

铈(III)配合物的合成及发光性能研究

周禾丰^{1,2}, 张 婷^{1,2}, 郝玉英^{1,3}, 许慧侠^{1,2}, 王 华^{1,2}

1. 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024

2. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024

3. 太原理工大学理学院, 山西 太原 030024

摘 要 分别以1,10-邻菲咯啉、三苯基氧磷、2,2'-联吡啶为第二配体,以苯甲酰丙酮为第一配体,合成了3种铈(III)配合物。通过红外光谱、紫外-可见光吸收光谱和荧光光谱对其性能进行了表征。初步从理论上探讨了不同的第二配体对铈(III)配合物光致发光性能的影响,并建立了分子内能量传递模型。结果表明:配体和配合物对紫外光都有强烈吸收,所有配合物在紫外光激发下均能发射Eu³⁺的特征荧光;第二配体与Eu³⁺间的能级差以及第一配体与第二配体间的能级差都会影响铈(III)配合物的荧光量子效率。

关键词 铈(III)配合物;能量传递;第二配体

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)09-2326-05

引 言

有机配体与稀土离子配位形成的配合物,一直是一个极其活跃的研究领域,并已成为当前生物、医学、光、电、磁等方面科学研究的重要内容^[1,2]。铈配合物具有较强的Eu³⁺特征荧光,而且具有色纯度高、化学稳定性好和理论内量子效率可达100%等优点,成为稀土光电功能材料中的研究热点^[3]。Kido等首次将稀土有机配合物用于有机电致发光的研究,制得了以稀土铈有机配合物为发光层的有机电致发光器件,这方面的研究很快引起了人们的重视^[4]。Crosby等认为^[5],稀土离子的特征荧光是由配体激发态能级与稀土离子的4f能级间进行分子内能量传递产生的,配体吸收能量由基态S₀跃迁到激发单重态S₁,经过系间窜越到激发三重态T₁,再由无辐射跃迁将能量传递给稀土离子,使稀土离子受到激发跃迁到激发态,当稀土离子由激发态回到基态时产生荧光。稀土配合物的发光主要取决于中心离子、能级及配体的结构。铈配合物的发光主要来自于Eu³⁺的⁵D₀→⁷D₂的特征发射峰,其发射峰位于617 nm左右,不随配体的不同而发生改变。目前研究最多的是β-二酮类、羧酸及羧酸盐类配体,这两类配体的三重态能级能够与Eu³⁺的⁵D₀能级很好匹配,有效地将受激能量传递给中心离子。同时,稀土中心离子倾向于高配位数,除满足电荷平衡的有机负离子作为第一

配体外,还需要满足多配位的第二配体,第二配体的引入影响铈配合物的发光效率和发光强度^[6]。

为了提高稀土配合物的发光效率和发光强度,第二配体的选择非常重要。目前,很多研究工作主要集中在选择、设计和合成新型配体,提高稀土配合物的发光效率^[7-9]。其中对它们进行能量传递、电子转移和光学性质的研究很有意义^[10]。本文合成了以苯甲酰丙酮为第一配体的铈(III)配合物,研究了第二配体对铈(III)配合物发光性能的影响。通过光谱分析,表明第二配体主要通过能级结构影响铈配合物的发光特性。

1 实验部分

1.1 铈(III)配合物的合成

氯化铈(EuCl₃·6H₂O)的纯度为99.99%,苯甲酰丙酮(BA, benzoylacetone), 1,10-邻菲咯啉(Phen, 1,10-phenanthroline), 2,2'-联吡啶(bipy, 2,2'-bipyridyl), 三苯基氧磷(TPPO, triphenylphosphine oxide)及其他试剂均为分析纯。

按1:3:1的物质量比,分别称取EuCl₃·6H₂O固体, BA固体和Phen固体。在250 mL三口烧瓶中加入BA、Phen和适量乙醇,磁力搅拌,将溶于乙醇的EuCl₃·6H₂O溶液用滴液漏斗逐渐缓慢加入到BA和Phen溶液中,同时进行磁力搅拌并加热回流,温度保持在70℃,并不断滴加

收稿日期: 2009-11-06, 修订日期: 2010-02-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(20671068), 教育部科学技术重点项目(207015), 山西省科技攻关项目(2006031121), 太原市科技局明星专项(07020401)和山西省自然科学基金项目(200811008)资助

