

反应型三元铈配合物的合成及发光性能研究

郭栋才^{1,2}, 舒万良¹, 张为², 刘又年¹, 周悦²

1. 中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083

2. 湖南大学化学化工学院, 湖南长沙 410082

摘要 文章以邻菲咯啉为第一配体, 顺丁烯二酸酐、丙烯腈、十一烯酸、油酸和亚油酸为活性第二配体, 合成了5种新的反应型三元铈配合物。通过元素分析, EDTA配位滴定分析, 红外、紫外和荧光光谱分析, 对标题配合物的组成和结构进行了表征, 并研究了它们的发光性能。结果表明, 5种新的反应型三元配合物与相应的二元配合物相比发光强度大大提高, 反应型配体产生“协同效应”的能力为: 亚油酸>油酸>丙烯腈>顺丁烯二酸酐>十一烯酸。且配合物中引入了能与其他单体共聚的活性第二配体, 为合成具有优异发光性能的键合型稀土高分子功能材料提供了一条新的途径。

关键词 稀土; 邻菲咯啉; 反应型; 三元配合物; 发光

中图分类号: O614.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2004)09-1028-04

自从20世纪60年代, Wolff等^[1]制得铈-噻吩甲酰三氟丙酮-聚甲基丙烯酸甲酯的配合物发光材料以来, 基于稀土高分子配合物发光材料兼有稀土离子优异的发光性能和高分子易加工的特点, 引起了全世界科技工作者的研究兴趣, 并取得了许多成果^[2-4]。稀土高分子主要有两种类型: 一是掺杂型稀土高分子^[5]。其制备方法是把稀土化合物通过机械共混和熔融共混等方法均匀地分散到单体或聚合物中。二是键合型稀土高分子^[6]。由于稀土离子直接键合在聚合物链上, 克服了掺杂型稀土高分子亲和性小, 材料透明性和力学性能差等缺点。使稀土高分子材料的荧光强度随稀土含量增大而呈线性递增, 不出现浓度猝灭^[7, 8]。键合型稀土高分子的合成途径主要有两种, 即先聚合后配合和先配合后聚合。本研究以合成具有优良光致发光和电致发光性能的键合型稀土高分子为目标, 本着先配合再聚合的思路, 合成了5种新的Eu-邻菲咯啉-活性配体三元配合物(尚未见文献报道), 通过元素分析和EDTA配位滴定确定了其组成, 利用红外光谱、紫外光谱分析对其结构进行了表征, 并采用荧光光谱对它们的发光性能进行了研究, 结果表明, 5种标题配合物均具有良好的发光性能, 对合成具有优良发光性能的键合型稀土高分子具有重要的意义。

1 实验

1.1 化学药品

Eu₂O₃、纯度为99.99%; 乙醇钠无水乙醇溶液: 自制^[9];

1,10-菲咯啉(Phen)、分析纯; 十一烯酸(UAH)、化学纯; 顺丁烯二酸酐(MA)、化学纯; 丙烯腈(AN)、化学纯; 油酸(OAH)、化学纯; 亚油酸(LOAH)、化学纯; 其他试剂均为分析纯。

1.2 配合物的合成方法

5种标题配合物的制备过程基本相似, 现以Eu(UA)₃·Phen·H₂O的合成为例加以说明。称取2 mmol Eu₂O₃置于烧杯中, 加10 mL浓盐酸, 在恒温磁力搅拌器上加热溶解完全, 呈无色透明溶液。继续加热, 直至液体完全被蒸干, 得到白色粉末状固体氯化铈。待固体冷却后, 加15 mL无水乙醇溶解, 得无色透明的氯化铈无水乙醇溶液。称取4 mmol邻菲咯啉, 加10 mL无水乙醇溶解, 得无色透明溶液。把邻菲咯啉的无水乙醇溶液逐滴加入上述EuCl₃乙醇溶液中, 溶液逐渐变成浑浊液。反应1 h后, 用滤纸沾上溶液, 用电吹风烘干, 放在紫外灯下检测, 无明显红光现象。称取12 mmol的第二配体(十一烯酸), 用无水乙醇溶解, 得澄清溶液。如果第二配体是酸, 则需加乙醇钠无水乙醇溶液中和。把EuCl₃和邻菲咯啉的反应液滴加入第二配体中, 用乙醇钠无水乙醇溶液调节反应液pH值到6~7之间, 反应1 h后, 在紫外灯下检测所得配合物发出明亮红光。继续反应4 h, 静置让沉淀完全析出, 抽滤, 用无水乙醇洗涤至产物无氯离子, 再用丙酮洗涤一次, 将产物真空干燥至恒重, 碾磨得白色固体粉末产品。

