

铈(III)- β -二酮-碱三元配合物的 合成及其光谱研究

李沅英 龚孟谦* 杨燕生 李美球 陈瑞耘

(中山大学化学系, 广州 510275)

本文合成了铈(III)与五种 β -二酮(乙酰丙酮 Acac、苯甲酰丙酮 BA、二苯甲酰甲烷 DBM、三氟乙酰丙酮 TFA 和噻吩甲烷三氟丙酮 TTA) 和碱(邻菲罗啉 phen、哌啶 pip、NaOH) 的十三种固体三元配合物, 其组成为 $\text{Eu}\beta_3 \cdot \text{phen}$ 或 $\text{C}^+ (\text{Eu}\beta_4)^-$, ($\text{C}^+ = \text{Hpip}^+$ 或 Na^+) 测定了它们的红外、紫外和荧光光谱, 观察到当第二配体相同时, 随着 β -二酮分子中的甲基被苯基、三氟甲基或噻吩基取代时, 其配合物的相对荧光强度增大, 第二配体的性质也影响配合物的相对荧光强度, 表明分子中离域 π 键范围的大小和含该键平面的刚性是影响其荧光性质的重要因素。

关键词: 铈 β -二酮 三元配合物 荧光

自 1942 年 S.I. Weissman 发表希土螯合物的发光性质以来, 希土- β -二酮配合物的研究发展很快⁽¹⁾, 但对于希土 β -二酮的三元固态配合物的系统研究尚少⁽²⁻⁴⁾。本文合成了十三种铈(III) β -二酮三元固态配合物, 其组成为 $\text{Eu}\beta_3\text{phen}$ 或 $\text{C}^+ (\text{Eu}\beta_4)^-$ 。研究了它们的红外、紫外和荧光光谱, 探讨了影响配合物荧光强度的因素。

实 验 部 分

一. 原料和试剂:

氧化铈 Eu_2O_3 含量 > 99.95% 广州珠江冶炼厂。其余试剂均为国产 A.R. 试剂。

二. 仪器和测定条件

1. Eu(III) 含量测定: EDTA 容量分析法。
2. C、H、N 含量测定: 美国 PERKIN ELMER 公司 240C 型元素分析仪, 950℃。
3. 红外吸收光谱测定: 美国 NICOLET 公司 5DX FTIR 光谱仪, 扫描范围 300-4000 cm^{-1} , KBr 压片法, 波长分辨率优于 4 cm^{-1} 。
4. 紫外吸收光谱测定: 日本岛津 UV-240 型紫外-可见分光光度计, 波长分辨率 0.15 nm, 狭缝 1 nm, 溶液厚度 1 cm, 甲醇为溶剂。
5. 荧光激发与发射光谱测定: 日本日立 850 型荧光分光光度计, 波长分辨率优于 0.15 nm, 参比: 空气。

三. 配合物合成

1. $\text{Eu}\beta_3\text{phen}$: Eu_2O_3 配制成 pH=5 的 EuCl_3 溶液, EuCl_3 、 β -二酮按 1:3 摩尔比在 95% 乙醇介质中反应, 水浴加热, 滴入 $2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH (或 $6\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 氨水) 至 pH 7, 再加入计算量的

本文于 1988 年 1 月 25 日收到。

* 本文由龚孟谦执笔。

phen-乙醇溶液, 得沉淀, 以 1:1 乙醇-水洗涤, 真空干燥, 得产物。

2. $\text{Na}(\text{Eu}\beta_4)$: $\text{Na}(\text{Eu}(\text{BA})_4)$ 和 $\text{Na}(\text{Eu}(\text{DBM})_4)$ 按 L.R.Melby 等的方法^[2], $\text{Na}(\text{Eu}(\text{Acac})_4)$ 按 G.A.Crosby 的方法^[5]合成。 $\text{Na}(\text{Eu}(\text{TFA})_4)$ 和 $\text{Na}(\text{Eu}(\text{TTA})_4)$: EuCl_3 、TFA(或 TTA)按 1:4 摩尔比在 95%乙醇中加热反应, 滴入 NaOH 溶液至 $\text{pH}=7$, 有沉淀析出。前者过滤, 以 1:1 乙醇-水洗涤沉淀, 真空干燥; 后者析出油状物, 以乙酸乙酯溶解, 以石油醚处理, 同上洗涤、干燥, 得粉末状产物。

