

文章编号: 1006-4710(2011)03-0355-04

稀土配合物 $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 的制备、表征及摩擦发光性质

杨蓉^{1,3}, 康二维¹, 蒋百灵², 唐宗薰²

(1. 西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710048; 2. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048;

3. 西北大学 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要: 以 N-乙酰甘氨酸为配体, 在无水乙醇中分别制备了 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 以及 Eu^{3+} 五种稀土配合物。经元素分析和 FTIR 测定了配合物的组成。运用 RAMAN 光谱研究了具有摩擦发光性能的铕配合物的室温和低温的发光光谱。实验表明, 在氩离子激光器照射下铕配合物发红光, 最强发射峰为 613 nm, 表现为 Eu^{3+} 的特征荧光。且该配合物摩擦时会发出与该稀土离子的荧光颜色相同的红色亮光。

关键词: 摩擦发光; 稀土配合物; 发射光谱

中图分类号: O614.33 **文献标志码:** A

Synthesis, Characterization and Triboluminescence of $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

YANG Rong^{1,3}, KANG Erwei¹, JIANG Bailing², TANG Zongxun²

(1. Faculty of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Faculty of Materials Science and

Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 3. Key Laboratory of Synthetic and

Natural Functional Molecular Chemistry of MOE, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The complexes of La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} are prepared by using N-acetyl-glycine as ligand in ethanol, respectively. The components of the complexes are determined by elemental analysis and FTIR spectrum. The $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, which has triboluminescence, is obtained firstly. It is investigated by spectrum of photoluminescence at room temperature and 77 K on SPX-1403. RAMAN. The europium complex emitted red light by irradiation in the argon ion laser. The peak maxima of $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ is observed at 613 nm, which shows the characteristic fluorescence of Eu^{3+} . At the same time, the complex issues the same color of red light as that of fluorescent light by fracture or deformation of solids.

Key words: triboluminescence (TL); Rare Earth (RE) complex; photoluminescence (PL)

摩擦发光(TL)是由固体断裂或变形造成的光发射。对其最早的研究报道可追溯到十七世纪早期^[1]。虽然摩擦发光是一个众所周知的现象,但其作用机制尚不明晰^[2-3]。一些稀土离子的配合物具有优异的发光性质,如 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 与 β -二酮和有机磷氧化物的三元配合物^[4], Eu^{3+} 与 TTA 和吡啶类氮氧化物的混配型配合物^[5]等,它们既是很好的荧光材料,也是摩擦发光物质。这些摩擦发光配

合物由于其特殊的发光性质在光学压力探测传感器、复合材料实时损伤传感器、工程桥梁安全预报监视器、防伪包装以及科学仪器的显示元件等领域有着广泛地应用前景^[6-10]。

近年来,关于吡啶类氮氧化物和有机磷氧化物作配体的配合物的研究特别引人注目^[2-6],但以氨基酸作配体的稀土摩擦发光配合物的报道甚少。本研究以 N-乙酰甘氨酸为配体,制备出具有摩擦发光

收稿日期: 2011-04-06

基金项目: 陕西省教育厅自然科学专项基金资助项目(2010JK765);合成与天然功能分子化学教育部重点实验室开放基金资助项目。

作者简介: 杨蓉(1973-),女,陕西西安人,博士,副教授,研究方向为配位化学和功能材料。E-mail: yangrong@xaut.edu.cn。

特性的铈配合物,借助元素分析和 FTIR 测定了配合物的组成,并研究了铈配合物的室温和低温的发射光谱。对其摩擦发光特性进行了讨论。

1 实验部分

1.1 试剂

氧化稀土(纯度 99.99%,上海跃龙化工厂)、N-乙酰甘氨酸(生化试剂)、苯并咪唑(自制)、无水乙醇及其他试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

1.2 仪器及测试方法

配合物中的 C, H, N 元素分析用美国的 PE2400 元素分析仪测定;晶体中稀土离子 RE^{3+} 的含量用二甲酚橙作指示剂,EDTA 容量法测定;配合物的红外光谱在德国布鲁克 EQUINOX55 傅里叶变换红外光谱仪上用 KBr 压片法测定,其中波数范围为 $350 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$;配合物室温和 77 K 下的发射光谱用美国 SPEX 公司的 SPEX1403 激光 Raman 光谱仪

测定;配合物的电导率用 DDS-307 型电导仪测定。

1.3 配合物的制备

按照化学计量比(稀土盐:N-乙酰甘氨酸 = 1:3)准确称取配合物,将相应物质的量的自制稀土硝酸盐、硝酸盐、高氯酸盐分别和 N-乙酰甘氨酸在适量无水乙醇中回流 1 h,磁力搅拌均匀后,慢慢加入溶有适量苯并咪唑的乙醇溶液,调节 $\text{pH} = 6$,制得粗产物,在二次蒸馏水中重结晶得针状晶体。经浓 H_2SO_4 干燥器干燥晶体至恒重。

