

在苯基苯甲酰甲基亚砷体系中高氯酸铕对高氯酸镱的荧光增强效应

郭磊, 李文先*, 石晓燕

内蒙古大学化学化工学院 内蒙古 呼和浩特 010021

摘要 合成了九种不同摩尔比的苯基苯甲酰甲基亚砷高氯酸镱、铕异核配合物, 通过元素分析、稀土滴定确定其组成为 $(\text{Dy}_x\text{Tm}_y)\text{L}_5(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x:y = 1\ 000:0\ 000, 0\ 999:0\ 001, 0\ 995:0\ 005, 0\ 990:0\ 010, 0\ 900:0\ 100, 0\ 800:0\ 200, 0\ 700:0\ 300, 0\ 600:0\ 400, 0\ 500:0\ 500, \text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$)。红外光谱及摩尔电导表明, 配体通过亚砷基上的氧原子与稀土离子配位, 羰基氧不参与配位, 三个 ClO_4^- 均在外界不参与配位。荧光光谱表明: 当 Tm^{3+} 的掺入量在 $0\ 001 \sim 0\ 300\ \text{mol}$ 之间时, 对 Dy^{3+} 的荧光有极强的敏化作用, 且当 Tm^{3+} 的掺入量为 $0\ 010\ \text{mol}$ 时, 敏化强度最大, 可使 Dy^{3+} 荧光强度增加246%。

关键词 苯基苯甲酰甲基亚砷; 荧光增强效应; 高氯酸异核配合物

中图分类号: O614.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)12-2527-04

引言

大量研究表明 Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} 和 Dy^{3+} 在含有共轭体系的有机配体体系中可以发射较强的荧光, 如在 β -二酮类、芳香羧酸类体系中。在这些研究中尤其对 Eu^{3+} , Tb^{3+} 离子体系研究较多^[1-4], 而对 Sm^{3+} 和 Dy^{3+} 离子体系研究相对较少, 并且这类配合物的溶解性较差, 限制了它们在某些方面的应用。因此去设计适当的配体和稀土离子配位, 获得既具有高的发光强度又具有良好溶解性的配合物是稀土有机发光材料的发展方向。在这方面我们已经做了一些工作^[5-8]。经过多年的研究发现, 亚砷类配体与稀土离子形成的配合物通常具有良好的溶解性, 因此我们在设计配体时以亚砷基团作为第一配位基团, 同时引入 β -二酮或羧基作为第二配位基团, 可以获得同时具有高光效、高稳定性及良好溶解性的稀土有机发光材料。另一方面, 很多研究已经表明^[9,10], 掺杂离子的存在对稀土离子的发光影响很大, 有些掺杂离子可产生敏化作用, 增强其荧光强度; 有些则产生猝灭作用, 使其发光强度降低或消失。为了进一步探索掺杂离子对配合物发光的影响, 以掺入少量的其他离子来获得发光效能的成倍提高、合成出性能优异的有机稀土发光材料, 扩大有机稀土发光材料的应用范围。本文选择了铕做掺杂离子, 在苯基苯甲酰甲基亚砷体系中, 研究 Tm^{3+} 对 Dy^{3+} 发光的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Dy_2O_3 和 Tm_2O_3 纯度大于99.99%, 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; 荧光激发和发射光谱用Hitachi F-3010型荧光光度计(激发和发射狭缝均为5 nm)在室温下测定; 红外光谱用Nicolet NEXUS 670 FTIR型红外光谱仪, KBr压片法, 记录范围 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$; 摩尔电导用DDS 11D型电导率仪在室温下测定, 以DMF作溶剂, 配合物浓度约为 $1 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 稀土含量以EDTA络合滴定法测定; 紫外光谱用Shimadzu UV-265型紫外分光光度计测定; 熔点用TX-4型显微熔点测定仪测定。

1.2 配体的合成

配体 $\text{PhSOCH}_2\text{COPh}$ 是按文献[11, 12]方法先合成相应硫醚后, 再用过氧化氢氧化得到, 为白色晶体, 产率93%, 熔点 $73 \sim 74\ ^\circ\text{C}$ 。元素分析值(计算值)%: C 67.98% (68.23%), H 5.42% (4.95%)。

1.3 稀土配合物的合成

分别取一定量的高氯酸镱和高氯酸铕用无水乙醇溶解, 然后定容到两个容量瓶中, 用EDTA络合滴定法准确标定其中镱和铕的浓度, 再按物质的量的比例为 $\text{Dy}^{3+}:\text{Tm}^{3+} =$

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20461002)和内蒙古大学“513”多层次人才基金资助

