

RE(BenA)₄Rh6G 三元配合物的合成及其发光^{*}

张迈生 李沅英 杨燕生

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 研究了 RE(BenA)₄Rh6G 三元配合物的最佳合成条件, (RE = Eu³⁺ 或 Tb³⁺, BenA: 苯甲酸, Rh6G: Rhodamine 6G). 确定了它们的化学组成为 RE³⁺: BenA: Rh6G = 1: 4: 1. 用 DTA 和 TG 测定了它们的热分解行为, 用 IR 光谱确认了 RE³⁺ 与 BenA 配体间形成配位键. UV 吸收光谱和电导法测定结果表明, Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 两种配合物为 1: 1 型离子缔合物. 与相同条件下合成的 La³⁺, Y³⁺ 三元配合物一样, 在 365nm 光激发下, 它们的有机溶液均可观察到强烈的荧光. 测得 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 的固态三元配合物荧光光谱, 其最大发射峰分别为 635 和 613nm. 根据固体荧光光谱结果, 看不到稀土金属离子对它的贡献. 由此看来, 在这两种含不同稀土元素的固体三元配合物体系中, 显示为 L^{*} → L 发光特征.

关键词 镧, 铽, 离子缔合, 三元配合物荧光性质

分类号 O614. 33

近二三十年来, 金属三元配合物的研究取得了很大进展^[1~5], 同时在分析化学中得到了广泛应用, 其中某些金属元素的三元配合物的荧光特性成为人们研究荧光分析法的对象. 本文着重研究了 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 固体三元配合物的合成, 进行了元素分析, 差热和热重分析, 溶解性及电导测定, 紫外和红外吸收光谱检测, 结果证实三元配合物的组成为 RE: BenA: Rh6G = 1: 4: 1, 为 1: 1 的离子缔合型. 荧光光谱实验发现 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 配合物的荧光光谱分别为 635 和 613nm. 为探讨发光机理, 作者还合成了 La³⁺ 和 Y³⁺ 的三元配合物, 证实它们同样能发出荧光.

1 实验部分

1.1 试剂

Eu₂O₃, 纯度 99.95%, 广州珠江冶炼厂产品; Tb₄O₇, 纯度 99.95%, 包头稀土研究院产品; Rh6G, 为 Microscope, Merck; 其余均为国产 AR 级.

收稿日期: 1993-02-01

* 国家自然科学基金资助项目; 1988 届本科生杜耀康和 1989 届本科生陈刚参加部分实验工作

1.2 仪器

美国 PERKIN-ELMER 240 C 型元素分析仪, DTA, TG 分析仪; 美国 NICOLET 公司 5DX-FT-IR 光谱仪; 日本岛津 UV-240 型分光光度计; 日立 850 型荧光分光光度计; 国产 DDS-11 型电导仪, 260 型铂黑电极.

1.3 实验步骤

1.3.1 配合物的合成 在电磁搅拌下, 将 Rh6G 和 BenA 的无水乙醇溶液依次加入预先配好的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 初次投料比为 $\text{RE}^{3+} : \text{BenA} : \text{Rh6G} = 1 : 2 : 1$, 用 1 : 1 氨水调节 pH 值近中性, 在恒定 70 C 水浴中搅拌 30 min, 静置冷却, 此时溶液 pH 值将下降. 24 h 后, 在同样反应条件下再加入与前次等量的 BenA 乙醇溶液, 搅拌 1 h, 冷却后放置数天, 抽滤, 先后用水和无水乙醇洗涤至使 NO_3^- 除干净为止, 真空干燥, 即得无水的固体产品, 实际产率为 70%~85%.

1.3.2 配合物组成测定 RE^{3+} 中心离子测定采用 EDTA 容量法, C, H, N 采用元素分析仪, 在 He 气氛和 950 C 下测定.

