

Syntheses and Luminescence Properties of Rare Earth Terbium Complexes with Malic Acid and Phenanthroline

Tao Ouyang, Sheng-li Liu*, Liang-cai Yu, Jin-liang Zhu

Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, China 411201
Email: slliu1050@126.com

Abstract: Six binary and ternary Tb (III) complexes have been synthesized using the dextro-malic acid (L^1), laevo-malic acid (L^2) and racemic malic acid (L^3) as the first ligand and 1,10-phenanthroline as the second ligand. Their properties were characterized by means of TG-DTG, IR spectra and fluorescence spectra. Study on the fluorescence spectroscopy of complexes indicated that all the complexes emit the strong characteristic fluorescence of Tb^{3+} ion. Chirality have small influence on the position change of complexes' excitation peak and emission peak, but large on the fluorescence intensity. The fluorescence intensity of the ternary complexes is much stronger than that of the binary complexes. At the same time, the fluorescence intensity of the complexes of chiral malic acids is stronger than that of racemic malic complexes.

Keywords: Rare earth; Chiral complexes; Malic acid; Phenanthroline; Fluorescence

稀土铽-苹果酸-邻菲咯啉配合物的合成和荧光性质研究

欧阳涛, 刘胜利*, 禹良才, 朱金良

(湖南科技大学化学化工学院, 理论化学与分子模拟省部共建教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411201)
E-mail: slliu1050@126.com

摘要:分别合成了以右旋(L^1)、左旋(L^2)、以及外消旋苹果酸(L^3)为第一配体, 邻菲罗啉(phen)为第二配体的6种稀土铽二元 $[Tb_2(L)_3 \cdot 4H_2O]$ 、三元配合物 $[Tb_2(L)_3 phen \cdot 2H_2O]$, 通过差热及稀土络合滴定验证了配合物的组成。常温下用红外光谱、荧光光谱表征了配合物的性质。对6种配合物的荧光光谱进行分析研究, 发现: 配合物均发出稀土铽离子的特征荧光, 具有良好的荧光性能, 配体手性的变化对配合物的荧光激发和发射峰位置影响很小, 但对配合物的荧光强度有较大影响; 手性配合物的荧光强度相当, 但要明显大于外消旋配合物; 同时三元配合物的荧光强度要显著大于二元配合物。

关键词: 稀土; 手性配合物; 苹果酸; 邻菲罗啉; 荧光

1 引言

近20年来, 手性合成作为化学的前沿领域之一, 备受广大研究者的青睐^[1-2]。其中手性配合物更因其独特的性能引起了世界各国科学家的极大兴趣^[3-5], 合成

基金项目: 湖南省高校创新平台开放基金项目 (09K082)

通讯作者: 刘胜利

作者简介: 欧阳涛(1985-), 男, 湖南邵阳人, 在读硕士研究生, 从事稀土发光材料研究。

手性稀土配合物作为不对称催化反应的催化剂国内外也报道了很多^[6-10]。然而对将手性稀土配合物作为发光材料的研究却鲜有报道^[11], 为探讨手性对稀土配合物荧光性质的影响及变化规律, 以寻找更好的发光材料, 本文选取右旋、左旋、以及外消旋苹果酸为第一配体, 邻菲罗啉(phen)为第二配体, 合成了系列铽的二元、三元配合物, 研究手性对稀土铽配合物荧光强度的影响, 对日后选择更有利于Tb(III)特征发射的有机

配体, 合成性能更优异的发光材料具有一定的指导意义。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

Spectrum One 型红外光谱仪 (Perkin-Elmer 公司) (KBr压片, $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$), F-4500 型荧光分光光度计 (日立公司), WCT-1D型热重分析仪 (北京光学仪器厂)。

Tb₄O₇ (纯度 $\geq 99.9\%$, 瑞科稀土冶金及功能材料国家工程研究中心), 邻菲罗啉 (分析纯, 上海试剂三厂), 左旋、右旋、外消旋苹果酸 (分析纯, 上海晶纯试剂有限公司), 其它试剂为分析纯。

