

铕-邻菲咯啉衍生物-脂肪酸配合物的合成及性能

郭栋才, 王 鑫, 谭 慧, 王丽影, 苟丽宁

(湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082)

摘 要: 合成 2-苯基咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉(PIP), 2-(4-苯酚)咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉(pHPIP), 2-(4-甲氧基苯基)咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉(pMPIP)和 2-(4-甲酰基苯基)咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉(pAPIP)等 4 种邻菲咯啉衍生物, 并分别以其为第一配体, 选择丁酸(BAH), 正庚酸(HAH)和十四酸(TAH)为第二配体合成 12 种新的铕-邻菲咯啉衍生物-脂肪酸荧光配合物。通过 EDTA 配位滴定分析、元素分析、红外光谱、紫外可见光谱和热分析对配合物的组成、结构进行表征, 并研究其热稳定性能; 采用荧光光谱分析研究其发光性能。结果表明, 目标配合物比其对应的二元配合物的荧光强度大大提高, 说明第二配体脂肪酸和第一配体之间产生很好的协同效应; 该类配合物有较好的热稳定性, 可成为很好的光致发红光和电致发红光材料。

关键词: 稀土; 配合物; 合成; 发光; 邻菲咯啉衍生物

中图分类号: O 614.33

文献标识码: A

Synthesis and properties of complexes of europium with phenanthroline derivatives and fatty acids

GUO Dong-cai, WANG Xin, TAN Hui, WANG Li-ying, GOU Li-ning

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Four phenanthroline derivatives of 2-phenyl-imazole [5, 6-f]-(1, 10) phenanthroline, 2-(4-hydroxy-phenyl)-imazole [5, 6-f]-(1, 10) phenanthroline, 2-(4-methoxyl-phenyl)-imazole [5, 6-f]-(1, 10) phenanthroline and 2-(4-formacyl-phenyl)-imazole [5, 6-f]-(1, 10) phenanthroline were synthesized, and twelve new complexes of europium were then synthesized with these phenanthroline derivatives as the first ligand and butyric acid, *n*-heptanoic acid and tetradecanoic acid as the second ligand. The structure and composition of the title complexes were characterized by means of EDTA titrimetric method, elemental analysis, FT-IR and UV spectra analysis. Their thermal and luminescent properties were also investigated with thermal analysis and fluorescence spectra instruments, respectively. The results show that the luminescence intensity of the title complexes greatly increases in comparison with that of their corresponding binary complexes, this reveals the second ligands form very good synergistic effect with the first ligands. The title complexes possess excellent thermal stability properties, and are hopefully developed into fine PL and EL red materials.

Key words: rare earth; complex; synthesis; luminescence; phenanthroline derivative

稀土有机配合物发光性能的研究是化学与物理学的交叉领域之一, 对开发光致发光和电致发光材料具有重要的理论意义^[1-3]。人们对稀土配合物发光材料进行了大量研究, 并进一步深入研究了稀土配合物的能

量传递过程^[4]。结果发现, 稀土配合物的发光特征主要取决于中心离子, 并且表现出光色纯度高, 发光效率高, 修饰配体不影响发光颜色等优点。于是, 人们开始通过对稀土配合物配体进行修饰, 使配体三重激

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

收稿日期: 2008-04-25; **修订日期:** 2008-07-23

通讯作者: 郭栋才, 教授, 博士; 电话: 0731-8821449; E-mail: dcguo2001@163.com

发态与中心离子的能级匹配,提高配合物材料的发光效率,改变配合物的热稳定性等^[5]。卞祖强等^[6]通过对邻菲咯啉进行修饰,合成 2-苯基咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉,并以此为第二配体,二苯甲酰甲烷为第一配体,合成铕的三元荧光配合物,表现出较好的光致发光和电致发光性能。本文作者合成 2-苯基咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉、2-(4-苯酚)咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉、2-(4-甲氧基苯基)咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉、2-(4-甲酰基苯基)咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉,并分别以其为第一配体,以较常见的丁酸、正庚酸和十四酸为第二配体,合成 12 种新的铕三元荧光配合物(未见文献报道),通过元素分析和 EDTA 配位滴定确定了配合物组成,利用红外光谱、紫外光谱分析对其结构进行表征,并采用热分析对配合物的热稳定性进行研究,采用荧光光谱对配合物的发光性能进行研究。

1 实验

1.1 化学药品

Eu₂O₃(纯度为 99.99%); 邻菲咯啉,分析纯; 对苯二甲醛,分析纯; 苯甲醛,分析纯; 对羟基苯甲醛,分析纯; 对甲氧基苯甲醛,分析纯; 乙醇钠无水乙醇溶液(自制),丁酸(BAH),分析纯; 正庚酸(HAH),化学纯; 十四酸(TAH),化学纯; 乙酸铵,分析纯; 冰乙酸,分析纯; 无水乙醇,分析纯; 150~250 μm 硅胶,其他所用试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器及测试方法

