

合成介质对稀土铽-邻苯二甲酸有机配合物荧光强度的影响

崔丹¹, 蔡伟民¹, 姜坤², 张明艳³, 陈野²

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工程大学化工学院, 哈尔滨 150001;
3. 黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

摘要 在不同介质(依次为甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇)中合成了邻苯二甲酸 Tb^{3+} 稀土二元配合物. 利用元素分析和红外光谱分析等对配合物的组成和结构进行了表征. 荧光光谱结果表明, 直链醇作为合成介质时配合物的荧光强度大小顺序依次为: 甲醇 > 乙醇 > 正丙醇 > 正丁醇. 同时该配合物在 2 ~ 300 K 范围内测定的变温磁化率说明该配合物具有反铁磁性.

关键词 稀土; 介质; 荧光; 磁性

中图分类号 O644; O614.341

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)09-1721-04

稀土 Tb^{3+} 配合物具有荧光强度高, 单色性好, 耐候性强和不易被氧化等优点, 在分析化学、发光材料、生物分子和医药等领域中具有广泛的应用前景^[1~3]. 芳香羧酸与稀土配位可有效地传递能量, 是优良的配体, 有关这方面的研究已有较多研究报道^[4~7]. 近期的研究表明, 稀土有机配合物的合成介质已由水转向无水乙醇或乙醇水溶液. 乙醇为介质合成的稀土有机配合物, 其荧光强度远高于以水为合成介质的稀土有机配合物^[8,9], 由于介质会参与配位, 当以水为合成介质时, 稀土离子的电子能级可与 O—H 振子的高能振动模式偶合, 而产生有效的非辐射跃迁去活, 因此配位水的存在明显地猝灭了配合物的荧光强度^[10]. 但对不同合成介质对配合物的荧光性质的研究尚未见报道.

本文在不同直链醇介质下合成了稀土有机配合物, 对配合物的组成和结构进行了表征, 并对其荧光性质进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Tb_4O_7 (纯度为 99.99%, 上海跃龙公司), 邻苯二甲酸及甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇均为分析纯试剂.

C, H 和 O 元素由 Perkin Elmer 2400 型元素分析仪测定; 稀土元素由 EDTA 容量法测定; 紫外光谱以二甲亚砷溶解样品, 由 Shimadzu UV 2265 光度计测定; 红外光谱采用德国 Bruker 公司 EQUINOX-55 红外光谱仪测定, 溴化钾压片; 荧光光谱采用美国 PE 公司 LS-55 型荧光光度计测定; 变温磁化率由美国 Quantum Design 的 MPMS XL-7 磁学性质测量系统测定.

1.2 实验过程

以甲醇为介质的配合物合成为例. 氯化稀土采用文献[11]方法制备.

按邻苯二甲酸(H_2L)与氢氧化钠(NaOH)的摩尔比为 1:2, 准确称取氢氧化钠后, 用 10 mL 甲醇溶解, 得无色透明的邻苯二甲酸钠醇溶液.

按稀土与邻苯二甲酸摩尔比为 1:3, 于搅拌下向邻苯二甲酸钠(Na_2L)甲醇溶液中不断滴入 $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ 的甲醇溶液, 有白色沉淀产生, 滴加完毕后, 加热混合物至 60 °C 左右, 恒温搅拌 2 h. 将

收稿日期: 2005-10-09.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(批准号: B0204)资助.

联系人简介: 崔丹(1962年出生), 女, 硕士, 副教授, 从事发光稀土有机配合物的研究. E-mail: cuidk_62@163.com

混合物在室温下静置 24 h 后, 抽滤, 洗涤, 直至用 AgNO_3 检测无 Cl^- . 于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒重, 得白色固体.

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

分别对甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇作为合成介质的配合物中 C, H 和 O 元素的含量进行测定, 稀土元素 Tb^{3+} 含量用 EDTA 络合滴定法测定, 所得数据列于表 1. 由元素分析数据可以推出, 配合物的组成与化学式 TbL_3M_2 相符. M 为介质.

