广西科学 Guangxi Sciences 2012,19(1):64~68

# 钐、铕-3-噻吩乙酸二元、三元配合物的合成及表征\* Synthesis and Characterization of the Binary and Ternary Complexes of Rare Earth with 3-Thiopheneacetic acid and 1,10-Phenanthroline

梁春群,张丽霞\*\*

LIANG Chun-qun, ZHANG Li-xia

(广西师范学院化学与生命科学学院,广西南宁 530001)

(College of Chemistry and Life Science, Guangxi Teachers Education University, Nanning, Guangxi, 530001, China)

摘要:以3-噻吩乙酸为第一配体合成钐、铕的二元配合物,以3-噻吩乙酸为第一配体,phen为第二配体合成钐、 铕的三元配合物,通过元素分析和 EDTA 滴定分析确定其通式为 REY<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O、REY<sub>3</sub>phen (RE=Eu,Sm;Th=3-噻吩乙酸根,phen=邻菲啰啉)后,测定4种配合物的红外光谱、紫外光谱和荧光光谱及 TG-DTG 曲线。结果表 明,由于第二配体的加入,对稀土离子的发光起到了敏化作用,增强了稀土离子的发光强度,并且三元配合物热 稳定性比二元配合物的热稳定性好。

关键词:Sm<sup>3+</sup> Eu<sup>3+</sup> 3-噻吩乙酸 1,10-邻菲啰啉 发光性质

中图法分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2012)01-0064-05

Abstract: Four solid complexes of rare earth with 3-thiopheneacetic acid and 1,10-phenanthroline were synthesized, and the general formula of these complexes was proved to be REY<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O and REY<sub>3</sub>phen (RE=Eu,Sm;Th=3-Thiopheneacetic acid,phen= Phenanthroline) by element analyse and titration analyse. These complexes were characterized by IR spectroscopy, UV-spectroscopy, Fluorescent spectrum and TG-DTG. The results showed that RETh<sub>3</sub> phen had better thermal stability than REY<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O, and that adding the second ligand could enhance Eu<sup>3+</sup> or Sm<sup>3+</sup> ion fluorescence intensity.

**Key words**: Europium ( ]] ), samarium ( ]] ), 3-thiopheneacetic acid, 1, 10-phenanthroline, luminescence properties

稀土元素具有外层电子结构基本相同,内层 4f 电子能级相近的特殊电子构型,因而在电、光、磁等方 面有独特的性质。光致发光稀土有机配合物荧光材 料作为无机发光、有机发光研究的交叉学科,有着十 分重要的理论研究意义和实际应用价值。选择某些 可以产生荧光的稀土离子与在紫外区及近紫外区具 有良好吸收光的有机配体来制备有机稀土发光配合

收稿日期:2011-09-07

修回日期:2012-01-13

- 作者简介:梁春群(1970-),男,硕士,讲师,主要从事高分子材料及无机 材料研究。
- \* 广西教育厅基金项目(201010LX306)和广西师范学院基础研究基金 项目(0710A001)资助。

\*\*通讯作者。

物是常用的方法。对于稀土发光配合物,很多研究主要集中在中心离子的组成及配体的选择上,尤其是稀 土离子与羧酸、吡啶环所形成的三元配合物可以发出 更强的荧光,日益受到人们的重视<sup>[1~9]</sup>。

稀土元素能够通过与 O<sub>2</sub>S等原子的配位与许多 有机化合物形成配合物,3-噻吩乙酸是一种杂环芳香 羧酸,但是以其作为配体与稀土离子配位的研究很 少。本文以 3-噻吩乙酸为配体,在溶液中合成钐、铕-3-噻吩乙酸二元配合物、以 3-噻吩乙酸为第一配体、 邻菲啰啉为第二配体合成钐、铕的三元配合物,通过 元素分析确定其通式为 RE(Th)<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O 及 RE(Th)<sub>3</sub> phen(RE=Eu,Sm;Th=3-噻吩乙酸根,phen=邻菲 啰啉)后,测定 4 种配合物的红外光谱、紫外光谱和荧 光光谱及 TG-DTG 曲线。 1 实验部分