1.3.3 配合物性质测定 DTA, TG 曲线: 流动空气气氛, 参比物 Al_2O_3 , 加热速度分别为 20 C/min 和 10 C/min. UV 吸收光谱: 比色皿厚度 1 cm. IR 光谱: 扫描范围 400~4000 cm^{-1} , KBr 压片法. 溶解性及电导在室温下进行. 荧光光谱: EX 和 EM 扫描.

2 结果和讨论

2.1 配合物合成的最佳条件

在配合物的合成中, 主要的影响因素是: 溶液的 pH 值, 反应时间, 试剂加入顺序和配料比等. 比较适宜的 pH 范围为 6.5~7.0, 最佳点为 6.5. 若 pH 值过低, BenA 将难以与 RE^{3+} 离子络合; 若 pH 值过高, RE^{3+} 将形成难溶的氢氧化物. 在调节 pH 值时, 如果反应溶液局部出现浑浊, 可经水浴加热片刻即可澄清. 由于 $(\text{Rh6G})^+$ 与 $[\text{Eu}(\text{BenA})_4]^-$ 缔合需要一段过程, 故需将反应后的溶液放置数天. 由于 BenA 易与 RE^{3+} 离子形成难溶盐^[5], 所以 BenA 的加入应在 Rh6G 之后, 且宜分两次进行.

采用 HNO_3 或 HCl 溶解 RE_2O_3 , 所得反应产物均为橙红或纯红色粉末, 但在 UV 灯照射下, 两者荧光强度不同, 前者比后者的要强.

2.2 配合物组成的确定

RE^{3+} 和 C, H, N 元素分析结果如下表 1.

表 1 配合物元素分析结果
Tab.1 Analytical data of the complexes %

配合物	Eu/Tb	C	H	N
$\text{Eu}(\text{BenA})_4\text{Rh6G}$	13.54(13.57)	59.83(60.08)	5.01(4.95)	2.61(2.50)
$\text{Tb}(\text{BenA})_4\text{Rh6G}$	13.42(14.11)	60.48(59.71)	4.65(4.92)	2.38(2.49)

注: 括号内为计算值

以上数据可证实配合物的化学式为 $\text{RE}(\text{BenA})_4\text{Rh6G}$.

2.3 配合物溶解性及其电导测定

两种配合物均不溶于水、乙醇,微溶于甲醇、甲苯和苯,较易溶于甲酰胺, DMSO 和吡啶等较强极性溶剂.

各化合物在 DMSO 溶剂中的不同浓度(c)的电导率(L)和摩尔电导(λ)值见下表 2.

表 2 各化合物在 DMSO 中的摩尔电导值
Tab. 2 Molar conductivities of the complexes in DMSO

化合物	$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$L/\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\text{Eu}(\text{BenA})_4\text{Rh6G}$	8.05×10^{-3}	2.70×10^2	33.54
$\text{Tb}(\text{BenA})_4\text{Rh6G}$	8.24×10^{-3}	2.89×10^2	35.07
Rh6G	5.00×10^{-3}	96.1	19.22
BenA	5.00×10^{-3}	9.30	1.86
NaCl(甲醇)	1.00×10^{-2}	7.44×10^2	74.40

由表 2 结果可以认为:两个配合物与 Rh6G 和 NaCl 的摩尔电导值均为同一数量级,因此,这两个配合物应属 1:1 离子缔合型.

2.4 UV 吸收光谱

不同浓度(c)的各化合物在 DMSO 中的吸收波长(λ)和摩尔吸光分数(ϵ)值见下表 3.

表 3 各化合物在 DMSO 中的 UV 吸收光谱值
Tab. 3 UV absorption data of the complexes and ligands

化合物	$c/10^{-5}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	λ/nm	$\epsilon \times 10^4$
$\text{Eu}(\text{BenA})_4\text{Rh6G}$	4.26	530	7.89
		350	1.13
		278	2.63
		258	2.91
$\text{Tb}(\text{BenA})_4\text{Rh6G}$	4.22	530	7.96
		350	1.04
		275	2.56
		260	2.94
Rh6G	4.26	530	7.70
		350	0.89
		275	2.16
		260	2.58
BenA	4.26	230	1.0
		270	$8.0(\times 10^2)$

