

铈四元配合物的合成及发光性质

徐江萍 张正方^① 唐军 王永疆

(新疆大学理化测试中心 乌鲁木齐市胜利路 14 号 830046)

摘要 合成了铈-乙酰丙酮配合物, 再引入丙烯酸、丙烯腈作为协同配体, 合成出铈-乙酰丙酮-丙烯酸-丙烯腈四元配合物, 通过元素分析、红外、紫外、荧光光谱、热重差热等分析手段对其进行了表征, 结果表明, 四元配合物有较好的荧光性, 将这种具有高效发光和聚合活性的稀土配合物单体引入高分子材料中, 可望合成出键合型稀土高分子发光材料。

关键词 四元配合物, 稀土, 发光, β -二酮。

中图分类号: O657.32; O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)05-0788-04

1 前言

稀土离子与有机配体形成的配合物由于其独特的发光性质, 在发光材料、生物免疫测定、化学传感器、有机的/聚合物的发光二极管等领域引起人们广泛的兴趣^[1-5]。 β -二酮对稀土离子有很强的配位能力和较高的吸收系数, 是研究稀土元素发光性能的优良配体。在稀土 β -二酮配合物中存在配体对中心离子的高效能量传递, 从而使这类配合物具有很高的发光效率, 已有较多研究。在发光配合物的结构中引入第二配体或第三配体, 合成出稀土多元配合物单体, 以便把稀土离子通过聚合或配位的方法键合到高分子链上, 制备出具有稀土离子独特的光、电、磁特性, 同时兼具高分子材料良好的加工成型性的新型稀土发光材料。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

Eu₂O₃: 天津津科精细化工研究所, 纯度为 99.99%; 丙烯酸(AA): 天津福晨化学试剂厂, 分析纯; 乙酰丙酮(Hacac): 天津津科精细化工研究所, 分析纯; 丙烯腈(AN): 上海试剂三厂, 化学纯; 德国 Bruker 公司 Equinox 55 型红外光谱仪; 日本日立公司 F-4500 型荧光光谱仪; 德国 Elementar 公司 VARIO-EA-1112 型有机元素分析仪; 德国耐驰公司 Netzsch STA 449C 热重分析仪; 美国 Perkin-Elmer 公司 Lambda 17 紫外分光光度计。

2.2 合成方法

2.2.1 铈-乙酰丙酮配合物的制备

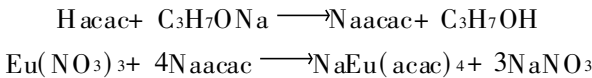
取适量的乙酰丙酮溶于异丙醇溶液中, 用异丙醇钠调节 pH 值到 8, 加热回流搅拌 0.5h, 逐滴加

^① 联系人, 手机: (0) 13565908364; E-mail: 75424838@qq.com

作者简介: 徐江萍(1982—), 女, 新疆伊犁地区新源县人, 硕士研究生, 研究方向: 无机材料化学。

收稿日期: 2008-02-18; 接受日期: 2008-03-13

入 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的异丙醇溶液, 不断有沉淀产生, 滴加完毕后, 继续反应 3h, 抽滤洗涤沉淀物, 80°C 干燥得到黄色固体 $\text{NaEu}(\text{acac})_4$ 。其合成反应方程式:



2.2.2 钕-乙酰丙酮-丙烯酸-丙烯腈四元配合物的制备

取 $\text{NaEu}(\text{acac})_4$ 1.1g 于三口瓶中, 以 50mL 丙三醇/异丙醇(3:1)的混合溶剂溶解, 搅拌回流 0.5h, 依次滴加 3.9mL 丙烯酸和 2.2mL 丙烯腈, 调节 $\text{pH}=8$, 反应 4h 后, 不断有沉淀产生, 静置冷却至室温, 抽滤、洗涤产物, 60°C 干燥至恒重, 得浅黄色固体粉末产品。

3 结果与讨论

3.1 元素分析

Eu^{3+} 离子的含量, 用 EDTA 容量法测定, 以二甲酚橙为指示剂。表 1 的元素分析结果表明测定值与理论值基本一致, 从而可确定出其组成为 $\text{NaEu}(\text{acac})_4$ 和 $\text{Eu}-(\text{acac})_2\text{-AA-(AN)}_2$ 。