### 1.1 试剂

稀土氧化物 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RE=Eu、Sm)由天津市津 科精细化工研究所提供,纯度 99.9%。3-噻吩乙酸 (3-Thiopheneacetic acid)是上海化学试剂公司产品, 为分析纯。1,10 邻菲啰啉(1,10-Phenanthroline)是 上海化学试剂公司产品,其它试剂均为分析纯。

## 1.2 仪器和测试条件

元素分析用美国 PE-2400 Series Ⅱ元素分析仪 测定。Nicolet NEXUS 670 Fr-IR 型红外光谱仪, KBr 压片,记录光谱范围为 4000~400 cm<sup>-1</sup>。北京 普析通用仪器有限责任公司 TU-190 双束紫外可见 光分光光度计,日本岛津 Hitachi F-3010 型荧光分光 光度计(激发和发射狭缝均为 3.0nm,加滤光片 UV-42)在室温下测定。Perkin-Elmer TGA7 分析仪的 测试条件为:氮气气氛,流速为 10ml/min,测试温度 范围为室温至 800℃,升温速率 10℃/min。

# 1.3 配合物的合成方法

1.3.1 钐、铕氯化物制备

将相应的稀土氧化物和浓盐酸反应后,加热浓缩 到表面出现晶膜,加 20ml 无水乙醇溶解,得到稀土 氯化物溶液。

1.3.2 钐、铕-3-噻吩乙酸二元配合物合成

按1 mmol:3 mmol的比例将稀土氯化物溶液 加入到 20ml3-噻吩乙酸(3mmol)无水乙醇中。用稀 氨水调节体系 pH 值=5.8 左右,在 60 ℃左右搅拌 30min,再在室温中搅拌 120min 得到白色粘稠状沉 淀,室温静置 24h,将白色沉淀过滤,用无水乙醇洗 涤,产品在 50℃下干燥至恒重。

1.3.3 钐、铕-3-噻吩乙酸-邻菲啰啉三元配合物合成 在 20ml3-噻吩乙酸(3mmol)无水乙醇溶液中, 加入1 mmol 的邻菲啰啉,将稀土氯化物的乙醇溶液 加入到混合配体中,用稀氨水调节体系 pH 值=5.8 左右,在 60℃左右搅拌 30min,再在室温中搅拌 120min 得到白色粘稠状沉淀,室温静置 24h,将白色 沉淀过滤,用无水乙醇洗涤得产品。产品在 50℃下 干燥至恒重。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 配合物的元素组成

配合物用硝酸和高氯酸的混合酸(1:1)消化处 理后,用二甲酚橙作指示剂,采用 EDTA 滴定方法测 定稀土(Sm<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>)含量。元素测定结果列于表 1。 表 1 的数据表明,测定结果与理论计算值相符合,可 广西科学 2012 年 2 月 第 19 卷第 1 期 以确定二元配合物的组成为 RETh<sub>3</sub> 2H<sub>2</sub> O(RE =  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ , Th = 3-噻吩乙酸根), 三元配合物的组成 RETh<sub>3</sub> Phen(RE =  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ , Th = 3-噻吩乙酸根, Phen=1, 10-邻菲啰啉)。

表1 配合物的元素组成分析结果

Table 1 Composition of the complexes

<b>配合物</b> Complexe	RE(%)	C(%)	N(%)	H( <sup>№</sup> )	S(%)
SmTh <sub>3</sub> 2H <sub>2</sub> O	24.31 (24.66)	35.22 (35.88)	_	2.91 (3.12)	15.60 (15.74)
$EuTh_3 2H_2O$	24.23 (24.85)	35.63 (35.32)	_	2.84 (3.11)	15.52 (15.70)
${ m SmTh}_3{ m phen}$	20.26 (19.94)	48.05 (47.74)	3.78 (3.71)	3.14 (3.05)	12.66 (12.70)
EuTh₃ phen	20.49 (20.11)	47.34 (47.64)	3.82 (3.71)	2.64 (3.04)	12.48 (12.70)

括号内为理论值。Brackets for the theoretical value.

