

希土 Eu(III)与 2-丙酰-茛满二酮-1, 3 的二元、三元配合物的合成、表征及发光性能研究

金毅 杨燕生* 雷衡毅 罗绍文

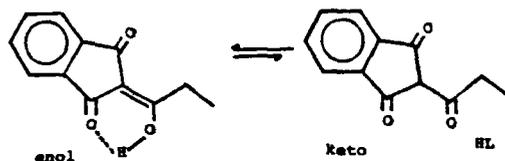
(中山大学化学系, 广州 510275)

合成 2-丙酰-茛满二酮-1, 3 及其 Eu(III)的二元、三元固态配合物, 经化学分析、元素分析确定了配合物的化学组成, 通过红外光谱、紫外光谱进行表征, 用配合物的荧光光谱和配体低温磷光光谱分析了配合物的荧光强度和能有效发光的原因。

关键词: 希土 Eu(III) 2-丙酰-茛满二酮-1, 3 配合物 发光性能

β 二酮是希土离子良好的螯合配体, 其配位性能、配合物的结构和性质与 β 二酮两个取代基密切相关, 希土 β 二酮配合物由于理论和实际应用的重要性长期受到重视。 β 二酮希土配合物不仅可用于制备高效发光塑料及各类涂料, 并曾用于激光材料, 也可作为核磁共振的化学位移试剂等, 同时在作为希土荧光探针研究配合物、有机物和生物大分子的结构等方面都得到广泛的应用, 近年, β 二酮希土配合物在荧光免疫分析中作为荧光标记物也受到国内外的重视。

研究 β 二酮希土配合物结构和发光性能关系不仅具有理论意义, 而且对于寻找新型的 β 二酮希土配合物也是十分必要的。已知当 β 二酮的两个取代基 R_1, R_2 不相同, 由于配合物分子的对称性降低, 使电子在能级间跃迁的几率增加, 从而提高荧光效率⁽¹⁾。从这点出发, 我们选择了原料易得, 合成方法简便的 2-丙酰茛满二酮-1, 3(HL)进行研究, 其烯醇式和酮式结构如下:



Polucktov 等对该类化合物及其希土配合物的合成和性质进行了一些研究⁽²⁻³⁾。

本文合成了 HL 及其希土 Eu(III)的二元、三元固态配合物(第二配体为 2, 2-联吡啶 Dipy, 邻菲罗啉 Phcn, 三苯基氧化磷 Tppo, 氯化四乙基铵 Et_4NCl), 并对其进行表征, 分析了配合物的荧光强度和能有效发光的原因, 这些工作目前尚未见文献报道。

本文于1992年5月18日收到。

本课题属国家自然科学基金资助项目。

* 联系人。

实验部分

一、仪器与试剂

PE-240型元素分析仪(美), Nicolet BDX-FT IR 光谱仪(美), UV-240 紫外可见分光光度计(H), H立 850 型荧光分光光度计, JEDC 公司 FX-90 核磁共振仪。

EuCl₃ 乙醇溶液 将 Eu₂O₃(99.95%)用盐酸处理后, 用无水乙醇溶解配制。

2-丙酰茚满二酮-1, 3 是参考文献[4]合成, 熔点 102-103℃, 黄色针状晶体, 元素分析(% , 括号内为计算值): C 71.06(71.29), H 5.11(4.95), ¹H-NMR 谱数据(ppm): 1.196-1.365(三重峰, -CH₃), 2.874-3.127(四重峰, -CH₂), 7.705-7.860(多重峰, 苯上 H), 12.280(单峰, 烯醇氢)。

其余试剂均为分析纯。

二、二元固态配合物合成

将稀土氯化物(1×10^{-4} mol)与配体 HL(3×10^{-4} mol)乙醇溶液混合加热, 用 NH₃ · H₂O-乙醇溶液调 pH = 5, 恒温 50-60℃ 回流 3 小时后, 将所得沉淀用甲醇-氯仿重结晶得黄色晶体, 真空干燥至恒重。