1.3 实验仪器及测试方法

稀土元素由EDTA容量法测定, 稀土配合物用

收稿日期: 2003-12-06, 修订日期: 2004-03-28

基金项目: 湖南省科技厅科技开发基金(02GKY3064)资助课题

作者简介: 郭栋才, 1966年生, 湖南大学化学化工学院副教授, 在职博士研究生

V(HNO₃):V(HClO₄)=1:1的混酸加热硝化分解, 稀土溶液用六亚甲基四胺溶液调pH 5~6, 二甲酚橙作指示剂; C, H和N元素由德国 Heraeus CHN-O-RAPID 型元素分析仪测定; 红外光谱(450~4 000 cm⁻¹)用 PERKIN-ELMER Spectrum One 红外光谱仪测定, 溴化钾压片; 紫外光谱(190~450 nm)用二甲亚砷溶解样品, 由 WFZ-26A 紫外-可见分光光度计测定; 荧光光谱用 HITACHI F-2500 型荧光光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 配合物的性质及组成

标题配合物的颜色为白色, 配合物难溶于水, 乙醇, 乙醚, 丙酮等溶剂, 易溶于二甲亚砷。从表1中的数据可以推断出配合物分子组成为 EuX_nphen_m·H₂O [X=MA, AN, UA, OA, LOA; n=2~4; m=1~2], 各元素的实测值与理论计算基本相符。

Table 1 Data of elemental analysis of complexes

Complexes	Eu%	C%	H%	N%
Eu(UA) ₃ Phen·H ₂ O	17.36(16.88)	59.36(60.05)	7.72(7.50)	3.38(3.11)
Eu(MA) ₂ Phen·H ₂ O	28.20(27.82)	43.12(43.97)	2.70(2.58)	5.52(5.13)
Eu(AN) ₄ (Phen) ₂ ·2H ₂ O	20.24(19.98)	56.04(56.84)	4.50(4.24)	15.27(14.73)
Eu(OA) ₃ Phen·H ₂ O	13.21(12.72)	65.79(66.36)	9.46(9.20)	2.51(2.35)
Eu(LOA) ₃ Phen·H ₂ O	13.25(12.79)	66.10(66.70)	8.97(8.74)	2.50(2.36)

注: 括号内的值为理论计算值

2.2 红外光谱分析

标题配合物的红外光谱图如图1所示, 谱图显示所有配合物的红外光谱均相似, 表明配合物具有相似的结构。但配合物的红外光谱与配体的红外光谱相比较, 却有明显的不同。

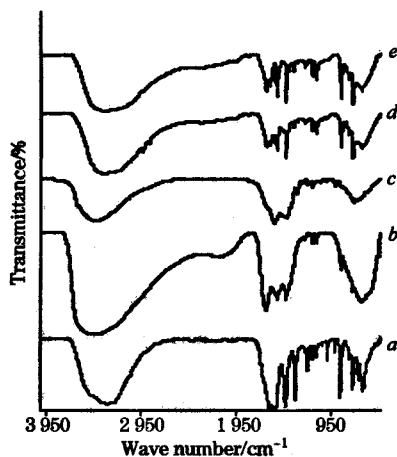


Fig. 1 The infrared spectra of complexes

- a, Eu(MA)₂Phen·H₂O; b, Eu(AN)₄(Phen)₂·2H₂O;
c, Eu(UA)₃Phen·H₂O; d, Eu(OA)₃Phen·H₂O;
e, Eu(LOA)₃Phen·H₂O

