

铈、铽的苯甲酸类配合物的荧光性质

杨海峰 曹锦荣 王则民 陈志荣

提 要 应用红外光谱、紫外吸收光谱、荧光光谱研究了铈、铽与苯甲酸、间甲基苯甲酸或水杨酸所形成的固体配合物成键特性及其在DMF溶剂中的荧光性能,还研究了介质pH值和邻啡罗啉的添加对荧光强度的影响.

关键词 铈; 铽; 荧光; 配合物

中图法分类号 O614.33

0 引 言

某些稀土离子与有机羧酸配体形成的配合物具有荧光性能. 研究稀土荧光配合物具有理论意义和实用价值. 我们曾合成和研究过铈、铽等稀土间甲基苯甲酸固体配合物^[1],也曾合成和研究过铈等稀土水杨酸固体配合物^[2]. M. D. Taylor 等人曾合成和研究铈等稀土苯甲酸固体配合物^[3]. 但在上述文献中,均未较详细地报道 Eu^{3+} , Tb^{3+} 的苯甲酸类配合物的荧光性能研究. 本文较详细地研究了铈、铽与水杨酸所形成的固体配合物的发光性能,特别是在DMF溶液中的荧光性能,还测定了pH值变化及邻啡罗啉的添加对荧光强度的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

Eu_2O_3 , Tb_4O_7 (含量大于99.95%),上海跃龙有色金属有限公司出品. 苯甲酸(HBA)、水杨酸(HSAL)、间甲基苯甲酸(HMBA)、邻啡罗啉(Phen)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等均为分析纯或化学纯.

1.2 仪器

美国 Mattson 公司 PK60000 FTIR 红外光谱仪;美国 Hewlett HP 8451 Diode Array 紫外可见光谱仪;日本岛津 RF-540 荧光分光光度计.

1.3 配合物的合成

收稿日期:1996-09-12

第一作者杨海峰,男,工程师,上海师范大学实验中心,上海,200234

将 Eu_2O_3 , Tb_4O_7 分别与盐酸溶液反应, 制得 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 再按文献[1~3]的方法在水相中分别与 HBA, HSAL 或 HMBA 反应. 控制最终 $\text{pH}=6.5\sim 7.0$. 生成的固体沉淀经纯化、干燥得产品. 产品组成经元素分析为 LnL_3 ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}; \text{L}=\text{BA}^-, \text{SAL}^-, \text{MBA}^-$).

2 结果和讨论

2.1 红外光谱分析

在 $4000\sim 350\text{cm}^{-1}$ 范围内, 用 KBr 压片, 测定配体和配合物的 IR 谱. 表 1 列出了配合物的红外光谱主要特征峰. 发现:

(1) 在形成配合物后, 游离配体的 $\nu_{\text{OH}}^{\text{COOH}}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}}^{\text{COOH}}$, $\delta_{\text{OH}}^{\text{COOH}}$ 峰均已消失, 水杨酸的 δ_{OH} (phenol) 峰仍保留. 同时出现了 $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ 和 $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$ 两个新峰, 说明有机配体的羧酸根参与配位, 水杨酸的酚羟基不参与配位.

(2) 由于配合物的 $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) 值均小于相应钠盐的 $\Delta\nu$ 值, 所以这三种配体的 $-\text{COO}^-$ 与 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 均呈双齿配位. (NaBA , NaSAL 或 NaMBA 的 $\Delta\nu$ 值分别为 137, 181 和 245cm^{-1}).

(3) 在 500cm^{-1} 还出现了 $\nu_{\text{Eu-O}}$ 或 $\nu_{\text{Tb-O}}$ 的新峰, 它们是金属—氧键的伸缩振动峰, 进一步证实了 $-\text{COO}^-$ 的配位作用, 而在文献[1~3]中均未报道过此实验事实.