2.2 配合物的合成

首先将Tb₄O₇加入过量的40%硝酸和10%H₂O₂混合溶液中, 加热溶解后蒸去过量的酸, 近干时稍冷却, 加入乙醇, 配制成0.1mol/L硝酸铽乙醇溶液^[12]。按总稀土: 配体为2:3, 第一配体: 邻菲罗啉为3:1的摩尔比计量, 取适量外消旋苹果酸溶液在搅拌下逐滴加入到10mL 0.1mol/L硝酸铽乙醇溶液中, 搅拌2h后, 再逐滴加入邻菲罗啉的乙醇溶液, 用NaOH的乙醇溶液调pH值至约为6.0, 得到大量沉淀, 继续在室温下搅拌3h后陈化12小时过滤, 过滤得到的沉淀用乙醇洗涤, 50℃真空干燥, 得到淡黄粉末状配合物。其它配合物的合成方法同上。

3 结果讨论

3.1 热重分析

采用WCT-1D型热重分析仪, 升温速率为10℃/min, 在室温到800℃之间测试了各配合物的热稳定性。各配合物的热分析图谱相似, 表明它们有相似的分解机理。下面以配合物Tb₂(L³)₃ phen·2H₂O的TG-DTG曲线为例分析配合物的热分解过程。

由图3.1可明显看出配合物分4步分解, 第一步分解温度在19~136℃之间, 为样品不干燥, 游离水的失去; 第二步分解在303℃处, 为结晶水的失去; 第三步分解在314.5~361℃之间, 最大失重峰温度在345℃处, 对应第一配体外消旋苹果酸的失去, 失重率为35.08% (理论失重37.80%); 第四步分解在362~675℃之间, 最大失重峰温度在405℃处, 对应第二配体phen的失去, 失重率为15.38% (理论失重17.05%)。

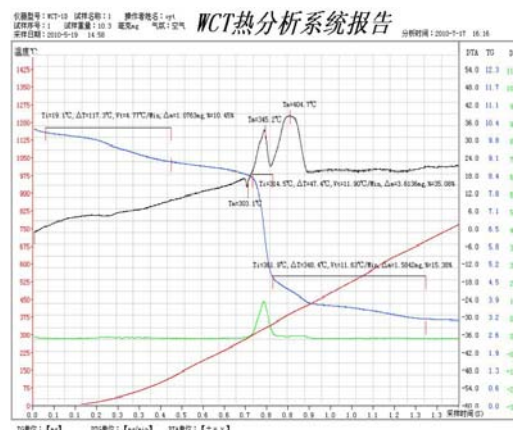


Fig. 3.1 The TG-DTG curve of complex Tb₂(L³)₃ phen·2H₂O

图3.1 配合物Tb₂(L³)₃ phen·2H₂O的TG-DTG曲线

3.2 配合物的红外光谱分析

对配合物均采用KBr压片法制样, 在4000~450 cm⁻¹范围内测定了配合物的红外光谱。以配体外消旋苹果酸 (L³) (图3.2) 和配合物Tb₂(L³)₃ phen·2H₂O的红外光谱 (图3.3) 为例说明特征吸收峰的变化。由图可看出配体外消旋苹果酸在1732 cm⁻¹附近处的C=O伸缩振动吸收峰, 以及在1221 cm⁻¹附近处的C-O伸缩振动峰在形成配合物以后都消失, 而出现了羧酸根-COO- 特征的反对称 (1589 cm⁻¹) 与对称 (1425 cm⁻¹) 伸缩振动吸收峰, 表明配体中的羧基氧原子参与了配位^[13]。位于1553 cm⁻¹处的phen的C=N特征伸缩振动吸收峰在形成配合物后消失, 而在1319 cm⁻¹处出现了C-N特征伸缩振动吸收峰; 同时苯环上氢原子的面外弯曲振动频率由864 cm⁻¹和739 cm⁻¹移向低频区851 cm⁻¹和730 cm⁻¹处。这表明邻菲罗啉中的氮原子与稀土离子配位了^[14]。3412 cm⁻¹处为H₂O的羟基伸缩振动吸收峰, 表明配合物中含有结晶水, 这与热重分析中有结晶水的失去相符。

