

肉桂酸及其衍生物的 Eu(III)配合物的合成、结构及荧光性质研究

周贤菊^{*1} 周凯宁¹ 王志亮² 肖腾蛟¹ 赵小奇¹ 李清旭¹

(¹ 重庆邮电大学数理学院, 重庆 400065)

(² 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201600)

摘要: 以肉桂酸 $C_9H_8O_2$ (HL)及其衍生物对位取代肉桂酸 R-L(R=CH₃, Cl, NO₂, OCH₃, OH)为配体,分别与 Eu³⁺配位,得到系列 Eu³⁺配合物。X-射线单晶解析结果表明:对甲基肉桂酸铕(**1**)和对氯肉桂酸铕(**2**)为一维高分子链,对硝基肉桂酸铕(**3**)为双核结构。通过 FT-IR 和 UV-Vis 光谱分析了配体在配位前后的变化。记录和解析了各配合物的荧光光谱,研究了对位取代基吸电子性和配位小分子对配合物发光性能的影响。

关键词: 铕(III)配合物; 肉桂酸; 晶体结构; 荧光性能

中图分类号: O614.33*8 文献标志码: A 文章编号: 1001-4861(2013)09-1870-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.288

Synthesis, Structure and Fluorescent Properties of Europium Complexes with Cinnamic Acid and Its Derivates

ZHOU Xian-Ju^{*1} ZHOU Kai-Ning¹ WANG Zhi-Liang² XIAO Teng-Jiao¹ ZHAO Xiao-Qi¹ LI Qing-Xu¹

(¹Department of Mathematics and Physics, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

(²College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201600, China)

Abstract: Europium complexes with cinnamic acid (HL) and its para-substituted derivatives R-L (R=CH₃, Cl, NO₂, OCH₃, OH) have been synthesized, and their crystal structures have been determined. The results of single-crystal X-Ray diffraction have shown that $\{[Eu_2(CH_3-L)_6(DMF)(H_2O)] \cdot 2DMF \cdot H_2O\}_n$ (**1**) and $\{[Eu_2(Cl-L)_6(DMF)(H_2O)] \cdot 2DMF \cdot H_2O\}_n$ (**2**) are 1D chain coordination polymers while $\{[Eu_2(NO_2-L)_6(DMF)(H_2O)] \cdot 2DMF \cdot H_2O\}_2$ (**3**) is binuclear structured. The complexes have been characterized by FT-IR, UV-Vis and photoluminescence (PL) spectroscopy. The influence of substituted groups' electron-withdrawing effect has been discussed. The effect of coordinated solvent molecular on complexes' luminescent properties has been investigated. CCDC: 856461, **1**; 856460, **2**; 856462, **3**.

Key words: Eu³⁺ complexes; cinnamic acid; crystal structure; luminescent properties

0 引言

金属-有机配合物具有特殊的结构,拥有优异的光、电、磁学性能,并在催化、分离、吸附、气体存储和发光材料方面有广阔的应用前景^[1-5],因而备受

关注,是当今研究的一个热点课题。尤其是近年来生物荧光探针和电致发光金属有机配合物的研发^[6-8],更推动了该领域的发展。金属-有机配合物所用配体涉及到 β -二酮^[9]、羧酸及其衍生物^[10]、多环有机物^[11]、穴状物^[12]、蛋白质^[13]等,其中苯甲酸类有机配

收稿日期:2012-09-25。收修改稿日期:2013-05-13。

国家自然科学基金(No.20903123);教育部重点项目(No.211154);重庆市自然科学基金(No.KJ110532, CSTC2011jjA1425);重庆邮电大学研究优质课程建设及本科生创新计划资助项目。