紫外光谱(200~500 nm)由 LabTech UV-2100 紫外可见分光光度计测定(样品浓度为 2.5×10^{-6} mol/L),用二甲亚砜作溶剂和参比; 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; 质谱由 MAT95XP(美国)高分辨质谱仪测定; ¹H NMR 采用 Varian-400 高分辨核磁共振谱仪测定(TMS 为内标, DMSO-d₆ 溶剂); 荧光光谱采用 HIACHI F-4500 型荧光光谱仪测定(样品为固体粉末),扫描速度为 1 200 nm/min,电压为 700 V,入射狭缝为 2.5 nm; 元素分析采用美国 LECO TC-436、CS-444 型元素分析仪测定; 稀土离子铕含量采用 EDTA 容量法测定,配合物用 $V(\text{HNO}_3):V(\text{HClO}_4)=1:1$ 的混酸加热硝化分解后,溶液用六亚甲基四胺溶液调节 pH=5~6,二甲酚橙作指示剂; DSC-TG 采用德国 NETZSCH STA449C 综合热分析仪测定,参比物为空坩埚, N₂ 气氛,升温速度 10 °C/min。

1.3 配体的合成与表征

合成配体的结构示意图如图 1 所示。

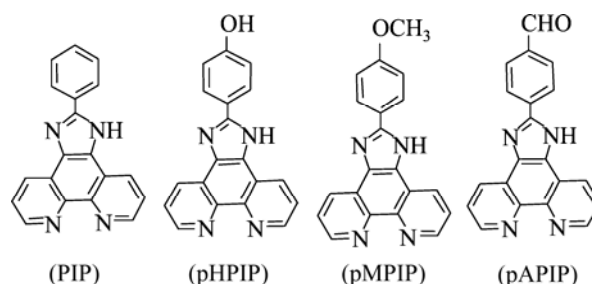


图 1 合成配体的结构

Fig.1 Structures of synthesized ligands

1.3.1 2-苯基咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉(PIP)的合成^[7]

取 1, 10-邻菲咯啉-5, 6-二酮(按文献[8]自制)0.33 g (1.57 mmol), 乙酸铵 3.5 g (45.5 mmol), 苯甲醛 0.35 g (3.3 mmol), 用 25 mL 冰乙酸溶解, 磁力搅拌下加热回流反应 3.5 h, 冷却至室温, 反应液倒入冷冻水中, 用 25%~28% 的氨水中和至 pH=7, 此过程中有大量淡黄色沉淀产生, 抽滤, 水洗, 干燥滤饼, 用 150~250 μm 硅胶柱层析, 以无水乙醇作洗脱剂, 浓缩溶剂重结晶得到淡黄色针状晶体, 产率 75%。¹H NMR $\delta(10^{-6})$: (DMSO-d₆) 9.01 (d, $J=4.0$ Hz, 2 H), 8.91 (d, $J=8.4$ Hz, 2 H), 8.29 (d, $J=8.0$ Hz, 2 H), 7.81 (dd, $J=7.2$ Hz, 4.0 Hz, 1 H), 7.57~7.60 (m, 4 H), 3.4 (s, 1 H); MS (ESI): 297.1 ($M+1$); 元素分析值按 C₁₉H₁₂N₄ 计算: C 77.01%, H 4.08%, N 18.91%, 测定值: C 77.23%, H 3.95%, N 18.7%。

1.3.2 2-(4-苯酚)咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉(pHPIP)的合成

合成方法同化合物 PIP 的合成法, 用对羟基苯甲醛代替苯甲醛, 得到淡黄色针状晶体, 产率 80%。¹H NMR $\delta(10^{-6})$: (DMSO-d₆) 9.04 (d, $J=4.4$ Hz, 2 H), 8.94 (d, $J=7.6$ Hz, 2 H), 8.14 (t, $J=6.4$ Hz, 2 H), 7.86 (d, $J=4.8$ Hz, 2 H), 7.01 (d, $J=8.4$ Hz, 2 H), 3.61 (s, 1 H); MS (ESI): 313.2 ($M+1$); 元素分析值按 C₁₉H₁₂N₄O 计算: C 73.07%, H 3.87%, N 17.94%, 测定值: C 73.23%, H 3.71%, N 17.82%。

1.3.3 2-(4-甲氧基苯基)咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉(pMPIP)的合成

