

Eu(TTA)₄Rh6G 三元配合物的合成及其荧光性质*

张迈生 肖茂旭 杨燕生

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要 合成了 Eu(TTA)₄Rh6G 三元配合物(TTA: 2-噻吩甲酰三氟丙酮; Rh6G: Rhodamine 6G). 对该配合物作了元素分析, DTA-TG 分析和电导分析, 测定了它的 IR 和 UV 吸收光谱, 确定其化学组成为 Eu: TTA: Rh6G=1: 4: 1, 为离子缔合型. 它的不同有机溶剂的溶液, 在 365nmUV 灯照射下均能发出较强的荧光. 其甲醇溶液和固态荧光光谱的最大发射峰分别为 560.5 nm 和 627.5 nm.

关键词 镧, TTA, 罗丹明 6G, 三元配合物, 荧光性质

分类号 O614.33

含稀土的 β-二酮二元配合物在 80 年代已有系统的报导, 对于含稀土的 β-二酮的三元配合物尤其含 TTA 配体的三元配合物的研究尚少^[1~3]. 作者研究过 Eu(Tb)-苯甲酸-罗丹明 6G 的合成及其荧光^[4]. 本文首次报导 Eu(TTA)₄Rh6G 三元配合物的合成, 确定了它的化学组成是 Eu³⁺: TTA: Rh6G=1: 4: 1, 为离子缔合型. 测定了 DTA, TG 热分解曲线, 电导, IR, UV 吸收光谱, 重点考察了它的发光性能, 发现三元配合物的液态与固态之间的荧光性质有很大差异.

1 实验部分

1.1 试剂 Eu₂O₃, 纯度 99.95%, 广州珠江冶炼厂产品. TTA, 纯度 99%, 沪 Q/HG 22-705-67. Rh6G, 为 Microscope, Merck. 其余为国产 AR 级.

1.2 仪器与测定条件 Eu³⁺ 含量测定, EDTA 容量法; DTA, TG, C, H, N 元素分析, 美国 PERKIN-ELMER 公司差热-热重分析仪和 240 C 型元素分析仪, He 气氛, 950 °C. IR 光谱测定, 美国 NICOLET 5DX-FT-IR 光谱仪, KBr 压片法. UV 吸收光谱, (日) 岛津 UV-240 紫外-可见分光光度计. 荧光光谱, (日立) 850 型荧光计.

1.3 配合物的合成 将称量的 Eu₂O₃ 用浓 HNO₃ 溶解为 Eu(NO₃)₃, 再用水稀释至一定浓度, 按一定比例把由甲醇溶解的 TTA 和 Rh6G 溶液依次加入 Eu(NO₃)₃ 溶液中进行反应, 用氨水调 pH 值至中性, 生成红色沉淀物, 抽滤后, 用 40% 醇液洗涤, 真空干燥, 即得产物.

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1994-06-03 张迈生, 男, 50 岁, 副教授

2 结果和讨论

2.1 配合物的组成与特性

(1) 元素分析. 配合物中 Eu^{3+} 含量及 C, H, N 等元素分析结果如表 1 (表中括号数字为计算值), 证实其化学组成为 $\text{Eu}(\text{TTA})_4 \cdot \text{Rh6G}$, 与文献^[4]结果一致.

由于加入过量的反应物 Eu^{3+} 和 TTA, 致使固体产物包裹了这些过量的未络合的成分, 且难以洗净, 因而实验值比计算值稍偏高.

表 1 配合物的元素分析结果

Tab. 1 The elemental analytical data of the complex

配合物	$\omega_{\text{Eu}^{3+}} / \%$	$\omega_{\text{C}} / \%$	$\omega_{\text{H}} / \%$	$\omega_{\text{N}} / \%$
$\text{Eu}(\text{TTA})_4 \cdot \text{Rh6G}$	10.24(9.64)	46.56(45.47)	3.36(2.98)	1.89(2.04)

(2) 电导滴定. 电导法测定了浓度为 $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的 $\text{Eu}(\text{TTA})_4 \cdot \text{Rh6G}$ 的甲醇溶液, 其摩尔电导值为 $97.32 \text{ L} \cdot \text{m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这与 NaCl 溶液的摩尔电导值 $74.40 \text{ L} \cdot \text{m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 属相同数量级, 故可知它们的导电能力相近, 而 NaCl 为离子型化合物, 溶液中是正负离子导电, 由此可推知配合物在甲醇溶液中解离成 $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$ 离子和 $(\text{Rh6G})^+$ 离子, 从而证实它是离子缔合型的.

(3) 配合物的溶解性. 三元配合物不溶于水, 较难溶于非极性溶剂如苯, 可溶于甲醇、乙醇和正丁醇极易溶于吡啶等极性有机溶剂, 尤其易溶于象 DMSO 强极性溶剂.

