

杂多元配合物 Eu-NTA-POBA-DBSO 的 分子设计、合成及发光性能研究

赵学辉

(湖南工业大学包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 为了实现具有特定配位方式的 Eu(III) 杂多元配合物的靶向合成, 首先采用稀土硝酸盐与 β -萘酰三氟丙酮 (NTA) 和二苯基亚砜 (DBSO) 配体反应合成先导化合物, 然后利用对甲氧基苯甲酸 (POBA) 取代先导化合物中的硝酸根实现羧基与稀土离子配位, 并通过利用先导化合物中 β -萘酰三氟丙酮和二苯基亚砜配体形成的较大空间位阻阻禁羧基桥式配位, 实现了羧基双齿螯合配位的靶向合成。运用元素分析、红外光谱、扫描电镜、热重与荧光光谱等手段对相关配合物进行了系统的表征, 并根据表征结果推测了它们的化学结构。研究表明, 双齿螯合型配合物 $\text{Eu}(\text{NTA})_2(\text{POBA})(\text{DBSO})_2$ 比混合配位型配合物 $\text{Eu}(\text{POBA})(\text{NTA})_2(\text{DBSO})_2$ 具有更好的分散性能与更高的能量传递效率, 并出现主发射峰劈裂弱, 发射峰半高宽变锐的特征; 而混合配位型配合物 $\text{Eu}(\text{POBA})(\text{NTA})_2(\text{DBSO})_2$ 比双齿螯合型配合物 $\text{Eu}(\text{NTA})_2(\text{POBA})(\text{DBSO})_2$ 具有稍好的热稳定性。得到了 2 种鲜艳红色的高效荧光材料。

关键词: 荧光性质; 铕; β -萘酰三氟丙酮; 对甲氧基苯甲酸

中图分类号: O614.33*8; O655.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2010)04-0046-05

Research on Molecular Design and Synthesis of Cross Multiligand Complexes of Eu-NTA-POBA-DBSO and Its Luminescent Properties

Zhao Xuehui

(Key Laboratory of New Packaging Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: In order to achieve the target synthesis of Eu(III) cross multiligand complexes with the designated coordination mode, the precursor compound was prepared by synthesis of rare earth nitrates, β -naphacyltrifluoroacetate (NTA) and diphenyl sulfoxide (DBSO) ligands, then the coordination of carboxyl group with Eu(III) ions was achieved by replacing the NO_3^- in precursor compound with p-methoxybenzoic acid (POBA). Owing to the larger steric resistance coordination from the ligands of β -naphacyltrifluoroacetate and diphenyl sulfoxide in precursor compound, the target synthesis of the bidentate chelating coordination of carboxylate groups with Eu(III) ions was achieved. The complexes related were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, fluorescence spectroscopy, and thermogravimetry, furthermore based on the characterization results speculated the chemical structures. The results showed that bidentate chelate complex $\text{Eu}(\text{NTA})_2(\text{POBA})(\text{DBSO})_2$ had better dispersion properties and higher efficiency of energy transfer than mixed coordination complex $\text{Eu}(\text{POBA})(\text{NTA})_2(\text{DBSO})_2$, the main emission band of bidentate chelate complex became sharper and the split peak of the main emission was weaker than that of mixed coordination complex, and mixed coordination complex

收稿日期: 2010-05-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50874041), 湖南省自然科学基金资助项目 (08JJ5036)

通信作者: 赵学辉 (1967-), 男, 湖南湘潭人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事稀土发光材料方面的研究和开发工作,

E-mail: xuehuizhao2008@126.com

Eu(POBA)(NTA)₂(DBSO)₂ had slightly better thermal stability than that of bidentate chelating complex Eu(NTA)₂(POBA)(DBSO)₂. Two bright red fluorescent material were obtained.

