

研究简报

双亲性稀土-邻苯二甲酸正十四醇单酯-邻菲咯啉三元
配合物的合成、表征、荧光特性及成膜性能

李斌 张洪杰 符连社 倪嘉缙

(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室, 长春 130022)

合成了双亲性的铈、铽-邻苯二甲酸正十四醇单酯-邻菲咯啉三元混配配合物, 用红外光谱及差热-热重谱进行了表征。考察了发光性能。研究了它们在空气-水界面上的单分子膜行为, 结果表明均具有良好的成膜行为。

关键词: 稀土 邻苯二甲酸正十四醇单酯 邻菲咯啉 荧光
LB膜 MTP 三元 配合物

苯甲酸及其衍生物作为配体能很好地将吸收到的能量传递给中心稀土离子, 而邻菲咯啉含有较大的离域 π 键, 当它同上述配合物结合形成三元配合物后, 由于增大了共轭效应, 其发光效率将有可能得到进一步的增强, 同时, 对苯甲酸根配体进行化学修饰, 则可获取双功能三元稀土配合物, 它同时具有良好的发光和成膜性能, 但有关这方面的研究尚未见报道, 本文首次合成了上述标题化合物, 这将为其在显微设备的视屏显示、光电开关、高密度光学存储材料^[1,2]、微腔激光^[3]等诸多领域的应用提供有价值的参考数据。

1 实验部分

1.1 试剂

邻苯二甲酸正十四醇单酯酸钠 (NaMTP) 由邻苯二甲酸酐和正十四醇反应制得^[4], 其余试剂均为分析纯。

1.2 配合物的合成

称取 3 mmol 的 NaMTP 和 1 mmol 的邻菲咯啉于 50% 的乙醇溶液中加热近沸, 然后在剧烈搅拌下缓慢逐滴地加入含 1 mmol 的 LnCl_3 的水溶液, 回流四小时后放置冷却至室温, 抽滤, 用热的甲醇和水反复洗涤, 产物于真空干燥器中干燥至恒重, 得白色固体粉末。

1.3 仪器和方法

元素分析在意大利产 1106 型元素分析仪上完成。红外光谱用美国 BIO-RAD 公司 FT S-7

收稿日期: 1997-04-04。 收修改稿日期: 1997-05-28。

国家自然科学基金、中国科学院院长基金和国家教委留学回国人员科研资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 李斌, 男, 33 岁, 博士生, 研究方向: 稀土配合物光致及电致发光。

型红外光谱仪测定。差热-热重谱在日本理学公司 Thermoflex TG-DTA 分析仪上完成,以 Al_2O_3 作参比。荧光光谱采用 SPEX 公司 FL-2T2 型分光光度计,激发和发射狭缝为 0.2 mm。配合物的单分子膜行为在芬兰 KSV5000 拉膜机上测量。具体方法为用微量进样器准确吸取一定量的氯仿溶液(5.0×10^{-4} mol/L),小心滴在纯水亚相(pH=5.6, 室温)上,待溶剂完全挥发后,以 30 mm/min 的速度进行压缩,记录 π -A 曲线。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成和溶解性能

上述两种配合物的元素分析结果见表 1。其组成为 $\text{Ln}(\text{MTP})_3\text{phen}$ 。

表 1 希土配合物的元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis of the Rare Earth Complexes (found/calcd.)

complex	Ln%	C%	H%	N%
$\text{Eu}(\text{MTP})_3\text{phen}$	11.13(10.72)	65.32(66.13)	8.17(7.61)	2.28(1.98)
$\text{Tb}(\text{MTP})_3\text{phen}$	11.44(11.06)	65.44(65.82)	8.39(7.58)	2.13(1.96)