三、三元固态配合物合成

Eu(III), HL, L₂(L₂ = Dipy, Phcn, Tppo)按 1 : 3 : 1 投料, 当 L₂ = Et₄NCl 时, 按 1 : 4 : 1 投料, 调 pH = 5~6, 加热恒温 50-60℃ 回流 3 小时后, 按二元固态配合物重结晶方法处理得黄色晶体, 真空干燥至恒重。

结果与讨论

一、固态配合物的组成

配合物中稀土含量的测定是高温灼烧法和 EDTA 滴定法并用, 分析数据及配合物的 C、H、N、元素分析结果列于表 1, 由表 1 可知, 配合物的 C、H、N、Eu 的实验值与计算值相符, 说明各配合物的组成与相应的化学式一致。

表 1 配合物元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis of Complexes

complex	C%		H%		N%		Eu%	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
EuL ₃ · 2H ₂ O	54.25	54.61	4.31	4.30	/	/	20.24	20.21
EuL ₃ · Dipy	61.44	60.60	4.20	4.17	3.11	3.07	16.76	16.68
EuL ₃ · Phcn	62.19	61.60	4.18	4.06	2.93	2.99	16.61	16.26
EuL ₃ · Tppo	62.45	62.72	4.76	4.36	/	/	14.73	14.71
Et ₄ N · Eu · L ₄	62.15	61.88	5.42	4.68	1.32	1.29	14.43	14.00

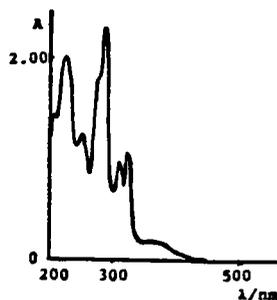
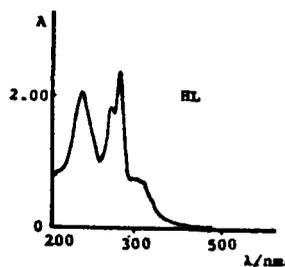
二、紫外光谱

以乙醇为溶剂和参比, 测得配体和配合物的紫外光谱, (各配合物的 UV 光谱非常相似, 故仅画出 EuL₃ · Phcn)见图 1, 比较配体和配合物谱图可见, 在 300nm 以上配合物出现新峰 323nm, 且 300nm 的配体峰基本消失, 可认为配体 HL 中烯醇式 β 二酮与 Eu(III)结合形成六元螯合环, 扩展了酮中电子云, 使 >C=O 的 n → π* 吸收峰发生了大的红移, 即酮基发生了配

位作用^[5]。配合物谱图在 300nm 以下出现新峰 223nm, 252nm 和 205nm, 而 236nm, 272nm 的配体峰基本消失, 前二者为 $>C=C<$ 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 发生大的兰移, 也说明配体 HL 与 Eu(III)发生了配位作用^[5]。新峰 205.5nm 可能为 Eu(III)与溶剂作用所引起。配体 HL 及配合物谱图中都存在 309nm, 285nm 左右的峰, 前者可归为自由 $>C=O$ 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 后者为苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

图1 紫外光谱

Fig.1 UV spectra



三、红外光谱

配体 HL 及配合物的红外光谱主要特征频率列于表 2。由表 2 可知, 配体 HL 的自由

表 2 HL 及其配合物的红外光谱(cm^{-1})Table 2 Main Frequencies of IR Spectra for HL and Complexes(cm^{-1})

compound	cm^{-1}			
HL	1763(m)	1699(vs)	1613(vs) 1589(vs) 1461(vs)	/
$\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	/	1673(s)	1622(vs) 1585(vs) 1464(vs)	1522(s)
$\text{EuL}_3 \cdot \text{Dipy}$	/	1672(s)	1621(vs) 1585(vs) 1465(vs)	1524(s)
$\text{EuL}_3 \cdot \text{Phen}$	/	1672(s)	1621(vs) 1585(vs) 1465(vs)	1519(s)
$\text{EuL}_3 \cdot \text{Tppo}$	/	1672(s)	1621(vs) 1583(vs) 1467(vs)	1522(s)
$\text{Et}_4\text{N} \cdot \text{Eu} \cdot \text{L}_4$	/	1674(s)	1622(vs) 1586(vs) 1464(vs)	1523(s)
band assignment	free $\nu_{C=O}$	enol $\nu_{C=O}$	$\nu_{\text{aromatic ring}}$	$\nu_{C=C}$