Keywords: fluorescence properties; Eu; β -naphacetyltrifluoroacetate; *p*-methoxybenzoate

0 引言

羧酸类配体与稀土离子的配位方式灵活多样,在不同的配位方式下,稀土离子与配位氧原子间存在着键的强弱、共轭程度及距离的差异,因此羧酸根的各种配位方式对稀土配合物发光效能的贡献大小是不同的^[1-4]。靶向地设计、合成各类特定配位方式的羧酸类稀土配合物,探明稀土配合物中羧酸根的主要配位方式对稀土配合物发光效能的贡献大小规律,对解决羧酸类稀土配合物发光弱的瓶颈问题具有重要的意义。

尽管人们对单独的酮类稀土配合物与羧酸类稀土配合物的结构与发光性能研究,已取得大量有价值的研究成果^[5-10];但有关酮类和羧酸类化合物配体与稀土离子形成杂多元配合物的结构与性能研究尚少有报道,尤其是靶向合成具有特定配位方式的高性能羧酸稀土杂多元配合物方面的研究尚处空白。本研究先利用稀土硝酸盐与 β -萘酰三氟丙酮和二苯基亚砷配体反应合成先导化合物,再利用羧酸取代先导化合物中的硝酸根实现羧基与稀土离子配位,并通过先导化合物中 β -萘酰三氟丙酮和二苯基亚砷配体形成的较大空间位阻阻羧基桥式配位,实现羧基双齿螯合配位的靶向合成方法,设计、合成了双齿螯合型杂多元配合物Eu(NTA)₂(POBA)(DBSO)₂。并表征推测了相关Eu(III)配合物的化学结构,测定其热稳定性及荧光性质,得到了2种高效的红色荧光材料。

1 实验

1.1 试剂与仪器

实验所用的Eu₂O₃的纯度>99.99% (江西南方稀土研究所生产),其它实验所用药品, β -萘酰三氟丙酮(NTA)、二苯基亚砷(DBSO)、对甲氧基苯甲酸(POBA)、氢氧化钠、硝酸与溶剂等均为分析纯,实验用水为去离子水。

2400 II CHNSLO型元素分析仪,美国Perkin-Elmer公司生产; Nicolet-550型红外光谱仪,美国Perkin-Elmer公司生产; JSM-5600LV型扫描电镜,日本JEOL公司生产; Fluorolog FL3-L₁型荧光光谱仪, American JOBIN YVON公司生产。

1.2 配合物的合成

1) Eu(NTA)₂(POBA)(DBSO)₂的设计、合成。该配合

物为双齿螯合配位型配合物,本研究中设定为配合物I。具体设计:首先利用稀土硝酸盐与 β -萘酰三氟丙酮(NTA)和二苯基亚砷(DBSO)配体反应合成先导化合物Eu(NTA)₂(DBSO)₂·NO₃,然后利用对甲氧基苯甲酸(POBA)取代先导化合物中的NO₃⁻实现羧基与稀土离子配位,并通过先导化合物中配体NTA和DBSO形成的较大空间位阻阻羧基桥式配位,实现羧基双齿螯合配位。合成:首先把Eu₂O₃溶于热的硝酸,然后用乙醇稀释配成0.1 mol/L的乙醇溶液。NTA、POBA与DBSO按物质的量之比为2:1:2也分别配成乙醇溶液。随后,把Eu(NO₃)₃、NTA与DBSO按物质的量之比为1:2:2混合,调节溶液pH值至7.0,水浴加热,搅拌、回流90 min。接着,根据配合物I化学式的物质的量组成比,把POBA滴加到反应混合液中,调节溶液pH值至7.0后,将混合液转入内衬聚四氟乙烯的反应釜中,90 °C恒温反应8 h,冷却后取出产物,过滤浅黄色沉淀,并用蒸馏水与乙醇洗涤2次,用乙醇重结晶提纯,恒温干燥后即得产品。

2) Eu(POBA)(NTA)₂(DBSO)₂的设计、合成。该配合物为混合配位型配合物,本研究中设定为配合物II。具体设计:解禁NTA和DBSO配体较大的空间位阻,利用POBA先与稀土离子反应,使其羧基以多种方式与Eu³⁺配位。合成:首先把Eu₂O₃溶于热的硝酸,用乙醇稀释配成0.1 mol/L的乙醇溶液。POBA、NTA与DBSO按物质的量之比为1:2:2也分别配成乙醇溶液。随后,把Eu(NO₃)₃与POBA按物质的量之比为1:1混合,调节pH值至7.0,水浴加热,搅拌、回流60 min。接着,根据配合物II化学式的物质的量组成比,把NTA与DBSO滴加到反应混合液中,调节pH值至7.0,将混合液转入内衬聚四氟乙烯的反应釜中,90 °C恒温反应8 h,冷却后取出产物,过滤浅黄色沉淀,并用乙醇与蒸馏水洗涤2次,用乙醇重结晶提纯,恒温干燥后即得产品。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