*通讯联系人。E-mail:zhouxj@cqupt.edu.cn

体因配位能力强、体系共轭程度大、来源方便等原因被作为多种过渡金属和稀土离子的有机配体,得到广泛的研究^[14-18]。阎冰等^[15]研究了稀土离子与苯甲酸及其衍生物的合成、发光性能和分子间的能量传递,Oyang 等^[17]研究了对位氨基苯甲酸铽的晶体结构、光学性质和第二配体对发光性能的影响。但配体取代基对配合物晶体结构、堆积方式和物化性能影响的研究,还比较少。肉桂酸比苯甲酸多出一个环外双键,是一种很好的半刚性有机配体。肉桂酸(HL)具有广泛的抗实体肿瘤活性,能抑制肿瘤的增殖并诱发其分化,因此肉桂酸-稀土配合物具有重要的研究意义和潜在应用前景。杨艳红等采用水热法合成了 Eu、Tb、Sm 和 Gd 与肉桂酸的配合物^[19]。过渡金属 Cu 和 Cd 与肉桂酸的配位也有报道^[20]。本文选用了肉桂酸及对位取代衍生物 R-L (R=CH₃Cl, NO₂, OCH₃, OH)为配体,制备了 6 种不同配体的 Eu 肉桂酸配合物,研究了其晶体结构、光学性能及取代基性质对配合物的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:Eu₂O₃(99.99%),肉桂酸及其衍生物为分析纯,其他试剂包括盐酸、稀氨水、DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺)和去离子水。红外吸收光谱采用 KBr 压片技术在美国 PerkinElmer 仪器有限公司生产的 Spectrum 65 傅里叶变换红外光谱仪上记录;单晶结构测定在牛津 Oxford Gemini S Ultra 型 X-射线单晶衍射仪上完成;紫外吸收光谱使用北京普析通用仪器设备公司 TU-1901 型紫外可见分光光度计;荧光光谱利用英国 Edinburgh FLS920 稳态\瞬态荧光光谱仪测得,其光源为 450 W 氙灯光源,探测器为 Shimidazu R9287 PMT。所有测试均在室温下进行。

1.2 样品合成

配合物对甲基肉桂酸铕(**1**),对氯肉桂酸铕(**2**),

对硝基肉桂酸铕(**3**),对甲氧基肉桂酸铕(**4**),对羟基肉桂酸铕(**5**),肉桂酸铕(**6**)的制备方法类似:称取 1.5 mmol Eu₂O₃,溶解于 5 mL 37%盐酸中,蒸发至干。用 10 mL 的水溶解残留物,通过添加稀氨水调节 pH 值至 8。随后将沉淀过滤,水洗,晾干。将沉淀加入到溶解有 10 mmol 肉桂酸或肉桂酸衍生物的 DMF 溶液中搅拌 8 h 后过滤。将滤液装入烧杯,蜡封,在室温下置于黑暗的通风橱内结晶。本研究得到无色针状晶体 **1**,无色片状晶体 **2** 和淡黄色块状晶体 **3**。

1.3 晶体结构的测定

使用牛津 Oxford Gemini S Ultra 型 X 射线单晶衍射仪,用经石墨单色仪单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)。3 种配合物相关衍射数据分别为:配合物 **1**:衍射总数:24 794;独立衍射数:13 786, $R_{\text{int}}=0.029$;可观测衍射数:10 326($I>2\sigma(I)$)。配合物 **2**:衍射总数:22 015;独立衍射数:12 555, $R_{\text{int}}=0.035$;可观测衍射数:9 651($I>2\sigma(I)$)。配合物 **3**:衍射总数:17 668;独立衍射数:7 559, $R_{\text{int}}=0.047$;可观测衍射数:6 376($I>2\sigma(I)$)。配合物采用相同的测试方法和数据处理方式。所得数据经 Lp 因子及经验吸收校正。晶体结构采用直接法解出。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。配合物的结构解析使用 SHELXL-97 程序完成。

CCDC:856461,**1**;856460,**2**;856462,**3**。

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外吸收光谱分析

配合物及对应配体的红外光谱在常温下用 KBr 压片,扫描范围为 450~4 000 cm⁻¹,扫描次数为 30 次。配合物的主要特征吸收峰如表 1 所示。

将配合物红外吸收光谱与相应配体红外吸收光谱比较后发现:在配合物中,与羧酸相关的特征振动峰 $\nu_{\text{C=O}}^{\text{COO}}$, $\delta_{\text{OH}\cdots\text{O}}^{\text{COOH}}$ ^[21]和羧酸二聚体伸缩振动峰

表 1 系列配合物的红外光谱主要特征吸收峰

Table 1 Main characteristic absorption bands of FT-IR spectra for the series of complexes

	1	2	3	4	5	6
$\nu_{\text{as}}^{\text{COO}} / \text{cm}^{-1}$	1 514	1 536	1 519	1 513	1 513	1 508
$\nu_{\text{s}}^{\text{COO}} / \text{cm}^{-1}$	1 418	1 415	1 420	1 428	1 419	1 399
$\nu_{\text{C=O}}^*$ / cm ⁻¹	1 666	1 664	1 662	1 665	1 658	—
$\nu_{\text{C-N}} / \text{cm}^{-1}$	1 392	1 394	1 393	1 404	1 408	—

* Carbonyl group of coordinated DMF.