合成方法同化合物 PIP 的合成法, 用对甲氧基苯甲醛代替苯甲醛得到淡黄色针状晶体, 产率 85%。¹H NMR $\delta(10^{-6})$: (DMSO-d₆) 9.03 (t, $J=2.8$ Hz, 2 H), 8.93 (d, $J=8.0$ Hz, 2 H), 8.25 (d, $J=8.40$ Hz, 2 H), 7.84 (q, $J=4.4$, 2 H), 7.19 (d, $J=8.8$ Hz, 2 H), 3.88 (s, 3 H), 3.34

(s, 1 H); MS (ESI): 327.1 ($M+1$); 元素分析值按 $C_{20}H_{14}N_4O$ 计算: C 73.61%, H 4.32%, N 17.17%, 测定值: C 73.42%, H 4.41%, N 16.85%。

1.3.4 2-(4-甲酰基苯基)咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉(pAPIP)的合成

合成方法同化合物 PIP 的合成法, 用对苯二醛代替苯甲醛, 得到黄色针状晶体, 产率 75%。 1H NMR $\delta(10^{-6})$: (DMSO- d_6) 9.07 (dd, $J=4.4$ Hz, 1.6 Hz, 2 H), 8.97 (d, $J=8.4$ Hz, 1.6 Hz, 2 H), 8.51 (d, $J=8.0$ Hz, 2 H), 8.15 (d, $J=8.4$ Hz, 2 H), 7.87 (q, $J=4.4$ Hz, 2 H), 3.58 (s, H), 10.01 (s, 1 H); MS (ESI): 325.7 ($M+1$); 元素分析值按 $C_{20}H_{12}N_4O$ 计算: C 74.06%, H 3.73%, N 17.27%; 测定值: C 73.93%, H 3.85%, N 17.08%。

1.4 配合物的合成方法

目标配合物的合成方法基本相似, 现以铈-(2-苯基咪唑并[5, 6-f]邻菲咯啉)-正庚酸配合物的合成为例说明。取合成配体 PIP 0.059 2 g (0.2 mmol), 磁力搅拌下用 40 mL 无水乙醇加热溶解, 然后加入 2.5 mL (0.2 mmol) 的 $EuCl_3$ 乙醇溶液(按文献[9]配制), 回流 0.5 h, 在紫外灯下检测, 只有配体的蓝色荧光, 用乙醇钠无水乙醇溶液调整溶液的 pH 为 6.5, 继续回流 3 h 溶液变浑浊, 检测有微弱的红光现象; 称取第二配体正庚酸 0.08 g (0.6 mmol), 用少量的无水乙醇溶解, 滴入反应

瓶中, 调整溶液的 pH 为 6.5~7.0, 继续回流 2 h, 检测出很强的红色荧光, 冷却静置, 沉淀析出淡黄色, 抽滤, 用无水乙醇和丙酮洗涤多次, 真空干燥至质量恒定, 研磨得到淡黄色固体粉末产品, 回收率为 68%(其它各配合物的收率均在 66%~81%)。

2 结果与讨论

2.1 目标配合物的性质及组成

所合成配合物的颜色为黄色, 淡黄色或棕色, 难溶于常见的乙醇, 二氯甲烷, 石油醚等有机溶剂, 溶于 DMSO, DMF。表 1 所列为配合物的滴定和元素分析结果, 从表 1 的数据可以推断出配合物的分子组成为 $EuX_mY_n \cdot zH_2O$ ($X=PIP, pHPIP, pMPIP, pAPIP$; $Y=BA, HA, TA$; $m=1\sim2$; $n=3$; $z=1\sim2$), 各元素的实测值和理论计算值基本相符。

