

研究简报

铕(Ⅲ)- β -二酮-有机碱配合物的性质研究

吴一凡 吴星* 杨玉梅 陆文兴 陈忠

(扬州大学师范学院化学系, 扬州 225002)

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

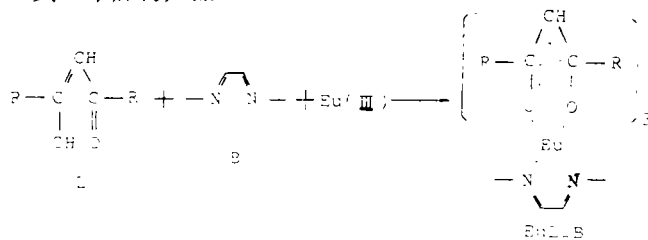
关键词: 铕 β -二酮 有机碱配合物

希土- β -二酮-有机碱的配合物具有较强的发光性能, 其性质和作为高分子材料中的发光物质的应用研究发展一直较快^[1]。本文合成了九种铕(Ⅲ)- β -二酮-有机碱的配合物(EuL₃B), 研究了配合物的 IR、UV、荧光光谱和光电子能谱, 并探讨了配体中 O、N 原子与 Eu(Ⅲ) 的配位性能。

实 验 部 分

一. EuL₃B 的合成:

取 6mmol β -二酮(乙酰丙酮 acac、苯甲酰丙酮 bza、二苯甲酰丙酮 dbm) 与 2mmol 有机碱(邻菲罗啉 phen、单氧化邻菲罗啉 phenNO^[2]、2, 2'-联二吡啶 bipy) 溶于 30ml 95% 的乙醇, 加入 6.0mol·L⁻¹ 的 NH₃·H₂O 1 ml, 水浴加热至 50℃ 搅拌下慢慢滴加 2mmol 的 EuCl₃ 溶液(由含量 > 99.99% 的 Eu₂O₃ 配制而成), 加完后继续水浴加热 2h, 过滤, 以 1:1 的乙醇和水溶液洗涤, 真空干燥得产品。



二. 测试仪器和分析方法:

元素分析, Eu(Ⅲ) 含量用美国 Perkin Elmer 公司 240C 元素分析仪分析; IR: 美国 Nicolet 公司 170SX 型红外光谱仪分析, KBr 压片法; UV: 日本岛津 UV-240 型紫外可见分光光度计, 甲醇溶剂; 荧光光谱: 日本日立 850 型荧光分光光度计, 空气参比; 电导: DDS-11 型电导率仪; XPS: Kratos XSAM800 型 X-射线光电子能谱仪, 以 C1s 结合能 286.4eV 进行校正。

本文于1993年7月9日收到。

* 通讯联系人。

结 果 与 讨 论

一. 配合物的组成及红外、紫外吸收光谱

三元配合物的元素分析结果和主要红外、紫外吸收光谱数据列于表 1 (为了比较, 表中同时给出了配体的红外、紫外吸收光谱数据)。由分析结果可知, 铕(Ⅲ)- β -二酮-有机碱形成 EuL_3B 型三元配合物, 中心原子的配位数为 8, 属 D_{4d} 群 (四方反棱柱)。配合物在浓度为 $10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇溶液中摩尔电导率为 $1-1.5 \times 10^{-4}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明所合成配合物为非电解质。

表 1 配合物的元素分析、红外、紫外吸收光谱数据

Table 1 Chemical Analytical IR, UV, Spectrum Data of Complexes

complex	chemical analytical data abs.(calc.)%			
	Eu	C	H	N
Eu(acac) ₃ bipy	25.23(25.10)	49.87(49.59)	5.06(4.83)	4.39(4.63)
Eu(acac) ₃ phenNO	23.55(23.54)	50.62(50.24)	4.63(4.53)	4.28(4.34)
Eu(acac) ₃ phen	24.52(24.14)	51.30(51.52)	4.89(4.64)	4.05(4.45)
Eu(bza) ₃ phen	18.98(18.63)	61.93(61.84)	4.68(4.52)	3.72(3.43)
Eu(bza) ₃ phenNO	18.69(19.27)	60.55(60.65)	4.34(4.24)	3.59(3.37)
Eu(bza) ₃ bipy	19.41(19.19)	60.81(60.70)	3.85(4.12)	3.22(3.54)
Eu(dbm) ₃ phen	15.41(15.17)	68.72(68.33)	3.85(4.12)	3.13(2.80)
Eu(dbm) ₃ phenNO	15.19(14.93)	67.37(69.26)	3.62(4.06)	2.89(2.75)
Eu(dbm) ₃ bipy	15.80(15.54)	67.35(67.55)	4.37(4.22)	2.96(2.86)
Hacac				
Hbza				
Hdbm				
phen				
phenNO				
bipy				

