

铈及其掺杂稀土噻吩乙酸、邻菲罗啉配合物的合成、表征及荧光性能

张梅, 赵永亮*, 赵艳芳, 王艳, 李海燕, 魏晓燕, 刘润花

(内蒙古大学 化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021)

摘要: 合成了十种以 2-噻吩乙酸 (TPAC)、邻菲罗啉 (Phen) 为配体, 单一稀土 Eu^{3+} 配合物、 Eu^{3+} 掺杂 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Er^{3+} 以及不同比例的 Eu^{3+} 掺杂 La^{3+} 异核配合物。进行了元素分析、摩尔电导、热谱、红外光谱、核磁共振及荧光性能研究。配合物的组成分别为 $\text{EuL}_3\text{L}'$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{L}_3\text{L}'$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{L}_3\text{L}'$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{L}_3\text{L}'$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{L}_3\text{L}'$ 和 $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{L}_3\text{L}'$ (其中 $L = \text{TPAC}$, $L' = \text{Phen}$)。羧酸的氧原子和邻菲罗啉的氮原子与稀土离子配位, 配合物为非电解质。荧光光谱的测试表明荧光惰性离子 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 对 Eu^{3+} 的荧光有增强作用, 顺序为 $\text{La}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Y}^{3+}$; Er^{3+} 对 Eu^{3+} 的荧光有猝灭作用。不同比例 Eu^{3+} 掺杂 La^{3+} 异核配合物中, 当 $\text{Eu}^{3+} : \text{La}^{3+} = 0.50 : 0.50$ 时敏化作用最强, 荧光强度值最大。

关键词: 2-噻吩乙酸; 邻菲罗啉; 铈配合物; 荧光

中图分类号: O482.31

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引言

稀土被誉为新材料的宝库, 在稀土的功能材料中, 发光材料占重要地位。有机芳香羧酸及含有芳香环的配体由于其对光能的吸收和转移好, 稀土芳香族羧酸配合物是一类发光性能较好的发光材料, 其开发与应用一直受到科研人员的极大关注^[1-3]。有关苯甲酸、苯二甲酸及取代苯甲酸稀土配合物的研究已有不少报道, 但是对于以 2-噻吩乙酸和邻菲罗啉为配体的稀土配合物的报道则较少, 尤其掺入荧光惰性稀土离子形成异核稀土配合物的研究仅有几篇报道。2004 年首次以 2-噻吩乙酸为配体, 稀土离子为中心体合成了四种二元配合物^[4] $\text{Ln}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), 研究了其发光性能并且测定了 $\text{Ce}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构, 结果表明, 两个 Ce 离子的配位方式不同, 其中一个 Ce 离子的配位数为 10, 另一个配位数为 9。2005 年 Ercules E. S^[5] 等也合成了一系列稀土和 2-噻吩乙酸的二元配合物, 提出了配合物发光过程中稀土离子和配体的能量传递方式。

为了探索其它具有芳香性的羧酸和芳香环配体稀土配合物的荧光性能, 本文在借鉴前人工作的基础上选取了 2-噻吩乙酸作为第一配体, 邻菲罗啉为第二配体, 合成了一系列铈及其他掺杂稀土为中心的配合物, 研究了其组成与发光性能的关系, 并探讨了其发光机理。

2 实验

2.1 试剂

稀土氧化物 Eu_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 纯度 99.99%。2-噻吩乙酸 (下文简称为 TPAC) 纯度 98%。邻菲罗啉 (下文简称为 Phen)、高氯酸、无水乙醇及其它试剂均为分析纯。

在稀土氧化物中加入 1:1 的高氯酸水浴加热溶解, 将其蒸至糊状, 用无水乙醇溶解, 配制浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{RE}(\text{CD}_4)_3$ 乙醇溶液, 溶液 pH 值为 4~5。

2.2 测量仪器和方法

C、H、N 含量用 PE-2400 元素分析仪测定。稀土含量以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定; 红外光谱采用 KBr 压片, 用 Nicolet Nexus

