

研究简报

稀土与 β -二酮及 2-(2-吡啶)苯并咪唑三元配合物的研究

朱琴玉 戴洁* 卞国庆 徐庆锋

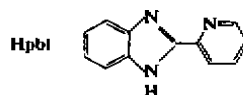
(苏州大学化学化工学院, 苏州 215006)

项苏留

(苏州大学分析测试中心, 苏州 215006)

关键词: 稀土 β -二酮 2-(2-吡啶)苯并咪唑 三元配合物
分类号: O614.33 O623.523 O626.23

稀土与 β -二酮类的配合物在新型发光材料, 免疫试剂等方面已有广泛的研究及应用^[1,2]。 β -二酮与稀土离子配位后增大了共轭体系, 能提高配合物的分子内能量传递量子产率, 从而可以得到高效荧光材料, 日益受到人们重视。目前对 β -二酮类稀土荧光配合物研究得较多的主要有 2,2'-联吡啶(bipy)、邻菲罗啉(phen)或其氧化产物 phenO₂、phenNO 等的三元配合物^[3-5]。为了开拓新的荧光体系, 一些新型中性协同配体引起了人们的重视^[6]。我们首次合成了以 2-(2-吡啶)苯并咪唑(Hpbi)为配体的三元稀土 β -二酮(苯甲酰丙酮, Hbza、噻吩甲酰三氟丙酮, HTTA)配合物, 用元素分析、红外(IR)、核磁(NMR)等手段对配合物进行了表征, 并比较了 H₂O、bipy、Hpbi 以及 pbi⁻ 负离子对光谱性质的影响。



1 实验部分

1.1 试剂与仪器测试

Eu₂O₃, 纯度 99.99% (北京市海淀区新星试剂厂); 苯甲酰丙酮(Hbza), 分析纯(上海试剂三厂); 噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA), 分析纯(上海试剂三厂); 2-(2-吡啶)苯并咪唑(Hpbi), 分析纯(Aldrich); 其它试剂均为分析纯。

实验仪器: EA1110 元素分析仪; 360FT-IR 型红外光谱仪; Lambda17 紫外可见分光光度计; RF-540 型荧光分光光度计; UNITYNOVA-400 型超导核磁共振谱仪。紫外、荧光光谱测定均用精制无水乙醇作溶剂, 浓度: bza 配合物 $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, TTA 配合物 $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

收稿日期: 1999-07-21。 收修改稿日期: 1999-09-13。

* 通讯联系人。

第一作者: 朱琴玉, 女, 32 岁, 讲师, 现在苏州医学院工作, 研究方向: 功能配合物。

1.2 配合物的合成

[La(bza)₃(Hpbi)] 和 [La(TTA)₃(Hpbi)] 的合成: 将 0.5 mmol LaCl₃ 加 5 mL 80% 乙醇溶解, 搅拌下滴加含有 1.5 mmol β-二酮 (Hbza, HTTA) 与 0.5 mmol 有机碱 Hpbi 的 5 mL 无水乙醇溶液, 边搅拌边用 6 mol · L⁻¹ NH₃ · H₂O 调溶液 pH 5~6, 室温搅拌 2 h, 抽滤, 用水、无水乙醇各洗二次, 真空干燥得产品。以类似的方法合成了 [Eu(bza)₃(Hpbi)] 和 [Eu(TTA)₃(Hpbi)]。元素分析数据见表 1。[Eu(bza)₃(H₂O)₂] 按文献方法合成^[7]。[Eu(bza)₃(bipy)]、[Eu(TTA)₃(bipy)] 用改进后的文献方法合成^[4]。

表 1 配合物元素分析结果
Table 1 Elemental Analysis Data

complex	C%		H%		N%	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
[La(bza) ₃ (Hpbi)]	61.39	61.70	4.37	4.44	5.01	5.14
[La(TTA) ₃ (Hpbi)]	42.95	43.34	2.14	2.12	4.02	4.21
[Eu(bza) ₃ (Hpbi)]	60.45	60.73	4.36	4.37	5.00	5.09
[Eu(TTA) ₃ (Hpbi)]	42.48	42.78	2.13	2.09	4.01	4.16

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

比较 HTTA 和 [Eu(TTA)₃(Hpbi)] 及 [La(TTA)₃(Hpbi)] 的红外光谱图可以看出, HTTA 在 1661 cm⁻¹ 的羰基吸收峰形成配合物后分别红移至 1608 cm⁻¹ 和 1600 cm⁻¹ 处, 表明 TTA 与金属离子的配位。碱基 C=N 键的特征频率在 TTA 配合物中分别出现在 1539 cm⁻¹ 和 1537 cm⁻¹ 处, 比游离碱基 C=N 频率 (1595 cm⁻¹) 红移了约 55 cm⁻¹。

