

Study on the Synthesis of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$

Wei-wei Cai¹, Zi-qi Lin¹, Gui-wei Rao^{1*}, Lei Wang²

¹College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang

²Polytechnical Institute of Qianjiang College, Hangzhou Normal University, Hangzhou Zhejiang

Email: *xiankelaifeng@163.com

Received: Feb. 5th, 2020; accepted: Feb. 18th, 2020; published: Feb. 25th, 2020

Abstract

The effect of six different β -diketones or aromatic carboxylic acids as the first ligands on the synthesis of Ternary Europium Complexes by using waterbath was investigated. The structures of Ternary Europium Complexes were characterized by UV-vis spectrometry, FT-IR, ICP and molecular fluorescence spectra respectively to calculate product purity. The luminescent properties were analyzed and the yields were compared. The process of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ was optimized from the aspects of synthesis method and conditions. The results show that $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ was the best rare earth europium complex. In terms of process optimization, the efficiency of microwave-assisted method was higher than that of water bath method and ultrasonic method. The optimal process conditions were as follows: microwave irradiation reaction time 20 min, microwave power 200 W, material solid-liquid ratio 1:15. Under the optimized conditions, the yield was 68.63%.

Keywords

Eu^{3+} Doping, First Ligand, Microwave-Assisted, Process Optimization, Luminescence Properties

$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 合成工艺研究

蔡薇薇¹, 林子棋¹, 饶桂维^{1*}, 王磊²

¹浙江树人大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州

²杭州师范大学钱江学院理工分院, 浙江 杭州

Email: *xiankelaifeng@163.com

收稿日期: 2020年2月5日; 录用日期: 2020年2月18日; 发布日期: 2020年2月25日

*通讯作者。

摘要

研究了六种不同 β -二酮类化合物或芳香羧酸类化合物作为第一配体,在水浴法下对三元铕配合物合成的影响,分别用紫外可见分光光谱法、FT-IR、ICP、分子荧光光谱对三元配合物结构进行表征,计算产物纯度,分析发光性能,比较产率。并从合成方法和条件两方面对 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 进行工艺优化。结果表明: $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 是其中最佳稀土铕配合物;工艺优化方面,得到微波辅助法的效率高于水浴法和超声法的结论;较优工艺条件:微波辐射反应时间20 min,微波功率200 W,料液比1:15,优化条件下的产收为68.63%。

关键词

Eu^{3+} 掺杂,第一配体,微波辅助法,工艺优化,发光性能

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

稀土配合物的发光致光现象早在二十世纪四五十年代就已被观察到,Weissman发现稀土配合物中因为含有某些具有共轭体系的有机配体,可用近紫外光激发而发射荧光[1],在光致发光、激光材料及光导材料等方面[2]都具有很大的研究价值。此后该类配合物的研究就成为一个热点。

稀土离子发光具有谱带窄、荧光寿命长、发光强度高的优点[3],其特殊的4f电子结构决定了发光特性。与有机配体配合后,可改变稀土离子在紫外区吸收系数小、发光不强的缺陷,含有共轭体系的有机配体可有效的吸收能量传递给发光中心稀土离子,使配合物具有良好的发光性能[4]。铕配合物被认为是一种较好的红光材料[5], Eu^{3+} 离子特征发射在红光区域,且发光强度高、色纯度高、化学稳定性好[6],然而在发光材料领域,研究发现:由于三价稀土金属离子的 $f^* \rightarrow f$ 跃迁属宇称禁阻,因而跃迁较弱且激发态易失活,导致荧光极弱[7],提高荧光粉的发光亮度主要依靠调整第一配体的结构[8],故选择合适的配体可以强化配合物的发光性能。师奇松等[9]人通过沉淀法将2-噻吩甲酰三氟丙酮作为第一配体制备出 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 三元配合物;何玉鲜等[10]采用对羟基苯甲酸合成了具有的新型结构的稀土配合物。羧酸是除 β -二酮之外的另一类良好的配体[11]。 β -二酮类配合物有相当高的发光强度,但在实际应用中却有许多受到限制的地方,当前稀土配合物面临加工性能较差[12],制备工艺耗时较长等问题,所以为了获得性能更好、收率更高的铕配合物,研究不同的第一配体、制备方法及其条件具有重大意义。本实验以三苯基氧磷为协同配体,选用不同的 β -二酮类化合物或芳香羧酸类化合物作为第一配体,对 Eu^{3+} 配合物进行合成工艺优化。采用紫外光谱分析、红外光谱分析、分子荧光光谱等现代仪器,对合成稀土铕配合物进行含量测定、结构和发光性能鉴定。

2. 材料与设备

2.1. 材料与试剂

材料:六水合氯化铕(分析纯):萨恩化学技术(上海)有限公司;三苯基氧磷(分析纯):萨恩化学技术(上海)有限公司;2-噻吩甲酰三氟丙酮(分析纯):上海麦克林有限公司;乙酰丙酮(分析纯):永华化学科技(江

苏)有限公司; 二苯甲酰甲烷(分析纯): 上海麦克林有限公司; 对溴苯甲酸(分析纯): 上海麦克林有限公司; 苯甲酸(分析纯): 上海来泽精细化学品研究所出品; 水杨酸(分析纯): 广东东莞市聚鹏化学有限公司; 溴化钾(优级纯): 上海凌峰化学试剂有限公司。

试剂: 氢氧化钠(分析纯): 杭州萧山化学试剂厂; 三氯甲烷(分析纯): 广东西陇化工股份有限公司; 无水乙醇(分析纯): 杭州青辰化学试剂厂; 使用水均为蒸馏水。

2.2. 仪器与设备

数显恒温磁力搅拌器 07-HWS-2: 杭州仪表电机有限公司; EXCEL 微波化学反应系统: 上海屹尧仪器科技发展有限公司; 傅立叶红外光谱仪 BRUKER TENSOR-27 FT-IR 型: 德国 Bruker 公司; 紫外分光光度计 UV-2450: 日本岛津公司; 分子荧光光谱仪 F-4600 型: 日本日立公司; 三用紫外线分析仪 ZF-6 型: 上海嘉鹏科技有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱 DGG-9140A: 上海森信实验仪器有限公司; 旋转蒸发器 RE-3000: 上海亚荣生化仪器厂; 超声波清洗机 JK-100: 合肥金尼克机械制造有限公司。

3. 实验方法

3.1. 稀土铈配合物的合成

以三价稀土铈离子(Eu^{3+})为中心配位离子, β -二酮类化合物或芳香羧酸类化合物为第一配体, 三苯基氧膦为第二配体, 合成三元稀土铈配合物。本实验采用水浴法分别用 2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)、二苯甲酰甲烷(DBM)、水杨酸(SA)、乙酰丙酮(Hacac)、对溴苯甲酸(PBrBA)、苯甲酸(BA)六种化合物作为不同的第一配体进行合成实验。

