

氯化稀土 (Eu^{3+} , Tb^{3+}) 乙酰丙氨酸咪唑的 FTIR 光谱和激光激发光谱*

王 艳¹ 杨一心¹ 赵天成² 于云龙³ 杨 刚¹ 侯 瑶³

(1 西北大学化学系, 西安 710069)

(2 西北大学化学工程系, 西安 710069)

(3 西北大学物理系、西北大学光子学与光子技术研究所, 西北大学光子电子技术省级重点开放实验室, 西安 710069)

摘 要 用 OPO 激光为激发光源, 对两种新型三元固态配合物氯化稀土 (Eu^{3+} , Tb^{3+}) 乙酰丙氨酸咪唑进行了荧光光谱测试, 发现激光激发波长为 487 nm 时, 铽配合物在 545 nm 处产生较强的铽 (III) 离子特征绿色荧光谱线, 激发波长为 465 nm 和 525 nm 时, 镧配合物均在 613 nm 和 618 nm 处产生强的镧 (III) 离子特征红色荧光谱线; 并且这两种稀土配合物的荧光均比相应稀土盐的强. 分析了上述现象产生的原因, 讨论了配体对中心离子发光性能的影响. 同时还测试了标题配合物的 FTIR 和 UV/VIS 光谱.

关键词 稀土配合物; 荧光光谱; FTIR 和 UV/VIS 光谱

中图分类号 O433 **文献标识码** A

0 引言

稀土离子具有丰富的光谱性质, 与钙、镁等金属具有相近的物理化学性质, 因此目前稀土离子发光探针已成功地应用于许多重要生物体系的研究中. 稀土发光探针一般都基于生物分子对 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 的荧光敏化作用^[1]. 氨基酸是生物体内大量存在的一类生物配体, 是蛋白质、酶等的基本结构单元^[2], 咪唑既是一种具有杀菌、抗炎能力的氮杂环化合物, 在金属离子与蛋白质的结合方面有重要作用, 又由于含有唑环而具有丰富的能级. 因此, 近年来人们对稀土与氨基酸及咪唑三元配合物的研究产生了极大的兴趣, 已有文献对稀土与丙氨酸及咪唑三元固态配合物进行了研究^[3,4]. 但对于稀土与含有酰基的氨基酸和咪唑的三元配合物的光学性质方面的研究未见报道. 本文研究了稀土镧和铽与 N-乙酰-DL-丙氨酸和咪唑的三元固态配合物在激光激发下的荧光光谱、FTIR 及 UV/VIS 光谱, 分析了该类配合物的配位行为, 探索了配体对中心离子发光性能的影响.

1 实验

FTIR 用 IR-440 型红外光谱仪, 扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1} , KBr 压片. 溶液的紫外吸收谱用北京通

用公司 TU-1221 型 UV/VIS 分光光度仪测定, 扫描范围 190 ~ 900 nm. 固体的 OPO 激光光谱采用美国莱特太平洋公司生产的 OPO 光学参量振荡器. 其波长调谐范围 410 ~ 2630 nm; 脉宽 3 ~ 5 ns; 峰值能量 10 mJ; 重复率 10, 20 Hz; 泵浦电压 0.9 ~ 1.3 kV; 泵浦光波长 355 nm. 数据采集用 OPO 的配件软件, 其波长扫描范围 320 ~ 1040 nm, 波长扫描精度 0.36 nm, 相对光强 (a. u) 范围 0 ~ 4095.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

按文献^[5]进行红外光谱的指派, 配体咪唑、N-乙酰-DL-丙氨酸以及配合物的红外光谱数据列于表 1. 由表 1 可见, 与配体相比较, 配合物相应的 IR 谱带位置及强度均有变化, 但两种稀土配合物的谱图彼此相似, 这说明了配合物的形成及配位结构的相似性. 两种配合物中属于游离 N-乙酰-DL-丙氨酸的羰基 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 振动峰 (1718 cm^{-1}) 消失了, 而出现了羧基的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的振动吸收, 表明乙酰丙氨酸中的羧基参与了配位^[6]. 酰胺基的 ν_{NH} 吸收可能被 $2600 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 的强宽峰所掩盖, 酰胺 I 吸收被 $1640 \sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ 间的羧基宽峰所掩盖, 酰胺 II 分别紫移了 7 和 15 cm^{-1} , 可能和其它原子形成氢键有关. 配合物中咪唑的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 发生了红移, 位移数值较大, 而 ν_{NH} 振动发生了紫移, 说明咪唑的 3 位 N 原子与稀土发生了作用^[7]. 两种配合物均在 3400 cm^{-1} 附近出现了 -OH 的伸缩振动强宽峰, 说明配合物中有水分子存在^[4].

