

研究简报

[Eu(DBM)₄]MPy 的合成、发射光谱及摩擦发光性质

陈晓峰* 刘书华

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

马靖

(南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 铕配合物 摩擦发光 发射光谱
分类号: O614.33

近年来, 具有摩擦发光特性的希土配位化合物越来越受到人们的注意。一方面, 摩擦发光的机理至今还不清楚, 为了寻找摩擦发光活性与其结构之间的关系、建立摩擦发光的预测理论, 物理学家和化学家们作了许多工作^[1,2]。另一方面, 具有摩擦发光特性的物质能够将机械能转变为光能。因此, 用这类物质制成的包裹材料, 可以用于制造感压发光体, 如用于制造压力探测传感器及其它科学仪器的显示元件等^[3,4]。我们这里报道了首次被观测到具有摩擦发光性能的配合物 [Eu(DBM)₄]MPy, 并研究了其发射光谱和摩擦发光性质。

1 实验部分

1.1 仪器

C, H, N 的含量由 PE-240 自动元素分析仪测定, IR 谱由 Nicolet IR FT-170SX 型红外光谱仪测定, KBr 压片, 利用 Nd-YAG 激光器, 在 Acton Research Corporation (ARC) Spectra Pro-750, Santa Barbara Instruments Group (SBIG) CCD 检测系统上获得发射光谱。

1.2 [Eu(DBM)₄]MPy 的合成

将 4 mmol 的二苯甲酰基甲烷 (DBM) 和 1 mmol 的 2-甲基吡啶 (MPy) 溶于无水乙醇中, 加热后加入 1 mmol 的 EuCl₃ 的乙醇溶液, 搅拌 2 小时, 过滤, 将滤液在空气中放置一段时间后, 析出浅黄色晶体, 过滤, 用无水乙醇洗涤。产品在乙醇溶剂中重结晶。[Eu(C₁₅H₁₁O₂)₄](C₆H₇N) 元素分析 (%) 实验值: C: 69.90; H: 4.95; N: 1.63; 理论值: C: 69.60; H: 4.57; N: 1.23。IR 1596 cm⁻¹ (C=O)。

收稿日期: 1998-01-13, 收修改稿日期: 1998-04-02。

国家自然科学基金 (No. 29631040)。

* 通讯联系人。

第一作者: 陈晓峰, 女, 35 岁, 博士生; 研究方向: 功能性配合物。

2 结果与讨论

2.1 发射光谱

室温下,用 355 nm 的激光激发固体样品,得到发射光谱,见图 1。配合物发射出极强的红色光,对应于中心离子 $\text{Eu}(\text{III})$ 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=0-4)$ 跃迁。在 580.1 nm 处观测到一个峰,对应于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 的跃迁。在 32 个点群中,只有 C_n , C_s 和 C_{nv} 点群中能够观测到 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 的跃迁。因此配合物 $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{MPy}$ 中格位的对称性限于 C_1 , C_s , C_2 和 C_{nv} 范围^[5]。 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁为磁偶极跃迁,它不受任何对称性的影响,其振子强度几乎不随 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子的配位环境而变化,电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 远远强于磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$,表明中心离子 $\text{Eu}(\text{III})$ 不处于对称中心位置。在配合物的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=0-4)$ 跃迁区域,还可以看到一些较弱的谱带,如 626.4 nm 等,它们是电子-声子偶合作用产生的振动-电子谱带。

