999. 101.
- [8] Nakanshi Koji, Solomon P H. *Infrared Absorption Spectroscopic Analysis (红外光谱分析 100 例)*. Translated by WANG Xu-ming (王绪明译). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 1984. 18.
- [9] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (无机和配位化合物的红外拉曼光谱)*. Translated by HUANG De-ru, WANG Ren-qing (黄德如, 汪仁庆, 译). Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 1986. 237.
- [10] CHEN Jing-hong, LI Chuan-ru (陈镜泓, 李传儒, 著). *Thermal Analysis and Its Application (热分析及其应用)*. Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 1985. 16.
- [11] Berg L A. In *Differential Thermal Analysis*, Edited by Mackenzie R C. Vol. 1, Chap. 11. London: Academic Press, 1970. 343.

Synthesis and Luminescence Properties of Ternary Complexes of Europium with Aromatic Carboxylic Acid and Acrylonitrile

GUO Dong-cai^{1,2}, YI Li-ming¹, SHU Wan-gen², ZHANG Zhen-zhen¹, ZENG Zhao-rong¹, ZHANG Xi-qian¹

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central Southern University, Changsha 410083, China

Abstract Five ternary complexes were synthesized from europium with aromatic carboxylic acid (*p*-methylbenzoic acid, methoxybenzoic acid, *m*-chlorobenzoic acid and benzoic acid, *p*-hydroxylbenzoic acid) and acrylonitrile, and characterized by means of elemental analysis, thermal analysis, FTIR spectra and UV spectra. The fluorescence spectra show that five ternary complexes have good luminescence properties, and the sequence of the ability of the aromatic carboxylic acids to transfer light energy to europium ion is as follows: *p*-methylbenzoic acid > benzoic acid > *m*-chlorobenzoic acid > *p*-hydroxylbenzoic acid > methoxybenzoic acid. Meanwhile, the ternary europium complexes containing a reactive ligand acrylonitrile will possibly have a potential application to the fabrication of bonding-type europium polymer luminescent materials.

Keywords Rare earth; Aromatic carboxylic acid; Reactive; Ternary complex; Luminescence

(Received Aug. 26, 2005; accepted Nov. 20, 2005)