

文章编号: 1000-5862(2013) 01-0069-05

2-羟基-6-甲基尼古丁酸二元稀土配合物的合成、表征及谱学性质

张 勇¹, 廖莉玲², 刘玉波¹, 李存雄^{1,3*}

(1. 贵州师范大学贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵州 贵阳 550001;

2. 贵州师范大学化学与材料学院, 贵州 贵阳 550013; 3. 贵州师范学院化学与生命科学学院, 贵州 贵阳 5500183)

摘要: 合成了 4 种新型 2-羟基-6-甲基尼古丁酸(HA) 二元稀土配合物, 通过红外光谱法、元素分析法确定其组成为 $\text{LnA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$)。配体的羧基与稀土离子以螯合双齿配位。重点研究了铕和铽的配合物的荧光性能: $\text{EuA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的电偶极跃迁与磁偶极跃迁强度比值 $\eta(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ 为 5.9, $\text{TbA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 $\eta(^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5 / ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6)$ 为 1.9; 2-羟基-6-甲基尼古丁酸对铕离子和铽离子有较强的 Antenna 效应; $\text{EuA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TbA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的荧光寿命分别为 0.84 和 0.58 ms; 2 种配合物均具有比较优异的荧光性能。

关键词: 稀土; 2-羟基-6-甲基尼古丁酸; 二元配合物; 谱学性质

中图分类号: O 614; O 657.3

文献标志码: A

0 引言

自 1942 年 S. I. Weissman^[1] 第一次用紫外光激发铕配合物的有机配体观察到中心离子铕的特征线状发射, 人们就稀土配合物的发光和能量传递过程做了大量研究。稀土离子的特征荧光, 具有单色性好、强度高、发光寿命长等特点^[2], 已成为探找新型高新材料的主要研究对象。稀土离子属于硬酸^[3], 易与具有较大的共轭刚性平面的有机含氧配体结合生成配合物, 如羧酸、氨基酸等, 形成的稀土配合物稳定性和发光性能良好, 应用前景广阔。本文选取镧、铈、钕和铽为研究对象, 合成了其 2-羟基-6-甲基尼古丁酸二元配合物, 对其谱学性能进行了重点研究。

1 实验部分

1.1 试剂

2-羟基-6-甲基尼古丁酸(比利时 ACROS 公司, 质量浓度 $\geq 98\%$); 氧化镧、氧化铈、氧化钕和氧化铽(天津市光复精细化工研究所产品, 质量浓度 \geq

99.99%); 氢氧化钠、95% 无水乙醇等试剂均购自天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯。

1.2 配合物的合成方法

按 $\text{Ln}:\text{HA}$ 为 1:3 的比例称取 Ln_2O_3 和 2-羟基-6-甲基尼古丁酸, 加入浓盐酸, 加热溶解, 蒸干制得稀土氯化物。将 2-羟基-6-甲基尼古丁酸乙醇溶液用常压漏斗逐滴滴加到稀土溶液中并搅拌, 调节 pH 值为 5~6, 在 60℃ 下反应回流 120 min, 静置让沉淀析出完全, 抽滤, 洗涤, 干燥, 制得稀土-2-羟基-6-甲基尼古丁酸二元配合物^[4]。

1.3 实验仪器及测试方法

稀土元素含量测定: EDTA 容量法^[5]; 红外光谱测定: 瑞士 BRUKER TENSOR 27 傅里叶变换红外光谱仪; 荧光激发、发射光谱以及荧光寿命测定: 日本 Hitachi F-4500 荧光光谱仪; 元素分析: 德国 Elementar Vario EL III 型元素分析仪。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

根据 EDTA 容量法测得的稀土元素含量以及元

收稿日期: 2012-11-27

基金项目: 贵州省科技厅科学技术基金(黔科合 J 字 LKS[2011]30 号), 贵州省教育厅自然科学基金(黔教科 2010017), 贵阳市科技局医疗卫生科技计划课题(2008]筑科科农合同字第 14 号)和贵州省教育厅招标课题(黔教科(2011)018 号)资助项目。

作者简介: 李存雄(1957-) 男, 贵州贵阳人, 教授, 主要从事材料化学和环境分析化学研究。

素分析仪测定结果分析得出二元配合物的组成为 表 1.