2.2 目标配合物的红外光谱

12 种目标配合物的红外光谱如图 2 所示。由图可知, 配合物的红外光谱与其对应的配体的红外光谱明显不同, 说明各配体在形成配合物后所存在的结构环境发生变化。

由图 2 可知, 合成的 12 种目标配合物的红外光谱

表 1 配合物的滴定和元素分析结果

Table 1 Elemental analysis data of complexes

Complex	Mass fraction/%			
	Eu	C	O	N
$Eu(PIP)_{1.5}(BA)_3 \cdot H_2O$	18.11(17.93)	57.03(57.38)	13.49(13.21)	6.82(6.61)
$Eu(PIP)_{1.5}(HA)_3 \cdot 2H_2O$	14.42(14.97)	59.02(58.58)	12.89(12.61)	7.92(8.28)
$Eu(PIP)_2(TA)_3 \cdot 2H_2O$	10.92(10.39)	62.43(65.69)	9.19(8.75)	7.18(7.66)
$Eu(pHPIP)_{1.5}(BA)_3$	17.41(17.23)	55.17(55.17)	13.38(13.61)	9.63 (9.53)
$Eu(pHPIP)(HA)_3 \cdot H_2O$	17.21(17.47)	55.38(55.23)	14.86(14.71)	6.35(6.44)
$Eu(pHPIP)(TA)_3 \cdot H_2O$	13.19(13.05)	62.53(62.92)	11.11(10.99)	4.86(4.81)
$Eu(pMPIP)_2(BA)_3 \cdot H_2O$	13.87(14.02)	58.08(57.62)	13.14(13.28)	10.22(10.34)
$Eu(pMPIP)_{1.5}(HA)_3 \cdot H_2O$	14.82(14.51)	56.08(58.50)	12.98(12.99)	7.94(8.03)
$Eu(pMPIP)_2(TA)_3$	10.30(10.22)	66.74(66.24)	8.67(8.61)	7.59(7.54)
$Eu(pAPIP)_{1.5}(BA)_3$	17.33(16.89)	55.49(56.06)	12.68 (13.34)	9.42(9.34)
$Eu(pAPIP)_{1.5}(HA)_3 \cdot 2H_2O$	14.47(14.31)	57.19(57.68)	14.48(14.31)	8.00(7.91)
$Eu(pAPIP)_2(TA)_3 \cdot 2H_2O$	9.75(10.10)	64.68(64.85)	11.03(10.53)	7.68(7.38)

Values in parentheses are calculated ones.

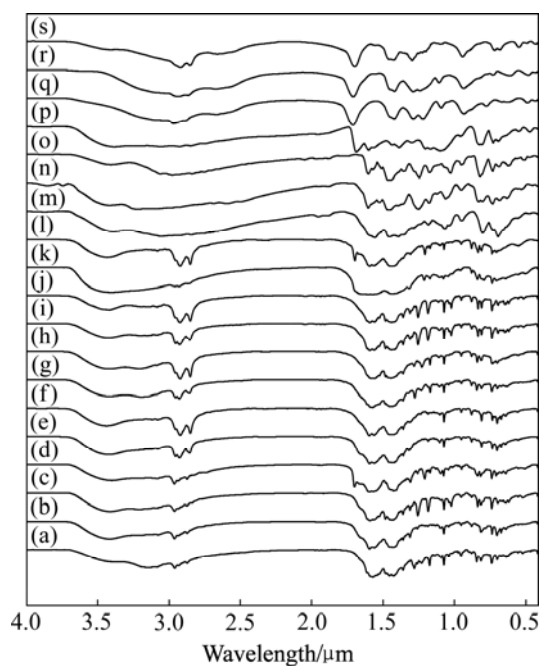


图2 配合物的红外光谱

Fig.2 IR spectra of complexes: (a) $\text{Eu}(\text{pHPIP})_{1.5}(\text{BA})_3$; (b) $\text{Eu}(\text{PIP})_{1.5}(\text{BA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{Eu}(\text{pMPIP})_2(\text{BA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (d) $\text{Eu}(\text{pAPIP})_{1.5}(\text{BA})_3$; (e) $\text{Eu}(\text{PIP})_{1.5}(\text{HA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (f) $\text{Eu}(\text{PIP})_2(\text{TA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (g) $\text{Eu}(\text{pHPIP})(\text{HA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (h) $\text{Eu}(\text{pHPIP})(\text{TA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (i) $\text{Eu}(\text{pMPIP})_{1.5}(\text{HA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (j) $\text{Eu}(\text{pMPIP})_2(\text{TA})_3$; (k) $\text{Eu}(\text{pAPIP})_{1.5}(\text{HA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (l) $\text{Eu}(\text{pAPIP})_2(\text{TA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (m) PIP; (n) pHPIP; (o) pMPIP; (p) pAPIP; (q) BAH; (r) HAH; (s) TAH

相似,说明各配合物的结构均相似。如对于 $\text{Eu}(\text{PIP})_2(\text{TA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,第一配体PIP是非环氮原子参与配位,与邻菲咯啉的配位结构相似,在形成配合物后,位于该配体菲环部分的 1581 cm^{-1} 左右处 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动吸收峰红移到 1542 cm^{-1} 左右处,振动峰向低频移动,表明配体菲环部分氮原子与中心离子配位^[10],使 $\text{C}=\text{N}$ 键力常数降低, $\text{C}-\text{H}$ 键弯曲振动吸收峰由 742 和 865 cm^{-1} 左右红移到 719 和 820 cm^{-1} 左右,配体十四酸在形成配合物后原来羧基的吸收峰消失,而在 1604 和 1424 cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{as}(\text{OCO})}$ 和 $\nu_{\text{s}(\text{OCO})}$ 吸收峰,说明十四酸根的氧原子与 Eu^{3+} 成键^[11]。此外,配合物中位于 516 cm^{-1} 左右和 435 cm^{-1} 左右的弱吸收峰应分别归属为 $\text{Eu}-\text{N}$ 键和 $\text{Eu}-\text{O}$ 键^[12],以上结果说明,第一配体中的N和第二配体中的O都与 Eu^{3+} 发生配位,形成稳定的配合物。

