

2,3-二(苄胺基甲酰基苯氧基-甲基)喹喔啉(L) 稀土配合物的合成、表征及荧光性质研究

唐 瑜^{*1} 宋玉兰¹ 蔡正洪² 刘伟生¹ 谭民裕¹

(¹ 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

(² 西南交通大学药学院, 峨眉 614202)

关键词: 2,3-二(苄胺基甲酰基苯氧基-甲基)喹喔啉 稀土配合物 荧光性质
分类号: O611.4 O614.33

0 引言

稀土离子具有独特的电子结构和成键特征, 配位数高且多变, 因而稀土配合物能表现出独特的光、电、磁性质。目前, 设计和合成含有稀土离子 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的金属超分子配合物, 作为发光分子器件和荧光探针是稀土配位化学、超分子化学等研究领域的热点课题之一^[1,2]。酰胺型多足配体在与金属离子配位时, 能够表现出特有的选择性配位能力和新颖的配位结构, 因此, 近年来一直是配位化学研究的热点之一^[3,4]。为了得到荧光性质优良而且结构新颖的稀土超分子配合物, 我们选择水杨酰苄胺作为功能性末端基合成出一系列具有不同骨架的酰胺型多足配体及其稀土配合物。这样一方面可以保持水杨酸共轭骨架对稀土离子发光的敏化作用, 另一方面能够利用苄基的位阻来控制配合物超分子组装的空间选择性^[5-9]。本文选择 2,3-二溴甲基喹喔啉合成出新的以氮杂环作为中心骨架的酰胺型多足配体 2,3-二(苄胺基甲酰基苯氧基-甲基)喹喔啉(结构见图 1)及其 7 种稀土硝酸盐配合物, 通过元素分析、摩尔电导、溶解性及红外光谱对配合物进行了表征, 并研究了 Eu 和 Tb 配合物的荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂和原料

2,3-二溴亚甲基喹喔啉, 优级纯, 购于北京百灵威公司。稀土氧化物, 优级纯, 购于上海跃龙公司。其他的试剂均为分析纯试剂, 使用前按照常规方法处理。

1.2 仪器及测试方法

C、H、N 的含量用 Elementar Vario EL 型(德国)元素分析仪测定; 摩尔电导用 DDSJ-308 型(中国, 上海)电导仪测定; 红外光谱用 Nicolet Nexus 670 FT-IR 红外光谱仪测定(KBr 压片), 扫描范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$; ^1H NMR 谱用 OXFORD-300(英国)核磁共振仪测定; 配合物固体荧光光谱用 Hitachi F-4500(日本)荧光光谱仪测定。

1.3 配体的合成

水杨酰苄胺(A)的制备: 将水杨酸甲酯和苄胺按物质的量之比 1:1 混合, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 12 h, 冷却后加入少量乙酸乙酯, 有大量的白色固体析出, 抽滤, 用冷乙酸乙酯洗涤数次, P_4O_{10} 真空干燥备用。这种方法可使水杨酰苄胺的产率达 80% 以上。干燥后得到白色粉末。配体 2,3-二(苄胺基甲酰基苯氧基-甲基)喹喔啉(L)按照图 1 路线合成。