由表 3 可知:两种配合物与 Rh6G 的 ϵ 值均表现出极大的一致性. 这表明配合物在有机溶剂中游离出了 $(\text{Rh6G})^+$ 离子, 换言之, 在有机溶剂中, 配合物中的 $(\text{Rh6G})^+$ 是完全“自由”的, 这与 Rh6G 配体在溶剂中所处的状态是一致的. 这说明在配合物中, $(\text{Rh6G})^+$ 与 $[\text{RE}(\text{BenA})_4]^-$ 的结合是靠静电引力, 这就进一步证实了配合物是属于离子缔合物^[6]. 作为另一配体的苯甲酸, 其 UV 吸收峰分别在 230nm ($\epsilon=1.00 \times 10^4$) 和 270 nm ($\epsilon=800$) 与三元配合物的 UV 吸收光谱比较, 后者向长波方向移动且吸收系数也增大, 这说明所生成的配合物分子具有扩大的共轭体系.

2.5 DTA 及 TG 分析

Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 两种配合物的热分解行为数据列于下表 4.

表 4 配合物和配体的 DTA 和 TG 分析数据
Tab. 4 DTA and TG Analytical data of the complexes

化合物	DTA 曲线		TG 曲线	
	吸热峰	放热峰		
$\text{Eu}(\text{BenA})_3\text{Rh6G}$	269.4	304.470; 561.7	338.2 (19.54%)	730.6 (65.68%)
$\text{Tb}(\text{BenA})_3\text{Rh6G}$	275.3	317.5; 488.9; 551.7	344.7 (19.86%)	727.4 (62.25%)
BenA	129.8; 227.4	735.8	197.4 (94.43%)	227.6 (2.87%)
Rh6G	275.5; 311	370.8 594.8	292.5 416 (14%)(35.09%)	634.9 (47.7%)

* 括号内为失重率

从 TG 曲线之第一个失重率数值看, 相当于两配合物中所含 $(\text{Rh6G})^+$ 重量的一半, 这表明两配合物的 DTA 曲线所出现的吸热峰是其中的部分 $(\text{Rh6G})^+$ 从离子型配合物分子中解离而产生升华作用的结果. 这也可从热分解样品柱内壁上部出现红色粉末现象而得到证实. 正是由于 $(\text{Rh6G})^+$ 部分解离后使得带负电荷的配阴离子 $[\text{RE}(\text{BenA})_4]^-$ 与所剩余的 $(\text{Rh6G})^+$ 正离子的静电引力增强了, 因此分解温度随着升高, 尔后使 BenA 和 Rh6G 两种配体产生同步分解. Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 配合物各出现三个放热峰, 经历了一系列分解与氧化反应的化学过程. 由 TG 曲线可得两配合物的总失重率与配合物所含相应配体之含量值十分相近. 两配合物最后分解为稀土氧化物.

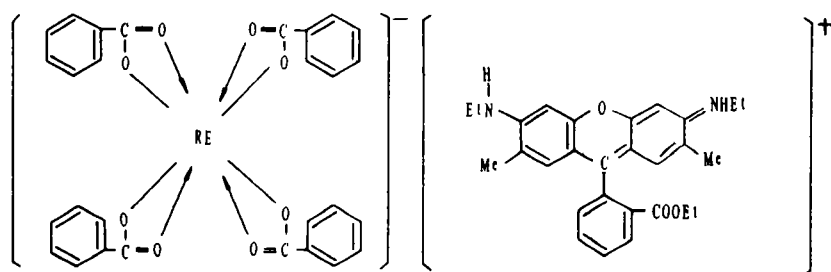
2.6 IR 吸收光谱

表 5 列举了配合物和配体的 IR 特征吸收光谱数据及其归属. 参照文献^[6-8]可对三元配合物 IR 光谱作出合理的指认. 由表 5 中数据可知配合物中 $2500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 的 -OH 吸收峰和 930 cm^{-1} 处的 -OH 缔合的非平面摇摆振动吸收峰均已消失, 同时自由配体 BenA 在形成两个配合物后其羧基中的 C=O 发生了显著红移. 表明 BenA 的羧基中的 C=O 基和 -OH 基(经脱 H 后)分别与 RE^{3+} 离子形成了配位键. 此外, Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 配合物在 460 , 407 cm^{-1} 和 428.410 cm^{-1} 均可观察到 Eu-O 和 Tb-O 的配位键伸缩振动吸收. RE^{3+} 为