2 结果与讨论

2.1 组成及理化性质

对所制得的配合物进行了组成分析。分析结果如表 1 所示。由表 1 可知,不管是用稀土硝酸盐,还是硝酸盐或高氯酸盐得到的产物,其组成均为 $\text{REL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (L 为 N-乙酰甘氨酸阴离子),产物中不含稀土盐中的阴离子。

表 1 配合物的元素分析和摩尔电导数据

Tab. 1 The elemental analysis, molar conductivity data of the complexes

配合物	RE /%	C /%	H /%	N /%	摩尔电导/ $\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{LaL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25.80	26.93	4.50	7.47	2.38×10^{-2}
	(25.68) *	(26.62)	(4.44)	(7.76)	
$\text{PrL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25.51	26.32	4.34	7.34	2.20×10^{-2}
	(25.95)	(26.52)	(4.42)	(7.74)	
$\text{NdL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25.93	26.16	4.27	7.44	2.18×10^{-2}
	(26.24)	(26.20)	(4.37)	(7.64)	
$\text{SmL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	27.06	25.91	4.32	7.56	2.24×10^{-2}
	(27.23)	(26.07)	(4.34)	(7.60)	
$\text{EuL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	27.01	25.46	4.23	7.16	2.17×10^{-2}
	(27.42)	(25.98)	(4.33)	(7.58)	

* 括号内为计算值。

全部产物易溶于水,微溶于乙醇、甲醇,难溶于丙酮、乙醚和四氯化碳。配合物在水中的摩尔电导值在 $(2.17 \sim 2.38) \times 10^{-2} \text{ s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间(见表 1)。根据它们在水中的摩尔电导数值可说明 N-乙酰甘氨酸稀土配合物在水中并非完全离解。

2.2 FTIR 分析

采用 KBr 压片,在 $350 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测定了上述五种 N-乙酰甘氨酸稀土配合物的 FTIR 图谱。主要特征吸收峰数据见表 2。五种稀土配合物的红外光谱图十分相似,但与 N-乙酰甘氨酸有明显的差异。由表 2 可见,羧基基团的对称伸缩振动峰

和反对称伸缩振动峰的出现说明了 N-乙酰甘氨酸是 -COO- 与稀土离子形成的羧基盐。由于 N-乙酰甘氨酸羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰的消失,以及乙酰基中的羰基与 H_2O 形成氢键,使得处于 1730 cm^{-1} 的峰红移到了 1645 cm^{-1} 。当中性氨基酸中的胺基以 $-\text{NH}_3^+$ 形式存在时,吸收峰在 3333 cm^{-1} 处,而本实验出现在 3362 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{N-H}}$ 吸收峰,说明了配合物中存在 $-\text{NH}_2$, 可见氨基不参与配位。同时化合物图谱中 3137 cm^{-1} 处的宽峰说明化合物分子中有水。这一结果与元素分析结果相吻合。

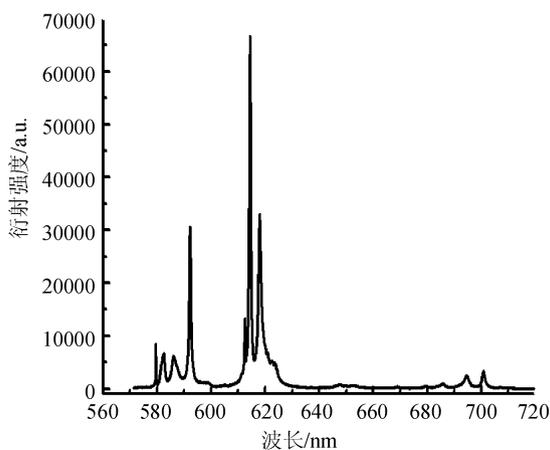
表2 N-乙酰甘氨酸及其配合物的红外光谱数据

Tab.2 The FTIR data of the ligand and complexes

配合物	COOH, C=O /cm ⁻¹		C=O/cm ⁻¹	N-H/cm ⁻¹	H ₂ O/cm ⁻¹	CH ₃ , C-H/cm ⁻¹	
	ν_s	ν_{as}				ν_s	ν_{as}
HL	1 433	1 575	1 730	3 333		1 375	1 406
LaL ₃ · 3H ₂ O	1 439.4	1 546.8	1 645.7	3 362.3	3 136.3	1 372.0	1 405.0
PrL ₃ · 3H ₂ O	1 442.3	1 547.3	1 645.3	3 362.0	3 137.0	1 371.9	1 405.1
NdL ₃ · 3H ₂ O	1 438.3	1 545.7	1 644.9	3 363.4	3 135.9	1 371.6	1 405.0
SmL ₃ · 3H ₂ O	1 439.4	1 548.0	1 645.1	3 363.0	3 137.0	1 371.5	1 405.0
EuL ₃ · 3H ₂ O	1 439.8	1 547.0	1 645.6	3 362.8	3 137.1	1 371.7	1 405.1

