

基于对羟基苯乙酸及邻菲咯啉的稀土配合物的合成、 晶体结构和荧光光谱

刘建风¹ 陈吉妃¹ 赵国良^{*,1,2}

(¹ 浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004)

(² 浙江师范大学行知学院, 金华 321004)

摘要: 在乙醇-水体系中合成了 5 个对羟基苯乙酸及邻菲咯啉稀土配合物: 其中 4 个配合物 $[\text{RE}(\text{HPAA})_3(\text{phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Eu}$ (**1**), Tb (**2**), Dy (**3**), Yb (**4**)) 具有相同的结构和类似的化学组成; 第 5 个配合物是 $[\text{Yb}(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](\text{HPAA}) \cdot (\text{HHPAA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**), $\text{HHPAA}=\text{p}$ -羟基苯乙酸, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$; $\text{phen}=1, 10$ -邻菲咯啉), 其结构和化学组成与前 4 个配合物不同。并通过元素分析、红外光谱、热重分析和粉末 X-射线衍射对产物进行表征, 用单晶 X-射线衍射方法测定了配合物 **5** 的晶体结构。配合物 **5** ($\text{C}_{56}\text{H}_{53}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Yb}$) 属于三斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, 晶胞参数: $a=2.206\ 52(3)\ \text{nm}$, $b=1.368\ 76(2)\ \text{nm}$, $c=1.754\ 14(2)\ \text{nm}$, $\beta=101.167(1)^\circ$, 晶胞体积: $V=5.197\ 54(12)\ \text{nm}^3$, 晶胞内结构基元数 $Z=4$, 分子量 $M_r=1\ 211.06$ 。测定了铕、铽和镱配合物的荧光光谱, 结果表明, 在形成配合物后, 依然显示铕(III)离子、铽(III)离子和镱(III)离子的特征发射, 这表明配体将吸收的能量有效地转移给了中心离子, 配体起到了很好的敏化作用。

关键词: 稀土配合物; 对羟基苯乙酸; 邻菲咯啉; 晶体结构; 荧光光谱

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)01-0100-07

Synthesis, Crystal Structure and Fluorescence Spectrum of Rare Earth(III) Complexes with *p*-Hydroxyphenylacetic Acid and 1,10-Phenanthroline

LIU Jian-Feng¹ CHEN Ji-Fei¹ ZHAO Guo-Liang^{*,1,2}

(¹ College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

(² Zhejiang Normal University Xingzhi College, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: Five rare earth complexes $[\text{RE}(\text{HPAA})_3(\text{phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Eu}$ (**1**), Tb (**2**), Dy (**3**), Yb (**4**), $[\text{Yb}(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](\text{HPAA}) \cdot (\text{HHPAA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**), $\text{HHPAA}=\text{p}$ -hydroxyphenylacetic acid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$; $\text{phen}=1, 10$ -phenanthroline), were synthesized and characterized by elemental analysis, infrared spectra, thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG) and X-ray powder diffraction. The crystal structure of complex **5** was determined by single crystal X-ray diffraction method. The complex, $\text{C}_{56}\text{H}_{53}\text{YbN}_4\text{O}_{16}$, crystallizes in the triclinic system, space group $P2_1/c$, with cell parameters: $a=2.206\ 52(3)\ \text{nm}$, $b=1.368\ 76(2)\ \text{nm}$, $c=1.754\ 14(2)\ \text{nm}$, $\beta=101.167(1)^\circ$, cell volume: $V=5.197\ 54(12)\ \text{nm}^3$, number of molecules inside the cell: $Z=4$, relative molecular mass: $M_r=1\ 210.06$. The excitation and emission spectra of the complexes **1**, **2**, **3** were investigated. The luminescence behaviors probably results from the ligand-sensitized metal-centered emission. CCDC: 773376.

Key words: rare earth complex; *p*-hydroxyphenylacetic acid; 1,10-phenanthroline; crystal structure; fluorescence spectra