表 1 配合物的元素分析

化合物		W _C /%	W _H /%	W _{Eu} /%	W _O /%	W _N /%
$\text{NaEu}(\text{acac})_4$	测定值	21.86	2.47	55.42	11.64	/
	计算值	21.90	2.55	55.47	11.68	/
$\text{Eu}-(\text{acac})_2\text{-AA-(AN)}_2$	测定值	42.78	5.44	28.50	18.01	5.25
	计算值	42.70	5.48	28.47	18.02	5.30

3.2 红外光谱分析

从图 1 可看出 (1) $\text{NaEu}(\text{acac})_4$: 乙酰丙酮的羰基在 1640cm^{-1} 处的特征吸收, 移到 1598cm^{-1} , 说明 Eu^{3+} 与乙酰丙酮形成了大 π 键, 即形成具有稳定共轭作用的螯合环; 环上的电子向 Eu^{3+} 转移, 使得 $\text{C}=\text{O}$ 的双键性减弱, 导致伸缩振动的吸收峰波数减弱了约 40cm^{-1} , 另外, 还出现了 617.1cm^{-1} 、 667.3cm^{-1} 等峰, 是 $\text{Eu}-\text{O}$ 键的伸缩振动以及螯合环的变形振动, 进一步表明乙酰丙酮与 Eu^{3+} 离子配位成键。(2) $\text{Eu}-(\text{acac})_2\text{-AA-(AN)}_2$: 游离的丙烯酸在 1703cm^{-1} 处出现的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 特征吸收峰在配合物中消失, 却出现相应的丙烯酸的 $\nu_{\text{C}(\text{COO}^-)}$ 特征吸收峰 1450cm^{-1} , 表明丙烯酸上的两个羰基均与 Eu^{3+} 离子配位成键。 1479cm^{-1} 为乙酰丙酮的弱 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 说明配体 AA、AN 参与配位, 取代了部分乙酰丙酮, 使得共轭效应进一步增大, $\text{C}=\text{O}$ 的双键性进一步降低, 配位效果增强, 形成更稳定的结构。(3) 丙烯腈 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩吸收振动峰位于 1647cm^{-1} 处, 而在配合物中, 此吸收峰出现在 1612cm^{-1} 处, $\text{C}=\text{C}$ 双键性下降, 同时丙烯腈自由配体 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 键的伸缩振动吸收峰位于 2229.24cm^{-1} 处, 且吸收很强, 形成配合物后此峰消失, 表明丙烯腈中的氮原子与 Eu^{3+} 离子配位成键。

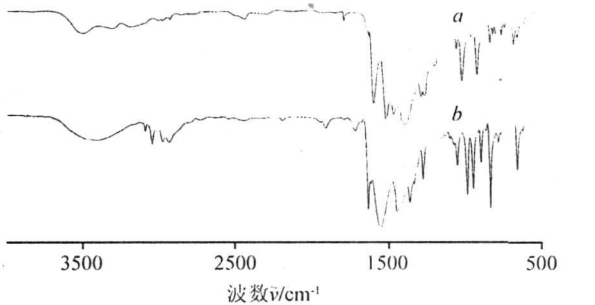


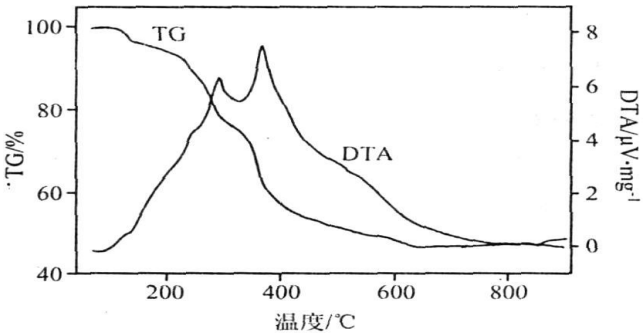
图 1 $\text{NaEu}(\text{acac})_4$ (a) 和 $\text{Eu}-(\text{acac})_2\text{-AA-(AN)}_2$ (b) 的红外光谱图

