

稀土金属有机配合物的合成、结构和力致发光性质

陈天云, 肖瑞麟, 顾欣晟, 邵云一, 卢求钧*

长沙学院生物与化学工程学院, 长沙 410022

摘要: 力致发光材料因其具有外力作用诱导产生发光的独特性质, 其在冲击力、应力、张力或压力等作用力的传感, 以及显示、照明、成像等领域具有巨大应用潜力, 近年来引起了人们广泛关注。实验以二苯甲酰甲烷(DBM)、Eu(NO₃)₃和三乙胺(TEA)为原料, 通过共沉淀法快速合成了离子型Eu³⁺配合物Eu(DBM)₄TEA。采用紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱和X射线衍射谱对配合物的结构进行表征, 并测定配合物的荧光性质和力致发光性能。本实验是在现有科研成果的基础上开发的包含稀土金属有机配合物合成、产物仪器表征和产物性能模块化综合化学实验, 实现了科教融合; 实验原料廉价、实验操作简单, 模块化的设计机动灵活, 能满足基础实验、综合实验和趣味科普实验等不同层次本科教学需求; 实验现象可视, 有助于激发学生学习兴趣, 提升学生专业认同感。

关键词: 力致发光; 镧离子配合物; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Synthesis, Crystal Structure, and Mechanoluminescence Properties of Lanthanide-Based Organometallic Complexes

Tianyun Chen, Ruilin Xiao, Xinsheng Gu, Yunyi Shao, Qiujun Lu *

College of Biological and Chemical Engineering, Changsha University, Changsha 410022, China.

Abstract: Recently, mechanoluminescence materials have attracted considerable attention due to their unique optical properties induced by external stimulus, demonstrating the excellent potential for sensing impact, stress, tension, pressure, display and lighting, and imaging. Using dibenzoylmethane (DBM), Eu(NO₃)₃, and triethylamine (TEA) as raw materials, the ionic Eu³⁺ coordination complexes Eu(DBM)₄TEA were obtained. The complexes were characterized by UV-vis absorption spectroscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and solid fluorescence. Their mechanoluminescence properties are realized by grinding the sample powder. The designing experiment is developed based on the research results and consists of the synthesis and characterization of lanthanide-based organometallic materials. This experiment with a simple route includes a lot of knowledge and was beneficial to enhance students' research capabilities, helping students learn the relationship between structure and function, and getting scientific research training.

Key Words: Mechanoluminescence; Eu³⁺ coordination polymer; Comprehensive Experiment;

1 引言

新材料是人类赖以生存的物质基础, 每种新材料的出现及应用都将伴随着现代科学技术的巨大飞跃。因此, 将前沿科研成果引入实验教学, 在实验教学中体现学科发展, 既可巩固基础知识, 又

收稿: 2023-12-04; 录用: 2024-02-04; 网络发表: 2024-04-22

*通讯作者, Email: luqiujun@ccsu.edu.cn

基金资助: 国家级大学生创新训练项目(202211077002); 长沙学院科研育人项目

可引导学生关注科学进展, 实现科教融合, 提高学生的综合能力^[1,2]。

发光材料因其优异的光学特性, 广泛应用于电致发光二极管、物质检测、信息存储、安防防伪、固体激光、生物/化学传感及生物成像等众多领域。其中, 力致发光(Mechanoluminescence)又称摩擦发光(Triboluminescence), 是指当物质受到外界应力刺激(如研磨、摩擦、切割、粉碎或压缩等)时所呈现出的一种发光现象, 近年来, 力致发光材料的合成和应用受到广泛关注^[3-5]。为此, 我们围绕“力致发光”进行了实验设计。

本实验可作为8学时的综合实验面向高年级本科生开设。实验过程包含稀土金属有机配合物的合成和表征二大板块; 理论知识涉及无机化学、仪器分析、材料化学等学科。通过介绍“力致发光”的基本原理和研究进展拓展学生的视野; 通过运用无机化学中配合物的合成等手段, 巩固基本实验操作技能; 通过紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱、X射线衍射谱和固体荧光光谱等方法进行测试分析, 加强学生对仪器基本原理的了解, 强化学生综合分析问题的能力。通过本实验, 加深学生对力致发光材料合成和发光机理的理解, 实现教学促进科研、科研反哺教学的目的, 培养学生的科学思维和研究能力。