Table 1 Elemental analysis(%) of the rare earth complexes(found/calculated)

Medium	C	H	O	Tb
Methanol	36.34(36.42)	2.65(2.32)	32.45(32.66)	28.56(28.42)
Ethanol	34.59(34.70)	2.38(2.65)	38.61(38.26)	22.90(22.80)
<i>n</i> -Propanol	32.56(32.46)	2.15(2.02)	41.59(41.64)	23.70(23.88)
<i>n</i> -Butanol	30.75(30.55)	1.94(1.85)	44.12(44.32)	18.81(8.80)

2.2 红外光谱分析

用 KBr 压片法测定配合物的红外光谱, 测量分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 16. 结果表明, 配合物的红外光谱与配体邻苯二甲酸的红外光谱相比, 有明显的不同. 所得各配合物的红外谱峰位置大致相似, 基本上反映了配体的振动情况, 这是由于配位后, 配体分子内部原子间键强度的变化, 致使其红外吸收峰的强度也发生了变化. 图 1 和图 2 分别给出了以甲醇和丁醇为合成介质的稀土有机配合物的红外光谱图, 与邻苯二甲酸相比, 形成配合物后, 位于 $1\ 677\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{COO}^-$ 吸收峰和 $1\ 287\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{OH}$ 吸收峰消失, 位于 $2\ 500\sim 2\ 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内的缔合羟基峰也消失. 这表明羧基中的氢全部被取代, 并且与稀土离子成键. 同时也看到形成配合物后属于羧基的位于 $1\ 565$ 和 $1\ 381\text{ cm}^{-1}$ 处的反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰分别移至 $1\ 544\sim 1\ 552$ 和 $1\ 436\sim 1\ 417\text{ cm}^{-1}$, 这也表明邻苯二甲酸羧基氢全部被取代, 羧基氧与稀土离子配位.

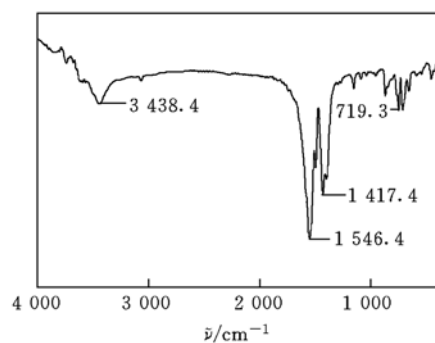


Fig. 1 IR spectrum of $\text{TbL}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2$

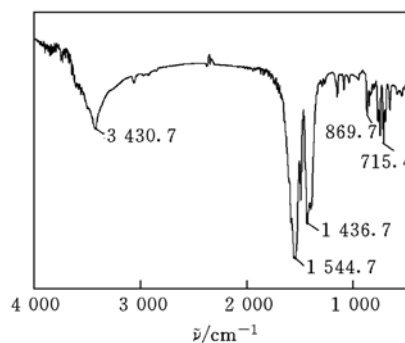


Fig. 2 IR spectrum of $\text{TbL}_3(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH})_2$

甲醇羟基的 $3\ 645\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰消失, 移至 $3\ 438\text{ cm}^{-1}$ 处, 表明甲醇与稀土离子配位. 由图 2 可以看出, 正丁醇的 $3\ 635\sim 3\ 620\text{ cm}^{-1}$ 移至 $3\ 430\text{ cm}^{-1}$, 这表明正丁醇也同样参与了配位.

2.3 紫外光谱

以二甲亚砜为溶剂, 测定了配合物及配体的紫外吸收光谱. 结果表明, 自由配体邻苯二甲酸在 282 和 290 nm 有两个吸收峰, 而配合物只有一个宽带吸收峰, 其位置在 283 nm 左右. 这表明配体与稀土离子间已发生了配位作用.

2.4 荧光光谱

当固体配合物的发射波长为 545 nm 时, 测得所有配合物的激发光谱相同, 均为带状光谱, 最佳激发波长为 292 nm . 以 292 nm 紫外光为激发光源, 入射和出射狭缝均 2.5 nm , 测定了系列配合物的荧光光谱. 结果表明, 所有配合物的荧光发射光谱均相似.

配合物在 292 nm 紫外光激发下, 在位于 $547, 588$ 和 623 nm 处出现三组发射强度不同的峰, 分属

于 Tb^{3+} 离子的 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ 和 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ 能级跃迁. 而 Tb^{3+} 离子位于 493 nm 处的特征峰强度很弱, 说明其 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ 能级跃迁很弱.

