

稀土水杨酸配合物的光谱性质*

孙妩娟^{1,2} 杨旭武^{1,**} 张航国¹ 朱丽¹ 高胜利¹

(1 西北大学 化学系/陕西省物理无机化学重点实验室, 西安 710069)

(2 陕西理工学院化学系, 汉中 723001)

摘要 合成了一系列稀土水杨酸配合物. 分别研究了配合物的红外光谱(IR), 紫外(UV)及荧光光谱(FS)性质. 红外光谱研究表明, 稀土和水杨酸主要通过羧基进行配位, 而紫外光谱显示配合物中水杨酸和稀土离子之间的能量传递是主要过程; 配合物的荧光性质研究发现水杨酸钐, 水杨酸铈, 水杨酸镨分子内能量传递效率高, 具有很强的荧光性质.

关键词 稀土配合物; 水杨酸; 红外光谱; 紫外光谱; 荧光

中图分类号 O433 **文献标识码** A

0 引言

近年来, 稀土发光材料已被广泛应用于信息、显示、人类医疗健康、照明光源、纳米科学、农业和军事等各个领域. 随着研究的深入, 稀土有机配合物的性质越来越为人们所重视. 由于稀土离子本身的独特电子结构和性质, 当其与有机配体配位后, 具有发光强度高、颜色纯正、荧光效率高等优点, 使得人们对稀土配合物的光学性质研究表现出了浓厚的兴趣^[1~4]. 鉴于稀土水杨酸配合物的光谱性质并没有文献系统报道^[5~7], 本文对合成的一系列稀土水杨酸配合物进行了 IR、UV、FS 性质表征, 为探索新的发光能源、发光材料提供了实验依据.

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及实验条件

$\text{RECl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (自制)^[8]; 水杨酸及其它试剂均为分析纯.

IR 光谱用 EQUINOX55 红外光谱仪 (德国布鲁克公司) 测定; 紫外光谱用 WGZ-8 型双光束紫外可见分光光度计测量, 激发光源为氙灯, 扫描范围 200~800 nm. 测量准确度: 吸光度 0.002 (0~0.5A), 0.004 (0.5~1A); 粉末状固体配合物的荧光光谱用日立 F-4500 荧光分光光度计, 以氙灯为激发光源, 工作波长 200~900 nm, 狭缝除水杨酸铈 (狭缝 (激发光 ex)/狭缝 (发射光 em): 2.5/2.5 nm) 外都为狭缝 (ex)/狭缝 (em): 5.0/5.0 nm.

1.2 配合物的制备

参考文献 [9], 按摩尔比 $\text{H}_2\text{Sal} : \text{NaOH} = 1 : 1$

称取一定量水杨酸溶于 NaOH 水溶液中, 在 60℃ 水浴加热反应, 得水杨酸钠盐. 按摩尔比 $\text{RECl}_3 : \text{NaHSal} = 1 : 3$ 称取适量 $\text{RECl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中, 在电磁搅拌下将 $\text{RECl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水溶液缓慢滴加到水杨酸钠溶液中, 调节 pH=6, 有沉淀产生. 冷却, 抽滤, 固体产物用蒸馏水充分洗涤, 将产物置真空干燥器中用 P_4O_{10} 干燥至恒重, 得粉末状固体备用. 经化学分析, 元素分析等确定其组成通式为 $\text{RE}(\text{HSal})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{HSal} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$; $\text{RE} = \text{La} - \text{Sm}, n = 2$; $\text{RE} = \text{Eu} - \text{Lu}, n = 1$).

2 结果与讨论

2.1 配合物的 IR 光谱

在 400~4000 cm^{-1} 范围内, 用 KBr 压片法测定水杨酸及十四种配合物的红外光谱, 见图 1. 图中 a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o 分别代表 $\text{La}(\text{HSal})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{HSal})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{HSal})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{HSal})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{HSal})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{HSal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{HSal})_3 \cdot$