2.2 配合物的 UV 吸收光谱 以甲醇为溶剂测定配合物与配体的 UV 吸收光谱, 谱带波长如表 2. 发现配合物吸收光谱既包含了 TTA 的特征吸收, 也包含了 Rh6G 的特征吸收, 比较配合物与配体的相应吸收峰, 频率产生较小范围的移动.

表 2 配体和配合物的主要 UV 吸收谱带

Tab. 2 UV absorption bands of the complex and ligands

化合物	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$		
TTA	264.9	289.3	344
Rh6G	538.3		
$\text{Eu}(\text{TTA})_4 \cdot \text{Rh6G}$	258.7	286.5	346.5 538.1

2.3 配合物的热稳定性 配合物的 DTA 和 TG 曲线如图 1 所示. 两者之间表现出一定的相互一致性. 从 DTA 曲线上看, 在 $89.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 处出现一个弱的吸热峰, 这是因为该离子缔合物分子具有较大的分子量和占有较大的空间体积, 因此只靠静电吸引力成键的正离子 $(\text{Rh6G})^+$ 与负离子 $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$ 之间相互结合不很紧密, 即处于比较“自由”状态, 在一旦受热的条件下便容易被“解离”, 因而产生弱的吸热峰, 此外, 在 $300.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $519.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下分别有两个较强和特强的放热峰, 第一个放热峰是因 $(\text{Rh6G})^+$ 在空气条件下产生了氧化分解过程. 从热分析实验结束后在样品柱内壁上部可观察到少量红色固态物质, 估计这是因为部分的 $(\text{Rh6G})^+$ 在受热过程中来不及氧化分解而产生了“升华”. 当然“升华”是吸热的, 而氧化分解是放热的, 但这两个局部过程综合的结果, 放热占优势, 便产生了 $300.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 处的一个较强放热峰. 同样, 在 $519.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 处的放热峰是 $[\text{Eu}$

$(\text{TTA})_4]^-$ 氧化分解反应的结果所致. 从配合物 TG 曲线上, 出现斜向“马鞍型”的两个失重坡. 第一失重坡, 测得其失重率为 31.05%, 第二个失重坡的失重率为 53.88%, 此两失重率与配合物中 $(\text{Rh6G})^+$ 和 TTA 两配体的百分含量 (分别为 31.52% 和 57.4%) 值很接近. 两个热失重率之和为 88.9% 与理论总失重率 89.8% 近似相等. 推测最终产物为 Eu_2O_3 .

2.4 配合物的 IR 光谱

表 3 列举了 $\text{Eu}(\text{TTA})_4\text{Rh6G}$ 与配体 TTA 和 Rh6G 的 IR 特征吸收光谱数据及其归属. 三元配合物 IR 吸收光谱, 包含配体 TTA 和 Rh6G 的特征吸收, 参照二元配合物 IR 光谱结果^(5,6) 可对三元配合物 IR 光谱作出合理的指认. 由表中数据可知, 对自由配体各特征吸收带位置在形成配合物后发生了显著红移. 比如对 TTA 自由配体, 两个 $\text{C}=\text{O}$ 基的伸缩振动吸收峰分别为 1663 和 1644 cm^{-1} , 在 $\text{Eu}(\text{TTA})_4\text{Rh6G}$ 配合物中为 1650 和 1606 cm^{-1} , 分别降低了 13 和 38 cm^{-1} , 对于 $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ 吸收峰, 在 TTA 中为 1280 和 1175 cm^{-1} , 而在配合物中分别为 1244 和 1138 cm^{-1} , 分别降低了 36 和 37 cm^{-1} , 这说明 TTA 与 Eu^{3+} 形成配位键后, $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$ 配阴离子内产生共轭大 π 键, 使电荷均化, 力常数减小, 故使频率降低. 在低于 1000 cm^{-1} 指纹区, 即 581.3 cm^{-1} 处出现一个中强吸收峰, 同时在 469 与 425 cm^{-1} 也相应出现弱吸收峰, 由此也证实 $\text{Eu}-\text{O}$ 键的形成. 在高波数区, 比较 Rh6G 与配合物 IR 光谱差别可发现, 形成离子缔合物后使 Rh6G 的 3244 cm^{-1} 峰向高波数 3375 cm^{-1} 移动, 增加了 131 cm^{-1} . 这可能是由于 $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$ 与 $(\text{Rh6G})^+$ 离子相互间存在静电吸引力, 至使配合物分子中基团空间位阻增大, 因而使 $(\text{Rh6G})^+$ 中 $>\text{NH}^+$ 摇摆振动变得困难.