2.3 RAMAN 光谱分析

在室温下利用氩离子激光器测定了配合物 $\text{EuL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 RAMAN 图谱(见图1)。扫描范围 560 ~ 720 nm。

图1 配合物 $\text{EuL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 室温时的 PL 光谱Fig.1 Emission spectra of $\text{EuL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ measured at room temperature

实验发现,配合物 $\text{EuL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在激光照射下发出极强的红色光,表现出 $\text{Eu}(\text{III})$ 的特征荧光,对应于中心离子 $\text{Eu}(\text{III})$ 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=0 \sim 4)$ 跃迁。从表3的光谱数据可知,红色光主要来自 613 ~ 616 nm 的发射带,属于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁(ED, 又称为超灵敏跃迁)。次强发射峰位于 592 nm, 对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁(MD, 称为磁偶极跃迁)。电偶极跃迁与磁偶极跃迁谱线的相对强度可以说明中心离子格位对称性的高低,以及配合物是否具有中心对称要素。当中心离子处于反演中心时 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁的发射强度弱于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁的发射强度。由图1可知,ED: MD(强度比) = 2.02, 说明晶体中不存在反演中心,对称性较低。同时对称性愈低的跃迁,发射峰数目愈多^[6]。在镧配合物中 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁分裂为三个峰(612.5 nm, 614 nm, 618 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 跃迁也分裂为三个峰(579.6 nm, 582.5 nm, 586 nm)。说明中心离子 Eu^{3+} 在配合物中处于不对称的中心位置。

表3 配合物 $\text{EuL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在室温下的发射光谱数据Tab.3 Emission spectra data of $\text{EuL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ measured at room temperature

λ/nm	579.6	582.5	586	592	612.5	614	618
跃迁	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$

为了观察温度对晶体精细结构的影响,测试了低温(液氮 77 K)条件下配合物晶体的发射图谱(见图2),由图2可以看出,图谱中出现了许多室温谱中没有的峰,这是由于在低温下,半峰宽减小,谱峰发生了分裂,出现了更多的精细结构。这种精细结构在一定程度上反应了中心离子在配位场作用下,亚能级的分裂情况,由此可以分析中心离子格位的对称性^[7]。 Eu^{3+} 的电子结构为 $4f^6$, 在静电场的作用下,电子间排斥作用可产生 119 个谱项,由于自旋和轨道偶合作用可产生 295 个光谱支项。 Eu^{3+} 作为配合物的中心离子,配位场的作用使其简并的能级变成许多 stark 能级或 J 亚能级。但实际上, Eu^{3+} 的光

谱相对简单这是由于 Eu^{3+} 的基态 $^7\text{F}_0$ 和长寿命激发态 $^5\text{D}_0$ 是非简并的,他们不会因晶体场的影响而发生分裂。在不同的晶体场中 $^5\text{D}_0$ 能级的能量是不同的,因此在 Eu^{3+} 配合物的高分辨荧光光谱中,若 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 只观察到一条跃迁谱线,说明配合物中 Eu^{3+} 只有一种格位,若观察到两条跃迁谱线则说明配合物中 Eu^{3+} 可能有两种格位。当然,如果配合物中 Eu^{3+} 有两种或多种格位,但因能量相差不多也可能只观察到一条较宽的谱带。此外,由图2可见, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁分别产生 1, 2 和 3 条谱线,据文献^[6]可以认为该配合物的对称物可能是 C_3 或 C_{3v} 。

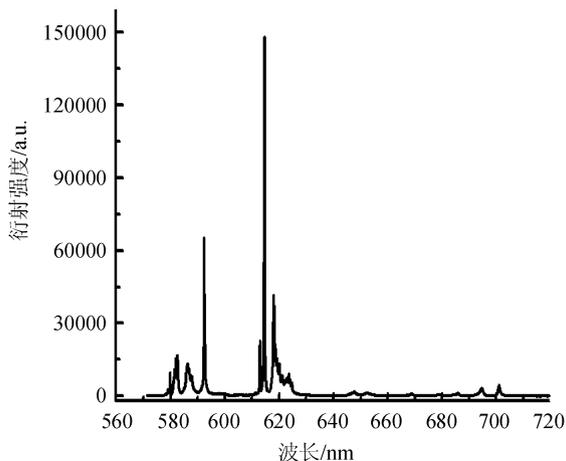


图2 77 K时配合物 $\text{EuL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 PL 光谱