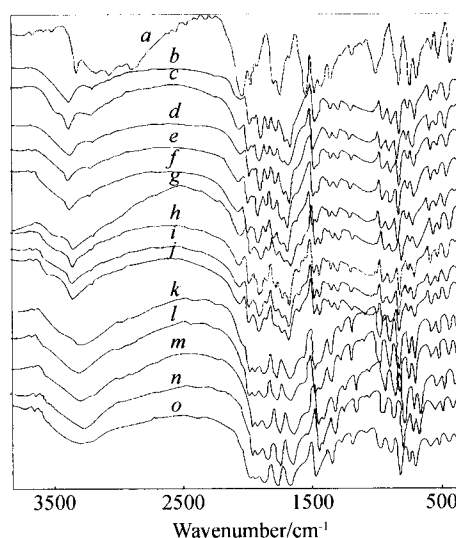


图 1 水杨酸和配合物的红外光谱
Fig. 1 IR spectra of salicylic acid and complexes

* 陕西省教育厅重点项目 (04JK018) 和西北大学重点项目 (02NW02) 资助

** Tel: 029-88302054 Email: yangxuwu@nwu.edu.cn

收稿日期: 2005-05-20

H₂O、Tb(HSal)₃·H₂O、Dy(HSal)₃·H₂O、Ho(HSal)₃·H₂O、Er(HSal)₃·H₂O、Tm(HSal)₃·H₂O、Yb(HSal)₃·H₂O 和 Lu(HSal)₃·H₂O。从图中可看出,与配体相比较,配合物相应的 IR 谱带位置及强度均有变化,但稀土配合物的谱图彼此相似。水杨酸有 5 个特征吸收峰:它们是 3237.45 cm⁻¹ 出现的 ν_{O-H}(分子内氢键)振动峰,2857.57 cm⁻¹ 出现的 ν_{O-H}(分子间氢键)振动峰,2596.33 cm⁻¹ 出现的 ν_{O-H}(COOH)振动峰,1660.76 cm⁻¹ 出现的 ν_{C=O} 伸缩振动峰和 1480.43 cm⁻¹ 出现的 δ_{O-H}(酚羟基)振动峰。配合物以 La(HSal)₃·2H₂O 为例,3333.41 cm⁻¹ 处的宽峰为水-OH 的伸缩振动吸收峰,这说明配合物中含有水。配合物在 1690~1730 cm⁻¹ 范围内没有吸收,也就是没有 ν_{C=O} 的伸缩振动峰,这表明配合物中发生了 COOH 的去质子化。同时,在 1385.79 cm⁻¹, 1554.79 cm⁻¹ 处分别出现了配体中没有的羧基对称伸缩振动吸收峰 ν_sCOO 和反对称伸缩振动吸收峰

ν_{as}COO, 这表明羧基以酸根的形式与 RE³⁺ 配位,而 1468.89 cm⁻¹ δ_{O-H} 面内变形振动峰仍然存在,表明稀土离子与水杨酸根的羧基成键,苯环上的羟基未参与配位。

从配合物的晶体结构^[10]得到了羧基与 RE³⁺ 有三种配位方式(图 2),有的是单齿配位,有的是双齿或桥连配位。1620.39 cm⁻¹, 1510.89 cm⁻¹ 可归属为苯环的骨架振动峰。其它配合物红外数据的解释与之类似。配体水杨酸和配合物的主要红外光谱吸收数据列于表 1。

