

文章编号: 1000-7032(2009)02-0252-05

# 三元配合物 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$ 和 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ 的制备与发光性质

任晓明<sup>1</sup>, 魏长平<sup>1\*</sup>, 王 鹏<sup>1</sup>, 马志鹏<sup>2</sup>, 丛晓庆<sup>1</sup>

(1. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022; 2. 沈阳东基工业集团有限公司, 辽宁 沈阳 110045)

**摘要:** 合成了邻菲罗啉(phen)衍生物2-苯基-咪唑并[4,5-f]-1,10-菲罗啉(PIP), 并以其为第二配体, 苯甲酸(BA)为第一配体, 制备出新型稀土铕三元有机配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$ ; 在相同条件下, 第一配体不变, 1,10-菲罗啉为第二配体, 还制备出  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ 。采用元素分析、红外光谱、热重和差热分析等技术对合成的配体 PIP 及配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  和  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  进行了表征。通过发光光谱研究了配合物的发光性质, 结果表明第二配体 PIP 有较大的共轭体系, 在紫外光激发下, 配合物中的配体可将吸收的能量传递给稀土  $\text{Eu}^{3+}$  离子, 表现出较强的  $\text{Eu}^{3+}$  离子的特征发射。两种配合物相比,  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  的发光强度明显大于  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  的发光强度, 说明适宜的第二配体对配合物有很好的敏化发光作用。

**关键词:** 合成; 稀土  $\text{Eu}^{3+}$ ; 三元配合物; 结构; 发光性质

中图分类号: O82.31

PACS: 78.55. Kz

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

## 1 引 言

目前, 在以稀土镧系离子为中心的稀土有机配合物中, 因镧系离子 f 层电子跃迁受外界环境影响非常小, 发光时具有单色性好、发光强度大及量子效率高等特点, 已经引起了人们的广泛关注<sup>[1-5]</sup>。 $\text{Eu}^{3+}$  离子特征发射在红光区域, 它的配合物是很好的红光材料。合适的配体对改善发光性能非常重要, 稀土羧酸类配合物有很好的荧光效果, 而且相比其它类配合物而言有更好的稳定性<sup>[6]</sup>, 所以, 近年来对稀土芳香羧酸配合物的发光性能的研究日益受到人们的重视<sup>[7]</sup>。已有的研究表明, 稀土离子趋向于高配位数, 除有机负离子作为第一配体外, 通常还须引入中性配体作为第二配体, 这样可以使配合物的结构更加稳定, 进而改善稀土配合物的发光效率和导电性能<sup>[8,9]</sup>。为此, 本文在乙醇水溶液中合成了一种新型铕的三元有机配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$ , 通过与另一种铕的配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  进行比较, 研究了它们的结构及发光性能。并初步探讨了第二配体 PIP 的引入对铕的三元有机配合物发光性能的影响。

## 2 实 验

配体 PIP 按文献[10,11]合成, 产物为黄色粉末。化学结构如图 1。元素分析测定值为质量分数(括号内为按  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4$  计算值): C 74.07(73.60), H 5.59(5.45), N 17.01(16.80)。分别用 2-苯基咪唑[4,5-f]1,10-菲罗啉和 1,10-菲罗啉为第二配体, 苯甲酸为第一配体合成了两种铕的三元稀土配合物。对稀土配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  元素分析结果如下, 测定值为质量分数%(括号内为计算值): C 59.82(59.19), H 3.28(3.35), N 7.04(6.90), Eu 19.05(18.73)。  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  元素分析结果如下, 测定值为质量分数(括号内为计算值): C 56.28(56.99), H 3.45(3.36), N 3.97(4.03), Eu 21.78(21.85)。

元素分析采用 Perkin-Elmer2400 型元素分析仪; 红外光谱采用美国 PE 公司 spectrum one 傅立叶变换红外光谱仪测定; 热重分析在美国 SDT2960 型热分析仪上测试, 升温速度  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空气流速  $100\text{ mL}/\text{min}$ 。用 Hitachi F-4500 型荧光分光光度计测定配合物在室温下的固态荧光光谱。