比较 Hbza、[Eu(bza)₃(H₂O)₂] 和 [Eu(bza)₃(Hpbi)] 的红外光谱图可以看出, Hbza 在 1600 cm⁻¹ 处的强吸收峰在形成水合配合物后红移至 1520 cm⁻¹, 形成碱基三元配合物后红移至 1523 cm⁻¹, 由于碱基的 C=N 吸收跟 β-二酮的 C=O 强吸收重合, 因而在红外谱图上无法确定 C=N 吸收峰。但比较 [Eu(bza)₃(H₂O)₂] 和 [Eu(bza)₃(Hpbi)] 的红外谱图, 虽然碱基的吸收大多被 β-二酮所掩盖, 仍可以很明显地看到, 后者的谱图上比前者多出了三个碱基吸收峰, 分别位于 420 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹, 1320 cm⁻¹, 其中 420 cm⁻¹ 处的谱峰为 Eu-N 的伸缩振动^[9]。同样, 从 La 的 bza 水合配合物和碱基三元配合物的谱图上可以看到与 Eu 的配合物相类似的情况。

2.2 配合物的核磁共振

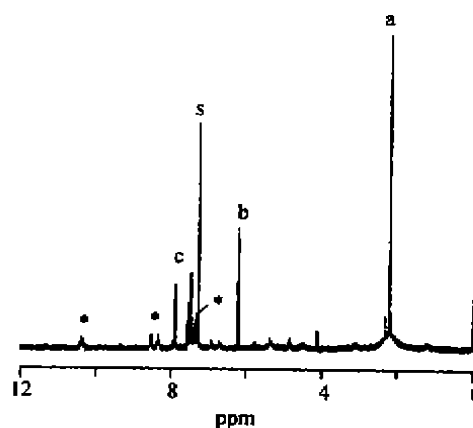


图 1 [La(bza)₃(Hpbi)] 的氢谱图
Fig. 1 ¹H NMR of the complex [La(bza)₃(Hpbi)]
(*: absorption peak of proton of base)

图 1 为 $[\text{La}(\text{bza})_3(\text{Hpbi})]$ 的 NMR 氢谱图。在 2.20 ppm 左右是 bza 上甲基的质子峰 (a); bza 中的次甲基的质子峰出现在 6.19 ppm 附近 (b); 在 7.89~7.45 ppm 之间出现了三种属于 bza 苯环上质子的吸收峰 (c)。新增的打 * 谱峰很显然是碱基的吡啶环和苯环上的质子吸收峰, 在 10.5 ppm 处的宽峰, 应是碱基上的 N-H 质子位移, 说明碱基参与了配位。Eu- β -二酮配合物由于有未成对 f 电子的存在, 往往对化学位移有影响。但是, 我们在多次测定 $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{Hpbi})]$ 的 ^1H NMR 谱后发现 Eu 配合物的 δ 值跟 La 配合物的 δ 值基本一致。因此在本实验条件下, Eu 试剂并无明显位移效应。

2.3 Eu 配合物的紫外光谱和荧光光谱

图 2 为 $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{bipy})]$ 和 $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{Hpbi})]$ 紫外光谱图, 从水合配合物图 2a 可以看到苯甲酰丙酮的三个吸收峰 (205, 240, 320 nm)。在二个碱基配合物的紫外光谱图 2b, 2c 上各出现了一个较强的新峰, 分别位于 290 nm (bipy), 310 nm (Hpbi), 这属于碱基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。从吸收峰的位置说明 Hpbi 比 bipy 的共轭程度大, 因而吸收能量相对较低, 且吸收强度也比 bipy 强。

荧光光谱表明, $\text{Eu}(\text{II})$ 配合物的荧光属配体微扰型中心离子的特征荧光, 其发射光谱的主峰均在 612 nm 附近, 归属为 $^4D_0 \rightarrow ^7F_2$, 为电偶极跃迁。在 593 nm 处出现了磁偶极跃迁 $^3D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的特征峰亦有出现, 但强度较弱。从两峰的强度之比可见, 配合物为低对称性结构。

配合物的荧光强度测定结果为: $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{bipy})] > [\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{Hpbi})] > [\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, 说明第二配体的结构对荧光强度影响。碱基配位取代水分子后, 其 π 共轭体系中电子所吸收的能量部分地转化为发射能量, 还可以消除 H_2O 分子热振动引起的荧光猝灭, 所以碱基三元配合物的荧光强度大于水合配合物。可能由于 Hpbi 分子中五元环上含 H 的 N 未参加共轭, 导致配体三重态能级与 $\text{Eu}(\text{II})$ 的激发态能级不能很好相匹配。所以荧光强度比 bipy 配合物稍弱。如果去掉 Hpbi 五元环中 N 上的 H, 使整个 pbi 负离子完全共轭, 荧光强度将得到增强。由于苯并咪唑的酸性较强, pK_a 约为 12。我们用醇钠使 Hpbi 脱 H 并后与 $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ 配合物反应, 取代其中的 H_2O 分子, 制得相同浓度的 $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{pbi})]^-$ 溶液并测定了荧光光谱。初步结果表明荧光强度的顺序为: $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{pbi})]^- (1.4) > [\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{bipy})] (1.0) > [\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{Hpbi})] (0.9)$ 。括号中的数字为