表 1 配合物的 IR 特征吸收频率

配合物	$-\text{COO}^-$			$\nu_{\text{Ln-O}}$
	ν_{as}	ν_{s}	$\Delta\nu$	
$\text{Eu}(\text{BA})_3$	1549 <i>vs</i>	1428 <i>s</i>	122	554 <i>w</i>
$\text{Eu}(\text{SAL})_3$	1566 <i>vs</i>	1389 <i>s</i>	177	480 <i>w</i>
$\text{Eu}(\text{MBA})_3$	1528 <i>vs</i>	1397 <i>s</i>	131	488 <i>w</i>
$\text{Tb}(\text{BA})_3$	1553 <i>vs</i>	1418 <i>s</i>	135	490 <i>w</i>
$\text{Tb}(\text{SAL})_3$	1531 <i>vs</i>	1414 <i>s</i>	117	482 <i>w</i>
$\text{Tb}(\text{MBA})_3$	1526 <i>vs</i>	1395 <i>s</i>	131	488 <i>w</i>

2.2 配合物的紫外光致发光现象

本文合成的固体配合物呈粉末状, 除了 $\text{Eu}(\text{SAL})_3$ 外观为浅黄色之外, 其余均为白色粉末. 它们在 365 或 254 nm 紫外光照射后, 除了 $\text{Eu}(\text{SAL})_3$ 粉末不发光之外, 其余配合物均发出鲜艳颜色的荧光(表 2).

表 2 配合物固体粉末的紫外光致发光颜色

紫外波长(nm)	$\text{Eu}(\text{BA})_3$	$\text{Eu}(\text{MBA})_3$	$\text{Eu}(\text{SAL})_3$	$\text{Tb}(\text{BA})_3$	$\text{Tb}(\text{SAL})_3$	$\text{Tb}(\text{MBA})_3$
365	红色	红色	无荧光	黄绿色	绿色	绿色
254	红色	红色	无荧光	黄绿色	绿色	绿色

对于这种紫外光致发光现象,可用图 1 加以理论解释^[4]. 有机化合物在紫外区常有强烈吸收. 由于 f-f 禁阻跃迁, Eu^{3+} , Tb^{3+} 离子在紫外区的吸收较弱. 有机物吸收光能后, 从单线态基态 S_0 激发到单线态 S_1 后, 很快将能量传递给三线态 T. 如果有有机配体三线态 T 的能级高于和近似于 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 的可发射荧光的激发态 $^5\text{D}_1$ 或 $^5\text{D}_4$ 能级, 就可能将能量传递给 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 离子, 从而发射出荧光, 提高 Eu^{3+} , Tb^{3+} 的紫外光致发光的强度. 由于水杨酸的激发三线态能级与 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_1$ 能级不能很好匹配, 因此 $\text{Eu}(\text{SAL})_3$ 固体化合物无紫外光致发光现象.

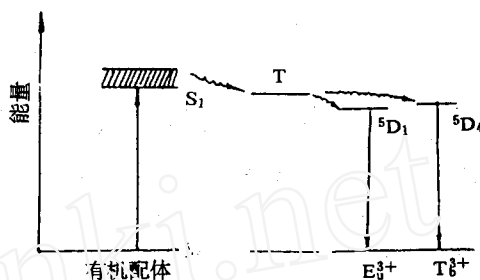


图 1 铕、铽苯甲酸类配合物中能量传递过程

2.3 紫外吸收光谱

以 DMF 为参比, 在 190~400 nm 范围内测定了浓度为 1×10^{-3} mol/L 的配体和配合物的 UV 光谱. 有关数据列于表 3.

表 3 配体和配合物的 UV 数据(溶剂 DMF)

化合物	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}(\text{L} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-1})$
HBA	274	801
HMBA	280	996
HSAL	304	3830
$\text{Eu}(\text{BA})_3$	272	1528
$\text{Tb}(\text{BA})_3$	270	667
$\text{Eu}(\text{MBA})_3$	276	1938
$\text{Tb}(\text{MBA})_3$	278	651
$\text{Eu}(\text{SAL})_3$	302	760
$\text{Tb}(\text{SAL})_3$	324	3928

与游离配体比较, 形成配合物后, 有 3 种类型:

- (1) $\text{Tb}(\text{SAL})_3$ 配合物的 λ_{\max} 红移, ϵ_{\max} 显著增大;
- (2) $\text{Eu}(\text{BA})_3$ 和 $\text{Eu}(\text{MBA})_3$ 配合物的 λ_{\max} 紫移, ϵ_{\max} 增大;
- (3) $\text{Eu}(\text{SAL})_3$, $\text{Tb}(\text{BA})_3$ 和 $\text{Tb}(\text{MBA})_3$ 配合物的 λ_{\max} 紫移, ϵ_{\max} 值减少. 这些情况的产生都与配合物形成后, 苯环上的电子密度分布发生变化, 使配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的难易程度发生变化有关.