它们在氯仿溶液中具有良好的溶解性能,这为将它们顺利地转移到气-液界面上提供了必要条件。

2.2 热稳定性

$\text{Eu}(\text{MTP})_3\text{phen}$ 配合物在室温至 168℃ 的温度范围内化学组成稳定,相应的 TG 曲线无明显的失重,从 168℃ 开始分解,在 168-272℃ 区间内失掉的一个 MTP 配体而生成 $\text{Eu}_2\text{O}(\text{MTP})_2(\text{phen})_2$,失重率为 31.3%,理论值为 32.2%,同简单的希土-苯甲酸-邻菲咯啉配合物系列不同^[5],该化合物首先失掉的配体不是邻菲咯啉,而是苯甲酸配体,这可能与该苯甲酸配体具有烷基长链,从而具有较大的空间位阻,失掉后有利于中间体的稳定有关。随着温度的进一步提高, TG 曲线有一系列失重峰,同时伴随着一系列放热峰,相应于配合物经过复杂的氧化分解反应直至生成 Eu_2O_3 ,总失重率为 84.82%,理论失重率为 85.46%。

2.3 红外光谱

在 400-4000 cm^{-1} 的范围内,以 KBr 压片,测定了希土配合物及其配体的红外光谱特征振动频率。由表 2 可见,希土配合物中均具有羧酸根离子的反对称伸缩振动频率 ν_{as} 和对称伸缩振动频率 ν_{s} , NaMTP 的 $\Delta\nu$ 为 188.5 cm^{-1} ,配合物的 $\Delta\nu$ 分别为 197.3 和 197.5 cm^{-1} ,大于 NaMTP 的 $\Delta\nu$,说明 MTP 的羧基与希土离子是单齿配位^[6,7]。另外配合物羧酸根离子的反对称伸缩振动频率和对称伸缩振动频率值同文献^[8]所报道的单齿配位频率值基本相符,这进一步说明在配合物中 MTP 的羧基与希土离子是单齿配位,而邻菲咯啉环上骨架振动频率为 1559 cm^{-1} ,形成配合物后分裂成 1590 和 1518 cm^{-1} 左右的两个峰,表明邻菲咯啉的氮原子参与了成键。

2.4 荧光光谱

两种上述配合物固体粉末具有很强的荧光发射,在紫外灯下可观察到明亮的红光和绿光,其激发光谱十分相似,均表现为从 240-400 nm 区间的宽带激发,其发射光谱均为中心希土离子的特征荧光,即 $\text{Tb}(\text{II})$ 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=6,5,4,3)$, $\text{Eu}(\text{II})$ 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=0,1,2,3,4)$,其中分别以 $\text{Tb}(\text{II})$ 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 和 $\text{Eu}(\text{II})$ 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的跃迁最强。

表2 希土配合物及其配体的红外光谱特征振动频率

Table 2 IR Spectra Vibration Frequency of Complexes of Rare Earths and Ligands(cm^{-1})

complexes	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^{-1})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^{-1})$	$\nu_{\text{N-H}}$
Tb(MTP) ₃ phen	1617.5s	1420.0s	1590.8s, 1516.7m
Eu(MTP) ₃ phen	1614.9s	1417.6s	1587.6s, 1518.0m
NaMTP	1591.5s	1403.0s	
Phen			1557

m, s. stand for middle and strong, respectively.