实验利用配位滴定法以六次甲基四胺为缓冲溶液、二甲酚橙为指示剂测定配合物中稀土离子的质量分数。利用元素分析法测定配合物中C和H的质量分数。2个新配合物的组成的实验数值与按化学式计算的理论值结果见表1。

表1 配合物的元素分析数据

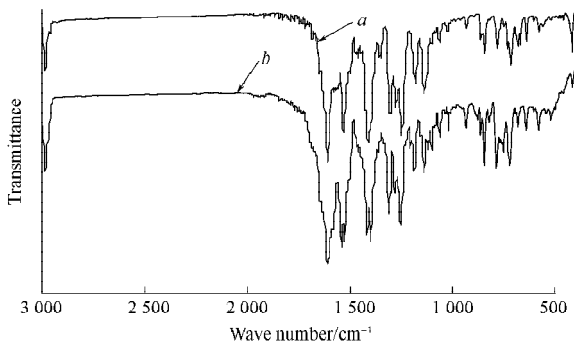
Table 1 Elemental analysis data of the complexes

Complexes	质量分数 /%					
	Rare earth		Carbon		Hydrogen	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
配合物 I	12.52	12.36	58.37	58.56	2.95	2.88
配合物 II	12.48	12.36	58.40	58.56	2.93	2.88

由表1可知,配合物元素分析的实验数值与按化学式计算的理论值基本相符,这说明所合成的配合物的组成为相应的化学式所示。上述2个配合物元素分析的实验数值非常相近,表明2个配合物具有相同的化学组成。

2.2 配合物的红外光谱数据分析

图1为配合物I与II的红外光谱,相应的化合物的红外光谱数据见表2。



a — Eu(NTA)₂(POBA)(DBSO)₂; b — Eu(POBA)(NTA)₂(DBSO)₂

图1 配合物的红外光谱

Fig. 1 The IR spectra data of the complexes

表2 化合物的红外光谱数据

Table 2 The IR spectra data of the compounds

Compounds	$\nu_s(\text{COO})$ /cm ⁻¹	$\nu_a(\text{COO})$ /cm ⁻¹	$\Delta(\nu_a - \nu_s)$ /cm ⁻¹	$\nu(\text{CO})$ /cm ⁻¹	$\nu(\text{S=O})$ /cm ⁻¹
NTA				1 608	
NaPOBA	1 418	1 563	145		
DBSO					1 040
配合物 I	1 416	1 538	122	1 614	1 014
配合物 II	1 408, 1 420	1 534, 1 547	139	1 616	1 018

配合物 I 中,对甲氧基苯甲酸羧基的对称伸缩振动 ν_{sym} 和反对称伸缩振动 ν_{asym} 吸收峰分别为 $\sim 1 416 \text{ cm}^{-1}$ 与 $\sim 1 538 \text{ cm}^{-1}$, 这些吸收峰没有出现明显的分裂,表明配合物中羧基的配位方式较单一。它的反对称伸缩振动与对称伸缩振动吸收峰波数之差 ($\Delta\nu = \nu_{\text{asym}} - \nu_{\text{sym}}$) 为 122 cm^{-1} , 这个值比对甲氧基苯甲酸钠盐的反对称伸缩振动与对称伸缩振动吸收峰之差值 ($\Delta\nu = 145 \text{ cm}^{-1}$) 小。羧酸根对金属离子的配位方式和类型与红外光谱中羧基的伸缩振动吸收峰密切相关,当配合物

的 $\Delta\nu$ 小于离子型酸盐的 $\Delta\nu$ (以羧酸的钠盐或钾盐为标准),则表明配合物中的羧基不是以单齿方式与稀土离子配位,而是以双齿或三齿方式配位^[11-12]。另外,由于合成中利用了配体 NTA 与 DBSO 较大的空间位阻阻羧基向多个空间取向桥连配位的发展,因此双齿螯合配位模式应是上述配合物的主要配合方式。其化学结构可建议为图2中 a) 的单核结构。

