

(23) 234-236

第2期
1997年6月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 2
June, 1997

研究简报

希土(Ⅲ)噻吩甲酰三氟丙酮和 BipyO₂/PhenNO
三元配合物的合成和表征

0614.33

成义祥 徐端钧[✓] 徐元植

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词:

希土

三元配合物

噻吩甲酰三氟丙酮

荧光光谱

希土与氟代β-二酮配合物不仅能提高配合物的分子内能量传递量子产额,同时也减少有机配体和希土离子非辐射跃迁能量散射,从而可以得到高效荧光材料,日益受到人们重视^[1]。由于噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)的三重态能级与Eu(Ⅲ),Sm(Ⅲ)振动能级相匹配,有利于分子内能量传递,产生强的荧光,所以被广泛作为配体使用^[2]。为了寻找新型希土荧光材料,本文在用TTA作配体的同时,为减少水分子热振动引起的荧光淬灭^[1],选用氧化联吡啶(BipyO₂)或氧化邻菲绕啉(PhenNO)作为协同配体,与希土离子(Sm, Eu, Gd)形成一系列新的三元配合物,用元素分析,紫外光谱,红外光谱,热分析和荧光光谱对配合物进行了表征,并探讨了溶剂对配合物荧光发光强度的影响。

1 实验部分

按文献方法合成RE(TTA)₃·2H₂O^[3], BipyO₂^[4]和 PhenNO^[5],产物经熔点,元素分析和红外光谱验证,将0.2 mmol RE(TTA)₃·2H₂O溶于20 ml 甲醇,0.2 mmol BipyO₂溶于5 ml 甲醇和5 ml 去离子水混合溶剂。室温下将两溶液混合均匀后静置,10天后析出配合物晶体。用10 ml PhenNO(0.2 mmol)的乙醇溶液代替BipyO₂溶液,与RE(TTA)₃·2H₂O(0.2 mmol)的溶液混合,2天后得配合物晶体。配合物经Carlo-Erba 1106型元素分析仪的C, H, N分析, EDTA容量滴定法的希土容量分析,化学式符合RE(TTA)₃(BipyO₂)·H₂O或RE(TTA)₃(PhenNO)(其中RE=Sm, Eu, Gd)。

将配合物和配体分别配成乙醇溶液在岛津UV-265分光光度计上测紫外光谱。用KBr压片法,在Perkin-Elmer 683型红外光谱仪上测配合物和配体的红外光谱。用理学8150型DTA-TG仪在空气气氛中进行配合物的热分析。用日立850型荧光光谱仪测定了Eu(Ⅲ)配合物在不同溶剂不同浓度中的荧光光谱。

收稿日期:1996-09-16, 收修改稿日期:1997-01-07。

国家自然科学基金及浙江省自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者:成义祥,男,30岁,博士研究生。研究方向:希土配合物合成和结构研究。

表1 配合物的元素分析结果(括号内为计算值,%)

Table 1 Elemental Analysis of Complexes with Calculated Values in Parentheses(%)

complex	C	H	N	RE
Sm(TTA) ₃ (BipyO ₂) • H ₂ O	39.93(40.04)	2.24(2.18)	2.63(2.75)	14.61(14.74)
Eu(TTA) ₃ (BipyO ₂) • H ₂ O	39.82(39.97)	2.15(2.17)	2.69(2.74)	14.73(14.88)
Gd(TTA) ₃ (BipyO ₂) • H ₂ O	39.41(39.77)	2.05(2.16)	2.57(2.72)	15.02(15.31)
Sm(TTA) ₃ (PhenNO)	42.78(42.81)	1.83(2.00)	2.59(2.78)	14.72(14.89)
Eu(TTA) ₃ (PhenNO)	42.58(42.74)	1.86(1.99)	2.62(2.77)	14.96(15.02)
Gd(TTA) ₃ (PhenNO)	42.38(42.52)	1.82(1.98)	2.67(2.75)	15.31(15.46)

