

文章编号: 1000-7032(2009)01-0108-05

苯甲酸含氮杂环镧配合物的合成、表征及发光性质

魏晓燕¹, 赵永亮^{1,2*}, 薛 珍³, 赵凤英³, 于彦珠¹

(1. 内蒙古大学 化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021; 2. 北京大学 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871; 3. 内蒙古农业大学 理学院, 内蒙古 呼和浩特 010019)

摘要: 合成了以稀土镧为中心离子, 以苯甲酸、卤代苯甲酸及邻菲罗啉和 2,2'-联吡啶为配体的五种固态配合物。对配合物进行了稀土络合滴定, C、H 和 N 的元素分析、紫外光谱、红外光谱和荧光光谱测定, 推测其组成分别为 $Dy(BA)_3(bpy)$ 、 $Dy(BA)_3(phen)$ 、 $Dy(ClBA)_3(phen)(EtOH)$ 、 $Dy(BrBA)_3(phen)(EtOH)$ 和 $Dy(IBA)_3(phen)(EtOH)$ (BA = 苯甲酸根, bpy = 2,2'-联吡啶, $phen$ = 邻菲罗啉, $ClBA$ = 对氯苯甲酸, $BrBA$ = 对溴苯甲酸, IBA = 对碘苯甲酸); 苯甲酸羧基氧、邻菲罗啉和 2,2'-联吡啶的氮原子与镧离子配位。配合物都具有较强的荧光, 卤代苯甲酸配合物呈现规律发光, 对氯苯甲酸-邻菲罗啉-镧配合物的发光效果较其它两种配合物强, 对溴苯甲酸配合物又强于对碘苯甲酸配合物; 苯甲酸-邻菲罗啉-镧配合物荧光强于苯甲酸-2,2'-联吡啶-镧配合物。

关键词: 镧配合物; 卤代苯甲酸; 邻菲罗啉; 2,2'-联吡啶

中图分类号: O482.31

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

稀土配合物作为一类重要的发光材料, 它的发光及其应用研究对于设计新型材料及开拓新的应用领域有着重要的意义^[1]。稀土离子镧(III)因其能产生特征荧光被应用于发光材料中。由于镧配合物发光不强, 因此, 有关镧配合物的报道并不多^[2,3]。众所周知, 改变配合物的组成可改变其发光性能。本文以苯甲酸、卤代苯甲酸及邻菲罗啉、2,2'-联吡啶为配体, 以镧为中心离子, 合成了五个固态配合物, 对其组成和荧光性能进行测定, 以寻找光转换效率高的发光化合物。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

Dy_2O_3 , 纯度为 99.95%, 2,2'-联吡啶、邻菲罗啉、苯甲酸铵、对氯苯甲酸、对溴苯甲酸、对碘苯甲酸及其它试剂均为分析纯。

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

670 FT-IR 型红外光谱仪测定, 记录范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} 。紫外光谱用北京谱析通用仪器 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计测定, 配合物以 DMSO 为溶剂并作空白, 在 190 ~ 320 nm 范围内测定。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。

2.2 配合物的合成

2.2.1 $DyCl_3$ 的制备

称取 Dy_2O_3 1.864 5 g (0.005 mol) 白色固体, 加入一定量 1:1 的盐酸使固体全溶, 得微黄色透明溶液, 测其 pH 值约为 1。水浴加热蒸发溶液, 当液体挥发近干时, 停止加热, 余热将其蒸干, 得微黄色固体, 冷却至室温。将所得固体用无水乙醇溶解, 得无色透明溶液, 定溶于 100 mL 容量瓶中, 得 0.1 mol/L $DyCl_3$ 乙醇溶液。

2.2.2 配合物的制备

按 $n(Dy^{3+}) : n(BA) : n(phen) = 1 : 3 : 2$ 称取阴离子配体苯甲酸铵 0.417 g (3 mmol) 用无水乙醇溶解, 再加入中性配体邻菲罗啉 0.397 g (2 mmol), 溶解得无色透明溶液, 在加热搅拌下, 加入 10 mL (0.1 mol/L) 配制好的氯化镧溶液, 调节

