

# 重稀土高氯酸盐甲基苯甲酰甲基亚砷配合物的合成及 Tb<sup>3+</sup> 的发光

李文先, 其其格, 王宏胜, 秦彩花, 郭 磊, 陈丽娟

内蒙古大学化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021

**摘 要** 合成了重稀土高氯酸盐甲基苯甲酰甲基亚砷配合物 RE(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · L<sub>5</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (RE=Gd, Tb, Dy, Tm, Yb; L=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>SOCH<sub>3</sub>)。经元素分析、稀土络合滴定、摩尔电导及热重分析确定了配合物的组成, 测定了配体及配合物的 IR 谱、<sup>1</sup>H NMR 及铽配合物的磷光光谱、荧光激发和发射光谱, 根据荧光发射光谱数据计算了铽配合物的各能级值。

**主题词** 重稀土高氯酸盐; 甲基苯甲酰甲基亚砷的配合物; 合成; 发光

**中图分类号:** O614.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)10-1802-04

## 引 言

近年来有关稀土配合物发光性能研究的报道很多。如羧酸、β-二酮、氨基酸等<sup>[1-3]</sup>。总结前人的工作可知, 稀土离子与β-二酮、羧酸等有机配体可以形成具有良好发光性能及高稳定性的配合物, 但这些配合物的溶解性不好, 在很大程度上限制了它们的使用; 根据我们的研究表明: 亚砷类配体与稀土离子形成的配合物溶解性较好<sup>[4, 5]</sup>。若能将β-二酮及亚砷基团同时引入同一配体中, 配合物是否同时具有这两类配合物共有的优点呢? 为此, 本文选择合成了一种既含有羰基又含有亚砷基及共轭体系的配体: 甲基苯甲酰甲基亚砷 L(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>SOCH<sub>3</sub>), 并使之与稀土离子形成配合物, 研究表明: 新合成的5种重稀土配合物均具有良好的稳定性和溶解性, 同时铽配合物具有很好的发光性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

稀土氧化物纯度大于99.95%, 苯硫酚纯度大于99%, 其他试剂均为分析纯。

C, H含量用PE-2400型元素分析仪测定; 稀土含量用EDTA络合滴定法测定; 红外光谱用NEXUS-670FT型红外光谱仪, 溴化钾压片测定; 核磁共振氢谱是以氘代丙酮作溶剂, 用Bruker AC-400型核磁共振仪测定; 摩尔电导用DDS-11A型电导仪, DJS-1型铂黑电极室温下测定, 以丙酮做溶剂, 配合物浓度为1.0×10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>; 磷光光谱用SPEX

1934D型磷光光谱仪测定, 激发波长为388 nm, 狭缝宽度为1 mm; 荧光激发和发射光谱用Hitachi F-3010型荧光分光光度计在室温下测定, 激发狭缝和发射狭缝均为3 nm, 加L-39型滤光片; 热重用Dupont 1090(TGA951)差热热重仪测定(Ar气氛); 熔点用TX-4型显微熔点仪测定。

### 1.2 配体及配合物的合成

配体甲基苯甲酰甲基亚砷的合成: 向叔丁醇钾的叔丁醇溶液中加入二甲亚砷(DMSO), 搅拌片刻, 水浴加热到65~70℃减压蒸馏直到有部分固体出现, 在室温下滴加苯甲酸乙酯, 混合溶液在氮气保护条件下室温搅拌2 h, 然后水浴75℃减压蒸馏1.5 h, 冷却至室温, 再向黄色油状液体中加入乙醚和水的混合液, 分离出下层水溶液, 慢慢滴加浓盐酸使溶液的pH 5~6, 用氯仿萃取, 收集浅黄色油状氯仿溶液, 减压蒸馏除去氯仿, 得白色固体, 然后用无水乙醚洗涤, 抽滤, 得白色晶体, 真空干燥至恒重, 得到的产品为白色晶体, 产率54%。熔点84~85℃。元素分析值(计算值)/%: C: 58.96(59.31), H: 5.72(5.53)。