作者简介: 周禾丰, 1959年生, 太原理工大学材料科学与工程学院教授 e-mail: ting06721@126.com, ting179810667@qq.com

2 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液, 使 pH 值保持在 6.5~7 之间。滴完 EuCl₃ · 6H₂O 溶液后继续反应 2~3 h, 所得沉淀用乙醇洗涤, 干燥后放入干燥器中保存。以同样的方法制备铕(III)配合物 Eu(BA)₃(TPPO)₂ 和 Eu(BA)₃Bipy, (其中物质量比 Eu³⁺ : BA : TPPO = 1 : 3 : 2, Eu³⁺ : BA : Bipy = 1 : 3 : 1)。铕配合物的结构见图 1。

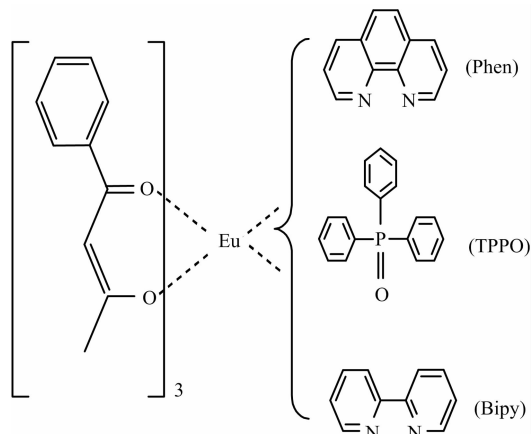


Fig. 1 Structures of three Eu(III) complexes Eu(BA)₃Phen, Eu(BA)₃(TPPO)₂ and Eu(BA)₃Bipy

1.2 测试方法

红外吸收光谱(IR, absorption spectra)使用 Nicolet 7199B 型 FTIR 光谱仪, 样品采用 KBr 压片; 紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis absorption spectra)使用美国 PE 公司 Lambda Bio 40 紫外-可见光谱仪, 产物溶解在乙醇中进行测试, 浓度为 2 × 10⁻³ mol · L⁻¹; 荧光激发和发射光谱使用 Cary Eclipse 荧光分光光度计测试, 产物溶解在 DMF 中测试, 浓度为 1 × 10⁻³ mol · L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内测试了第一配体及配合物的红外光谱, 见图 2。主要红外吸收光谱数据列于表 1。3 种铕(III)配合物的红外光谱基本相同, 这表明它们具有相似的结构。以 Eu(BA)₃Phen 为例说明, 苯甲酰丙酮(BA)的两个羧基通过分子内氢键形成六元螯环, 只有一个位于 1 600 cm⁻¹ 处的烯醇式羧基伸缩振动峰, 在配合物中羧基的伸缩振动峰位移至 1 595 cm⁻¹, 并出现位于 1 524 cm⁻¹ 的 C=C 伸缩振动强吸收峰, 这是 BA 以烯醇负离子配位的特征^[11]。另外, 配合物中出现了新的 419 cm⁻¹ 弱吸收峰, 归属于 Eu—O 键伸缩振动峰, 说明 BA 的羧基与 Eu³⁺ 配位形成六元螯环, 使环上电子云向 Eu³⁺ 转移, 致使原来的 C=O 键能被 C—O—Eu 和 C=O—Eu 键的共振结构减弱, 因此 ν_{C=O} 频率低频位移。以上表明 BA 与 Eu³⁺ 形成稳定的配合物。配体 Phen 与 Eu³⁺ 配位, C—H 键的弯曲振动(面外)吸收峰由 739, 870 cm⁻¹ 位移至 712, 814 cm⁻¹^[12]。位于 513 cm⁻¹ 处的弱吸收峰归属于 Eu—N 键, 说明 Phen 与 Eu³⁺ 配位。

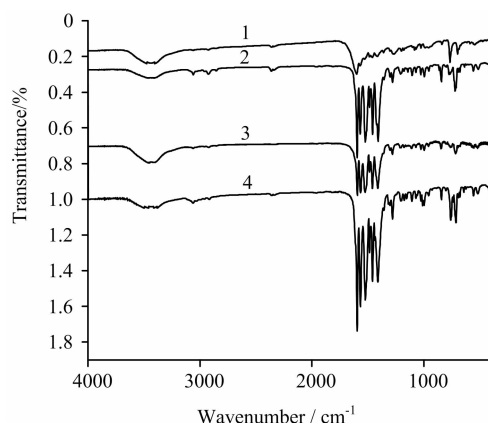


Fig. 2 IR absorption spectra

1: BA; 2: Eu(BA)₃Phen;
3: Eu(BA)₃(TPPO)₂; 4: Eu(BA)₃Bipy

Table 1 Main data of IR absorption spectra (cm⁻¹)