Fig.2 Emission spectra of $\text{EuL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ measured at 77 K

2.4 摩擦发光

新制得的 $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 晶体经干燥在机械力的作用下,例如用玻璃棒或小药勺摩擦晶体时,晶体能在黑暗中发出红色亮光。在微弱的日光下摩擦也能见到相同颜色的亮光。但经常长时间干燥后,该晶体的摩擦发光现象消失。根据文献[10]的 PL 光谱图结果可初步认为: $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 配合物的 TL 光主要来源于稀土离子 $\text{Eu}(\text{III})$ 的荧光跃迁,同时与晶体中乙酰基上的氧原子与相邻层上跟 $\text{Eu}(\text{III})$ 配位的水分子中的氢原子形成的氢键,及同一层中水分子中的氢原子与跟 $\text{Eu}(\text{III})$ 配位的羧酸基团上的氧原子形成的氢键有关。可见稀土配位化合物是否有摩擦发光特性,不仅与稀土离子的荧光性质有关,还与选择恰当的配位体和获得适当的晶体结构密不可分。

3 结论

本研究以 N-乙酰甘氨酸为配体,首次合成了具有摩擦发光特性的 $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 配合物。运用元素分析和 FTIR 分析对配合物的组成进行了测定,考察了在室温和低温(77 K)条件下配合物发射光谱,并对其光谱特性进行了讨论。在氩离子激光器照射下 Eu 配合物发红光,最强发射峰为 613 nm,表现为 Eu^{3+} 的特征荧光。

$[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 配合物摩擦时会放出红色亮光,与其稀土离子的荧光颜色相同。可初步推断其激发态与荧光的激发态相同。

参考文献:

[1] Jeffrey I Z, Gordon E H, James E S. Triboluminescence of sugars[J]. Journal of Physical Chemistry, 1976, 80(3):

248-249.

- [2] Bulgakov R G, Kuleshov S P, Zuzlov A N, et al. Triboluminescence of lanthanide acetylacetonates [J]. Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2004, 53(12): 2712-2714.
- [3] Sweeting L M, Rheingold A L. Crystal disorder and triboluminescence: triethylammonium tetrakis (dibenzoylmethanato) europate [J]. Journal of the American Chemical Society, 1987, 109(9): 2652-2658.
- [4] 朱文祥,李夏. 稀土摩擦发光配合物(I)- Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} 的 TTA 和 TPPO 三元配合物[J]. 北京师范大学学报:自然科学版, 1990, (1): 39-43.
- Zhu Wenxiang, Li Xia. Triboluminescent complexes of rare earth (I)- ternary complexes of Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} with thenoyltiufuoroacetone and triphenylphosphine oxide [J]. Journal of Beijing Normal University (Nature Sciences), 1990, (1): 39-43.
- [5] 朱文祥,花文滨. 稀土摩擦发光配合物-II. Eu^{3+} 与 TTA 和吡啶类氮氧化物混配型配合物[J]. 中国稀土学报, 1990, 8(2): 102-107.
- Zhu Wenxiang, Hua Wenbin. Triboluminescent complexes of rare earth (II)- mixed-ligand complexes of Eu^{3+} with thenoyltiufuoroacetone and pyridine N-oxides [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1990, 8(2): 102-107.
- [6] 陈晓峰,刘书华,马靖. $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{MPy}$ 的合成、发射光谱及摩擦发光性质[J]. 无机化学学报, 1999, 15(2): 252-254.
- Chen Xiaofeng, Liu Shuhua, Ma Jing. Synthesis, photoluminescence and triboluminescence of $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]\text{MPy}$ [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 1999, 15(2): 252-254.
- [7] 杨蓉,杨一心,胡道道,等. 摩擦发光的起因及其机理[J]. 化学研究与应用, 2001, 13(1): 10-14.
- Yang Rong, Yang Yixin, Hu Daodao, et al. Origins and mechanisms of the triboluminescence [J]. Chemical Research and Application, 2001, 13(1): 10-14.
- [8] 刘妍,王怀善,李明,等. 稀土(铈、铽)三元配合物的合成、表征与发光性能[J]. 功能材料, 2003, (2): 210-211.
- Liu Yan, Wang Huaishan, Li Ming, et al. Synthesis, characterization and luminescence properties of rare earth (Eu^{3+} , Tb^{3+}) ternary chelates [J]. Functional Material, 2003, (2): 210-211.
- [9] Li X L, Zheng Y X, Zuo J L, et al. Synthesis, crystal structures and triboluminescence of a pair of $\text{Eu}(\text{III})$ -based enantiomers [J]. Polyhedron, 2007, 26(18): 5257-5262.
- [10] 黄春晖. 稀土配位化学[M]. 北京: 科学出版社, 1997.

(责任编辑 李虹燕)