2.2 红外光谱分析

配合物的红外吸收光谱如图1所示,配合物主要 吸收峰归属见表 2。与配体的红外光谱图比较,配合 物的 IR 谱带有较大变化,但是各配合物的谱图相 似,说明各配合物的组成和结构相似。由表 3 中的数 据可知,3-噻吩乙酸的 COOH 的特征吸收峰  $\gamma_{c=0} =$  $1701 \text{ cm}^{-1}$ , $\delta_{0-H} = 898 \text{ cm}^{-1}$ 在形成配合物后均消失, 而出现了羧酸根的反对称  $\gamma_{as}(COO^{-})$ 和对称  $\gamma_{s}$ (COO<sup>-</sup>)伸缩振动吸收峰,这说明稀土与羧酸根中的 氧发生了配位作用。对于二元配合物 γ<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>)出 现在  $1549 \text{ cm}^{-1}$ ,对于三元配合物  $\gamma_{as}$ 出现在  $1606 \text{ cm}^{-1}$ ;而对于  $\gamma_{s}(\text{COO}^{-})$ ,二元配合物和三元配 合物均出现在  $1427 \text{ cm}^{-1}$ 。在游离 phen 的 IR 谱中具 有 4 个特征峰,它们是  $\gamma_{C=N} = 1587 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{C=C} =$  $1622 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C-H}} = 742 \text{ cm}^{-1}$ 、 $875 \text{ cm}^{-1}$ ,形成配合物 后, $\gamma_{C=N}$ 、 $\gamma_{C=C}$ 的吸收峰被掩盖, $\delta_{C-H}$ 的吸收峰发生红 移,表明 phen 中的 N 原子参与了配位。此外在 545  $cm^{-1}$ 附近出现了 RE-O 的伸缩振动吸收峰<sup>[9]</sup>。4 个配合物均在  $766 \text{ cm}^{-1}$ 出现了噻吩环的特征吸收峰, 在  $3091 \mathrm{cm}^{-1}$  附近出现了噻吩环的 CH 振动吸收峰。 在二元配合物中,在 3250 cm<sup>-1</sup> 附近出现较强的羟基 的伸缩振动吸收峰,结合热重分析结果表明有水分子 存在。

#### 表 2 配合物的红外光谱数据

Table 2 Major IR spectra data of complexes

<b>配合物</b> Complexe	$Th^{-}(cm^{-1})$			$Phen(cm^{-1})$		
	$\gamma^{Coo-as}$	$\gamma^{C_{00}-as}$	$ riangle \gamma$	$\gamma_{C=C}$	$\gamma_{\mathrm{C}=\mathrm{N}}$	δс-н
$\mathrm{SmTh}_3\mathrm{2H}_2\mathrm{O}$	1549	1427	122			
$EuTh_3 2H_2O$	1549	1427	122			
${ m SmTh}_3{ m phen}$	1606	1427	177	被掩盖	被掩盖	849,727
$\operatorname{EuTh}_3\operatorname{phen}$	1606	1427	179	被掩盖	被掩盖	849,730

2.3 紫外光谱分析

游离的邻菲啰啉的紫外最大吸收峰位于 267nm

(如图 2a),游离的 3-噻吩乙酸的最大紫外吸收峰为 265nm(如图 2b),两个配体均能吸收紫外光。对于 二元配合物,SmTh<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O、EuTh<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O的最大吸收 峰位于 266nm、264nm(图 3),与游离 3-噻吩乙酸的 紫外吸收峰位置基本一致;对于三元配合物,2 个配 体的紫外特征吸收峰均发生叠加并发生红移,形成与





Fig. 1 IR spectra of binary complexes(a,b) and ternary complexes(c,d)

(a) EuTh<sub>3</sub> 2H<sub>2</sub> O, (b) SmTh<sub>3</sub> 2H<sub>2</sub> O, (c) EuTh<sub>3</sub> phen, (d) SmTh<sub>3</sub> phen.



(a)3-Thiopheneacetic acid, (b)1,10-Phenanthroline.

配合物相应的新的特征吸收峰(图 4)。SmTh<sub>3</sub> phen、 EuTh<sub>3</sub> phen 的最大吸收峰分别位于 281nm、273nm, 表明第一配体与第二配体已形成了螯合环,也进一步 说明 Sm<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>与配体已配位成键,配体能将能量 传递给中心离子,从而发出 Sm<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>的特征光。 这一点与从荧光发射光谱中得出的结论一致。