收稿日期: 2008-04-23 修订日期: 2008-06-27

基金项目: 国家自然科学基金 (20461002); 教育部春晖计划基金 (Z 2004-2-15029); 内蒙古自然科学基金 (200711020203) 资助项目

作者简介: 张梅 (1980-), 女, 内蒙古人, 主要从事稀土发光材料的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: hxzhaoy@163.com, Tel: (0471) 4990608

670 FT-IR 型红外光谱仪测定, 记录范围 4 000~400 cm^{-1} 。摩尔电导, 配合物以 DMF 为溶剂, 浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 DDS-11A 型电导仪、DJS-1 型铂黑电极在室温下测定。差热-热重用岛津 DTG-50 型差热-热重分析仪测定。核磁共振氢谱是以氘代二甲亚砜作溶剂, 用 Bruker AC-400 型核磁共振仪测定。荧光激发和发射光谱用 Shimadzu RF-5301PC 型荧光光度计在室温下测定, 入射和出射狭缝宽度为 1.5 nm。

2.3 配合物的合成

2.3.1 Eu^{3+} 配合物的合成

按照 $n(\text{Eu}) : n(\text{TPAC}) : n(\text{Phen}) = 1 : 3 : 1$ 的比例^[6], 取 0.2133 g 2-噻吩乙酸 (1.5 mmol) 和 0.0991 g 邻菲罗啉 (0.5 mmol) 溶于少量无水乙醇, 滴加到 70 $^{\circ}\text{C}$ 的含有 0.5 mmol $\text{Eu}(\text{CD}_4)_3$ 无

水乙醇溶液中, 搅拌下, 用 1:1 氨水调至 $\text{pH} \approx 5.8$ 析出大量沉淀, 在此温度下保持搅拌, 回流反应 2 h, 静置 12 h 后将沉淀抽滤, 用无水乙醇洗涤, 烘干后得到固体配合物。

2.3.2 掺杂稀土 Eu^{3+} 配合物的合成

按配合物的组成 $\text{Eu}_{0.5}\text{RE}_{0.5}(\text{TPAC})_3\text{Phen}$, 分别准确移取等摩尔量的 $\text{Eu}(\text{CD}_4)_3$ 和 $\text{RE}(\text{CD}_4)_3$ ($\text{RE}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) 的乙醇溶液, 并按 2.3.1 配合物的制备方法合成。

2.3.3 $(\text{Eu}_x\text{La}_{1-x})(\text{TPAC})_3\text{Phen}$ 的合成

按 $n(\text{Eu}^{3+}) : n(\text{La}^{3+}) = 0.10 : 0.90, 0.30 : 0.70, 0.40 : 0.60, 0.70 : 0.30, 0.90 : 0.10$ 计算所需相同浓度的 $\text{Eu}(\text{CD}_4)_3$ 溶液和 $\text{La}(\text{CD}_4)_3$ 溶液的体积, 按上述配合物的制备方法制得五种钕镧异核配合物。

表 1 2-噻吩乙酸-邻菲罗啉稀土配合物的组成分析 (%) 及摩尔电导率 ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) (25 $^{\circ}\text{C}$)

Table 1 Composition analysis (%) and molar conductivities of the rare earth coordination compounds $(\text{EuRE})\text{L}_3\text{L}'$.

配合物	C (%)	H (%)	N (%)	RE (%)	λ_m
$\text{EuL}_3\text{L}'$	47.24 (47.65)	2.97 (3.04)	4.03 (3.71)	19.91 (20.12)	19.5
$\text{Eu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{L}_3\text{L}'$	49.65 (49.73)	3.19 (3.18)	3.95 (3.87)	16.95 (16.64)	23.0
$\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{L}_3\text{L}'$	48.05 (48.07)	3.04 (3.07)	3.78 (3.74)	19.83 (19.42)	20.0
$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{L}_3\text{L}'$	47.06 (47.48)	2.96 (3.03)	4.11 (3.70)	20.53 (20.40)	20.5
$\text{Eu}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{L}_3\text{L}'$	46.84 (47.17)	2.86 (3.01)	3.69 (3.67)	20.41 (20.92)	21.7
$\text{Eu}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{L}_3\text{L}'$	48.91 (48.41)	2.91 (3.09)	3.71 (3.77)	19.21 (18.85)	26.5
$\text{Eu}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{L}_3\text{L}'$	48.82 (48.24)	2.98 (3.08)	3.72 (3.75)	19.41 (19.14)	19.7
$\text{Eu}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{L}_3\text{L}'$	48.81 (48.15)	3.01 (3.08)	3.62 (3.75)	19.41 (19.28)	32.3
$\text{Eu}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{L}_3\text{L}'$	47.82 (47.90)	3.01 (3.06)	3.68 (3.73)	20.34 (19.70)	22.2
$\text{Eu}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{L}_3\text{L}'$	47.38 (47.73)	3.11 (3.05)	3.85 (3.72)	20.15 (19.98)	30.9