3. $\text{Hpip}(\text{Eu}\beta_4)$: EuCl_3 、 β -二酮、pip 按 1:4:1 摩尔比, 在无水乙醇中加热反应, 浓缩, 放置、过滤, 洗涤, 真空干燥, 得产物。

结果与讨论

一. 配合物的组成

合成的各配合物的元素分析结果及按有关化学式的计算值列于表 1, 由表 1 可见, 测定值与计算值吻合。故确定所得配合物的化学式分别为 $\text{Eu}\beta_3\text{phen}$ 、 $\text{Na}(\text{Eu}\beta_4)$ 或 $\text{Hip}(\text{Eu}\beta_4)$ 。

表 1 $\text{Eu}(\text{III})$ 三元配合物的组成分析数据

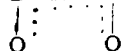
Table 1 Chemical Analytical Data for the $\text{Eu}(\text{III})$ Ternary Complexes

complexes	obs. (%)				calc. (%)			
	Eu	C	H	N	Eu	C	H	N
$\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	23.63	50.85	4.56	4.32	24.15	51.48	4.61	4.45
$\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	16.51	61.68	4.32	3.43	16.63	61.84	4.32	3.43
$\text{Eu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	15.06	63.83	4.07	2.07	15.17	68.26	4.12	2.80
$\text{Eu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2)_3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	19.46	40.70	2.58	3.56	19.21	40.89	2.52	3.53
$\text{Eu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{S})_3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	17.70	42.57	2.03	2.70	15.26	43.42	2.02	2.81
$\text{NaEu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$	27.44	40.96	4.86	...	26.62	42.03	4.90	...
$\text{NaEu}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_4$	18.44	58.61	4.37	...	18.53	58.61	4.43	...
$\text{NaEu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_4$	14.15	67.79	4.46	...	14.23	67.48	4.15	...
$\text{NaEu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2)_4$	21.99	28.29	1.92	...	19.30	30.48	2.03	...
$\text{NaEu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{S})_4$	14.72	36.62	1.73	...	14.34	36.27	1.52	...
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NEu}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_4$	17.13	60.86	5.48	1.61	17.21	61.22	5.48	1.59
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NEu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_4$	14.65	67.61	4.82	1.03	13.43	69.02	4.99	1.24
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NEu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{S})_4$	13.94	39.23	2.43	1.24	13.53	39.60	2.51	1.25

二. 红外吸收光谱分析

β -二酮、phen、pip 和各配合物重要红外吸收谱带列于表 2。

表 2 数据表明: 在形成配合物后, 各 β -二酮的 $\nu_{\text{C=O}}$ 频率均有不同程度的红移。这是由于 β -二酮的 C=O π 键变为配合物中的离域 π 键 $\text{R}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{R}$, C 、 O 之间电子云密度下降力



常数变小。含 phen 的五种配合物与 phen 相比, 其 $\nu_{\text{C=N}}$ 频率亦发生红移, 表明 $\text{Eu}-\text{N}$ 配位键的形成降低了 phen 杂环中 C=N 键的力常数。配合物红外光谱图中新出现的 $\text{Eu}-\text{O}$ ($400-438\text{cm}^{-1}$) 和 $\text{Eu}-\text{N}$ ($490-515\text{cm}^{-1}$) 伸缩振动吸收峰, 亦证实了配位键的形成。陈伯涛曾观察到类似的现象^[6]。

表 2 Eu(III)三元配合物及有关配体的红外光谱主要数据

Table 2 IR Typical Data of β -Diketones, phen,pip and the Eu (III) Complexes (in cm^{-1})