表 5 配合物及其配体的 IR 特征吸收频率
Tab. 5 The IR frequencies and assignment of the complexes and ligands

配合物	$\frac{\nu(\text{OH})}{\nu(\text{NH}^+)}$	$\nu_s(\text{NH}^+)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\frac{\nu(\text{Eu}-\text{O})}{\nu(\text{Tb}-\text{O})}$
Eu(BenA) ₄ Rh6G	3350	2990	1610	1610 1500	1570	460(m) 407(m)
Tb(BenA) ₄ Rh6G	3310	2990	1605	1605 1500	1570	428(w) 410
BenA	2500~3000 936(特征)		1680	1590 1570		
Rh6G	3300	2970	1711	1604 1500	1550	

满足其较大的 8 配位的趋向, Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 有可能与 4 个苯甲酸形成 4 个螯合四元环的带负一价的络阴离子 $[\text{RE}(\text{BenA})_4]^-$, 配位键的形成扩大了配体的共轭程度, 使得体系能量降低, 即 $\text{C}=\text{O}$ 键的力常数变小, 使振动吸收能量降低, 因而波长变小, 发生“红移”。此外, 在配合物 IR 光谱中, $(\text{Rh6G})^+$ 的 $\nu(\text{NH}^+)$, $\nu_s(\text{NH}^+)$, 和 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 等基团所独有的振动峰形和峰位基本上变化不大, 说明它与配合物中的其它基团间并没有形成新键, 而 $(\text{Rh6G})^+$ 与 $[\text{RE}(\text{BenA})_4]^-$ 只是靠正负电荷的静电引力缔合的。综上所述, Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 三元配合物的可能结构如下:



2.7 配合物荧光性质

2.7.1 UV 灯激发下的荧光性质 将 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 三元配合物和 Rh6G 分别溶于甲酰胺、DMSO 或吡啶后所得的溶液, 在 365 nm UV 灯照射下, 均可观察到同样黄色的荧光。而将配合物和 Rh6G 两种固体分别在同样波长 UV 灯照射下只发现前者能发出较强的橙红色荧光, 而后者则不发光。据此表明固体 Rh6G 分子是不发光的, 而在溶液中因形成离子态 $(\text{Rh6G})^+$ 则可发光^[9]。 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 三元配合物是离子缔合型的结构, 它们无论是固体或在溶液中均能发光。为探讨发光机理, 作者还在相同条件下合成了含相同配体的 La^{3+} 和 Y^{3+} 的固体三元配合物, 经 365 nm UV 光照射下, 发现它们也能产生荧光。

2.7.2 固态配合物的荧光光谱 用荧光光度法测得 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 三元配合物的激发光谱和发射光谱, 即在 300~500 nm 波长范围进行 EX 扫描, 发现 Eu^{3+} 配合物有两个激发

主峰,而 Tb³⁺配合物则有四个激发主峰.若选取它们的最高能量的主峰 261 和 265 nm 波长对 Eu³⁺和 Tb³⁺配合物进行激发,可得到 635 和 613 nm 的荧光发射峰(图 1,2).

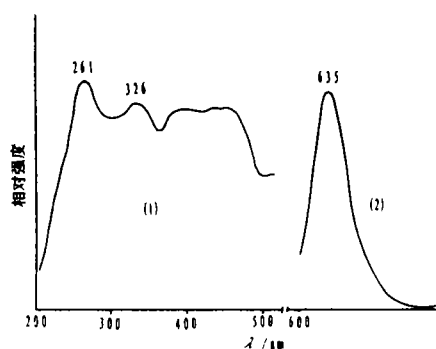


图 1 Eu(BenA)₃Rh6G 荧光光谱.