2.4 荧光光谱分析

测得 EuTh<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O 的荧光发射光谱图如图 5 所 示。从图 5 可以看出, Eu<sup>3+</sup>离子的发光跃迁对化学环 境高度敏感,形成配合物后由于配位场的作用,除<sup>5</sup>D。 →<sup>7</sup>  $F_0$  (581nm) 跃迁未产生劈裂外,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow$  $^{7}F_{2}$ 都产生了不同程度的劈裂。电偶极跃迁 $^{5}D_{0}$ → $^{7}F_{2}$ (614nm),明显强于磁偶极跃迁<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>(59Onm], 表明中心离子 Eu<sup>3+</sup> 在配合物中处于不对称的中心位 置<sup>[10]</sup>。此外,在465nm处出现了一个宽的发射带, 这是由配体 3-噻吩三乙酸根离子在激发光激发下产 生的发射谱带。这也进一步说明,配体并没有较好的 将吸收的能量全部传递给 Eu<sup>3+</sup>。在加入第二配体形 成三元配合物后,其发射光谱图如图 6 所示,从图 6 中可以看出,465nm 处的宽发射带消失了,说明由于 第二配体的加入,改变了 Eu<sup>3+</sup>的周围环境,使得分子 侧链的羰基 C=O 的  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收减弱,能将其吸 收的能量很好传递给 Eu<sup>3+</sup>。从图 6 可观察到<sup>5</sup>D₀→  ${}^{7}F_{0}(581 nm), {}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}(593 nm), {}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}(614 nm)$ Guangxi Sciences, Vol. 19 No. 1, February 2012 33 条  $Eu^{3+}$  的特征谱线,  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ ,  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ 也没有 产生劈裂,荧光强度也明显高于二元配合物的荧光强 度,约是二元配合物荧光强度的 55 倍。说明引入第 二配体邻菲啰啉后,可以显著提高配合物的发光强 度。原因是 Phen 具有比一般芳香羧酸更大的共轭 大  $\pi$  键,在对紫外光吸收的竞争中,Phen 处于优势, 由于 Phen 的三重态能级(22913cm<sup>-1</sup>)高于 Eu<sup>3+</sup> 离 子的最低激发态,根据能量传递原理,可能实现第二 配体 Phen 直接将能量传递给 Eu<sup>3+</sup> 离子; Phen 也可 作为能量给与体,将所吸收能量传递给能量接受体第 一配体,第一配体再作为能量给与体,将能量传递给 Eu<sup>3+</sup>离子,两步能量传递导致配合物的荧光强度提 高;第二个原因是二元配合物中含有配位水,稀土离 子的电子能级可与 〇一日 振子的高能振动能态耦 合,产生有效非辐射去活化作用,因而配位水的存在 明显地猝灭配合物的荧光强度,第二配体 phen 的加 入取代了配位水分子,占据了配位水的位置,从而避 免配位水分子中 〇一日 高频振动引起的能量损失, 进而提高配合物的荧光强度;第三个原因是 phen 的 加入改变了中心离子配位环境,增加了中心离子 Eu<sup>3+</sup>的配位数以及配合物的稳定性,有助于提高配 合物的发光效率。





SmTh<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O配合物的荧光发射光谱如图 7 所 示。从图 7 可以看出,在 450nm和 584nm之间出现 了一个宽的发射带,此发射带为配体的发射带,Sm<sup>3+</sup> 在这个区域间的发射特征谱线被掩盖;在加入第二配 体 phen 形成三元配合物后,其荧光光谱图如图 8 所 示。从图 8 中可以看出,位于 450nm和 584nm之间 的宽发射带消失,可观察到 Sm<sup>3+</sup>的四条特征谱线, 分别归属于, ${}^4G_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  (490nm), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (545nm), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  (603nm), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (617nm)的能级跃迁,其中最大发射峰位于 603nm

 $({}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{7/2})$ 处,属于 Sm<sup>3+</sup>的电子偶极能级跃迁, 远远强于其它能级的跃迁,说明钐离子在配合物中处 于不对称的位置<sup>[10]</sup>,也进一步说明由于第二配体的 广西科学 2012 年 2 月 第 19 卷第 1 期 加入,改变了 Sm<sup>3+</sup>离子周围的环境,使配体能够较 好地将能量传递给钐离子,导致 Sm<sup>3+</sup>有明显的特征 发射。