注: 括号内为理论值

3 结果与讨论

3.1 配合物的组成

各配合物的元素分析结果以及室温下摩尔电导 λ_m 的测定数据列于表 1 中。由表 1 数据可以得出配合物的组成分别为: $\text{Eu}(\text{TPAC})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{RE}_{0.5}(\text{TPAC})_3\text{Phen}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) 和 $(\text{Eu}_x\text{La}_{1-x})(\text{TPAC})_3\text{Phen}$ 。各配合物在 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中的摩尔电导 λ_m 值在 19.5~32.3 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 表明稀土配合物在 DMF 中的游离离子很少, 均为非电解质^[7]。

3.2 红外光谱

在 4 000~400 cm^{-1} 范围内, 采用 KBr 压片法制样, 测定了配体和各稀土配合物的红外光谱, 红外光谱数据及指认结果见表 2。与配体相比, 配合物的红外光谱中某些谱带的位置及相对强度都发生了明显的变化, 表明稀土离子与配体之间有键合作用, 形成了配合物。不同稀土离子配合物的谱图相似, 表明配合物在结构上是类似的。

NaTPAC 羧基的反对称伸缩振动 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 吸收带出现在 1 573 cm^{-1} , 对称伸缩振动 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 吸收带出现在 1 428 cm^{-1} , 且为 IR 谱中最强的宽带吸收峰。在与稀土离子形成配合物

表 2 配合物红外光谱的指认

Table 2 IR spectra data of the coordination compounds

IR	cm ⁻¹											
	NaTPAC	Phen	Eu	Eu _{0.5} Y _{0.5}	Eu _{0.5} La _{0.5}	Eu _{0.5} Gd _{0.5}	Eu _{0.5} Er _{0.5}	Eu _{0.10} La _{0.90}	Eu _{0.30} La _{0.70}	Eu _{0.4} La _{0.6}	Eu _{0.70} La _{0.30}	Eu _{0.90} La _{0.10}
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1 573	-	1 611	1 614	1 615	1 612	1 613	1 616	1 616	1 614	1 617	1 612
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1 428	-	1 429	1 428	1 428	1 428	1 429	1 429	1 428	1 429	1 428	1 426
ν_{C-N}	-	1 586	1 563	1 565	1 566	1 563	1 566	1 567	1 566	1 566	1 565	1 560
$\delta_{C-H}(\text{Phen})$	-	853	847	848	847	847	848	847	847	848	847	847
		777	764	765	765	766	764	765	766	766	766	765
		739	7279	728	727	728	727	727	727	728	727	727

后, 羧酸根 (COO^-) 反对称伸缩振动吸收 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 向高波数方向移动 38~44 cm^{-1} , 对称伸缩振动吸收 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 基本没有发生变化, $\Delta\nu$ 增大, 表明配体中的羧基氧与金属离子以不对称桥式双齿配位^[8]。

邻菲罗啉在配合物中的红外光谱也发生了明显的变化: C—N 伸缩振动峰由未配位前的 1 586 cm^{-1} , 移到 1 563~1 567 cm^{-1} , 向低波数移动了 19~23 cm^{-1} 。 δ_{C-H} 也从 853, 777, 739 cm^{-1} 移到 848, 765, 727 cm^{-1} 附近, 这说明邻菲罗啉分子中具有孤电子对的 N 原子与稀土离子以配位键相结合。