	IR cm^{-1}				UV(nm)	
	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{Eu}-\text{O}}$	$\nu_{\text{Eu}-\text{N}}$	$\lambda(\lg \epsilon)$	
Eu(acac) ₃ bipy	1567(s)	1594(s)	404(m)	517(m)	327.7(4.92)	276.2(4.75)
Eu(acac) ₃ phenNO	1568(s)	1595(s)	406(m)	512(m)	315.0(4.17)	276.5(4.72)
Eu(acac) ₃ phen	1567(s)	1595(s)	404(m)	517(m)	286.0(4.35)	265.0(4.27)
Eu(bza) ₃ phen	1568(s)	1597(s)	403(m)	514(m)	324.2(4.76)	265.5(4.62)
Eu(bza) ₃ phenNO	1570(s)	1599(s)	408(m)	514(m)	323.2(4.82)	318.2(4.20)
Eu(bza) ₃ bipy	1566(s)	1595(s)	405(m)	518(m)	323.7(4.92)	286.2(4.68)
Eu(dbm) ₃ phen	1595(s)	1620(s)	428(m)	515(m)	351.8(5.92)	266.5(5.03)
Eu(dbm) ₃ phenNO	1596(s)	1618(s)	418(m)	517(m)	351.0(5.82)	318.6(4.26)
Eu(dbm) ₃ bipy	1595(s)	1617(s)	419(m)	513(m)	351.6(5.93)	289.3(5.24)
Hacac	1628(s)				168.0(4.10)	
Hbza	1598(s)				310.2(4.18)	247.0(3.86)
Hdbm	1603(s)				341.4(4.98)	252.0(3.58)
phen		1645(s)			315.6(4.38)	264.9(4.40)
phenNO		1639(s)				
bipy		1658(s)			284.1(4.35)	

由表 1 可知在三元配合物中, β -二酮的主要紫外吸收峰(由 $\pi-\pi^*$ 跃迁所引起)发生了一定程度的红移, 且吸收强度明显增加。这是由于 β -二酮与 Eu(III) 配位后在配合物中形成更大的共轭 π 体系所造成。phenNO 形成配合物后由 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的 315nm 附近吸收峰明显减弱, 说明 phenNO 与 Eu(III) 配位后, 配位氧原子上的孤对电子有一定程度的向中心原子转移。

分析 IR 光谱数据发现: 配合物中 β -二酮的烯醇式 ν_{OH} 振动消失, $\nu_{C=O}$ 振动发生红移并转变为整合环的偶合振动; 有机碱的 $\nu_{C=N}$ 发生了 $10-60\text{cm}^{-1}$ 的红移, phenNO 中 N-O 的弯曲振动发生了 $7-9\text{cm}^{-1}$ 的蓝移; 新出现了 Eu-O($400-430\text{cm}^{-1}$)及 Eu-N ($510-522\text{cm}^{-1}$)振动吸收峰, 在 $\text{EuL}_3 \cdot \text{phenNO}$ 中还出现了 Eu-O($362-374\text{cm}^{-1}$)的吸收峰。上述变化均与配合物中配位体共轭 π 体系的增大, 配位原子与中央原子间电子转移等因素有关。因而 UV、IR 光谱的变化证实了配合物中配位键的形成。

二. 配合物的荧光发射光谱

本文合成的 EuL_3B 的荧光发射光谱的主峰均在 612nm 附近(见表 4, 对应于 Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁), 其位置几乎不因配体的不同而改变, 说明 Eu(III) 的 4f 电子能级不受外层配体结构的影响。在 593-594nm 处属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的特征峰亦有出现, 但强度较弱。根据 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 荧光发射峰强度的比值可以确定所合成的配合物的荧光属配体微扰型中心离子的特征荧光。