将1 mmol RE(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (RE=Gd, Tb, Dy, Tm, Yb)溶于约3 mL无水乙醇, 配成溶液, 取C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>SOCH<sub>3</sub> 5 mmol溶于约4 mL无水乙醇。将RE(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的乙醇溶液逐滴加入到配体的乙醇溶液中, 溶液立刻出现浑浊, 继续加入, 最终得到粘状沉淀。倾去反应清液, 用无水乙醚洗涤, 真空干燥, 得到粉末状固体配合物。所得配合物产率达90%以上。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成分析及摩尔电导

收稿日期: 2005-08-22, 修订日期: 2005-11-20

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金(200308020104), 内蒙古自治区教育厅科研基金(NJ322002)和内蒙古大学“513”人才基金资助

作者简介: 李文先, 女, 1961年生, 内蒙古大学化学化工学院教授

配合物的组成分析数据见表 1。分析结果表明,配合物的组成为  $RE(ClO_4)_3 \cdot L_5 \cdot C_2H_5OH$  ( $RE = Gd, Tb, Dy, Tm, Yb$ ), 在丙酮溶液中测定的配合物摩尔电导率值为 97.6

$\sim 110.9 S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ , 可认为配合物为 1:1 型电解质<sup>[6]</sup>, 说明 3 个高氯酸根离子, 其中 1 个高氯酸根在外界, 2 个在内界。

Table 1 Composition analysis (%) and molar conductivities ( $\Lambda_m$ ) of rare earth coordination compounds (25 °C)

Coordination compounds	C/%	H/%	RE/%	$\Lambda_m/s \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
Gd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · L <sub>5</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	39.32(39.95)	3.82(3.97)	10.84(11.14)	97.6
Tb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · L <sub>5</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	39.72(39.91)	4.37(3.96)	10.83(11.24)	100.2
Dy(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · L <sub>5</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	39.75(39.81)	4.37(3.95)	11.28(11.47)	110.9
Tm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · L <sub>5</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	39.24(39.63)	3.86(3.93)	11.83(11.87)	99.8
Yb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · L <sub>5</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	39.93(39.51)	3.73(3.92)	11.82(12.12)	110.5

注: 括号内为计算值

## 2.2 热重分析

在 N<sub>2</sub> 保护下, 以每分钟 10 °C 的升温速度测定了铽、镱的高氯酸亚砷配合物的 TGA 曲线。由 TGA 曲线可知: 铽、镱的高氯酸亚砷配合物分别在 75.90 和 69.30 °C 开始失重, 失重的百分率分别为 3.14%, 3.13%, 与配合物含一个结晶乙醇的理论含量 3.25% 和 3.25% 相符合。由于失重温度较低, 可断定乙醇分子在配合物中属于结晶乙醇。配合物于 144.45, 152.8 °C 出现大的失重, 此系配合物的分解所致。

## 2.3 配合物的溶解性

5 种稀土配合物在水中和丙酮中具有较好的溶解性, 水中溶解度为 3~4 g, 在丙酮中溶解度为 24~26 g, 在 DMSO 中为: 16~20 g。该类配合物溶解性较好, 克服了稀土芳香 β-二酮类配合物溶解性差的缺点。

## 2.4 红外光谱

配体配位前亚砷基团的  $\nu_{As=O}$  吸收峰出现在 1 030 cm<sup>-1</sup> 处, 生成配合物后, 各配合物的  $\nu_{As=O}$  吸收峰与配体相比红移 16~41 cm<sup>-1</sup>, 表明亚砷基团上的氧原子与稀土离子配位; 配体配位前的  $\nu_{C=O}$  吸收峰出现在 1 672 cm<sup>-1</sup> 处, 生成配合物后紫移 1~7 cm<sup>-1</sup>, 变化很小, 表明配合物中羰基氧没有与稀土离子配位。