稀土化合物具有光、电、磁三大功能,其中最突出的功能是发光,在稀土应用研究当中,发光材料占主要地位^[1]。稀土化合物之所以具有发光的功能是因为它的原子或离子具有丰富的能级和 4f 电子,其光谱中可检测的谱线多达 30 000 条,其中涵盖了从紫外光区到红外光区的多种电子能级,为多种不同能量的能级跃迁创造了条件,有着其他元素和化合物无法比拟的优势。特别是铕、铽、镱、钐等元素发光能级位于可见光范围并且发光频率不同,使得稀土材料成为研究新型发光材料和发光机理的理想原料^[2]。从世界范围看,稀土化合物作为发光材料的研究和应用已经有 100 多年的历史了,目前依然方兴未艾,稀土发光材料在农业^[3-4]、生物技术^[5]、电子元件^[6]及采矿等多个领域中都有着广泛的应用前景。近年来对稀土配合物发光材料的研究发展迅速,由于稀土配合物兼有稀土离子的多样能级跃迁现象和有机物的紫外光区的宽频吸收特性,所以有机配合物可以结合稀土与配体各自的优点,扬长避短以得到光效更高更加方便易得的新型发光材料。研究表明稀土配合物所发出的荧光既有稀土离子发光强度高、颜色纯正的优点,又兼具有有机化合物的激发能量低、荧光效率高、易溶于有机溶剂的特点。一般选择可以吸收紫外光的有机物作为配体,结合在稀土离子上能起到天线效应,选择跃迁能级适合的配体可以有效地将能量传递给中心离子,达到增强发光效率的目的,这就为人们探索新的发光能源和发光材料提供了新的思路。正因为配合物与传统稀土掺杂氧化物荧光粉相比具有更高的发光效率和更窄的谱带宽度,因此其应用价值和发展前景更受瞩目^[7],此后大量有关稀土配合物荧光现象、机理及应用的研究在不同领域展开^[8-20]。本文合成了对羟基苯乙酸邻菲咯啉与铕、铽、镱、钐的配合物 $[\text{RE}(\text{HPAA})_3(\text{phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Eu}$ (1), Tb (2), Dy (3), Yb (4)), $[\text{Yb}(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](\text{HPAA}) \cdot (\text{HHPAA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{HHPAA}=\text{对羟基苯乙酸}$, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$; $\text{phen}=1,10$ -邻菲咯啉),并通过元素分析、红外光谱、热重分析和粉末 X-射线衍射对产物进行表征,用单晶 X-射线衍射方法测定了配合物 5 的晶体结构,并测定了铕、铽和镱配合物的荧光光谱。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

对羟基苯乙酸、邻菲咯啉、 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均购

自济南恒化科技有限公司,分析纯。无水乙醇等试剂均为市售分析纯试剂,用前未做进一步处理。

德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪;美国 Nicolet 公司 NEXUS 670 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR),KBr 压片,测定范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;上海雷磁仪器厂的 DDS-11A 型电导率仪;英国 Edinburgh 公司 FL 920 荧光光谱仪;瑞士 METTLER-TOLEDO 公司 TGA/SDTA 851^e 型热分析仪;德国 Bruker 公司 APEX II CCD 单晶衍射仪;荷兰 Philips 公司 PW3040/60X'pert Pro 全自动 Cu K α X-射线衍射仪。

1.2 配合物的合成

分别将 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 各 1 mmol 溶于 5 mL 蒸馏水中,再加入 10 mL 浓度为 $1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的对羟基苯乙酸钠水溶液并不断搅拌,用 $1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 稀硝酸调节溶液为弱酸性 (pH 值约为 5),15 min 后滴加 1 mmol 邻菲咯啉的乙醇溶液(10 mL),有白色沉淀产生,继续搅拌 1 h。将沉淀过滤,用乙醇洗涤后放入干燥器中干燥。让所有滤液在室温下自然挥发溶剂,30 d 以后,配合物 4 的滤液中长出无色柱状晶体得配合物 5,其他各滤液未得到单晶。配合物 1、2、3、4 粉末产率在 21%~54%之间 (以 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 计)。对 4 个粉末样和 1 个单晶样进行元素分析, $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{EuN}_4\text{O}_{11}$ (1) ($M_r=1\,001.81$), 实验值(%):C, 57.14;H, 4.16;N, 5.56。计算值(%):C, 57.54;H, 4.13;N, 5.59。 $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{TbN}_4\text{O}_{11}$ (2) ($M_r=1\,008.77$), 实验值(%):C, 56.94;H, 4.12;N, 5.53。计算值(%):C, 57.15;H, 4.10;N, 5.56。 $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{DyN}_4\text{O}_{11}$ (3) ($M_r=1\,012.35$), 实验值(%):C, 56.73;H, 4.13;N, 5.49。计算值(%):C, 56.94;H, 4.08;N, 5.54。 $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{YbN}_4\text{O}_{11}$ (4) ($M_r=1\,022.89$), 实验值(%):C, 56.43;H, 4.09;N, 5.39。计算值(%):C, 56.36;H, 4.04;N, 5.48。 $\text{C}_{56}\text{H}_{53}\text{YbN}_4\text{O}_{16}$ (5) ($M_r=1\,211.06$), 实验值(%):C, 55.31;H, 4.37;N, 4.71。计算值(%):C, 55.53;H, 4.41;N, 4.63。

