

发红色荧光铽配合物的合成及荧光性能的研究

杜燕, 赵永亮*, 付晓涛, 孙慧娟, 李欣

内蒙古大学化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021

摘要 以二苯甲酰甲烷(HDBM)为第一配体, 邻菲罗啉(phen)和二吡啶并[3,2-a; 2',3'-c]喹啉(dpq)为第二配体合成两种三元铽配合物, 并进行元素分析、稀土络合滴定、摩尔电导率、红外光谱、紫外光谱、荧光激发和发射光谱的测定, 推测化合物的组成分别为: $Tb(DBM)_3phen$, $Tb(DBM)_3dpq$ 。DBM通过氧原子与Tb(III)螯合成键, phen和dpq的氮原子与Tb(III)结合; 所得配合物的荧光发射峰与普通的铽配合物相比, 峰位相似, 强度不同, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 跃迁(490 nm)、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁(545 nm)和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁(586 nm)很弱, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁(621 nm)较强, 因而配合物不发其特征的绿光而发红色荧光。文章从配体三重态能级、配合物能级跃迁以及沉淀晶粒聚合状态的角度, 对铽配合物发红色荧光的原因进行了讨论。

关键词 铽配合物; 红色荧光; 二苯甲酰甲烷; 邻菲罗啉

中图分类号: O644.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0158-04

引言

在稀土配合物的研究报道中, β -二酮是稀土配合物最常用的一类配体, 相关报道比较多^[1,2]。常见的 β -二酮类配体有乙酰丙酮(AA)、苯甲酰丙酮(BAC)、苯甲酰三氟丙酮(BFA)、 α -噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)等, 二苯甲酰甲烷(HDBM)也是常用配体之一, 与Eu(III)形成的配合物具有较强的红色荧光, 而以二苯甲酰甲烷为第一配体的铽配合物发红色荧光的报道却不多。

HDBM的三重态能级(20 700 cm^{-1})比Eu的 5D_0 (17 260 cm^{-1})、Tb的 5D_4 (20 500 cm^{-1})能级都高, 形成的二元配合物中, Eu(III)配合物具有较强的红色荧光, 而Tb(III)配合物荧光很弱。这可能是由于HDBM的三重态能级与Tb(III)的最低激发态能级 5D_4 能级差值太小之故^[3]。通常铽配合物在紫外光激发下由于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁产生的490和545 nm附近发射强度大, 因而发绿色荧光。本文以HDBM和邻菲罗啉(phen)及二吡啶并[3,2-a; 2',3'-c]喹啉(dpq)为配体合成的铽配合物发红色荧光, 并讨论其发光性质和机理。

1 实验

1.1 试剂及仪器

$TbCl_3$ 的乙醇溶液(pH 4~5)按文献[3]由 Tb_4O_7 (纯度99.99%)与稀盐酸反应制得。二苯甲酰甲烷, 邻菲罗啉, 乙二胺及其他试剂均为分析纯。

C, H, N含量用PE-2400型元素分析仪测定; 稀土含量以EDTA标准溶液测定; 红外光谱用Nicolet Nexus 670 FTIR型红外光谱仪测定, KBr压片; 紫外光谱用TU-1901型紫外-分光光度计测定, 以DMF为溶剂, 配合物浓度为 $1.0 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$; 摩尔电导率, 配合物以DMF为溶剂, 浓度为 $1.0 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$, 用DDS-11A型电导仪、DJS-I型铂黑电极在室温下测定; 核磁共振氢谱以 $CDCl_3$ 为溶剂, 用BrukerAC-400型核磁共振仪测定; 荧光光谱用FLS920光谱仪在室温下测定; 元素分量由VISTA-MPX型等离子发射光谱仪测定。

1.2 配体及配合物的合成

1.2.1 配体二吡啶并[3,2-a; 2',3'-c]喹啉(dpq)的合成

(1)配体前躯体(邻菲罗啉二酮)的合成^[4]

