

稀土(Eu^{3+} 、 Tb^{3+})含氮杂环配合物的合成、表征及其荧光性质*

钱国栋** 王民权

(浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

吕少哲 黄世华

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

摘要 在无水乙醇溶液中分别合成了 Eu^{3+} 离子、 Tb^{3+} 离子与 2, 2'-联吡啶(Dipy)、1, 10-邻菲罗啉(Phen)的四种配合物, 研究了配合物的荧光性质. 由于 Phen 含有较大范围的共轭 π 键和较好的刚性平面, 含 Phen 配合物的荧光强度均要比含 Dipy 配合物的强; 配合物的高分辨荧光光谱表明, Eu^{3+} 离子在 $\text{Eu}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物中处于 C_1 或 C_2 或 C_s 的对称性位置.

关键词 稀土有机配合物, 荧光性质, 格位对称性

1 引 言

稀土离子与氮的亲合力小于氧, 在水溶液中, 稀土离子与水的相互作用很强. 作为弱碱性的氮给予体, 有机含氮杂环配体难以与水竞争而取代水, 故很难得到稀土的含氮杂环配合物. 直到 1964 年, 人们才利用具有适当极性的非水溶剂为介质, 分别合成了稀土与 2, 2'-联吡啶(Dipy)和 1, 10-邻菲罗啉(Phen)的各种配合物^{1, 2}. 稀土有机配合物经紫外激发后, 常可得到强的稀土离子特征荧光. 稀土 β 二酮配合物和稀土芳香羧酸配合物的荧光性质已有较多研究和报道, 而有关稀土含氮杂环配合物的荧光性质研究则甚少. 本文在配合物合成和表征的基础上, 研究了稀土含氮杂环配合物的荧光性质, 并用高分辨荧光光谱着重研究了中心 Eu^{3+} 离子在配合物中的能级结构及其格位对称性.

2 样品制备与测试

2.1 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 的联吡啶(Dipy)和邻菲罗啉(Phen)配合物的合成

纯度 99.9% 的 Eu_2O_3 和 Tb_2O_3 溶于盐酸, 加热将过量的盐酸蒸干, 溶液由糊状变为白色析晶, 获得 $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$ 、 Tb^{3+}) 水合氯化稀土, 将白色析晶溶于无水乙醇待用.

Eu^{3+} 、 Tb^{3+} -Dipy 配合物合成: 按 $\text{Dipy} : \text{RE}^{3+} = 2 : 1$ 的化学配比将分析纯 Dipy 加入热的水合氯化稀土无水乙醇溶液中, 在 $> 60^\circ\text{C}$ 条件下搅拌 10min, 将白色沉淀物过滤, 用冷无水乙醇洗涤, 真空干燥, 即得所需样品.

* 国家自然科学基金资助项目

** 通讯联系人

1997 年 8 月 19 日收到

Eu^{3+} 、 Tb^{3+} -Phen 配合物化学合成: Phen 溶于无水乙醇, 按 Phen $\text{RE}^{3+} = 4:1$ (Phen 过量一倍) 将 Phen 溶液加入稀土溶液, 室温下搅拌 1 小时, 陈置 24 小时后过滤, 用无水乙醇洗涤, 真空干燥, 得到白色粉末样品。

2.2 分析测试

采用 Carlo-Erba 1106 型全自动元素分析仪测定配合物的 C、H、N 含量; 稀土离子 (Eu^{3+} 、 Tb^{3+}) 含量采用 EDTA 容量法滴定; IR 采用 PE 983 红外光谱仪测试, KBr 压片法; 室温荧光光谱采用 Hitachi 850 型荧光分光光度仪测试; 高分辨荧光光谱的测试采用如下方法, HRG 9-5-90 氮分子激光器的 337.1nm 激光线激发置于装有液氮的杜瓦瓶内 (77K) 的样品, 荧光经 SPEX 1403 高分辨光谱仪分光, R955 型光电倍增管接收, 再经 Boxcar 积分器平均, 送入微机处理, 得到配合物的高分辨荧光光谱。

3 结果与讨论

3.1 配合物的表征

配合物的元素分析结果列于表 1 中, 确认四种配合物的分子式分别为: $\text{Eu}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tb}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

表 1 配合物元素分析 (%)

Table 1 Elemental analyses of the complexes of Dipy and Phen with Eu^{3+} and Tb^{3+} ions.