配合物 II 中,对甲氧基苯甲酸羧基的对称伸缩振动 ν_{sym} 和反对称伸缩振动 ν_{asym} 吸收峰分别为 $\sim 1 408 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1 420 \text{ cm}^{-1}$ 与 $\sim 1 534 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1 547 \text{ cm}^{-1}$, 这些吸收峰出现了明显的分裂,表明配合物中羧基的配位方式较复杂。由于合成中解除了配体较大的空间位阻对羧基配位的影响,因此羧基除了进行双齿螯合配位外,更易趋向于桥连方式配位,其化学结构除图2中的 a) 所示外,还可为图2中的 b) 所示的桥连配位方式。另外,自由配体 NTA 中的羰基伸缩振动峰 $1 608 \text{ cm}^{-1}$ 与稀土离子配位后分别移至 $1 614$ 和 $1 616 \text{ cm}^{-1}$ 附近;自由配体 DBSO 与稀土离子配位后其 S=O 振动吸收峰也由 $1 040 \text{ cm}^{-1}$ 分别移至 $1 014$ 和 $1 018 \text{ cm}^{-1}$ 附近。这些说明,在上述2个配合物中,稀土离子已通过氧原子与配体 NTA 和 DBSO 发生了配位^[12-13]。

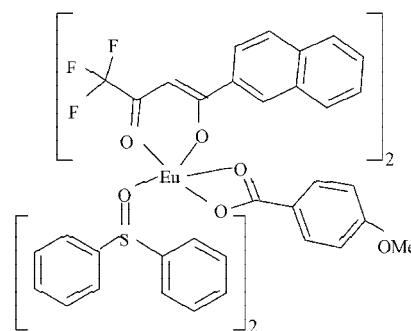
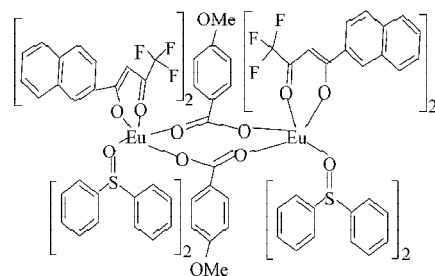
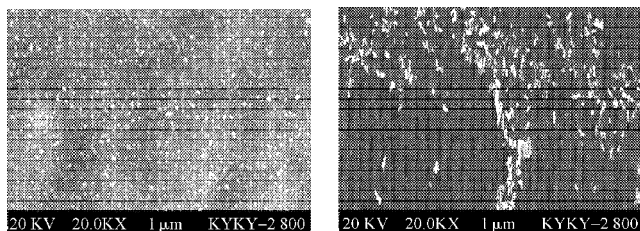
a) Eu(NTA)₂(POBA)(DBSO)₂b) Eu(POBA)(NTA)₂(DBSO)₂

图2 配合物的化学结构

Fig. 2 Chemical structures of the complexes

2.3 配合物的扫描电镜分析

将配合物 I 与 II 提纯,利用超声波分散 10 min 后,进行电镜扫描,图3为它们的扫描电镜图像。



a) 配合物 I

b) 配合物 II

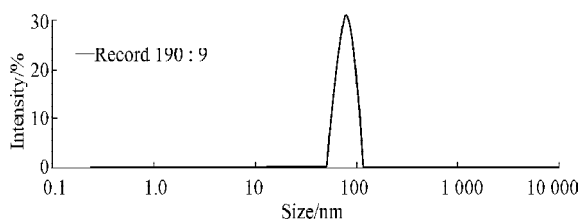
图3 配合物的SEM图像

Fig. 3 SEM images of the complexes

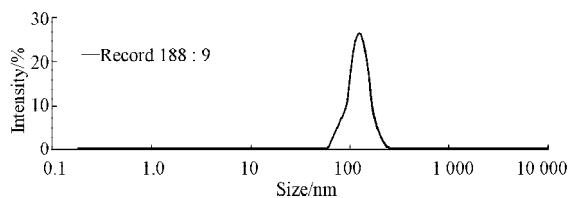
从图3中可看出,配合物I与II成团颗粒状结构的形成主要是通过分子的聚集来实现。分子与分子间的作用力为范德华力。在相同条件下配合物I比II更容易分散成小颗粒状结构,这说明了它们具有不同的结构,与图2中的a)图所示的单核结构相吻合。