另外,部分配合物在 $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 间出现1个宽的弱吸收峰,为水分子中的 OH^- 振动吸收峰,表明这些配合物中含有水^[13],这可能是由配体或溶剂带入

的。

2.3 目标配合物的紫外可见光谱

所合成目标配合物及其配体的紫外最大特征吸收峰波长如表2所示。由表可知,各配合物的紫外光谱相似。图3所示为 $\text{Eu}(\text{pAPIP})_2(\text{TA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及其配体的紫外可见光谱。

表2 配合物和配体的紫外可见光谱分析

Table 2 UV spectra data of complexes and ligands

Complex	Uv-vis, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Ligand	Uv-vis, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
$\text{Eu}(\text{PIP})_{1.5}(\text{BA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	310	PIP	302
$\text{Eu}(\text{PIP})_{1.5}(\text{HA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	296	pHPIP	307
$\text{Eu}(\text{PIP})_2(\text{TA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	308	pMPIP	300
$\text{Eu}(\text{pHPIP})_{1.5}(\text{BA})_3$	298	pAPIP	380
$\text{Eu}(\text{pHPIP})(\text{HA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	296	BAH	328
$\text{Eu}(\text{pHPIP})(\text{TA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	314	HAH	294
$\text{Eu}(\text{pMPIP})_2(\text{BA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	312	TAH	292
$\text{Eu}(\text{pMPIP})_{1.5}(\text{HA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	312		
$\text{Eu}(\text{pMPIP})_2(\text{TA})_3$	312		
$\text{Eu}(\text{pAPIP})_{1.5}(\text{BA})_3$	378		
$\text{Eu}(\text{pAPIP})_{1.5}(\text{HA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	358		
$\text{Eu}(\text{pAPIP})_2(\text{TA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	360		

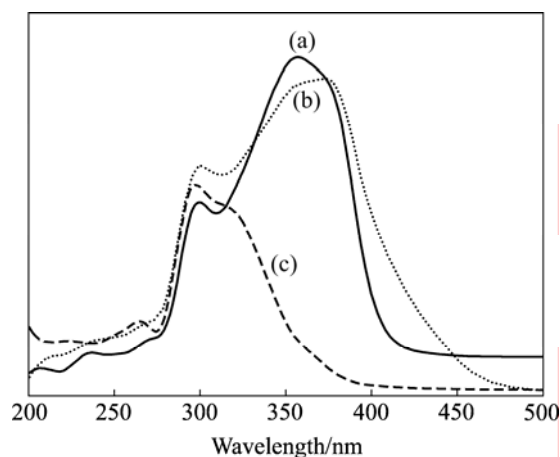


图3 $\text{Eu}(\text{pAPIP})_2(\text{TA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pAPIP和TAH的紫外可见光谱
Fig.3 Uv-vis spectra of $\text{Eu}(\text{pAPIP})_2(\text{TA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a), pAPIP(b) and TAH(c)

从表2及图3可以看出,各配合物的紫外吸收峰及其对应的配体比的紫外吸收峰均发生不同程度的位移,形成配合物的特征吸收峰。由于合成的配体具有较大的共轭体系,在曲线(b)上位于 300 和 380 nm 的

吸收峰分别归属于合成配体 pAPIP 的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁; 曲线(c)中位于 292 nm 的吸收峰是配体 TAH 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁; 曲线(a)中位于 298 nm、360 nm 配合物的吸收峰是配体 pAPIP 和 TAH 的重叠吸收形成的。铈离子与第一、第二配体形成螯合环后, 共轭体系增大, 第一配体和第二配体通过“协同效应”使配合物吸收和传递光能的能力增强。通过将吸收的光能有效地传递给中心铈离子, 有助于提高配合物的发光效率。

2.4 目标配合物的热稳定性

该系列目标配合物的DSC和TG数据如表 3 所列。由于各配合物结构相似, 其热稳定性也表现出相似性, 现仅以配合物Eu(PIP)₂(TA)₃·2H₂O为例进行讨论, 在氮气氛中测得的Eu(PIP)₂(TA)₃·2H₂O的DSC和TG^[14]曲线如图 4 所示。

由表 3 和图 4 可以看出, 所有目标配合物的热稳定性相似。配合物Eu(PIP)₂(TA)₃·2H₂O的TG曲线在 110 °C左右质量损失不明显, 根据Berg理论^[15], 说明配合物含有少量结晶水; TG曲线温度高于 310 °C以后质量损失表现显著, 说明配合物开始分解, 且DSC曲线在 548 °C对应 1 个吸热峰, 说明配合物分解并在此之前失去配体, TG曲线在 590~760 °C出现明显质量损失, 且DSC曲线在 743 °C出现 1 个强吸热峰, 说明配合物进一步分解脱去配体。配合物在 2 个显著质

