

# 噻吩甲酰三氟丙酮合铕螯合物的 发光性能研究

孙家镛 王积涛

(南开大学元素有机化学研究所, 天津)

铕螯合物由于可能用作激光材料, 所以它们的发光性能的研究成为非常活跃的领域。

我们制备了七种高配位数的混合型螯合物  $(TTA)_4EuLH$ 。其中  $HTTA =$  噻吩甲酰三氟丙酮;  $L =$  三乙胺、吡啶、 $\alpha$ -氨基吡啶、4-甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、喹啉, 它们都是些大小不一的 N-中性配位体, 因此, 可以调节中心金属离子的环境对称性。

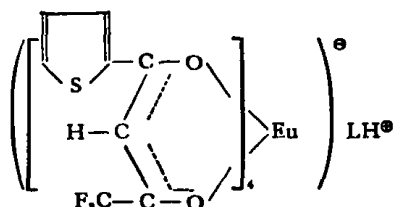
所有这些络合物固体在  $4000-400\text{cm}^{-1}$  范围内的红外光谱均在  $25^\circ\text{C}$ , 用 KBr 压片在 DS-301 型红外光谱仪 (Japan Spectroscopic Co., LTD) 测定。测定紫外光谱所用的仪器为 ORD/UV-5 型紫外分光光度计。这些络合物的有机溶液、固态或在聚合物中的荧光光谱是由岛津 RF-510 荧光分光光度计测定的。

所有这些螯合物的熔点及元素分析数据见表 1。

所有这些螯合物的主要红外光谱数据见表 2。这里仅列出某些重要键的归属<sup>[1]</sup>。

第一类强峰在  $1620-1550\text{cm}^{-1}$  间, 主要为  $\text{C}=\text{O}$  键振动频率。第二类峰在  $1530-1500\text{cm}^{-1}$  之间, 为  $\text{C}=\text{C}$  键振动频率偶合部分  $\text{C}-\text{H}$  面内弯曲振动频率。

元素分析指出, 这类络合物分子包括四个双齿配位体, 一个铕离子和一分子路易氏碱。



在乙醇溶液中, 这些螯合物的紫外吸收光谱一般表现为两个峰<sup>[2]</sup>, 只有  $(TTA)_4Eu(\alpha\text{-NH}_2\text{Py})H$  例外。而在二甲基甲酰胺中则仅表现为一个峰。见表 3。

上述化合物在室温条件下, 无论是在一适当溶液中, 还是在晶体状态下, 经紫外线激发, 均发出强烈红色荧光, 以  $(TTA)_4Eu(2,4,6\text{-Me}_3\text{Py})H$  为最显著。

混合型  $(TTA)_4EuLH$  络合物在有机溶液中的激发光谱均已测得。观察到这类铕螯合物的尖的荧光峰(线状发射光谱)。这一发射光谱完全是来自键合的铕离子。

在我们的铕络合物中, 在室温时  ${}^5\text{D}_0$  级荧光跃迁,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , 大体分别对应于  $5770-5775 \text{ \AA}$ ,  $5920 \text{ \AA}$ ,  $6110 \text{ \AA}$ ,  $6520 \text{ \AA}$ ,  $6980-6990 \text{ \AA}$ 。这些螯合物都是以  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  对应的谱线为最强, 这与铕离子在另一些有机螯合物中的发光结果相一致<sup>[3-6]</sup>。

本文 1981 年 5 月 14 日收到, 1982 年 5 月 27 日收到修改稿。

表1 稀土螯合物的元素分析及熔点

稀土螯合物	C%	H%	S%	熔点 °C
(TTA) <sub>4</sub> Eu(2,4,6-Me <sub>3</sub> Py)H	41.61 (41.48)	2.62 (2.44)	11.42 (11.08)	147—149
(TTA) <sub>4</sub> Eu(2,6-Me <sub>2</sub> Py)H	41.23 (40.86)	2.57 (2.29)	11.62 (11.19)	177—178
(TTA) <sub>4</sub> Eu(4-MePy)H	40.04 (40.38)	2.33 (2.14)	11.36 (11.35)	159—161
(TTA) <sub>4</sub> Eu(α-NH <sub>2</sub> Py)H	39.12 (39.25)	2.50 (2.03)	11.42 (11.32)	187—189
(TTA) <sub>4</sub> Eu(Py)H	39.33 (39.79)	2.36 (1.92)	11.46 (11.47)	195—196
(TTA) <sub>4</sub> Eu[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N]H	39.83 (40.05)	3.18 (2.81)	11.02 (11.26)	138—140
(TTA) <sub>4</sub> EuQuH	41.88 (42.22)	2.46 (2.08)	11.14 (11.00)	189—191