$\text{LnA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$). 元素分析结果见

表 1 配合物的元素分析

| 稀土配合物 | 元素分析[测量值(理论值)] | | | |
|--|----------------|------------|------------|--------------|
| | C/% | H/% | N/% | RE/% |
| $\text{EuA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 38.10(38.04) | 3.51(3.62) | 6.13(6.34) | 23.13(22.94) |
| $\text{GdA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 37.48(37.74) | 3.42(3.59) | 6.13(6.29) | 23.87(23.55) |
| $\text{LaA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 39.00(38.81) | 3.83(3.70) | 6.34(6.47) | 21.59(21.39) |
| $\text{TbA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 37.82(37.65) | 3.50(3.59) | 6.31(6.27) | 23.42(23.74) |

2.2 红外光谱分析

2-羟基-6-甲基尼古丁酸配体在形成配合物以后,其 $-\text{COOH}$ 基团的 $\nu_{\text{O-H}}$ 、 $\nu_{\text{C=O}}$ 、 $\nu_{\text{C-O}}$ 等特征峰消失,产生了一 COO^- 基团的反对称伸缩振动 ν_{as} 和对称伸缩 ν_{s} 2个新峰,此现象表明稀土离子与2-羟基-6-甲基尼古丁酸发生了配位作用^[6].

红外光谱数据如表 2 所示:2-羟基-6-甲基尼古丁酸配体的 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}) = 194 \text{ cm}^{-1}$;通过计算分析可以看出,配合物的 $\Delta\nu$ 值均小于 NaA 的 $\Delta\nu$ 值,且配合物的 $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$ 也小于 NaA 相应的值,这表明稀土离子与2-羟基-6-甲基尼古丁酸中的羧基以螯合双齿形式配位^[7].

表 2 HA、NaA 和配合物的振动频率归属

单位: cm^{-1}

| 样品名 | $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$ | $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)$ | $\Delta\nu$ | $\nu(\text{C=O})$ | $\nu(\text{C-O})$ | $\nu(-\text{OH})$ |
|--|----------------------------------|---------------------------------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| HA | | | | 1 699 | 1 252 | |
| NaA | 1 570 | 1 376 | 194 | | | |
| $\text{EuA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 1 556 | 1 380 | 176 | | | 3 426 |
| $\text{GdA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 1 556 | 1 381 | 175 | | | 3 426 |
| $\text{LaA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 1 557 | 1 383 | 174 | | | 3 423 |
| $\text{TbA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 1 556 | 1 382 | 174 | | | 3 428 |

2.3 荧光分析

2.3.1 荧光光谱测定 在室温下, $\text{EuA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TbA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在紫外灯的照射下分别发出红色荧光

和绿色荧光两配合物的最佳激发波长分别为360.6和349.3 nm. 其激发和发射图谱见图 1~图 4.

