

稀土离子(Sm^{3+})有机配合物的合成及 光谱性能的研究*

孙 婷¹ 王耀祥¹ 田维坚¹ 章兴龙¹ 于惠霞¹ 王丽莉¹ 黄昌清¹ 景 敏²

(1 中国科学院西安光学精密机械研究所信息光子学研究室, 西安 710068)

(2 陕西理工学院仪器科学与技术系, 汉中 723000)

摘 要 本文合成了稀土离子(Sm^{3+})的三种 β 二酮类二元有机配合物 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{DBM})_3$. 对配体 HFA, HTTA 和 DBM 及配合物 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ 的吸收光谱和荧光光谱进行了测试与分析. 发现 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 在 645 nm 处(对应 Sm^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁)有很强的荧光峰, 可以观察到明显的红色荧光. 并且分析了配合物和配体的能级结构、配体的取代基、配体结构对称性以及 C-H 键含量对配合物光谱性能的影响, 证明了 HTTA 是 Sm^{3+} 发红色荧光的优良配体.

关键词 稀土离子; 有机配合物; 发光性能; 能级匹配

中图分类号 O657.3 **文献标识码** A

0 引言

一些稀土离子基于 f-f 电子层的跃迁具有尖锐的发射峰, 是很好的荧光材料. 但由于受到宇称禁戒^[1]的束缚, 不利于吸收激发能量直接激发, 发光量子效率很低. β 二酮类有机配体在紫外光区有较强的吸收, 其吸光截面是稀土类离子的 100~1000 倍^[2], 泵浦效率非常高, 而且 β 二酮类配体和三价稀土离子有很好的配位能力. 因此利用 β 二酮类配合物能有效地将激发态能量通过无辐射跃迁转移给稀土离子的发射态, 从而敏化稀土离子的发光, 可以极大的提高稀土离子的发光效率^[3]. Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 均属于发光较强的稀土离子. 目前有关 Eu^{3+} 的 β 二酮类配合物的报道很多^[4], 但是 Sm^{3+} 却鲜见报道. 本文利用 β 二酮类有机配体 HFA, HTTA 和 DBM 与稀土氯化物 SmCl_3 反应合成了三种二元有机配合物 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{DBM})_3$. 并对三种配合物的吸收光谱和荧光光谱进行了测试与分析. 发现 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 在 645 nm 处有很强的荧光峰. 并且分析了影响配合物光谱性能的几种因素, 证明了 HTTA 是 Sm^{3+} 发红色荧光的优良配体.

1 实验

1.1 配合物的合成

先将 50 mg 的 SmCl_3 溶于适量的乙醇中, 室温搅拌均匀; 再将 148 mg 的噻吩甲酰三氟丙酮 (HTTA) 溶于一定量的乙醇中, 室温搅拌直到完全

溶解; 最后将 HTTA 的乙醇溶液加入到 SmCl_3 乙醇溶液中, 再加少量去离子水以调节酸度. 混合物搅拌半小时, 50°C 加热浓缩, 反应数小时, 直到溶剂完全蒸发. 析出物用乙醇多次洗涤后, 在一定温度下干燥, 最后得到粉红色配合物 $\text{Sm}(\text{TTA})_3$. $\text{Sm}(\text{HFA})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ 的合成采用与 $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 合成相似的方法. 三种配合物 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ 的结构^[4] 如图 1.

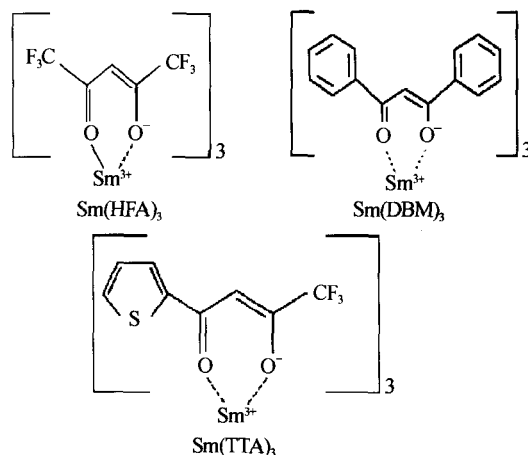


图 1 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ 的化学结构图
Fig. 1 The chemistry structure of $\text{Sm}(\text{HFA})_3$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ and $\text{Sm}(\text{DBM})_3$.