$>C=O$ 伸缩振动出现在 1763cm^{-1} , β 二酮烯醇式由于有分子内氢键结合, 使得该 $>C=O$ 的伸缩振动频率出现在较低波数 1699cm^{-1} ^[6]。在配合物中出现 1673cm^{-1} 新峰, 是烯醇式 β 二酮中 H 被金属取代后生成整合物的特征峰, 表明配合物中配体 HL 以烯醇式与金属离子配位, 同时在配合物的 IR 谱中出现 1522cm^{-1} 强新峰, 为离域 $C \equiv C$ 键振动频率, 反映配位后 $C=C$ 键上电子向希土离子转移的倾向^[7]。在 $1622\text{--}1460\text{cm}^{-1}$ 出现的三个强尖峰, 是典型的芳香骨架特征振动峰, 在形成配合物后基本没有改变。在文献[2]中报道 2-酰基-茚满二酮-1, 3 类配体在形成希土配合物时自由 $>C=O$ 伸缩振动由于大的离域 π 电子体系的形成也将发生较大的红移, 但我们在 HL 与希土 Eu(III)配合物的 IR 中未能观察到自由 $>C=O$ 的伸缩

振动峰,可能是被其他峰遮盖或是较弱观察不到。

四、配合物荧光光谱及配体磷光光谱分析

固体配合物常温荧光光谱数据列于表 3。由表 3 比较各配合物荧光强度为: $\text{EuL}_3 \cdot \text{Phen} > \text{EuL}_3 \cdot \text{Tppo} > \text{Et}_4\text{NEuL}_4 > \text{EuL}_3 \cdot \text{Dipy} \gg \text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 即第二配体 $\text{L}_2(\text{Dipy}, \text{Phen}, \text{Tppo}, \text{Et}_4\text{NCl})$ 参加配位显著提高了 $\text{Eu}(\text{III})$ 配合物的荧光强度(约 20~30 倍), 其原因为第二配体取代了大部分配位水, 使 $\text{Eu}-\text{OH}_2$ 振动耗能下降, 体系荧光效率增加^[8]。又我们测得了配合物在乙醇溶液中的常温荧光光谱, 其结果表明溶液中配合物的荧光强度顺序与固体配合物荧光强度顺序一致, 但荧光则大大降低, 这符合一般溶剂效应。

表 3 $\text{Eu}(\text{III})$ 固体配合物常温荧光光谱数据(括号内为荧光强度)

Table 3 Fluorescence Spectra Data of $\text{Eu}(\text{III})$ Complexes in the Solid at R. T.,
(Fluorescence Intensity in Parentheses)

complex	$E_x(\text{nm})$ ($\text{cm} = 615\text{nm}$)	$E_m(\text{nm})$ and transition ($e_x = 305\text{nm}$)				
		${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
$\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	261(6.5) 307(6.6) 360(6.9)	580	595(0.2)	615(6.9)	685(0.15)	720(2.1)
	425(6.5) 539(0.37)					
$\text{EuL}_3 \cdot \text{Dipy}$	266(81.26) 304(81.8)	580	595(3.6)	615(81.8)	690(1.3)	
	411(70.95) 538(6.4)					
$\text{EuL}_3 \cdot \text{Phen}$	262(97.2) 306(107.6)	580	595(4.5)	615(107.6)	695(2.1)	
	344.5(106.6) 411(10.95)					
$\text{EuL}_3 \cdot \text{Tppo}$	265.5(80.5) 304(83.8)	580	595(4.3)	615(83.8)	690(2.0)	
	345(78.81) 411.5(77.26)					
$\text{Et}_4\text{N} \cdot \text{EuL}_4$	261(59.3) 306(83.0)	580	595(3.8)	615(83.0)	695(2.0)	
	760(75.3) 453(71.6)					