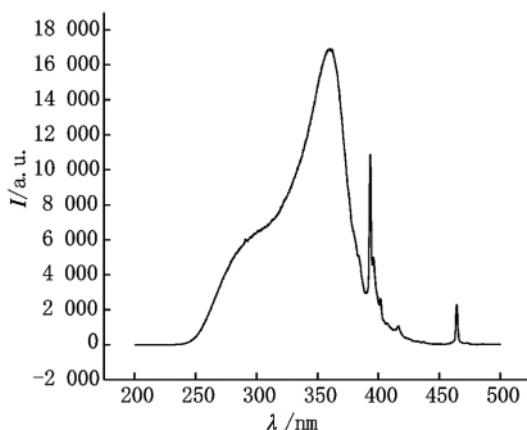


图 1 $\text{EuA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 荧光激发光谱

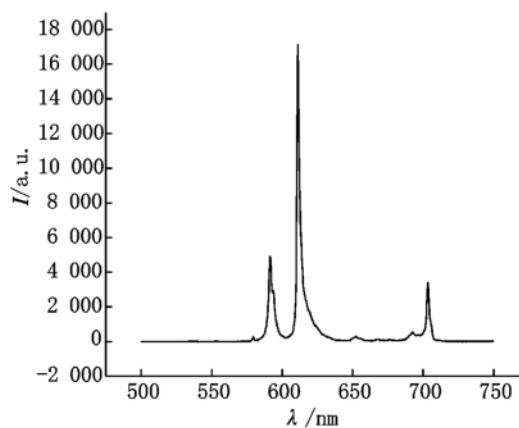


图 2 $\text{EuA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 荧光发射光谱

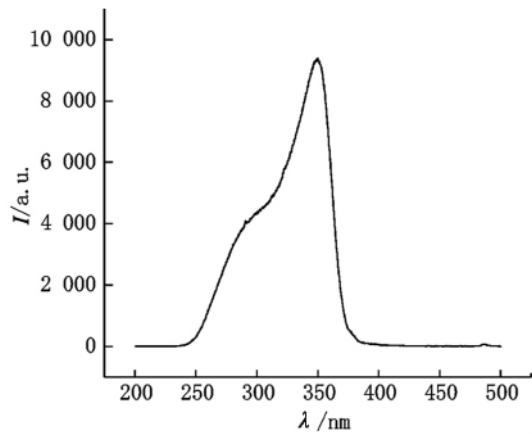


图 3 TbA₃·3H₂O 荧光激发光谱

一般而言,有机配体通常在紫外光区吸收系数较高,三价稀土离子在该区的吸收系数较小,发光效率低,但有的配体能有效通过无辐射跃迁方式将激发态能量转移给稀土离子的发射态,敏化稀土离子的发光性能,这种效应被称为 Antenna 效应^[8]。

为了研究 2-羟基-6-甲基尼古丁酸对铕离子和

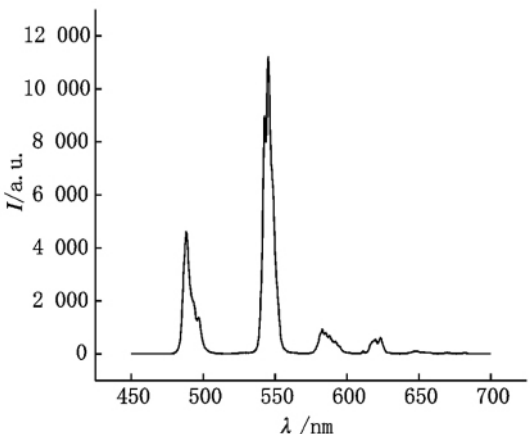


图 4 TbA₃·3H₂O 荧光激发光谱

铽离子是否具有 Antenna 效应,实验室合成了 EuA₃·3H₂O 和 TbA₃·3H₂O 2 种配合物,并测试了其荧光性能,相关测试结果见表 3。从表 3 中的发射强度和积分总面积数可以看出 2 种配合物均具有较强的荧光发光性能,说明 2-羟基-6-甲基尼古丁酸对铕离子和铽离子有较强的 Antenna 效应。

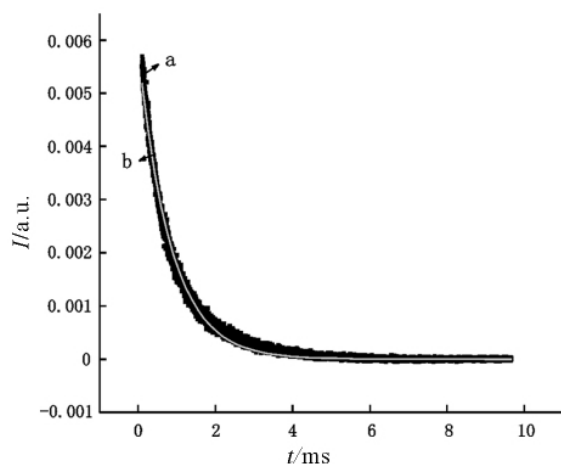
表 3 配合物荧光光谱数据

| 配合物 | 激发波长 $\lambda_{\text{EX}}/\text{nm}$ | 发射波长 $\lambda_{\text{EM}}/\text{nm}$ | 发射强度 $I/\text{a. u.}$ | 能级跃迁 | 积分总 面积 |
|-------------------------------------|---|---|--------------------------|---|-----------|
| EuA ₃ ·3H ₂ O | 360.6 | 577.4 | 294.0 | $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ | 115 321.5 |
| | | 591.5 | 4 958.7 | $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ | |
| | | 593.5 | 2 930.0 | $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ | |
| | | 611.1 | 17 183.6 | $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ | |
| | | 652.6 | 370.5 | $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ | |
| | | 692.4 | 606.6 | $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ | |
| | | 703.3 | 3 407.8 | $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ | |
| TbA ₃ ·3H ₂ O | 349.3 | 487.9 | 4 692.8 | $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ | 141 355.5 |
| | | 496.6 | 1 137.5 | $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ | |
| | | 541.6 | 9 025.3 | $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ | |
| | | 545.5 | 11 549.3 | $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ | |
| | | 582.8 | 977.5 | $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ | |
| | | 619.4 | 552.9 | $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ | |
| | | 622.7 | 655.1 | $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ | |

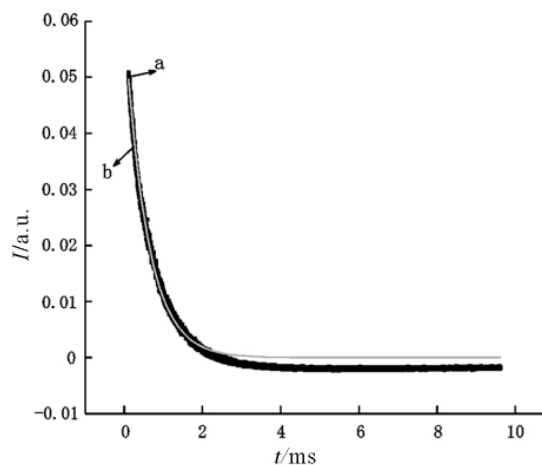
稀土配合物的荧光光谱一般发生的是 4f→4f 能级之间的跃迁,跃迁形式主要有电偶极跃迁和磁偶极跃迁,两者的强度比值为 η 。研究表明: EuA₃·3H₂O 的 $\eta(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ 为 5.9, TbA₃·3H₂O 的 $\eta(^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5/^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6)$ 为 1.9。由此可知铕离子和铽离子均不处于对称中心^[9-11]。另外可能是由于铕离子和铽离子的能级受到来自晶体环境的静电作用而形成能级劈裂^[12],其部分能级发生

Stark 劈裂呈现多峰,详见表 3。

2.3.2 配合物的荧光寿命测定 分别在最佳激发波长下测定 EuA₃·3H₂O 和 TbA₃·3H₂O 的荧光衰减曲线。以单指数拟合得其荧光寿命分别为 0.84 和 0.58 ms。结合配合物的荧光强度和荧光寿命性质 2 种配合物的荧光发光性能较为理想,为寻找新型发光材料提供了实践依据。



a. 实际曲线; b. 拟合曲线.

图5 $\text{EuA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的荧光衰减曲线

a. 实际曲线; b. 拟合曲线.

图6 $\text{TbA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的荧光衰减曲线

3 结论

(i) 以 2-羟基-6-甲基尼古丁酸为配体合成了 4 种二元稀土配合物, 其组成为 $\text{LnA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$);

(ii) 铕离子和铽离子与 2-羟基-6-甲基尼古丁酸中的羧基以螯合双齿形式配位;

(iii) $\text{EuA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 $\eta(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ 为 5.9, $\text{TbA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 $\eta(^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5 / ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6)$ 为 1.9; $\text{EuA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TbA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配合物中铕离子和铽离子均不处于对称中心;

(iv) 2-羟基-6-甲基尼古丁酸对铕离子和铽离子均有较强的 Antenna 效应;

(v) $\text{EuA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的荧光寿命为 0.84 ms, $\text{TbA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的荧光寿命为 0.58 ms.

4 参考文献

- [1] Weissman S I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium [J]. J Chem Phys, 1942, 10(4): 214-217.
- [2] 宝金荣, 朱晓伟, 王新波, 等. 在铕-2-噻吩甲酸-邻菲咯啉三元配合物中 La^{3+} 对 Eu^{3+} 的发光影响 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(3): 527-529.
- [3] 王麟生, 赵丽萍, 何小青, 等. 镧甘氨酸有机酸配合物的合成及表征 [J]. 华东师范大学学报: 自然科学版,

2001, 37(3): 105-108.