1.3 晶体结构测定及解析

选用大小为 $0.071\text{ mm} \times 0.069\text{ mm} \times 0.046\text{ mm}$ 的配合物 5 单晶,在德国 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上上进行衍射实验。用辐射 Mo K α 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),在设定的 2θ 角范围内收集衍射数据。衍射数据经 L_p 因子和经验吸收校正^[21]。晶体结构由直接法^[22]解出。所有非氢原子的坐标用全矩阵最小二乘法进行各向温度因子修正。在各向

异性化温度因子修正后,对碳原子进行理论加氢,水上的氢通过 Fourier 合成得到,并对键长作限制性精修($d(\text{O}-\text{H})=0.085\text{ nm}$, $d(\text{H}-\text{H})=0.130\text{ nm}$),单晶结构解析工作在 Pentium PC 计算机上用 SHELX-97^[22]

程序完成。配合物最后的残差因子 $R_1=0.0386$, $wR_2=0.0633$ 。主要晶体学数据列于表 1,主要的键长和键角列于表 2。

CCDC:773376。

表 1 配合物 5 的晶体学数据

Table 1 Crystal data of the complex 5

Empirical formula	$\text{C}_{56}\text{H}_{53}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Yb}$	Absorption coefficient / mm^{-1}	1.876
Formula weight	1 211.06	Crystal size / mm	$0.071\times 0.069\times 0.046$
T / K	296(2)	Crystal color	Colorless
Crystal system	Triclinic	$F(000)$	2 456
Space group	$P2_1/c$	Reflections collected	84 625
a / nm	2.206 52(3)	Unique reflections	12 001
b / nm	1.368 76(2)	Observable reflections	5 976
c / nm	1.754 14(2)	$\theta_{\min}, \theta_{\max} / (^{\circ})$	1.90, 27.58
$\beta / (^{\circ})$	101.167(1)	Goodness-of-fit (on F^2)	0.671
V / nm^3	5.197 54(12)	$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	1 051, -1 197
Z	4	R_1, wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	0.038 6, 0.063 3
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.548	R_1, wR_2 (all data)	0.095 7, 0.073 5

表 2 配合物 5 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of the complex 5

Yb-O(2W)	0.224 3(3)	Yb-O(1W)	0.229 7(3)	Yb-N(2)	0.249 4(3)
Yb-O(1)	0.227 5(3)	Yb-N(4)	0.246 3(3)	Yb-N(3)	0.252 7(4)
Yb-O(4)	0.229 1(3)	Yb-N(1)	0.247 4(4)		
O(2W)-Yb-O(1)	140.78(11)	O(1)-Yb-N(1)	111.04(11)	O(1)-Yb-N(3)	70.83(11)
O(2W)-Yb-O(4)	74.76(10)	O(4)-Yb-N(1)	72.16(11)	O(4)-Yb-N(3)	121.03(11)
O(1)-Yb-O(4)	143.07(10)	O(1W)-Yb-N(1)	75.54(12)	O(1W)-Yb-N(3)	82.90(12)
O(2W)-Yb-O(1W)	74.78(12)	N(4)-Yb-N(1)	136.77(12)	N(4)-Yb-N(3)	65.88(12)
O(1)-Yb-O(1W)	76.51(10)	O(2W)-Yb-N(2)	145.90(12)	N(1)-Yb-N(3)	156.95(12)
O(4)-Yb-O(1W)	136.23(11)	O(1)-Yb-N(2)	71.44(11)	N(2)-Yb-N(3)	132.65(12)
O(2W)-Yb-N(4)	108.27(12)	O(4)-Yb-N(2)	77.53(10)	O(2)-C(8)-O(1)	123.6(4)
O(1)-Yb-N(4)	82.75(11)	O(1W)-Yb-N(2)	114.55(12)	O(5)-C(16)-O(4)	123.5(4)
O(4)-Yb-N(4)	73.39(11)	N(4)-Yb-N(2)	81.96(12)	O(8)-C(24)-O(7)	122.3(5)
O(1W)-Yb-N(4)	146.88(12)	N(1)-Yb-N(2)	65.79(13)	O(10)-C(32)-O(11)	123.3(5)
O(2W)-Yb-N(1)	86.90(12)	O(2W)-Yb-N(3)	79.57(11)		

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

由配合物的元素分析数据可知,配合物 1、2、3、4 的化学式为 $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{REN}_4\text{O}_{11}$, 即有 1 个中心离子、2 个邻菲咯啉分子、3 个对羟基苯乙酸根离子和 2 个水分子所组成。25 $^{\circ}\text{C}$ 时, $1.0\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ DMF 溶液的摩尔电导值分别为 1.8、1.9、1.2 和 1.3 $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$,

属于非电解质^[23],是分子型配合物,再参考配合物 5 的晶体结构,推测它们的分子式可能为 $[\text{RE}(\text{HPAA})_3(\text{phen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2 配合物的 XRD

