

铽、铕-邻啡罗啉-芳香化合物三元配合物的合成和性质研究

李林书

杨燕生

(河北师院化学系, 石家庄) (中山大学化学系, 广州)

本文对 $\text{Ln}(\text{phen})(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3$, $\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$) 固体配合物的制备和光谱性质进行了研究。根据元素分析、红外光谱、摩尔电导测定、X 射线粉末衍射、热重差热分析以及紫外可见光谱确定了其组成及配位形式, 并对其发光性能进行了研究。

关键词: 希土 邻啡罗啉 苯甲酸 对羟基苯甲醛 对羟基苯甲酸乙酯 三元配合物

铽-邻啡罗啉-L 体系三元配合物已有很多报导^[1], 此类三元配合物有很好的发光性能。我们合成了新的 Tb(III)、Eu(III) 的邻啡罗啉与苯甲酸对羟基苯甲醛及对羟基苯甲酸乙酯形成的六种三元配合物, 研究了它们的热性质、摩尔电导、X 射线衍射、红外光谱、紫外光谱及荧光光谱。

实 验

Tb_4O_7 (99.6%) Eu_2O_3 (99.9%), 其余试剂为分析纯。仪器: 日本柳本公司 MT-3 元素分析仪; 日立 260-50 红外光谱仪; 日本理学 D/max-III A 型 X 光衍射仪; DDS-11 型电导率仪; LCT 示差热天平; 日立 UV-3000 分光光度计; 日本 650-60 型荧光光度计。

配合物的合成是硝酸铽(铕)与 phen 及芳香化合物按计量溶于水、95%乙醇中, 控制 $\text{pH} = 6.5$, 此时沉淀产生, 维持搅拌 1h。过滤, 洗涤, 干燥。经元素分析确定其组成分别为 $\text{Ln}(\text{phen})(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3$ (1), $\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ (3) ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$)。合成六种新配合物所测性质列于表 1。

结 果 与 讨 论

1. 经 X 光粉末衍射测试证实反应前后发生质的变化, 产生了新化合物。新配合物组成一定 (表 1)。配合物对空气、光、热是稳定的, 它们易溶于 DMF (N,N-二甲基甲酰胺) 和二甲基砒, 其余溶剂均属难溶。配合物在 DMF 中摩尔电导数据表明其属非电解质。

表1 配合物的性质

Table 1 Properties of the Complexes

complex		elementary analysis				M.P (°C)	decompn. temp. (°C)	Λ ($S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$) (in DMF)	UV $\lambda_{max}(nm)$ (ϵLcm^{-1})	IR (cm^{-1})
		calcd.(found)								
		Ln	C	H	N					
(1)	Tb	22.77	56.24	3.44	4.45		280		264	3070,1615
		(22.64)	(56.42)	(3.27)	(3.99)		520	9.00	(56,300)	1570,1530
							551			1380—1420
	Eu	21.65	56.24	3.57	3.80		286	8.06	262	840,420
		(21.31)	(56.98)	(3.31)	(4.03)		516		(24,300)	
(2)	Tb	16.30	58.22	4.03	5.34	195	235		264	
		(16.77)	(57.69)	(3.95)	(5.18)		396	9.22	(88,200)	3400,3070
							600			2740,1670
	Eu	16.80	58.17	3.65	5.84	178	249		264	1580,1500
		(16.38)	(57.89)	(3.32)	(6.02)		389	5.60	(95,500)	845,420
							577			
(3)	Tb	15.73	60.21	4.25	6.20		240	8.62	260	3070,2987
		(15.67)	(60.36)	(4.24)	(5.52)		452		(116,000)	2942,
	Eu	14.93	59.90	4.35	5.37		256	7.23	261	1695,1590
		(15.08)	(60.71)	(4.27)	(5.55)		367		(119,000)	1510,1270
										1160,420

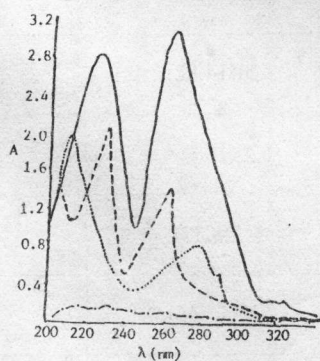


图1 $Tb(phen)_2(OC_6H_4CHO)_3 \cdot 3H_2O$
在甲醇中 UV 光谱

Fig.1 UV spectra of

$Tb(phen)_2(OC_6H_4CHO)_3 \cdot 3H_2O$
in methanol($C = 6.17 \times 10^{-5} mol \cdot l^{-1}$)
—— $Tb(phen)_2(OC_6H_4CHO)_3 \cdot 3H_2O$
..... HOC_6H_4CHO

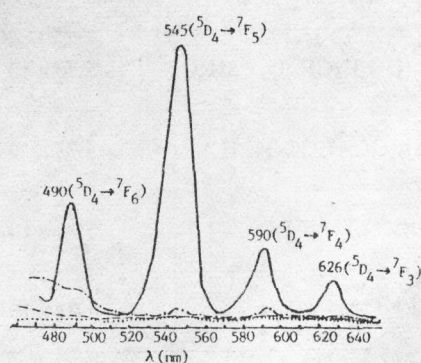


图2 $Tb(phen)_2(OC_6H_4CHO)_3 \cdot 3H_2O$
甲醇中的荧光光谱

Fig.2 Fluorescent spectra of

$Tb(phen)_2(OC_6H_4CHO)_3 \cdot 3H_2O$
in methanol
—— phen
- · - · - $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