作者简介: 郭磊, 1982年生, 内蒙古大学化学化工学院硕士研究生 * 通讯联系人, e-mail: nmglwx@163.com

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

1.000: 0.000, 0.999: 0.001, 0.995: 0.005, 0.990: 0.010, 0.900: 0.100, 0.800: 0.200, 0.700: 0.300, 0.600: 0.400, 0.500: 0.500 计算所需 Dy^{3+} 离子溶液和 Tm^{3+} 离子溶液的体积, 准确移取溶液在烧杯中混匀, 再称取五倍于稀土盐物质的量的配体 ($C_6H_5SOCH_2COC_6H_5$) 溶于无水乙醇中, 将稀土盐溶液逐滴加到配体溶液中, 充分搅拌, 产生粘状沉淀, 用无水乙醇洗涤, 真空干燥, 得粉末状固体异核高氯酸盐配合物。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成分析及摩尔电导

C 和 H 元素分析、稀土络合滴定分析数据及摩尔电导数据见表 1, 组成分析结果表明配合物的组成为 $DyL_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ 和 $Dy_xTm_yL_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ ($x:y = 0.999:0.001, 0.995:0.005, 0.990:0.010, 0.900:0.100, 0.800:0.200, 0.700:0.300, 0.600:0.400, 0.500:0.500$, L

$= C_6H_5SOCH_2COC_6H_5$)。各配合物在 DMF 溶液中的摩尔电导率表明, 配合物为 1:3 型电解质^[13], 即三个高氯酸根不参与配位。

2.2 红外光谱

测定了配体和九种配合物的红外光谱。红外光谱数据及指认结果见表 2。

配体配位前 $\nu_{S=O}$ 吸收峰出现在 $1\,048\text{ cm}^{-1}$, 而各稀土配合物的 $\nu_{S=O}$ 相对于配体向低波数方向移动 $63\sim 71\text{ cm}^{-1}$, 表明配体以亚砷基团的氧原子与稀土离子配位。配体的 $\nu_{C=O}$ 吸收带出现在 $1\,669\text{ cm}^{-1}$, 且为 IR 谱中最强吸收带, 形成稀土配合物后, 波数变化不大, 说明配合物中, 配体羰基上的氧原子没有与稀土离子配位。

高氯酸根的两条活性吸收带出现在 $1\,091, 622\text{ cm}^{-1}$ 附近。由群论分析^[14]可知, 当高氯酸根离子不参与配位时, 为 Td 对称性, 只有两条活性吸收带, 说明配合物中的 ClO_4^- 是 Td 对称。结合配合物的摩尔电导, 可推测三个 ClO_4^- 没有与 RE^{3+} 配位。

Table 1 Composition(%) and molar conductivity [$\Lambda_m/(S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$] of complexes

Coordination compounds	Cl/%	H/%	RE/%	Λ_m
$DyL_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	48.67(48.92)	3.65(3.73)	9.46(9.46)	283
$Dy_{0.999}Tm_{0.001}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	48.68(48.92)	3.63(3.73)	9.14(9.46)	259
$Dy_{0.995}Tm_{0.005}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	48.64(48.91)	3.50(3.73)	9.29(9.46)	270
$Dy_{0.990}Tm_{0.010}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	48.81(48.91)	3.52(3.73)	9.08(9.47)	254
$Dy_{0.900}Tm_{0.100}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	48.65(48.90)	3.51(3.73)	9.05(9.50)	272
$Dy_{0.800}Tm_{0.200}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	48.71(48.88)	3.61(3.72)	9.76(9.53)	288
$Dy_{0.700}Tm_{0.300}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	48.70(48.86)	3.60(3.72)	9.05(9.56)	310
$Dy_{0.600}Tm_{0.400}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	48.66(48.84)	3.63(3.72)	9.53(9.60)	294
$Dy_{0.500}Tm_{0.500}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	48.63(48.82)	3.49(3.72)	9.18(9.63)	292

注: 括号内为计算值

Table 2 Major IR spectra data of ligand and complexes

配合物	$\nu_{S=O}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C-H}(C_6H_5)$	$\nu_{C-H}(CH_2)$	$\delta_{Cl-O}(ClO_4^-)$	$\nu_{as}(ClO_4^-)$
配体 L ($L = C_6H_5SOCH_2COC_6H_5$)	1 048	1 669	3 056	2 964	—	—
$DyL_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	981	1 670	3 062	2 968	622	1 090
$Dy_{0.999}Tm_{0.001}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	977	1 672	3 061	2 966	620	1 091
$Dy_{0.995}Tm_{0.005}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	981	1 670	3 061	2 965	622	1 091
$Dy_{0.990}Tm_{0.010}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	979	1 670	3 062	2 966	621	1 092
$Dy_{0.900}Tm_{0.100}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	982	1 672	3 060	2 967	620	1 091
$Dy_{0.800}Tm_{0.200}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	983	1 672	3 061	2 965	621	1 091
$Dy_{0.700}Tm_{0.300}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	983	1 673	3 061	2 967	621	1 092
$Dy_{0.600}Tm_{0.400}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	983	1 670	3 062	2 966	621	1 092
$Dy_{0.500}Tm_{0.500}L_5(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	985	1 672	3 062	2 967	621	1 093