2 实验部分

2.1 实验原理

金属有机配合物的力致发光机理为当材料受到外界应力作用时, 材料内部断裂, 在断裂表面形成正负电荷, 随后电荷复合形成激子, 再通过辐射跃迁衰减而发光^[6]。

铕离子(Eu^{3+})配合物具有优良的发光性能, 通常其发射光谱特征峰位于617 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)、593 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)和580 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$)。当 Eu^{3+} 占据对称基质晶体的中心位置时, 配合物材料发光以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 轨道跃迁为主导, 为橙色发光。若 Eu^{3+} 未占据对称中心位置, 材料发光则以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 轨道跃迁的红色发光为主导。力致发光材料通常为非中心对称结构, 所以多采用 Eu^{3+} 未占据中心位置的非中心对称的分子设计, 因而 Eu^{3+} 配合物的力致发光多呈现红光^[6,7]。

1966年, 美国戈达德太空飞行中心的C. R. Hurt等人以 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、二苯甲酰甲烷(DBM)和三乙胺(TEA)为原料, 乙醇为溶剂, 合成了离子型 Eu^{3+} 配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_4\text{TEA}$ ^[8]。该配合物具有显著的力致发光性质, 在机械力的作用下发射出的红色荧光在白天清晰可见。具体合成流程如图1所示。

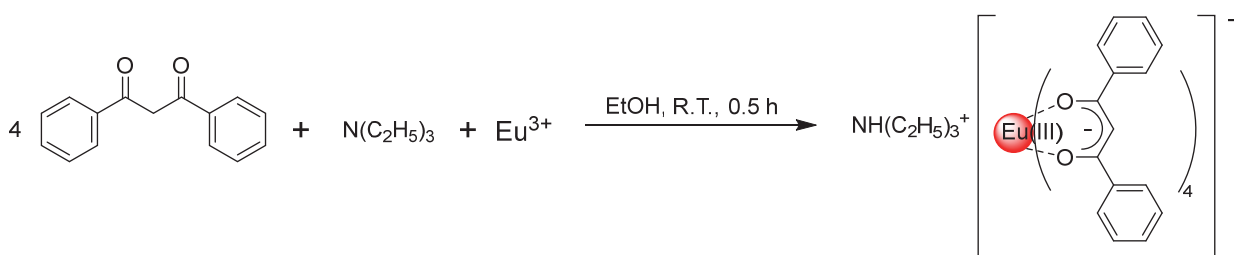


图1 离子型 Eu^{3+} 配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_4\text{TEA}$ 合成路线

2.2 试剂或材料

实验所需主要试剂如表1所示(常规试剂和溶剂从略)。

表1 主要实验试剂

试剂名称	纯度	CAS号	生产厂家	试剂名称	纯度	CAS号	生产厂家
六水合硝酸铕	分析纯	10031-53-5	上海阿达玛斯试剂有限公司	三乙胺	分析纯	121-44-8	上海泰坦科技股份有限公司
二苯甲酰甲烷	分析纯	120-46-7	上海阿达玛斯试剂有限公司	无水乙醇	分析纯	64-17-5	湖南汇虹试剂有限公司

2.3 仪器和表征方法

实验主要仪器设备如表2所示。

表2 主要仪器设备

仪器设备名称	型号	制造商
分析天平	ME204E	梅特勒托利多仪器(上海)有限公司
循环水真空泵	SHZ-DIII	巩义市予华仪器有限责任公司
电热恒温鼓风干燥箱	DGG-9140BD	上海森信实验仪器有限公司
紫外-可见分光光度计	UV2450	日本岛津仪器公司
荧光光谱仪	FL-7000	日本日立高新技术公司
傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet iS5 FTIR	美国赛默飞世尔科技有限公司
X射线衍射仪	Ultima IV	德国布鲁克分析仪器公司

2.4 实验步骤

2.4.1 Eu(DBM)₄TEA的合成

① 称取0.1808 g (0.4 mmol)六水合硝酸铕于10 mL试管中, 加入4.0 mL无水乙醇, 振荡溶解, 记为溶液A。再称取0.5382 g (2.4 mmol)二苯甲酰甲烷于50 mL烧杯中, 加入20.0 mL无水乙醇, 用玻璃棒搅拌溶解, 记为溶液B。