分析配合物的荧光强度, 还发现配体的结构对荧光强度影响很大。其荧光强度顺序为 $\text{acac} < \text{bza} < \text{dbm}, \text{phen} \approx \text{phenNO} > \text{bipy}$ 。显然这是由于配位体中 π 电子共轭程度不同所造成。配体共轭体系的增大使得其三重态的能量 ($\text{dbm}: 20300\text{cm}^{-1}$) 更接近于 Eu(III) 5D_0 的能量(17210cm^{-1}), 便于转移能量, 荧光就强^[4,5]。 β -二酮中随着甲基的被取代, 配体的 π 电子共轭范围增大, 因而有 $\text{acac} < \text{bza} < \text{dbm}$ 的顺序^[6]。 $\text{EuL}_3 \cdot \text{bipy}$ 比 $\text{EuL}_3 \cdot \text{phen}$ 的荧光弱是由于 bipy 中 C-C 单键的一定程度的自由旋转, 使其 π 电子共轭体系范围大所造成。

表 2 配合物的荧光发射光谱和光电子能谱数据

Table 2 Fluorescent Spectrum and XPS Data of Complexes

complex	EM			XPS (eV)		
	Ex(nm)	max(nm)	F	O1s	N1s	Eu4d _{5/2}
Eu(acac) ₃ phen	319.4	612.6	1.723			
Eu(acac) ₃ phenNO	317.6	612.6	1.685			
Eu(acac) ₃ bipy	318.9	612.1	1.025			
Eu(bza) ₃ phen	320.5	612.2	2.310	530.9	399.1	137.2
Eu(bza) ₃ phenNO	320.4	612.2	2.032			
Eu(bza) ₃ bipy	320.5	612.2	1.500	531.0	399.2	137.1
Eu(dbm) ₃ phen	317.4	612.5	5.740	530.9	399.1	137.0
Eu(dbm) ₃ phenNO	319.2	612.2	5.091			
Eu(dbm) ₃ bipy	318.6	612.2	3.210	531.1	399.3	137.0
Hbza				533.2		
Hdbm				533.1		
phen					398.4	
bipy					398.2	
EuCl ₃ · 6H ₂ O						137.9

三. 配合物的 X 光电子能谱

所测配合物、配体及 EuCl_3 的 $\text{O}1s$ 、 $\text{N}1s$ 、 $\text{Eu}4d_{5/2}$ 的结合能列于表 2。与配体相比, 配合物中 $\text{O}1s$ 结合能减少 2.0–2.4eV, 其原因是 β -二酮烯醇式失去一个氢原子, 以两个原子与 Eu(Ⅲ) 配位, 使氧原子的负电荷增加; $\text{N}1s$ 结合能上升 0.7–1.1eV, 表明有机碱与 Eu(Ⅲ) 产生较强的配位键, 氮原子上的电子部分向 Eu(Ⅲ) 转移, 氮原子上负电荷减少; 与 EuCl_3 相比, $\text{Eu}4d_{5/2}$ 下降了 0.6–0.8eV, 可见形成配合物后 Eu(Ⅲ) 的负电荷有所增加, 说明 EuL_3B 配合物中, 中心原子与配位原子之间有一定的共价键成份。比较同类型 EuL_3B 、 EuL_3 的 $\text{O}1s$ 结合能 (EuL_3 的光电子能谱数据略), 也发现了 EuL_3B 中 $\text{O}1s$ 的结合能比 EuL_3 中 $\text{O}1s$ 的结合能高 0.2–0.3eV, 说明有机碱与 Eu(Ⅲ) 配位使 β -二酮氧原子上的负电荷进一步分散到整个分子中, 配合物更加稳定。

参 考 文 献

- [1] Karasev, V. E., *Koord. Khim.*, **14** (10), 1377(1988).
- [2] Corey, E. J. et al, *J. Org. Chem.*, **30**, 288(1965).
- [3] Zenki, M., *Anal. Chem. Acta*, **93**, 323(1977).
- [4] Corsby, R. A. et al, *J. Chem. Phys.*, **34**, 743(1961).
- [5] Sager, W. F. et al, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1092(1965).
- [6] 李沅英等, 无机化学学报, **6** (3), 249(1990).

STUDIES ON PROPERTIES OF $\text{Eu(Ⅲ)}-\beta$ -DIKETONE-ORGANO BASE COMPLEXES

Wu Yifan Wu Xing Yang Yumei Lu Wenxing Chen Zhong

(Department of Chemistry, Teachers' College of Yangzhou University, Yangzhou 225002)

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

The complexes of Eu(Ⅲ) with β -diketones(acetylacetone acac, benzoylacetone bza, dibenzoylmethane dbm) and organic bases (1,10-phenanthroline phen, monoxide phenanthroline phenNO, 2,2'-bipyridyl bipy) were synthesized. The complexes were characterized by elemental analyses, IR, UV, XPS and fluorescent spectra.

Keywords: europium β -diketone organic base complex