Element	$\text{Eu}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Tb}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{Tb}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
	exp.	cal.	exp.	cal.	exp.	cal.	exp.	cal.
Eu or Tb	25.22	25.05	23.36	23.21	24.32	24.46	22.63	22.77
C	39.69	39.59	44.24	44.02	36.83	36.97	41.47	41.31
H	3.47	3.32	2.91	3.08	3.53	3.72	3.38	3.46
N	9.30	9.23	8.67	8.56	8.63	8.63	7.89	8.03

图 1 给出 $\text{Eu}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱, $\text{Tb}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tb}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的红外谱图分别与对应的 $\text{Eu}(\quad)$ 配合物相似。

仔细分析图 1 可知, 与联吡啶试剂的红外谱相比, 配合物 $\text{Eu}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的红外谱中, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 由 1580cm^{-1} 移至 1597cm^{-1} , C-H 面外弯曲振动 ($\nu_{\text{C-H}}$) 由 750cm^{-1} 移至 768cm^{-1} , 这是由于联吡啶的两个氮原子与中心铕离子配位后, 吡啶环的呼吸振动受阻, 能量升高的原因。此外, $\nu_{\text{C-H}}$ 肩峰在形成配合物后完全劈裂, 1492cm^{-1} 、 1475cm^{-1} 、 1316cm^{-1} 、 814cm^{-1} (图中画短线) 等新峰的出现也证实了配合物的形成^[1]。在 $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物的红外光谱中, C=N 伸缩振动由 Phen 中的 1658cm^{-1} 移至 1592cm^{-1} , 是由于 Phen 与中心铕离子配合后, 降低了 Phen 环中 C=N 键的力常数^[3]。

3.2 配合物的荧光性质

Phen 和 Dipy 的三重态能级分别为 22123cm^{-1} 和 22940cm^{-1} ^[4], 高于 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4$

能级(20430cm^{-1})及 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0$ 能级(17250cm^{-1})和 $^5\text{D}_1$ (19020cm^{-1})能级, 满足配合物分子内传能配体三重态能级要高于稀土离子发射能级的条件^[5], 可以提高 Eu^{3+} 离子和 Tb^{3+} 离子的特征荧光强度. 表 2 列出了它们的荧光数据.

表 2 配合物荧光数据

Table 2 Fluorescence data of the complexes of Dipy and Phen with Eu^{3+} and Tb^{3+} ions.

Complex	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$I/\text{a. u.}$	$I/\text{normalized}$
$\text{Eu}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	340.8	614.4	459.0	1.00
$\text{Tb}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	338.4	544.8	615.3	1.34
$\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	352.2	617.7	918.3	2.00
$\text{Tb}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	352.8	544.3	1009.8	2.20

由表 2 可见, 有机配体 Phen 和 Dipy 与 Tb^{3+} 离子的传能较为有效, 这可能与它们之间的能级位置有关. Sato 等人^[6]的研究表明, 有机配体的三重态能级与稀土离子的激发态能级之间存在最佳匹配, 能差过大不利于有效传能, 能差过小则可能产生由稀土离子发射能级向配体三重态能级的逆向跃迁. 相对 Eu^{3+} 离子, Phen 和 Dipy 的磷光光谱与 Tb^{3+} 离子的吸收光谱重叠程度较大, 更有利于能量的有效传递. 此外, 比较四个配合物的荧光强度, 发现含 Phen 的配合物均要比含 Dipy 的配合物强. 研究认为, 上述结果与配体的结构有关^[3,4]. Phen 的结构式如下:

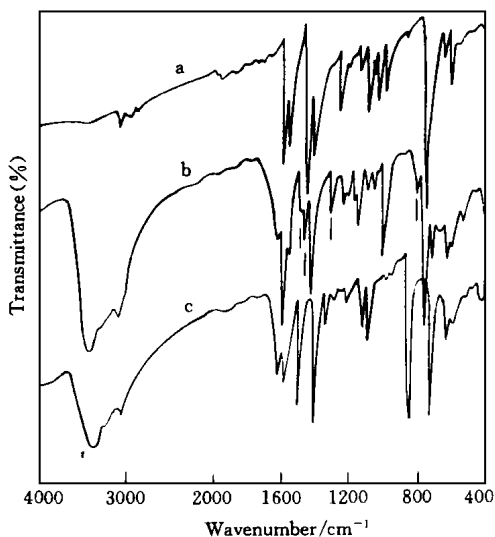
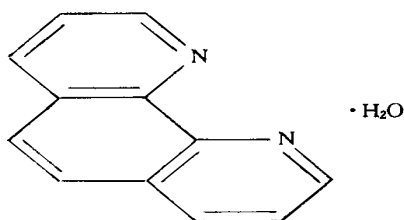


图 1 配合物红外光谱

Fig. 1 IR spectra of 2,2'-dipyridyl (a), $\text{Eu}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) and $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c).