2.4 配合物的粒径分析

配合物I与II的粒径分布如图4所示。



a) 配合物 I



b) 配合物 II

图4 配合物的粒径分布

Fig. 4 Distribution of grain size of the complexes

图4表明:在相同的条件下(均以乙醇为溶剂,超声波振荡20 min),配合物I易聚集成为100 nm以下的小颗粒,且较集中分布在80 nm附近,这一特征与它的羧基以双齿螯合配位形成的单核结构相一致。配合物II易形成100 nm以上的小颗粒,分布较分散,这可能与它的羧基与Eu³⁺以多种方式配位后形成多样性的配合物结构有关。

2.5 配合物的热重分析

图5为配合物I与II的热重分析结果。尽管2个Eu(III)配合物的化学组成相同,但它们的热分解温度相差较大。从图5可知,配合物I的主要热分解温度约在270~400 °C之间,而配合物II的起始热分解温度相对要高些,主要在310~410 °C之间。2个配合物的热分解温度的差异性表明了2个配合物具有不同的化学结构。配合物I低的热分解温度说明,它可能不具有

双核或多核结构的特征而与图2建议的单核结构相一致。配合物II较高的热分解温度则暗示着它可能以双核结构为主。另外,热重分析也表明,2个新的配合物在50~200 °C之间没有出现明显的失重,因此在配合物中没有水分子与Eu³⁺配位。这个分析结果与配合物的元素分析、红外光谱分析的结果一致。

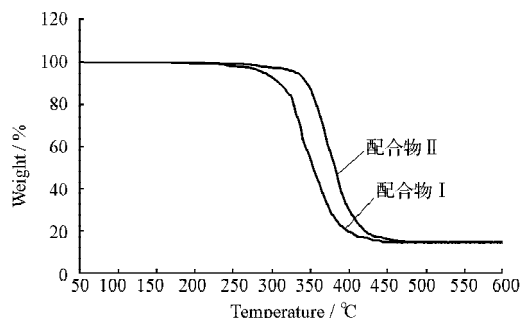
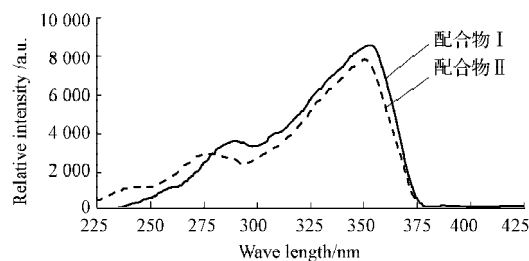


图5 配合物的热重曲线

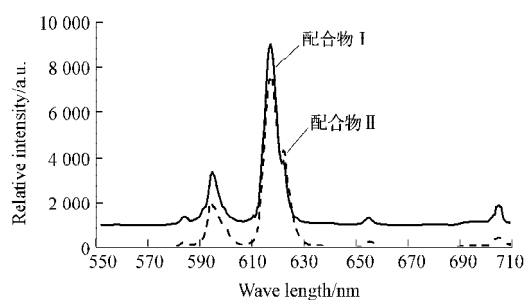
Fig. 5 TG curves of the complexes

2.6 配合物的荧光性质比较

以616 nm为监控波长,测定配合物的激发光谱,测定结果见图6中的a)图。由图6中的a)图可知,尽管配合物I与II的激发光谱带外形较相似,但是它们各自在285与370 nm附近的2个激发带的激发强度是不同的,这也说明了它们的结构存在着差异。由于285 nm附近的激发主要为羧基的 π - π 跃迁吸收,因此比较配合物I与II在285 nm处的激发强度可知,配体POBA的羧基以双齿螯合与Eu³⁺配位,比以其它方式配位具有更好的能量激发与传递效果。



a) 激发光谱



b) 发射光谱

图6 配合物的光谱图

Fig. 6 Spectra of the complexes

图6中的b)图为配合物I与II在550~710 nm波长范围内的发射光谱。从图6中的b)图可看出,配合物中Eu³⁺的5个发射峰约分别出现在582.0, 592.5, 616.0, 654.5, 706.5 nm处,它们分别对应着Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₀, ⁵D₀→⁷F₁, ⁵D₀→⁷F₂, ⁵D₀→⁷F₃与⁵D₀→⁷F₄跃迁。比较配合物I与II的发射光谱可知,前者镧离子的发射峰更强,主发射带显示出较弱的劈裂峰,且主峰半高宽变锐,这主要是由于它们不同的化学结构与不同的尺度所致。