2. 六个配合物中 phen 的 $\nu_{\text{C=N}}1648\text{cm}^{-1[1]}$ 消失, 证明 phen 均已配位。在 $\text{Ln(phen)(C}_6\text{H}_5\text{COO)}_3$ 中, 配体羧基 1690cm^{-1} 红移至 $\nu_{\text{as C=O}}1616\text{cm}^{-1}$ 和 $\nu_{\text{s C=O}}+\nu_{\text{O}}1420\text{cm}^{-1}-1380\text{cm}^{-1[2]}$ 表明羧基氧配位; 在 $\text{Ln(phen)}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中, 保存了 $\nu_{\text{C=O}}1670\text{cm}^{-1}$ 振动峰和醛的特征 $\nu_{\text{C-H}}$ 振动峰 2740cm^{-1} , 表明醛基并未配位, 而苯环的 $\nu_{\text{OH}}3200\text{cm}^{-1}$ 消失表明配合物是羟基氧配位, 由于配合物中含有结晶水而出现宽大 3400cm^{-1} 伸缩振动峰; 在 $\text{Ln(phen)}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ 中, 配体的 $\nu_{\text{OH}}3200\text{cm}^{-1}$ 消失而酯类 $\nu_{\text{C=O}}1670\text{cm}^{-1}$ 由于诱导作用使振动增强而兰移至 1695cm^{-1} , 且保留了酯类 $\nu_{\text{as C-O-C}}1270\text{cm}^{-1}$ $\nu_{\text{s C-O-C}}1160\text{cm}^{-1}$ 振动峰证明是苯环上羟基氧配位。而 $\nu_{\text{Ln-O}}$ 为 420cm^{-1} 。

3. 紫外^[2,4], 荧光^[2,3]光谱数据列于表 1、表 2, 以 $\text{Tb(phen)}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为例如图 1 和图 2。

表 2 配合物在甲醇中的荧光光谱

Table 2 Fluorescent Spectra of the Complexes in Methanol

compounds	C(mol l ⁻¹)	Λ_{max} (nm)		assignment
		E_x	$E_m(\text{I})$	
$\text{Tb(phen)(C}_6\text{H}_5\text{COO)}_3$	5.55×10^{-5}	275	546(320.45)	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$
$\text{Tb(phen)}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.17×10^{-5}	320	544(52.95)	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$
$\text{Tb(phen)(OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$	6.85×10^{-5}	295	545(90.24)	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$
$\text{Eu(phen)(C}_6\text{H}_5\text{COO)}_3$	6.73×10^{-5}	294	620(87.77)	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
$\text{Eu(phen)}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5.79×10^{-5}	308	620(14.82)	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
$\text{Eu(phen)}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$	5.75×10^{-5}	309	620(18.69)	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
$\text{Tb(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.74×10^{-5}	295	545(8.32)	
$\text{Eu(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.91×10^{-5}	308	620(13.46)	

配体 phen 和芳香化合物的紫外光谱 λ_{max} 为 230, 213nm, 但形成配合物后 λ_{max} 260~264nm, 这是配合物的特殊吸收峰。UV 发射其激发波长 275~320nm 范围内 Tb(III)Eu(III)并不吸收, 而由配体吸收(见图 1), 传递到配体三重态, 由于非辐射跃迁到铽铕的激发共振能级 $^5\text{D}_4$, $^5\text{D}_0$, 然后跃迁给出一个 Tb(III)和 Eu(III)特殊发射谱带。由于配合物分子的不对称性, 迫使 $4f-4f$ 跃迁解禁, 因为增强 Tb(III)Eu(III)的发射光谱。

参 考 文 献

- [1] Gmelin Handbuch der Anorg. Chem., 39 D 59-60, 68-72.
[2] Rohatgi, K.K., Sen Gupta, S.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3061-3071 (1972).
[3] Rao, V.J., Sinha, A.P.B., *Indian Journal of Chemistry*, **9**, 152-156 (1971).
[4] Rohatgi, K.K., Sen Gupta, S.K., *J. Indian Chem. Soc.*, **46**(6), 579-583 (1969).

STUDIES OF SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF TERNARY COMPLEXES FOR Tb, Eu WITH
1,10-PHENANTHROLINE AND AROMATIC LIGANDS

Li Linshu

(Department of Chemistry, Hebei Teachers College, Shijia zhuang)

Yang Yansheng

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou)

In this paper, the synthesis and spectral properties of Tb(Eu) (phen)(C₆H₅COO)₃, Tb(Eu)(phen)₂(OC₆H₄CHO)₃ · 3H₂O, Tb(Eu)(phen)₂(OC₆H₄COOC₂H₅)₃ were reported. Their composition were confirmed by elementary analysis. Their solubility molar conductance, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis were also determined. They were characterized by X-ray powder diffraction, infrared, UV and fluorescent spectra analysis.

Keywords: rare earth 1,10-phenanthroline benzoic acid *p*-hydroxybenzaldehyde
ethyl *p*-hydroxybenzoate ternary coordination compound