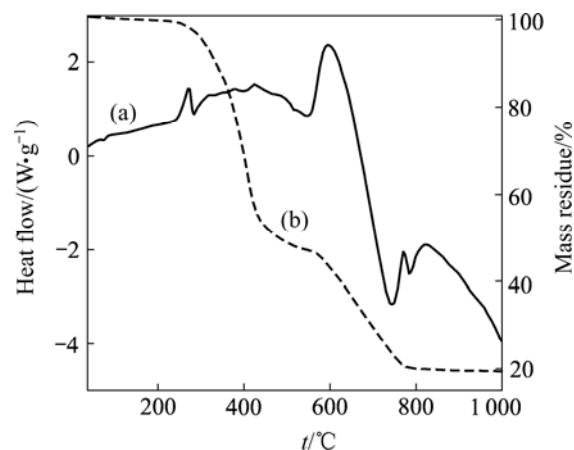


图 4 Eu(PIP)₂(TA)₃·2H₂O的DSC和TG曲线^[14]

Fig.4 DSC(a) and TG(b) curves of Eu(PIP)₂(TA)₃·2H₂O

量损失区间的质量损失分别为 47%和 42%, 根据各配体在化合物中的含量及配体的配位强弱, 说明配合物先失去第一配体 PIP, 后失去第二配体十四酸。同样, 其他目标配合物均先失去第一配体 PIP、pHPIP、pMPIP 和 pAPIP, 然后分别失去第二配体丁酸、正庚酸和十四酸。

2.5 目标配合物的荧光光谱分析

铈-苯基咪唑并邻菲咯啉衍生物-脂肪酸三元配合物及相应二元配合物的荧光光谱数据及发射峰的归属见表 4。

表 3 配合物的 DSC 和 TG 数据

Table 3 DSC and TG data of complexes

Complex	Heat absorption peak/°C	Range of decomposition temperature/°C	Main range of decomposition temperature/°C
Eu(PIP) _{1.5} (BA) ₃ ·H ₂ O	351, 423, 762	150–756	310–590
Eu(PIP) _{1.5} (HA) ₃ ·2H ₂ O	324, 726	170–720	310–600
Eu(PIP) ₂ (TA) ₃ ·2H ₂ O	285, 548, 743	250–790	350–590
Eu(pHPIP) _{1.5} (BA) ₃	400, 773	200–839	375–670
Eu(pHPIP)(HA) ₃ ·H ₂ O	393, 716	164–780	365–686
Eu(pHPIP)(TA) ₃ ·H ₂ O	393, 695	187–718	333–622
Eu(pMPIP) ₂ (BA) ₃ ·H ₂ O	342, 412	140–979	312–672
Eu(pMPIP) _{1.5} (HA) ₃ ·H ₂ O	301, 440	164–754	290–685
Eu(pMPIP) ₂ (TA) ₃	482, 720	200–792	335–603
Eu(pAPIP) _{1.5} (BA) ₃	314, 420, 750	200–756	293–620
Eu(pAPIP) _{1.5} (HA) ₃ ·2H ₂ O	414, 782	165–930	320–650
Eu(pAPIP) ₂ (TA) ₃ ·2H ₂ O	387, 487, 835	147–896	310–580

表 4 配合物的荧光光谱数据

Table 4 Fluorescent spectra data of complexes

Complex	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1, \lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$I/\text{a.u.}$	${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2, \lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$I/\text{a.u.}$
Eu(PIP) ₃	323.0	591.8	663.0	613.6	1 318.0
Eu(PIP) _{1.5} (BA) ₃ ·H ₂ O	408.0	591.0	8 467.0	613.2	10 000.0
Eu(PIP) _{1.5} (HA) ₃ ·2H ₂ O	429.0	591.2	7 310.0	612.8	10 000.0
Eu(PIP) ₂ (TA) ₃ ·2H ₂ O	422.0	589.6	10 000.0	611.6	10 000.0
Eu(pHPIP) ₃	270.0	590.0	—	613.6	402.7
Eu(pHPIP) _{1.5} (BA) ₃	425.0	591.0	2 664.0	613.8	4 764.0
Eu(pHPIP)(HA) ₃ ·H ₂ O	430.0	591.0	1 314.0	613.4	2 936.0
Eu(pHPIP)(TA) ₃ ·H ₂ O	451.0	590.6	1 416.0	613.8	3 776.7
Eu(pMPIP) ₃	285.0	588.0	400.8	614.2	608.0
Eu(pMPIP) ₂ (BA) ₃ ·H ₂ O	432.0	590.8	506.8	613.4	994.9
Eu(pMPIP) _{1.5} (HA) ₃ ·H ₂ O	444.0	590.8	9 353.0	612.2	10 000.0
Eu(pMPIP) ₂ (TA) ₃	438.6	590.8	9 025.0	612.2	10 000.0
Eu(pAPIP) ₃	326.0	590.4	483.8	614.2	1 098.0
Eu(pAPIP) _{1.5} (BA) ₃	389.0	591.0	7 113.0	612.4	10 000.0
Eu(pAPIP) _{1.5} (HA) ₃ ·2H ₂ O	352.0	593.4	721.2	613.8	1 474.1
Eu(pAPIP) ₂ (TA) ₃ ·2H ₂ O	413.0	591.2	8 499.0	612.6	10 000.0