在配合物中, 高氯酸根在 1 088~1 097 cm<sup>-1</sup>, 1 141~1 145 cm<sup>-1</sup>, 1 109~1 114 cm<sup>-1</sup> 及 630 cm<sup>-1</sup> 附近出现了 4 条红外活性带。群论分析表明<sup>[7]</sup>, 若高氯酸根离子不参与配位, 为 T<sub>d</sub> 对称性时, 有 2 条红外活性吸收带; 当高氯酸根以

单齿参与配位时, 为 C<sub>3v</sub> 对称性, 有 5 条红外活性吸收带。从配合物 IR 谱中, 可清晰地看到 4 条 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的特征吸收带, 说明配合物中的 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 不完全是 T<sub>d</sub> 对称, 还有 C<sub>3v</sub> 对称的 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 结合配合物的摩尔电导数据, 可推测出配合物中的 3 个 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子中, 有 2 个进入内界以氧原子与 RE<sup>3+</sup> 配位, 所以含有 C<sub>3v</sub> 对称性的 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子。

配合物中在 3 400 cm<sup>-1</sup> 处出现圆滑的较强的羟基的伸缩振动吸收峰, 结合 TGA 分析, 确认为乙醇分子中羟基的振动吸收带。表明配合物中含有结晶乙醇。

## 2.5 核磁共振氢谱

以氘代丙酮为溶剂, 测定了配体及铽配合物的 <sup>1</sup>H NMR 谱, 所测数据列于表 2 中。

从配体的 <sup>1</sup>H NMR 谱可知, CH<sub>3</sub>—的特征峰为单峰; —CH<sub>2</sub>—的特征峰为四重峰; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—的特征峰为多重峰; 三类氢的共振吸收峰积分面积为 3:2:5, 符合配体的结构特征。

从铽配合物的 <sup>1</sup>H NMR 谱数据可以看到, CH<sub>3</sub>—的特征峰为单峰; —CH<sub>2</sub>—的特征峰为双峰; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—的特征峰分裂为多重峰; 三类氢的共振吸收峰积分面积为 3:2:5。

在配合物中, 结晶乙醇中的 CH<sub>3</sub>—的特征峰分裂为三重峰; —CH<sub>2</sub>—的特征峰分裂为四重峰; —OH 的特征峰表现为单峰, 这是因为在通常 NMR 测定浓度下, —OH 的质子进行快速交换, 与邻近的质子不表现出与其偶合的关系。

Table 2 Major chemical shift data of <sup>1</sup>H NMR spectrum (1 × 10<sup>-6</sup>)

配合物	CH <sub>3</sub> —	—CH <sub>2</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	—OH
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> SOCH <sub>3</sub> (L)	2.01~2.75(单峰) 3 个氢	4.50~4.59(四重峰) 2 个氢	7.56~8.10(多重峰) 5 个氢 × 5	—
Tb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · L <sub>5</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(L)	0.50(单峰) 3 个氢 × 5	2.22~2.27(双峰) 2 个氢 × 5	7.57~8.21(多重峰) 5 个氢 × 5	—
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	1.20~1.23(三重峰) 3 个氢 × 1	3.49~3.54(四重峰) 2 个氢 × 1	—	4.59(单峰) 1 个氢 × 1

## 2.6 磷光光谱

用 SPEX-1934D 型磷光光谱仪测定了配体的磷光光谱。由图可知: 配体的磷光发射谱带位置的中心在 467 nm 处,

由此计算配体的三重态级为 21 413 cm<sup>-1</sup>, 根据 Sato 等<sup>[8]</sup>的有机配位理论, 当配体三重态能级 T<sub>1</sub> 比稀土离子的寿命最长的激发态能级高 (2 400 ± 300) cm<sup>-1</sup> 时, 配体可向稀土离子有效传能, 本文中三重态能级与 Tb<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能级 (实验中测