3.1.1. 制备含 TTA 的铈配合物

根据氯化铈: 2-噻吩甲酰三氟丙酮: 三苯基氧膦 = 1:3:2 的摩尔比, 将 0.3331 g 2-噻吩甲酰三氟丙酮和 0.2782 g 三苯基氧膦溶于 8 mL 无水乙醇。称取 0.1833 g $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 2 mL 无水乙醇, 在磁力搅拌的条件下, 滴加入上述混合液。滴加 2.0 mol/L 的氢氧化钠溶液(调节 pH 至 6~7), 65°C 水浴搅拌加热 4 h 后, 静置 10 h, 常压过滤, 用乙醇和蒸馏水分别洗涤两次[3]。最后放入旋转蒸发器, 60°C 抽真空干燥 30 分钟, 至恒重。

3.1.2. 制备含 DBM 的铈配合物

按照氯化铈: 二苯甲酰甲烷: 三苯基氧膦 = 1:3:1 的摩尔比[13]计算, 准确称取 0.3365 g 二苯甲酰甲烷和 0.1627 g 三苯基氧膦, 0.1832 g $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 其他操作同 3.1.1。

3.1.3. 制备含 SA 的铈配合物

按照氯化铈: 水杨酸: 三苯基氧膦 = 1:3:2 的摩尔比[3]计算, 称取 0.2071 g 水杨酸和 0.2781 g 三苯基氧膦, 0.1835 g $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 其他操作同 3.1.1。

3.1.4. 制备含 Hacac 的铈配合物

按照氯化铈: 乙酰丙酮: 三苯基氧膦 = 1:3:1 的摩尔比[14]计算, 称取 0.1627 g 三苯基氧膦溶于 8 mL 无水乙醇, 量取乙酰丙酮 0.154 mL, 搅拌均匀, 称取 0.1832 g $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 2 mL 无水乙醇, 其他操作同 3.1.1。

3.1.5. 制备含 PBrBA 的铈配合物

按照氯化铈: 对溴苯甲酸: 三苯基氧膦 = 1:3:2 的摩尔比[15]计算, 准确称取 0.3014 g 对溴苯甲酸和 0.2785 g 三苯基氧膦, 0.1833 g $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 其他操作同 3.1.1。

3.1.6. 制备含 BA 的铈配合物

按照氯化铈：苯甲酸：三苯基氧磷 = 1:3:2 的摩尔比[14]计算，称取 0.3366 g 苯甲酸和 0.2783 g 三苯基氧磷，0.1863 g $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，其他操作同 3.1.1。

4. 方法优化

通过实验了解水热法耗时长，消耗功率大，且收率不算高。通过查阅文献[16] [17]，发现水热法可以用超声法和微波法等进行辅助，为提高制备效率及降低成本，以反应现象较明显的 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 为目标铈配合物对实验方案进行优化。

4.1. 反应方法对收率的影响

按照氯化铈：2-噻吩甲酰三氟丙酮：三苯基氧磷 = 1:3:2 的摩尔比计算，称取三份样品，分别采用水浴法、微波辅助法和超声法进行反应。

4.1.1. 水浴法

将三份样品溶于 10 mL 无水乙醇，具体参考 3.1.1。

4.1.2. 超声辅助法

将混合液倒入圆底烧瓶，放置于超声反应器中，搅拌 1 h 并 65℃ 超声水浴，后续操作同 3.1.1。

4.1.3. 微波辅助法

将混合液倒入三口圆底烧瓶并放入磁石，用玻璃塞将左右瓶口封住，放入微波系统中，通循环水，打开磁力搅拌，将程序设定为四个步骤，每个步骤为功率 200 W、反应 5 min，并打开磁力系统。反应停止，待系统冷却至室温，取下圆底烧瓶，冷却。后续操作同 3.1.1。

4.2. 单因素对收率的影响

通过 4.1 实验得到效率较高的合成方法，对该方法进行功率、温度、反应时间、料液比等的单因素实验。最终得到合成 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 的最佳条件。

5. 表征方法

5.1. 紫外 - 可见吸收光谱

使用 UV-2450 紫外分光光度计对六种配体的吸收峰进行观察，判断配合物合成情况。

5.2. 红外光谱

采用 BRUKER TENSOR-27 FT-IR 型傅里叶红外光谱仪对六种配合物的官能团和结构进行鉴定。在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内，用 KBr 压片法测定配体与配合物的红外光谱。需特别注意水分的去除，水对测红外有干扰。

6. 发光性能测定方法

采用日立 F-4600 型分子荧光光谱仪，扫描所制备的六种配合物在氯仿中($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 200~800 nm 范围的荧光光谱，对配合物的荧光强度进行测试。

7. 铈的含量测定方法

采用铂金埃尔默 Elan DRC-e 型电感耦合等离子体体质谱仪，测定样品中稀土金属铈的含量。

8. 结果与分析

8.1. 实验结果

8.1.1. 收率计算

将上述恒重后的产物冷却至室温，称重，将样品所测得的质量除以根据摩尔比 1:1 计算出的 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的理论产量：

$$\text{收率} = \frac{m_{\text{样品}} * M_{\text{样品}}}{\text{六水合氯化铕的质量} * 366.41} \times 100\% \quad (1)$$