收稿日期: 2008-12-30; 修订日期: 2009-01-30

基金项目: 中国科协“海外智力为国服务行动计划”基金(200645-0605)资助项目

作者简介: 任晓明(1981-), 男, 吉林敦化人, 主要从事有机电致发光材料的研究。

E-mail: xiaoming0623@126.com

\*: 通讯联系人; E-mail: changpingwei@yahoo.com.cn, Tel: (0431)86617077

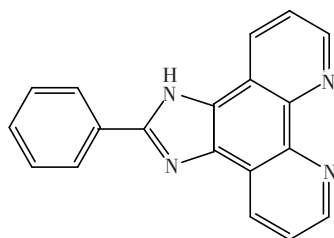


图1 配体 PIP 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of ligand PIP

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构表征

元素分析测定值与理论计算值相吻合,说明

合成的三元配合物符合  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  和  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ 。

在  $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$  范围内测定了配体 BA、PIP、phen 和配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$ 、 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  的红外光谱。配体和配合物红外光谱的特征吸收数据列于表 1。

由表 1 可见,自由配体苯甲酸的  $\text{C}=\text{O}$  ( $1\,688\text{ cm}^{-1}$ ) 吸收峰和  $\text{C}-\text{O}$  ( $1\,293\text{ cm}^{-1}$ ) 吸收峰在形成两种配合物后都消失了,产生了一  $\text{COO}-$  基团的特征的反对称伸缩振动  $\nu_{\text{as}}$  和对称伸缩振动  $\nu_{\text{s}}$  两个新峰。两种配合物中在  $412\text{ cm}^{-1}$  和  $423\text{ cm}^{-1}$  形成的新的弱吸收峰均为  $\text{Eu}-\text{O}$  键,

表 1 配体和配合物红外光谱的特征吸收

Table 1 Typical IR absorptions of the ligands and the complex

配体和配合物	$\nu_{-\text{OH}}$	$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{as}}(-\text{COOC}-)$	$\nu_{\text{s}}(-\text{COO}-)$	$\nu_{(\text{C}-\text{O})}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\delta_{\text{C}-\text{H}}$	$\nu_{\text{RE}-\text{O}}$
BA	2 921	1 688			1 584	1 325	1 293	1 027		
PIP			1 611	1 562					740, 699	
$\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$			1 604	1 545	1 604	1 406		1 074	811, 717	412
phen				1 585					852, 736	
$\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$				1 527	1 535	1 424		1 025	848, 720	423

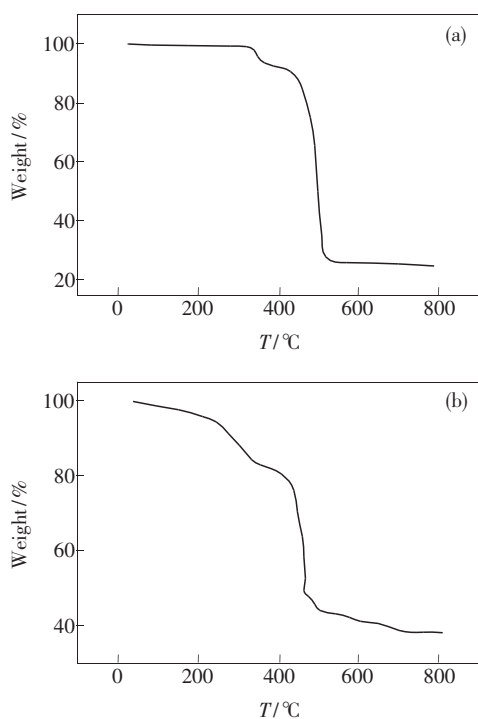


图 2 (a)  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  的 TG 曲线; (b)  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  的 TG 曲线

Fig. 2 (a) The TG analyses of  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$ ; (b) The TG analyses of  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ .