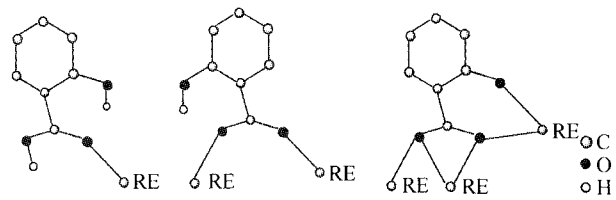


图 2 水杨酸根与 RE³⁺ 配位的三种方式

Fig. 2 Three coordination modes of salicylate with RE³⁺

表 1 水杨酸和配合物的红外和紫外数据

	ν _{O-H} /cm ⁻¹	ν _s /cm ⁻¹	ν _{as} /cm ⁻¹	ν _{C=O} /cm ⁻¹	苯环的骨架振动 /cm ⁻¹	δ _{O-H} /cm ⁻¹	紫外最大吸收 λ _{max} /nm
H ₂ Sal	3237.45 2857.57 2596.33			1660.76	1611.73, 1574.77 1442.46	1480.43	292.0
La(HSal) ₃ ·2H ₂ O	3333.41	1385.79	1554.79		1620.39, 1510.89	1468.89	292.0
Ce(HSal) ₃ ·2H ₂ O	3323.81	1386.17	1554.90		1620.91, 1510.27	1470.44	291.5
Pr(HSal) ₃ ·2H ₂ O	3319.46	1386.57	1555.00		1620.82, 1511.90	1469.45	291.5
Nd(HSal) ₃ ·2H ₂ O	3309.43	1388.06	1556.86		1621.27, 1513.78	1470.20	291.5
Sm(HSal) ₃ ·2H ₂ O	3297.23	1388.16	1558.91		1620.86, 1515.72	1470.31	291.5
Eu(HSal) ₃ ·H ₂ O	3289.31	1387.93	1560.93		1621.60, 1516.74	1471.78	293.0
Gd(HSal) ₃ ·H ₂ O	3288.10	1389.33	1564.44		1622.86, 1515.48	1464.95	291.5
Tb(HSal) ₃ ·H ₂ O	3282.37	1390.78	1556.28		1620.99, 1519.19	1460.93	290.5
Dy(HSal) ₃ ·H ₂ O	3275.69	1390.63	1547.73		1620.31, 1515.74	1460.98	292.0
Ho(HSal) ₃ ·H ₂ O	3203.71	1390.13	1541.60		1625.19, 1484.26	1464.10	292.0
Er(HSal) ₃ ·H ₂ O	3206.70	1391.93	1540.23		1625.30, 1485.01	1464.38	291.0
Tm(HSal) ₃ ·H ₂ O	3207.05	1392.14	1539.04		1625.39, 1484.85	1464.70	291.0
Yb(HSal) ₃ ·H ₂ O	3202.47	1391.84	1538.65		1625.46, 1484.91	1465.37	292.0
Lu(HSal) ₃ ·H ₂ O	3208.91	1390.70	1537.60		1624.39, 1475.61	1464.02	291.5

用羧基对称伸缩振动吸收峰和反对称伸缩振动

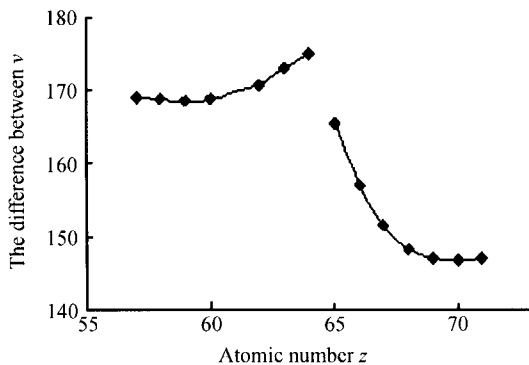


图 3 羧基伸缩振动与反伸缩振动差值 Δν 与原子序数的关系图

Fig. 3 Plot of Δν against the atomic number of the lanthanide for the complexes

吸收峰的差值 Δν 对原子序数作图可发现有明显的“钐断效应”(见图 3)。

2.2 配合物的紫外光谱

室温下,用 WGZ-8 型双光束紫外可见分光光度计对 1×10⁻⁵ mol/L 的十四种配合物和水杨酸进行光谱测量。从它们的紫外光谱数据(表 1)可以看出,配体水杨酸在 292 nm 出现了 π→π* 跃迁^[11],对配合物而言,无论是最大吸收峰的位置、强度,还是峰的形状都与配体的吸收光谱相似,如图 4, H₂Sal, Ho(HSal)₃·H₂O, La(HSal)₃·2H₂O, Eu(HSal)₃·H₂O。这表明配合物中,水杨酸与稀土离子之间的能量传递是主要过程,受金属离子配位能力影响较小。配合物(除水杨酸铕外)最大吸收较水杨酸钠相比有

微小蓝移,这是由于形成配合物后,羧基氧配位,大共轭体系的电子云沿配位键向稀土离子转移,电子云重新分布所致^[12].