由表 1 可知，第一配体为 2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)时，铕配合物收率最高。

Table 1. Preparation of europium complex

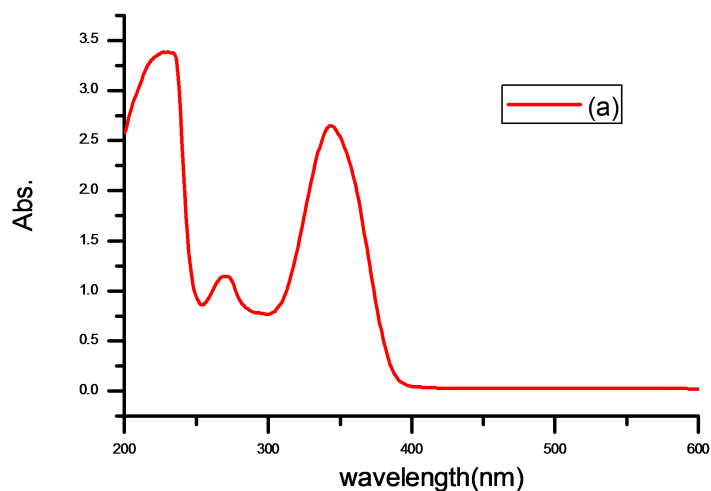
表 1. 不同第一配体制备铕配合物的结果

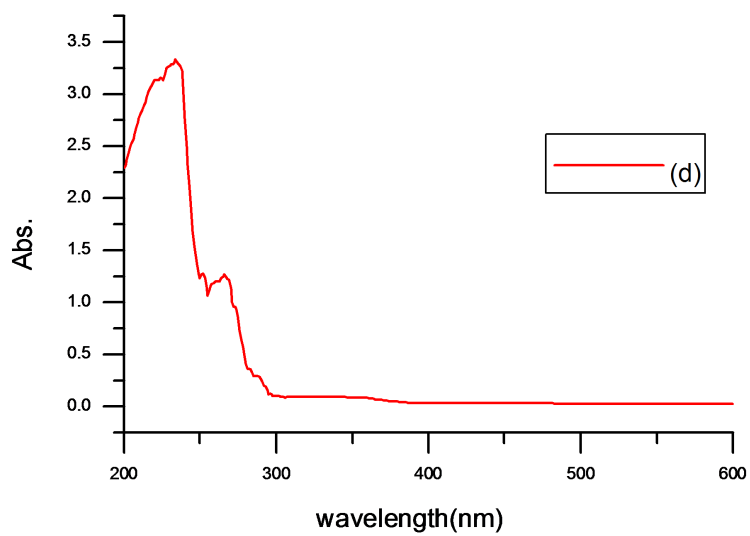
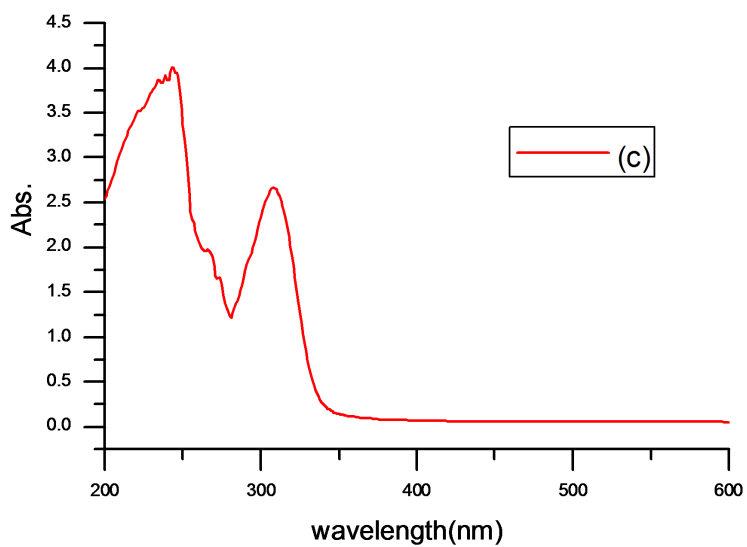
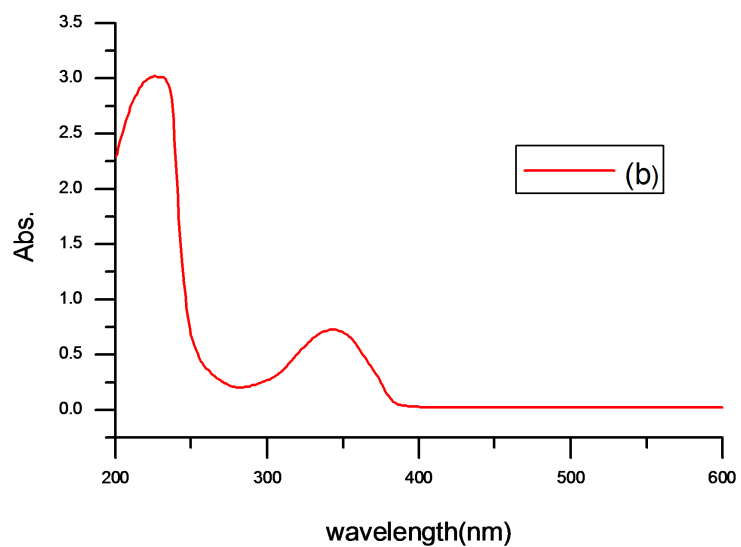
| 第一配体 | 产量(g) | 收率(%) |
|-------|--------|-------|
| TTA | 0.5183 | 75.35 |
| DBM | 0.3383 | 61.35 |
| SA | 0.3658 | 65.05 |
| Hacac | 0.1042 | 28.55 |
| PBrBA | 0.2703 | 41.19 |
| BA | 0.1090 | 19.94 |

8.1.2. 紫外 - 可见吸收光谱

由不同配体制备的六种配合物在氯仿中(1×10^{-4} mol/L)的紫外 - 可见吸收光谱如图 1。

图 1(a)与文献[18]所示光谱图相同。配合物较易溶于氯仿等挥发性溶剂，在 200~600 nm 范围内有三个较大吸收峰，HTTA 有个 269 nm 的吸收峰。配体及配合物在紫外光区均有较强的吸收，来源于 $\pi \sim \pi^*$ 及 $n \sim \pi^*$ 跃迁。在配合物的紫外吸收光谱上，配体 TPPO 的峰位形成配合物后消失，配体在 290 nm 附近峰位移至 343 nm，大大增强了配合物的吸收强度，表明形成比配体更大的共轭体系。配合物峰形与第一配体相似，说明紫外吸收主要来自第一配体的贡献。峰位及峰强度的改变证明配体与稀土离子形成了键合作用。





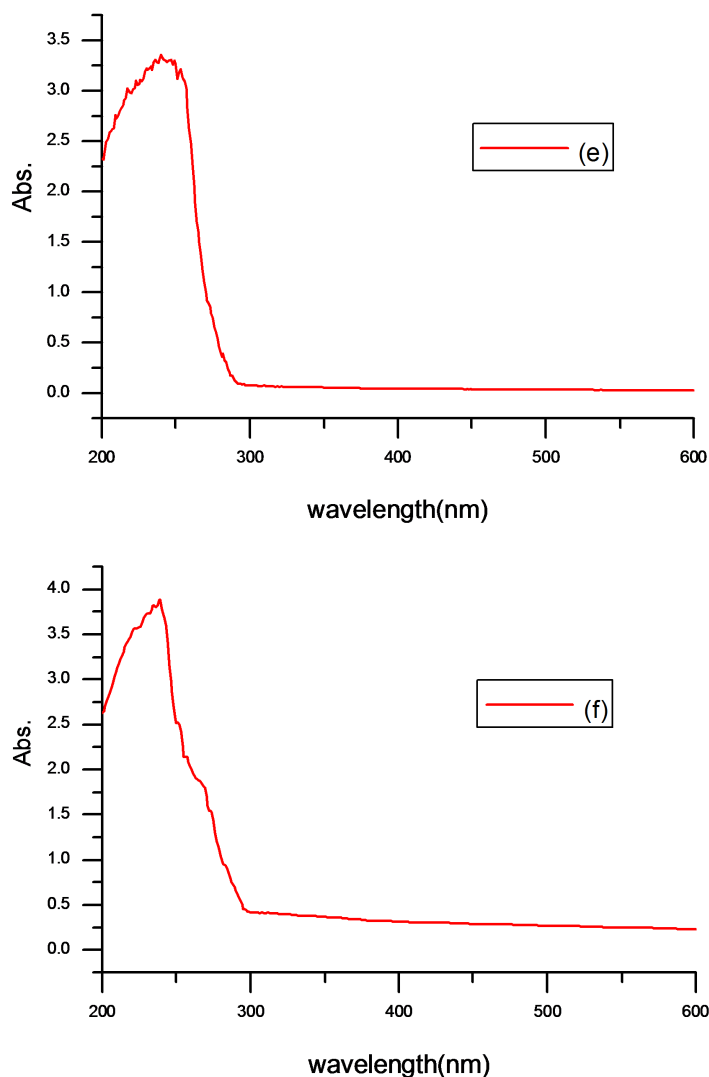


Figure 1. UV-Vis absorption spectra of the complexes with TTA (a)、DBM (b)、SA (c)、Hacac (d)、PBrBA (e) and BA (f)