收稿日期: 2008-10-10; 修订日期: 2008-12-24

基金项目: 国家自然科学基金(2046102); 内蒙古自然科学基金(200711020203)资助项目

作者简介: 魏晓燕(1983-), 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: hxzhaoyl@163.com

pH 值 6~7,得白色沉淀,继续加热搅拌 2 h,静置 15 h 以上,过滤,用无水乙醇洗涤,烘干,得苯甲酸-邻菲罗啉-镧配合物。

其它配合物用相似方法制备。

3 结果与讨论

3.1 镧配合物的组成分析

C、H、N 元素分析和稀土络合滴定结果见表

表 1 镧配合物的元素分析数据

Table 1 Composition analysis of coordination compounds of Dy

配合物	C	H	N	Dy	%
(1)	54.09(54.53)	2.93(3.37)	4.30(4.11)	23.78(23.82)	
(2)	56.32(56.07)	3.05(3.26)	4.05(3.97)	23.41(23.01)	
(3)	49.38(49.11)	2.94(3.39)	3.59(3.27)	18.54(19.00)	
(4)	42.62(42.48)	2.51(2.63)	2.95(2.83)	16.09(16.44)	
(5)	37.30(37.17)	2.19(2.30)	2.73(2.48)	14.12(14.38)	

括号内为理论值

3.2 红外光谱

在 4 000~400 cm^{-1} 范围内测定了苯甲酸铵及卤代苯甲酸、邻菲罗啉、2,2'-联吡啶和镧配合物的红外光谱,红外光谱数据及指认结果见表 2。

由表 2 可知邻菲罗啉的特征吸收 $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ 为

表 2 镧配合物的红外光谱数据及指认结果

Table 2 IR spectra data of coordination compounds of Dy

IR 指认	phen	bpy	BA	CIBA	BrBA	IBA	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$\nu_{\text{as}-\text{COO}}$	-	-	1 532	1 543	1 542	1 540	1 537	1 536	1 560	1 555	1 553
$\nu_{\text{s}-\text{COO}}$	-	-	1 422	1 417	1 417	1 416	1 408	1 418	1 416	1 412	1 414
$\nu_{(\text{C}=\text{N})}$	1 646	1 456	-				1 493	1 619	1 634	1 634	1 615
$\delta_{(\text{C}-\text{H})}$	740	991	-				1 015	720	727	772	769
	854							849	848	851	850

注:BA 为苯甲酸根,CIBA,BrBA,IBA 为卤代苯甲酸根

由表 2 可见,与苯甲酸铵的红外光谱相比,自由苯甲酸根在配位后发生了明显的变化, $\nu_{\text{as}(-\text{COO})}$ 相对于自由配体向高波数移动,而 $\nu_{\text{s}(-\text{COO})}$ 相对于自由配体均向低波数移动,即 $\Delta\nu$ 增大,苯甲酸根的羧基与金属离子发生配位。卤代苯甲酸在形成配合物之后,配合物的反对称伸缩振动相对于配体向高波数移动,对称伸缩振动相对于自由配体向低波数移动,表明稀土离子与卤代苯甲酸发生了配位^[5,6]。配合物中的 bpy 特征振动吸收峰位于 1 598 cm^{-1} 和 1 493 cm^{-1} ,而自由联吡啶的 $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ 位于 1 579 cm^{-1} 和 1 456 cm^{-1} ,可见联吡啶

1,由表 1 结果分析,配合物的组成分别为:(1) Dy(BA)₃(bpy);(2) Dy(BA)₃(phen);(3) Dy(CIBA)₃(phen)(EtOH);(4) Dy(BrBA)₃(phen)(EtOH)和(5) Dy(IBA)₃(phen)(EtOH)。

文中涉及到的产物均为白色固体粉末,在空气中稳定,难溶于水、乙醇、丙酮、乙醚等溶剂;易溶于二甲基亚砷,N,N-二甲基甲酰胺等有机溶剂。

1 646 cm^{-1} ,在以苯甲酸及其衍生物为第一配体,以邻菲罗啉为第二配体的配合物中,phen 的 C=N 伸缩振动 $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ 分别向低波数方向发生了不同程度的位移,最小位移在 1 615 cm^{-1} ,最大位移在 1 634 cm^{-1} 附近,可见 N 原子参与了配位^[4]。