上述红外光谱分析表明,  $\text{Eu}^{3+}$  与苯甲酸中的羧基中的氧原子发生了作用。此外,形成  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  中配体 PIP 的  $\text{C}=\text{C}$  双键的伸缩振动吸收峰由  $1\,611\text{ cm}^{-1}$  移至  $1\,604\text{ cm}^{-1}$  与苯甲酸的  $\nu_{\text{as}}$  合并成一个吸收峰。 $\text{C}=\text{N}$  双键的伸缩振动吸收峰由  $1\,562\text{ cm}^{-1}$  移至  $1\,545\text{ cm}^{-1}$  处,  $1\,074\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\text{C}-\text{C}$  骨架的伸缩振动。 $\text{C}-\text{H}$  键的面外弯曲振动吸收峰  $740\text{ cm}^{-1}$  和  $699\text{ cm}^{-1}$  分别移至  $811\text{ cm}^{-1}$  和  $717\text{ cm}^{-1}$ , 这些说明 PIP 中的 N 原子参与了配位。形成  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  中配体 phen 的  $\text{C}=\text{N}$  双键以及  $\text{C}-\text{H}$  键特征吸收峰在形成配合物后均向低波数方向移动, 这表明 phen 中具有孤电子对的两个 N 原子与稀土离子之间形成了配位。

如图 2 所示,热重分析表明  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  在分解前无熔点,分解温度为  $348\text{ }^\circ\text{C}$ , 高于  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  的分解温度  $271\text{ }^\circ\text{C}$ , 可知  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  的分解温度很高,表明  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  比  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  的热稳定性好。

### 3.2 性能表征

在室温下,测定了两种配合物的激发与发射

光谱,结果见图 3。从激发光谱[图 3(a)]中可以看出,配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  在 200 ~ 450 nm 有较宽的吸收峰,比在相同条件下(监测波长 613 nm)测得  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  的激发光谱[图 3(b)]有更宽的吸收峰,最佳激发波长由 343 nm 红移至 429 nm,这说明 PIP 有较大的共轭体系。图 3(a)中位于 467 nm 处的尖峰为中心离子  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  超敏跃迁吸收。从发射光谱[图 3(c)]中可以看出  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  在 591, 613, 651 nm 出现了 3 个发射峰,这些发射峰对应着稀土  $\text{Eu}^{3+}$  离子的特征跃迁,即:  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  跃迁,而位于 687 nm 和 697 nm 处的弱峰是跃迁  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  分裂的两个次跃迁峰,这是由于受配体的影响而发生的。其中 613 nm 处出现的非常强的锐线发射是  $\text{Eu}^{3+}$  的超灵敏跃迁,其发射强度远远大于 591 nm 处的发射强度,说明配合物中不存在反演中心,因此具有较好的单色性。在相同条件下(激

发波长 343 nm),配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  的发光强度是  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  的 3 倍(见表 2),说明配合物荧光产生主要是由于配体吸收能量,通过无辐射分子内能量转移将能量传递给中心离子  $\text{Eu}^{3+}$ ,再由  $\text{Eu}^{3+}$  离子发射特征发光。另外,PIP 与 phen 相比,共轭程度好,刚性强,结构稳定,呈共平面特征,这样与  $\text{Eu}^{3+}$  离子键合时轨道重叠的比较好,更有利于能量的有效传递,使中心离子  $\text{Eu}^{3+}$  的发光强度进一步提高。可见,不同第二配体的引入对稀土配合物的发光强度有很大影响。

表 2 配合物光发射的相对发光强度

Table 2 Fluorescence emission relative intensity of complexes

配合物	激发波长 (nm)	发光波长 (nm)	发光强度 (a. u.)
$\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$	343	613	9 804
$\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$	343	613	2 603