图 1. 配合物中第一配体分别为 TTA (a)、DBM (b)、SA (c)、Hacac (d)、PBrBA (e)和 BA (f)的紫外 - 可见吸收光谱图

图 1(b)、图 1(c)、图 1(d)存在与文献[19]所示光谱图相似的波峰，分别显示二苯甲酰甲烷、水杨酸、乙酰丙酮为第一配体制成配合物的紫外吸收光谱。峰位分别为 348、313、344 nm，都处于本试验所需波段，但相比于图 1(a)峰高过低。

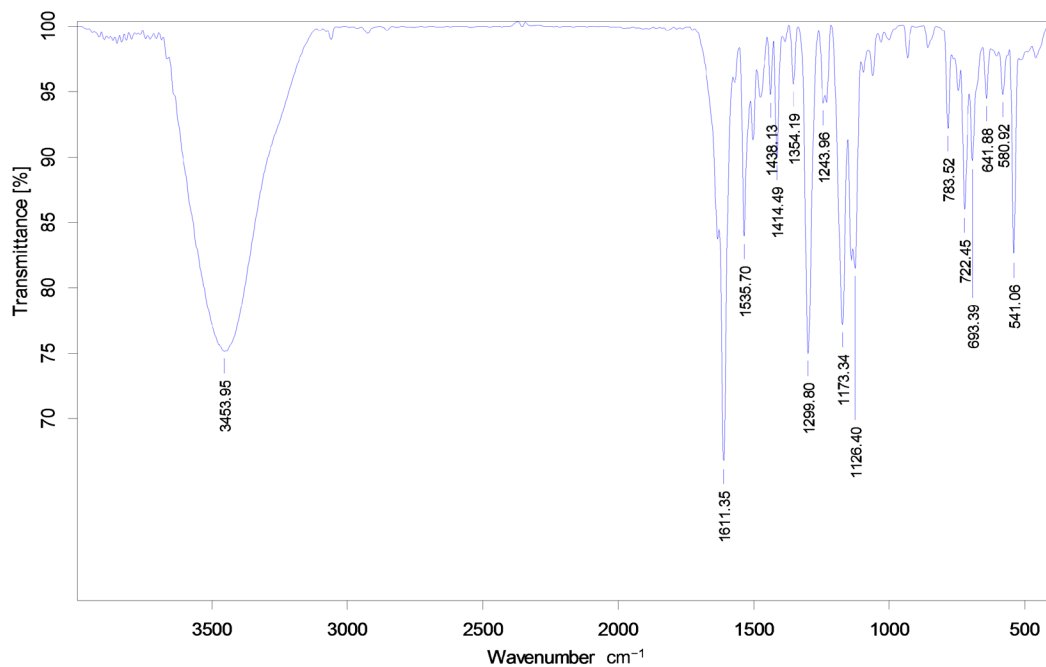
图 1(e)、图 1(f)分别显示对溴苯甲酸和苯甲酸为第一配体制成配合物的紫外吸收光谱。都在 238 nm 有较大吸收峰，图 1(e)在 344 nm 有一个较小波峰。

8.1.3. 红外吸收光谱

配合物的红外光谱特征吸收峰和配体的特征吸收峰明显不同。

如图 2，配合物的红外吸收光谱图显示了与文献[18]一样的波峰。自由配体 HTTA 有 2 个羰基不对称伸缩振动峰，靠近噻吩环的 C=O 为 1656 cm^{-1} 附近，靠近电负性强的三氟甲基的 C=O 为 1620 cm^{-1} 附近。

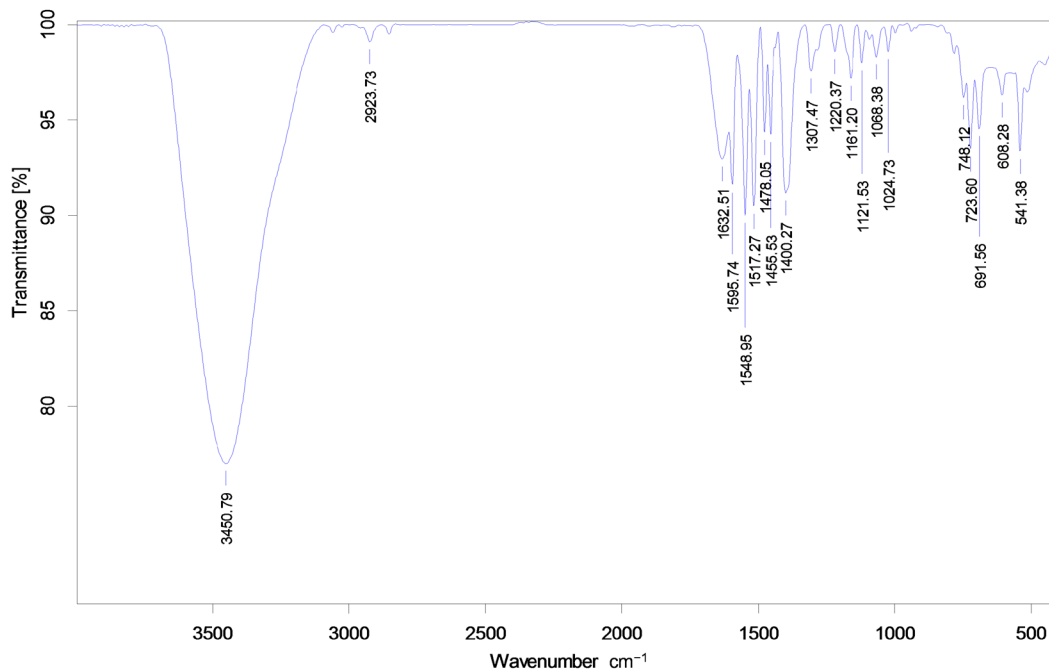
羰基不对称伸缩振动峰在形成配合物后分别红移至 1611 cm^{-1} 、 1632 cm^{-1} 、 1629 cm^{-1} 、 1637 cm^{-1} 、 1590



| | | | |
|------------------------|--------------------|------------------------------------|------------|
| D:\LSS\第一次咪吩 (phen) .0 | Sample description | Instrument type and / or accessory | 17/07/2019 |
|------------------------|--------------------|------------------------------------|------------|