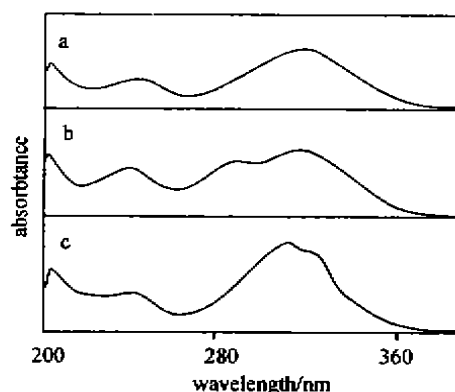


图 2 $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{bipy})]$ 和 $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{Hpbi})]$ 的紫外吸收光谱

Fig. 2 UV absorption spectra of $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (a), $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{bipy})]$ (b) and $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{Hpbi})]$ (c)

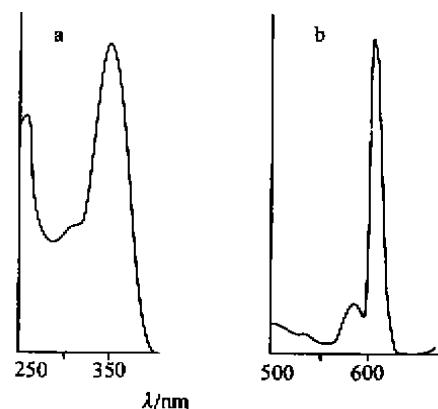


图 3 $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{Hpbi})]$ 的激发 (a) 和发射光谱 (b)

Fig. 3 Excitation (a) and emission spectra (b) of $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{Hpbi})]$

相对强度。

以 HTTA 为配体的配合物的荧光光谱与 Hbza 基本类似,但其强度强得多。 $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Hpbi})]$ 的荧光强度是 $[\text{Eu}(\text{bza})_3(\text{Hpbi})]$ 的大约 20 倍。因此,从实验结果可见 β -二酮的结构对荧光强度的影响远远大于碱基的影响。

参 考 文 献

- [1] LI Wen-Lian(李文连) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, 1991, 8, 1.
- [2] Diamandis E. P., Christopoulos T. K. *Anal. Chem.*, 1990, 62(22), 1149A.
- [3] Batista H. J., Andrade A. V. M., Longo, R. L. et al *Inorg. Chem.*, 1998, 37(14), 3542.
- [4] CHENG Yi-Xiang(成义祥), XU Duan-Jun(徐端钧), XU Yuan-zhi(徐元植) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1997, 13(2), 234.
- [5] LIU Wei-Sheng(刘伟生), TAN Ming-Yu(谭民裕), WANG Xing(王 欣) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, 1990, 48(11), 1144.
- [6] CHENG Yi-Xiang(成义祥), XU Duan-Jun(徐端钧), XU Yuan-zhi(徐元植) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1998, 14(2), 181.
- [7] S. Yoling Tyree JR. Ed, transted by ZHANG Yun-Shi *Synthesis of Inorganic(无机合成)*, Science Press, 1997, 9.
- [8] ZHANG An-Yun(张安运), QIAN Bo(钱 博), GAO Gai-Ling(高改玲), ZHANG Li-Jun(张莉军) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1995, 11(2), 168.
- [9] WU Yi-Fan(吴一凡), WU Xing(吴 星), YANG Yu-Mei(杨玉梅) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1994, 10(2), 214.

STUDIES OF RARE EARTH TERNARY COMPLEXES WITH β -DIKETONE AND 2-(2-PYRIDYL) BENZIMIDAZOLE

ZHU Qin-Yu DAI Jie BIAN Guo-Qing XU Qing-Feng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

XIANG Su-Liu

(Testing and Analysis Centre, Suzhou University, Suzhou 215006)

As useful fluorescent reagent, rare earth complexes with β -diketones have been extensively studied. Four new rare earth (La, Eu) ternary complexes with β -diketones, (benzoylacetone (Hbza), 2-thenoyltrifluoroacetone, (HTTA)) and organic base (2-(2-pyridyl) benzimidazole, (Hpbi)) have been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, NMR. The general formulae of these complexes are $[\text{Ln}(\text{bza})_3(\text{Hpbi})]$ and $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{Hpbi})]$. The effects of coordinated base on UV, especially on fluorescent properties of the complexes were discussed. The results showed that the dehydro-Hpbi, pbi^- , strongly enhances the fluorescence of the complexes.

Keywords: rare earth β -diketones 2-(2-Pyridyl) benzimidazole ternary complex