由于 Phen 三个环共轭平面, 使氮原子处有较高的电子云密度, 便于配体与稀土离子键合时有较好的轨道交叠, 更有利于能量的有效传递. 此外, Phen 含离域 π 键的范围较大, 使该键所在平面的刚性比 Dipy 大, 而 Dipy 在形成配合物后, 其两个杂环之间的

C-C 单键仍有一定程度的自由旋转而耗散能量, 使荧光强度大为减弱. 可见, 在设计合成荧光稀土有机配合物时, 应该使它的分子内含有较大范围的共轭 π 键和较好的刚性平面.

3.3 中心 Eu^{3+} 离子在配合物中的格位对称性

因为稀土离子的能级是简并的, 在配位场作用下, 简并能级将产生 Stark 劈裂. $4f^6$ 组态的能级简并度为 $(2J+1)$, 因此, Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0$ 与基态 $^7\text{F}_0$ 之间的跃迁不因配位场的影响而分裂, 且 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J (J=1\sim 6)$ 跃迁具有精细结构的发射光谱. 利用 Eu^{3+} 离子作为光谱探针, 可测定中心离子 Eu^{3+} 的格位数及对称性, 确定化学环境变化后的能级分裂情况. 为此, 用 337.1nm 的氮分子激光作为激发源, 测定了两种含 Eu^{3+} 配合物的高分辨光谱, 结果示于图 2 和表 3.

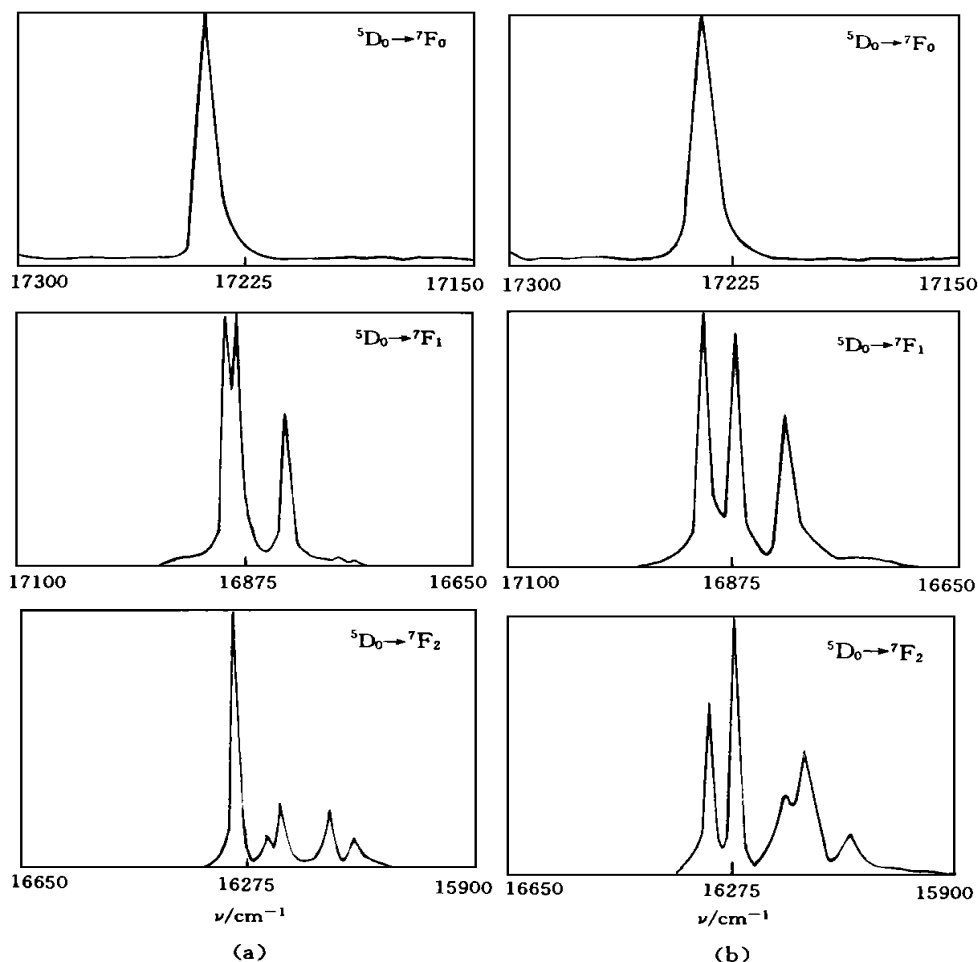


图 2 77K 测得的配合物高分辨荧光光谱

Fig. 2 High-resolution laser excited emission spectra of $\text{Eu}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) measured at 77K.

结果表明, 两种配合物的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁谱带显著强于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁谱带, 表明中心 Eu^{3+} 离子均处于低对称性位置. 此外, 两种配合物的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁都给出了位于 17237 cm^{-1} 附近的单峰发射, 表明两者都各自只处于一种格位状态.

表 3 配合物精细荧光光谱数据

Table 3 Assignments of the band of the fine fluorescence spectra for the complexes.