Page 1/1

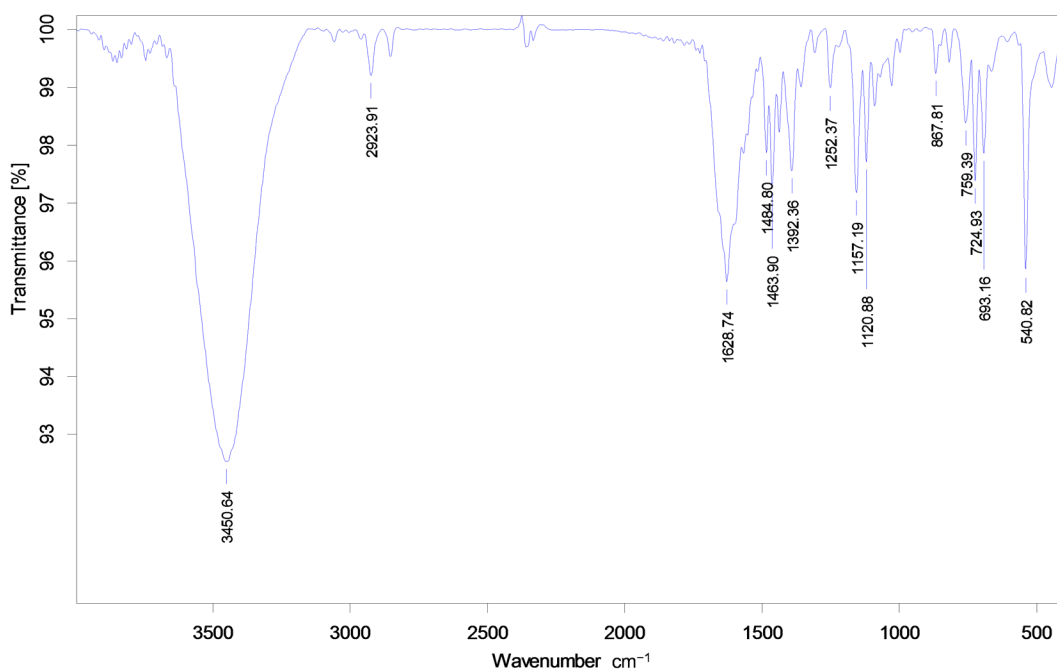
(a)



| | | | |
|------------------------|--------------------|------------------------------------|------------|
| D:\LSS\第一次咪吩 (phen) .5 | Sample description | Instrument type and / or accessory | 17/07/2019 |
|------------------------|--------------------|------------------------------------|------------|

Page 1/1

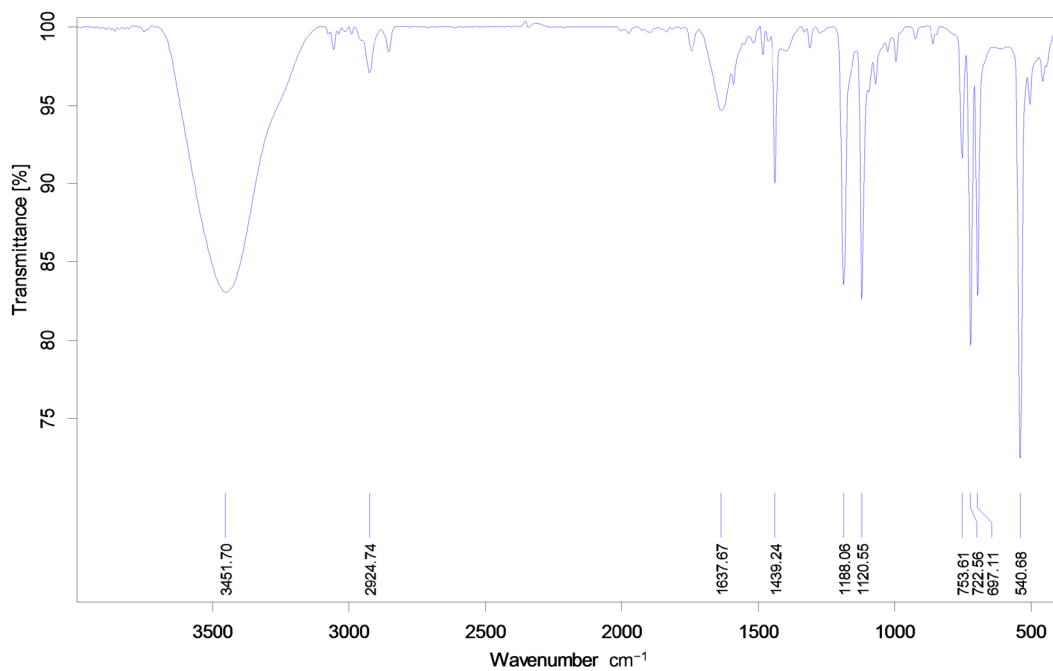
(b)



C:\Sample description.2 Sample description Instrument type and / or accessory 15/07/2019

Page 1/1

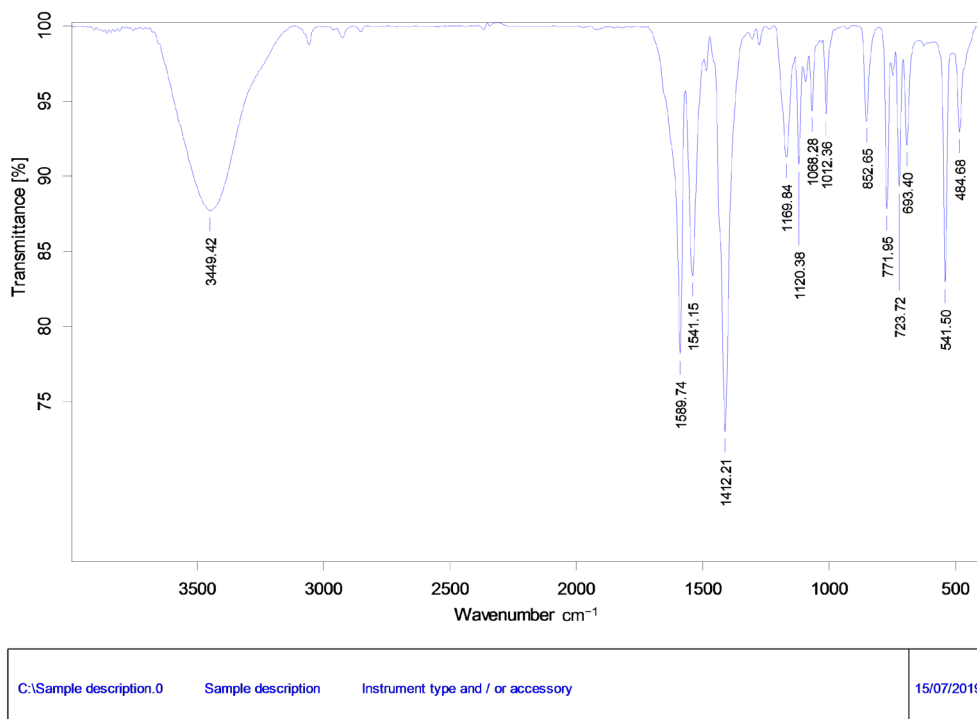
(c)



D:\huaxuejingsai\吴源\Sample description.27 Sample description Instrument type and / or accessory 14/07/2019

