

噻吩甲酰三氟丙酮和 4,5-二氮茚-9-酮及 4,5-二氮茚-9-酮 连氮铈(Ⅲ)三元配合物的合成和表征

成义祥 徐端钧 徐元植

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

0614.338

合成了 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L1}(\text{I})$ 和 $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]_2\text{L2}(\text{II})$ 二种新的铈(Ⅲ)三元配合物(TTA=噻吩甲酰三氟丙酮一价阴离子, L1=4,5-二氮茚-9-酮, L2=4,5-二氮茚-9-酮连氮)。用元素分析、IR、UV 和溶液荧光光谱对配合物进行了表征。探讨了溶剂对 $\text{Eu}(\text{III})$ 三元配合物荧光光谱的影响, 发现在 CH_3CN 中 $\text{Eu}(\text{III})$ 三元配合物发光效果最好, 而溶剂 DMF 会使配合物荧光减弱。

三元 铈配合物 4,5-二氮茚-9-酮 4,5-二氮茚-9-酮连氮 荧光光谱

近年发展起来的免疫荧光分析对作为分析试剂的稀土配合物的荧光发光效果提出了更高的要求^[1]。用噻吩甲酰三氟丙酮作为配位阴离子, 与稀土离子 $\text{Eu}(\text{III})$ 配位, 可得到高效荧光材料^[2,3]。为了提高稀土配合物荧光强度, 避免配合物与溶剂分子相互作用而引起的荧光猝灭, 中性协同配体的作用也是十分重要的^[2,4]。本文用 TTA 作为配位阴离子, 用 4,5-二氮茚-9-酮(简称 L1)或 4,5-二氮茚-9-酮连氮(简称 L2)为中性协同配体, 合成了 $\text{Eu}(\text{III})$ 三元配合物。通过元素分析、IR、UV、溶液荧光光谱等, 对配合物组成、结构和溶液中的发光性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Eu_2O_3 为上海跃龙化工厂生产, 纯度大于 99.95%。噻吩甲酰三氟丙酮为 Sigma 公司试剂。其他试剂均为 A.R 级。

配合物中稀土含量用 EDTA 配位滴定法分析。碳、氢、氮用 Carlo-Erba 1106 型元素分析仪测定。红外光谱仪为 Shimadzu IR-470 型。紫外光谱用 Hp-8452A 紫外分光光度计测定。荧光光谱用日立 850 型荧光光谱仪测定。

1.2 配体的合成

参照文献^[5]方法合成和提纯配体 L1, 并经熔点、元素分析、红外光谱和核磁共振波谱验证。配体 L2 按以下方法合成: 将 2.2 克 L1(12.2 mmol)和 0.28 ml 的 85%水合肼(5.6 mmol)置于 50 ml 三颈瓶中, 在 10 ml 冰醋酸中加热回流, 半小时后停止反应, 冷却至室温, 抽滤, 用 H_2O 和无水乙醇洗涤固体产物, 并在二甲亚砜中重结晶, 再用 H_2O 和无水乙醇洗涤晶体数次, 产率

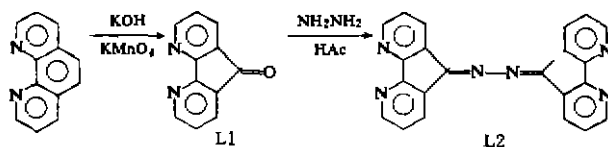
收稿日期: 1997-03-26。 收修改稿日期: 1997-07-06。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 成义祥, 男, 31 岁, 博士研究生, 研究方向: 稀土配合物的合成、性能和结构。

达 70%, 反应过程如下所示。



配体 L1 呈浅黄色, 微溶于甲醇、乙醇、氯仿等有机溶剂, 能溶于 DMSO、DMF、丙酮等有机溶剂。配体 L2 呈棕红色, 不溶于乙醚、苯、DMF 等有机溶剂, 微溶于乙醇、DMSO, 能溶于氯仿。

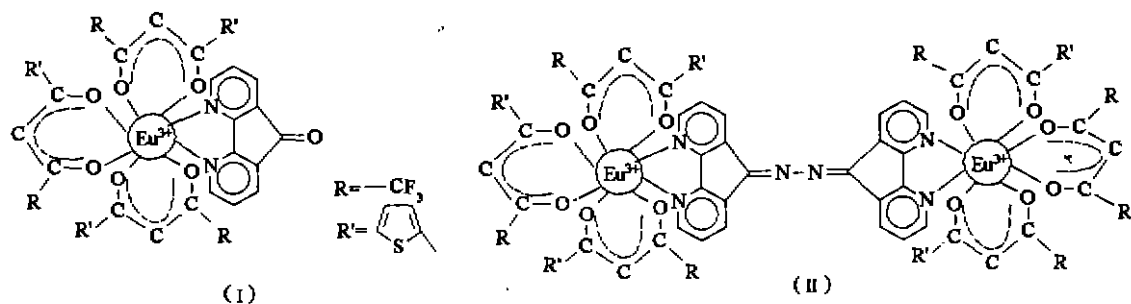
1.3 配合物的合成

按文献^[6]方法合成 $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

将 0.2 mmol $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 ml 无水乙醇中, 将 0.2 mmol L1 溶于 9 ml 丙酮中, 在室温下将两溶液均匀混合后静置, 让溶剂自然挥发, 约五天左右析出配合物(I)晶体。