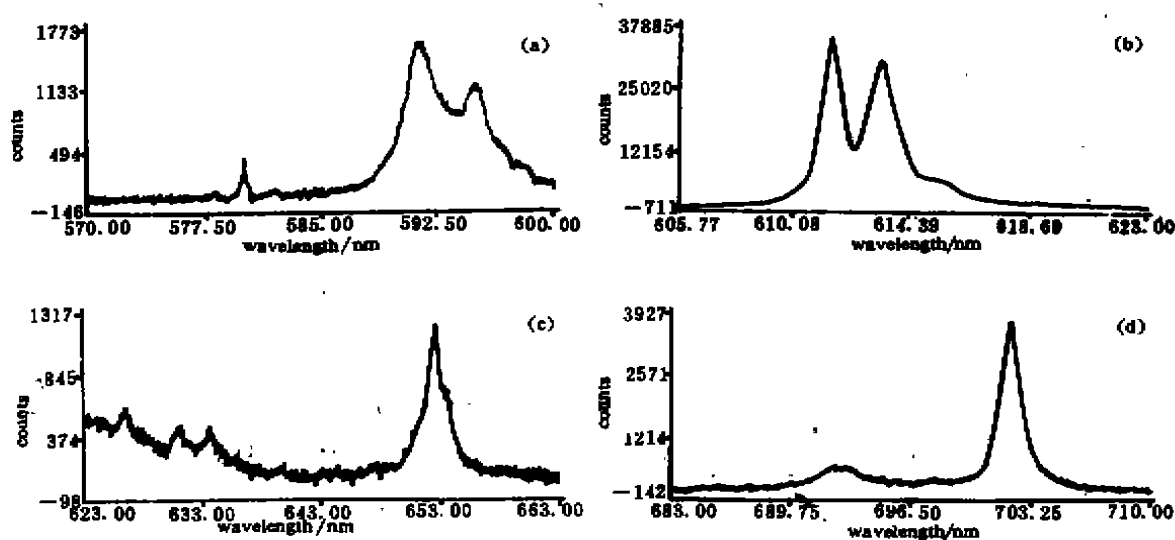


图 1 (a)-(d) $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{MPy}$ 的发射光谱

Fig. 1 (a)-(d) Emission spectra of $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{MPy}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$)

表 1 配合物 $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{MPy}$ 的发射光谱数据

Table 1 Emission Spectra Data of $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{MPy}$

λ/nm	assignment	λ/nm	assignment
580.1	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	626.4	vibr
591.5	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	631.0	vibr
595.0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	633.4	vibr
611.4	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	652.5	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
613.2	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	693.0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
615.4	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	701.9	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$

* vibr: electronic-vibrational transition

2.2 摩擦发光性质

新制得的 $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{MPy}$ 粗产品经干燥后,在一个机械力的作用下,例如用玻璃棒摩擦晶体,晶体能在黑暗中发射出明亮的红色光。将其在干燥器中放置 3 个月后取出摩擦,发现其摩擦发光强度有所增强。在微弱的日光下摩擦也能见到发射红色光。当将其在干燥器中放置一年后再取出摩擦,则摩擦发光现象消失,即使在黑暗中摩擦也不发光。当粗产品经乙醇、乙腈及丙酮等溶剂重结晶后,也观测不到摩擦发光现象。 $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{MPy}$ 经 SHG 测试,无 SHG 响应,表明 $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{MPy}$ 晶体是有心的结构。

摩擦发光的机理至今还不清楚。对于有对称中心的晶体为何具有摩擦发光特性,有多种理论解释。Sweeting^[1]认为,在有对称中心的化合物中,结构的无序对其摩擦发光性质起着很重要的作用。此外,杂质的存在也会使有对称中心的化合物摩擦发光^[6]。从以上实验结果,我们认为影响 $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{MPy}$ 摩擦发光的因素可能很多,杂质及其含量可能起着很重要的作用。我们正在作进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] Sweeting L. M., Rheingold A. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 101, 2652.
- [2] Rheingold A. L., Sweeting L. M. *Inorg. Chem.*, 1988, 28, 1715.
- [3] ZHU Weng-Xiang(朱文祥), HUA Weng-Bing(花文滨) *Zhongguo Xitu Xuebao (J. Chinese Rare Earth Soc.)*, 1990, 8, 102.
- [4] Veronique G. *PCT Int. Appl. WO 96 20, 842*.
- [5] ZHANG Si-Yuan(张思远) *Huagang Yu Xianshu (Chinese J. Laser. & Display)*, 1993, 3, 18.
- [6] Hardy G. E., Kaska W. C., Chandra B. P., Zink J. I. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 1074.

SYNTHESIS, PHOTOLUMINESCENCE AND TRIBOLUMINESCENCE OF $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{MPy}$

CHEN Xiao-Feng LIU Shu-Hua

(*Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

MA Jing

(*State Key Laboratory of Microstructure, Nanjing University, Nanjing 210093*)

The title complex, $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{MPy}$ (DBM: dibenzoylmethane; Mpy: 2-methylpyridinium), has been synthesised, and the triboluminescence for this complex was firstly observed. The photoluminescence at room temperature was studied. The spectral data showed that the $\text{Eu}(\text{III})$ ion is not in site of symmetry. Some impurities may be responsible for its triboluminescent activity.

Keywords: europium complex triboluminescence photoluminescence