3 结论

1) 利用稀土硝酸盐与β-萘酰三氟丙酮和二苯基亚砷配体反应合成先导化合物,然后利用对甲氧基苯甲酸与先导化合物反应,并通过利用先导化合物中配体β-萘酰三氟丙酮和二苯基亚砷形成的较大空间位阻禁羧基桥式配位的方法,合成了双齿螯合型单核配合物I,即Eu(NTA)₂(POBA)(DBSO)₂。

2) 解禁β-萘酰三氟丙酮和二苯基亚砷配体较大的空间位阻,采用分步合成方法,可合成与双齿螯合型单核配合物I组成相同而结构与性能相异的混合配位型稀土配合物II,即Eu(POBA)(NTA)₂(DBSO)₂。

3) 双齿螯合型单核配合物I比混合配位型配合物II具有更好的分散性能与更高的能量传递效率,并出现主发射峰劈裂弱,半高宽变锐的特征;而混合配位型配合物II比双齿螯合型单核配合物I有稍好的热稳定性。

参考文献:

- [1] Song Y S, Yan B, Chen Z X. The First Lanthanide Carboxylate Complex Constructed from Hydroxyl Bridging Bimetallic Units: Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2007, 360: 3431-3435.
- [2] Zhang Z H, Okamura T, Hasegawa Y, et al. Syntheses, Structures and Luminescent and Magnetic Properties of Novel Three-Dimensional Lanthanide Complexes with 135-Benzenetriacetate[J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(18): 6219-6227.
- [3] Song Y S, Yan B, Weng L H. Four Distinctive 1-Dlanthanide Carboxylate Coordination Polymers: Synthesis, Crystal Structures and Spectral Properties[J]. *Polyhedron*, 2007, 26: 4591-4601.
- [4] Tanase S, Gallego P M, Gelder R D, et al. Synthesis, Crystal Structure and Photophysical Properties of Europium(III) and Terbium(III) Complexes with Pyridine-2,6- Dicarbox-Amide [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2007, 360: 102-108.
- [5] Lenaerts P, Driesen K, Deun R V, et al. Covalent Coupling of Luminescent Tris (2-Thenoyltrifluoroacetato) Lanthanide (III) Complexes on a Merrifield Resin[J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(8): 2148-2154.
- [6] Svetlana V E, Oleg V M, Sergey I T. Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of Europium (III) and Terbium(III) Complexes with 2-Pyrazinecarboxylic Acid: Crystal Structure of [Eu(pyca)₃(H₂O)₂] / 6H₂O[J]. *J. Alloys. Compds*, 2004, 374: 293-297.
- [7] Qiu Y C, Daiguebonne C, Liu J Q, et al. Four Three-Dimensional Lanthanide Coordination Polymer Constructed from Benzene-1,4-Dioxydiacetic Acid[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2007, 360: 3265-3271.
- [8] Xu B, Yan B. Photophysical Properties of Novel Lanthanide (Tb³⁺, Dy³⁺, Eu³⁺)Complexes with Long Chain Para-Carboxyphenol Ester *p*-*L*- Benzoate (*L*=Dodecanoyloxy, Myristoyloxy, Palmitoyloxy and Stearoyloxy)[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 66: 236-242.
- [9] Claudia C C B, Friedrich W J D, Gilberto F D S, et al. A New Ligand Containing a Pyridine, a 2,2'-Bipyridine and a Carboxylate Moiety and Its Lanthanide Polymeric Complexes: Synthesis, Characterization and Photophysical Studies[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2006, 9: 464-468.
- [10] Bettencourt D A D, Viswanathan S, Rollett A. Thiophene-Derivatized Pybox and Its Highly Luminescent Lanthanide Ion Complexes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(50): 15436-15437.
- [11] Deacon G B, Philips R J. Relationships between the Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylate Complexes and the Type of Carboxylate Coordination[J]. *Coord. Chem. Rev.*, 1980, 33: 227-231.
- [12] Taylor M D, Carter C P, Wynter C I. The Infrared Spectra and Structure of the Rare Earth Benzoates[J]. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30: 1503-1506.
- [13] Zhang R J, Yang K Z, Yu A C, et al. Fluorescence Lifetime and Energy Transfer of Rare Earth β-Diketone Complexes in Organized Molecular Films[J]. *Thin Solid Films.*, 2000, 363: 275-278.

(责任编辑:廖友媛)