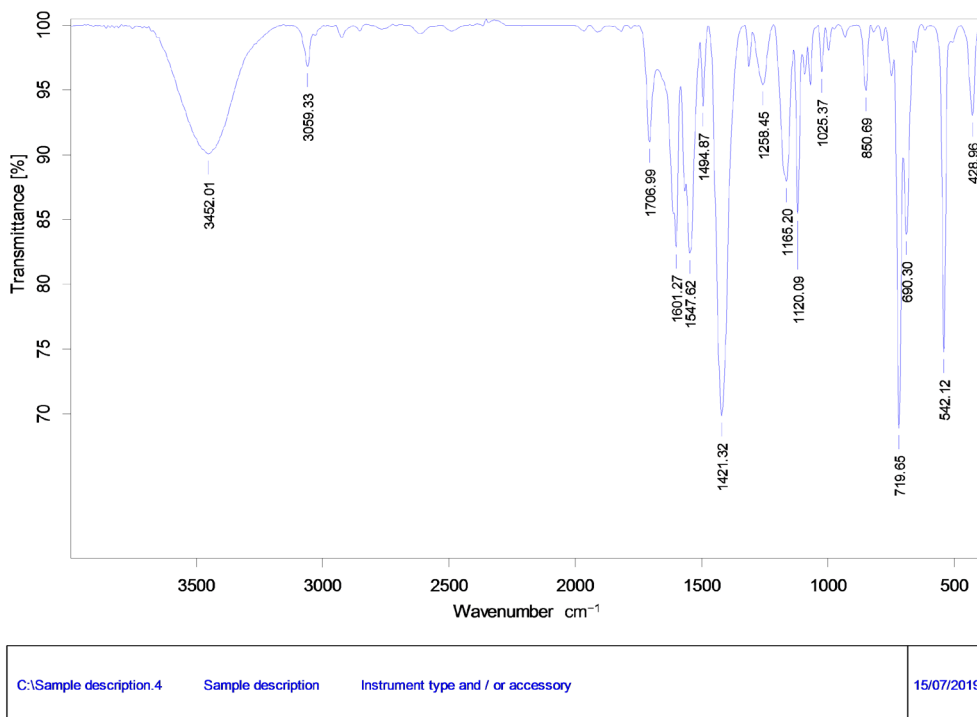
Page 1/1

(d)



Page 1/1

(e)



Page 1/1

(f)

Figure 2. FT-IR spectra of the complexes with TTA (a), DBM (b), SA (c), Hacac (d), PBrBA (e) and BA (f)
图 2. 配合物中第一配体分别为 TTA (a)、DBM (b)、SA (c)、Hacac (d)、PBrBA (e)和 BA (f)的红外吸收光谱图

cm^{-1} 、 1707 cm^{-1} ，羰基的频率发生低频位移，出现红移现象，说明稀土金属和羰基配位。配位后的 C=C 双键位于 1535 cm^{-1} 、 1548 cm^{-1} 、 1485 cm^{-1} 、 1439 cm^{-1} 、 1541 cm^{-1} 、 1548 cm^{-1} ，与配位前相比后移。配体 TPPO 的 P=O 伸缩振动峰由 1190 cm^{-1} 附近分别红移至 1173 cm^{-1} 、 1161 cm^{-1} 、 1157 cm^{-1} 、 1188 cm^{-1} 、 1169 cm^{-1} 、 1166 cm^{-1} 附近，同时六种配合物在 540 cm^{-1} 附近都出现了 Eu-O 的伸缩振动吸收峰，进一步证实氧原子与铕离子配位。配合物在 3450 cm^{-1} 附近有一个羟基反对称伸吸收，-OH 的峰值远小于六水合氯化铕，这些说明稀土离子与配体 HTTA、TPPO 发生了配位。

8.1.4. 荧光光谱分析

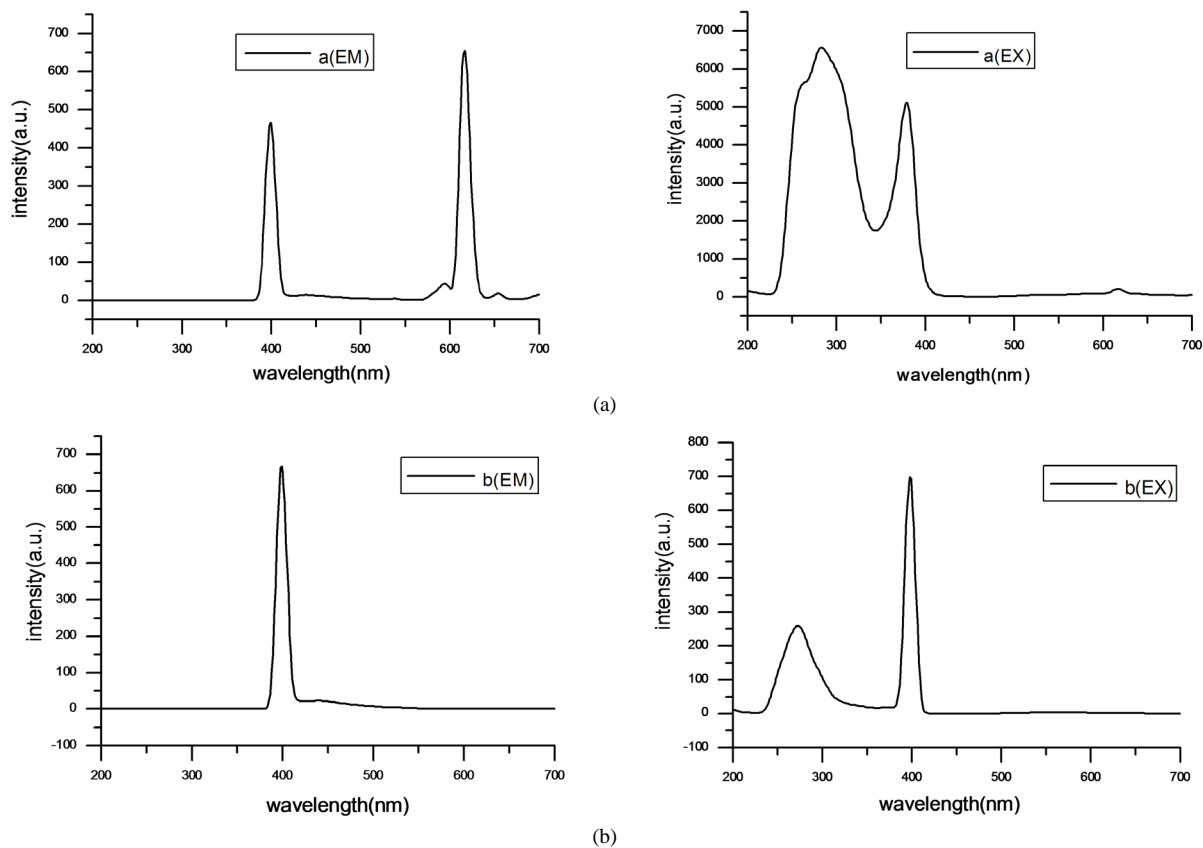
首先用紫外最大吸收波长作为激发光，快速扫描发射谱，然后选择发射谱中最强信号对应的波长作为检测波长，扫描激发谱[8]。

由不同配体制备的六种配合物在氯仿中($1 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$) 200~800 nm 范围的荧光光谱如下。

由图 3 荧光吸收光谱可知，羧酸配体与铕配合物的荧光光谱均以配体的强宽峰为主，其 610 至 620 nm 的发射峰，属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁，发出红色荧光，同时也是 Eu(III) 离子的特征发射峰，其强度受配位环境的影响，在五个 Eu^{3+} 的荧光发射峰中，以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁的相对荧光强度最强[20]，表明 Eu(III) 中心离子没有反演对称中心。