图 1 为配合物 1、2、3、4 的粉末 X-射线衍射 (XRD)图。由图可知,4 个配合物的图很相似,说明它们具有相似的结构,从而进一步说明它们具有相似的化学组成 $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{REN}_4\text{O}_{11}$ 。

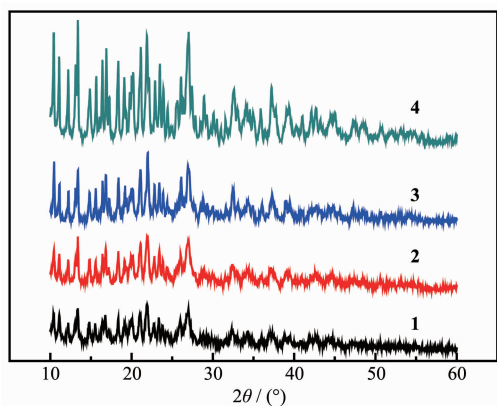


图 1 配合物 1、2、3、4 的 XRD 图

Fig.1 XRD of complexes 1, 2, 3, 4

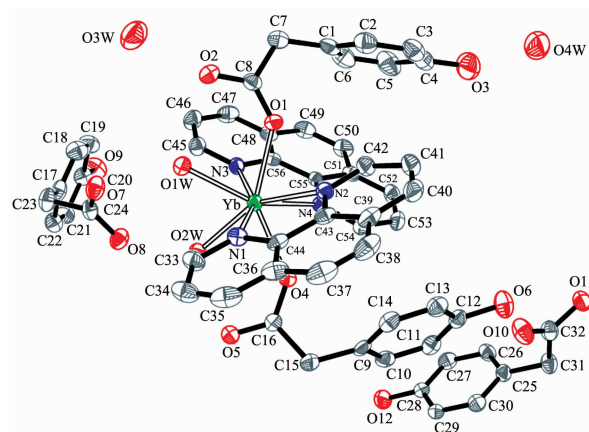
2.3 配合物的红外光谱

配合物 1、2、3、4 的红外光谱很相似,以配合物 1 为例来说明,3415 cm^{-1} 处存在宽峰,为 O-H 伸缩振动峰;自由配体 HHPAA 于 1697 cm^{-1} 处的特征吸收峰 $\nu_{\text{C=O}}(-\text{COOH})$ 在形成配合物后消失,而出现了羧酸根 $(-\text{COO}^-)$ 的反对称 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 1602 cm^{-1} 和对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 1397 cm^{-1} ,表明羧基中的氧原子参与了配位^[24-25]。邻菲咯啉在形成三元配合物后,C=N 特征伸缩振动峰从 1561 cm^{-1} 红移至 1516 cm^{-1} ,面外变角振动 $\delta_{\text{C-H}}$ 从 739 cm^{-1} 移至为 729 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-C}}$ 也从 853 cm^{-1} 向低波数方向 848 cm^{-1} 移动,表明邻菲咯啉中的 2 个氮原子同时参与配位^[26]。对于配合物 5 来说,由于其化学组成与 1、2、3、4 有所不同,反映在红外光谱上这些相应的特征伸缩振动吸收峰略有位移,邻菲咯啉的特征吸收峰分别出现在 1516、843、728 cm^{-1} 处;配位羧酸根的反对称 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和对称 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 伸缩振动吸收峰分别出现在 1594 和 1394 cm^{-1} ,归属于自由配体 HHPAA 的于 1697 cm^{-1} 处的特征吸收峰 $\nu_{\text{C=O}}(-\text{COOH})$ 依旧存在,表明配合物中有未电离的游离配体 HHPAA 存在,这与晶体结构的测定结果一致。

2.4 配合物的晶体结构

图 2 为配合物 5 的分子结构图,从图中可以看出,配合物是零维的配合物分子,其晶体结构的最小不对称单元中包括 1 个中心金属离子、2 个 phen 分子、4 个水分子、3 个对羟基苯乙酸根 HPAA⁻ 离子和 1 个游离的对羟基苯乙酸 HHPAA 分子。配合物的内界为 +1 价配位阳离子,其中心金属离子 Yb(III) 为八配位,呈略有畸变的反四方棱柱体构型,如图 3 所示。2 个 phen 分子与 Yb³⁺ 双齿螯合,4 个 Yb-N 键长为 0.246 3(3)~0.252 7(4) nm,与已报道的八配位