(1) $\lambda_{EM}=635\text{ nm}$ (2) $\lambda_{EX}=261\text{ nm}$

Fig. 1 Fluorescence spectra of
Eu(BenA)₃Rh6G

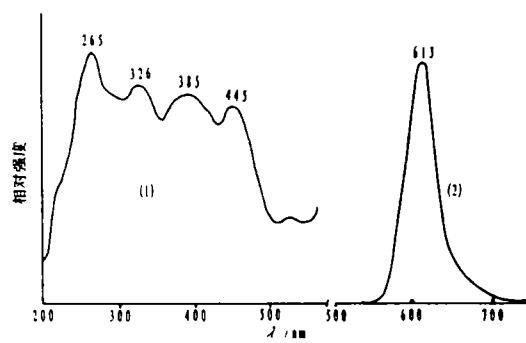


图 2 Tb(BenA)₃Rh6G 荧光光谱.

(1) $\lambda_{EM}=613\text{ nm}$ (2) $\lambda_{EX}=265\text{ nm}$

Fig. 2 Fluorescence spectra of
Tb(BenA)₃Rh6G

根据固体荧光光谱结果,看不到稀土金属离子对它的贡献.同时虽则稀土金属离子各不相同,但其荧光光谱形状仍然相类似,只是谱峰位置有差别.由此看来,在此两不同稀土元素的固态三元配合物体系中,显示为 Rh6G 配体的 $L^* \rightarrow L$ 发光特征.

参 考 文 献

- 1 张树成.三元络合物及其形成.见:有机试剂与三元络合物.上海,上海科学技术出版社,1980. 148
- 2 胡可人等.稀土元素的荧光光度法和磷光分析文献题录.有色金属与稀土应用,1982(1),36
- 3 Pilipenko A T, et al, Fluorescent Gadolinium Complex with Salicylic Acid and RhodamineS. Ukr Khim Zh 1971,37(7),689
- 4 Кононенко Л И, и др. Использование ионных ассоциатов скандия с салициловой или 2- α -енилхинояцин-4-карбоновой кислотами и родамином С. Журнал аналитической химии, 1975, 30 (9),1716
- 5 Мищенко В Т, п др. Исследование и аналитическое использование ионных ассоциатов рЗ в бензиловой кислотой и родамином С. украинский химический журнал,1977,43(12),1323
- 6 Чухакина Р А, и др, Исследование твердых соединений Европия и тереня с некоторыми Ароматическими Карбоновыми кислотами, Журнал общен химии,1986,56(5),1022
- 7 Taylor M D et al. Spectra and Structure of the Rare-earth Benzoates. JINC,1968,30,1503
- 8 段治邦等.一种新型稀土苯甲酸铽配合物的合成,表征及其晶体结构.中国稀土学报,1990(2), 97
- 9 陈尚贤等,罗丹明 6G 的荧光光谱.化学学报,1987(4),395

Synthesis and Fluorescence Studies of $\text{RE}(\text{BenA})_4\text{Rh6G}$

Zhang Maisheng Li Yuangying Yang Yansheng.*

Abstract The solid ternary complexes of rare earth ions with benzoic acid and Rhodamine 6G were prepared. Identified by chemical analysis and elemental analysis is $\text{RE}(\text{BenA})_4\text{Rh6G}$ ($\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$ or Tb^{3+} , $\text{BenA} = \text{Benzoic acid}$, $\text{Rh6G} = \text{Rhodamine 6G}$). The structures and properties of the complexes were studied by TG, DTA, IR, UV and electric conductivity method. The different fluorescent properties of these complexes were confirmed in the solid and liquid states.

Keywords europium, terbium, fluorescence, ions—association, ternary complex

* Chemistry Department, Zhongshan University, Guangzhou 510275