2.4 荧光光谱

将 EuCl_3 , TbCl_3 , 各配体和配合物配制成 1×10^{-4} mol/L 的 DMF 溶液, 分别在 200~400 nm 测定荧光激发光谱, 在 400~700 nm 测定荧光发射光谱. 图 2, 3 分别为 EuCl_3 -

HMBA-Eu(MBA)₃, TbCl₃-HMBA-Tb(MBA)₃ 系列的荧光光谱图. 表 4~6 分别列出了配体和配合物的荧光光谱数据, 其发射光谱峰的跃迁归属参见文献光谱[5, 6].

由于 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F₂, Tb³⁺ 的 ⁵D₄→⁷F₅ 荧光发射峰是超灵敏峰, 因此将它们的相对荧光强度 *F* 与 EuCl₃ 或 TbCl₃ 作比较后, 可以发现下列 3 类情况:

(1) Eu(MBA)₃, Eu(BA)₃ 的 ⁵D₀→⁷F₂ 跃迁强度及 Tb(MBA)₃, Tb(BA)₃ 的 ⁵D₄→⁷F₅ 跃迁强度均不同程度地有所增强, 同时游离配体自身的荧光强度显著减弱或消失, 说明配体吸收能量, 经系间越到三线态(T)后, 能有效地将能量传递给 Eu³⁺ 的 ⁵D₀ 能级或 Tb³⁺ 的 ⁵D₄ 能级, 因此使 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F₂, Tb³⁺ 的 ⁵D₄→⁷F₅ 荧光发射强度增大.

(2) Eu(SAL)₃ 的 ⁵D₀→⁷F₂ 荧光发射相对强度 *F* 值反而比 EuCl₃ 的略有减少, 说明 HSAL 配体激发态(T)的能量不能有效传递给 Eu³⁺ 的 ⁵D₀ 激发态能级. 这与表 1 所列的 Eu(SAL)₃ 紫外光致不发光现象是一致的.

(3) Tb(SAL)₃ 的荧光发射中未发现 ⁵D₄→⁷F₅ 发射峰, 可能与激发波长选择在 324nm 有关.