由表 4 可以看出,各配合物的荧光发射光谱相似,在 613 nm和 590 nm处分别发出铕离子的 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ 和 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$ 跃迁特征光,其中 614 nm处的谱线最强,荧光表现为红色;目标配合物的最大激发波长与其相应的二元配合物相比,荧光强度大大提高,目标配合物最大激发波长均出现较大程度的红移,显著降低其荧光发射所需要的激发能量^[16]。

以Eu(PIP)_{1.5}(HA)₃·2H₂O为例说明。首先以 614 nm作发射波长测其激发光谱(见图 5)。由激发光谱可以看出,该配合物的最大激发波长为 429.0 nm(其中 307.0 nm附近的峰为发射波长的半频峰),且激发波峰较宽,

能较大范围吸收能量,而配合物的最大吸收为 360 nm,发生较大程度的红移,这可能与样品的测量条件有关(荧光光谱是固体测样,紫外可见吸收是溶液测样)。然后以此最佳激发波长测得配合物的发射光谱(见图 6)。由图可知,在目标配合物Eu(PIP)_{1.5}(HA)₃·2H₂O的荧光发射光谱图上,591.2 和 612.8 nm处出现两组强度不同的吸收峰,分别属于铕的 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ 跃迁,其中 612.8 nm处最强,荧光表现为红色。由荧光光谱数据可以看出,含配体PIP、pMPIP和pAPIP配合物的荧光强度比含配体pHPIP配合物的荧光强度大。

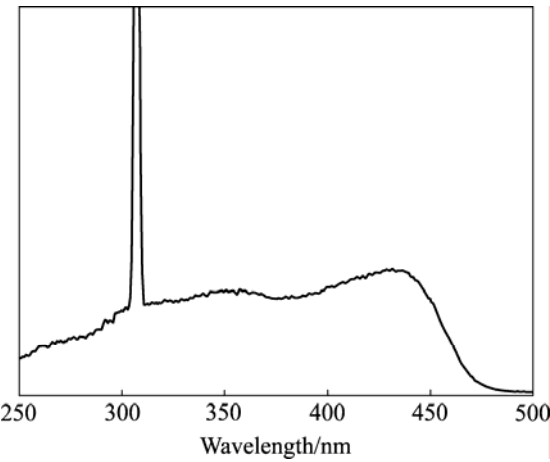


图 5 Eu(PIP)_{1.5}(HA)₃·2H₂O的激发光谱
Fig.5 Excitation spectrum of Eu(PIP)_{1.5}(HA)₃·2H₂O

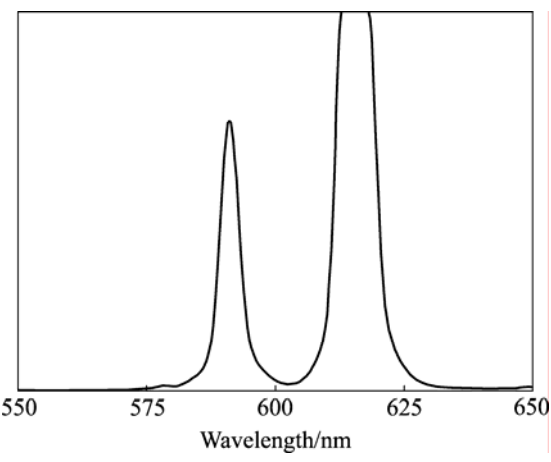


图 6 Eu(PIP)_{1.5}(HA)₃·2H₂O的荧光发射光谱
Fig.6 Emission spectrum of Eu(PIP)_{1.5}(HA)₃·2H₂O

3 结论

1) 合成 12 种新的铈配合物, 所有目标配合物的最强特征光均在 614 nm 左右, 单色性好, 荧光表现为红色。

2) 目标配合物与其相对应的二元配合物比较, 发光强度大大提高。这是因为第二配体加入后, 第一配体和第二配体产生了很好的“协同效应”, 使配合物吸收和传递光能的能力增强。通过将吸收的光能有效地传递给中心铈离子, 提高了配合物的发光效率。