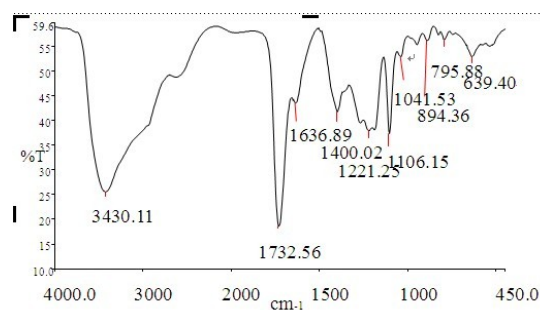
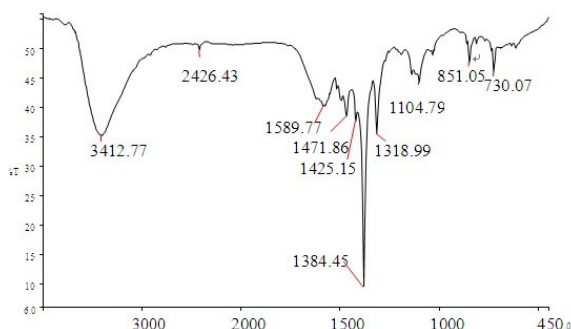


Fig. 3.2 FT-IR spectrum of racemic malic acid

图3.2 外消旋苹果酸的红外光谱

Fig. 3.3 FT-IR spectrum of $Tb_2(L^3)_3 \text{ phen} \cdot 2H_2O$ 图3.3 配合物 $Tb_2(L^3)_3 \text{ phen} \cdot 2H_2O$ 的红外光谱

3.3 配合物的荧光光谱分析

室温下,用紫外灯照射,三元配合物均发出非常明亮的绿色荧光。二元配合物也能明显看到绿色荧光。用F-4500型荧光分光光度计,以543nm为监测波长,控制狭缝Ex 5.0/Em 5.0nm, PMT voltage 400V,得到相应配合物的激发光谱。然后在最强激发峰的波长下测配合物的发射光谱。它们的荧光光谱数据如表3.1,激发和发射光谱如图3.4和3.5所示,

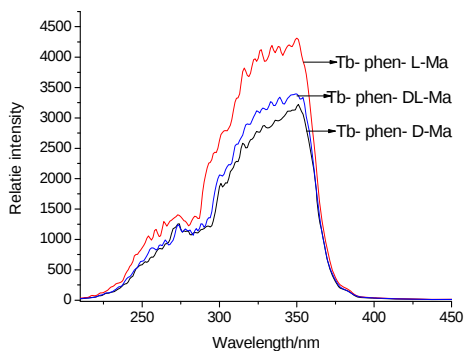


Fig. 3.4 Excitation spectra of ternary complexes

图 3.4 三元配合物的激发光谱

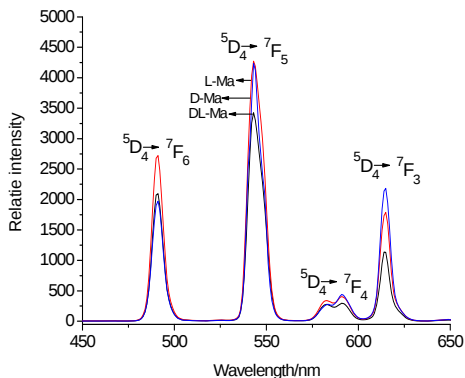


Fig. 3.5 Emission spectra of ternary complexes

图 3.5 三元配合物的发射光谱

Table 3.1 The fluorescence data for terbium complexes

表 3.1 铽配合物的荧光光谱数据

配合物	激发波长(nm)	最强发射波长(nm)	荧光强度(a.u.)	跃迁能级
$Tb_2(L^1)_3 \text{ phen} \cdot 2H_2O$	352	543	4239	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
$Tb_2(L^2)_3 \text{ phen} \cdot 2H_2O$	350	543	4283	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
$Tb_2(L^3)_3 \text{ phen} \cdot 2H_2O$	350	543	3426	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
$Tb_2(L^1)_3 \cdot 4H_2O$	353	543	555	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
$Tb_2(L^2)_3 \cdot 4H_2O$	352	542	550	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
$Tb_2(L^3)_3 \cdot 4H_2O$	353	544	491	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$