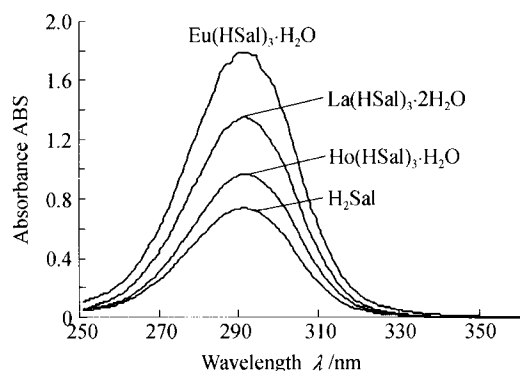


图4 水杨酸和配合物的紫外光谱

Fig. 4 UV Spectra of Salicylic acid and complexes

2.3 配合物的荧光性质

在室温下,测试水杨酸和配合物的荧光性质. 图5是钆、铽、镝配合物的荧光光谱. 文中没有给出其它配合物的荧光光谱图,是因为它们仅表现了配体的荧光特征. 在水杨酸钆、铽、镝三种配合物中,配合物铽具有很强的荧光性质,在489.6,543.2,583.2,620.4 nm处分别出现了 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 的特征发射峰^[4],并且发光强度很大. 这表明配体的三重激发态能量与 Tb^{3+} 的最低激发态能级匹配程度很大,两者之间的分子内能量传递效率很高,并且存在稀土配合物发光的必要条件—“Antenna”效应,即配体的三重激发态能量和稀土离子的激发态能量必须匹配^[13]. 在配合物水杨酸钆和水杨酸镝的荧光光谱图中,只出现了个别的特征发射峰(Gd^{3+} :488.0 nm ($^6F_{3/2} \rightarrow ^6P_{1/2}$),543.0 nm ($^6F_{7/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$); Dy^{3+} :479.8 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6F_{15/2}$),571.2 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6F_{13/2}$))^[14,15],并且发光强度不如水杨酸铽的大,这主要是由于配体的三重激发态能量与 Gd^{3+} 和 Dy^{3+} 的最低激发态能级匹配程度减小,不能起到好的敏化作用,导致配

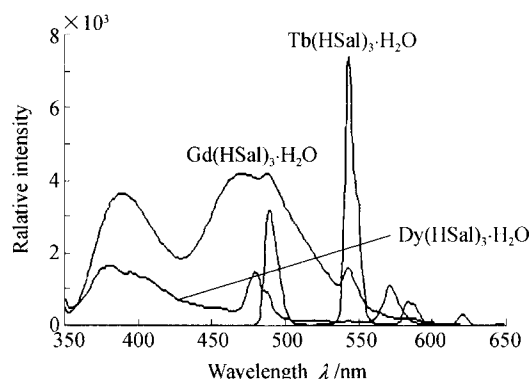


图5 配合物的发射光谱

Fig. 5 The emission spectra of complexes

合物发光效率降低. 另外,钆在通常情况下不发光,而在水杨酸钆配合物中,由于配体与 Gd^{3+} 结合牢固,配体场对f轨道产生显著的影响,从而引起了 $f \rightarrow f$ 跃迁的解禁^[16].

3 结论

通过对十四种配合物的IR光谱研究,了解了配体与中心离子的配位形式,证明了配体与中心离子发生了作用. 配合物的UV光谱结果表明,该类配合物的吸收主要以配体为主,水杨酸与稀土离子之间的能量传递是主要过程. 通过对配合物的荧光光谱研究,证实了该类配合物的荧光性质主要由稀土离子决定,并且配体的性质及稀土离子的配位环境对配合物的荧光效率有很大影响. 因此,选择与稀土离子能级相匹配的配体,对研究良好的光学材料有很重要的理论意义和应用价值.

参考文献

- 侯瑶,杨一心,王艳,等. 硝酸咪唑啉的OPO激光激发光谱. 光子学报,2004,33(1):126~128
Hou Y, Yang Y X, Wang Y, et al. Acta Photonica Sinica, 2004, 33(1):126~128
- Dong D W, Men Y F, Jiang S C, et al. Preparation and luminescence properties of lanthanide complexes and their silica-based composites. Materials Chemistry and Physics, 2001, 70(2): 249~253
- 陈慰宗,杨一心,宋应谦,等. 稀土配合物的荧光特性实验研究. 光子学报,2000,29(9):857~860
Chen W Z, Yang Y X, Song Y Q, et al. Acta Photonica Sinica, 2000, 29(9):857~860
- 王艳,杨一心,赵天成,等. 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. 光子学报, 2004, 33(2):192~194
Wang Y, Yang Y X, Zhao T C, et al. Acta Photonica Sinica, 2004, 33(2):192~194
- Yang Y T, Zhang S Y. Study of lanthanide complexes with salicylic acid by photoacoustic and fluorescence spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004, 60(8-9): 2065~2069
- 雍克岚,吕敬慈,苏庆德. Sm(III)配合物发光特征的荧光光谱和光声光谱的研究. 上海大学学报(自然科学版), 2000, 6(3):243~247
Yong K L, Lü J C, Su Q D. Journal of Shanghai University (Natural Science), 2000, 6(3):243~247
- 张干兵,李建平,胡林学,等. 苯甲酸衍生物的Tb(III)配合物中配体性质对 Tb^{3+} 的超灵敏跃迁的影响. 湖北大学学报(自然科学版),1998,20(3):264~267
Zhang G B, Li J P, Hu L X, et al. Journal of Hubei University (Natural Science Edition), 1998, 20(3):264