形成配合物后的 C=N 振动向高波数移动,这表明联吡啶的 N 原子参与了配位^[7]。

3.3 紫外吸收光谱

以 DMSO 为溶剂并作空白,在 190~320 nm 范围内,定性测定了配体和一系列苯甲酸配合物的紫外吸收光谱。

配体苯甲酸、邻菲罗啉、2,2'-联吡啶的紫外最大吸收峰分别位于 272,267,284 nm,卤代苯甲酸吸收峰在 258 nm 附近。苯甲酸及 2,2'-联吡啶与镧配位后,其峰位位于 280 nm,苯甲酸、卤代苯甲酸及邻菲罗啉与镧配位后,最佳吸收峰位于

265 nm 处。可以看出,配合物的吸收峰位与中性配体 2,2'-联吡啶及邻菲罗啉的吸收峰相接近。形成配合物前后,配体的吸收峰峰型变化很小,而峰位却有不同程度的变化(见表 3), bpy 由 284 nm 蓝移到 280 nm,即 2,2'-联吡啶的两个氮原子与稀土离子成键后,在 2,2'-联吡啶分子中的共轭效应有所减弱^[8]。峰型变化可能由于苯甲酸根

在 272 nm 处有吸收,而联吡啶的峰宽将其覆盖,导致的峰型变化。同理,对氯、对溴、对碘苯甲酸在紫外区的特征吸收峰分别为 258, 258, 259 nm,而在卤代苯甲酸邻菲罗啉与稀土离子的配合物中,紫外吸收峰峰型变化不大,而峰位有不同程度的变化,最大吸收峰为 265, 265, 264 nm,与邻菲罗啉吸收峰相近。

表 3 镧配合物的紫外光谱数据

Table 3 UV spectra data of coordination compounds of Dy³⁺

化合物	BA	phen	bpy	CIBA	BrBA	IBA	1	2	3	4	5
λ_{uv}	272	267	284	258	258	259	280	265	265	265	264

3.4 荧光光谱

在室温下,固定发射波长为 482 nm,入射和发射狭缝均为 5 nm 的条件下,用 Shimadzu RF-5301PC 型荧光光度计在 220 ~ 450 nm 范围内测定各配合物的激发波长,然后以最佳激发波长为激发光测定各配合物发射强度,见图 1 ~ 2 和表 4。

表 4 镧配合物的荧光光谱数据表

Table 4 Fluorescent emission spectra data of coordination compounds of Dy

配合物	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	I (a. u)
(1)	317.0	481.0	63.815
		573.6	67.621
(2)	343.0	482.4	64.745
		573.6	48.250
(3)	334.0	481.6	71.004
		575.0	57.470
(4)	332.0	481.6	62.531
		573.6	52.875
(5)	331.0	482.4	34.213
		572.8	29.954

图 1 Dy(XBA)₃(phen)(EtOH)配合物的荧光发射谱

Fig. 1 Fluorescent EM spectra of Dy(XBA)₃(phen)(EtOH), (1) Dy(CIBA)₃(phen)(EtOH); (2) Dy(BrBA)₃(phen)(EtOH) and (3) Dy(IBA)₃(phen)(EtOH).

3.4.1 配合物的特征荧光

由图可见,几种配合物的荧光发射峰位置均在 481 nm 和 576 nm 附近,这分别相应于 Dy³⁺的⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}和⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}跃迁,配合物的发射光谱是受配体微扰的 Dy(III)的特征光谱。这是配体吸收能量后,从基态跃迁到激发单重态,经系间窜越到三重态,接着由三重态能级传递给 Dy³⁺, Dy³⁺的基态电子受激发跃迁到激发态,然后再以辐射方式跃迁回低能级而发射的荧光^[9]。配体对光的吸收强度、能量转移效率以及稀土离子的发射效率这三个因素决定稀土离子的发光强度。配体三重态能级高于稀土离子最低激发态能级,是发生配体→稀土离子分子内能量传递的必要条件,然而,这个能量差值必须适当,即配体三重态能级需高于稀土离子的发射能级且在 2 000 ~ 5 000 cm⁻¹范围内传能效率较好^[10]。若配体三

图 2 苯甲酸-邻菲罗啉(1)和苯甲酸-2,2'-联吡啶(2)镧配合物的荧光发射谱

Fig. 2 Fluorescent EM spectra of (1) Dy(BA)₃(phen) and (2) Dy(BA)₃(bpy)