在 100 mL 圆底烧瓶中加入 30 mL DMF, 然后加入 1.6 g 水杨酰苄胺和 1 g 无水碳酸钾, 在磁力搅

收稿日期: 2004-07-06。收修改稿日期: 2004-08-06。

兰州大学留校博士启动基金资助。

* 通讯联系人。E-mail: tangyu@lzu.edu.cn

第一作者: 唐 瑜, 女, 32 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 稀土配位化学。

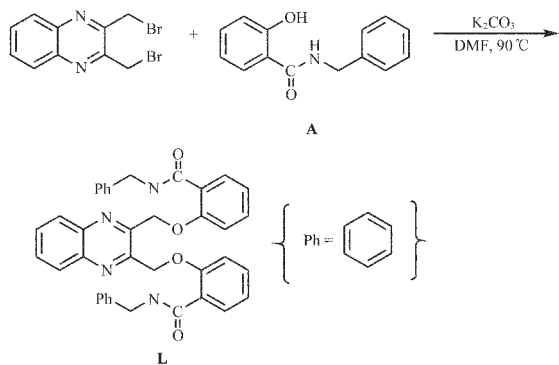
图 1 配体 **L** 的合成路线

Fig.1

拌下加热到 90 °C 并且维持温度不变 0.5 h, 加入 1 g 2,3-二溴甲基喹啉, 继续保持温度恒定, 反应 8 h。将反应产物倒入 200 mL 烧杯中, 慢慢滴入 100 mL 蒸馏水, 常温搅拌 12 h, 静置抽滤, 得棕黑色固体。将所得固体上色谱柱纯化, 用石油醚:乙酸乙酯=1:1 (V:V) 的淋洗剂淋洗, 得到乳白色固体产物, 熔点: 191~192 °C, 产率: 84%。元素分析: C, 72.28%; H, 5.07%; N, 8.88%。L·H₂O 的计算值: C, 71.80%; H, 5.55%; N, 8.81%。

1.4 稀土配合物的合成

将 2 mL 氯仿滴入溶解有 0.1 mmol RE(NO₃)₃·6H₂O (RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Y) 的乙酸乙酯溶液中, 然后在常温搅拌下, 逐滴加入 6 mL 溶解有 0.1 mmol 配体 **L** 的氯仿和乙酸乙酯的混合溶液 ($V_{\text{氯仿}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=1:2$)。滴完后常温继续搅拌 1 h, 有白色沉淀出现。搅拌 4 h, 使其沉淀完全。离心分离, 沉淀用 P₄O₁₀ 真空干燥 48 h, 得粉末状固体配合物, 其外观颜色与相应稀土离子的特征颜色相近, 产率约 60%。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成分析及溶解性

配合物的元素分析和摩尔电导率数据见表 1。其结果同稀土与 **L** 形成 1:2 (M:L) 型配合物符合较好, 组成通式为: [RE(NO₃)₃L₂]·5H₂O (RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Y)。

在丙酮溶液中测定了配合物溶液 (浓度为 10⁻³ mol·L⁻¹) 的摩尔电导率, 其数值在非电解质范围内, 表明 NO₃⁻ 均位于配合物的内界^[10]。

配合物难溶于乙醚、环己烷、乙酸乙酯、氯仿等弱极性有机溶剂; 热溶于甲醇、乙醇、硝基甲烷、乙腈、丙酮等; 易溶于 DMSO、DMF 等强极性溶剂。

2.2 配合物的红外光谱

配体及配合物的红外光谱特征吸收峰频率列于表 2 中。所有配合物的 IR 谱相似, 表明它们具有类似的分子结构。在自由配体中, 由于出现了配体之间的氢键缔合, 使得 $\nu_{\text{(C=O)}}$ 裂分成 2 个峰, 分别出现在 1662 cm⁻¹ 和 1639 cm⁻¹。配合物的 $\nu_{\text{(C=O)}}$ 出现在 1613 cm⁻¹ 附近。与自由配体相比, 向低波数位移较大, 推测羰基氧原子与稀土离子配位。而 $\nu_{\text{(C=N)}}$ 及 $\nu_{\text{(Ar-O-C)}}$ 均无明显位移, 表明配体中只有羰基氧与稀土离子配位。配合物的红外光谱在 1491 cm⁻¹, 1295 cm⁻¹ 和 815~817 cm⁻¹ 处出现 C_{2v} 对称性的 NO₃⁻ 特征振动吸收峰, 而在 1380 cm⁻¹ 附近未出现 D_{3h} 对称性 NO₃⁻ 的强吸收峰, 说明配合物中 NO₃⁻ 均参与配位^[11], 这与摩尔电导结果相符。从红外光谱上可看出, 不仅所有的硝酸根均参与配位, 且 $\nu_1-\nu_4 > 180$ cm⁻¹, 说明 NO₃⁻ 均为双齿配位^[11]。出现在 3200~3500 cm⁻¹ 附近的宽吸收带以及在 605 cm⁻¹ 附近的弱吸收峰, 分别被指认为晶格 H₂O 的 $\nu_{\text{(OH)}}$ 及 $\rho_{\text{w}}(\text{H}_2\text{O})$, 由此推测配合物分子中的水均为结晶水^[12]。