3) 目标配合物的最大激发波长发生很大程度的红移, 显著降低其荧光发射所需要的激发能量。

REFERENCES

- [1] 卞祖强, 黄春辉. 影响稀土配合物电致发光性能的几个重要因素[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(1): 7-16.
BIAN Zu-qiang, HUANG Chun-hui. Several important factors influencing electroluminescent efficiency of lanthanide complexes[J]. Journal of the Chinese Rare Earth, 2004, 22(1): 7-16.
- [2] KIDO J, OKAMOTO Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials[J]. Chem Rev, 2002, 27: 53-57.
- [3] 黄玲, 黄春辉. 稀土配合物的光致发光和电致发光研究[J]. 化学学报, 2000(12): 1493-1498.
HUANG Ling, HUANG Chun-hui. Study on photoluminescence and electroluminescence of the rare earth complexes[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2000(12): 1493-1498.
- [4] GUO Dong-cai, SHU Wan-gen, ZHANG Xin-qian, LIU You-nian, YI Li-min. Synthesis and luminescent properties of ternary complexes of terbium with thenoyltrifluoroacetone and reactive ligand[J]. Journal of Central South University of Technology, 2004, 11(3): 304-308.
- [5] 黄春辉, 李富友, 黄维. 有机电致发光材料与器件导论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2005: 392-402.
HUANG Chun-hui, LI Fu-you, HUANG Wei. Introduction to organic light-emitting materials and devices[M]. Shanghai: Fudan University Press, 2005: 392-402.
- [6] 卞祖强, 高德青, 关敏, 李富友, 王科志, 金林培, 黄春晖. 不同邻菲咯啉衍生物作为中性配体的三元铈配合物电致发光性质研究[J]. 中国科学(B 辑), 2004, 34: 113-120.
BIAN Zu-qiang, GAO De-qing, GUAN Min, LI Fu-you, WANG Ke-zhi, JIN Lin-pei, HUANG Chun-hui. Light-emitting properties of phenanthroline derivatives and their ternary complex of europium[J]. Science in China (Series B), 2004, 34: 113-120.
- [7] FREDERIK C K, HOLGER S. An exceptional red shift of emission maximal upon fluorine substitution[J]. J Org Chem, 2002, 67(21): 7185-7192.
- [8] YAMADA Y, TANAKA Y, YOSHIMOTO S. Synthesis and properties of diamino-substituted dipyrro[3, 2-a: 2', 3'-c] phenazine[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1992, 65: 1006-1011.
- [9] 郭栋才, 易立明, 舒万良, 张真真, 曾昭容, 张曦倩. 铈-芳香羧酸-丙烯酸三元配合物的合成及发光性能研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(11): 2003-2006.
GUO Dong-cai, YI Li-ming, SHU Wang-gen, ZHANG Zhen-zhen, ZENG Zhao-rong, ZHANG Xi-qian. Synthesis and luminescence properties of ternary complexes of europium with aromatic carboxylic acid and acrylonitrile[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(11): 2003-2006.
- [10] 肖尊宏. 安息香缩苯胺-邻菲咯啉-铈三元配合物的合成及其光致发光[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(7): 1203-1205.
XIAO Zun-hong. Synthesis and photoluminescence of N-benzoin aniline, 1, 10-phenanthroline and europium ternary complex[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(7): 1203-1205.
- [11] NAKAMATO K. 无机和配位化合物的红外拉曼光谱[M]. 黄德如, 汪仁庆, 译. 北京: 化工出版社, 1986: 237-242.
NAKAMATO K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds[M]. HUANG De-ru, WANG Ren-qing, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 1986: 237-242.
- [12] ARIVIND M, SAGEED K. Studies on bis(p-dimethylaminobenzylidene)benzidine complexes of trivalent lanthanides[J]. Indian J Chem, 1986, 25A: 589-594.
- [13] NAKANISHI K, SOLOMON P H. 红外光谱分析 100 例[M]. 王绪明, 译. 北京: 科学出版社, 1984: 18-38.
NAKANISHI K, SOLOMON P H. Infrared absorption spectroscopy[M]. WANG Xu-ming, transl. Beijing: Science Press, 1984: 18-38.
- [14] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 56-314.
CHEN Jing-hong, LI Chuan-ru. Thermal analysis and its application[M]. Beijing: Science Press, 1985: 56-314.
- [15] BERG L A. In differential thermal analysis[M]. London: Academic Press, 1970: 343-350.
- [16] MATTHEW R R, OBINSONMARIE B O, REGAN G, UILLERMO C B. Synthesis, morphology and optoelectronic properties of tris[(N-ethylcarbazolyl)(3', 5'-hexyloxybenzoyl)methane](phenanthroline)-europium[J]. Chem Comm, 2000(17): 1645-1646.

(编辑 龙怀中)