重态能级与稀土离子的最低激发态能级相差过大,则不能进行能量的有效传递;相反,如果配体三重态能级与稀土离子的最低激发态能级的差值太小,则可能由于配体三重态热去活化率大于稀土离子的能量传递效率,导致荧光发射变弱。也就是说,稀土配合物产生较强的荧光,必然是配体三重态能级与稀土离子的最低激发态能级之间存在着良好的匹配。虽然 Dy^{3+} 在紫外区吸收系数很小,但是螯配合物具有较强荧光,这说明配体三重态能级与 Dy^{3+} 最低激发态(${}^4F_{9/2}$)能级具有良好的匹配,配体向 Dy^{3+} 传能较好。

3.4.2 不同卤代苯甲酸对发光的影响

对于邻菲罗啉与卤代苯甲酸的配合物中 $Dy(ClBA)_3(phen)(EtOH)$ 、 $Dy(BrBA)_3(phen)(EtOH)$ 、 $Dy(IBA)_3(phen)(EtOH)$, 荧光强度也有所不同。具体表现为:对氯苯甲酸-邻菲罗啉-螯配合物的发光效果较其它两种配合物强,对溴苯甲酸配合物又强于对碘苯甲酸配合物,形成一个渐弱的趋势,这可能与氯、溴、碘原子的吸电子效应有关。氯、溴和碘的电负性递减,卤素的电负性越强,吸电子诱导作用越强,使得苯环的电子密度下降,扩大了 π 电子的离域范围和平面的刚性,配体可更有效地传递能量。即表现为从含碘到含氯配合物的发光强度有所增强^[11]。

3.4.3 第二配体(phen,bpy)的协同效应

在样品 $Dy(BA)_3(bpy)$ 和 $Dy(BA)_3(phen)$

中,第二配体分别为 2,2'-联吡啶和邻菲罗啉,对配合物发光强度有一定的影响,如图 2。在特征峰 481 nm 附近时两者发光强度接近,而在 576 nm 附近,含 phen 的配合物表现出的强度更好。这样就涉及到第二配体不同时的比较。作者曾用单一配体苯甲酸铵与 $Dy(III)$ 作用,其荧光谱图显示出很弱的特征峰,由此可见,第二配体 phen 和 bpy 均具有协同效应^[12]。这可能与 phen, bpy 的结构有关。由于 phen 三环共轭, N 原子处于较高的电子云密度,便于配体与稀土离子键合时有较好的轨道重叠,更有利于能量的传递。另外, phen 含离域 π 键范围大,配位后该键所在平面刚性比 bpy 大。

4 结 论

(1)合成了稀土螯与苯甲酸、卤代苯甲酸及邻菲罗啉、2,2'-联吡啶的五种固态配合物,其发光性能较好。

(2)发光效率: $Dy(ClBA)_3(phen)(EtOH) > Dy(BrBA)_3(phen)(EtOH) > Dy(IBA)_3(phen)(EtOH)$,对氯苯甲酸-邻菲罗啉-螯配合物发光最强,对溴苯甲酸-邻菲罗啉-螯配合物的发光次之,对碘苯甲酸-邻菲罗啉-螯配合物的发光最差。

(3)苯甲酸-邻菲罗啉-螯配合物发光强度强于苯甲酸-联吡啶-螯配合物。

参 考 文 献:

- [1] Li Wenlian. Luminescence and their applications on lanthanide-organic complexes [J]. *Optoelectronics · Laser* (光电子·激光), 1998, **8**(1):1-7 (in Chinese).
- [2] Bing Yan, Bing Zhou. Photophysical properties of dysprosium complexes with aromatic carboxylic acids by molecular spectroscopy [J]. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, **171**(2):181-186.
- [3] Xue Weixing, Li Jianyu. Synthesis and fluorescent properties of $Dy(III)$ complexes with 1,5-bis(1',3'-diphenyl-5'-pyrazolone-4')-1,5-pentanedione (BDPPPD) [J]. *Fine Chem.* (精细化工), 2002, **19**(1):22-24 (in Chinese).
- [4] Xu Cunjin. Synthesis and photoluminescence properties of $Eu(Gd)$ complexes with salicylic acid and o-phenanthroline [J]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2006, **24**(3):361-365 (in Chinese).
- [5] Ma Weixing, Qian Baohua, Cheng Qingfang, et al. Synthesis, crystal structure and spectral characterization of the complex $[Zn(CH_3COO)_2(C_7H_6N_2S)_2]$ [J]. *J. Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2006, **35**(5):160-164 (in Chinese).
- [6] Manhas B S, Trikha A K. Relationships between the direction of shifts in the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination [J]. *Indian Chem. Soc.*, 1982, **59**(2):315-319.
- [7] Zhang Yanhui, Sun Bo, Pei Juan, et al. Synthesis, characterization and fluorescence studies on complexes of terbium with phenylglyoxylic acid, 2,2-dipyridine, 1,10-phenanthroline, triphenyl phosphine oxide [J]. *J. Chin. Rare Earth Society*

(中国稀土学报), 2005, **23**(5):565-569 (in Chinese).