三口瓶中加入140 mL浓硫酸, 冰浴冷却, 搅拌下加入10.0 g(50 mmol) phen, 在5 °C以下依次加入17.3 g(168 mmol)溴化钠和70 mL浓硝酸。室温搅拌20 min, 回流, 升温至120 °C, 恒温1 h。冷却, 得棕色透明溶液, 搅拌下将其倾入600 g碎冰中, 用30%(ρ)NaOH溶液调节pH 7, 得到浑浊液。抽滤, 90 °C热水萃取, 趁热过滤, 合并滤液, 冷却, $CHCl_3$ 萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发除去溶剂, 得橙色固体9.4 g(90%)。用甲醇重结晶, 得黄色针状晶

收稿日期: 2010-05-10, 修订日期: 2010-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20461002)和内蒙古自然科学基金项目(200711020203)资助

作者简介: 杜燕, 1985年生, 内蒙古大学化学化工学院研究生 * 通讯联系人 e-mail: hxzhaoyl@163.com

体。mp: 257~258 °C(文献[5]值: 258 °C)。

(2) 配体 dpq 的合成^[4]

将 1.05 g(5 mmol) 邻菲罗啉二酮溶于乙腈, 并滴加乙二胺(0.3 g 5 mmol) 的乙腈溶液, 氮气氛围回流 3 h, 室温搅拌 15 h, 过滤得橙色固体 1.01 g(87%), CH₃Cl 重结晶, 得淡黄色针状晶体, mp: 299 °C(文献[6]值: ≈300 °C), ¹H-NMR(CDCl₃)。δ, 9.506~9.481(q, 2H), 9.303~9.288(q, 2H), 8.989(s, 2H), 7.822~7.791(q, 2H); Anal. Found for C₁₄H₈N₄: C, 72.07%; H, 3.866%; N, 24.02%。(Calcd. C, 72.40%; H, 3.47%; N, 24.13%)。

1.2.2 Tb(III) 配合物的合成

称取 0.336 4 g(1.5 mmol) 的 HDBM 至 25 mL 圆底烧瓶, 用约 5 mL 无水乙醇溶解, 加入 NaOH(1.5 mmol), 搅拌溶解, 再加入溶有 0.5 mmol phen 的无水乙醇溶液, 70 °C 恒

温水浴, 逐滴加入 0.5 mmol TbCl₃ 乙醇溶液, 调节 pH 6~7, 回流反应 3 h, 所得沉淀抽滤, 并先后用乙醇和乙醚洗涤, 得到固体配合物 Tb(DBM)₃phen。配合物 Tb(DBM)₃dpq 也用类似方法制备。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

配合物中铽、碳、氢和氮元素测定结果列于表 1。由表 1 数据可以推测配合物的组成分别为: Tb(DBM)₃phen, Tb(DBM)₃dpq。配合物在 DMF 中的摩尔电导率测定值在 20(S·cm²·mol⁻¹) 左右, 表明稀土配合物在 DMF 溶液中的游离离子较少, 均为非电解质^[7]。

Table 1 Composition analysis (%) and molar conductivities (S·cm²·mol⁻¹) of the complexes

配合物	C/%	H/%	N/%	RE/%	σ _m
Tb(DBM) ₃ phen	67.58(67.66)	3.97(4.35)	2.62(2.77)	15.69(15.72)	19.6
Tb(DBM) ₃ dpq	66.57(66.61)	3.92(4.14)	5.14(5.27)	14.89(14.95)	19.3

2.2 红外光谱分析

对配体及配合物均采用 KBr 压片法制样, 测定其在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内的红外光谱, 配体及配合物的红外光谱如图 1 所示, 相应数据见表 2。