表 1 配合物的元素分析和摩尔电导率数据

Table 1 Analytical Data and Molar Conductance Values of the Complexes

complexes	C / %	H / %	N / %	$\Lambda_m / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
	found (calcd.)	found (calcd.)	found (calcd.)	
[La(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	56.55(55.92)	4.33(4.57)	9.67(9.44)	11.6
[Pr(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	56.02(55.85)	4.44(4.56)	9.44(9.43)	15.4
[Nd(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	55.55(55.74)	4.18(4.55)	9.57(9.41)	16.2
[Eu(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	55.32(55.48)	4.28(4.53)	9.38(9.36)	9.5
[Gd(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	55.38(55.30)	4.28(4.52)	9.37(9.33)	7.6
[Tb(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	55.39(55.24)	4.35(4.51)	9.33(9.32)	6.2
[Y(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	57.80(57.69)	4.51(4.71)	9.75(9.74)	7.7

表 2 配体及配合物的红外光谱数据

Table 2 Infrared Spectra Data

(cm⁻¹)

compounds	$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$	$\nu_{(\text{C}=\text{N})}$	$\nu_{(\text{Ar}-\text{O}-\text{C})}$	$\nu(\text{NO}_3^-)$			
				ν_1	ν_4	ν_5	$\nu_1-\nu_4$
L	1 662,1 639	1 540	1 241,1 116				
[La(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	1 612	1 551	1 236,1 114	1 491	1 295	816	196
[Pr(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	1 612	1 554	1 235,1 116	1 491	1 303	817	188
[Nd(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	1 612	1 556	1 236,1 116	1 491	1 295	818	196
[Eu(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	1 613	1 552	1 236,1 115	1 491	1 295	817	196
[Gd(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	1 613	1 552	1 236,1 116	1 491	1 299	816	192
[Tb(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	1 613	1 552	1 236,1 116	1 491	1 298	816	193
[Y(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	1 615	1 552	1 236,1 116	1 491	1 300	816	191

2.3 配合物的荧光性质

为了研究配合物的荧光性质,室温下我们测定了配体及硝酸铕和硝酸铽配合物的固体荧光光谱。

配体的发射光谱在 400 nm 附近显示出一个很宽的发射峰。Eu 和 Tb 的配合物分别表现出非常特征的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J(J=0,1,2)$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J(J=6,5,4,3)$ 发射,由于仪器所限,没有得到进一步的分裂。稀土配合物固体粉末发射谱的峰值及其归属列于表 3 中。

表 3 配合物的荧光发射谱及其归属

Table 3 Fluorescence Data for the Solid Eu and Tb Complexes

complexes	assignment	peak / nm	relative intensity
[Eu(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	579	1.0
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	593	3.5
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	616	11.0
[Tb(NO ₃) ₃ L ₂]·5H ₂ O	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	490	11.3
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	543	33.1
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	584	2.7
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	621	1.0

对于配合物中 Eu³⁺的几个跃迁来说, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 为电偶极跃迁,它仅在 Eu³⁺不处于对称中心的环境下才能观察到相对强的光谱峰, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 为磁偶极跃迁,其振子强度比电偶极跃迁小 1~2 个数量级,因而只有在 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁被禁阻(即 Eu³⁺处于对称中心)时才能观察到以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 为主的跃迁峰。此外,跃迁峰 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 的出现与 $C_s, C_n(n=1\sim6), C_m(n=2,3,6)10$ 种点群相关联。对于硝酸铕配合物, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁强于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁,其强度比 η ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2/^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) 为 3.1,由此说明配合物中的 Eu 离子处于非对称中心。