Complex	ν _{C=O}	ν _{C=C}	ν _{C-H}	ν _{Eu-O}	ν _{Eu-N}
BA	1 600	1 526	—	—	—
Eu(BA) ₃ Phen	1 595	1 524	712, 849	419	513
Eu(BA) ₃ (TPPO) ₂	1 593	1 525	716, 849	410	—
Eu(BA) ₃ Bipy	1 595	1 523	713, 839	410	516

2.2 UV-Vis 吸收光谱

以乙醇为溶剂, 将配合物和配体配成浓度为 1 × 10⁻³ mol · L⁻¹ 的溶液, 测定了 3 种铕(III)配合物及其配体的 UV-Vis 吸收光谱(见图 3 和表 2)。比较发现, 配合物中所有吸收带都源于配体的吸收。位于 310 nm 处的吸收峰是由于 BA 中的 C=O 的 π→π* 跃迁产生, 属 K 带, 在形成配合物后均发生了红移, 其中 Eu(BAC)₃Phen 位移到 320 nm, Eu(BA)₃TPPO 位移到 315 nm 和 Eu(BA)₃bipy 位移到 318 nm 处; 3 种铕(III)配合物中短波区域的吸收峰分别属于第二配体 Phen, TPPO, bipy 的吸收。3 种铕(III)配合物的吸收峰与其配体相比, 吸收峰的位置基本没有变化, 表明铕(III)配合物中第一配体和第二配体均有能量吸收, 同时配位后的 Eu³⁺ 不会明显影响配体的单重态能级的位置。

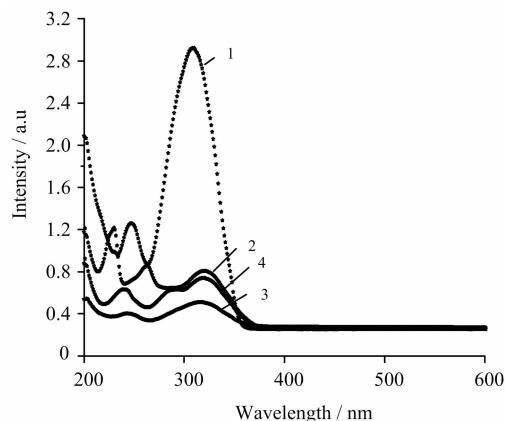


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra

1: BA; 2: Eu(BA)₃Phen;
3: Eu(BA)₃(TPPO)₂; 4: Eu(BA)₃bipy

Table 2 Main UV-Vis absorption peaks of the Eu(III) complexes and the ligand (nm)

Absorption	λ
Eu(BA) ₃ Phen	230, 261, 320
Eu(BA) ₃ (TPPO) ₂	243, 315
Eu(BA) ₃ bipy	239, 290, 318
BA	248, 310
Phen	221, 263
TPPO	223, 264
Bipy	235, 281