2.2.1 二苯甲酰甲烷(HDBM)配位前后的变化

HDBM 的两个羰基通过分子内氢键形成六元环, IR 谱图中并未出现酮式异构体 ν_{C=O} 的吸收峰, 只有一个位于 1 597 cm⁻¹ 处的烯醇式羰基伸缩振动峰。1 544 cm⁻¹ 处的峰是烯醇式 C=C 伸缩振动峰。在配合物 Tb(DBM)₃phen 中, ν_{C=O} 振动峰向低波数位移了 47 cm⁻¹, 在 1 550 cm⁻¹ 处出现了强 ν_{C=O} 振动峰, ν_{C=C} 也向低波数位移了 28 cm⁻¹, 在 1 516 cm⁻¹ 处出现了 ν_{C=C} 振动强吸收峰, 这是 DBM 以烯醇负离子配位的特征^[8], 羰基频率低频位移说明羰基与 Tb(III) 配位后, 原来的 C=O 键能被 C—O—RE 和 C=O—RE 键的共振结构削弱。在配合物 Tb(DBM)₃dpq 中, ν_{C=O} 振动峰向低波数位移了 47 cm⁻¹, 在 1 550 cm⁻¹ 处出现了强 ν_{C=O} 振动峰, ν_{C=C} 也向低波数位移了 28 cm⁻¹, 在 1 516 cm⁻¹ 处出现了 ν_{C=C} 振动强吸收峰。Arivind^[9] 等认为, 配合物中新的弱吸收峰 516 cm⁻¹ 左右归属为 RE—O 伸缩振动峰, 表明 RE³⁺ 与 DBM 两个氧原子同时配位, 形成六元螯环。

2.2.2 配体 phen 和 dpq 配位前后的变化

配体 phen 在 1 420 cm⁻¹ 为 C=N 的伸缩振动峰 ν_{C=N}, 560 cm⁻¹ 归属于 phen 的骨架振动, 在 850 和 737 cm⁻¹ 为 C—H 面外弯曲振动 δ_{C-H}。当 phen 与稀土离子形成配合物后, δ_{C-H} 频率变化很小, 略向低波数移动, 分别移至 848~849 和 720 cm⁻¹ 附近。ν_{C=N} 向低波数移动了 10 cm⁻¹ 左右。这说明 phen 的两个氮原子与 Tb(III) 呈双齿配位, 形成螯环。配体及配合物中的 dpq 的特征峰主要表现在 C=N 伸缩振动和 C—H 面外弯曲振动。自由配体 dpq 中, 1 391 cm⁻¹ 为 ν_{C=N} 振动峰, 形成配合物后 ν_{C=N} 振动峰移至 1 408 cm⁻¹ 附近, 恰好与羰基的 ν_s 重合, 在 870 和 741 cm⁻¹ 为 C—H 面外弯曲振动 δ_{C-H}。形成配合物后, 分别移至 851~856 和 720 cm⁻¹ 附近。这说明稀土离子与 dpq 配位^[10, 11]。

2.3 紫外光谱

以 DMF 为溶剂, 在 200~400 nm 范围内, 测定了配体 HDBM, phen, dpq 及其铽配合物(1.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹) 的紫外吸收光谱。从图 2 上可以看出, 配体和配合物在紫外区均有吸收。HDBM 最大紫外吸收峰位在 349 nm 处, phen 和 dpq 最大吸收峰分别为 268 和 293 nm。两种配合物均在 353 nm 处有紫外吸收; 配合物与配体相比, 吸收峰位均发生了红移, 表明配体与 Tb(III) 配位后形成了更大的共轭体系^[12]。

Table 2 Major IR spectra data of ligands and the complexes (cm⁻¹)

		ν _{C=O}	ν _{C=C}	ν _{C=N}	δ _{C-H}
a	HDBM	1 597	1 544	—	—
b	phen	—	—	1 420	850/737
c	dpq	—	—	1 391	870/741
d	Tb(DBM) ₃ phen	1 550	1 516	1 408	848/720
e	Tb(DBM) ₃ dpq	1 550	1 516	1 410	851/720