在配合物的发射光谱图中,Eu 配合物中同时出现了配体的荧光发射峰(410 nm 附近),而在 Tb 配

合物中未出现配体的发射峰,推测配体与铽离子能级的匹配程度大于铕离子^[13]。

2.4 结 论

综合以上讨论结果,酰胺型多足配体 2,3-二(苄胺基甲酰基苯氧基-甲基)喹喔啉(L)与稀土离子形成 1:2(M:L)型配合物。通过元素分析、摩尔电导和红外光谱的测定,推测配体中只有羰基氧原子与稀土离子配位;同时 3 个硝酸根均以双齿形式与金属离子结合。稀土离子的总配位数为 10。配合物的结构和发光机理有待于进一步的研究和测定。

参 考 文 献

- [1] Parker D., Williams J. A. G. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1996**,3613.
- [2] Parker D., Dickins R. S., Puschmann H., Crossland C., Howard J. A. K. *Chem. Rev.*, **2002**,**102**,1977.
- [3] Renaud F., Piguet C., Bernardinelli G., Bünzli J. C. G., Hopfgartner G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**,9326.
- [4] Fan L. Y., Liu W. S., Gan X. M., Tang N., Tan M. Y., Jiang W. H. *Polyhedron*, **2000**,**19**(7),779.
- [5] Zhang J., Tang Y., Tang N., Tan M. Y., Liu W. S., Yu K. B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**,832.
- [6] Zhang J., Tang Y., Fan J., Cai Z. H., Liu W. S., Tan M. Y. *Chin. J. Chem.*, **2002**,**9**,909.
- [7] Cai Z. H., Tan M. Y. *J. Rare. Earths*, **2002**,**5**,382.
- [8] Cai Z. H., Tang Y., Zhang J., Liu D. B., Yu Q., Yin X. H., Tan M. Y. *Polish J. Chem.*, **2003**,**77**,471.
- [9] Cai Z. H., Tang Y., Liu W. S., Tan M. Y. *Chem. Letters*, **2004**,**33**(3),342.
- [10] Geary W. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**,**7**,81.
- [11] Nakamoto K.(中本一雄), Translated by HUANG De-Ru(黄德如) et al. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic*

Coordination Compounds (无机配位化合物的红外和拉曼光谱, 第三版), Beijing: Chemical Industry Press, **1986**, p251~256.

[12] Nakamoto K. (中本一雄), Translated by HUANG De-Ru (黄德如) et al. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic*

Coordination Compounds (无机配位化合物的红外和拉曼光谱, 第三版), Beijing: Chemical Industry Press, **1986**, p231~233.

[13] Sabbatini N., Guardigli M., Lehn J. M. *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, **123**, 201.

Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of the Rare Earth Complexes with 2,3-bis{[(2'-benzylaminoformyl)phenoxy]methyl}quinoxaline

TANG YU^{*,1} SONG Yu-Lan¹ CAI Zheng-Hong² LIU Wei-Sheng¹ TAN Min-Yu¹

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(²School of Pharmacy, South West Jiaotong University, Emei 614202)

Solid complexes of rare earth nitrates with a new amide type podand ligand, 2,3-bis{[(2'-benzylaminoformyl)phenoxy]methyl}quinoxaline (**L**), were prepared. These complexes were characterized by elemental analysis, conductivity measurements and IR spectroscopy. Spectrographic analyses suggest that the complexes show a similar coordination mode. At the same time, the luminescence properties of the Eu(III) and Tb(III) complexes were also studied.

Keywords: 2,3-bis{[(2'-benzylaminoformyl)phenoxy]methyl}quinoxaline rare earth complexes
luminescence properties