② 然后, 向B溶液中加入0.6 mL三乙胺(此步在通风橱内完成), 用玻璃棒搅拌混匀。

③ 用吸管吸取试管中的溶液A, 逐滴加入混合溶液B中, 边滴加边用玻璃棒搅拌, 再用6.0 mL无水乙醇洗涤试管3次并将洗涤液加入到溶液B中, 此时可以观察到混合溶液颜色由无色透明变为浅黄色浊液。

④ 接下来, 静置反应30 min。将反应后的浅黄色浊液, 经布氏漏斗减压抽滤, 尽量将晶体沉淀抽干。将晶体连同滤纸转移至洁净的培养皿中, 将皿盖留出一道缝隙(目的: 便于溶剂挥发, 减少因鼓风带来的晶体损失), 放入电热恒温鼓风干燥箱内70 °C烘干(约30 min)。

⑤ 冷却后, 称量晶体的总质量, 计算产率。

2.4.2 Eu(DBM)₄TEA的表征

① 紫外-可见吸收光谱。取1–2 mg干燥后的Eu(DBM)₄TEA, 分散在10.0 mL无水乙醇溶液中, 摇匀。用1 cm光程石英比色皿, 以无水乙醇为参比溶液, 在200–800 nm区间内测量记录吸收光谱曲线, 并确定最大吸收波长 λ_{\max} 。配体二苯甲酰甲烷采用相同的步骤进行测定, 并确定其最大吸收波长 λ_{\max} 。将两者测试谱图进行对比, 分析产物组成。

② 红外吸收光谱。取1–3 mg干燥后的Eu(DBM)₄TEA, 在玛瑙研钵中充分研磨成细粉(无颗粒感), 再加入100–300 mg干燥的KBr, 继续研磨至完全混匀。取出约100 mg混合物装于干净的压膜内(均匀铺洒在压膜内), 于压片机上在10–12 MPa下压制1 min, 制成透明薄片。然后, 将此薄片放在仪器的样品窗口上进行测定。配体二苯甲酰甲烷采用相同的步骤进行测定。将两者测试谱图进行对比, 分析产物组成。

③ X射线衍射谱。将样品板擦净放在玻璃板上, 有孔一面向上, 将Eu(DBM)₄TEA粉末加到样品板孔中, 略高于样品板, 另用一玻片将样品压平、压实, 除去多余样品。将样品板插入衍射仪的样品台上, 并对准中线。设置 2θ 角范围为5°–50°, 扫描速度为5(°)·min⁻¹, 步宽为0.02°。将测试得到的谱图与由单晶结构数据模拟得到图谱进行对比。

④ 固体荧光光谱。将Eu(DBM)₄TEA粉末放入样品槽中, 设置激发波长为365 nm, 发射波长扫描范围为550–700 nm, 扫描速度为240 nm·min⁻¹, 测得其荧光发射光谱。

2.4.3 Eu(DBM)₄TEA的力致发光现象和机理验证

① 取干燥后Eu(DBM)₄TEA粉末适量，放入干净的玛瑙研钵中，轻轻研磨，观察材料的力致发光现象。

② 取干燥后Eu(DBM)₄TEA粉末适量，放入干净的自封袋中，铺平，用玻璃棒在自封袋表面来回碾压，观察材料的力致发光现象。

③ 取干燥后Eu(DBM)₄TEA粉末适量，加入适量水/无水乙醇浸润，在滤纸上用玻璃棒轻轻按压，观察是否有力致发光现象。

④ 将上述用水/无水乙醇浸润的Eu(DBM)₄TEA粉末，放入电热恒温鼓风干燥箱中干燥。干燥完毕后，再次在滤纸上用玻璃棒轻轻按压，观察是否有力致发光现象。

3 结果与讨论

3.1 Eu(DBM)₄TEA的性状

如图2A所示，配合物Eu(DBM)₄TEA为黄色固体粉末，产率约为60.2%，在365 nm紫外灯照射下，发射出强烈的红色荧光(图2B)。从图2C可以看出，粉末可以分散在乙醇和二氯甲烷中，难分散于水中。