1.2 配合物光谱性能测试

以苯为溶剂, 得到浓度为 10^{-4} mol/l 的有机配体 HFA, HTTA 和 DBM 的溶液以及稀土配合物 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ 的溶液, 用日本分光 (JASCO) 公司的 V-570 紫外/可见/近红外分光光度计分别测定了有机配体及配合物在 200~800 nm 范围内的紫外-可见吸收光谱, 配体的吸收光谱如图 2, 配合物的吸收光谱如图 3. 配体和配合物的

* 陕西省自然科学基金 (2002F35) 资助项目

Tel: 029-88472090 Email: suntng@opt. ac. cn

收稿日期: 2004-09-01

荧光光谱由日立公司 F-4500 荧光分光光度计测得, 配体的荧光光谱如图 4, 配合物的荧光光谱如图 5.

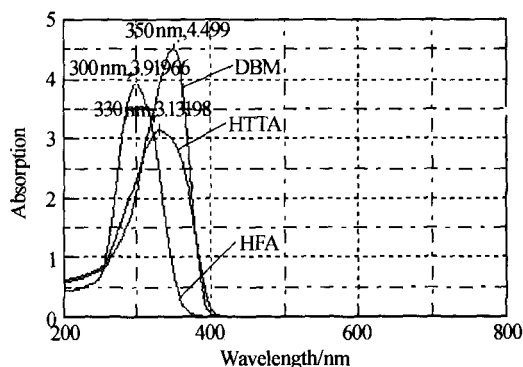


图 2 配体的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of the ligand

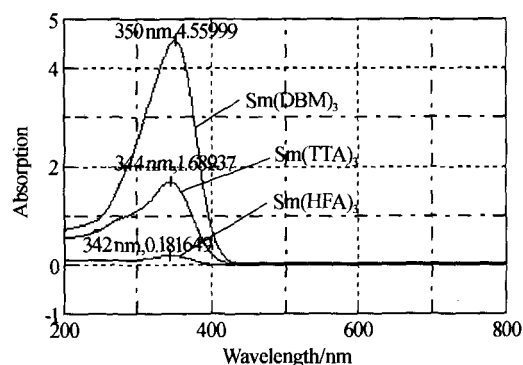


图 3 配合物的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of the complexes

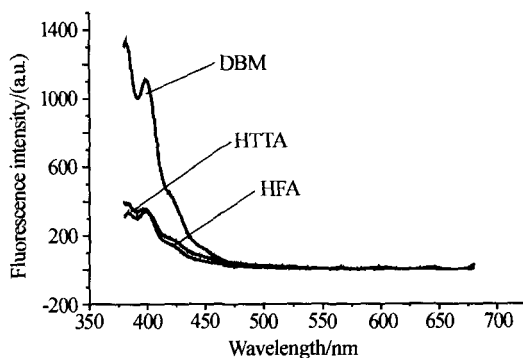


图 4 配体的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of the ligand

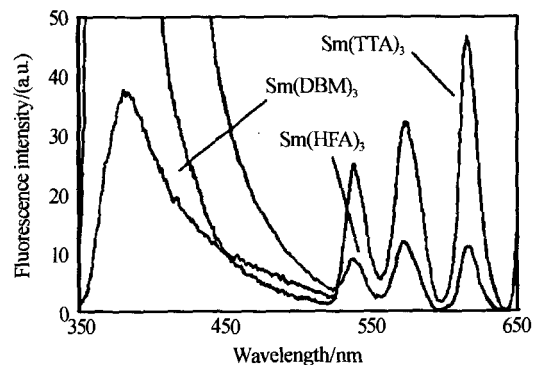


图 5 配合物的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of the complexes

2 分析与讨论

2.1 吸收光谱

从图 2 和图 3 可以看出, 配合物 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ 的紫外-可见吸收光谱分别与配体 HFA, HTTA 和 DBM 在特征上基本相似, 这说明配合物与配体都在 200~400 nm 出现了较强的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收. 形成配合物以后, 配合物的吸收峰向长波方向有不同程度的移动, 表明配体与稀土离子成键, 六元共轭环分子内的氢键被稀土离子取代从而使得吸收波长发生了变化^[5]. 而另外, 由于稀土离子在 200~400 nm 的摩尔吸收系数相对于配体小得多, 因此在紫外-可见光谱图上未见有稀土离子(Sm^{3+})的吸收峰. 由此可知, 配合物的吸收特性主要是由配体决定的.