括弧内数字为计算值。

表2 稀土螯合物的红外光谱特征峰(单位: cm<sup>-1</sup>)

稀土螯合物	ν <sub>as</sub> (C=O)	ν <sub>s</sub> (C=C)	ν(C-S)		ν <sub>M-O</sub>	
(TTA) <sub>4</sub> Eu(α-NH <sub>2</sub> Py)H	1605	1535	722	607	584	455
(TTA) <sub>4</sub> Eu(Py)H	1612	1540	722	607	584	454
(TTA) <sub>4</sub> Eu(4-MePy)H	1606	1542	720	607	584	456
(TTA) <sub>4</sub> Eu(2,6-Me <sub>2</sub> Py)H	1600	1530	726	606	584	454
(TTA) <sub>4</sub> Eu(2,4,6-Me <sub>3</sub> Py)H	1600	1530	720	608	586	458
(TTA) <sub>4</sub> EuQuH	1605	1535	718	608	583	453
(TTA) <sub>4</sub> Eu[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N]H	1605	1536	721	607	585	458
(TTA) <sub>3</sub> Pr	1635	1545	725	590	570	445
(TTA) <sub>3</sub> Nd	1620	1550	725	600	579	450
HTTA	1645	1550	735			

表3 稀土螯合物的吸收峰

稀土螯合物	在乙醇中吸收峰(Å)		在DMF中吸收峰(Å)
HTTA <sup>[2]</sup>	2880	3400	
(TTA) <sub>4</sub> Eu(2,4,6-Me <sub>3</sub> Py)H	2690	3425	3380
(TTA) <sub>4</sub> Eu(2,6-Me <sub>2</sub> Py)H	2665	3415	3380
(TTA) <sub>4</sub> Eu(4-MePy)H	2660	3415	3380
(TTA) <sub>4</sub> Eu[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N]H	2690	3425	3400
(TTA) <sub>4</sub> Eu(α-NH <sub>2</sub> Py)H	2350	2680	3435
(TTA) <sub>4</sub> Eu(Py)H	2665	3415	3400
(TTA) <sub>4</sub> EuQuH	2665	3415	3380

各螯合物荧光强度随不同溶剂而有所变化。一般地说,在甲苯中的荧光强度比在DMF中的要强些。而且,各螯合物荧光强度变化的顺序亦不尽相同,见表4和5。只有(TTA)<sub>4</sub>Eu(2,4,6-Me<sub>3</sub>Py)H,不论在甲苯中,还是在二甲基甲酰胺中,荧光强度都最强。但是激发光谱最大峰峰值和发射光谱最大峰峰值基本上都没有变化。表6反映晶体状态的荧光性质。晶体状态中的激发光谱最大峰峰值和发射光谱最大峰峰值与在溶液中的比较,略有变化。但晶体状态以(TTA)<sub>4</sub>Eu-(4-MePy)H发光强度为最大。各螯合物晶态荧光强度顺序和在溶液中不同。这

表4 (TTA)<sub>4</sub>EuLH 在甲苯溶液中的发光性质

稀 土 螯 合 物	激发光谱 $\lambda_{\max}(\text{Å})$	发射光谱 $\lambda_{\max}(\text{Å})$	相对强度	浓 度
(TTA) <sub>4</sub> Eu(2,4,6-Me <sub>3</sub> Py)H	3500	6120	1.00	10 <sup>-6</sup> M
(TTA) <sub>4</sub> Eu(Py)H	3500	6120	0.40	10 <sup>-6</sup> M
(TTA) <sub>4</sub> Eu[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N]H	3500	6120	0.29	10 <sup>-6</sup> M
(TTA) <sub>4</sub> Eu(2,4-Me <sub>2</sub> Py)H	3500	6120	0.16	10 <sup>-6</sup> M
(TTA) <sub>4</sub> EuQuH	3500	6120	0.14	10 <sup>-6</sup> M
(TTA) <sub>4</sub> Eu( $\alpha$ -NH <sub>2</sub> Py)H	3500	6120	0.12	10 <sup>-6</sup> M
(TTA) <sub>4</sub> Eu(4-MePy)H	3500	6120	0.09	10 <sup>-6</sup> M