compounds	$\nu_{\text{C=O}}$	$\Phi_{\pi_{\text{C-H}}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-Cl}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\delta_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	pip	$\nu_{\text{Eu-O}}$	$\nu_{\text{Eu-N}}$
HAcac	1628(vs)									
HBA	1598(s)	696(m) 760(s)	610(w)							
HDBM	1602(s)	679(s) 754(vs)	610(m)							
HTFA	1660(s)			860(w)						
HTTA	1654(vs)			854(m) 1365(m) 740(s)						
phen							1658(m)			
pip								2940(s) 2857(m)		
								1279(s)		
Eu(Acac) ₃ phen	1565(s)						1594(s)		400(m) 515(w)	
NaEu(Acac) ₄	1595(vs)								423(w)	
Eu(BA) ₃ phen	1568(s)	716(s) 755(m)	615(w)				1597(s)		403(m) 515(m)	
NaEu(BA) ₄	1593(s)	716(m) 756(m)	605(w)						400(m)	
HpipEu(BA) ₄	1600(s)	716(s) 755(m)	615(w)					2951(m) 2850(m)	403(m)	
								1280(s)		
Eu(DBM) ₃ phen	1595(s)	689(s) 756(s)	615(m)				1620(m)		428(w) 515(m)	
NaEu(DBM) ₄	1601(s)	688(m) 743(m)	612(m)						432(m)	
HpipEu(DBM) ₄	1598(s)	690(s) 750(m)	612(m)					2940(w) 2850(w)	438(w)	
								1284(m)		
Eu(TFA) ₃ phen	1630(s)			860(w)			1640(m)		420(w) 490(w)	
NaEu(TFA) ₄	1625(vs)			860(m)					408(w)	
Eu(TTA) ₃ phen	1625(vs)			861(m) 1355(m) 723(m)	1650(s)				420(w) 493(w)	
NaEu(TTA) ₄	1610(vs)			860(m) 1358(m) 723(m)					425(w)	
HpipEu(TTA) ₄	1609(vs)			860(m) 1364(m) 719(m)				2960(w) 2850(w)	435(w)	
								1246(m)		

* ν =stretching, δ =in-plane bending, π =out-of-plane bending, Φ =phenyl ring, vs=very

strong, m=medium w=weak. KBr disc

三. 紫外吸收光谱分析

EuCl₃、 β -二酮、phen、pip 和各 Eu (III) 三元配合物甲醇溶液的主要紫外吸收谱带数据对应于各 β -二酮的主要紫外吸收峰均红移, 且吸收强度显著增大。这是由于 β -二酮与 Eu (III) 配位时, 其烯醇式失去一个 H⁺, 以二个氧原子与 Eu (III) 配位, 形成最大限度的共轭体系。各配合物的主要吸收谱带均属配体吸收, 是由电子 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起, 属 K 带^[8], 见表 3 所示。

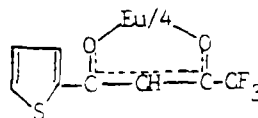
表 3 Eu(III)三元配合物及有关配体的紫外吸收光谱

Table 3 UV Spectrum Data of EuCl₃, β -Diketones, phen
pip and the Eu(III) Complexes (in CH₃OH)

compound	max (nm)	max (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	compounds	max (nm)	max (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)
EuCl ₃	285	1.2 10 ²	NaEu(DBM) ₄	352	4.6 10 ⁶
				251	3.2 10 ⁶
phen	264	2.5 10 ⁴	HpipEu(DBM) ₄	352	8.6 10 ⁴
				250	5.8 10 ⁴
pip	205	4.0 10 ³	HTFA	282	1.0 10 ³
HAcac	274	1.1 10 ⁴	Eu(TFA) ₄ phen	290	4.8 10 ⁴
				265	4.3 10 ⁴
Eu(Acac) ₃ phen	287	3.1 10 ⁴	NaEu(TFA) ₄	295	2.8 10 ⁴
	265	2.8 10 ⁴		213	1.7 10 ⁴
NaEu(Acac) ₄	274	2.1 10 ⁴	HTTA	339	5.5 10 ³
				259	5.9 10 ³
HBA	310	1.5 10 ⁴	Eu(TTA) ₃ phen	340	6.6 10 ⁴
	247	7.2 10 ³		264	5.6 10 ⁴
Eu(BA) ₃ phen	323	4.2 10 ⁴	NaEu(TTA) ₄	341	6.4 10 ⁴
	262	3.8 10 ⁴		266	2.9 10 ⁴
NaEu(BA) ₄	322	6.0 10 ⁴	HpipEu(TTA) ₄	342	5.3 10 ⁴
	244	2.6 10 ⁴		264	3.4 10 ⁴
HpipEu(BA) ₄	320	5.2 10 ⁴	HDBM	342	9.3 10 ²
	244	2.5 10 ⁴		251	3.9 10 ²