2.2 荧光光谱

图 4 和图 5 分别为配体和配合物在苯溶剂中的荧光光谱, 根据配合物的激发光谱, 对应于配合物 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ 选取的激发光的波长分别为 300 nm, 350 nm 和 370 nm. 对比图 4 和图 5 可知, 三种配合物荧光光谱中 400 nm 处的发射峰是配体受到稀土离子的微扰引起的发光. 配合物在 564 nm, 598 nm 和 645 nm 处的发射峰分别对应于 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_7$ 和 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁. 其中 645 nm 处的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁可以观察到明显的红色荧光. 由图 5 可以看出, $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 的荧光最强, $\text{Sm}(\text{HFA})_3$ 次之, 而且它们的荧光峰位置基本一致. 表明配体只影响荧光峰的位置而不会改变荧光峰的位置. $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ 没有荧光产生, 400 nm 处的荧光已经证明是配体的发光.

通过以下几个方面对影响配合物发光效率的因素进行分析. 首先, 从配体三重态能级与稀土离子激光上能级之间的能级匹配^[3]角度来分析, 二者能级的匹配程度决定能量传递的有效性. 当配体的三重态能级远远高于稀土离子的激发态能级, 由于光谱重叠小, 不能发生有效的能量传递; 相反, 当配体的三重态能级与稀土离子的激发态能级的差值太小, 致使配体三重态的热去活化率大于向稀土离子能量转移的效率, 也不能发生有效的能量传递. 在三种配体 HTTA, HFA 和 DBM 中, HTTA 与 Sm^{3+} 的能级间距比较适宜(能级图如图 6), 使得能量从配体 HTTA 到中心离子(Sm^{3+})的传递效率较高.

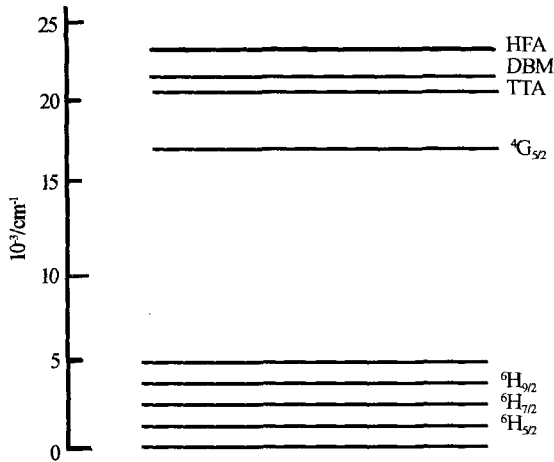
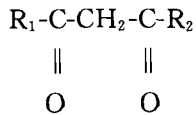


图6 配体三重态与稀土离子(Sm^{3+})的能级图
Fig. 6 Triplet level of the ligand and energy level of rare-earth(Sm^{3+})

其次,在 β 二酮类配体



中,取代基 R_1, R_2 的电子给予性影响稀土离子的发光效率.若 R_1 为一 CF_3 ,由于F的电负性高,一 CF_3 为强吸电子基团,改变了整个分子的电子云分布,造成烯醇式 -OH 基上电子云密度减小,氢离子易于离解,促使分子的互变异构由酮式向烯醇式转变,在形成 $\text{Re}(\text{III})$ 配合物时,可导致另一侧的 Re-O 键成为离子键,使 Re^{3+} 离子的发光效率提高.若固定 R_1 为一 CF_3 ,取代基 R_2 为 $\langle \text{S} \rangle$ 时,配合物的发光效率最高.从 $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 的结构式可以看出其中两个取代基 R_1, R_2 分别为一 CF_3 和 $\langle \text{S} \rangle$,而配合物 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$ 中两个取代基均为一 CF_3 , $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ 中的取代基均为 $\langle \text{O} \rangle$,因此配合物 $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 的发光效率较高.另外, β 二酮类配体的对称性对跃迁发光也有影响,配体的不对称性越强 $f-f$ 跃迁越容易实现.从配体结构可知,TTA是不对称配体,使得 $f-f$ 跃迁比较容易,而HFA和DBM为对称配体,不利于 $f-f$ 跃迁.这也进一步证明了 $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 具有较高的荧光效率.配体中 C-H 键的含量也会对发光效率有影响^[6], $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ 中高能 C-H 键的含量远高于 $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$ 中的含量,易引起荧光猝灭.这一点是 $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ 没有发光的主要原因.

3 结论

本文报导了稀土离子(Sm^{3+})的三种 β 二酮类二元有机配合物 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3$,和 $\text{Sm}(\text{DBM})_3$.通过对配体和配合物的光谱研究,得出了以下结论:

1) 配合物 $\text{Sm}(\text{HFA})_3$, $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ 的吸收特性分别决定于配体HFA,HTTA和DBM,而荧光特性主要决定于稀土离子(Sm^{3+}).