红外光谱图显示, 顺丁烯二酸酐自由配体的 C=O 伸缩振动吸收峰(1 850, 1 790 cm⁻¹), C—O—C 伸缩振动吸收

峰(1 280, 1 230 cm⁻¹) 在形成配合物后消失, 而在 1 592 cm⁻¹处和 1 427 cm⁻¹处分别出现了 ν_{as(COO)}和 ν_{s(COO)}吸收, 表明顺丁烯二酸酐中的氧原子与 Eu³⁺ 离子发生了配位^[10]。丙烯腈自由配体的 C=N 键的伸缩振动吸收峰位于 2 250 cm⁻¹处, 且吸收很强, 在形成配合物后此吸收峰消失, C—C 键的伸缩振动吸收峰位于 1 647 cm⁻¹处, 而在配合物中, 此吸收峰出现在 1 626 cm⁻¹处, 发生了红移, 表明 Eu³⁺ 离子与丙烯腈中的氮原子发生了配位^[10]。十一烯酸、油酸和亚油酸自由配体的 5 个特征吸收峰在形成配合物后均消失, 而十一烯酸在 1 580 cm⁻¹处和 1 412 cm⁻¹处, 油酸在 1 592 cm⁻¹处和 1 420 cm⁻¹处, 亚油酸在 1 593 cm⁻¹处和 1 422 cm⁻¹处分别出现了 ν_{as(COO)}和 ν_{s(COO)}吸收, 且它们的 Δν_{as} (168, 172 和 171 cm⁻¹)均小于 200 cm⁻¹, 说明十一烯酸根、油酸根、亚油酸根的氧原子均与 Eu³⁺ 离子二齿成键^[11]。

邻菲咯啉位于 1 587 cm⁻¹处的 C—N 伸缩振动峰, 在形成配合物后均红移到 1 519 cm⁻¹附近, 表明邻菲咯啉的氮原子与 Eu 离子成键^[12]。振动峰移向低频, 是因为形成配合物后, 降低了 Phen 环中 C=N 键力常数所致。另外, 所有标题配合物于 3 100~3 500 cm⁻¹出现一宽吸收峰, 为水分子振动吸收峰, 表明配合物中含有结晶水^[10]。

2.3 紫外光谱分析

标题配合物及其配体的特征吸收峰波长如表2, 结果表明, 所有标题配合物的紫外光谱均相似, 本文仅给出了 Eu(MA)₂Phen·H₂O及其配体的紫外光谱图(见图2)。表2及图2的数据显示所有配体紫外特征吸收峰均发生位移并叠加形成强而宽的相应配合物特征吸收峰, 表明 Eu³⁺ 分别与第一配体 Phen 和活性第二配体 UA, MA, AN, OA, LOA 形成了稳定的螯合环, 进一步说明 Eu³⁺ 与配体间配位成键。同时各配体均能强力吸收紫外光, 并将能量传递给中心 Eu³⁺, 这对标题配合物的发光具有非常重要的作用。

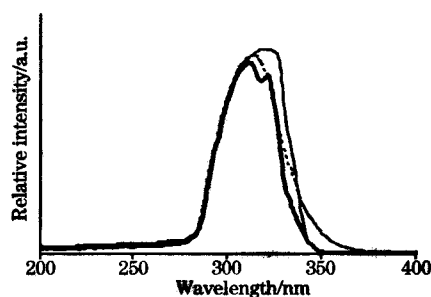


Fig. 2 The UV spectra of Eu(MA)₂Phen·H₂O and its ligands

Table 2 Data of UV spectra of complexes and ligands

Complex	λ _{max} /nm	配体	λ _{max} /nm
Eu(UA) ₃ Phen·H ₂ O	293	十一烯酸	296
Eu(MA) ₂ Phen·H ₂ O	311	顺丁烯二酸酐	313
Eu(AN) ₄ (Phen) ₂ ·2H ₂ O	311	丙烯腈	293
Eu(OA) ₃ Phen·H ₂ O	311	油酸	305
Eu(LOA) ₃ Phen·H ₂ O	320	亚油酸	301
		邻菲咯啉	321