四. 荧光激发光谱和发射光谱

各 Eu(III)三元配合物甲醇溶液的激发光谱和发射光谱可以 Eu(DBM)₃·phen 和 NaEu(DBM)₄ 为代表(图 1、2), 主要数据列于表 4。所有配合物溶液的主发射峰均在 ~613nm, 表明这些配合物发光均属中心离子 $m^* \rightarrow n$ 发光机理。发射光谱呈线状, 配体基质对发射波长影响不大, 只起传递能量的作用。该发射峰起因于 Eu³⁺ 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁。在所研究的浓度范围 ($1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 内, 所有配合物的荧光强度均随浓度的增加而增强, 未观察到荧光的浓度猝灭现象。图 3 表明了 Eu(III) 配合物荧光强度对 β -二酮分子结构的依赖关系。当第三组分相同时, 同一组成类型的 Eu(III) 配合物溶液的荧光强度顺序为: TTA > TFA > DBM > BA > Acac, 显然, β -二酮分子中的甲基被苯基、三氟甲基或噻吩基取代, 可提高配合物的荧光强度, 基本上与文献一致。^[3] 这种变化是因为苯基、三氟甲基或噻吩基取代甲基后, 可使分子的 π 电子共轭程度增大。例如:



此外, 比较 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bipy}$ 的荧光强度时, 均观察到含 phen 配合物大于含 bipy 配合物, 这与文献[9]一致。这是因为邻菲罗啉含离域 π 键的范围较大, 该键所在平面的刚

表 4 甲醇溶液中 $\text{Eu}(\text{III})$ 配合物的激发和发射光谱数据

Table 4 EX and EM Spectrum Data of the $\text{Eu}(\text{III})$ Complex Solutions

(in CH_3OH , $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

complexes	EX Spectra		F	EM spectra		F
	EM (nm)	max (nm)		EX (nm)	max (nm)	
$\text{Eu}(\text{Acac})_3\text{phen}$	613	240	0.055	240	613	0.031
		316	0.025		316	0.024*
$\text{NaEu}(\text{Acac})_4$	614	272	0.023	316	614	0.041*
		316	0.042			
$\text{Eu}(\text{BA})_3\text{phen}$	614	300	0.155	300	614	0.154
		361	0.282		361	0.283*
$\text{NaEu}(\text{BA})_4$	613	262	0.602	262	613	0.590
		363	0.462		363	0.457*
$\text{HpipEu}(\text{BA})_4$	613	262	0.591	262	613	0.582
		363	0.481		363	0.481*
$\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$	614	307	0.420	307	614	0.410
		395	0.470		395	0.462*
$\text{NaEu}(\text{DBM})_4$	613	274	0.841	274	613	0.838
		396	0.838		396	0.825*
$\text{HpipEu}(\text{DBM})_4$	614	278	0.839	278	614	0.849
		397	0.805		397	0.837*
$\text{Eu}(\text{TFA})_3\text{phen}$	614	240	1.339	241	614	1.285
		320	3.066		320	2.891*
$\text{NaEu}(\text{TFA})_4$	614	266	6.090	266	614	6.114
		321	5.172		321	5.190*
$\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$	614	305	20.96	305	613	21.08
		376	18.84		376	19.13*
$\text{NaEu}(\text{TTA})_4$	614	305	21.77	305	614	21.83
		377	21.21		377	21.15*
$\text{HpipEu}(\text{TTA})_4$	614	305	22.25	305	614	21.12
		377	23.43		377	23.29*

性比 2', 2'-联吡啶大; 后者由于两个杂环之间的 C-C 单键仍有一定程度的自由旋转而使荧光强度大为减弱。因此, 设计合成荧光化合物时, 应该使它的分子内含有较大范围的共轭 π 键和较好的刚性平面。比较同一 β -二酮的不同 $\text{Eu}(\text{III})$ 配合物甲醇溶液的相对荧光强度 (见表 4 注* 数据) 表明: 离子缔合型的 $\text{C}^+[\text{Eu}\beta_4]$ 荧光强度大于加合配位型的 $\text{Eu}\beta_3\text{phen}$, 这与文献

[10]基本一致,原因有待探明.

图1 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{phen} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
的激发光谱(a)和发射光谱(b、c)

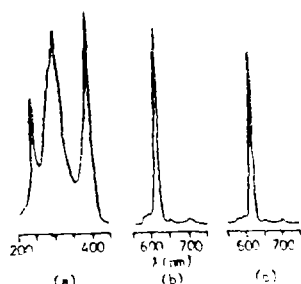


Fig.1 EX spectrum (a) and EM spectra(b,c)

of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ in CH_3OH

($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

(a) EM 614nm, EX scan. = 241nm, $F = 0.271$;

= 307nm, $F = 0.420$; = 395nm, $F = 0.471$

(b) EX 395nm, EM scan. = 614nm, $F = 0.462$

(c) EX 307nm, EM scan. = 614nm, $F = 0.410$

图2 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

的激发光谱(a)和发射光谱(b、c)

Fig.2 EX spectrum (a) and EM spectra (b,c)

of $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ in CH_3OH

($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

(a) EM 613nm, EX scan. = 227nm, $F = 0.427$;

= 274nm, $F = 0.841$; = 396nm, $F = 0.838$

(b) EX 396nm, EM scan. = 613nm, $F = 0.825$

(c) EX 274nm, EM scan. = 613nm, $F = 0.836$.