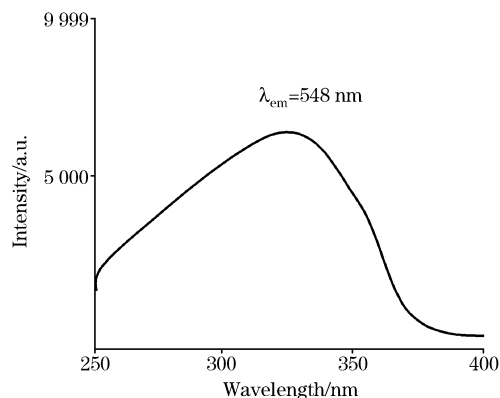
得的  $20\,259\text{ cm}^{-1}$ ) 差值为  $1\,154\text{ cm}^{-1}$ , 虽然超出了 Sato 测定的范围, 仍可有效传能, 获得很高的发光效率。

## 2.7 荧光光谱

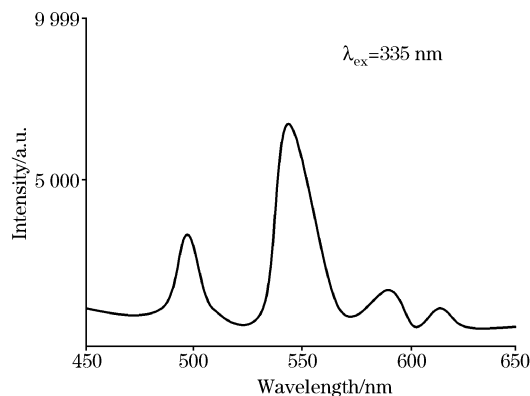
室温下, 激发和发射狭缝宽度均为  $3\text{ nm}$  的条件下测定了铽配合物的荧光激发和发射光谱。有关谱峰数据和相应的

**Table 3** Fluorescent emission spectra data of coordination compounds

配合物	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$I/(\text{a. u.})$	能级跃迁
$\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		493.6	2 892	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$
	335	548.0	6 386	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
		590.0	564.7	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
		623.4	191.8	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$



**Fig. 1** Fluorescence excitation spectrum of  $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



**Fig. 2** Fluorescence emission spectrum of  $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

跃迁指认见表 3。荧光激发和发射光谱图见图 1 和图 2。

(1) 激发光谱中: 以  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁波长:  $548.0\text{ nm}$  荧光发射谱线为检测峰, 测定激发波长在  $200 \sim 450\text{ nm}$  范围内的谱峰, 结果显示在  $250 \sim 400\text{ nm}$  范围内出现了 1 个强而宽谱带, 荧光发射强度最大处对应的激发波长为  $335\text{ nm}$ 。

(2) 发射光谱中: 荧光发射主峰  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁强度高达  $6\,386\text{ a. u.}$ , 根据 Sato 等人的结果<sup>[8]</sup>, 有机配体与稀土中心离子之间分子内能量迁移效率是影响稀土配合物发光性能的最重要因素, 而这种分子内的能量传递效率主要取决于两种能量传递过程: 一个是从有机配体的最低三重态能级向稀土中心离子共振发射能级的分子内能量传递, 遵循 Dexter 共振交换作用理论<sup>[9]</sup>, 另一个是逆传能过程, 遵循热失活机制<sup>[10]</sup>。对同一系列配合物而言, 上述第一个因素起决定性作用<sup>[9]</sup>。由此说明该配体(L)可以更有效地将吸收的能量传递给  $\text{Tb}^{3+}$  离子, 同时也进一步表明了该配体的三重态能级与  $\text{Tb}^{3+}$  离子寿命最长的激发态能级匹配较好。