3.3 差热热重分析

对 $\text{Eu}_{0.5}\text{Er}_{0.5}(\text{TPAC})_3\text{Phen}$ 配合物进行了差热热重分析。配合物在 252.5 $^{\circ}\text{C}$ 处出现一放热峰且开始失重, 曲线在 451.7 $^{\circ}\text{C}$ 处趋于平稳, 此时 TGA 曲线上对应的失重百分率 23.57%, 与配合物含一个邻菲罗啉时的理论含量 23.59% 相符合, 由此可以推测, 邻菲罗啉与稀土配位不及羧酸强。配合物在 526.23 $^{\circ}\text{C}$ 出现第二处非常强的放热峰, 并伴有明显的失重, 此时配合物继续分解, 至 600 $^{\circ}\text{C}$ 左右热量和重量趋于恒定, 最终产物为稀土碳酸盐, 实验失重值 54.00%, 理论失重值 55.49%。而在低温区未出现吸热峰, 表明稀土配合物中不含结晶水, 与红外光谱及元素分析结果相一致。

3.4 核磁共振氢谱

以氘代二甲基亚砜为溶剂, 测定了单一配体 2-噻吩乙酸、邻菲罗啉和配合物 EuL_3L' 的 ^1H NMR 谱。

配合物 EuL_3L' 的 ^1H NMR 谱中, 2-噻吩乙酸中 δ 12.53 ppm 的羧基氢消失, 表明与稀土离子配合, Eu^{3+} 取代了羧基氢的位置。噻吩环上的三个

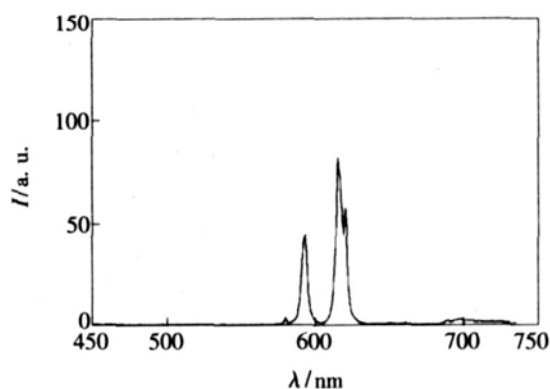
氢原子的 δ 7.39 ppm 和 δ (6.97~6.94) ppm 发生化学位移, 向高场移动至 7.33~7.32 ppm 和 6.94~6.92 ppm。亚甲基的两个氢原子的 δ 3.81 ppm 向高场移动至 δ 3.79 ppm, 表明 Eu^{3+} 和 2-噻吩乙酸发生配位。邻菲罗啉中 δ (9.19~9.18) ppm, δ (8.25~8.23) ppm, δ 7.78 ppm 和 δ (7.64~7.61) ppm, 分别移动至 δ 9.09 ppm, δ (8.52~8.49) ppm, δ 7.99 ppm 和 δ 7.76 ppm, 表明 Eu^{3+} 和邻菲罗啉也发生了配位。配合物的共振吸收峰积分面积比 δ 3.79: δ (6.94~6.92): δ (7.33~7.32): δ 7.76: δ 7.99: δ (8.52~8.49): δ 9.09 = 6.0: 6.0: 3.0: 2.0: 2.0: 2.0: 2.0 进一步验证了配合物中 $\text{RE}:L:L' = 1:3:1$ 的比例。

3.5 荧光光谱

在室温条件下, 固定 $\lambda_{ex} = 392 \text{ nm}$, 激发狭缝和发射狭缝宽度均为 1.5 nm 的条件下测得各配合物的荧光光谱。

3.5.1 铈及其 1:1 型异核配合物的荧光光谱

纯铈及其 $\text{Eu}:L$ 为 1:1 配合物 (EuL_3L' 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{L}_3L'$) 的发射光谱如图 1 和图 2 所示。纯铈及不同掺杂 1:1 型异核配合物荧光强度比较见图 3 所示。对配合物测试表明, 所有的配合物