* 陕西省科技厅攻关项目 (2001K08-G5), 西安市科委攻关项目 (GG200142), 陕西省教育厅重点项目 (99JK10) 及西北大学科学研究基金 (02NW06) 资助

Tel: 029-88302456

收稿日期: 2003-10-30

表 1 配合物的红外光谱数据 cm^{-1}

指派	N-乙酰-DL-丙氨酸	咪唑	铈配合物	铽配合物
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (酸的)	1718			
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (酸胺 I)	1580		1640 ~ 1570	1640 ~ 1570
$\delta_{\text{N}=\text{H}}$ (酰胺 II)	1530		1545	1537
ν_{NH}	3325	2500 ~ 3300	2600 ~ 3500	2600 ~ 3500
$\nu_{\text{C}=\text{N}}$		1670	1637	1621
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$		1450	1463	1462
ν_{as} (COO^-)			1592	1590
ν_{s} (COO^-)			1377	1376
ν_{OH}			3397	3433

2.2 紫外吸收光谱

室温下,以水为溶剂,测定了 N-乙酰-DL-丙氨酸、咪唑及稀土配合物在浓度约为 10^{-4} mol/L 时的紫外光谱,发现他们在可见光区(400 ~ 900nm)均无吸收,在 190 ~ 300 nm 有不同的吸收,其结果见表 2. 由表中数据可以看出,稀土配合物的最大吸收峰的位置与两种配体均不相同,这说明稀土离子与两种配体均发生了作用^[8].

表 2 配合物的 UV/VIS 光谱

物质	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	A/吸光度
咪唑	205.8	0.4330
N-乙酰-DL-丙氨酸	194.4	0.2972
铈配合物	204.6	1.3032
铽配合物	199.2	1.0217

2.3 OPO 荧光光谱

选用波长调谐范围为 410 ~ 710 nm, 固定激光

表 3 配合物的 OPO 激光光谱 nm

物质	EX	EM(IN)	EM(IN)	EM(IN)
跃迁归属		$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$
铽配合物	487	545(311)	584(224)	619(218)
铽盐	486	544(215)	582(189)	618(174)
跃迁归属		$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
铈配合物	525	590(264), 592(305)	613(453), 618(399)	697(222)
	465	590(218), 594(462)	613(1085), 618(958)	697(285)
铈盐	537	589(215), 592(236)	612(165), 618(167)	697(167)
	464	589(141), 593(100)	612(111), 618(124)	697(198)

* 括号内为相对强度(IN)

泵浦电压为 1.3 kV, 对两种稀土配合物、相应稀土盐及配体的固体的 OPO 激光激发的荧光光谱进行了测定,其结果如表 3 所示:结果表明,铽(III)、铈(III)三元配合物与相应稀土盐相比较,峰位置只是很小的变化(1.0 ~ 2.0 nm),且多数谱峰向长波移动,这与形成配合物后 f 电子云的重排有关^[9]. 三元配合物的荧光发射峰的相对强度均比稀土盐的相应荧光发射峰的相对强度有所增加,而游离配体 N-乙酰-DL-丙氨酸和咪唑在相应激发波长光激发下均不产生荧光. 说明有机配体吸收激发能量后,可有效地将能量传递给 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级或 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级,从而使 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 的特征发射光谱的相对强度有所增加^[8]. 此外,铈配合物与铽配合物相比有更强的荧光,说明配体的三重态与 Eu^{3+} 离子更相匹配^[10].

3 结论

通过对两种配合物的 FTIR 光谱研究,了解了该类配合物的配位形式,证明了两种配体均与中心离子发生了作用. 配合物及配体的水溶液 UV/VIS 光谱结果表明,该类配合物的吸收主要以配体为主. 通过对配合物及相应盐的激光激发荧光光谱研究,证实了该类配合物的荧光特性主要由稀土离子决定,并且相同的配体对不同稀土离子的荧光效率的提高是不相同的. 因此,要求获得发光性能好的稀

土配合物需要合适的配体,它的能级要能够与稀土离子能级匹配好.