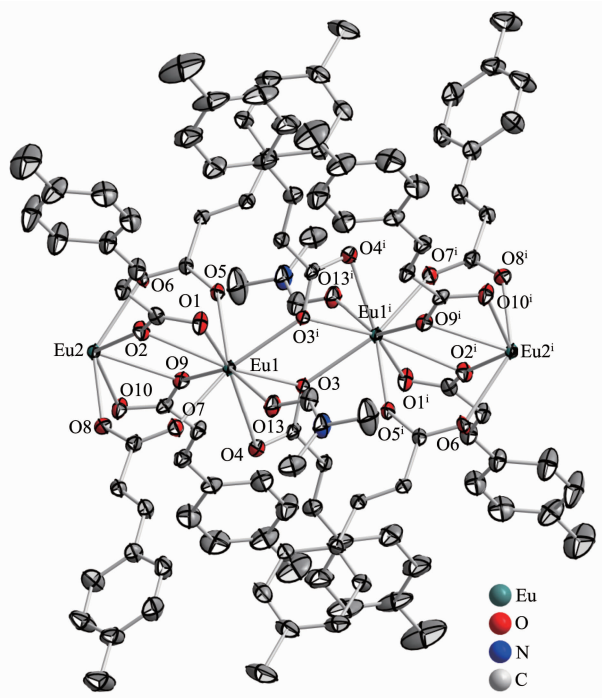
$\nu_{\text{OH}}^{\text{COOH}}$ 均消失,然而却出现了 $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}}$ 和 $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}}$ [22] 2 个新峰。这是由于配合物的羧酸根离子与 Eu^{3+} 配位后,由于对称和非对称伸缩振动所产生的。由此可以说明配体的羧酸根离子参与了配位[23]。另外,在配合物 **1~5** 中发现,在 $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 左右出现了 1 个强而锐的羰基振动($\nu_{\text{C=O}}$)吸收峰,相对于游离 DMF 的羰基伸缩振动($\nu_{\text{C=O}}=1\ 670\ \text{cm}^{-1}$)吸收向低波数移动;同时,在 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近处出现了 $\nu_{\text{C-N}}$ 伸缩振动峰,表明这 5 个配合物中存在配位 DMF 分子,通过羰基氧原子与 Eu^{3+} 配位。而配合物 **6** 中未发现这 2 个峰,推测 DMF 未参与配位。另外,还可以从配合物在 $3\ 000\sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 范围宽峰的形状和强度推测水分子配位情况,所得结果可与单晶 X 射线衍射分析相互印证。

2.2 配合物单晶结构描述

本研究获得 3 种配合物单晶,配合物 **1** 和 **2** 结构类似,均为一维长链。配合物 **3** 为双核结构,这里分别对 3 种配合物结构进行描述。

配合物 **1** 为无限长单链结构,其分子式可以写成 $[\text{Eu}_2(\text{CH}_3\text{-L})_6(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ 。其分子结构单元如图 1 所示。配合物中存在 2 种具有不同配位形式的 Eu^{3+} 离子(Eu1 和 Eu2)。每 1 个 Eu1 与 9 个

氧原子配位,其中 6 个氧原子来自 4 个通过三齿螯合桥接方式配位的配体羧酸根离子;2 个氧原子来自 2 个通过双齿桥接方式配位的配体羧酸根离子;另外 1 个氧原子来自单齿配位的 DMF。每 1 个 Eu2 同样与 9 个氧原子配位。其中,6 个氧原子来自 4 个通过三齿螯合桥接方式配位的配体羧酸根离子;2 个氧原子来自 2 个通过双齿桥接方式配位的配体羧酸根离子;另外 1 个氧原子来自单齿配位的水分子。 Eu1 周围 9 个氧原子构成 1 个扭曲的单帽四方反棱柱, O2 构成帽顶, O5 、 O9 、 O1 和 O7 构成其上表面, O13 、 O3 、 O4 和 O3' 组成其下表面。 Eu2 周围 9 个氧原子也构成 1 个扭曲的单帽四方反棱柱,和 Eu1 构成的多面体的区别在于扭曲程度和方向不同(图 2)。 O10 构成帽顶, O8 、 O9 、 O11A 和 O14 组成其上表面, O2 、 O6 、 O11 和 O12 组成其下表面。 Eu^{3+} 与羧基团的氧原子形成的 Eu-O 键的键长范围在 $0.234\ 1\sim 0.266\ 1\ \text{nm}$ 之间, $\text{Eu-O}(\text{H}_2\text{O})$ 为 $0.242\ 1(3)\ \text{nm}$, $\text{Eu-O}(\text{DMF})$ 为 $0.238\ 9(3)\ \text{nm}$ 。 Eu1 和 Eu1^i (Eu2 和 Eu2^i) 之间通过 2 个配体三齿螯合桥接; Eu1 和 Eu2 之间通过 4 个配体桥接,其中 2 个为三齿螯合桥接,另外 2 个为双齿桥接。这样就形成了 $\cdots \text{Eu1}^i\text{Eu1Eu2Eu2}^i\cdots$ 型的无限长单链状配合物(图 3)[24-25]。在配合物(**1**)中同时观察到了 4 个氢键,其相关数据见表 2。在这些氢键中, $\text{O17-H17A}\cdots \text{O15}$ 和 $\text{O17-H17B}\cdots \text{O15}$,给体都是结合水分子,受体为结合的 DMF 分子中的氧原子,通过这 2 个氢键使