其余配合物都只有在 400nm 左右的一条窄吸收峰，只有 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 的吸收峰在该范围内为 616.2 nm，且最大波峰的形状与文献[3]的谱图相同。由配合物的发射光谱可以看出 616 nm 发射峰又窄又强，表明配体最低三重态能级与 Eu^{3+} 的发射能级 ${}^5\text{D}_0$ 匹配较好，不存在反演中心，色纯度较高。

由荧光发射光谱可知，200~300 nm 的范围内只有 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 存在较宽强吸收峰。其余均低于 400 nm 左右的峰值。



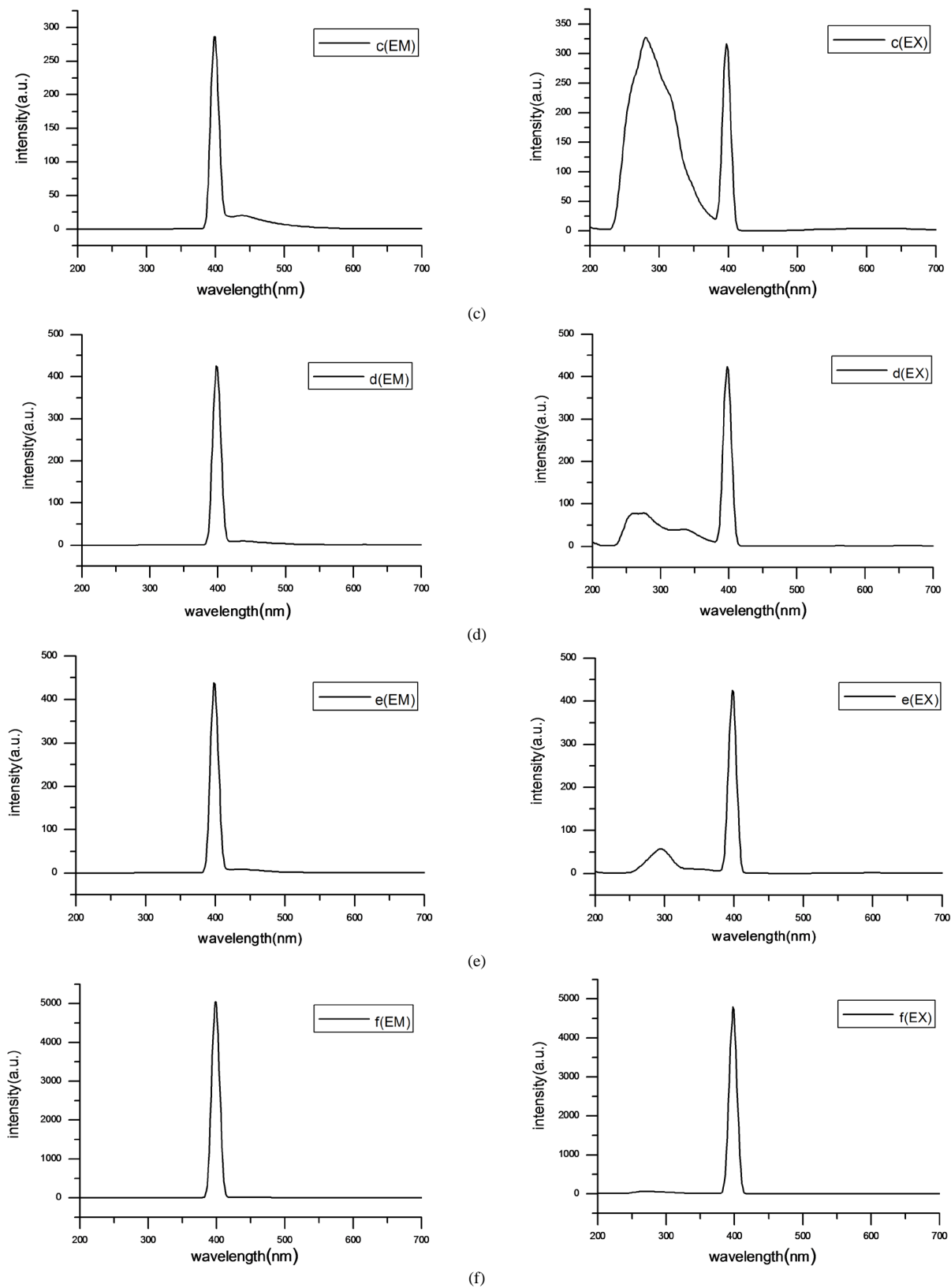


Figure 3. Fluorescence spectra of the complexes with TTA (a), DBM (b), SA (c), Hacac (d), PBrBA (e) and BA (f)
图 3. 配合物中第一配体分别为 TTA (a)、DBM (b)、SA (c)、Hacac (d)、PBrBA (e) 和 BA (f) 的荧光光谱图

8.1.5. 结果

结合上述测试分析结果, 水浴法制备的六种配合物中, 以 2-噻吩甲酰三氟丙酮为第一配体制备的三元配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, 发光性能最好, 荧光强度最大。

8.2. $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 的 ICP-MS 分析

称取 0.1141 g 样品检测, 以标液浓度为 0、1、5、10、15、20 ppb。

得到线性方程 $y = 135.649X + 1517.61$ ($R^2 = 0.999584$), 测得 Eu 含量为 115.57 g/kg。

分析结果见表 2。

Table 2. Element concentration in $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$

表 2. $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 中的元素浓度

| $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ | 实际含量 | 理论含量 | 相对误差 |
|--|--------|--------|------|
| Eu 元素 | 11.56% | 12.00% | 3.6% |

8.3. 方法优化结果

8.3.1. 反应方法对收率的影响

根据公式(1)计算收率, 结果如表 3。

Table 3. Effect of reaction method on yield

表 3. 反应方法对收率的影响

| 反应方法 | 水浴法 | 超声法 | 微波法 |
|-------|-------|-------|--------|
| 反应时间 | 4 h | 1 h | 20 min |
| 收率(%) | 75.35 | 67.57 | 65.31 |

由上述看, 虽然微波法在收率上较低, 但与超声法所得收率相差不大, 且从反应时间上看, 微波辅助法的用时仅为 20 分钟, 远低于其余两种。所以本实验铕配合物的最佳制备方式是微波辅助法。

8.3.2. 单因素对收率的影响

由上述可知, 在水浴法, 超声法, 微波法之中, 微波法制备配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, 但是产率只有 65.31%。为了制备出产率更高的 LED 发光材料, 对微波功率、反应时间、料液比进行单因素实验。因该实验室微波系统的温控系统受损, 且温度主要受微波功率的影响, 故本次实验不考虑温度因素对收率的影响。

(1) 功率

设定微波反应时间为 20 min, 料液比为 1:25。称取 0.0366 g $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.0667 g 2-噻吩甲酰三氟丙酮、0.0557 g 三苯基氧磷溶于 5 mL 无水乙醇, 在磁力搅拌的条件下, 滴加 2.0 mol/L 的氢氧化钠溶液, 调节 pH 至 6~7, 分别在 100 W、150 W、200 W、250 W 下进行反应。反应结束后, 进行收率计算, 如下表 4:

Table 4. Effect of microwave power on the yield of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$