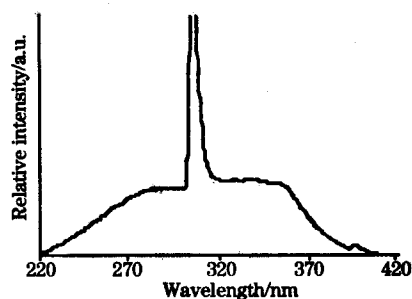
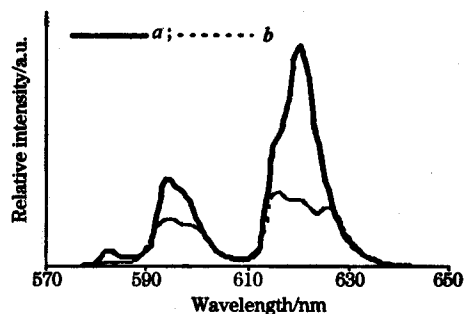
2.4 荧光光谱分析

标题配合物荧光光谱数据及发射峰的归属见表 3, 结果表明, 所有标题配合物的荧光发射光谱均相似, 发出了 Eu 的 ${}^5D_0 - {}^7F_2$, ${}^5D_0 - {}^7F_1$, ${}^5D_0 - {}^7F_0$ (很弱) 特征光。

Table 3 Data of fluorescence spectra of complexes

Complex	EX/nm	${}^5D_0 - {}^7F_2$	${}^5D_0 - {}^7F_1$	${}^5D_0 - {}^7F_0$
		EM/nm (Intensity)	EM/nm (Intensity)	EM/nm (Intensity)
Eu(UA) ₃ Phen·H ₂ O	280.0	619.0(1 221.4)	595.0(863)	582.5 (未检出)
Eu(MA) ₂ Phen·H ₂ O	254.0	621.0(1 370.0)	594.0(771.1)	582.5 (未检出)
Eu(AN) ₄ (Phen) ₂ ·2H ₂ O	338.0	620.5(1 966)	595.0(814)	582.5(153.6)
Eu(OA) ₃ Phen·H ₂ O	342.0	620.5(3 079)	595.0(1 243)	582.5(219.0)
Eu(LOA) ₃ Phen·H ₂ O	338.0	620.5(3 462)	594.0(1 387)	582.5 (245.0)
Eu(Phen) ₃ ·3H ₂ O	344.0	619.0 (1 038)	595.0 (748)	582.5 (70.0)

本文仅给出了 Eu(LOA)₃Phen·H₂O 的激发光谱图和荧光光谱图(见图 3 和图 4)。首先, 以 614 nm 的发射波长测 Eu(LOA)₃Phen·H₂O 的激发光谱(见图 3), 再以最佳的激发波

Fig. 3 The excitation spectrum of Eu(LOA)₃Phen·H₂OFig. 4 The emission spectra of Eu(LOA)₃Phen·H₂O (a) and Eu(Phen)₃·3H₂O (b)

长(338 nm)激发, 测得 Eu(LOA)₃Phen·H₂O 的发射光谱(见图 4)。图 3 在 307 nm 附近会出现 1 个半频峰(此峰与激发光谱峰重叠), 图 4 在 676 nm 附近会出现 1 个倍频峰, 这 2 个峰均应排除。