表5 (TTA)<sub>4</sub>EuLH 在 DMF 溶液中的发光性质

稀 土 螯 合 物	激发光谱 $\lambda_{\max}(\text{Å})$	发射光谱 $\lambda_{\max}(\text{Å})$	相对强度	浓 度
(TTA) <sub>4</sub> Eu(2,4,6-Me <sub>3</sub> Py)H	3500	6120	0.39	10 <sup>-6</sup> M
(TTA) <sub>4</sub> Eu[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N]H	3500	6120	0.14	10 <sup>-6</sup> M
(TTA) <sub>4</sub> Eu(4-MePy)H	3500	6120	0.08	10 <sup>-6</sup> M
(TTA) <sub>4</sub> Eu(2,6-Me <sub>2</sub> Py)H	3500	6120	0.07	10 <sup>-6</sup> M
(TTA) <sub>4</sub> EuQuH	3500	6120	0.06	10 <sup>-6</sup> M
(TTA) <sub>4</sub> ( $\alpha$ -NH <sub>2</sub> Py)H	3500	6120	0.06	10 <sup>-6</sup> M
(TTA) <sub>4</sub> Eu(Py)H	3500	6120	0.05	10 <sup>-6</sup> M

表6 (TTA)<sub>4</sub>EuLH 晶体发光性质

稀 土 螯 合 物	激发光谱 $\lambda_{\max}(\text{Å})$	发射光谱 $\lambda_{\max}(\text{Å})$	相 对 强 度
(TTA) <sub>4</sub> Eu(4-MePy)H	3530	6100	1.00
(TTA) <sub>4</sub> Eu[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N]H	3530	6100	0.99
(TTA) <sub>4</sub> EuQuH	3530	6100	0.82
(TTA) <sub>4</sub> Eu(2,4,6-Me <sub>3</sub> Py)H	3530	6100	0.76
(TTA) <sub>4</sub> Eu(2,6-Me <sub>2</sub> Py)H	3530	6100	0.52
(TTA) <sub>4</sub> Eu( $\alpha$ -NH <sub>2</sub> Py)H	3530	6100	0.39
(TTA) <sub>4</sub> Eu(Py)H	3530	6100	0.29

一事实说明,化合物所处的环境对荧光强度影响很大。

又将上列螯合物分别溶于有机聚硅氧烷树脂,并研究它们的发光性能。由烯丙基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷缩合制备得到的有机聚硅氧烷,为一清亮、透明、粘性、完全缩合的树脂。将螯合物加入该树脂中,涂于玻璃片上,并经热处理,得到一薄膜发光体。所有这些样品在紫外线照射下有强烈的、红色荧光。这些混合在树脂中的螯合物的光谱特性没有变化,可以把它们制成薄膜或块体。

无论是在有机溶液中,晶态或在有机聚硅烷中,这些螯合物的荧光光谱几乎都是相同的。

简单的噻吩甲酰三氟丙酮在乙醇溶液中的吸收峰为 2880 Å 和 3400 Å。而实验指出,(TTA)<sub>4</sub>EuLH 在乙醇溶液中的吸收峰则在 2700 Å 和 3400 Å。所有混合型噻吩甲酰三氟丙酮络合物的激发光谱在 3500 Å,为一宽峰。因此,在这些络合物中,由噻吩甲酰三氟丙酮基团部分所吸收的能量引起稀土离子的发射光谱。

显然,含氮中性配位体的作用可以调节中心金属离子的环境对称性。离子光谱反映着离子所处环境的对称性。在对称性被破坏后,特别是缺乏反演中心时,就极可能发生跃迁<sup>[7]</sup>。

致谢:所有螯合物的元素分析由黄熙亮、翟宝英和曹竹兰同志测定;红外光谱由陈式楝、王培兰同志测定;紫外吸收光谱由王永泰同志测定。作者在此深致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] Mehta, P. C., Surama, S. S. L. & Tandon, S. P., *Can. J. Spec.*, **18**(1972), 3: 55.
- [2] Purushotham, D., Ramachandra Rao V. & Raghava Rao, Bh. S. V., *Anal. Chim. Acta*, **33**(1965), 2: 182.
- [3] Bauer, H., Blanc, J. & Ross, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**(1964), 23: 5125.
- [4] Melby, L. R., Rose, N. J., Abramson, E. & Caris, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**(1964), 23:5117.
- [5] Rohatgi, K. K. & Sen Gupta, S. K., *Molecular Luminescence* (Ed. E. C. Lim), New York, Amsterdam, 1969, 267.
- [6] Joshi, K. C. & Pathak, V. N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**(1973), 9: 3161.
- [7] Rohatgi, K. K. & Sen Gupta, S. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**(1972), 10: 3061.