Yb 配合物类似^[26]。2 个 phen 分子平面所形成的夹角为 35.020(0)°。2 个 HPAA⁻ 分别以其羧基上的 1 个氧与 Yb³⁺ 单齿配位,Yb 与 O 之间配位键长分别为 Yb-O1 0.227 5(3) nm, Yb-O4 0.229 1(3) nm,这与文献^[27]报道的八配位 Yb 配合物基本相同。HPAA⁻ 上 2 个苯环所确定的最小二平面之间的夹角为 46.557°。剩余 2 个配位点被 2 个配位水占据,水与 Yb 之间的键长为 Yb-O(1w)=0.229 7(3) nm, Yb-O(2w)=0.224 3(3) nm,与结构类似的 Yb 配合物接近^[28]。在配合物的外界有 1 个游离的 HPAA⁻ 离子使整个配合物晶体仍呈电中性。另外晶格中还存在 1 个未电离的 HHPAA 分子和 2 个水分子,通过 H 键将整个分子联系在一起,配合物的氢键数据列于表 3。



H atoms are omitted for clarity

图 2 配合物 5 的分子结构图

Fig.2 Molecular structure of the complex 5, ellipsoids are shown at the 30% level

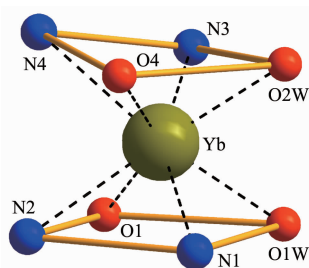


图 3 配合物 5 中 Yb 的配位环境图

Fig.3 Coordination environment of the Yb of the complex 5

图 4 是配合物 5 沿 c 轴方向排列的分子堆积图,从中可以明显地看到晶体中存在一些方形的孔道和狭长的缝隙,这些方形孔道被游离的对羟基苯乙酸根 HPAA⁻ 离子所填充,孔道中的 HPAA⁻ 离子通过 H 键首尾相接,每个羧基氧都作为受体与周围的活泼 H 形成 4 个氢键,在孔道中起着固定和导向的

表 3 配合物 5 氢键数据表

Table 3 Hydrogen bond data of the complex 5

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
O(9)-H(9A)···O(7)#1	0.082	0.178	0.260 1(5)	177.0
O(12)-H(12A)···O(5)#2	0.082	0.190	0.272 4(5)	178.7
O(1W)-H(1WA)···O(2)	0.083 6(18)	0.181(2)	0.261 5(4)	160(5)
O(2W)-H(2WA)···O(8)	0.084 1(18)	0.180 5(18)	0.263 1(4)	167(4)
O(2W)-H(2WB)···O(5)	0.082 1(18)	0.180(2)	0.259 1(4)	161(4)
O(1W)-H(1WB)···O(7)	0.083 0(18)	0.189 7(19)	0.271 8(4)	170(5)
O(3)-H(3B)···O(4W)	0.082	0.187	0.268 4(6)	177.1
O(4W)-H(4WB)···O(9)#3	0.085	0.195	0.279 5(5)	167.9
O(3W)-H(3WB)···O(2)	0.085	0.196	0.280 2(5)	168.4
O(3W)-H(3WA)···O(2)#4	0.085	0.216	0.299 6(6)	169.8
O(11)-H(11B)···O(8)#5	0.096(5)	0.167(5)	0.261 0(4)	167(4)
O(4W)-H(4WA)···O(3W)#5	0.085	0.191	0.274 9(6)	169.8
O(6)-H(6B)···O(10)	0.082	0.190	0.272 2(5)	178.4

Symmetry codes: #1: $x, -y-1/2, z-1/2$; #2: $x, -y+1/2, z-1/2$; #3: $x, -y+1/2, z+1/2$; #4: $-x, -y, -z+1$; #5: $x, y+1, z$.

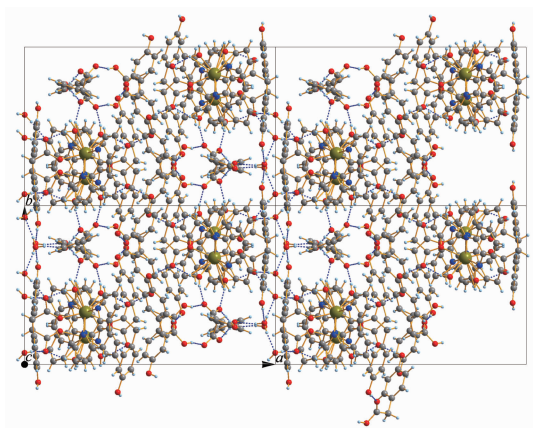


图 4 配合物 5 的分子堆积图

Fig.4 Packing plot of the complex 5

作用。狭长的层状缝隙宽度为 0.150 nm, 与 1 个氧原子的范德华半径相当, 缝隙的两侧是参与配位的 HPAA⁻离子, 同侧相邻 2 个 HPAA⁻的苯环平面几乎平行, 二面角为 10.534°, 游离水分子就填充在 HPAA⁻围成的缝隙之间, 每个水分子都借助自己的 2 个氢作为供体和 1 个氧作为受体形成 3 个氢键, 并在 *ab* 面上形成了椅式的六元氢键环, 2 个六元氢键环被 1 个菱形的四元氢键环连接起来。这些氢键将配合物连接成沿 *bc* 面无限扩展的双层的配合物超分子体系, 中间即为缝隙中的水层。层状体系边界为对羟基苯乙酸 HHPAA 分子群, 它们也呈层状排列, 苯环间只存在弱的疏水相互作用力和范德华力。相邻邻菲咯啉间存在 π - π 作用力, 芳香环间质心距最短距离为 0.356 87(0) nm。以上这些氢键和