3.3 紫外光谱分析

用丙三醇/异丙醇(3:1)的混合溶剂溶解, 比较表 2 的数据可知, 配合物 $\text{NaEu}(\text{acac})_4$ 在 281nm 处有吸收峰, 与 Hacac 在 276nm 处的吸收带相比, 发生了红移, 强度也增加了, 说明 Eu^{3+} 与 Hacac 形成了稳定的螯合环。配合物 $\text{Eu}-(\text{acac})_2\text{-AA-(AN)}_2$ 在 396nm 处有吸收峰, 而 AA、AN、 $\text{NaEu}(\text{acac})_4$

却分别在 212、295、281nm 处出现吸收峰, 推测配合物在 396nm 处出现吸收峰是由于配体 AA 与 NaEu(acac)₄ 中的 Eu³⁺ 作用时, 配体 AA 中羧基脱去 H⁺ 后, -COO⁻ 形成共轭效应, 当 Eu³⁺ 与 -COO⁻ 中的氧发生配位后, 进一步形成新的共轭结构, 增加共轭效应, 使吸收谱带发生红移, 也说明两个乙酰丙酮分子和一个丙烯酸分子处于同一平面才能达到最大的共轭效果。同时, 配体 AN 与 Eu³⁺ 作用时, 由于 N 原子与 Eu³⁺ 配位, 使得分子中的电子向 Eu³⁺ 离子转移, 整个分子的共轭效应更强, 所以在四元配合物中发生红移, 表明 Eu³⁺ 离子与配体间形成了配位键, 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, 提高了配合物的发光强度。

表 2 配体和配合物紫外吸收光谱数据	
化合物	波长 (nm)
Eu-(acac) ₂ -AA-(AN) ₂	396[3. 733]
NaEu(acac) ₄	281[3. 141]
Hacac	276[2. 64]
AN	295[2. 56]
AA	212[1. 67]



3. 4 热分析 图 2 Eu-(acac)₂-AA-(AN)₂ 热重差热图

在 400—900℃范围内, 静态空气分解化合物。稀土四元配合物的 TG-DTA 曲线如图 2, 根据 Berg^[5] 理论, 结晶水于 100℃附近脱去, 从 TG 曲线可看出, 配合物中不含结晶水。配合物在 130℃以后开始失重, 同时 DTA 曲线在 292℃有一放热峰, 说明配合物在此开始分解, 直到 630℃基本分解完全, TG 曲线在此过程中出现 3 个小台阶表明依次失去不同的配体, 并在 360℃之前脱去丙烯腈和丙烯酸。TG 曲线在 360—620℃显示配合物失重显著, 且 DTA 曲线在 370℃处出现一强放热峰, 说明配合物在此温区分解为碱式碳酸盐和碳酸盐。

3. 5 荧光光谱分析

由图 3 可看出, 两配合物的发射光谱相似, 都发出了 Eu³⁺ 的 ⁵D₀-⁷F₂, ⁵D₀-⁷F₁, 特征光。被激发后, Eu³⁺ 离子对应于 594nm 磁偶极跃迁(⁵D₀-⁷F₁), 619nm 电偶极跃迁(⁵D₀-⁷F₂), 尤其在 619nm 处出现了较强的锐线发射, 它属于 Eu³⁺ 的超灵敏跃迁, 其发射谱带远远大于 594nm 处的发射谱带, 说明配合物中不存在反演中心, 因此具有较好的单色性^[6]。在 NaEu(acac)₄ 中加入新配体并没有引起峰形的变化, 说明引入的新配体并没有改变 Eu³⁺ 的特征发射, 仅导致荧光强度的变化。这是由于它们具有不饱和的 C=C 键、C=O 键和 C=N 键, 故丙烯酸根内存在着大 π 键, 比一元饱和羧酸和饱和腈有更强的配位能力, 同时也有利于能量转移型荧光的产生。丙烯酸接受的能量能够传递给乙酰丙酮, 同时又连同自身的能量有效地传递给 Eu³⁺, 形成高效的分子内能量转移, 使 ⁵D₀-⁷F₂ 的发射光量子数增加, 因此荧光强度增加, 另一方面, 分子中两个乙酰丙酮分子和一个丙烯酸分子共面, 这种刚性不饱和平面结构, 有较高的荧光效应。丙烯酸和丙烯腈的引入使配合物体系中, 既有丙烯腈中的 N 原子参与配位, 又有羧基参与配位, 增大了乙酰丙酮的电子给予性和共轭 π 键的范围, 同时使得整个配位环境变得更加不对称, Eu³⁺ 所处的这种独特的环境可以增加跃迁的可能性而导致荧光强度的增加。这种不对称的结构如图 4 所示。