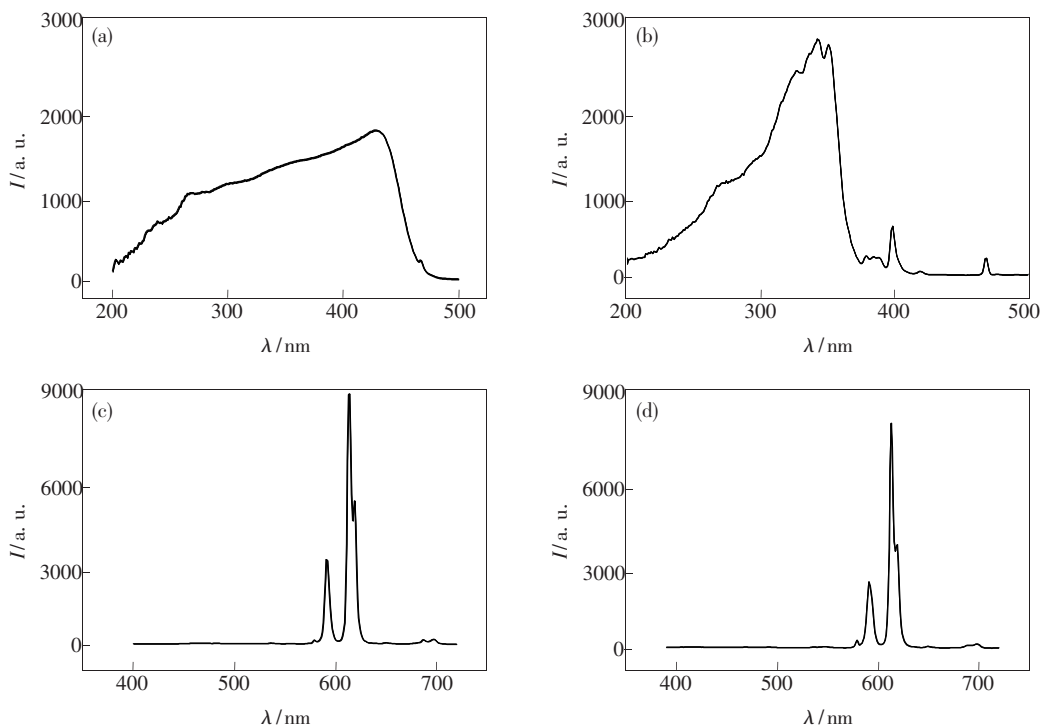


图 3 (a) 配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  的激发光谱;(b) 配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  的激发光谱;(c) 配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  的发射光谱;(d) 配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  的发射光谱

Fig. 3 (a) The excitation spectrum of  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$ ; (b) The excitation spectrum of  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ ; (c) The emission spectrum of  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$ ; (d) The emission spectrum of  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ .

## 4 结 论

合成了新的铕三元有机配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$ , 并与  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  进行了比较。分别对两种配合

物进行了元素分析、红外光谱、热分析和发射光谱研究。元素分析结果表明,合成的三元配合物符合  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  和  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ 。红外光谱表明  $\text{Eu}^{3+}$  与苯甲酸中的羧基中的氧原子发生了作用,

PIP 和 phen 中的 N 原子参与了配位。热分析结果表明,配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  有较高的热稳定性。发射光谱表明,配合物均发出铕的特征发光,合成

的配合物  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  的发光强度明显大于  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  的发光强度。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Sabbatini N, Guardigi M, Lehn J. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **123**(1-2):201-228.
- [ 2 ] Pope M, Kallmann H P, Magnante P. Electroluminescence in organic crystal [J]. *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**(8):2042-2043.
- [ 3 ] Li Wenxian, Zhang Raiping, Guo Lei, *et al.* Synthesis of phenylacetic acid rare earth complexes at low temperature solid state reaction and luminescence property of  $\text{Eu}^{3+}$  complexes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(2):207-213 (in Chinese).
- [ 4 ] Xu Lijuan, Wang Ruifen, Zhao Na, *et al.* Synthesis and properties of ternary terbium complexes with halogen-benzoic acid and 1,10-phenanthroline [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(5):781-787 (in Chinese).
- [ 5 ] Shi Xiaoyan, Li Wenxian, Qin Caihua, *et al.* Synthesis and characterization of quaternary complexes of light rare earth perchlorate with diphenyl sulfoxide, benzoic acid and studies on fluorescence of  $\text{Eu}^{3+}$  complex [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):772-777 (in English).
- [ 6 ] Li W L, Yu J Q. Organic electroluminescent devices using terbium chelates as the emitting layers [J]. *Synth. Met.*, 1997, **91**(1-3):263-265.
- [ 7 ] Tian Wenjing, Wu Fang, Fan Yuguo, *et al.* Energy band structure of organic/polymer materials and its applications in electroluminescent devices [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2000, **21**(3):230-237 (in Chinese).
- [ 8 ] Ding Bangdong, Zhang Jimei, Zhu Wenqing, *et al.* Convenient electrochemical method to determine the energy level of organic electroluminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2003, **24**(6):606-611 (in Chinese).
- [ 9 ] Yu G, Liu Y Q, Wu X, *et al.* Soluble europium complexes for light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(9):2537-2541.
- [ 10 ] Gao Xin, Deng Zhenbo, Tao Dongliang, *et al.* Luminescence properties of a new kind of rare earth complexes [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 2001, **19**(6):536-539 (in Chinese).
- [ 11 ] Fu Y J, Wong T K S, Yan Y K, *et al.* Synthesis, characterization and luminescent properties of a europium ( III ) complex [J]. *Thin Solid Films.*, 2002, **417**(1-2):78-84.