(3) 配体的  $S_1 \rightarrow S_0$  跃迁强度在配合物中都消失, 这说明配体在配合物中荧光发射概率很低, 将其吸收的能量传递给稀土离子的概率增大, 使其发射较强的荧光; 从而进一步说明了该配体能较好的向  $\text{Tb}^{3+}$  离子传递能量。

(4) 在铽的荧光谱图中, 我们可根据谱图中荧光发射谱带的位置, 计算出配合物中稀土离子的有关能级, 计算结果见表 4。

**Table 4** Energy level data of coordination compound ( $\text{cm}^{-1}$ )

$^5D_4$	$^7F_5$	$^7F_4$	$^7F_3$
20 259.3	2 011.12	3 310.15	4 218.23

## 3 结 论

(1) 配合物的荧光光谱表明, 配体可以有效地将能量传递给  $\text{Tb}^{3+}$  离子, 使  $\text{Tb}^{3+}$  离子发射较强的荧光。

(2) 配合物的磷光光谱表明, 当配体的三重态能级与铽离子的  $^5D_4$  能级之差为  $1\,154\text{ cm}^{-1}$  左右时, 有机配体更能有效地敏化  $\text{Tb}(\text{III})$  的发光。

(3) 本文在常温下所合成的重稀土配合物具有良好的溶解性, 均易溶于水、丙酮和二甲亚砜, 微溶于无水乙醇和氯仿。

很久以来, 对三价稀土离子的发光是热门课题。本文的研究成果也属于这个领域, 很有实际意义。有关这方面的报道相当多, 例如文献<sup>[11]</sup>。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Moeller T, Martin D F, Thompson L C, et al. *Chem. Rev.*, 1965, 65(1): 1.
- [ 2 ] GUAN Ye-di, OUYANG Wei-min(关焯第, 欧阳伟民). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis(北京大学学报·自然科学版)*, 1990, 26(1): 91.
- [ 3 ] Weissman S I. *J. Chem. Phys.*, 1942, 10(4): 214.
- [ 4 ] LI Wen-xian, WU Guo-jun, LIU Zhong-shi, et al(李文先, 武国军, 刘中仕, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(6): 905.
- [ 5 ] LI Wen-xian, ZHANG Dong-feng(李文先, 张东风). *Journal of Rare Earths*, 2002, 20(5): 430.
- [ 6 ] Geary W J. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7(1): 81.
- [ 7 ] Hathaway B J, et al. *J. Chem. Soc.*, 1961, 65(8): 3091.
- [ 8 ] Sato S, Wada M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1970, 43(7): 1955.
- [ 9 ] Dexter D L. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(5): 836.
- [ 10 ] Brown T D, Shepherd T M. *J. Chem. Soc., Dalton Transactions*, 1973, (3): 336.
- [ 11 ] YAN Lai, ZHAO Yong-liang, ZHAO Feng-ying, et al(燕来, 赵永亮, 赵凤英, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(5): 928.

## Synthesis and Luminescence of Methyl-Phenacyl Sulfoxide Complexes with Heavy Rare Earth Perchlorate

LI Wen-xian, QI Qi-ge, WANG Hong-sheng, QIN Cai-hua, GUO Lei, CHEN Li-juan

College of Chemistry and Chemical Industry, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China

**Abstract**  $\text{RE}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ;  $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{SOCH}_3$ ) complexes were synthesized. The composition of the complexes was determined by elemental analysis, coordination titration, molar conductivities, and TGA studies. The ligand and coordination compounds were studied by means of IR spectra,  $^1\text{H}$  NMR, and the  $\text{Tb}(\text{III})$  coordination compound was studied by means of phosphorescence spectra, and fluorescence excitation and emission spectra. Each energy level of  $\text{Tb}^{3+}$  was calculated according to the fluorescent emission spectra results.

**Keywords** Heavy rare earth perchlorates; Methyl-phenacyl sulfoxide coordination compounds; Synthesis; Luminescence

(Received Aug. 22, 2005; accepted Nov. 20, 2005)