将 0.2 mmol $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 ml 无水乙醇中, 将 0.1 mmol L2 溶于 15 ml 氯仿中, 将两溶液混合后加热回流 20 分钟, 冷却后静置, 约 10 天析出配合物(II)固体沉淀。

元素分析(见表 1)支持配合物(I)和(II)的结构式如下:



配合物(I)和(II)在空气中均稳定, 不吸水, 配合物(I)能溶于丙酮, 微溶于甲醇、乙醇、乙腈等有机溶剂。配合物(II)能溶于氯仿, 微溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙腈等有机溶剂。

表 1 配体及配合物元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis of the Ligands and Complexes with Calculated Values in Parentheses (%)

ligands or complexes	C	H	N	RE
L1	72.49(72.52)	3.32(3.27)	15.60(15.38)	
L2	73.51(73.32)	3.32(3.26)	23.17(23.32)	
I	42.01(42.14)	1.64(1.82)	2.71(2.81)	15.21(15.23)
II	46.73(46.98)	2.14(2.06)	7.11(7.15)	15.44(15.26)

2 结果与讨论

2.1 紫外光谱

配体和配合物的紫外光谱均在乙醇溶液中测定, 它们在紫外区均有较强的吸收。对配体 L1 和 L2 紫外吸收峰参照文献^[7]作以下指认: 1,10-phen 的紫外光谱 K、B 带吸收峰分别位于 232 nm 和 267 nm; L1 配体 K、B 带吸收峰分别位于 242 nm 和 304 nm, 318 nm; L2 配体 K、B 带

吸收峰分别位于 240 nm 和 314 nm, 配体 L2 还存在连氮骨架上的孤对电子向反键轨道跃迁, R 带吸收峰位于 342 nm 和 358 nm, 这说明了配体 L2 是一个共轭程度相当大的有机分子。配合物(Ⅰ)和(Ⅱ)中由于配阴离子 TTA 存在共轭大 π 结构, 配体 L1 和 L2 有较多紫外吸收峰重叠, 增加了对配合物紫外吸收峰指认的难度。配合物(Ⅰ)和(Ⅱ) $\lambda_{\max}$ 分别位于 338 nm 和 342 nm, 与后文所述荧光最佳激发波长相近。这一事实说明配合物(Ⅰ)和(Ⅱ)的特征荧光主要是由配阴离子 TTA 吸收能量, 再通过分子内能量传递而产生的。

2.2 红外光谱

用 KBr 压片, 在 400-4000 cm^{-1} 中红外区测定配体和配合物红外光谱。参照有关文献和专著^[8,9,16]以及标准谱图对配体和配合物红外谱图作以下归属:

在自由配体 HTTA 中, $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动位于 1645 cm^{-1} 和 1662 cm^{-1} , 为两个宽带吸收峰, 而在配合物(Ⅰ)和(Ⅱ)中均移向 1605 cm^{-1} 左右, 成为宽带吸收峰。 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动吸收峰在 HTTA 中均位于 1175 cm^{-1} 和 1209 cm^{-1} , 为一中等强度吸收峰, 在配合物(Ⅰ)和(Ⅱ)中发生一定程度红移, 分别位于 1140 cm^{-1} 和 1188 cm^{-1} 。在配体 L1 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰位于 1720 cm^{-1} , 为一强吸收峰, 而在配合物(Ⅰ)中位于 1715 cm^{-1} 左右, 为一弱吸收峰。在自由配体 L1 中环伸缩振动吸收峰位于 1560 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} , 在配合物(Ⅰ)移向 1518 cm^{-1} 和 1392 cm^{-1} 。环上 C-H 面外弯曲振动在 L1 中位于 760 cm^{-1} 和 916 cm^{-1} , 而在配合物(Ⅰ)中移向 766 cm^{-1} 和 936 cm^{-1} , 这些结果表明, 配体 L1 参与希土离子配位。在自由配体 L2 中的环伸缩振动吸收峰位于 1548 cm^{-1} 和 1389 cm^{-1} , 而在配合物(Ⅰ)中, 则移向 1510 cm^{-1} 和 1382 cm^{-1} , 环上 C-H 面外弯曲振动, 在 L2 中位于 753 cm^{-1} 和 826 cm^{-1} , 在配合物(Ⅱ)中移向 755 cm^{-1} 和 920 cm^{-1} , 这些结果表明, 配体 L2 参与希土离子配位。