从配合物的荧光光谱可以看出,配合物的激发光谱都表现为较宽的谱带,且最佳激发波长都在351nm左右。配合物发射稀土 Tb^{3+} 离子的特征荧光,峰值在491nm、543nm、591nm、615nm处,分别对应 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 的跃迁发射峰,其中 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (543nm)为最强跃迁峰。对6种配合物荧光强度和发射峰位置变化研究发现:配体手性的变化对配合物的荧光激发和发射峰位置几乎没有影响,但对配合物的荧光强度有较大影响。结果还表明:手性稀土配合物的荧光强度要明显强于外消旋稀土配合物的荧光强度,配合物荧光强度受多方面的影响,这里我们认为由手性配体合成的配合物结构具有一致性,排列紧密,由振动引起的能量损失较少,有利于配体将能量传递给金属离子,从而增强配合物的荧光强度。

4 结论

本文合成了6个新的铽的二元、三元配合物。配合物的荧光光谱表明:手性配体相对于外消旋配体能明显的增强配合物的荧光强度,但是对配合物的荧光激发峰和发射峰的位置影响很小。

References (参考文献)

- [1] Kobayashi S., Hachiya I., Ishitani H. [J]. Tetrahedron Lett, 1993, 34: 4535-4538.
- [2] Takashi Y., Satoshi S., Jun-ichi U. [J]. Tetrahedron Lett. 2001, 42:9031-9033.
- [3] Jitao Wang, Yuming Xu, Xiaoping Yang *et al.* [J] Org. Chem. 1995, 15: 449-460.
王积涛, 许育明, 杨晓萍, 等. [J]. 有机化学, 1995, 15: 449-460.
- [4] Kemin Yao, Wen Zhou, Gui Lu, *et al.* [J]. science in china (series B). 1999, 42(2): 164-169
- [5] Huifen Qian, Zhaolian Chu, Wei Huang. [J]. Inorg. Chem. 2009, 25(2): 195-200.
钱惠芬, 储昭莲, 黄伟. [J]. 无机化学学报, 2009, 25(2): 195-200
- [6] Ma HZ, Wang B, Shi Q Z. [J]. Synth; Recat. Inorg. Met-org.

- chem. 2002, 32(3): 617—627.
- [7] Changtao Qian, Taisheng Huang. [J]. Journal of Molecular Catalysis. 1997, 11(6): 455-457.
钱长涛, 黄太生. [J]. 分子催化, 1997, 11(6): 455-457
- [8] Fengyue Yang, aifeng Lv, congzhan Wang. *et al.* [J]. Inorg. Chem. 2004, 9: 1067-1070.
杨凤越, 吕爱峰, 王从战, 等. [J]. 无机化学学报, 2004, 9: 1067-1070.
- [9] HongZu Ma, Bo Wang. [J]. Polyhedron. 1997, 16:427-429.
- [10] Pingfei Yan, Xiaoyan Zou, Guangming Li, *et al.* [J]. Org. Chem., 2007, 27(5):587-592.
- [11] Chunchong Nie, Yanping Dong, Caixia CHI. *et al.* [J]. Applied Chemical Industry. 2009, 38(12): 1799-1801
聂春红, 董艳萍, 迟彩霞. 等. [J]. 应用化工, 2009, 38(12): 1799-1801.
- [12] Shengli LIU, Yong XIA, Liangcai YU. [J]. Journal of Hunan University of Science & Technology (Natural Science Edition) 2009, 24(3):100-102.
刘胜利, 夏勇, 禹良才, 等. [J]. 湖南科技大学学报(自然科学版) 2009, 24(3): 100-102.
- [13] Ruixia Ma, Ruifen Wang, Shuping Wang, *et al.* [J]. Journal of the chinese rare earth society. 2006, 24(3): 274-278.
马瑞霞, 王瑞芬, 王淑萍, 等. [J]. 中国稀土学报, 2006, 24(3): 274-278.
- [14] Zhihua Gao, Shuping Wang, Cuige Liu, *et al.* [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis. 2006, 26(4): 678-681.
高志华, 王淑萍, 刘翠格, 等. [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(4): 678-681.