Hydrogen atoms were omitted for clarity; 30% probability displacement ellipsoidsp; symmetry code: $^i -x, -y+2, -z+1$

图 1 配合物**1**的分子结构单元图

Fig.1 Structure of complex **1**

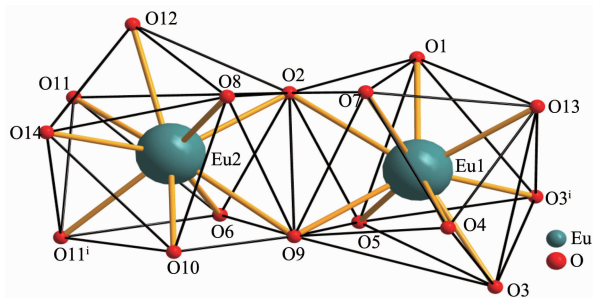
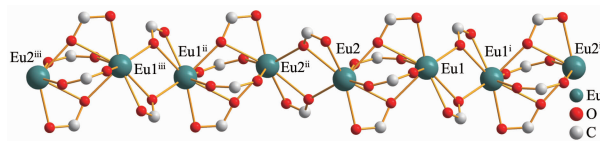


图 2 配合物**1**中心金属离子配位多面体构型

Fig.2 Coordination polyhedrons of Eu1 and Eu2 in complex **1**



Part of the atoms have been omitted, symmetry code: $^i -x, -y+2, -z+1$; $^{ii} -x+1, -y+2, -z+1$; $^{iii} x+1, y, z$

图 3 配合物**1**的一维链状结构

Fig.3 1D chain of complex **1**

表 2 配合物的氢键键长和键角

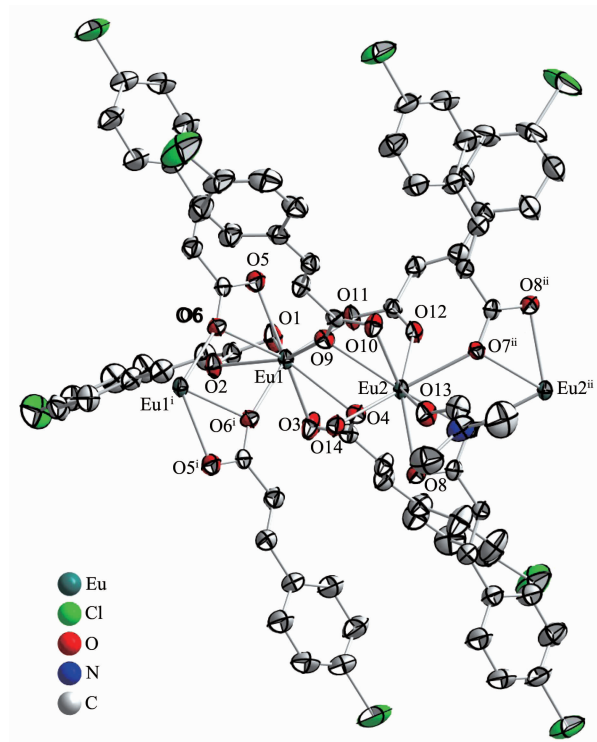
Table 2 Hydrogen bonds and bond angles for complexes

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠ DHA / (°)
1				
O14-H14A...O17	0.087	0.197	0.275 2(5)	148.6
O17-H17A...O15	0.085(2)	0.189(2)	0.274 4(8)	173(6)
O17-H17B...O16	0.0850(2)	0.198(3)	0.281 6(7)	166(6)
O14-H14B...O6 ⁱ	0.087	0.192	0.277 1(4)	168.0
3				
O13-H13A...O6 ⁱⁱ	0.086(2)	0.192(3)	0.275 8(5)	166(6)
O13-H13B...O1 ⁱ	0.085(2)	0.189(3)	0.272 8(5)	168(8)

Symmetry codes: **1**: ⁱ -*x*, -*y*+2, -*z*+1; **3**: ⁱ -*x*, -*y*+1, -*z*+1; ⁱⁱ -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1.