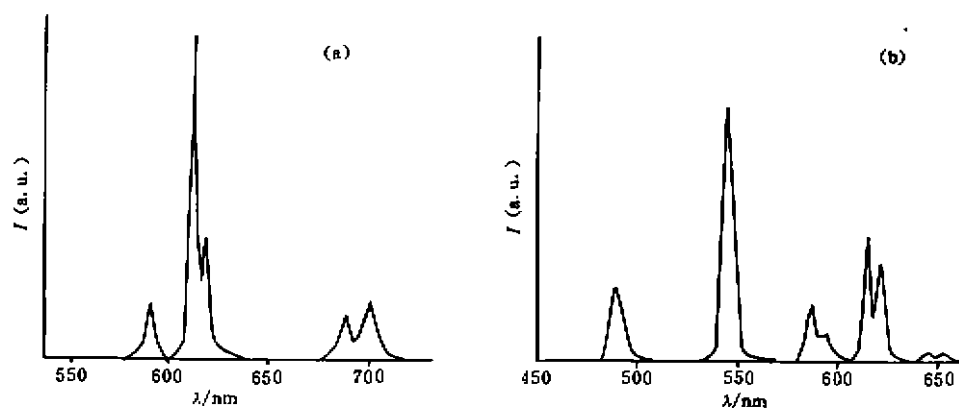


图1 固体配合物的荧光发射光谱

Fig. 1 Fluorescence emission spectra of complexes at solid state

(a)Eu(MTP)₃phen, (b)Tb(MTP)₃phen($\lambda_{\text{ex}}=331\text{ nm}$)

由表3还可发现,与二元配合物相比,三元配合物具有更强的发光性能,这是由于邻菲咯啉含有很大的离域 π 键,且该键所在平面的刚性较强^[9],与二元配合物相比,形成三元配合物后,可使体系的 π 电子共轭程度增大,从而提高了荧光强度。另外,由于第二配体的参与配位,加大了配合物的不对称性,迫使 $4f-4f$ 跃迁进一步解禁,这也有利于荧光强度的提高。

表3 配合物的相对荧光强度

Table 3 Relativity Fluorescence Intensity of the Complexes

complex	$\lambda_{\text{ex}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	$I(\text{a.u.})$
Tb(MTP) ₃ phen	331	544	4.30
Eu(MTP) ₃ phen	331	615, 621	3.06
Tb(MTP) ₃	307	544	1.41
Eu(MTP) ₃	307	614, 619	1.00

2.5 表面压-面积等温线

两种配合物均具有较好的成膜性能,且只有一个固相段, Eu(MTP)₃phen, Tb(MTP)₃phen的单分子面积分别为188.7和194.2 $\text{\AA}^2$,崩溃压为37.33和36.43 mN/m,二者十分相似,表明中心希土离子变化对其成膜性能影响不大。

参 考 文 献

- [1] 钱东金、杨孔章,物理化学学报,1993,9,148.
- [2] 王科志、黄春辉等,高等学校化学学报,1993,14,150.
- [3] Dodabalapur, A.; Rothberg, L. et al *J. Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64, 2486.
- [4] Isao Ikeda, Shigeru Kawamuko *J. Japan. Chem. Soc.*, 1976, 2, 261.
- [5] 王增林、牛春吉、马建方、倪嘉缙,应用化学,1993,10,28.
- [6] Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *J. Coord. Chem. Rev.*, 1980, 33, 227.
- [7] Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd. ed. 1980, 230.
- [8] 吴瑾光主编,近代傅里叶变换红外光谱技术及应用,北京:科学技术文献出版社,1995,下册,第273页.
- [9] Brecher, C. et al *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 1081.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, LUMINESCENCE PROPERTIES AND LANGMUIR-BLODGETT FILMS OF TERNARY AMPHIPHILIC COMPLEXES OF RARE EARTHS WITH MONOTETRADECYL PHTHALATE AND 1,10-PHENANTHROLINE

Li Bin Zhang Hongjie Fu Lianshe Ni Jiazuan

(Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute
of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

In this paper two new ternary amphiphilic rare earth complexes with monotetradecyl phthalate and 1,10-phenanthroline $\text{Ln}(\text{MTP})_3\text{phen}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) have been synthesized and characterized by elemental analysis, FT-IR spectra, TG-DTA analysis. Fluorescence spectra showed that ternary rare earth complexes have more intensive emission compared with their binary carboxylate composition. The Langmuir films of the two complexes at the air/water interface were also studied and results showed that all of them have good film forming property. The single molecule areas of $\text{Eu}(\text{MTP})_3\text{phen}$ and $\text{Tb}(\text{MTP})_3\text{phen}$ are $188.7 \text{ \AA}^2$ and $194.2 \text{ \AA}^2$, and the collapse pressures are 37.33 mN/m and 36.43 mN/m, respectively.

Keywords: rare earth monotetradecyl phthalate 1,10-phenanthroline fluorescence
LB film