由图 4 可见, 在 338 nm 紫外光激发下, 位于 620.5, 595.0 和 582.5 nm 处出现 3 组强度不同的发射峰, 分属于 Eu³⁺ 的 ${}^5D_0 - {}^7F_2$, ${}^5D_0 - {}^7F_1$ 和 ${}^5D_0 - {}^7F_0$ 跃迁。所有标题配合物的发射波谱中, 以 Eu³⁺ 的 ${}^5D_0 - {}^7F_2$ 轨道跃迁所发射的波长 620 nm 特征光为最强, 单色性好, 荧光表现为红光。图 4 显示, Eu(III)-邻菲咯啉二元配合物的发光较弱且峰形呈歧形, 而加入反应型第二配体后, 所合成的三元配合物的发光效果明显改善。这是因为第二配体的加入扩大了配合物共轭 π 键的范围, 有利于能量转移, 使三元配合物的荧光强度大大提高。各反应型配体产生“协同效应”的能力为: 亚油酸 > 油酸 > 丙烯酸 > 顺丁烯二酸酐 > 十一烯酸。因此, 将这类标题配合物引入高分子可制备性能稳定和发光效果好的键合型稀土高分子功能材料。

参 考 文 献

- [1] Wolff N E, Pressley R J. Appl. Phys. Lett., 1963, 2: 152.
- [2] Okamoto Y, Ueba Y, Dzhanibecov N F et al. Macromolecules, 1981, 14: 17.
- [3] Li wenlian, Mishima T. Inorg. Chim. Acta, 1986, 121: 93.
- [4] TANG Jie-yuan, ZHANG Wen-gong, CHEN Lian-ying(唐洁渊, 章文贡, 陈莲英). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2002, 20(3): 234.
- [5] Ueba Y, Banks E, Okamoto Y. J. Appl. Polym. Sci., 1980, 25: 2007.
- [6] LING Qi-dan, ZHANG Wen-gong(凌启淡, 章文贡). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 1998, 16(1): 9.
- [7] WANG Dong-mei, LIN Quan, FU Lian-she et al(王冬梅, 林 权, 符连社等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 22(4): 695.
- [8] WANG Wen, WANG Lian-hui, LIN Mei-juan et al(王 文, 汪联辉, 林美娟). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2002, 15(3): 301.
- [9] SI Hang(司 航). Organic Chemical Materials(3rd edition)(有机化工原料, 第三版). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1999. 101.
- [10] Koji Nakamshi, Solomon P H. Infrared Absorption Spectroscopy(红外光谱分析 100 例. 译: 王绪明(WANG Xu-ming)). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1984. 18.
- [11] Nakamoto K, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds(无机和配位化合物的红外拉曼光谱). 译: 黄德如(HUANG De-ru), 汪仁庆(WANG Ren-qing). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1986. 237.
- [12] HU Ming, ZHAO Yong-liang, LI Hai-sheng et al(胡 明, 赵永亮, 李海生等). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nemongol[内蒙古大学学报(自然科学版)], 2000, 31(5): 504.

Synthesis and Luminescence Properties of Reactive Ternary Europium Complexes

GUO Dong-cai^{1,2}, SHU Wan-gen¹, ZHANG Wei², LIU You-nian¹, ZHOU Yue²

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central Southern University, Changsha. 410083, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

Abstract In this paper, five new reactive ternary europium complexes were synthesized with the first ligand of 1, 10-phenanthroline and the reactive second ligands of maleic anhydride, acrylonitrile, undecenoic acid, oleic acid and linoleic acid, and also characterized by means of elemental analysis, EDTA titrimetric method, FTIR spectra and UV spectra. The fluorescence spectra show that the five new ternary complexes have much higher luminescence intensity than their corresponding binary complexes, and the synergy ability sequence of the five reactive ligands is as follows: linoleic acid > oleic acid > acrylonitrile > maleic anhydride > undecenoic acid. At the same time, the reactive ternary europium complexes coordinated with the reactive ligands, which can be copolymerized with other monomers, will provide a new way for the synthesis of bonding-type rare earth polymer functional materials with excellent luminescence properties.

Keywords Rare earth; 1, 10-Phenanthroline; Reactive; Ternary complex; Luminescence

(Received Dec. 6, 2003; accepted Mar. 28, 2004)