图 1 $\text{Eu}(\text{TPAC})_3\text{Phen}$ 的发射光谱图Fig 1 Emission spectra of $\text{Eu}(\text{TPAC})_3\text{Phen}$

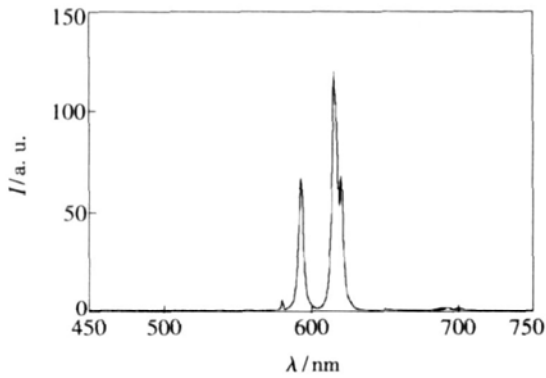
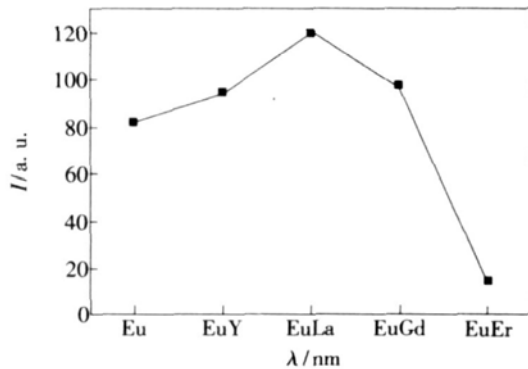
图 2 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TPAC})_3\text{Phen}$ 的发射光谱图Fig. 2 Emission spectra of $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TPAC})_3\text{Phen}$.

图 3 镧配合物的荧光强度比较

Fig. 3 Fluorescent intensity comparison of the coordination compounds $(\text{EuRE})\text{L}_3\text{L}'$.

出现带状激发峰, 这表明配体有较大吸收, 且向稀土 Eu^{3+} 离子的传能较好; 镧及其异核配合物均发出 Eu^{3+} 的特征荧光, 其中, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁出现在 593 nm 附近; 电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 分裂为双峰, 分别位于 615 nm 和 620 nm 附近。电偶极跃迁的强度大于磁偶极跃迁, 比值约为 1.8 表明配合物中 Eu^{3+} 位置的对称性较低, 不存在反演中心, 即 Eu^{3+} 离子不处在晶格的对称中心位置^[9], 宇称禁律在一定程度上被解除。

表 3 不同比例镧掺镧配合物的荧光光谱数据

Table 3 Fluorescent spectra data of the different proportion coordination compounds $(\text{Eu}_x^3+\text{La}_{1-x})\text{L}_3\text{L}'$.

化合物	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^2\text{F}_0$		$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$		$^5\text{D}_0 \rightarrow ^2\text{F}_0$		$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	
	λ/nm	$I/\text{a.u.}$	λ/nm	$I/\text{a.u.}$	λ/nm	$I/\text{a.u.}$	λ/nm	$I/\text{a.u.}$
$\text{Eu}_{0.1}\text{La}_{0.9}$	579.8	4.98	593.0	49.26	615.0	83.66	698.4	2.86
$\text{Eu}_{0.3}\text{La}_{0.7}$	579.8	5.51	593.2	56.37	615.0	97.85	695.8	3.08
$\text{Eu}_{0.4}\text{La}_{0.6}$	580.2	5.61	593.2	64.52	615.2	114.09	695.4	3.14
$\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}$	580.2	6.10	593.2	66.47	615.2	119.58	695.4	3.13
$\text{Eu}_{0.7}\text{La}_{0.3}$	579.8	5.80	592.8	59.23	615.0	106.51	698.8	3.48
$\text{Eu}_{0.9}\text{La}_{0.1}$	579.8	5.03	593.6	49.84	615.0	84.37	696.8	2.90