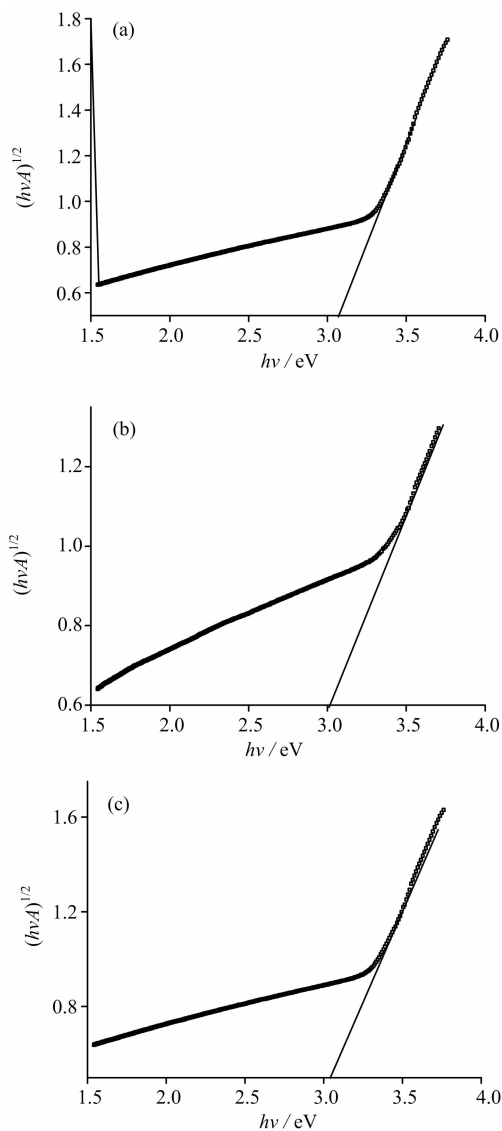


Fig. 4 $(h\nu A)^{1/2} \sim h\nu$ curves

(a): Eu(BA)₃Phen; (b): Eu(BA)₃(TPPO)₂; (c): Eu(BA)₃Bipy

利用 UV-Vis 吸收光谱可估算在乙醇溶液体系中的 3 种铕(III)配合物的光学带隙, 计算公式为^[13]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$$

式中 α , h , ν , E_g , n 分别表示吸收系数、普朗克常数、光波频率、光学带隙、跃迁类型, B 为与材料有关的常数。若铕

(III) 配合物光吸收为声子伴随的间接带间跃迁, 则 $n=2$ ^[14]。对于给定的样品, 吸收系数与吸光度 A 等价, $(h\nu A)^{1/2} \sim h\nu$ 曲线如图 4 所示。将线性吸收边延伸与能量轴相交, 可得 Eu(BA)₃Phen, Eu(BA)₃(TPPO)₂, Eu(BA)₃bipy 的光学带隙分别为 3.06, 3.0 和 3.03 eV, 光学带隙基本一致, 属于配体 BA 的单重态光学带隙。以上表明 3 种铕(III)配合物的光吸收过程指的是配体的光吸收过程, 并以第一配体 BA 吸收能量为主。

2.3 荧光光谱分析

测得 3 种铕(III)配合物的荧光激发光谱和发射光谱如图 5。在 400~850 nm 范围内, 以最大激发波长激发, 测得铕(III)配合物的发射光谱。由图 5(a)可见, Eu(BA)₃Phen, Eu(BA)₃(TPPO)₂, Eu(BA)₃Bipy 位于 374, 382 和 378 nm 处的激发带都应归属于 BA 的 C=O 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 表明铕(III)配合物中荧光发射的能量主要来源于 BA。由图 5(b)可见, 3 种铕(III)配合物均发出 Eu³⁺ 的特征荧光, 位于 581, 591, 615, 653 和 701 nm 处分别与 4f 电子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0 \sim 4$) 跃迁相对应, 没有观察到各配体的发射带, 表明 3 种铕(III)配合物中的各配体将激发能有效地传递给中心离子 Eu³⁺。此外, 以硫酸喹啉为标准物质 ($\eta=0.546$), 参照文献[15], 测量并计算得到 3 种铕(III)配合物的荧光量子效率, Eu(BA)₃Phen, Eu(BA)₃(TPPO)₂ 和 Eu(BA)₃Bipy 的荧光量子效率分别为 1.3%, 1% 和 0.6%。