## Preparation and Fluorescence Properties of Ternary Complexes of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$ and $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$

REN Xiao-ming<sup>1</sup>, WEI Chang-ping<sup>1</sup>, WANG Peng<sup>1</sup>, MA Zhi-peng<sup>2</sup>, CONG Xiao-qing<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

2. Shenyang Dongji Industry Group Co., Ltd., Shenyang 110045, China)

**Abstract:** Rare earth complex materials have been widely used in cathodoluminescent display phosphor screens, lasers and lamps because their photoluminescence (PL) exhibits high quantum efficiencies and very sharp spectral bands. The luminescence process of the rare earth complex is as follows: the electrons in excited single state of the ligand move to the triplet state by intrasystem relaxation process, followed by the energy transfers from the triplet state of the ligand to the nearest resonance level of the rare earth ion. In the lumines-

cence process, the single state and triplet state can only be used. Theoretically, the internal quantum efficiency can reach 100%, which is four times than that of other fluorescent materials. When europium ion chelates with some organic ligands, such as benzoic acid (BA), the emissions of rare earth  $\text{Eu}^{3+}$  ion exhibits highly pure red color and strong luminescence intensity. The intensity of sensitized luminescence of central lanthanide ions in a rare earth organic chelate depends on three factors. Firstly, the suitability of the energy gap between the excited triplet energy level of the ligands and the lowest excited energy level of rare earth ions. Secondly, the rigidity and planarity of the structure of the chelate molecule. Thirdly, the existence of a suitable secondary ligand which may increase the rigidity and the stability of the chelate molecule. In this paper, 1,10-phenanthroline (phen) derivative, 2-phenyl-imidazo [4,5-f] 1, 10-phenanthroline (PIP) were synthesized. With benzoic acid (BA) as the first ligand and PIP as the secondary ligand, a new ternary organic europium complex  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  was prepared. In the same condition, with the same first ligand and phen as the secondary ligand,  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  was also prepared. The structures and compositions of the ligand PIP,  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  and  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$  were confirmed by elemental analysis, IR spectra, TG analyses, the fluorescence properties of the two complexes were also studied. Elemental analysis demonstrates that the compositions of the ternary complexes are PIP,  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  and  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ . IR spectra indicate that rare earth  $\text{Eu}^{3+}$  ion is coordinated with six oxygen atoms of three benzoic acid ligands and two nitrogen atoms of the second ligand. The emission spectra demonstrate that two kinds of ternary organic europium complex exhibit characteristic fluorescence of rare earth  $\text{Eu}^{3+}$  and the second ligand PIP has larger conjugation system, and under UV excitation, energy absorbed by the ligands in the complex can be transferred to the rare earth  $\text{Eu}^{3+}$  ion, so that it can emit characteristic luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ , and the luminescence intensity of  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  is obviously higher than that of  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ . The luminescence of complex was greatly sensitized by appropriate secondary ligand. TG analyses show that the thermal decomposition temperature of  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  are higher than that of  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$ . Thus the secondary ligand of 2-phenyl-imidazo [4,5-f] 1, 10-phenanthroline (PIP) obviously enhanced the fluorescent intensity of  $\text{Eu}^{3+}$  and the thermal stability of europium complex. So, the new ternary organic europium complex of  $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{PIP}$  is an excellent red-emitting material.

**Key words:** synthesis; rare earth  $\text{Eu}^{3+}$ ; ternary complex; structure; luminescence property

**CLC number:** O82.31      **PACS:** 78.55.Hx      **PACC:** 3250F; 7855      **Document Code:** A