图 3 给出了不同合成介质下配合物的荧光强度. 由图 3 可以看出, 随着合成介质直链醇碳链长度的增加, 所得配合物的荧光强度逐渐减弱, 即配合物的荧光强度大小顺序为: 甲醇 > 乙醇 > 正丙醇 > 正丁醇. 这是由于 Tb^{3+} 与邻苯二甲酸配合时其八配位中尚有两配位空缺, 溶剂介质补占空位参与配位, 对稀土有机配合物荧光强度有一定的影响. 随着合成介质直链上 C 的个数增加, 其在与稀土离子配位时空间位阻增大, 形成的稀土有机配合物的空间平面稳定性减弱, 荧光强度减弱, 说明配合物的结构是影响其荧光强度的重要因素之一.

2.5 磁性测定与分析

在磁场场强为 6.53×10^5 T, 温度范围为 2 ~ 300 K 下测定配合物的变温磁化率均相似, 以甲醇为例(见图 4). 图 4 的数据表明, 在配合物中, Tb^{3+} - Tb^{3+} 之间存在着反铁磁相互作用. 进一步分析表明, 实验结果与 χ_m 理论方程很接近, 该方程由 Hamilton^[12] 方程导出.

$$\chi_m = \left[\frac{2Ng^2\beta^2}{KT} \right] \cdot \left[\frac{A}{B} \right],$$

$$A = e^{J/(KT)} + 5e^{3J/(KT)} + 14e^{6J/(KT)} + 30e^{10J/(KT)} + 55e^{15J/(KT)} + 91e^{21J/(KT)} + 140e^{28J/(KT)},$$

$$B = 1 + 3e^{J/(KT)} + 5e^{3J/(KT)} + 7e^{6J/(KT)} + 9e^{10J/(KT)} + 11e^{15J/(KT)} + 13e^{21J/(KT)} + 15e^{28J/(KT)}.$$

式中, N 为阿佛加得罗常数, K 为波兹曼常数, β 为玻尔磁子, J 为待求磁参数. 当 $J > 0$ 时, 表示离子之间为铁磁相互作用, $J < 0$ 时, 表示离子之间为反铁磁相互作用, g 是光谱劈裂因子, T 为绝对温度. 运用自编程序使 χ_m 的实验值和理论值取得了很好的拟合(见图 4). 经最佳拟合过程得到的磁参数, 经 Origin 软件程序查核, 得 $J = -0.471$, $g = 1.975$. J 值的符号和数值说明了在上述化合物中, $Tb(III)$ 之间存在着反铁磁相互作用.

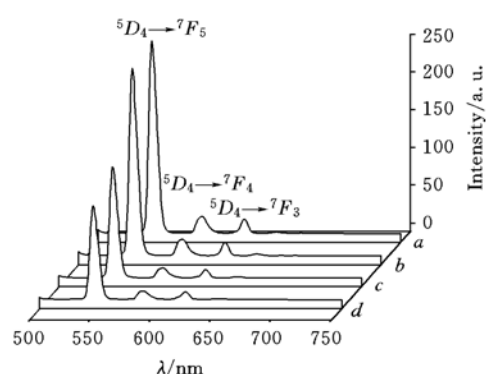


Fig. 3 Emission spectra of $Tb-H_2L$

a. Methanol; b. ethanol; c. n-propyl; d. n-butyl.

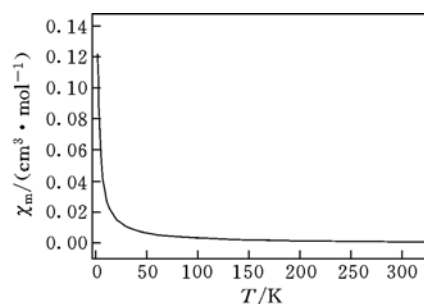


Fig. 4 Temperature dependence of magnetic susceptibility

参 考 文 献

- [1] YANG Jun(杨军), REN Yu(任宇), XU Yi-Zhuang(徐怡庄) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(2): 243—246
- [2] REN Hui-Juan(任慧娟), HONG Guang-Yan(洪广言), SONG Xin-Yuan(宋心远). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)[J], 2005, **23**(1): 125—128
- [3] TONG Shang-Lun(童裳伦), XIANG Guang-Hong(项光宏), CHEN Ping-Ping(陈萍萍). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J], 2004, **24**(12): 1612—1614
- [4] ZHAO Yong-Liang(赵永亮), ZHAO Feng-Ying(赵凤英). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)[J], 2000, **18**(4): 318—320
- [5] LIAN Xi-Shan(连锡山), SHENG Hui(盛慧), LIU Zhan-Mei(刘占梅) *et al.*. Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J], 1999, **19**(4): 362—365
- [6] ZHAO Yong-Liang(赵永亮), ZHAO Feng-Ying(赵凤英). Luminescent Journal(发光学报)[J], 2000, **21**(2): 150—155
- [7] An B. L., Gong M. L., Cheah Kok-Wai *et al.*. Chem. Phys. Lett. [J], 2004, **385**: 345—350
- [8] ZHU Wei-Guo(朱卫国), YUNG Tong-Suo(苑同锁), WEI Xiao-Qiang(魏孝强) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(10): 1527—1529