水分子和 DMF 分子与配合物结合。

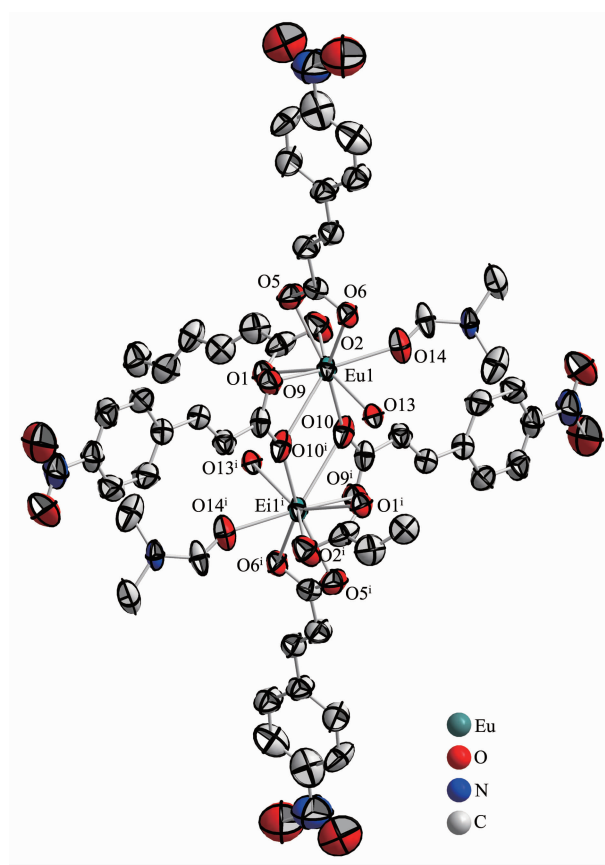
配合物 **2** ($[\{\text{Eu}_2(\text{Cl-L})_6(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$) 的椭球结构图如图 4 所示。通过 X-射线衍射实验结果发现配合物 **2** 与配合物 **1** 的结构类似,均为无限长单链结构,配合物中也存在 2 种具有不同配位形式的铕离子 Eu³⁺(Eu1 和 Eu2),每 1 个 Eu³⁺均与 9 个氧原子配位,只是配位形式与配合物 **1** 有少许差别。由于篇幅限制,我们在这里不再赘述配合物 **2** 的具体结构。



Hydrogen atoms were omitted for clarity, with atom labels and 50% probability displacement ellipsoids; Symmetry codes: ⁱ -*x*, -*y*+1, -*z*+1, ⁱⁱ *x*+2, -*y*+1, -*z*+1

图 4 配合物 **2** 的分子结构单元图Fig.4 Structure of complex **2**

配合物 **3** 为双核结构,其分子式可以写成 Eu₂(NO₂-L)₆(DMF)₂(H₂O)₂·2DMF,其分子结构如图 5 所示。配合物中每 1 个 Eu³⁺和 9 个氧原子配位,其中与 4 个来自 2 个对硝基肉桂酸羧酸根离子的氧原子通过双齿螯合方式配位;与 3 个来自 2 个对硝基肉桂酸羧酸根离子的氧原子通过三齿螯合桥接方



Hydrogen atoms were omitted for clarity, with atom labels and 50% probability displacement ellipsoids; Symmetry codes: ⁱ -*x*, -*y*+1, -*z*+1

图 5 配合物 **3** 的分子结构单元图Fig.5 Structure of complex **3**

式配位,与 2 个分别来自 DMF 和水分子的氧原子单齿配位。 Eu^{3+} 周围 9 个氧原子构成 1 个扭曲的单帽四方反棱柱, O10 构成帽顶, O1、O9、O10ⁱ 和 O13 构成其上表面, O2、O5、O6 和 O14 组成其下表面。 Eu^{3+} 与羧酸基团的氧原子形成的 Eu-O 键的键长范围在 0.234 6(4)~0.277 5(5) nm 之间, Eu-O(H_2O) 为 0.242 (4) nm, Eu-O(DMF) 为 0.234 6(4) nm, $\text{Eu}^{1\text{i}}$ 和 $\text{Eu}^{1\text{I}}$ 之间通过 2 个对硝基肉桂酸配体三齿螯合桥接形成双核结构, 各分子之间通过范德华力作用形成单晶结构; 在结构中同时观察到了 4 个氢键 (表 2)。O13-H13A...O6ⁱⁱ 和 O13-H13B...O1ⁱ 为分子内氢键, 它使配合物结构更加稳定。