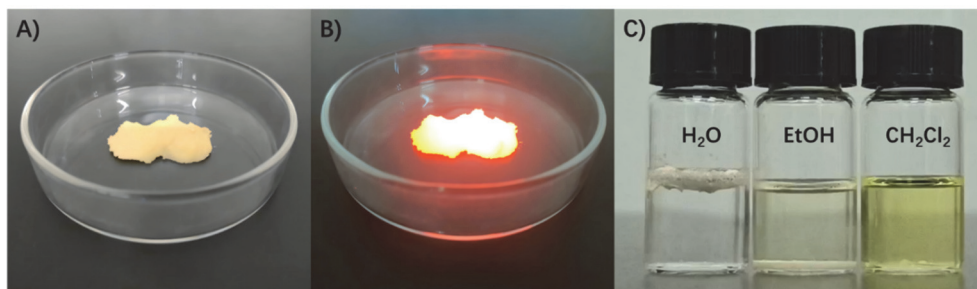


图2 配合物Eu(DBM)₄TEA粉末在日光下(A)、365 nm紫外光照下(B)和分散在不同溶剂中(C)的数码照片

3.2 Eu(DBM)₄TEA的表征

(1) 紫外-可见吸收光谱

如图3所示，在乙醇溶液中，DBM的最大吸收峰出现在341 nm处，归属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。形成配合物后，DBM特征吸收峰红移至348 nm，其主要原因是由于共轭体系的增大，使环上的电子云密度增加， π 电子的离域性增强， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能级差减小，导致最大吸收峰红移。通过紫外吸收光谱，初步证明DBM与Eu³⁺形成了配合物。

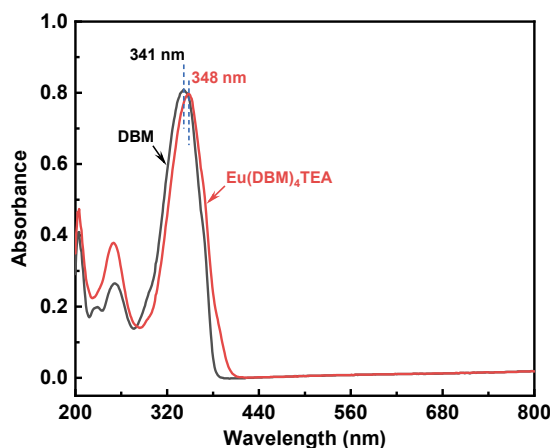


图3 配合物Eu(DBM)₄TEA和配体的紫外-可见吸收光谱图

(2) 红外吸收光谱。

利用红外吸收光谱对DBM和Eu(DBM)₄TEA进行测试,结果如图4所示。由图4可知,在1535 cm⁻¹处是DBM中羰基(-C=O)的伸缩振动吸收峰,而Eu(DBM)₄TEA的羰基伸缩振动吸收峰则出现在1515 cm⁻¹附近。这种明显的红移现象是由于DBM与Eu³⁺发生配位反应。同时,DBM和Eu(DBM)₄TEA的红外光谱比较可以发现,在3423 cm⁻¹处出现了羟基(-OH)的伸缩振动吸收峰,说明可能吸附了部分水分子。此外,Eu(DBM)₄TEA中出现了明显的甲基(-CH₃)和亚甲基(-CH₂)的伸缩振动吸收峰,表明TEA参与了配位,进一步证明了配合物的生成。