π - π 堆积等弱相互作用力对晶体的形成和稳定起着至关重要的作用。

2.5 配合物的热重分析

测试温度为 30~800 °C, 空气气氛, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。

配合物 1、2、3、4 的热分解情况非常相似, 现以配合物 4 为例来说明, 图 5 为配合物 4 的 TG-DTG 曲线, 从图中可知, 配合物在第一阶段即在 97°C 以前失重率为 3.42%, 可推测为失去 2 个结晶水(理论值为 3.52%); 第二阶段 (200~288 °C) 失重率为 9.27%, 可推测为失去 1 个苯酚基 (理论值为 9.10%), 第三阶段 (288~490 °C) 失重率为 67.14%, 该阶段样品灰化, 对应失去其余所有的配体(但保留氧化镱所需的氧, 理论失重值 68.02%), 残余量 20.17%, 与 Yb₂O₃ 基本相当(理论残余 19.26%)。图 6 是配合物 5 的 TG-DTG 曲线图, 从图可知配合物的热分解过程主要有 3 个阶段: 第一阶段, 132 °C 前共失去总质量的 6.17%, 对应配合物分子中失去 4 个水分子(理论失重率 5.95%); 第二阶段, 154~244 °C 范围内的实验失重率为 7.33%, 与失去 1 个苯酚基相当(理论失重率 7.77%); 第三阶段, 在 244~513°C 之间失去总质量的 69.73%, 该阶段样品灰化, 对应失去其余所有的配体(但保留氧化镱所需的氧, 理论失重值 69.94%), 残余量 16.77%, 与 Yb₂O₃ 相当(理论残余 16.28%)。比较图 5 和图 6 可知配合物 4 与配合物 5 的含水量不同, 配合物 5 的脱水温度也要高于配合物 4 的脱水温度, 这与上述的其他表征也

是一致的。

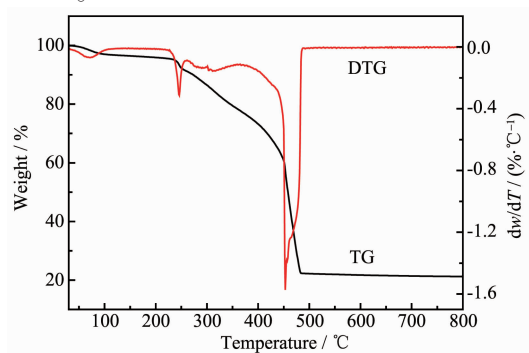


图 5 配合物 4 的 TG-DTG 曲线

Fig.5 TG-DTG curves of complex 4

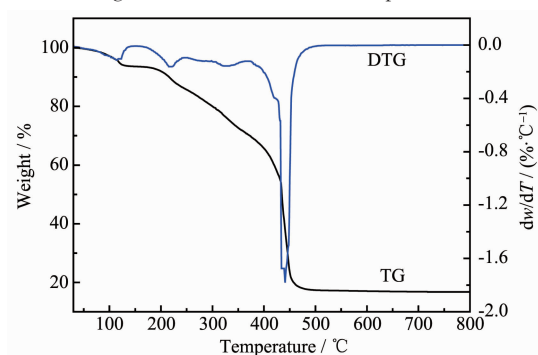
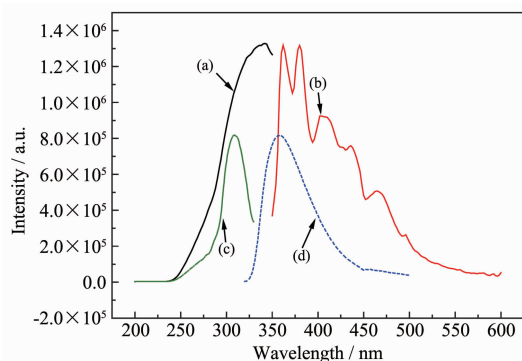


图 6 配合物 5 的 TG-DTG 曲线

Fig.6 TG-DTG curve of complex 5

2.6 配合物的荧光光谱

在相同条件下测定了 HHPAA 和 phen 的激发光谱和发射光谱(见图 7),HHPAA 和 phen 的激发峰位置重合,它们的发射峰位置也大致能重合。phen