- [4] 张勇, 廖莉玲, 邹文静, 等. 轻稀土-2,5-噻吩二羧酸-1,10-菲咯啉三元配合物的合成、表征及谱学性质 [J]. 稀土, 2011, 32(4): 8-9.
- [5] 刘万云, 霍平, 熊知行, 等. 1,3-双[3-(2-噻吩基)-3-氧代丙酰基]苯-2,2'-联吡啶和铕(III)配合物的合成与荧光性质研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2010, 34(6): 556-559.
- [6] 宝金荣, 朱晓伟, 张浩峰, 等. 稀土-2-噻吩甲酸系列配合物的合成及其 Eu^{3+} 的发光 [J]. 稀土, 2008, 29(2): 12-14.
- [7] 李来明, 曾广赋, 庄文德, 等. 稀土丙酸盐的红外光谱研究 [J]. 化学学报, 1988, 46: 1-9.
- [8] 胡继明, 陈观铨, 曾云鸷. 稀土配合物的发光机理和荧光分析特性研究(1): 钐、铕、铽和镱配合物的发光机理 [J]. 高等学校化学学报, 1990, 11(8): 817-821.
- [9] 张永平, 唐宁, 刘伟生, 等. 2,6-二甲酸吡啶氮氧化物与稀土硝酸盐配合物的合成及表征 [J]. 化学研究与应用, 1997, 9(3): 240-244.
- [10] 赵军, 刘兴旺, 王娜, 等. β -二酮(HFPP)、邻菲罗啉分别与铕和铽三元配合物的合成及发光性能研究 [J]. 稀土, 2009, 30(2): 5-9.
- [11] 李文先, 王宏胜, 其其格, 等. 轻稀土与苯基乙酰甲基亚砷配合物的合成表征及光致发光 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(1): 30-32.
- [12] 孙宝娟, 刘泉林, 梁敬魁, 等. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 三元系固相线下相关系及其发光性质研究 [J]. 物理学报, 2007, 12(5): 7150-7151.

The Synthesis ,Characterization and Spectroscopic Properties for Binary Rare Earth Complexes with 2-Hydroxy-6-Methylnicotinic Acid

ZHANG Yong¹ ,LIAO Li-ling² ,LIU Yu-bo¹ ,LI Cun-xiong^{1,3*}

(1. Key Laboratory Information System of Mountains Area and Protection of Ecological Environment of Guizhou Province ,Guizhou Normal University ,Guiyang Guizhou 550001 ,China; 2. College of Chemistry and Materials Sciences ,Guizhou Normal University , Guiyang Guizhou 550001 ,China; 3. College of Chemistry and Life Sciences ,Guizhou Normal College ,Guiyang Guizhou 5500183 ,China)

Abstract: Four new binary complexes of rare earths with 2-hydroxy-6-methylnicotinic acid(HA) were synthesized and characterized by FTIR spectra and elemental analysis ,and carboxyl of the ligand chelated with rare earth ions in chelating bidentate mode. The composition of the complexes was confirmed to be $\text{LnA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) . The fluorescence properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes were specially studied ,two complexes both had good fluorescence propertie: $\eta(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ of $\text{EuA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is 5.9 $\eta(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ of $\text{TbA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is 1.9; 2-Hydroxy-6-methyl nicotine acid has a strong antenna effect on Eu^{3+} and Tb^{3+} ; The measured fluorescence lifetime of $\text{EuA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is 0.84 ms and $\text{TbA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is 0.58 ms.

Key words: rare earth; 2-hydroxy-6-methylnicotinic acid; binary complex; spectroscopic properties

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第 59 页)

The Analysis for an Effective Algorithm of Similarity Measurement of Multivariate Time Series

GUO Xiao-fang¹ ,LI Feng³ ,LIU Qing-hua¹

(1. School of Computer Science and Engineering ,Jiangsu University of Science and Technology ,Zhenjiang Jiangsu 212003 ,China; 2. School of Electronics and Information ,Jiangsu University of Science and Technology ,Zhenjiang Jiangsu 212003 ,China)

Abstract: In order to show the validity of Eros for similarity search on MTS datasets ,several experiments were performed on different datasets. The experimental results show that the method of similarity measurement based on Eros distance has superiority in Recall-Precision as compared to the traditional similarity measurements for MTS datasets.

Key words: multivariate time series; similarity measurement; Euclidean distance; extended Frobenius Norm(Eros)

(责任编辑: 冉小晓)