



铈(III)三元配合物荧光性质的研究

成义祥* 王昀初 陶中东 张征林
(东南大学化学化工系, 南京 210096)

关键词: 稀土 β -二酮 荧光光谱 三元配合物
分类号: O614.33

利用 Eu(III)、Tb(III)等稀土离子有机配合物发光性能作为蛋白质的荧光标记, 对抗体或抗原进行微量分析是近年发展起来的免疫荧光分析的一种重要分析测试技术^[1]。氟代 β -二酮配合物不仅能有效提高配合物分子内能量传递, 同时也减少有机配体和稀土离子非辐射跃迁能量散射, 并与金属离子形成具有较强荧光的稀土配合物^[2,3]。为了避免溶剂分子及水分子所引起荧光淬灭, 中性配体也十分重要^[4,5]。本文选用噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)、苯甲酰三氟丙酮(BTA)、苯甲酰丙酮(BA)为配阴离子, 以 1, 10-邻菲绕啉(Phen)、1, 10-邻菲绕啉-N-氧化物(PhenNO)、2, 2'-联吡啶(Bipy)、2, 2'-联吡啶-N, N-二氧化物(BipyO₂)为协同配体, 与 Eu(III)等稀土离子形成三元配合物, 在不同溶剂和浓度下对其配合物进行发光性能测试。

1 实验部分

稀土氧化物为上海跃龙化工厂生产, 纯度大于 99.95%; 噻吩甲酰三氟丙酮(简称 TTA)为 Sigma 公司试剂, 苯甲酰三氟丙酮(简称 BTA)为德国 Aldrich 公司试剂, 其它试剂均为 A. R. 级。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。参照文献方法^[4,6]合成和提纯配体与稀土三元配合物, 并经熔点, 元素分析, 红外光谱和核磁共振波谱验证。

2 结果与讨论

Eu(TTA)₃(PhenNO) 和 Eu(BTA)₃(PhenNO) 配合物在三种溶剂中发光效果列于表 1, 其荧光光谱主峰位于 614nm 左右, 为 ⁵D₀→⁷F₂ 电偶极跃迁, 位置不因配体和溶剂不同而改变。两种配合物在 CH₃CN 溶剂中荧光强度最好, 电偶极跃迁 ⁵D₀→⁷F₂ 相对强度 E_D 与磁偶极跃迁 ⁵D₀→⁷F₁ 相对强度 M_D 比值(单色性 η) 数值亦最大; DMF 溶剂中单色性 η 数值最小, 发光效果也最差。DMF 溶剂中发光效果较差的原因可能与 DMF 和稀土离子配位能力有关, 三种溶剂与稀土离子亲合力顺序为^[4,7]: DMF > EtOH > CH₃CN, 说明对稀土离子有较强亲合力的 DMF, 在溶液中有可能取代协同配体, 甚至配阴离子 TTA 和 BTA, 使配合物荧光强度减弱。激发波长

收稿日期: 1999-09-07。收修改稿日期: 1999-11-08。

国家自然科学基金资助项目(No. 59582005)。

* 通讯联系人。

第一作者: 成义祥, 男, 33 岁, 讲师; 研究方向: 稀土配合物合成、性质和结构研究。

E_x 与三元配合物 UV 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子吸收光谱最强 $\lambda_{\max}$ 相近, 这说明稀土离子发出特征荧光主要是配阴离子 TTA 或 BTA 吸收能量通过分子内共振耦合交换作用传递给中心稀土离子来实现光致发光过程^[8]。从表 1 可见, TTA 为配阴离子对 Eu(III)三元配合物发光效果明显好于 BTA 配合物, TTA 三重态能级匹配关系要好于 BTA, 分子内能量转移效率最高, 从而产生高效荧光。

表 1 Eu(III)配合物荧光光谱归属及相对强度

Table 1 Assignment and Relative Intensity of Fluorescence Spectra of Eu(III) Complexes
(Conc. $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

complex	solvent	E_x/nm	E_m/nm	assignment	relative intensity*	$\eta (E_D/M_D)$	int. (E_D)
Eu(TTA) ₃ (PhenNO)	EtOH	337.2	595.0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	6.95	16.89	1.00
			614.1	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	117.4		
	DMF	340.7	594	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	3.38	13.50	0.39
			614.4	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	45.64		
	CH ₃ CN	337.3	595	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	10.24	22.19	1.94
			613.4	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	227.3		
Eu(BTA) ₃ (PhenNO)	EtOH	322.0	594	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	4.27	16.26	1.00
			614.4	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	69.35		
	DMF	321.4	595	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	2.99	13.46	0.58
			614.0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	40.19		
	CH ₃ CN	316.4	595	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	5.67	28.18	2.31
			613.0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	159.7		

* Relative intensity expressed by peak height, the same in the following.