2.3 配合物的 UV-Vis 吸收光谱

分别将配合物和相应配体溶于无水乙醇中, 配制成浓度为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 在 190~400 nm 范围内扫描 UV-Vis 吸收光谱。以配合物 2 为例, 吸收光谱见图 6, 其他配合物及其配体的吸收光谱类似配合物 2, 其吸收峰值列于表 3。

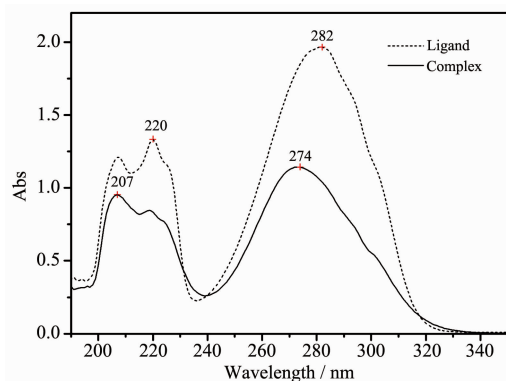


图 6 配合物 2 及其配体的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of complex 2 and its corresponding ligand

从紫外吸收光谱可以得知, 配体和配合物均有 2 个宽峰吸收带, 其中, 位于短波长区间的为 E_2 吸收带, 长波长区间的为 B 吸收带, 两者都是由共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起^[26]。配体和配合物的 E_2 吸收带没有发生较大变化, 但 B 带却发生明显位移。除配合物 2 以外, 其他 5 种配合物的 B 带产生 5~8 nm 的显著蓝移, 这是由于羧酸根离子和 Eu^{3+} 配位后, 解除了原来的 C=O 和配体共轭体系的 $\pi-\pi$ 共轭, 降低了体系的共轭程度, 从而导致吸收波长蓝移^[27]。而配合物 3 的 B 带吸收相对其配体却有一定红移, 这是由于羧酸根离子和 Eu^{3+} 配位后, 解除了原来的 C=O 和 C=C 键的 $\pi-\pi$ 共轭, 且由于硝基是

强吸电子基, 当配位以后, 吸电子性被解除, 体系的电偶极矩变大, 使体系能量升高, 容易被激发, 从而导致吸收波长红移^[28]。这也有力的证明了配体和稀土铕离子的配位 (表 3)。

表 3 Eu 系列配合物及其配体的 UV-Vis 吸收峰

Table 3 UV-Vis absorption bands of the complexes and ligands

Objects	Assignments	
	E_2 / nm	B / nm
$\text{CH}_3\text{-L}$	207, 220	282
Complex 1	207, 219	274
Cl-L	207, 218	276
Complex 2	206, 217	271
$\text{NO}_2\text{-L}$	206, 225	302
Complex 3	202, 228	314
$\text{CH}_3\text{O-L}$	210, 225	291
Complex 4	220	284
HO-L	210, 225	310
Complex 5	210, 224	292
HL	205, 215	272
Complex 6	204, 215	265

2.4 配合物的荧光光谱

配合物的荧光光谱在室温下用英国艾丁伯格 FLS920 型稳态/瞬态荧光光谱仪测定, 激发和发射狭缝均为 0.4 nm。通过监测 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的发射, 得到配合物的激发光谱。以配合物 1 为例, 监测 618 nm 的发射波长, 在 200~550 nm 范围内得到样品的激发光谱; 用 280~330、395、463 nm 等多个波长可有效激发样品, 在 550~750 nm 范围内得到配合物的发射光谱, 如图 7 所示。可以看出: 配合物 1 的激发光谱由三部分组成, 第一部分为 331 nm 附近出现的强的吸收带, 归属为 $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 的电荷迁移带跃迁, 即 Eu^{3+} 与近邻的 O^{2-} 形成 $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 键合, O^{2-} 的电子从 $2p$ 轨道上迁移至 Eu^{3+} 的 $4f$ 壳层, 或称 LMTC 配体到金属的电荷迁移跃迁; 第二部分为 361、374、394 和 464 nm 处的锐峰, 分别归属为 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁, $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ 、 $^7F_0 \rightarrow ^5G_6$ 、 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 和 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ ^[29]; 第三部分为 250~450 nm 范围内的宽峰, 归属为激发光对配体的激发^[30]。这个范围内, 配体吸收能量后, 将能量传递给中心稀土离子, 稀土离子通过特征发射将能量释放, 这就是所谓的“天线效应”(Antenna effect)。“天线效应”不但提高了配体与稀土离子之间的能量传递的效率, 增强了稀土离子本身的发射强度, 而且显著的拓宽了稀土离子对激发