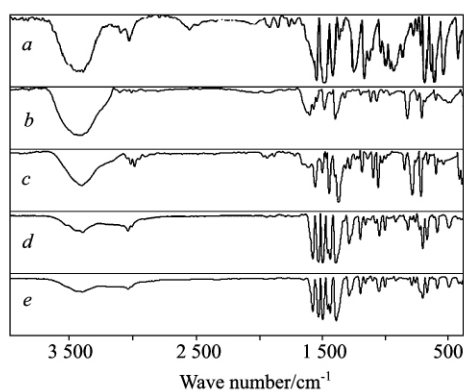


Fig 1 IR spectra of the ligands and complexes

a HDBM; b; phen; c; dpq; d: Tb(DBM)₃phen; e: Tb(DBM)₃dpq

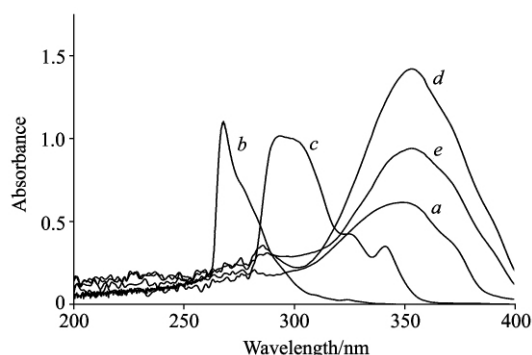


Fig 2 UV spectra of the ligands and complexes

a HDBM; b; phen; c; dpq; d: Tb(DBM)₃phen; e: Tb(DBM)₃dpq

2.4 荧光光谱

室温下用 FLS920 全功能型荧光光谱仪测定了各配合物的荧光激发光谱和发射光谱, 激发和发射狭缝均为 0.1 nm。

通常铽的配合物发出主要由 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁产生的绿色荧光, 如对苯二甲酸-邻菲罗啉-铽体系其发射光谱对应于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁的 548.4 nm 发射峰为最强峰, 对应于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 跃迁的 493.4 nm 发射峰为次强峰, 而对于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁的 590.8 和 623.2 nm 发射峰强度很弱, 因而配合物发绿色荧光。本文所涉及的两种铽配合物的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁很弱, 而 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁则较强, 因而并没有发出特征的绿色荧光, 而发红色荧光。

2.4.1 铽的纯度测试

由于配合物 Eu(DBM)₃phen 和 Eu(DBM)₃dpq 在相同激发条件下也能发出较强的红色荧光, 为了澄清是否存在杂质铈的影响, 我们对原料 Tb₄O₇ 进行了 ICP 分析, 未检测出铈的存在, 说明所得配合物不是以铈铽共掺杂的形式存在。

2.4.2 发红色铽配合物的荧光光谱分析

两种配合物的荧光谱图见图 3, 相应数据见表 3。由于二苯甲酰甲烷(HDBM)的三重态能级(20 700 cm⁻¹)与 Tb(III) 的最低激发态能级 5D_4 (20 500 cm⁻¹) 能级差值太小, 所以其二元配合物观测不到荧光; 但三元配合物 Tb(DBM)₃phen 和 Tb(DBM)₃dpq 却发红色荧光。

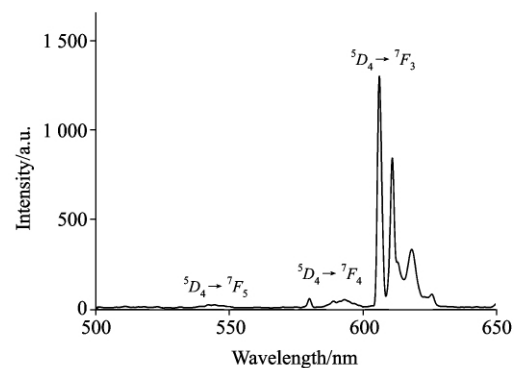
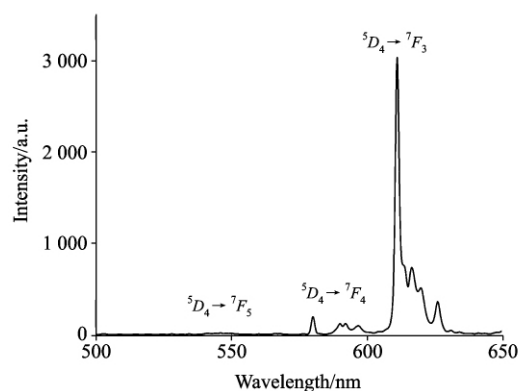


Fig 3 Emission spectrum of Tb(DBM)₃phen and Tb(DBM)₃dpq

Table 3 Fluorescence spectra data of the coordination compounds

Complexes	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	$I/(a.u.)$	Transition
Tb(DBM) ₃ phen	410	546	24	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
		580	288	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
		611	3 009	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$
Tb(DBM) ₃ dpq	417	542	18	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
		580	75	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
		606	1 296	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$