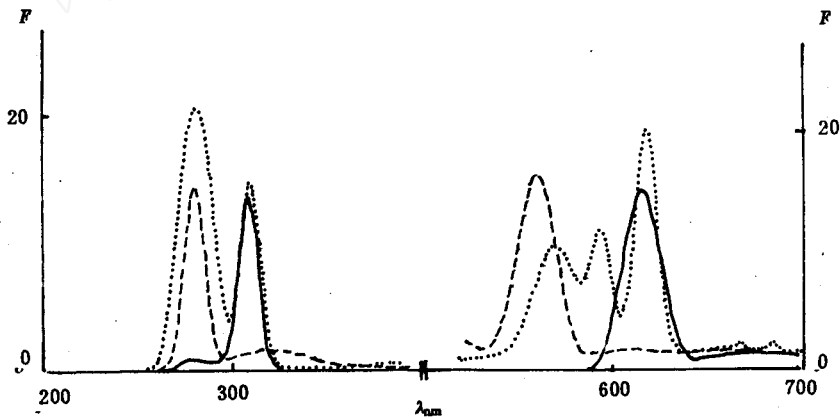


图 2 EuCl₃-HMBA-Eu(MBA)₃ 在 DMF 中的荧光光谱

..... EuCl₃ ---- HMBA —— Eu(MBA)₃

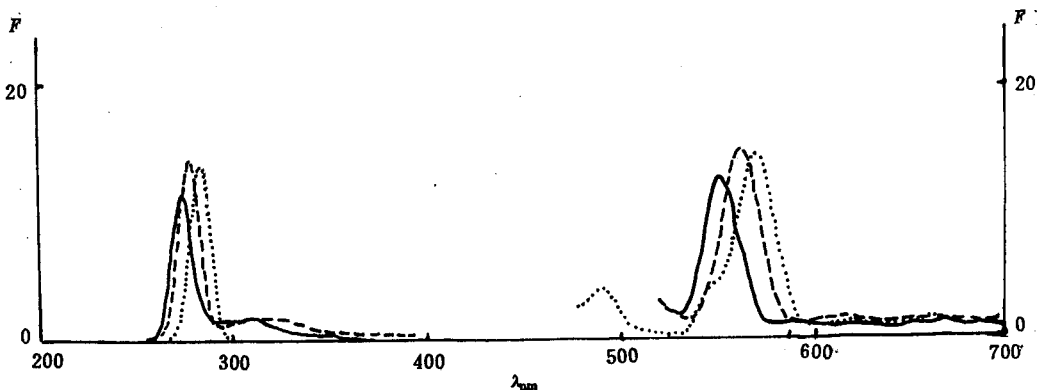


图 3 TbCl₃-HMBA-Tb(MBA)₃ 在 DMF 中的荧光光谱图

..... TbCl₃ ---- HMBA —— Tb(MBA)₃

表4 配体的荧光光谱数据(溶剂 DMF)

化合物	浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	激发光谱峰 EX			发射光谱峰 EM		
		λ (nm)	相对强度	F	λ (nm)	相对强度	F
HBA	1.000×10^{-4}	274.8	12.7		553.3	14.6	
HMBA	1.000×10^{-4}	279.2	14.2		562.0	15.0	
HSAL	1.000×10^{-4}	351.4	7.0		600.5	8.8	
Phen	1.000×10^{-4}	301.6	6.6		607.0	7.4	

表5 铈配合物荧光光谱数据(溶剂 DMF)

化合物	浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	激发光谱峰 EX			发射光谱峰 EM		
		λ (nm)	相对强度	F	λ (nm)	相对强度	F
EuCl ₃	1.000×10^{-4}	307.3	13.6		616.2	14.0	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
					676.3	1.3	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
Eu(BA) ₃	1.000×10^{-4}	272.2	14.15		559.1	16.3	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$
					592.9	3.4	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
					616.5	17.0	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
					661.1	1.2	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$
Eu(MBA) ₃	0.9543×10^{-4}	281.7	20.6		568.8	9.6	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$
					592.7	10.9	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
					616.5	18.6	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
					661.1	1.7	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$
					677.5	1.6	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
Eu(SAL) ₃	0.9940×10^{-4}	305.3	13.4		613.5	13.7	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
					674.8	1.8	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$

2.5 pH 值对荧光强度的影响

配合物的荧光强度对介质的 pH 值很敏感^[5]. 在不同 pH 值时,分别固定每个配合物的激发波长,考察配合物某特定发射峰的相对荧光强度 F 的变化情况. 表 7 列出了有关数据. 从表 7 可见,在铈、铕的苯甲酸类配合物的 DMF 溶液中,在 pH=6 左右均出现了荧光发射强度的最低值. 我们曾怀疑这可能与 DMF 溶剂本身参与质子反应有关. 为此曾在 $\lambda=311.7$ nm 的激发波长下,测定了 DMF 的荧光发射峰($\lambda=626$ nm)在相应 pH 值时的相对强度 F . 实验结果发现:该荧光发射峰的相对强度对于 pH 值的变化是不敏感的. 因此导致表 7 变化趋势的原因还有待于进一步探讨.