- [8] He Liangyou, Wang Xin. Synthesis and characterization of solid complexes of rare earth perchlorates with bis-quinolylmethylene [J]. *J. Chem.*, 1990, **6**(3):303-308.
- [9] Huang Chunhui. *Rare Earth Coordination Chemistry* [M]. Beijing: Science Press, 1997, 359.
- [10] Chen Fangfang, Bian Zuqiang, Huang Chunhui. Progress in electroluminescence based on europium(III) complexes[J]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2007, **25**(4):385-395 (in Chinese).
- [11] Yan Bing, Zhang Hongjie, Wang Shubin, *et al.* Photophysical properties of rare earth complexes with 3,4 furandicarboxylic acid and 1,10 phenanthroline [J]. *J. Chin Rare Earth Society* (中国稀土学报), 1998, **16**(4):88-91 (in Chinese).
- [12] Zhou Zhihua, Xu Guorong, Tang Anping. Synthesis and characterization of solid coordination compounds of europium-dysprosium with barium benzoate and o-phenanthroline [J]. *Nonferrous Metals* (有色金属), 2006, **58**(1):64-68 (in Chinese).

Synthesis, Characterization and Fluorescence Property of Dy³⁺ with Halobenzoic Acid and Nitrogen-heterocyclic Complexes

WEI Xiao-yan¹, ZHAO Yong-liang^{1,2}, XUE Zhen³, ZHAO Feng-ying³, YU Yan-zhu¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China;

2. State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871, China;

3. College of Science, Inner Mongolia Agriculture University, Huhhot 010019, China)

Abstract: Five complexes of dysprosium were synthesized, in which benzoic acid or halobenzoic acids were as the first ligand, and nitrogen-heterocyclic (phenanthroline or 2,2'-dipyridine) as the second ligand. By elemental analysis, rare earth coordination titration, the compositions of the complexes were confirmed to be Dy(BA)₃(bpy), Dy(BA)₃(phen), Dy(ClBA)₃(phen)(EtOH), Dy(BrBA)₃(phen)(EtOH) and Dy(IBA)₃(phen)(EtOH), (BA = benzoic acid, ClBA = p-Cl-benzoic acid, BrBA = p-Br-benzoic acid, IBA = p-I-benzoic acid, bpy = 2,2'-dipyridine, phen = 1,10-phenanthroline), respectively. The ligands and coordination compounds were studied by means of IR spectra, UV-spectra, fluorescence excitation and emission spectra. The results showed that benzoic acid or halobenzoic acid is bonded with Dy(III) through oxygen atoms in the carboxyl group, and phen or bpy ligands is bonded to Dy(III) through nitrogen atoms. Fluorescence emission spectra indicated that the fluorescence emission intensity of Dy(ClBA)₃(phen)(EtOH) is the strongest, Dy(BrBA)₃(phen)(EtOH) is second, and Dy(IBA)₃(phen)(EtOH) is the weakest among the Dy(III) with halobenzoic acid and phen complexes. The intensity of Dy(BA)₃(bpy) is little stronger than Dy(BA)₃(phen) at about 481 nm, but at about 573 nm, Dy(BA)₃(phen) is more stronger.

The ⁴F_{9/2} energy of Dy³⁺ ion is 20 509 cm⁻¹, the triplet energy of phen is higher than the excitation energy of Dy³⁺ ion, thus the absorbing energy of phen can effectively transferred to Dy³⁺ ion, and producing a characteristic spectrum. The fluorescence intensity of Dy(ClBA)₃(phen)(EtOH) is the strongest among the three halobenzoic acid complexes, it shows that the triplet state energy of p-Cl-benzoic acid matches well with the lowest excitation energy of Dy³⁺ ion.

Key words: dysprosium complex; halobenzoic acid; 1,10-phenanthroline; 2,2'-dipyridine