(a) Excitation spectrum of 1,10-phenanthroline; (b) Emission spectrum of 1,10-phenanthroline; (c) Excitation spectrum of *p*-hydroxyphenylacetic acid; (d) Emission spectrum of *p*-hydroxyphenylacetic acid

图 7 对羟基苯乙酸和邻菲咯啉的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=358$ nm)和发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=309$ nm)

Fig.7 Excitation ($\lambda_{\text{em}}=358$ nm) and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=309$ nm) curves of *p*-hydroxyphenylacetic acid and 1,10-phenanthroline

的三重态能级为 $22\,123\text{ cm}^{-1}$,稀土离子 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 的最低激发态能量分别为 $17\,277$ 、 $20\,500\text{ cm}^{-1}$,说明配体能将自身吸收的能量传递给中心稀土离子,实现中心稀土离子的特征发射。

2.6.1 配合物 1 的荧光光谱

配合物 1 的荧光激发光谱与发射光谱如图 8 所示。固定配合物的发射波长为 618 nm 在 $200\sim 500\text{ nm}$ 范围内测得激发光谱(见小图),其激发光谱上出现了配体的宽激发峰(327 nm)和三价铈离子的特征激发峰(395 nm)。在 327 nm 紫外光激发下,测得配合物的发射光谱,图中可以看到 Eu^{3+} 的 5 个特征发射峰,分别对应着 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_i (i=0,1,2,3,4)$ 的跃迁。 579 nm 处小尖峰对应 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 的跃迁,辐射能量最高,荧光波长最短。 590 、 595 、 689 、 698 nm 的 4 个次强峰为 5D_0 到 7F_1 和 7F_4 的跃迁并且均发生了分裂。 5D_0 到 7F_3 的跃迁发射位于 649 nm 处,峰强很弱。最强峰位于 618 nm 处,对应 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的跃迁,半高宽为 5.3 nm ,红橙比为 4.1 ,红色非常纯正。

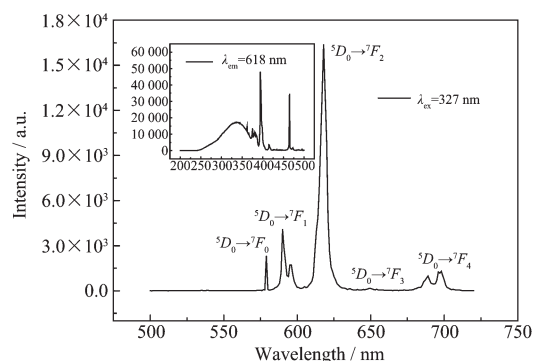


图 8 配合物 1 的激发光谱和发射光谱

Fig.8 Excitation and emission curves of the complex 1

2.6.2 配合物 2 的荧光光谱

配合物 2 的荧光激发光谱与发射光谱如图 9 所示。固定配合物的发射波长为 544 nm 在 $200\sim 500\text{ nm}$ 范围内测得激发光谱(见小图),其最佳激发峰波长为 337 nm 。在 337 nm 紫外光激发下,测得配合物的发射光谱,图中可以看到 Tb^{3+} 的 4 个特征发射峰,分别对应着 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_i (i=3,4,5,6)$ 的跃迁。最强发射峰位于 544 nm 处,对应 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 的跃迁,半高宽 7.1 nm 。其他 3 个发射峰位于 489 、 586 和 621 nm 处,分别对应 5D_4 到 7F_6 、 7F_4 和 7F_3 的跃迁。 544 、 489 nm 处的荧光强度比值明显较小,这可能是因为 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ 跃迁为电偶极跃迁,受配体场的影响很大,而 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 跃迁属于磁偶极跃迁,受配体场的影响很小的缘故。

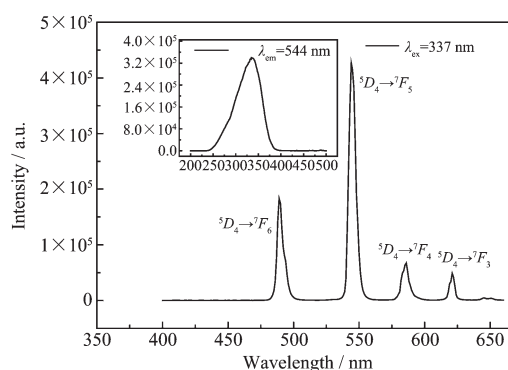


图 9 配合物 2 的激发光谱和发射光谱

Fig.9 Excitation and emission curves of the complex 2

2.6.3 配合物 3 的荧光光谱

配合物 3 的荧光激发光谱与发射光谱如图 10 所示。固定配合物的发射波长为 575 nm 在 100~395 nm 范围内测得激发光谱(见小图),其最佳激发峰波长为 336 nm。在 336 nm 紫外光激发下,测得配合物的发射光谱,图中可以看到 Dy^{3+} 的 2 个强发射峰,574 (黄色)和 484 nm(蓝色),均为 Dy^{3+} 的特征发射峰,分别对应于 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_i (i=15/2, 13/2)$ 的跃迁。574 nm 附近发射峰较强并且劈裂为 2 个峰,它们分别位于 572 和 576 nm 处,半高宽为 10.0 nm。