表 4. 微波功率对 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 收率的影响

| 微波功率(W) | 100 | 150 | 200 | 250 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 收率(%) | 36.86 | 54.17 | 65.31 | 39.39 |

在微波功率为 200 W 时, 配合物收率达到最大, 为 65.31%, 故在 200 W 左右最为合适。

(2) 时间

设定微波反应功率为 200 W, 料液比为 1:25。制备相同的混合液同 6.2.1, 分别在 10 min、15 min、20 min、25 min、30 min 下进行反应。结果如下:

Table 5. Effect of microwave time on the yield of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$

表 5. 微波时间对 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 收率的影响

| 微波时间(min) | 10 | 15 | 20 | 25 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 收率(%) | 53.08 | 50.18 | 65.31 | 43.08 |

由上述表 5 数据可得, 收率随着时间增加而增加, 在 20 min 的时候达到最大值 65.31%, 为最佳反应时间条件。随着时间继续加长, 产率开始有所下降。反应时间的加长, 能让反应更完全, 但保持的时间的加长, 会使配合物发生副反应, 造成产率下降。

(3) 料液比

设定微波反应功率为 200 W, 时间为 20 min。称取同 6.2.1 的等量样品, 分别溶于 1:15、1:20、1:25、1:30、1:50 无水乙醇, 调 pH, 在 20 min 条件下进行反应。结果如下:

Table 6. Effect of feed-to-liquid ratio on the yield of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$

表 6. 料液比对 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 收率的影响

| 料液比 | 1:15 | 1:20 | 1:25 | 1:30 | 1:50 |
|--|-------|-------|-------|-------|------|
| $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 收率(%) | 68.63 | 37.04 | 65.31 | 25.69 | 1.09 |

如表 6 所示, 在料液比为 1:15 时, 表现为产率最高, 为 68.63%, 之后随着溶剂用量的增加, 收率下降, 可能因为过量乙醇导致结晶无法析出。当料液比小于 1:15 时, 溶液无法浸没样品, 故不考虑更小的料液比。

8.3.3. 结果

经过优化实验得出, 采用微波法辅助反应制备配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 的最佳工艺条件为: 微波反应时间 20 min, 功率 200 W, 料液比 1:15。在此反应条件下 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 的收率可达 68.63%, 此制备方法相比传统的制备方法, 具有耗时少、能耗低和提取效率高等优势, 在稀土有机配合物发光材料的制备应用中, 具有一定的优势。

9. 结论

(1) 通过水浴法制备出的稀土发光材料中, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 产量高、荧光性能好, 结果表明 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 配合物符合当前研究所需。

(2) 运用微波法、超声法、水浴法辅助制备 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 发光材料。较水浴法来说, 微波法具有耗时短、耗能低、产率高等优点, 是制备 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 发光材料的新型方法。

(3) 首次对微波法进行了反应物料液比、微波功率、反应时间三因素的实验优化, 得出最优工艺: 微波反应时间 20 min, 功率 200 W, 料液比 1:15。产率为 68.63%。较优化之前 75.35% 的产率, 只降低了 7%, 用时却缩短为原来的十二分之一。

基金项目

浙江省高校实验室工作研究项目(YB201845)。

参考文献

- [1] Weissman, S.I. (1942) Intramolecular Energy Transfer the Fluorescence of Complexes of Europium. *The Journal of Chemical Physics*, **10**, 214-217. <https://doi.org/10.1063/1.1723709>
- [2] 肖尊宏. 对丙烯酰氧基苯甲酸的合成及其铈配合物的发光性能[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2019, 37(5): 9-12.
- [3] 王莹, 佟德成, 宋春香, 等. 稀土配合物 Eu(TTA)₃(TPPO)₂ 的合成、表征及发光性质研究[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2016, 25(1): 14-17.
- [4] 孙梦婷, 陆思宇, 孙晶, 等. 以不同铈配合物为探针分子的温敏漆制备及性能[J]. 无机化学学报, 2017, 33(7): 1217-1222.
- [5] 吕国伟, 李勇, 李卫华, 等. 苯甲酸及其一氯代衍生物与邻菲罗啉或联吡啶的稀土铈三元配合物的荧光性质[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(2): 307-310.
- [6] 董艳萍, 邢宗红, 田喜强, 等. 不对称结构 1,3-二酮 Eu(III)配合物的合成及荧光性能[J]. 应用化工, 2016, 45(4): 704-706.
- [7] 林肖漪, 朱永朝, 孟祥茹. 咪唑二羧酸构筑的铈配合物的合成、晶体结构及发光性能[J]. 应用化学, 2018, 35(1): 82-88.
- [8] 李勇, 高新, 邓振波, 等. 苯甲酰水杨酸的制备及其与稀土络合物光致发光现象研究[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(6): 548-551.
- [9] 师奇松, 谢瑛鸾, 戴晔, 等. Eu(TTA)₃(TPPO)₂/PANI/PVP 荧光导电双功能复合纳米纤维的合成及性能表征[J]. 功能材料, 2017, 48(7): 140-144.
- [10] 何玉鲜, 西鹏, 黄象安. 对羟基苯甲酸稀土(铈)配合物及其荧光纤维的制备[J]. 合成纤维, 2007, 36(1): 9-12.
- [11] 张莹, 王志强, 吕双双, 等. 丁二酸铈配合物的合成及其荧光性质[J]. 大连工业大学学报, 2018, 37(2): 130-132.
- [12] 李焕荣, 王天任. 基于稀土配合物和离子液体的新型稀土发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2018, 39(4): 425-439.
- [13] 杨跃涛, 张淑仪. 稀土-二苯甲酰甲烷、邻菲咯啉固态配合物及其掺杂硅胶共发光效应的光声光谱研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(4): 666-670.
- [14] 陈连清, 周泉, 黄林伟, 等. 邻菲咯啉缩单胺类席夫碱衍生物及其铈配合物的合成和光物理性能研究[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2016, 35(1): 1-6.
- [15] 毕冠, 孙晶, 周晨, 等. 以[Eu(PBrBA)₃phen]和[Eu(PCBA)₃phen]为探针的温敏漆制备及其性能对比[J]. 无机化学学报, 2019, 35(2): 203-208.
- [16] 方毅林, 张业, 刘茜, 等. 铈-香豆素-3-羧酸配合物的合成、表征及其荧光性质研究[J]. 化学试剂, 2011, 33(11): 1045-1048, 1053.
- [17] 丁敬德, 周英杰, 胡晓熙, 等. 微波辐射制备含铈荧光配合物及其性能表征[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2013, 35(4): 437-440.
- [18] 杨默. 用于白光 LED 的紫外激发下的单一基质磷酸盐以及硅酸盐荧光粉的制备与研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [19] 师奇松, 谢瑛鸾, 戴晔, 等. Eu(TTA)₃(TPPO)₂/PANI/PVP 荧光导电双功能复合纳米纤维的合成及性能表征[J]. 功能材料, 2017, 48(7): 140-144.
- [20] 任慧娟, 孙德慧. 苯甲酸铈发光配合物的合成与表征[J]. 长春工程学院学报(自然科学版), 2010, 11(3): 167-170.