2) 稀土离子(Sm^{3+})与有机配体(HFA,HTTA和DBM)的三重态能级之间的匹配程度、配体结构中的取代基、配体结构的对称性以及配体中 C-H 键的含量均对配合物的发光效率有不同程度的影响.

3) 不同配体对相同稀土离子的荧光强度的影响程度是不同的.三种配合物中, $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 发光最强, $\text{Sm}(\text{HFA})_3$ 次之, $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ 没有发光,证明了HTTA是 Sm^{3+} 发红色荧光的优良配体.

参考文献

- 樊美公.光化学基本原理与光子学材料科学.北京:科学出版社,2001.6~7
Fan M G, Photochemical basic principles and photonic materials science. Beijing: Science Press, 2001. 6~7
- 李晨霞,方达伟,金尚忠,等.聚合物光纤放大器技术的发展.光电子技术与信息,2002,15(6):1~5
Li C X, Fang D W, Jin S Z, et al. Optoelectronic Technology & Information, 2002, 15(6): 1~5
- 李建宇.稀土发光材料及其应用.北京:化学工业出版社,2003.157~162
Li J Y. Rare-earth luminescent Material and Application. Beijing: Chemistry Industry Press, 2003. 157~162
- Takeyuki Kobayashi, Ken Kuriki, Susumu Nishihara, et al. Rare earth-doped polymer optical fibers for optical amplification. SPIE, 2000, 3942, 158~165
- 李润卿,范国梁,渠荣遵.有机结构波谱分析.天津:天津大学出版社,2002.98~99
Li R Q, Fan G L, Qu R L. Spectral Analysis of Organic Structures. Tianjin: Tianjin University Press, 2002. 98~99
- Slooff L H, Blaaderen A V, Olman A. Rare-earth doped polymers for planar optical amplifiers. Journal Physics Reviews, 2002, 91(3): 3955~3980

Synthesis and Spectra Properties of Rare-earth (Sm^{3+}) Organic Complexes

Sun Ting¹, Wang Yaoxiang¹, Tian Weijian¹, Zhang Xinglong¹, Yu Huixia¹, Wang Lili¹,
Huang Changqing¹, Jing Min²

¹ Information photonics laboratory, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics,
The Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068

² Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000

Received date: 2004-09-01

Abstract Three rare earth (Sm^{3+}) binary chelates with Hexafluoroacetyl acetone (HFA), thenoyltrifluoroacetylacetone (HTTA) and dibenzoylmethide (DBM) as the ligands were synthesized, respectively. The absorption and fluorescence properties of the ligands and their chelates $\text{Sm}(\text{TTA})_3$, $\text{Sm}(\text{HFA})_3$, $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ were investigated. For both $\text{Sm}(\text{HFA})_3$ and $\text{Sm}(\text{TTA})_3$, there existed a strong fluorescence peak in 645 nm, which ascribed to the transition of ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ of Sm^{3+} . However, the plentiful C-H grouped on the rare earth complex $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ presumably was quenched the luminescence by nonradiative dissipation of energy which brought from the high energy C-H vibrations, resulting in no peaks over all inspected wavelengths. It was also found the fluorescence intensity of complex $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ was the topmost, which was firstly attributed to two substituents on the ligand, $-\text{CF}_3$ and s. Secondly, among three complexes, the match of Sm^{3+} and HTTA was the best and lead to stronger fluorescence intensity of complex $\text{Sm}(\text{TTA})_3$, according to previous research that the degree of energy level match of the ligand and rare-earth(Sm^{3+}) affected fluorescence efficiency of complexes. Thirdly, the easier the f-f transition became, the more asymmetry the β -diketone ligand became. In the research, HTTA was an asymmetric ligand, HFA and DBM were symmetric ligands. In conclusion, the fluorescence intensity of $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ was maximal among $\text{Sm}(\text{TTA})_3$, $\text{Sm}(\text{HFA})_3$ and $\text{Sm}(\text{DBM})_3$ and thus HTTA was a good ligand of Sm^{3+} for red fluorescence.

Keywords Rare-earth; Organic complexes; Spectra properties; Energy level match



Sun Ting was born in 1978 and received the Bachelor's Degree in 2002 from Changchun University of Science and Technology. Now she majors in optical function materials in Information Photonics Laboratory of Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics. Her research work focuses on the rare-earth doped polymer optical fiber amplifier.