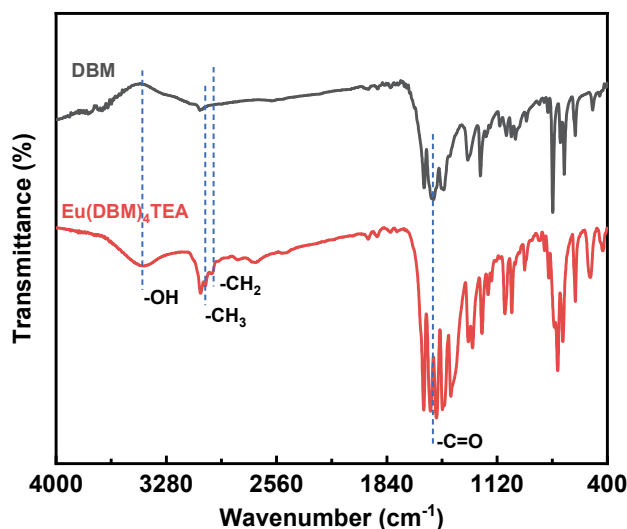


图4 配合物Eu(DBM)₄TEA和配体的红外光谱图

(3) X射线衍射谱。

采用X射线衍射对合成的配合物的晶体结构进行了表征。如图5所示,样品衍射峰尖锐,表现出良好的晶态特征。与文献中报道的单晶数据模拟所得的理论衍射谱图相符^[9]。

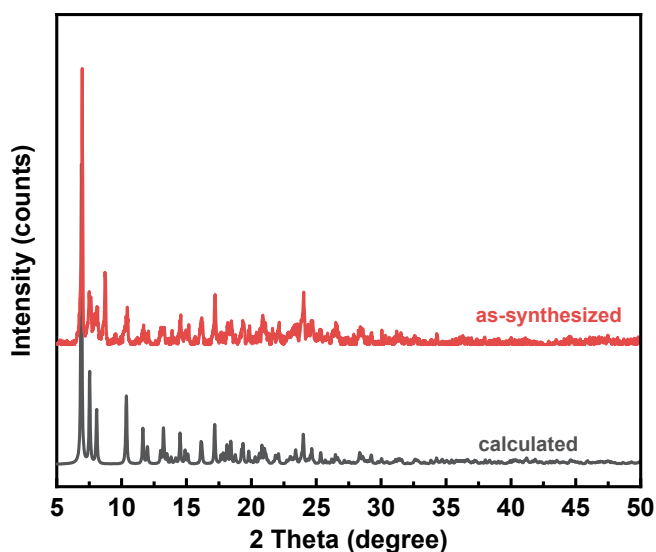


图5 配合物Eu(DBM)₄TEA的XRD谱图

(4) 固体荧光光谱。

Eu(DBM)₄TEA粉末在365 nm激发下的荧光发射光谱如图6所示。图6中的4条谱带分别对应Eu³⁺的⁵D₀ → ⁷F_n (n = 0, 1, 2, 3)的跃迁发射。发射峰以⁵D₀ → ⁷F₂轨道跃迁为主导，说明配合物中Eu³⁺所处配位环境为非对称，这与配合物结构特征相吻合。图6中还观察到了对称禁阻的⁵D₀ → ⁷F₀跃迁，进一步证明配合物中Eu³⁺没有对称中心，只有一种配位环境，与文献报道相符^[9,10]。

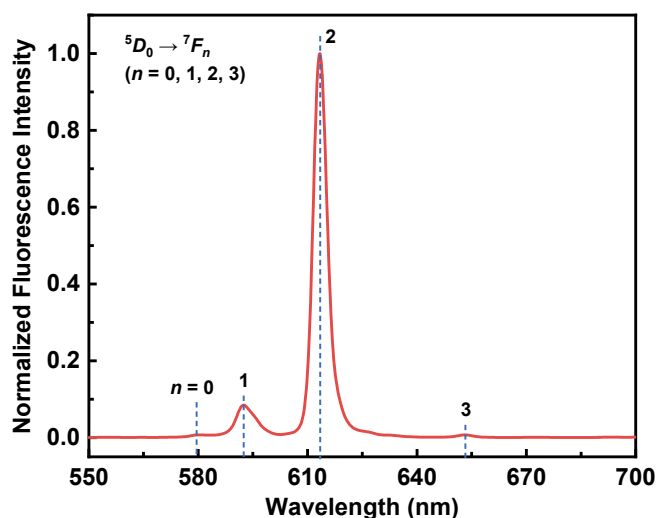


图6 配合物Eu(DBM)₄TEA在365 nm激发下的荧光发射谱图

3.3 Eu(DBM)₄TEA的力致发光现象和机理验证

(1) 力致发光现象。

取少量Eu(DBM)₄TEA置于玛瑙研钵中，研磨。如图7A所示，在研磨过程中，可以看到Eu(DBM)₄TEA粉末发射出红色的荧光，即力致发光。

另外，取Eu(DBM)₄TEA粉末适量于自封袋中，铺平，用玻璃棒在自封袋表面来回碾压，也可观察到明显的力致发光现象。如图7B所示，玻璃棒滚动的地方，可以看到明显的红色力致发光。