表 3 配合物及其配体的 IR 特征吸收频率

Tab. 3 Characteristic IR bands of complex and ligands / cm^{-1}

配合物	OH(烯醇式)或 $\nu(>\text{NH}^+)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{Eu}-\text{O})$
$\text{Eu}(\text{TTA})_4\text{Rh6G}$	3375 (vs)	1700 (新峰, s)	1244 (s)	581.3 (新峰, m)
		1650 (vs)	1138 (s)	469 (w)
		1606 (vs)		425 (w)
TTA	3406 (vs)	1663 (vs)	1280 (s)	
		1444 (vs)	1175 (s)	
Rh6G	3243.7 (vs)			

2.5 配合物的荧光光谱 在 365 nm UV 灯照射下, 配合物的各种有机溶液都能发出较强烈的荧光. 在苯和甲醇、乙醇、正丁醇等醇类溶液中能发出黄绿色荧光, 而在 DMSO 和吡啶溶液中则均能发出漂亮的橙红色荧光. 分别测定了浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 的配

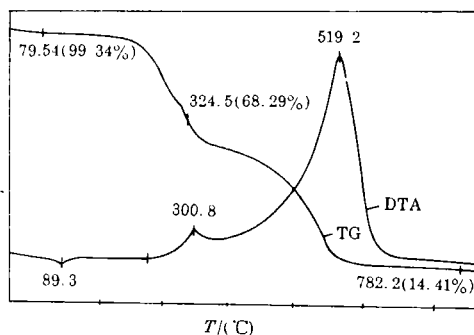


图 1 $\text{Eu}(\text{TTA})_4\text{Rh6G}$ 的 DTA TG 曲线

Fig. 1 DTA and TG curves of $\text{Eu}(\text{TTA})_4\text{Rh6G}$

合物的甲醇溶液和它的固态的荧光光谱(图 2)。发现液态的最大激发波长为 532.0 nm, 最大的发射波长为 560.5 nm 这与纯 Rh6G 配体的溶液荧光性质相近似^[7], 而固态配合物最大激发波长和最大发射波长分别为 580 nm 和 627.5 nm. 由此可见, 液态配合物的荧光主要来自于 (Rh6G)⁺ 离子态, 这就进一步证实它是离子缔合型的结构. 但固态配合物的荧光光谱比液态的红移了 67 cm^{-1} , 这可能是由于结构致密的晶体中 $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$ 和 (Rh6G)⁺ 正负离子相互作用使内能降低, 以致固体荧光光谱比离子态时的荧光光谱产生了红移. 详细的发光机理有待于进一步研究.

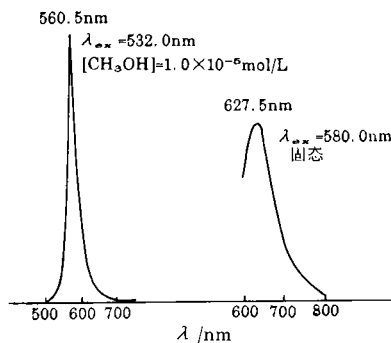


图 2 $\text{Eu}(\text{TTA})_4\text{Rh6G}$ 的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of $\text{Eu}(\text{TTA})_4\text{Rh6G}$

参 考 文 献

- 1 韦安之. 噻吩乙酰三氟丙酮合铜螯合物 $(\text{TTA})_4\text{LaQH}$ 分子结构研究. 中国科技大学学报, 1984, (1): 140
- 2 朱文祥. 稀土摩擦发光配合物 (I). 北京师范大学学报, 1990, 26 (1): 39
- 3 朱文祥. 稀土摩擦发光配合物. 中国稀土学报, 1990, (2): 102
- 4 张迈生, 李沅英, 杨燕生. RE (BenA)₄Rh6G 三元配合物合成及其荧光性质. 中山大学学报 (自然科学版), 1994, 33 (4): 46
- 5 洪山海. 光谱解析法在有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1981. 368
- 6 施翥. 稀土噻吩甲酰三氟丙酮络合物的傅里叶红外光谱. 应用化学, 1984, (2): 48
- 7 陈尚贤. 罗丹明 6G 的荧光光谱. 化学学报, 1987, 45: 395

Synthesis on Ternary Complex of $\text{Eu}(\text{TTA})_4\text{Rh6G}$ and Its Flourescent Properties

Zhang Maisheng* Xiao Maoxu Yang Yansheng

Abstract The ternary complex of Eu^{3+} with thenoyltrifluoroacetone (TTA) and Rhodamine 6G (Rh6G) is prepared. Its physico-chemical properties are studied by thermo-analysis, conductivity, IR absorption and fluorecence peaks of $\text{Eu}(\text{TTA})_4\text{Rh6G}$ in methanol solution and Solid state are at 560.5 and 627.5 nm, respectively.

Keywords Europium, TTA, Rhodamine 6G, ternary, complex

* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275