- [9] SUN Bo(孙波), ZHAO Ying(赵莹), XU Duan-Fu(徐端夫) *et al.*. Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J], 1997, **17**(2): 25
- [10] Ye C. H., Sun H. L., Wang X. Y. *et al.*. Journal of Solid State Chemistry[J], 2004, **21**(10): 3735—3742
- [11] WANG Xi-Gui(王喜贵), WU Hong-Ying(吴红英), ZHAO Hui(赵慧) *et al.*. Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J], 2005, **25**(3): 428—431
- [12] Song Y. S., Yan B., Chen Z. X. Journal of Solid State Chemistry[J], 2004, **177**: 3805—3814

Effect of Synthesis Media on Fluorescence Intensity of Organic Complex of Rare Earth Terbium and *o*-Phthalic Acid

CUI Dan^{1*}, CAI Wei-Min¹, JIANG Kun², ZHANG Ming-Yan³, CHEN Ye²

(1. School of Municipal and Environment Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. College of Chemical Engineering, Harbin University of Engineering, Harbin 150001, China;

3. College of Chemistry and Material Sciences, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract A series of rare earth complexes were synthesized by changing reaction medium (methanol, ethanol, *n*-propanol and *n*-butanol sequentially) for the first time, with Tb³⁺ as the central ion, *o*-phthalic acid as the ligand. Coordination condition, probable coordination structure and composition of the rare earth complexes were determined by elemental analysis, IR spectra and UV absorption. Fluorescence spectra were determined also. The results showed that fluorescence intensity of the complexes was reduced with the sequence of methanol, ethanol, *n*-propanol and *n*-butanol. This may be due to the space effect of the solvent. Magnetic property was measured at 2—300 K and the complex belongs to the antiferromagnetic.

Keywords Rare earth; Medium; Fluorescence; Magnetic property

(Ed.: V, I)

欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(《高等学校化学研究》, 英文版, 双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物, 1984年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请70位学术造诣精湛的化学家组成学术阵容强大的编委会, 其中中国科学院院士占58.6%, 由国内外著名的理论化学家唐敖庆教授任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新, 文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色, 刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达90%以上。从1992年起先后被美国科技信息研究所(ISI)的数据库和《SCI Expanded》、《SCI Search》、《Research Alert》、《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录, 从1999年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录, 据美国科技信息研究所期刊引证报告(JCR)公布的文献计量学数据, 本刊影响因子2001年为0.223, 2002年为0.229, 2003年为0.370, 2004年为0.538。刊文长期被《中国化学化工文摘》、美国《化学文摘》(C.A.)、美国《EI, Compendex》、俄罗斯《文摘杂志》(P. Ж.)和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。

本刊1992年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖, 1997年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖, 1999年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖(等同于教育部科技进步一等奖), 2004年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖。

《Chemical Research in Chinese Universities》于2004年由季刊扩为双月刊, 16开本(A4), 每期128页, 采用微机排版, 激光照排, 80g胶版纸, 胶版印刷, 装帧质量高。2007年国内定价30元/期(180元/年), 国内外公开发行, 国际刊号ISSN 1005-9040, 国内刊号CN 22-1183/06, 邮发代号12-170。国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司(国外发行代号: 1533BM)订阅。补订者可与本刊编辑部联系。2006年开始与Elsevier公司合作出版发行网络版(<http://www.sciencedirect.com>)。

通讯地址: 长春市吉林大学前卫校区北区《高等学校化学学报》编辑部(邮政编码: 130021); 电话: 0431-8499216, 8499867, 8499870; 传真: 0431-8925344; E-mail: cjcu-k@jlu.edu.cn; <http://www.cjcu.jlu.edu.cn>。