2.5 热重分析

从 TG-DTG 曲线(图 9 和图 10)可以看出,二元 配合物的分解过程分为两步,三元配合物的热分解过 程分为一步。图 9a 是 EuTh<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O 的 TG-DTG 曲 线,在 75~110℃之间失重并出现吸热峰,实验测得 失重值约为 5.2%,与 EuTh<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O 失去两分子水的 理论失重值吻合,说明二元配合物中存在结晶水; EuTh<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O 配合物第二阶段分解温度为 340℃,这 个阶段主要是配体发生分解。SmTh<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O 配合物 的 TG-DTG 曲线(如图 10a)与 EuTh<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O 配合物 的类似,分解过程也分为两步,在 73~110℃之间失 重并出现吸热峰,实验测得失重值约为 5.4%,与 SmTh<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O 失去两分子水的理论失重值吻合,说明 此二元配合物中存在结晶水;  $SmTh_3 2H_2 O$  配合物的 第二阶段分解温度为 337℃左右。图 9b 是 EuTh<sub>3</sub> phen 配合物的 TG-DTG 曲线,分解温度约为 340℃, 热稳定性较好。图 10b 是  $SmTh_3$  phen 配合物的 TG -DTG 曲线,与 EuTh<sub>3</sub> phen 配合物的类似,其分解温 度也为 340℃。相对于二元配合物而言,三元配合物 比较稳定。



图 9 配合物  $EuTh_3 2H_2 O(a)$ 和  $EuTh_3 phen(b)$ 的 TG-DTA 曲线





图 10 配合物  $SmTh_3 2H_2 O(a)$ 和  $SmTh_3 phen(b)$ 的 TG -DTA 曲线

Fig. 10  $\,$  TG-DTA curve of complex  $SmTh_3\,2H_2\,O(a)$  and  $EuTh_3\,phen(b)$ 

# 3 结论

以 3-噻吩乙酸为第一配体合成钐、铕的二元配 合物,以 3-噻吩乙酸为第一配体,phen 为第二配体合 成钐、铕的三元配合物,用元素分析法确定其分子式 为 RETh<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O 及 RETh<sub>3</sub>phen (RE=Eu,Sm;Th= 3-噻吩乙酸根,phen=邻菲啰啉),并通过红外光谱和 紫外光谱对其进行了表征。测定合成的这 4 种配合 物的荧光发射光谱的结果表明,由于第二配体的加 入,使能量能很好的向稀土离子传递,增强了其发光 强度。热重分析结果表明,三元配合物热稳定性,比 二元配合物的热稳定性好。

#### 参考文献:

- [1] 周永生,赵永亮,胥佳颖,等.对氯苯甲酸-2,4,6-三吡啶 基三嗪稀土配合物的合成、表征及发光性能[J].发光学 报,2010,31(5):661-666.
- [2] Yong K H, Zheng B H, Yi M, et al. Syntheses, crystal structures and luminescence properties of lanthanide coordination polymers involving in situ C-S bond cleavage of (4-pyridylthio) acetic acid[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2007, 10 (7): 829-832.
- [3] 王艳,赵永亮,高德青,等. RE(POA)<sub>3</sub> phen 配合物的合成、表征及荧光性能[J].发光学报,2009,30(5):663-667.
- [4] Song Y S, Yang B, Chen Z X. Different crystal structure and photophysical properties of lanthanide complexes with 5-bromonicotinic acid [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(10): 3805-3814.
- [5] Li X, Wang C Y, Hu H M. The first example of tetranuclear lanthanide complexes with 2-sulfobenzoate and 1, 10-phenanthroline[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2008, 11(3); 345-348.
- [6] 钱国栋,王民权,吕少哲,等.稀土(Eu,Tb)含氮杂环配 合物的合成、表征及荧光性质[J].发光学报,1998,19 (1):60-65.
- [7] 胡明,赵永亮,李海生,等. 铕、铽-水杨酸-邻菲啰啉稀土 配合物的合成、表征及荧光性质[J].内蒙古大学学报: 自然科学版,2000,31(5):504-507.
- [8] 杨景和,朱贵云,张博,等.稀土元素共发光效应的研究 [J].分析化学,1998,16(1):29-33.
- [9] 刘妍,王怀善,李明,等.稀土铕、铽三元配事物的合成、 表征与发光性能[J].功能材料,2003,34 (2):210-214.
- [10] 张若桦.稀土元素化学[M].天津:天津科学技术出版 社,1987:70-85.

(责任编辑:邓大玉)