含有 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 的异核镧系配合物的荧光强度强于纯镧配合物, 这表明惰性稀土离子的加入, 一是减弱了镧离子的浓度猝灭作用, 二是对 Eu^{3+} 的发光具有敏化作用。 Gd^{3+} ($^4\text{f}_7$) 是半充满 f 电子构型, 其激发态能级为 $32\,200\text{ cm}^{-1}$, 而 Y^{3+} 、 La^{3+} 为 f^0 构型, 4f 电子层处于全空, 它们的激发态能级更高 (大于 $50\,000\text{ cm}^{-1}$), 而配体 2-噻吩乙酸的三重态能级^[5] 为 $25\,000\text{ cm}^{-1}$, 这就使配体的三重态能量难以传递给这些离子, 而容易通过分子内能量传递传给 Eu^{3+} 离子, 从而使 Eu^{3+} 获得更多的激发能, 使荧光强度增大^[7]。因此, 这些惰性稀土离子具有较强的协同发光作用, 它们的加入提高了整个体系的荧光强度, 这种现象即为共发(荧)光效应。与中心离子 Eu^{3+} 相连的配体可以直接将能量传递给 Eu^{3+} , 同时与增强离子 La^{3+} 等相连的配体吸收能量通过桥联结构或分子间的接触把能量传递给中心离子, 从而提高中心离子的荧光强度。在配合物中引入协同离子, 能增强配合物的特征荧光发射, 而不影响中心离子的特征荧光发射波长。本文研究体系中荧光增强顺序为 $\text{La}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Y}^{3+}$ 。

$\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{TPAC})_3\text{Phen}$ 的发光强度明显低于其它异核镧配合物, 也明显的低于镧配合物, 这表明 Er^{3+} 对 Eu^{3+} 的发光产生了猝灭作用, 可能的原因是 Er^{3+} 将配体吸收的能量通过非辐射跃迁, 耗散了激发光的能量, 使 Eu^{3+} 的发光强度降低。

3.5.2 不同比例镧掺镧配合物的荧光光谱

表 3 中列出了不同比例镧掺镧配合物的荧光光谱数据。

所有 Eu^{3+} 掺杂 La^{3+} 的配合物的荧光强度均

大于纯铕配合物,所以在本文所研究的掺杂比例范围内一直产生敏化作用。配合物随着 La^{3+} 掺入量的增加,荧光强度开始增强,当 $\text{Eu}^{3+}:\text{La}^{3+} = 0.50:0.50$ 时敏化作用最强,随后减小。

4 结 论

2-噻吩乙酸、邻菲罗啉的铕系列配合物都具有较好的发光性能。掺稀土的铕配合物中, La^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Y^{3+} 离子对 Eu^{3+} 的荧光有不同程度的增

强,体现了惰性稀土离子较强的协同发光作用, Er^{3+} 对 Eu^{3+} 的发光产生了猝灭作用。不同比例的铕掺镧配合物中,当 $\text{Eu}^{3+}:\text{La}^{3+} = 0.50:0.50$ 时敏化作用最强。随着 La^{3+} 掺入量的增加,荧光强度开始增强,当 $\text{Eu}^{3+}:\text{La}^{3+} = 0.50:0.50$ 时敏化作用最强,荧光强度值最大,然后随着 La^{3+} 掺入量的增加,荧光强度开始减弱,但是掺杂配合物的光强度均大于单核纯铕配合物。

参 考 文 献:

- [1] Yang Hong, Cai Lihua. Studies on the spectra of rare earth dinuclear complexes with o-phenanthroline hydrate [J]. *Chin. J. Spectroscopy Laboratory* (光谱实验室), 2003, **20**(1): 18-20 (in Chinese).
- [2] Zhang Renjie, Yang Kongzhang. Fluorescence character of rare earth complex with high efficient green light in ordered molecular films [J]. *Longmuir*, 1997, **13**(26): 7141-7145.
- [3] Ishizaka T, Tero-Kubota S, Kurokawa Y. EPR Studies on defects in sol-gel derived alumina films [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, **64**(5): 801-806.
- [4] Cai Lizhen, Chen Wentong, Wang Mingsheng, et al. Syntheses, structures and luminescent properties of four new 1D lanthanide complexes with 2-thiopheneacetic acid ligand [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004, **7**(5): 611-613.
- [5] Ercules E S Teotonio, Hem i F Brito, Maria Cláudia F C Felinto, et al. Preparation, crystal structure and optical spectroscopy of the rare earth complexes ($\text{RE}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ and Tb) with 2-thiopheneacetate anion [J]. *J. Molecular Structure*, 2005, **751**(1-3): 85-94.
- doxylate complexes and the type of carboxylate coordination [J]. *J. Inorg. Chem. Soc.*, 1984, **4**: 515-517.
- [9] Yan Lai, Zhao Yongliang, Wang Lingxuan, et al. Synthesis, characterization and luminescence properties of coordination compounds of rare earth with p-tert-butylcalix[8]arene [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2006, **26**(5): 933-935 (in Chinese).