2.3 荧光光谱

希土配合物的发光机理主要是由有机配体吸收光能, 再通过交叉弛豫过程把能量传递给中心希土离子, 使希土离子发出特征荧光, 由表 2 可见, 配合物最佳荧光激发波长 E_{ex} 在 340 nm 左右, 与前文所述有机配体的紫外最强吸收波长是一致的。配合物(Ⅰ)和(Ⅱ)的荧光发射光谱, 以在 614 nm 附近的电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 为主, 其位置几乎不因配体和溶剂不同而改变, 显然这是由于 4f 处于内层轨道, 受外界环境影响较小所致。表 2 可见, 电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的

表 2 配合物(Ⅰ)和(Ⅱ)荧光光谱归属及相对强度
Table 2 Assignment and Relative Intensity of Fluorescence Spectra of
Complexes (Ⅰ) and (Ⅱ) (conc. 6.0×10^{-6} mol/L)

complex	solvent	E_{ex} (nm)	E_{em} (nm)	assignment	relative intensity	$\eta(E_0/M_0)$
Ⅰ	EtOH	339.6	591.6	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	12.51	16.39
			614.4	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	205.05	
	DMF	341.2	592.3	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	3.24	13.38
			614.4	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	43.38	
Ⅱ	CH ₃ CN	335.4	594.3	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	21.05	22.69
			613.4	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	477.47	
	EtOH	334.3	592.5	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	7.78	17.17
			614.3	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	133.6	
Ⅲ	DMF	338.3	591.0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	5.99	16.30
			614.4	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	97.61	
	CH ₃ CN	333.8	594.1	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	20.72	24.11
			613.3	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	499.6	

荧光发射相对强度 E_0 是磁偶极跃迁 ${}^6D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 强度 M_0 的近 20 倍,这说明了被激发的 $\text{Eu}(\text{II})$ 离子不处于对称中心,微扰使 f 组态混入不同宇称状态,所以能观察到电偶极跃迁 ${}^6D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 较强的谱线^[11]。比较配合物在不同溶剂中的荧光效果,可以发现,两种配合物均是在 CH_3CN 溶剂中发光效果最好,在 DMF 溶剂中发光效果最差。若将配制好的配合物(1)和(II)的 DMF 溶液放置五天后,再测荧光光谱,也可发现荧光强度比新鲜配制的溶液大为减弱,而在 EtOH 和 CH_3CN 中未出现这种情况。根据文献^[12],三种溶剂与稀土离子亲合力的顺序为:DMF > EtOH > CH_3CN 。说明对稀土离子有较强亲合力的 DMF,在溶液中可取代协同配体 L1 或 L2,甚至取代配阴离子 TTA,使配合物荧光强度减弱。

参 考 文 献

- [1] Xu, Y.-Y.; Hemmila, I.; Lovgren, T. *Analyst*, 1992, 117, 1061.
- [2] 李文连,化学通报,1991,8,1.
- [3] Filipescu, N.; Mushrush, G. W. *Nature*, 1968, 211, 960.
- [4] Fukazawa, T.; Ebara, N. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, 45, 1324.
- [5] Henderson, L. J.; Fronczek, Jr. F. R.; Cherry, W. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 5876.
- [6] Charles, R. G.; Ohlmann, R. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1965, 27, 255.
- [7] 洪山海编著,光谱解析法在有机化学中的应用,科学出版社,1980.
- [8] 朱文祥、花之滨,中国稀土学报,1990,8(2),102.
- [9] 蒋 维、王科志、黄春辉等,中国稀土学报,1994,12(2),97.
- [10] 谢晶曦编著,红外光谱在有机化学和药物化学中的应用,科学出版社,1987.
- [11] 刘伟生、谭民裕、王 欣等,化学学报,1980,48(11),1144.
- [12] Bunzli, J.-C. G.; Milicic-Yang, A. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1995, 21, 305.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{Eu}(\text{II})$ TERNARY COMPLEXES WITH THENOYLTRIFLUOROACETONATE AND 4,5-DIAZAFLUORENE-9-ONE OR 4,5-DIAZAFLUORENE-9-ONE AZINE

Cheng Yixiang Xu Duanjun Xu Yuanzhi

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Two $\text{Eu}(\text{II})$ ternary complexes, $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L1}(\text{I})$ and $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]_2\text{L2}(\text{II})$ (where, TTA = thenoyltrifluoroacetate; L1 = 4,5-diazafluorene-9-one; L2 = 4,5-diazafluorene-9-one-azine), have been synthesized. Their compositions and properties were characterized by elemental analysis, IR, UV and solution fluorescent spectra. The effect of solvents on fluorescent intensity have been discussed. The fluorescence intensity of the complexes in CH_3CN is higher, but DMF results in the decrease of fluorescence intensity of the complexes.

Keywords: europium complex 4,5-diazafluorene-9-one 4,5-diazafluorene-9-one-azine
fluorescence spectrum