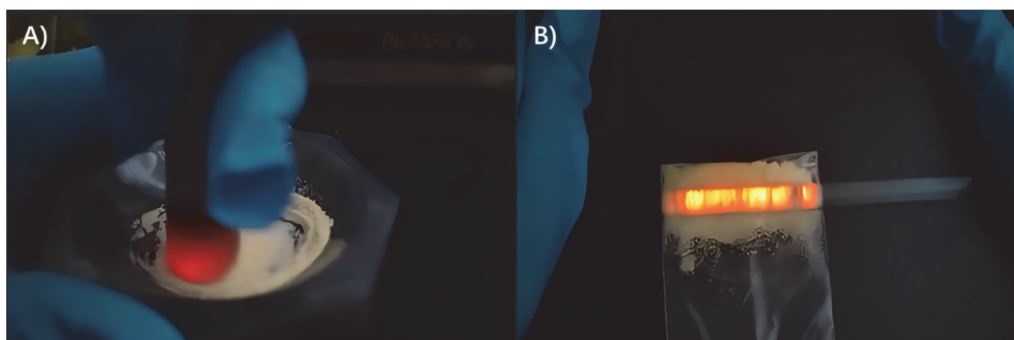


图7 研钵研磨(A)和玻璃棒滚压(B)时配合物Eu(DBM)₄TEA的力致发光现象

(2) 力致发光机理验证。

根据文献报道^[10-12]，力致发光过程大致分为以下几个步骤：① 外力作用下，晶体发生折断或碎裂；② 断裂面出现电性相反的极化电荷，产生电势差；③ 足够大的电势差将引起电子逃逸，产生断裂面上的放电；④ 放电激发断裂面附近的分子；⑤ 受激分子产生电子跃迁；⑥ 热弛豫后的残余

能量以荧光形式进行光辐射，即观察到力致发光现象。

在本实验中，当Eu(DBM)₄TEA晶体受力碎裂后，碎裂面上产生放电效应，从而激发碎裂面附近的DBM配体分子，配体分子受激后，通过能量传递过程，将能量传递给Eu³⁺，然后当Eu³⁺从激发态能级(⁵D₀)跃迁回⁷F_{*n*} (*n*=0, 1, 2, 3)时，就发出Eu³⁺特征荧光。

如图8A和8B所示，当用水/乙醇将Eu(DBM)₄TEA浸湿时，其力致发光性能会消失，这是由于液体分子会迅速进入晶体碎裂面(时间小于1 ms)^[13]，影响了碎裂面的放电过程，导致力致发光现象消失。当将水/乙醇烘干后(图8C和D)，力致发光现象再次出现，表明碎裂面上的放电是力致发光的充分条件。