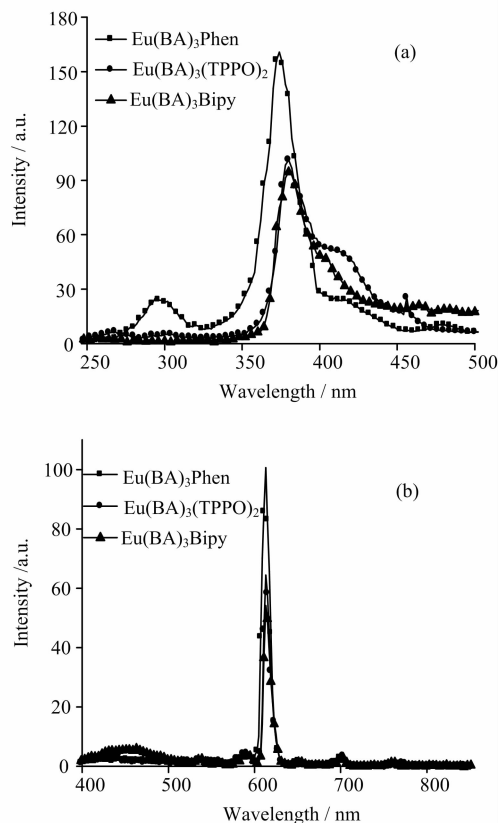


Fig. 5 Fluorescence spectra

(a): Excitation spectra; (b): Emission spectra

有机配体与稀土中心离子的能量传递效率是稀土配合物

发光性能的主要影响因素,这种分子内能量传递效率主要取决于配合物的能级结构和能量的传递过程。配体 BA, Phen, TPPO 和 Bipy 的单重激发态能级通过紫外吸收边得到,分别为 27 548, 31 949, 35 714 和 29 674 cm^{-1} , 三重激发态能级分别为 21 500, 22 131, 18 867 和 20 229 cm^{-1} [16,17]。在此基础上,构建了 3 种铈(III)配合物分子内能量传递模型。由图 6 可见,第一配体 BA 的单重态 S_1 和三重态 T_1 的能级差为 6 048 cm^{-1} , BA 的单重态 S_1 和 Phen 的三重态 T_1 的能级差为 5 416 cm^{-1} , 根据 Reinhoudt 的实验规则,配体单重态 S_1 与三重态 T_1 的最佳能级差需大于 5 000 cm^{-1} , 才能保证配体 BA 和 Phen 之间发生有效地系间穿越 [18]; 同时,配体 BA 和 Phen 的三重态 T_1 和 Eu^{3+} 的最低激发态能级 5D_0 (17 500 cm^{-1}) 的能级差分别为 4 000 和 4 632 cm^{-1} , 根据 Latva 规则,配体三重态能级向稀土离子传递能量的最佳能级差至少需大于 2 500 cm^{-1} [19]。由于配体之间以及配体的三重态与 Eu^{3+} 的 5D_0 能级之间都比较匹配,配体吸收的能量可更有效地向 Eu^{3+} 传递,从而保证了 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 高的荧光量子效率。在 $\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{TPPO})_2$ 中,配体 TPPO 的三重态 T_1 与 Eu^{3+} 的 5D_0 能级差为 1 367 cm^{-1} , 分子内 Eu^{3+} 激发能向 TPPO 三重态的逆转能效率增大,导致其荧光量子效率比较低。此外, $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ 荧光量子效率最低,可能是由于 Bipy 的单重态 S_1 与 BA 的单重态 S_1 之间能级差较小,仅为 2 126 cm^{-1} , 不能保证能量有效传递。由上可见,在配合物 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 中,配体能够将吸收的能量有效地传递给 Eu^{3+} , $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的荧光量子效率大于 $\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{TPPO})_2$ 和 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ 。第二配体的三重激发态 T_1 与 Eu^{3+} 最低激发态能级 5D_0 之间以及第二配体与第一配体的单重激发态 S_1 之间都需要合适能级差,才能保证铈(III)配合物高的荧光量子效率。

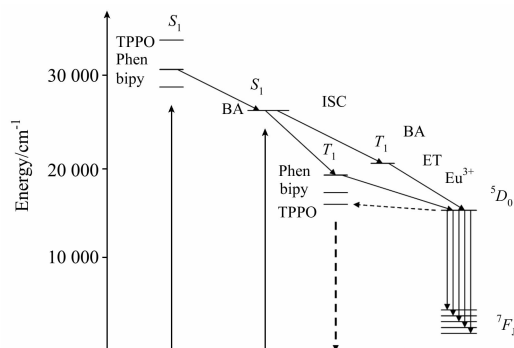


Fig. 6 Intramolecular energy transfer models of the $\text{Eu}(\text{III})$ complexes

3 结 论

本文合成了 3 种铈(III)配合物,获得了铈配合物的特征荧光光谱,研究了第二配体(Phen, Bipy, TPPO)对铈(III)配合物发光性能的影响。整个铈(III)配合物的光发射是由中心离子来完成的,第一配体和第二配体同时吸收能量,并以第一配体吸收能量为主。第二配体的三重态 T_1 与 Eu^{3+} 最低激发态能级 5D_0 的能级差以及第二配体的单重态 S_1 与第一配体单重态 S_1 的能级差对铈(III)配合物的荧光量子效率都有很大的影响,合适的能级差值能够有效地促进分子内能量的传递, $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的荧光量子效率大于 $\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{TPPO})_2$ 和 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$, 是由于配体能够将吸收的能量有效地传递给 Eu^{3+} 离子。这为进一步设计合成高效的稀土配合物作为有机电致发光材料提供了认识基础,使稀土作为发光材料的潜在优势得到进一步的发挥。