2 结果与讨论

紫外光谱显示配合物中 TTA 的最强 $\pi-\pi^*$ 吸收位于 338 nm, 相对于自由配体 HTTA 发生 75 nm 的红移, 说明了 TTA 配位后扩大了 π 电子的共轭程度; 最强吸收的位置与配合物荧光光谱的最佳激发波长 339 nm 一致。配合物和自由配体的红外光谱表明, 在形成配合物后, TTA 中的羰基伸缩振动峰和 $C=C$ 伸缩振动峰分别向低频方向移动 40-60 cm^{-1} 和 25-30 cm^{-1} 。

所有的配合物具有相似的 DTA-TG 曲线。结晶水在 80 $^{\circ}\text{C}$ 以下失去。在 250-360 $^{\circ}\text{C}$ 间, 配合物发生分解。550 $^{\circ}\text{C}$ 以后恒重, 残留量为 19%, 说明最后残留物为希土氧化物。

Eu(Ⅲ)配合物的溶液荧光光谱见表 2, 溶液浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 。所有配合物的荧光发射主峰均在 614 nm, 为 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁。主峰位置不因配体和溶剂而异, 说明 4f 轨道受外界影响较小, 在 $1.5 \times 10^{-4} - 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 范围内, 发光强度与 Beer 定律符合得较好, 浓度过大则出现严重的自吸现象, 发光强度反而降低。电偶极跃迁($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)与磁偶极跃迁($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$)相对强度比值 η (单色性) 表明中心离子不处于对称中心位置。从表 2 可见, 配合物在溶剂中的荧光发光效果与溶剂和希土离子的亲和程度成反比^[6]。DMF 中的发光效果最差, 这可能是因为 DMF 与协同配体发生配体交换反应, 使希土配合物组成和结构发生变化, 引起能量非辐射跃迁而导致荧光淬灭。配合物的荧光强度也与单色性 η 值有关, η 值越大发光效果越好。

表2 Eu(Ⅲ)配合物荧光光谱的归属及相对强度

Table 2 Assignment and Relative Intensity of Fluorescence Spectra of Eu(Ⅲ) Complexes

complex	solvent	Ex(nm)	Em(nm)	assignment	$\eta(E_0/M_0)$	Int.
Eu(TTA) ₃ (bipyO ₂) • H ₂ O	EtOH	338.2	594(4.1)	($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$)	15.6	1.0
	DMF	339.6	614.8(64.0)	($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)	14.3	0.3
			594(4.7)	($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$)		
			614.4(67.3)	($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)		
	CH ₃ CN	339.0	596(2.8)	($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$)	23.4	1.4
			614.0(65.5)	($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)		
Eu(TTA) ₃ (PhenNO)	EtOH	337.2	595(3.9)	($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$)	16.9	1.0
	DMF	340.9	614.1(65.8)	($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)	13.5	0.4
			594(4.9)	($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$)		
			614.4(66.2)	($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)		
	CH ₃ CN	337.3	595(3.0)	($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$)	22.2	1.9
			613.4(66.5)	($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)		

参 考 文 献

- [1] 李文连, 化学通报, 1988, 8, 1.
[2] Filipescu, N.; Mushrush, G. W. *Nature*, 1986, 211, 960.
[3] Charles, R. G.; Ohlmann, R. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1985, 27, 255.
[4] Simpson, R. G.; Ninciguerra, A.; Quagliano, J. V. *Inorg. Chem.*, 1963, 2(2), 282.
[5] Croey, E. J.; Borror, A. L.; Foglia, T. *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 288.
[6] 朱贵云、杨景和、司志坤, 中国稀土学报, 1989, 7(2), 73.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF RARE EARTH(Ⅱ) TERNARY
COMPLEXES WITH THENOYLTRIFLUOROACETONATE AND BipyO₂ or PhenNO

Cheng Yixiang Xu Duanjun Xu Yuanzhi

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

The new ternary complexes of RE(TTA)₃(BipyO₂) · H₂O and RE(TTA)₃(PhenNO) (where RE=Sm, Eu, Gd; TTA = thenoyltrifluoroacetate; BipyO₂ = 2, 2'-bipyridine-N, N'-dioxide; PhenNO=1, 10-phenanthroline-N-oxide) have been synthesized. The composition and properties of complexes were studied by elemental analysis, UV spectrum, IR spectrum, DTA-TG and fluorescence spectrum. The effect of solvent on fluorescent intensity is discussed.

Keywords: rare earth ternary complex thenoyltrifluoroacetone fluorescent spectra