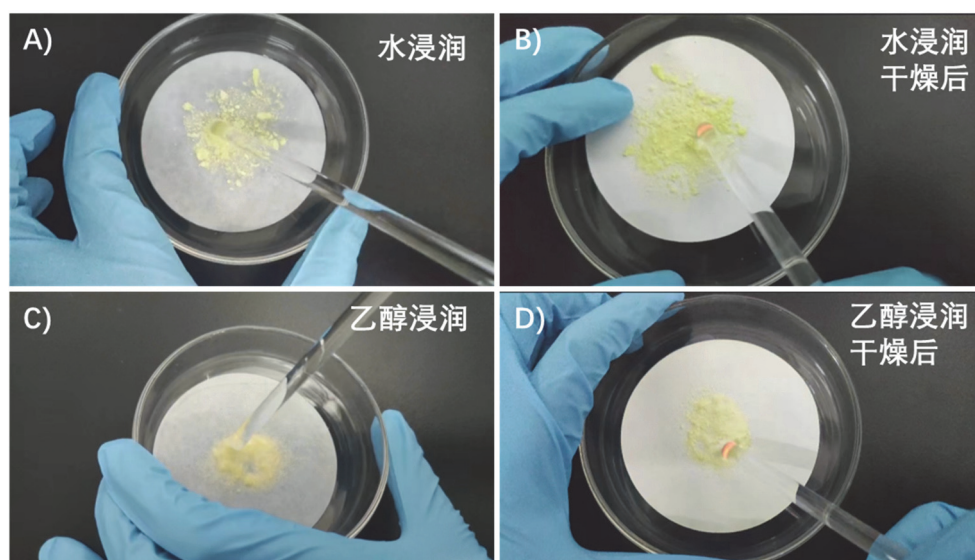


图8 不同溶剂浸润和干燥后，配合物Eu(DBM)₄TEA的力致发光现象

4 教学组织与安排

4.1 教学组织

实验课前，引导学生对研究背景做初步了解；开始实验时，教师针对具体实验步骤，实验重点和注意事项进行讲解，指导学生自主开展实验，记录实验数据，思考并解决遇到的问题；实验后，要求学生撰写实验报告，锻炼学生的表达能力，同时，设置思考题与讨论，加深学生对知识的掌握和理解。

4.2 教学安排

作为8学时的综合实验，本实验的建议课时安排如表3所示。

表3 建议课时安排

教学模块	教学内容	课时	训练目标
1	实验背景和方案讲解	1	了解力致发光研究背景，熟悉实验步骤
2	配合物Eu(DBM) ₄ TEA的合成	2	了解稀土金属有机配合物的合成方法，巩固基础合成实验操作技能
3	紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱、X射线衍射谱和固体荧光光谱测试；测试结果分析讨论	4	学习表征方法，巩固分析测试技能，训练对结果的解读能力，培养科学思维
4	力致发光性能和发光机理验证	1	了解稀土金属有机配合物的力致发光性能和机理，激发学生学习和实验热情

5 结语

本实验由力致发光这一科学研究热点转化而来,贯彻了科教融合理念,有助于学生开拓学术视野;所制备的稀土金属有机配合物具有力致发光性能,提高了实验的趣味性,易于激发学生的实验热情,有助于加深学生对稀土配合物的力致发光原理及配合物结构与荧光性质之间关系的理解;内容上涉及无机化学、仪器分析和材料化学等多学科,体现了学科交叉。学时分配合理,难度梯度分明。能满足基础实验、综合实验和趣味科普实验等不同层次的教学需求。

6 创新性/特点/特色声明

本项目开发了一个全新的本科综合实验,包括配合物的合成、表征和性能三个模块,可直接应用于本科综合实验教学活动。本实验的特色有以下3点:

- (1) 引入力致发光材料实验,实现了科学前沿与本科实验教学的有机结合;
- (2) 内容丰富、层次递进,有助于提升学生的综合能力;
- (3) 力致发光现象直观、鲜明有趣,能激发学生学习兴趣和实验热情。

参 考 文 献

- [1] 章文伟, 芦昌盛, 淳远, 俞寿云, 朱成建. *大学化学*, **2022**, *37*, 2108092.
- [2] 李厚金 陈六平, 张树永. *大学化学*, **2022**, *37*, 2108010.
- [3] Zhuang, Y. X.; Xie, R.-J. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005925.
- [4] Mukherjee, S.; Thilagar, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7922.
- [5] Eddingsaas, N. C.; Suslick, K. S. *Nature*, **2006**, *444*, 163.
- [6] Hasegawa, Y.; Kitagawa, Y.; Nakanishi, T. *NPG Asia Mater.* **2018**, *10*, 52.
- [7] 刘明丽, 吴琪, 史慧芳, 安众福, 黄维. *化学学报*, **2018**, No. 76, 246.
- [8] Hurt, C. R.; McAvoy, N.; Bjorklund, S.; Filipescu, N. *Nature* **1966**, *212*, 179.
- [9] Wong, H.-Y.; Lo, W.-S.; Chan, W. T. K.; Law, G.-L. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5135.
- [10] Sweeting, L. M.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2652.
- [11] Sweeting, L. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 854.
- [12] Li, Q. Q.; Li, Z. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 962.
- [13] Chandra, B. P. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1977**, *10*, 1531.