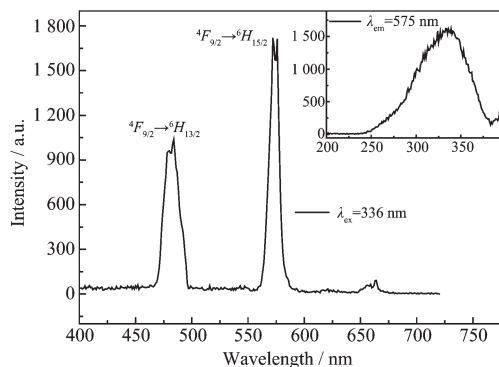


图 10 配合物 3 的激发光谱和发射光谱

Fig.10 Excitation and emission curves of the complex 3

参考文献:

- [1] XU Guang-Xian(徐光宪). *Rare Earth*. 2nd Ed (稀土.2 版). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978.
- [2] LI Yu-Lin(李玉林). *Rare Earth(Xitu)*, 1999,20(2):67-68,72
- [3] WANG Ze-Min(王则民), FU Chu-Jin(傅楚瑾), CAO Jin-Rong(曹锦荣), et al. *China Plastics(Zhongguo Suliao)*, 1999, 13(12):21-23
- [4] Wang J C, Liu X S, Yang J, et al. *J. Rare Earths*, 2006,24 (spec. issue):427-431
- [5] Zhou M F, He Q Z. *J. Rare Earths*, 2008,26(4):473-477
- [6] Huang C H, McCaughan L. *Electron. Lett.*, 1997,33 (19): 1639-1640
- [7] LI Xin-Bei(李新贝), ZHANG Fang-Hui(张方辉). *Advanced Displays(Xiandai Xianshi)*, 2006,65:53-59
- [8] FAN Nai-Ying(范乃英), GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华). *Chinese J. Anal. Chem.(Fenxi Huaxue)*, 2005,33(6): 751-754
- [9] LI Ling(李玲), LIU Yu-Kan(刘玉侃), TAO Jin-Hui(陶锦晖). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, 2008,24(9): 1369-1373
- [10] De Silva A P, Gunaratne H Q N, Gunnlaugsson T, et al. *Chem. Rev.*, 1997,97(5):1515-1566
- [11] Mitschke U, Buerle P. *J. Mater. Chem.*, 2000,10(7):1471-1507
- [12] Wolff N E, Pressley R. *J. Appl. Phys. Lett.*, 1963,2(8):152-154
- [13] Rohatgi K K, Sen Gupta S K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, 34:3061-3071
- [14] Horrocks J W D, Albin M. *Inorg. Chem.*, 1984,31:1-104
- [15] HUANG Chun-Hui(黄春辉). *Rare Earth Coordination Chemistry(稀土配位化学)*. Beijing: Science Press, 1997.
- [16] Yang C, Chen X M, Zhang W H, et al. *Dalton Trans.*, 1996: 1767-1768
- [17] QIN Li(秦利), YE Jian-Ping(叶建平), YU Qun(虞群), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc.(Zhongguo Xitu Xuebao)*, 1991,1: 28-32
- [18] JIN Lin-Pei(金林培), Bünzli J C G, Plancherel D. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, 1990,48(1):58-63
- [19] JIN Lin-Pei(金林培), WANG Ming-Zhao(王明昭). *Science in China: Series B(Zhongguo Kexue B Ji)*, 1994,24(6):577-583
- [20] ZHANG Hong-Jie(张洪杰), FU Lian-She(符连社), LIN Jun(林君), et al. *Chin. J. Lumin.(Faguang Xuebao)*, 2002,23(3): 228-232
- [21] Sheldrick G M. *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [22] Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [23] Geary W J. *Coord. Chem. Rev.*, 1971,7:81-122
- [24] Nakamoto K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱)*. Beijing: Chemical Industrial Press, 1986:235
- [25] Liu C B, Wen H L, Tan S S. *J. Mol. Struct.*, 2006,794:190-195
- [26] Sun C H, Jin L P. *J. Mol. Struct.*, 2005,741:241-247
- [27] Liu C B, Sun C Y, Jin L P, et al. *New J. Chem.*, 2004,28: 1019-1026
- [28] Baca S G, Adams H, Sykes D, et al. *Dalton Trans.*, 2007: 2419-2430