2.4.3 铽配合物发红色荧光机理探讨

根据 Antenna 效应以及 Dexter 的固体敏化发光理论, 有机配体吸收紫外光由基态的单重态 S_1 跃迁至基态的三重态 T_1 , T_1 又弛豫至最低激发三重态 T_2 , 如果 T_2 与稀土离子的振动能级能量相匹配, 则能量可由 T_2 传递给稀土离子的振动能级, 当能量以辐射的形式跃迁回基态时发射出稀土离子的特征荧光。在可见光区, 铽的配合物存在的四种跃迁中, 由于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁概率远大于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁, 所以配合物发绿色荧光。本文中在 DBM, phen 以及 dpq 组成的特殊配位环境中, 配体场的微扰使 Tb(III) 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁概率增大, 发射强度提高, 同时 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁概率减小, 发射强度降低, 所以配合物发红色荧光; 此外沉淀晶粒的聚合状态对配合物的发光性质也有影响。

3 结 论

合成了两种铽的三元配合物 $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 和 $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{dpq}$, 由于 HDBM 的三重态能级与 $\text{Tb}(\text{III})$ 的最低激

发态能级 5D_4 能级差太小, 所以形成的二元配合物观测不到荧光, 加入中性配体 phen 以及 dpq 后引起配体场微扰, 使得 $\text{Tb}(\text{III})$ 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁概率增大, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁概率减小, 导致配合物发红色荧光。

References

- [1] Weissman S I. Chem. Phys., 1942, 10(4): 214.
- [2] Ruan Limin, Wang Hua, Hao Yuying, et al. Journal of Luminescence, 2007, 122-123: 467.
- [3] Huang Chunhui. Rare Earth Coordination Chemistry. Beijing: Science Press, 1997.
- [4] Meenakshi Ghosh, Papu Biswas. Polyhedron, 2007(26): 3750.
- [5] Dickeson J E, Summers L A. Aust. J. Chem., 1970, 23(5): 1023.
- [6] Collins J G, Sleeman A D, Aldrich-Wright J R, et al. Inorg. Chem., 1998, 37: 3133.
- [7] Gear W J. Coord. Chem. Rev., 1971, 7: 1.
- [8] Zhang R H, Zhan Y L. Chin. J. Inorg. Chem., 1995, 11: 141.
- [9] Arivind M, Sageed K. Indian. J. Chem., 1986, 25A: 589.
- [10] YUAN Ji-bing, LI Jia-hang, LIANG Wan-li, et al(袁继兵, 李嘉航, 梁万里, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2004, 62(22): 2282.
- [11] PaPu Biswas, Supriya Dutta, Meenakshi Chosh. Polyhedron, 2008, 27: 2105.
- [12] LI Jian-ping, TIAN Bo-yi, YE Jian, et al(李建平, 田波义, 叶 剑, 等). Journal of Huibei University(湖北大学学报), 1998, 20(1).

Synthesis and Fluorescence Properties of Complexes of Terbium with Red Fluorescence

DU Yan, ZHAO Yong-liang*, FU Xiao-tao, SUN Hui-juan, LI Xin

College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China

Abstract Two terbium complexes were synthesized, with dibenzoylmethane (HDBM) as the first ligand and 1,10-phenanthroline (phen), dipyrido[3,2-a:2',3'-c] quinoxaline as the second ligand. The studies of elemental analysis, rare earth complexometric titration, molar conduction, IR spectra, UV spectra, fluorescence excitation and emission spectra indicate that the complexes have the compositions of $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{phen}$ and $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{dpq}$. The results show that the rare earth ion (Tb^{3+}) was bonded with the carbonyl oxygen atom of DBM and nitrogen atoms of phen and dpq. For the terbium complexes prepared by precipitation, the peak positions of the transitions were similar with the ones of the common complexes. The peaks at 490, 545, 586 and 621 nm were assigned to the $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ transitions. For the fluorescence intensities of their $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ and $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ transitions were lower than that of the $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ transition, the terbium complexes did not exhibit the characteristic fluorescence (green), but strong red fluorescence. The reason why terbium complexes exhibit the red fluorescence was investigated in the paper by studying the triplet state of ligands, the energy level transitions of complexes and the aggregation state of particles.

Keywords Terbium complexes; Red fluorescence; Dibenzoylmethane; 1,10-phenanthroline

* Corresponding author

(Received May 10, 2010; accepted Aug. 20, 2010)