为了解释传能过程, 我们测得了配体在 77K 的磷光光谱, 数据见表 4, 计算得配体三重态能级分别为 $21739\text{cm}^{-1}(\text{HL})$, $22123\text{cm}^{-1}(\text{Phen})$, $22913\text{cm}^{-1}(\text{Dipy})$ 均比 $\text{Eu}(\text{III})$ 的 ${}^5D_0(17264\text{cm}^{-1})$ ^[9] 能级高, 根据传能理论^[10], 可认为第一配体、第二配体都能吸收光能并传给 $\text{Eu}(\text{III})$ 的最低发射能级 5D_0 , 再由 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ 发射荧光, 但相应磷光强度 $\text{Phen} > \text{Dipy} \gg \text{HL}$, 这个顺序与对应的三元配合物的荧光强度顺序一致, 故可认为三元配合物传能过程是由两种配体三重态协同向 $\text{Eu}(\text{III})$ 传递能量的过程, 且三重态量子产率越大(即磷光越强), 则转移到 $\text{Eu}(\text{III})$ 的能量也越多, 配合物荧光就越强^[10]。

表 4 配体与 $\text{Gd}(\text{III})$ 二元配合物磷光光谱数据(77K)

Table 4 Phosphorescence Spectra Data of $\text{Gd}(\text{III})$ with Ligand(77K)

compound	$E_x(\text{nm})$	main absorption(nm) and phosphorescence intensity			$E_T(\text{cm}^{-1})$
		O-O transition	O-1	O-2	
Gd-L	341	460(1.8)	490(2.0)		21739
Gd-Phen	339	452(7.0)	480(8.0)	518	22123
Gd-Dipy	330	436(5.0)	468(6.0)	500	22913

致谢: 本文的文献线索得到李源英老师的帮助。

参 考 文 献

- [1] Filipescu, N., Sager, W. F., Serafin, F. A., *J. Phys. Chem.*, **68**(11), 3324(1964).
[2] Poluektov, N. S. et al., *Koord. Khim.*, **6**(5), 729-733(1980).
[3] Poluektov, N. S. et al., *Zh. Neorg. Khim.*, **29**(10), 2496-2500(1984).
[4] Horton, R. L., Murdock, K. C., *J. Org. Chem.*, **25**, 938(1960).
[5] 陈国珍等, 紫外-可见分光光度法, 上册, 原子能出版社, (1983).
[6] 谢晶曦, 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用, 科学出版社(1987).
[7] Schimitscher, E. J., Trias, J. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 811(1970).
[8] Mikula, J. J. et al., *J. Chem. Phys.*, **48**, 1077(1968).
[9] Sato, S., Wada, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1955(1970).
[10] N. J. 特罗, 现代分子光化学, 姚绍明译, 科学出版社(1987).

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND LUMINESCENCE
PROPERTY STUDY OF BINARY, TERNARY COMPLEXES OF RARE
EARTH Eu(III) WITH 2-PROPIONO-INDANDIONE-1, 3**

Jin Yi Yang Yansheng Lei Hengyi Luo Shaowei

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Synthesize 2-propiono-indandione-1, 3(HL) and binary, ternary complexes of Eu(III) with HL. The chemical compositions of these complexes were ascertained by elemental and chemical analysis. The complexes were characterized by UV and IR. The luminescence intensity and the possible mechanism of effective emission were analyzed by fluorescence spectra of these complexes and phosphorescence spectra at 77K ligands.

Keywords: rare earth Eu(III) 2-propiono-indandione-1,3 complex luminescence property