2.3 荧光光谱

在室温且激发和发射狭缝宽度均为 5 nm 条件下, 用 Hitachi F-3010 型荧光光度计测定了稀土配合物的荧光光谱, 有关谱峰数据和相应的跃迁指认参见表 3。

由配合物的荧光光谱数据可知: 激发波长为 320 nm 时, 镧配合物出现两条谱带, 均为 Dy^{3+} 的特征荧光发射谱带, 其

中 485.6 nm 处为荧光发射谱主峰, 归属为 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 的跃迁, 表明 Dy^{3+} 的 $^4F_{9/2}$ 能级 (以基态能级为零) 为 $20\,593\text{ cm}^{-1}$ 。且该峰发射强度较大, 为 948.3 a.u. , 表明配体三重态能级与 Dy^{3+} 的 $^4F_{9/2}$ 能级匹配较好。

从掺杂配合物的荧光数据中可以看出: 当将 Dy^{3+} 和 Tm^{3+} 按一定比例混合形成稀土的异核配合物时, 配合物的荧光发射峰位置基本上无变化, 但强度发生了较大的变化。

Dy^{3+} 离子荧光发射强度与 Tm^{3+} 离子掺入量的关系见图 1。由图可知: 随着 Tm^{3+} 离子含量的增加, Dy^{3+} 离子荧光发射强度先增强, 而后又逐渐减弱, 当 Tm^{3+} 离子的含量为 0.010 时, Dy^{3+} 离子的荧光发射强度达到最高为 2 329(a.u.), 使荧光强度增加 246%。由此可见: Tm^{3+} 离子的掺入对 Dy^{3+} 离子的荧光发射强度产生极强的敏化作用。造成这一现象可能的原因是: Tm^{3+} 的寿命最长能级 $^1\text{G}_4$ 约为 $22\,500\text{ cm}^{-1}$ [15], 高于 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级($20\,593\text{ cm}^{-1}$)。故能有效地从配体吸收能量激发到寿命最长的能级 $^1\text{G}_4$, 进而通过某种方式传递给 Dy^{3+} 离子, 有利于高效传能, 使 Dy^{3+} 发射较强的荧光, 从而产生强烈的敏化作用。由光谱数据可知, 当 Tm^{3+} 离子含量为 0.200 时, 荧光强度开始减弱, 但仍高于镧配合物, 只是敏化作用开始减弱。当 Tm^{3+} 离子的含量为 0.400 时, 荧光强度低于镧配合物, 说明 Tm^{3+} 离子对 Dy^{3+} 离子发光开始产生猝灭作用。可能的原因是随着 Tm^{3+} 离子

掺入量的增多, Tm^{3+} 离子在晶格中的位点增多, 在振动过程中易和晶格产生能量弛豫, 从而将能量耗散, 使敏化作用降低, 直到产生猝灭作用。

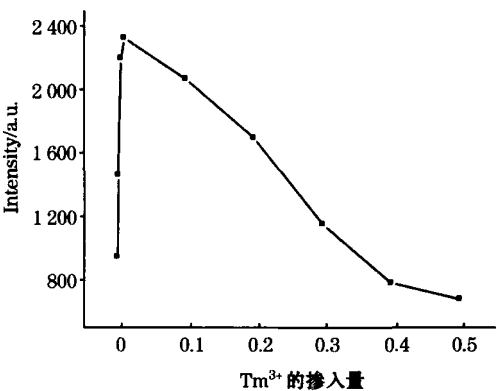


Fig 1 Change of Dy^{3+} fluorescence intensity with Tm^{3+}

Table 3 Fluorescence emission spectra data of mixed complexes

$\text{Dy}^{3+} : \text{Tm}^{3+}$	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$		$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$	
		$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$I/\text{a.u.}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$I/\text{a.u.}$
1.000:0.000	320	485.6	948.3	577.0	726.3
0.999:0.001	320	485.8	1465	577.0	1081
0.995:0.005	320	485.4	2201	577.0	1611
0.990:0.010	320	485.4	2329	577.0	1685
0.900:0.100	320	485.4	2072	577.0	1528
0.800:0.200	320	485.4	1700	576.6	1240
0.700:0.300	320	485.4	1154	575.8	821.3
0.600:0.400	320	485.4	782.8	577.0	568.7
0.500:0.500	320	485.4	679.5	577.0	508.0