~267

- 8 苏勉曾,李根培. 稀土元素氯化物水合物的脱水过程与水解反应的机理. 化学通报, 1979, **43**(4): 34~38
Su M Z, Li G P. *Chemistry*, 1979, **43**(4): 34~38
- 9 李新生, 陈义朗, 刘娟娟. 某些稀土水杨酸配合物的合成及其生物活性. 稀土, 2003, **24**(2): 71~73
Li X S, Chen Y L, Liu J J. *Chinese Rare Earths*, 2003, **24**(2): 71~73
- 10 Yin M C, Sun J T. Synthesis and characterization of two one-dimensional lanthanide coordination polymers. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **381**(1-2): 50~57
- 11 陈国珍, 黄贤智, 刘文远. 紫外—可见分光光度计. 北京: 原子能出版社. 1980. 9~13
Chen G Z, Huang X Z, Liu W Y. UV spectrometer. Beijing: Atomic Energy Press. 1980. 9~13
- 12 杨小飞. 稀土抗菌配合物及其纳米复合抗菌材料的研究 [硕士学位论文]. 上海: 上海师范大学, 2004. 23
Yang X F. Study on antimicrobial rare earth complexes and their nanocomposite antimicrobial materials [Thesis for Master Degree]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2004. 23
- 13 肖尊宏, 谭松庭, 邹应萍, 等. α -烯丙基对乙酰丙酮稀土配合物发光性能的影响研究. 光谱学与光谱分析, 2004, **24**(1): 18~20
Xiao Z H, Tan S T, Zou Y P, et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, **24**(1): 18~20
- 14 吴根华, 陈荣, 张启运. $\text{KAlF}_4:\text{Ce}, \text{Gd}$ 磷光体的荧光特性及能量传递. 光谱学与光谱分析, 2000, **20**(2): 243~246
Wu G H, Chen R, Zhang Q Y. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2000, **20**(2): 243~246
- 15 张宁, 时文中, 唐世华. 杯芳烃衍生物与镝(III)配合物在重水中的荧光特性. 河南科学, 2003, **21**(4): 408~410
Zhang N, Shi W Z, Tang S H. *Henan Science*, 2003, **21**(4): 408~410
- 16 孟建新, 吴和俊, 冯德雄. Gd^{3+} 离子在氨基多磷酸配合物溶液中的敏化发光研究. 光谱实验室, 2001, **18**(2): 145~147
Meng J X, Wu H J, Feng D X. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2001, **18**(2): 145~147

Spectra of Rare Earth Complexes with salicylate

Sun Wujuan^{1,2}, Yang Xuwu¹, Zhang Hangguo¹, Zhu Li¹, Gao Shengli¹

¹ Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069

² Department of Chemistry, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001

Received date: 2005-05-20

Abstract A series of rare earth complexes with salicylate were synthesized and studied by infrared spectrum, ultraviolet spectrum, fluorescence spectrum. The results of infrared spectrum indicates that the rare earth ions coordinated with salicylate by carboxyl. As for ultraviolet spectrum of the complexes, energy transfer between salicylate and rare earth ions is the primary process; fluorescence spectrum, as a comparison, the complexes salicylate gadolinium (III), salicylate terbium (III), salicylate dysprosium (III) have higher efficiency of intermolecular energy transfer and stronger fluorescence character.

Keywords Complex of rare earth; Salicylic acid; Infrared spectrum; Ultraviolet spectrum; Fluorescence spectrum



Sun Wujuan was born on March 23, 1979, in Shaanxi Province, China. She received the B. S. Degree from Hanzhong Teacher's College in 2001. Between 2001 and 2003, she worked at Shaanxi University of Technology. At present, she is studying for Master degree at Northwest University. She has been engaged in the research of thermochemistry and biochemistry.