$\text{Eu}^{3+}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Assignment
E/cm^{-1}	$\Delta E^*/\text{cm}^{-1}$	E/cm^{-1}	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	
17238	0	17236	0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$
16890	348	16900	336	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
16880	358	16872	364	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
16836	402	16822	414	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
16296	942	16310	926	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
16234	1004	16270	966	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
16220	1018	16180	1056	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
16138	1100	16154	1082	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
16096	1142	16082	1154	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$

* ΔE is the difference between 5D_0 level and the peak wavenumber.

根据表 3 结果可得图 3 所示的配合物中 Eu^{3+} 离子的光谱支项在配合物晶体场中分裂后的能级图. 配合物 $\text{Eu}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 Eu^{3+} 离子的 7F_1 能级分裂为 348cm^{-1} 、 358cm^{-1} 、 402cm^{-1} 3 个亚能级, 7F_2 能级分裂为 942cm^{-1} 、 1004cm^{-1} 、 1018cm^{-1} 、 1100cm^{-1} 、 1142cm^{-1} 5 个亚能级; 配合物 $\text{Eu}^{3+}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 Eu^{3+} 离子的 7F_1 能级和 7F_2 能级分别分裂为 336cm^{-1} 、 364cm^{-1} 、 414cm^{-1} 3 个亚能级和 926cm^{-1} 、 966cm^{-1} 、 1056cm^{-1} 、 1082cm^{-1} 、 1154cm^{-1} 5 个亚能级. 根据 f^6 组态 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 跃迁数目与格位对称性的关系^[7], 可以推知 Eu^{3+} 离子在配合物中处于 C_1 或 C_2 或 C_s 的对称性位置.

4 结 论

(1) 在无水乙醇溶液中分别合成了 Eu^{3+} 离子、 Tb^{3+} 离子与 Phen、Dipy 的四种配合物, 并经元素分析 IR 确证.

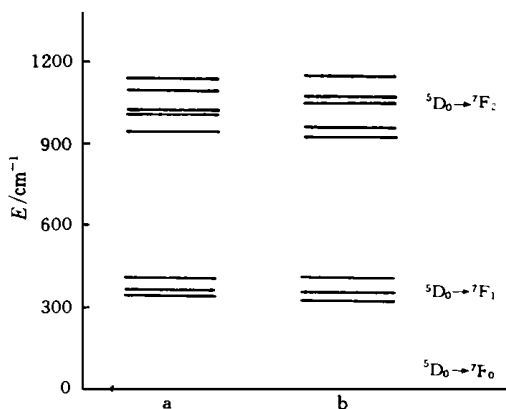


图 3 配合物中 Eu^{3+} 离子的 7F_J 亚能级图

Fig. 3 Schematic 7F_J sublevels of Eu^{3+} ion in $\text{Eu}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b).

(2) 由于 Phen 含有较大范围的共轭 π 键和较好的刚性平面, 含 Phen 的配合物的荧光强度均要比含 Dipy 的配合物强.

(3) 配合物的高分辨荧光光谱表明, Eu^{3+} 离子在 $\text{Eu}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物中处于 C_1 或 C_2 或 C_s 的对称性位置.

参 考 文 献

- [1] Sinha S P. Spectrochim. Acta, 1964, **20**: 879.
 [2] Hart F A, Laming F P. J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, **26**: 579.
 [3] 李沅英, 龚孟潇, 杨燕生等. 无机化学学报, 1990, **6**(3): 249.
 [4] 寿涵森, 虞 群, 叶建平. 发光学报, 1987, **8**(2): 84.
 [5] Crosby G A, Whan R E, Alire R M. J. Chem. Phys., 1961, **34**: 743.
 [6] Sato S, Wada M. Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, **43**: 1955.
 [7] 张思远. 发光与显示, 1983, **3**: 18.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND FLUORESCENCE OF Eu^{3+} , Tb^{3+} COMPLEXES WITH HETEROCYCLIC LIGANDS CONTAINING NITROGEN

Qian Guodong Wang Minquan

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Lu Shaozhe Huang Shihua

(Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Abstract

Four complexes of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions with 2, 2' - dipirydil (Dipy) and 1, 10-phenanthroline (Phen) were synthesized in the absolute ethanol solutions, and the fluorescence properties of the complexes were studied. With respect to Dipy, Phen has higher electron density in the conjugated system with the result of a higher orbital overlap and consequently an easier transfer of energy to the rare earth ions, which make the fluorescence intensity of Phen complexes be stronger than that of Dipy complexes. Moreover, the high resolution emission spectra of Eu^{3+} measured at 77K indicate that the symmetry of Eu^{3+} sites in $\text{Eu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}(\text{Dipy})_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is C_1 or C_2 or C_s .

Key words complexes of rare earths, fluorescence properties, site symmetry