2.4 紫外光谱

配体及配合物的紫外光谱是在室温下, 以 DMF 作溶剂, 浓度为 $10^{-3} \sim 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中测定的, 配体在 262.4 nm 处的紫外吸收峰是其特征峰。当稀土离子参与配位后, 配合物的紫外吸收光谱主要吸收峰位置向长波方向移动, 且强度变大, 这进一步说明配体中亚砷氧原子与稀土配位, 由于氧原子的配位使稀土离子与苯环接近, 稀土离子对苯环 π 轨道的作用, 导致苯环上 π 和 π^* 能级差减小, 所以 $\pi-\pi^*$ 跃迁的紫外吸收带向长波方向移动。

3 结 论

在异核高氯酸(Dy^{3+} , Tm^{3+}) 苯基苯甲酰甲基亚砷配合物中, Tm^{3+} 的存在对 Dy^{3+} 的发光产生影响, 当 Tm^{3+} 的掺入量在 0.001~0.300 mol 之间时, 对 Dy^{3+} 的荧光产生极强的敏化作用, 且 Tm^{3+} 的掺入量为 0.010 mol 时, 敏化强度最大, 可使 Dy^{3+} 荧光强度增加 246%。

参 考 文 献

- [1] LIN Qin, FU Lian-she, LIANG Yur-jun, et al(林 秦, 符连社, 梁玉军, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2003, 21(1): 19.
- [2] XIANG Neng-jun, LI Di-hao, WANG Yur-yn, et al(向能军, 李狄豪, 王芸芸, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2004, 22(6): 871.
- [3] Zhen Wang, Jingli Yuan, Kazuko Matsumoto. Luminescence, 2005, 20: 347.
- [4] LIN Peng, LIANG Chun-jun, DENG Zhen-bo, et al(林 鹏, 梁春军, 邓振波, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(16): 828.
- [5] LI Wei-xian, WU Guo-jun, LIU Zhong-shi, et al(李文先, 武国军, 刘中仕, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 905.
- [6] LI Wei-xian, ZHANG Dong-feng. Journal of Rare Earth, 2002, 20(5): 430.
- [7] LI Wei-xian, WANG Hong-sheng, et al(李文先, 王宏胜, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2005, 21(9): 1291.
- [8] LI Wei-xian, WANG Hong-sheng, QI Qi-ge, et al(李文先, 王宏胜, 其其格, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 30.
- [9] WANG Zheng-xiang, CHEN Hong, TAN Mei-jun, et al(王正祥, 陈 洪, 谭美军, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1106.
- [10] Ye Chen, Weimin Cai. Spectrochim. Acta Part A, 2005, 62: 863.
- [11] Peter J Wager, Michael J Lindstrom. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109(12): 3062.
- [12] HAN Feng-mei, LI Wei-xian, ZHAO Yong-liang(韩凤梅, 李文先, 赵永亮). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Neimongol • Natural Science Edition(内蒙古大学学报 • 自然科学版), 2003, 34(5): 495.
- [13] Geary W J. Coord. Chem. Rev, 1971, 7(1): 81.
- [14] Hathaway B J, et al. J. Chem. Soc., 1961, 65(8): 3091.
- [15] ZHANG Ruohua, SHEN Pan-wen(张若桦, 申泮文). Rare Earth Element Chemistry(稀土元素化学). Tianjin: Tianjin Science and Technology Press(天津: 天津科学技术出版社), 1987. 48.

Enhancement Effect on Fluorescence of Tm^{3+} Mixed Dysprosium Perchlorate in Phenyl Phenacyl Sulfoxide

GUO Lei, LI Wei-xian*, SHI Xiao-yan

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

Abstract Nine different proportional complexes of different nuclear rare earth perchlorate (Dy^{3+} and Tm^{3+} are mixed) with phenyl phenacyl sulfoxide ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{SOC}_6\text{H}_5$) have been synthesized and characterized. Element analysis and coordination titration studies suggest that the complexes have the composition of $(\text{Dy}_x\text{Tm}_y)\text{L}_5(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x : y = 1\ 000 : 0\ 000, 0\ 999 : 0\ 001, 0\ 995 : 0\ 005, 0\ 990 : 0\ 010, 0\ 900 : 0\ 100, 0\ 800 : 0\ 200, 0\ 700 : 0\ 300, 0\ 600 : 0\ 400, 0\ 500 : 0\ 500$). IR studies indicate that the ligand is bonded with RE(III) through one oxygen atom in sulfoxyl group, and the oxygen atom in carbonyl group did not bond. The molar conductivities measured in the DMF solution indicate that three inorganic anions ClO_4^- are non-coordinated. The fluorescence emission intensity of Dy^{3+} complexes would be enhanced strongly by mixing Tm^{3+} . Tm^{3+} has the best sensitization to the fluorescence of Dy^{3+} in the ratio of $0\ 990 : 0\ 010$. The fluorescence intensity can be increased to 246%.

Keywords Phenyl phenacyl sulfoxide; Fluorescence enhancement effect; Different nuclear perchlorate

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)

* Corresponding author