4 结论

将丙烯酸、丙烯腈作为协同配体引入 Eu³⁺ 的 β-酮配合物中, 合成出具有八配位数的稳定的四

元配合物, 其中两个乙酰丙酮分子和一个丙烯酸分子共面, 都以其双齿氧原子与 Eu^{3+} 离子配位, 形成稳定的螯合环, 两个丙烯腈分子分别以氮原子在平面的上下方与 Eu^{3+} 离子配位, 形成稳定的八配位结构, 该配合物具有较好的聚合活性和荧光效应。

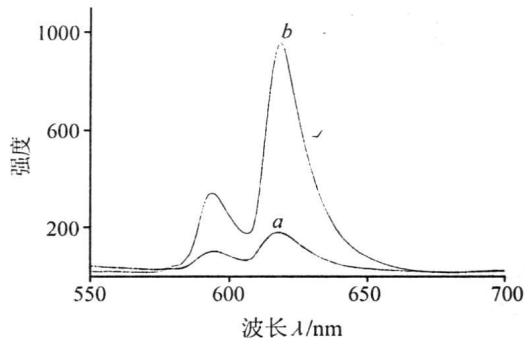


图 3 $\text{NaEu}(\text{acac})_4$ (a) 和 $\text{Eu}-(\text{acac})_2\text{-AA}-(\text{AN})_2$ (b) 的荧光光谱图

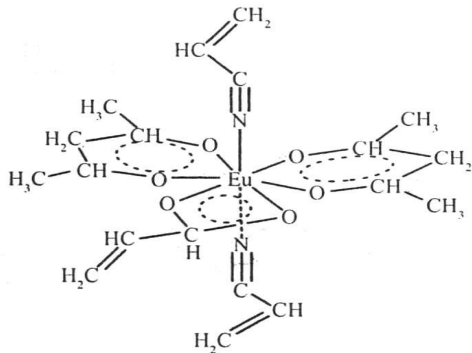


图 4 四元配合物的分子结构

参考文献

- [1] Liu H G, Seongtae Park, Kiwan *et al.* Influence of Ligands on the Photoluminescent Properties of Eu^{3+} in Europium β -Diketonate/PMMA-Doped Systems[J]. *Journal of Luminescence*, 2004, **106**(1): 47—55.
- [2] Zhang Y, Shi H H, Ke Y *et al.* Synthesis and Characterization of Highly Fluorescent Europium Functionalized β -Diketonate Complexes[J]. *Luminescence*, 2007, **124**(2): 51—57.
- [3] Channa R. De Silva. Adducts of Europium β -Diketonates with Nitrogen *p, p'*-Disubstituted Bipyridine and Phenanthroline Ligands: Synthesis, Structural Characterization, and Luminescence Studies[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2007, **360**(11): 3543—3552.
- [4] Meng Q G, Fu L S, Wang S B *et al.* Preparation and Optical Characterization of an Organoeuropium-Doped Sol-Gel Transparent Luminescence thin Film[J]. *Thin solid Film*, 2001, **388**(1—2): 87—92.
- [5] Berg L A. *In Differential Thermal Analysis Edited by Mackenzie R C I M*. Vol. 1, Chap. 11. 1. London: Academic Press, 1970. 343.
- [6] 唐洁渊, 章文贡. 聚丙烯酸-铕-二苯甲酰甲烷配合物及其荧光性质的研究[J]. 高分子学报, 2001, (4): 480—484.

Synthesis and Luminescence Properties of Quarternary Complex of Europium

XU Jiang-Ping ZHANG Zheng-Fang TANG Jun WANG Yong-Jiang
(Physics and Chemistry Detect Center, Xinjiang University, Urumqi 830046, P. R. China)

Abstract A quarternary complex is synthesized by the reaction of metallorganic complex ($\text{NaEu}(\text{acac})_4$) with acrylic acid and acrylonitrile. The complex is characterized by means of element analysis, thermal analysis, FTIR spectra and UV spectra. The quarternary complex has good luminescence property. The rare earth multicomponent complex containing a polymerization reactivity and higher luminescence efficient will possibly has a potential application to the fabrication of bonding type europium polymer luminescent materials.

Key words Quarternary Complex, Rare Earth, Luminescence, β -Diketone.