参 考 文 献

- [1] Sinha S P. Spectroscopy in Inorganic Chemistry. New York: Academic in Press, 1971.
- [2] Lindoy L F. Coord. Chem. Rev., 1983, 48(1): 83.
- [3] Kido J, Okamoto Y. Chem. Rev., 2002, 102(6): 2357.
- [4] Kido J, Nagai K, Kamoto Y O, et al. Chem. Lett., 1991, 20(7): 1267.
- [5] (a) Crosby G A, Whan R E, Alire R M. J. Chem. Phys., 1961, 34(3): 743.
(b) Crosby G A, Whan R E, Freeman J J. J. Am. Chem. Soc., 1962, 66(12): 2493.
- [6] LIU Yan-zhu, YI Chun, HUANG Li-qun, et al(刘艳珠, 易春, 黄丽群, 等). Journal of Nanchang University • Natural Science(南昌大学学报 • 理科版), 2006, 30(4): 360.
- [7] REN Xiao-ming, WEI Chang-ping, WANG Peng, et al(任晓明, 魏长平, 王鹏). Chin. J. Lumin. (发光学报), 2009, 30(2): 252.
- [8] De Silva C R, Maeyer J R, Dawson A, et al. Polyhedron, 2007, 26(6): 1229.
- [9] Gallardo H, Conte G, Tuzimoto P, et al. Inorg. Chem. Commun., 2008, 11(10): 1292.
- [10] RUAN Li-min, WANG Hua, HAO Yu-ying, et al(阮丽敏, 王华, 郝玉英, 等). J. Lumin., 2007, 122-123: 467.
- [11] Charles R G, Ohlmann R C. J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27(1): 119.
- [12] YUAN Ji-bing, LI Jia-hang, LIANG Wan-li, et al(袁继兵, 李嘉航, 梁万里, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2004, 62(22): 2282.
- [13] YU Gui, LIU Yun-qi, SONG Ya-ru, et al. Synth. Met., 2001, 117(123): 2112.
- [14] FANG Rong-chuan(方容川). Solid State Spectroscopy(固体光谱学). Hefei: China Science and Technology University Press(合肥: 中国科学技术大学出版社), 2001. 57.

- [15] Dickeson J E, Summers C A. *Aust. J. Chem.*, 1970, 23(5): 1023.
- [16] SHI Mei, LI Fu-you, YI Tao, et al. *Inorg. Chem.*, 2005, 44(24): 8929.
- [17] LI Wen-lian(李文连). *Organic/Inorganic Photoelectric Functional Materials and Their Application(有机/无机光电功能材料及其应用)*. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2006. 60.
- [18] Steemers F J, Verboom W, Reinhoudt D N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117(37): 9408.
- [19] Latva M, Takalo H, Mikkala V M, et al. *J. Lumin.*, 1997, 75(2): 149.

Synthesis and Luminescence Properties of Europium(Ⅲ) Complexes

ZHOU He-feng^{1,2}, ZHANG Ting^{1,2}, HAO Yu-ying^{1,3}, XU Hui-xia^{1,2}, WANG Hua^{1,2}

1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Taiyuan University of Technology, Ministry of Education, Taiyuan 030024, China
2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China
3. College of Science, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

Abstract Three types of europium complexes were synthesized by introducing benzoylacetone as the first ligand and 1,10-phenanthroline, triphenylphosphine oxide, 2,2'-bipyridyl as the second ligand, respectively. The properties of above materials were characterized by infrared absorption spectra, UV-Vis absorption spectra and fluorescence spectra. Then, it was discussed that the different second ligands of europium complexes can affect their luminescence properties, and their intramolecular energy transfer models had been set up. The results indicated that ligands and complexes have a strong absorption of UV light and the three types of europium complexes exhibit characteristic luminescence of europium ion when excited by UV light. In addition, it is suggested that the fluorescence yield of europium complexes mostly depend on both the energy difference between the second ligand and the Eu^{3+} ion and the energy difference between the second ligand and the first ligand.

Keywords Europium complexes; Energy transfer; Second ligand

(Received Nov. 6, 2009; accepted Feb. 8, 2010)