表 6 铽配合物荧光光谱数据(溶剂 DMF)

化合物	浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	激发光谱峰 EX			发射光谱峰 EM			跃迁归属
		λ (nm)	相对强度	F	λ (nm)	相对强度	F	
TbCl_3	1.000×10^{-4}	273.3	11.4		550.8	12.5		$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$
					586.3	1.0		$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$
Tb(BA)_3	1.002×10^{-4}	275.6	31.4		491.0	6.6		$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$
					551.1	32.7		$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$
					587.5	1.5		$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$
					659.9	1.3		
Tb(MBA)_3	1.000×10^{-4}	283.3	13.7		490.3	3.8		$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$
					570.4	14.6		$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$
					620.2	1.2		$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$
					665.6	1.6		
Tb(SAL)_3	1.000×10^{-4}	324.0	37.2		586.6	52.5		$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$
					621.6	7.9		$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$
					650.8	4.4		

表 7 pH 值对荧光发射强度的影响(溶剂 DMF)

配合物	荧光发射峰 EM λ (nm)	pH 值						
		3	4	5	6	7	8	9
Eu(MBA)_3	568	15.6	13.8	8.0	7.4	8.7	54.2	54.7
Eu(SAL)_3	613	15.2	14.1	12.4	11.6	14.2	28.5	43.9
Tb(MBA)_3	570	16.7	14.3	13.6	12.4	34.6	43.3	85.4
Tb(SAL)_3	650	8.2	6.7	5.5	4.4	19.9	23.1	39.4

2.6 邻啡罗啉的加入对荧光强度的影响

按摩尔比 $\text{LnL}_3 : \text{Phen} = 1 : 1$ 在 DMF 中配成 $1.000 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 测定 4 个配合物的荧光光谱(表 8)。将表 8 数据与表 5, 6 的相应超灵敏跃迁数据作比较后, 可以发现: 除了 $\text{Eu(MBA)}_3\text{-Phen}$ 体系的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的 F 值有所增加外, 其余配合物在添加邻啡罗啉 Phen 配体后, 相应的超灵敏跃迁发射峰均有不同程度减弱。我们认为, 这可能与溶液体系能否有效地生成三元配合物有关。如果加入的 Phen 在 DMF 溶剂中不能与 LnL_3 配合物有效地生成三元配合物, 那末 Phen 分子在溶液体系中成了外加的淬灭剂, 反而使体系的荧光发射强度减弱。

表8 Phen加入对荧光强度的影响(溶剂 DMF)

混合溶液组成		EX	荧光发射峰		EM
$1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	λ (nm)	λ (nm)	相对强度	F
					跃迁归属
Eu(MBA) ₃	Phen	313.0	616.7	19.9	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂
Eu(SAL) ₃	Phen	305.3	613.6	7.8	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂
Tb(MBA) ₃	Phen	279.2	490.6	3.9	⁵ D ₁ → ⁷ F ₆
			545.9	3.7	⁵ D ₁ → ⁷ F ₅
			577.7	1.6	⁵ D ₁ → ⁷ F ₄
Tb(SAL) ₃	Phen	324.0	586.6	41.7	⁵ D ₁ → ⁷ F ₄
			621.6	6.3	⁵ D ₁ → ⁷ F ₃

参 考 文 献

- 傅楚瑾, 曹锦荣, 王则民. 间甲基苯甲酸稀土固体配合物的研究. 上海师范大学学报(自然科学版), 1990, 19(2):45
- 傅楚瑾, 曹锦荣, 王则民等. 几种有机羧酸稀土固体配合物的研究. 上海师范大学学报(自然科学版), 1992, 21(2):54
- Achte V (lling neu bearbeitete Auflage. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. New York: Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1984, 8(5):93~99
- 张若桦. 稀土元素化学. 天津科学技术出版社, 1987. 70~76
- 李林书, 王瑞芬. Tb、Eu、La 氨基苯甲酸邻啡罗啉配合物研究. 应用化学, 1990, 7(4):22
- 张若桦, 詹亚力. 铕(II)的双亚砷混配配合物的合成、表征及其荧光光谱. 无机化学学报, 1995, 11(2):140

Study on the Fluorescence Properties of Europium and Terbium Complexes with Benzoic Acids

Yang Haifeng

(Lab. Center)

Cao Jinrong Wang Zemin

(Department of Chemistry)

Chen Zhirong

(Envi. Sci. Inst.)

Abstract Fluorescence properties and bonding character of europium and terbium solid complexes with benzoic acid, m-methylbenzoic acid or salicylic acid were investigated by IR, UV and fluorescence spectra. The effect of pH of the solvent and the addition of 1,10-phenanthroline on the fluorescence intensity of the complexes were also studied.

Key words Europium; terbium; fluorescence; complex