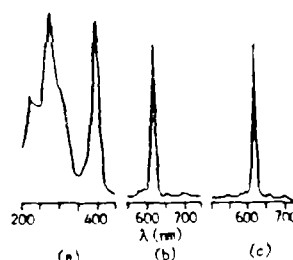
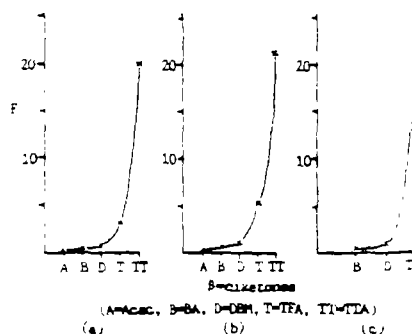


图3 $\text{Eu}(\text{III})$ 配合物荧光强度对 β -二酮结构的关系

Fig.3 Dependence of fluorescent intensity of the
 $\text{Eu}(\text{III})$ complexes on structure of β -diketones
(in CH_3OH , $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, EM 613 nm)

(a) $\text{Eu}\beta_3\text{phen}$; (b) $\text{NaEu}\beta_4$; (c) $\text{HpipEu}\beta_4$



参考文献

- (1) Eirbaum, E.R. et al., Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Ed., System No. 39, Part D3, 65-235 (1981).
- (2) Melby, L.R. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**(23), 5117-31 (1964).
- (3) Filipescu, N. et al., *Nature*, **211**(5052), 960 (1966).
- (4) Карачев, В.Е., и пр., *Ж.Х.Х.*, **29**, 259-61 (1984).
- (5) Crosby, G.A. et al., *J. Chem. Phys.*, **34**(3) 743-8 (1961).
- (6) 陈伯涛等, 无机化学, **3**(1) 30-42 (1987).
- (7) Liang, C.Y. et al., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1588-93 (1967).
- (8) 洪山海, 光谱解析法在有机化学中的应用.

(9) Мелентьева. Е.В., *изв. Укр.Х.Ж.*, 32, 1147-53(1966).

(10) Brecher, C. et al., *J. Chem. Phys.*, 42(3), 1081-96 (1965).

STUDY ON SYNTHESIS AND SPECTRA OF Eu(Ⅲ)- β -DIKETONE-BASE TERNARY COORDINATION COMPOUNDS

Li Yuanying Gong Menglian Yang Yansheng Li Meiqiu Chen Ruiyun

(Zhongshan (Sun Yatsen) University, Guangzhou 510275)

Thirteen solid ternary coordination compounds of Eu (Ⅲ) with five kinds of β -diketones and three kinds of bases were synthesized. Their composition corresponds to $\text{Eu}\beta_3\text{phen}$ or $\text{C}^+(\text{Eu}\beta_4)^-(\beta = \text{acetylacetone Acac, benzylacetone BA, dibenzylmethane DBM, trifluoroacetylacetone TFA, or thenoyltrifluoroacetone TTA, phen} = 1, 10\text{-phenanthroline, C}^+ = \text{piperidinium Hpip}^+ \text{ or Na}^+)$. IR spectra: The stretching vibration frequency of carbonyl of β -diketones ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) in all the complexes shifts to red and the new absorption bands appeared at $400\text{--}438\text{ cm}^{-1}$ and $490\text{--}515\text{ cm}^{-1}$ correspond to the stretching bands of Eu-O and Eu-N, respectively. UV spectra: The absorption peaks of β -diketones in all the complexes shift to red and the intensity increased. The excitation and emission spectra in methanol for the complexes show that the substitution of methyl groups by phenyl, trifluoromethyl or thienyl groups will increase the intensity of fluorescence of the complexes. It also shows that the broader the delocalization of π -electrons and the harder the plane for bonding, the greater the intensity of fluorescence will be.

Keywords: europium diketone ternary coordination compound fluorescence