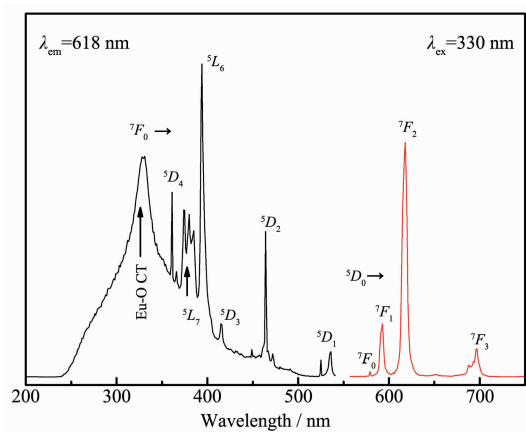


图7 配合物1的室温激发和发射光谱

Fig.7 Excitation and emission spectra of complex 1 at room temperature

光的选择性,大大降低了稀土离子对激发光源的单一性的要求。

配合物的发射光谱中,能够观察到的发射有4组锐峰,位于579、593、618和697 nm。这4组峰分别归属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 。其中, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 为磁偶极跃迁, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 为电偶极跃迁。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 比 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 强很多,说明稀土离子处于非对称反演中心,即 Eu^{3+} 处于无反演对称中心的配位环境中,这一点在单晶结构分析中也得到了证明。而光谱选择定则禁阻的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁在该光谱中也被观察到,尽管非常弱,更说明 Eu^{3+} 所处配位环境的对称性很低。单晶X射线分析结果表明配合物2中有2种不同格位的 Eu^{3+} 离子,即Eu1和Eu2,但在该配合物的室温发射光谱中没有观察到2个 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁(579 nm处没有分裂),在低温荧光光谱中仍没有观测到分裂^[4],推测可能原因是Eu1和Eu2的配位环境差异微小。另外,在室温真空情况下,分别测量了6种样品的荧光寿命。检测 Eu^{3+} 在618 nm的特征激发,激发波长采用250、260或者340 nm的配体激发波段避开 Eu^{3+} 的特征激发,结果拟合得到2个寿命 τ_1 和 τ_2 ,分别归属为配体中心的荧光寿命和 Eu^{3+} 的荧光寿命。对于1 $\tau_1=110 \mu\text{s}$, $\tau_2=338 \mu\text{s}$,对于2 $\tau_1=97 \mu\text{s}$, $\tau_2=371 \mu\text{s}$,对于3 $\tau_1=7.4 \mu\text{s}$, $\tau_2=18.4 \mu\text{s}$,对于4 $\tau_1=119 \mu\text{s}$, $\tau_2=241 \mu\text{s}$,对于5 $\tau_1=189 \mu\text{s}$, $\tau_2=545 \mu\text{s}$,对于6 $\tau_1=190 \mu\text{s}$, $\tau_2=690 \mu\text{s}$ 。

其他配合物的荧光光谱与配合物1相似,主要区别在于发光强度不同和 Eu^{3+} 特征峰的位置有少许位移。在保持相同的激发狭缝和发射狭缝宽度情况下,记录到6种配合物的荧光发射强度排序由强

到弱为:肉桂酸铕6,对羟基肉桂酸铕5,对氯肉桂酸铕2,对甲氧基肉桂酸铕4,对甲基肉桂酸铕1,对硝基肉桂酸铕3。造成荧光强度差异的主要原因是 对位取代基的电子效应不同将不同程度改变配体的三重态能级,造成三重态和中心离子激发态匹配程度不同,最终造成不同的传递效率、荧光强度、荧光寿命差异,其进一步的研究工作正在进行中。另外,配合物6中没有配位的溶剂小分子,降低了小分子振动造成的荧光猝灭;也没有对位取代基带来的C-H、O-H的振动和荧光猝灭,所以配合物6荧光强度最强。