苯甲酰三氟丙酮和苯甲酰丙酮与 Eu(III) 配合物发光光谱列于表 2, BA 与 Eu(III) 形成三元配合物在溶液中如浓度小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 发光强度很弱, 几乎检不出信号; 由表 2 可知, BA 为配阴离子单色性数值明显小于 BTA, 其 Eu(III)三元配合物发光效果远差于 BTA。氟代后发光效果增强原因之一是: $-\text{CF}_3$ 基团减少因 C-H 键热振动而造成能量散射, $\nu_{\text{C-F}}$ 为 1200 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ 分别为 2850 和 2915 cm^{-1} ^[3]; 原因之二为苯环为给电子基团, $-\text{CF}_3$ 为强吸电子基团, CF_3 可将苯环上电子吸引到 β -二酮结构上, 扩展大 π 电子共轭体系, 增强 β -二酮配阴离子在紫外区域电子吸收光谱。同时在分子内产生 π 电子移动, 在成键时烯醇式 β -二酮结构电子云密度密集, 构成 LMCT(ligand-metal-charge-transfer) 型三元配合物, 有利于分子内共振能量转移给中心稀土离子, 使发光量子产额达到最大^[3,8]。

表 2 Eu(III)配合物荧光光谱归属及相对强度

Table 2 Assignment and Relative Intensity of Fluorescence Spectra of Eu(III) Complexes

complex	concentration ($\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	solvent	E_x/nm	E_m/nm	assignment	relative intensity	$\eta (E_D/M_D)$
Eu(BA) ₃ (Phen)	23.91	CH ₃ CN	335.2	612.7	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16.84	15.31
Eu(BTA) ₃ (Phen)	0.59		316.6	612.8	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	291.9	23.43
Eu(BA) ₃ (PhenNO)	58.67	EtOH	353.2	614.1	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	4.97	16.39
Eu(BTA) ₃ (PhenNO)	0.48		320.8	614.4	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	95.84	16.77

Eu(BTA)₃(PhenNO) 配合物在不同浓度下发光强度列于表 3, 在较高或较低浓度下, 磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 发射光谱变化较小, 高浓度下荧光光谱激发波长 E_x 会发生蓝移, 至今未见文献报道解释稀土配合物此现象原因, 可能与三元配合物在紫外光作用激发成激发态时, 高浓度下会使配合物激发态形成二聚物或多聚物, 导致激发光谱发生蓝

移^[8]。单色性 $\eta(E_0/M_0)$ 在较高浓度或较低情况下均变小,在 $7 \sim 2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内发光强度与 Beer 定律吻合较好,呈线性关系,荧光强度遵循 Stern-Volmer 方程,浓度过大会出现严重自灭现象,强度反而下降;浓度过小,受激离子捕捉激发能机会减少,对发光效果并不有利,这对如何提高稀土配合物荧光强度,进行超微量分析,使稀土离子作为蛋白质荧光探针也是免疫荧光分析技术一个重要研究领域。

表3 Eu(BTA)₃(PhenNO)配合物荧光光谱归属及相对强度(EtOH 溶剂)

Table 3 Assignment and Relative Intensity of Fluorescence Spectra of Eu(BTA)₃(PhenNO) Complexes (Solvent EtOH)

concentration ($\times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	E_x/nm	E_M/nm	assignment	relative intensity	$\eta(E_0/M_0)$
58.67	296.7	593.0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	10.37	14.19
		615.1	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	147.1	
24.9	315.3	592.2	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	11.53	15.77
		614.5	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	181.8	
12.04	320.3	592.1	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	9.96	16.62
		614.5	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	164.4	
9.64	323.2	592.1	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	8.75	16.95
		614.4	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	148.2	
7.32	323.9	592.4	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	7.40	16.94
		614.2	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	125.4	
4.82	320.8	592.0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	5.71	16.77
		614.9	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	95.84	
3.61	323.1	592.0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	4.56	16.31
		614.9	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	74.40	
2.41	324.4	592.1	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	2.96	16.28
		614.4	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	48.14	
1.21	323.2	591.8	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	1.272	14.65
		614.7	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	18.64	

参 考 文 献

- [1] Xu Y. Y., Hemmila I., Lovgren T. *Analyst*, **1992**, **117**, 1061.
- [2] LI Wen-Lian(李文连) *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **1991**, **8**, 1.
- [3] Filipescu N., Mushrush G. W. *Nature*, **1966**, **211**, 960.
- [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] 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.
- [6] CHENG Yi-Xiang(成义祥), XU Duan-Jun(徐端钧), XU Yuan-Zhi(徐元植) *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **1997**, **14**(6), 78.
- [7] Bunizli J. C. G., Milicic-Yang A. *Handbook on the physical and chemistry of Rare Earth*, **1995**, **21**, 305.
- [8] LI Guo-Zhen(李国珍) et al *Analytical Method of Fluorescence(荧光分光分析法)*, Beijing: Science Press, **1991**.

Study on Fluorescent Properties of Europium (Ⅲ) Ternary Complexes

CHENG Yi-Xiang* WANG Yun-Chu TAO Zhong-Dong ZHANG Zheng-Lin

(Southeast University, Chemistry and Chemical Engineering Department, Nanjing 210096)

According to fluorescent spectra of a series of Eu (Ⅲ) ternary complexes in the three solvents EtOH, DMF and CH₃CN, the fluorescence is stronger in the solvent CH₃CN than in the solvents EtOH and DMF, and fluorescent intensity is contrary to the affinity of three solvents with rare earth ions. Center ions emit fluorescence mainly by an intramolecular energy transfer from the broad absorbing β -diketonate TTA, BTA or BA to the chelated rare earth ions.

Keywords: europium β -diketone ternary complex fluorescent spectra