Studies on Fluorescence Property of Eu^{3+} Dinuclear Complexes with 2-Thiopheneacetic Acid and o-Phenanthroline

ZHANG Mei, ZHAO Yong-liang, ZHAO Yan-fang

WANG Yan, LI Hai-yan, WEI Xiao-yan, LU Run-hua

(The College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract Five solid complexes of rare earth Eu^{3+} doped La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Er^{3+} and five different proportion co-doped complexes ($\text{Eu}^{3+}:\text{La}^{3+}$) with 2-thiopheneacetic acid and o-phenanthroline have been synthesized and characterized. Elemental analysis, rare earth coordination titration and TG-DTA studies show that the

complexes have the composition of $\text{Eu}(\text{TPAC})_3\text{Phen}$. The different dinuclear complexes are composed of $\text{Eu}_{0.5}\text{RE}_{0.5}(\text{TPAC})_3\text{Phen}(\text{RE}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Er}^{3+})$; $(\text{Eu}_x\text{La}_{1-x})(\text{TPAC})_3\text{Phen}$ ($x:y = 0:10:0:90, 0:30:0:70, 0:40:0:60, 0:70:0:30, 0:90:0:10$). The molar conductivity indicates that all the complexes are nonelectrolyte. IR spectra and ^1H NMR spectra show that 2-thiopheneacetic acid combined as the form of bridging dissymmetrical bidentate ligand and the two nitrogen atoms in phen are also involved in the rare earth ion coordination for europium complex and its doped with La^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} and Y^{3+} complexes. There are strong fluorescence intensity for all these complexes, it shows that the lowest excitation state energy level of Eu^{3+} ion with the triplet state energy level of the ligands match well each other. Its fluorescence intensity is enhanced after doping with La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} . The sensitization actions from La^{3+} , Gd^{3+} , and Y^{3+} to Eu^{3+} ion are $\text{Y}^{3+} < \text{Gd}^{3+} < \text{La}^{3+}$. But Er^{3+} make the fluorescence intensity of the europium complex weaken. We also find that as $n(\text{Eu}) : n(\text{La}) = 1:1$, the fluorescence intensity is the strongest in the complexes of $(\text{Eu}_x\text{La}_{1-x})(\text{TPAC})_3\text{Phen}$. $^5\text{D}_0$ energy level of Eu^{3+} is $17\,250\text{ cm}^{-1}$, the triplet state energy of 2-thiopheneacetic acid and o-phenanthroline are $25\,000\text{ cm}^{-1}$ and $22\,123\text{ cm}^{-1}$, respectively. The triplet state energy of the two ligands are higher than the excitation energy of Eu^{3+} ion, thus it is possible that energy transfer from 2-thiopheneacetic acid and o-phenanthroline to Eu^{3+} through $-\text{COO}-\text{Eu}-\text{OOC}-$ and $-\text{N}-\text{Eu}-\text{N}-$ bonds. The absorbing energy of the ligands are effectively transferred to europium ion in the luminescence center and producing a characterization spectrum. Some complexes of non-fluorescence rare earth can absorb the triplet energies of the ligands too and then transfer them to Eu^{3+} , in this way the fluorescence intensity was enhanced. If the transition energy of non-fluorescence rare earth complexes is lower than the $^5\text{D}_0$ energy of Eu^{3+} , the luminescence will be quenched.

Key words 2-thiopheneacetic acid; o-phenanthroline; europium complex; fluorescence