3 结论

本文主要报道了6种 Eu^{3+} -肉桂酸配合物的合成、结构和光谱性能,并研究了肉桂酸苯环上不同对位取代基对配合物性能的影响。晶体结构表明,配合物形成了一维链状或双核结构。在配合物1、2、3中, Eu^{3+} 配位数为9,且有2种不同的配位环境,形成了2个晶体学不等价格位。红外光谱证明了羧酸的解离和羧酸根离子的配位,紫外-可见吸收光谱观察到对位取代配体的B带吸收带因取代基电子效应影响较肉桂酸的B带吸收带均发生红移,配合物的B带吸收带因羧酸离子与 Eu^{3+} 配位而发生明显红移(3)或蓝移(1,2,4,5,6)。光致荧光光谱发现,配体激发峰能够有效激发配合物,说明配合物中有明显的天线效应,发生了配体到金属的能量传递(LMET)。而强吸电子性的对位取代硝基使得配体三重态能级升高,从而使三重态与中心离子激发态能级匹配程度降低,传递效率下降,造成荧光强度和荧光效率降低明显。

参考文献:

- [1] Lammle K, Trevethan T, Schwarz A, et al. *Nano Lett.*, **2010**, *10*:2965-2971
- [2] Hang T, Zhang W, Ye H Y, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*:3577-3598
- [3] Llqwellyn P L, Horcajada P, Maurin G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*:13002-13008
- [4] Binnemans K. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*:4283-4374
- [5] Bünzli J C G, Piguet C. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*:1048-1077
- [6] Strasser C A, Chien C H, Lopez M D G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*:946-950

- [7] Tang H, Tang H, Zhang Z, et al. *Synth. Metals*, **2009**,**159**: 72-77
- [8] Li C Y, Zhang X B, Qiao L, et al. *Anal. Chem.*, **2009**,**81**: 9993-10001
- [9] Vigato P A, Peruzzo V, Tanburini S. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**,**253**:1099-1201
- [10] Singh J, Dutta P K. *J. Macro. Sci. A*, **2011**,**48**:246-253
- [11] Gao W Y, Niu Y, Chen Y, et al. *Cryst. Eng. Comm.*, **2012**, **14**:6115-6117
- [12] Alliger G E, Müller P, Do L H, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**:4107-4115
- [13] Riley K E, Hobza P. *Cryst. Growth Des.*, **2011**,**11**:4272-4278
- [14] Lam A W H, Wong W T, Gao S, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**:149-163
- [15] Yan B, Zhang H J, Wang S B, et al. *J. Chin. Chem. Soc.*, **1997**,**44**:567-573
- [16] Arnaud N, Georges J. *Analyst*, **2000**,**125**:1487-1490
- [17] Oyang L, Sun H L, Wang X Y, et al. *J. Mole. Struc.*, **2005**, **740**:175-180
- [18] Roh S G, Oh J B, Nah M K, et al. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2004**,**25**:1503-1507
- [19] YANG Yan-Hong(杨艳红), LI Ye(李野), NIU Shu-Yun(牛淑云), et al. *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2010**, **27**:1055-1059
- [20] MAO Jia-Yuan(茅嘉原), FANG Hong-Xin(方红新), XU Qing-Feng(徐庆峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**:1046-1050
- [21] Lu Y, Miller J D. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**,**256**:41-52
- [22] Kariakin A, Davydov D, Peterson J A, et al. *Biochem.*, **2002**,**41**:13514-13525
- [23] Cui Z, Ren H, Liu G, et al. *J. Rare Earths*, **2006**,**24**:724-727
- [24] Seward C, Hu N X, Wang S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:134-137
- [25] Manson J L, Arif A M, Incarvito C C D, et al. *J. Solid State Chem.*, **1999**,**145**:369-378
- [26] Pretsch E, Bühlmann P, Affolter C. Translated by RONG Guo-Bin (荣国斌). *Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data*(波谱数据表有机化合物的结构解析). Shanghai: Shanghai University of Polytechn-ology Press, **2002**:397
- [27] Yang W, Hou Q, Liu C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**: 1351-1355
- [28] Li Y, Zou Y. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**:2952-2958
- [29] ZHOU Xian-Ju(周贤菊), CHEN Jia(陈加), YANG Xiao-Dong(杨小东). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**:932-936
- [30] Erőstyák J, Buzády A, Hornyák I, et al. *J. Photochem. Photobio. A*, **1998**,**115**:21-26