参考文献

- 孟建新,涂华民,龚孟濂,等. 用 Ce^{3+} 离子荧光测量稀土配位体系的结合常数. 中国稀土学报,1998,16(3):203 ~ 207
Meng J X, Tu H M, Gong M L, et al. Journal of Chinese Rare Earth, 1998, 16(3):203 ~ 207
- 杜俊,张俊豪,方宾. 氨基酸配合物的性质及应用. 化学进展,2003,15(4):288 ~ 294

- Du J, Zhang J H, Fang B. *Progress in Chemistry*, 2003, **15** (4): 288 ~ 294
- 3 杨一心, 赵天成, 白晋涛, 等. 丙氨酸咪唑钐的三维荧光激发和发射光谱. *光子学报*, 2002, **31**(9): 1165 ~ 1168
Yang Y X, Zhao T C, Bai J T, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(9): 1165 ~ 1168
- 4 杨一心, 杨宜康, 白晋涛, 等. 稀土与丙氨酸、咪唑三元配合物的 FTIR 和 UV/VIS 光谱. *光子学报*, 2002, **31**(9): 1120 ~ 1122
Yang Y X, Yang Y K, Bai J T, et al. *Acta photonica Sinica*, 2002, **31**(9): 1120 ~ 1122
- 5 L J 贝拉米著. 黄维垣, 聂崇实译. 复杂分子的红外光谱. 北京: 科学出版社. 1975
L J. Bellamy. Translated by Huang W Y, Nie C S. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*. Beijing: Science Press. 1975
- 6 李勇, 张珂, 徐怡庄, 等. 苯甲酸氯代衍生物稀土配合物的荧光表征. *物理化学学报*, 2002, **18**(4): 292 ~ 296
Li Y, Zhang K, Xu Y Z, et al. *Acta Phys-Chim Sin*, 2002, **18** (4): 292 ~ 296
- 7 Wayda A L, Kaplan M L, Lyons. Mixed-ligand imidazole complexes of organolanthanides. *Polyhedron*, 1990, **9**(5): 751 ~ 756
- 8 王则民, 吴惠霞, 杨海峰. 稀土(Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+})色氨酸咪唑三元配合物的研究. *上海师范大学学报(自然科学版)*, 1998, **27**(3): 52 ~ 57
Wang Z M, Wu H X, Yang H F. *J of Shanghai Teachers Univ. (Natural Sciences)*, 1998, **27**(3): 52 ~ 57
- 9 孙元洪, 刘景心, 刘英平, 等. 稀土氨基酸混配型配合物的合成与表征. *应用化学*, 1996, **13**(1): 49 ~ 53
Sun Y H, Liu J X, Liu Y P, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1996, **13**(1): 49 ~ 53
- 10 侯彦辉, 杜晨霞, 朱玉, 等. $\text{Eu}(\alpha\text{-NMA})_3(\alpha\text{-HNMA})$ Phen 的晶体结构及光谱研究. *化学学报*, 2003, **61**(3): 367 ~ 371
Hou Y H, Du C X, Zhu Y, et al. *Acta Chemistry Sinica*, 2003, **61**(3): 367 ~ 371

FTIR Spectra and Laser Excited Spectra of Rare Earths Chlorate (Eu^{3+} , Tb^{3+}) with Acetylalanine and Imidazole

Wang Yan¹, Yang Yixin¹, Zhao Tiancheng², Yu Yunlong³, Yang Gang¹, Hou Yao³

¹ Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069

² Department of Chemical Engineer, Northwest University, Xi'an 710069

³ Department of Physics, Institute of Photon-Technology, and Provincial Key Laboratory of Photoelectronic Technology, Northwest University, Xi'an 710069

Received date: 2003-10-30

Abstract Using the OPO laser as excited lamp, the fluorescence spectra of the two new type ternary solid complexes of rare earths chlorate (Eu^{3+} , Tb^{3+}) with acetylalanine and imidazole have been studied. It has been observed that when the wavelength of the laser is 487 nm, the Tb(III) complex produce relative strong characteristic green fluorescence of Tb^{3+} at 545 nm, while the wavelength of the laser is 465 nm and 525 nm, the Eu(III) complex produce strong characteristic red fluorescence of Eu^{3+} both at 613 nm and 618 nm; and the fluorescence intensities of the two complexes are more stronger than its relevant rare earth salt. The cause of above phenomenon has been analysed. The effect of the ligand to the center ion's spectral property has been discussed. At the same time, the FTIR and UV/VIS spectra of the title complexes have also been measured.

Keywords Complex of rare earth; Fluorescence spectra; FTIR and UV/VIS spectra

Wang Yan was born on April 10, 1979, in Hubei Province, China. She received the B. S. degree from Hubei Institute for Nationalities in 2001. At present, she is studying for Master degree at Northwest University. She has been engaged in the research of coordination complexes of rare earth.