

铕(Ⅲ)-对溴苯甲酸-1,10 邻菲啰啉荧光探针配合物的合成及性质研究

林建原, 陈传定*, 白春节, 李飞霞, 张 瑱

(浙江万里学院 生物与环境学院, 浙江 宁波 315100)

摘 要:在乙醇溶液中合成了铕(Ⅲ)-对溴苯甲酸(P-BrBA)-1,10 邻菲啰啉(phen)三元荧光探针配合物,结合多种分析手段对配合物进行了结构表征。元素分析、差热-热重分析初步推测配合物化学组成为 $\text{Eu}(\text{P-BrBA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。分析其电导率,确定配合物为非离子型。红外光谱显示,配体(对溴苯甲酸)形成配合物后出现了羧酸盐特有的反对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}-) = 1587.08 \text{ cm}^{-1}$ 和对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}-) = 1427.59 \text{ cm}^{-1}$,表明配体以羧酸根的形式与稀土离子配位,同时与 1,10-邻菲啰啉中的 N 原子形成了稳定的化学键。紫外吸收光谱测定稀土配合物的最大吸收峰位于 290 nm 处,且吸收峰位移很小,表明配体对配合物共轭 $\pi-\pi^*$ 跃迁影响不大。在室温条件下测得配合物的发射荧光光谱在 618 nm 处 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁的发射峰最强,配合物具有良好的抑菌效果。

关键词:铕;卤代苯甲酸;邻菲啰啉;三元配合物;热分析

中图分类号:O622

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2022)01-0049-07

苯甲酸类配体合成的稀土配合物具有优异的结构稳定性、热性能及荧光特性,已成为继 β -二酮之外的另一类重要的稀土有机配体^[1,2]。含芳香羧酸类配体与稀土离子(Ⅲ)配位,利于具有高热稳定性配位结构的构建。通常是芳香羧酸配体吸收能量后跃迁到激发单重态(S_1),经系间穿越到激发三重态($S_1 \rightarrow T_1$),当配体的激发三重态(T_1)相当于或略高于稀土离子(Ⅲ)的激发态能级时,就产生无辐射能量传递过程,将能量传递给稀土

离子(Ⅲ)。结合第二配体(phen)的“协同效应”和挤占配位水的位置可以提高荧光探针的发光强度^[3]。从配体的分子结构来看,对位取代基的配体比邻位和间位取代基的配体具有更好的对称性,结构刚性比较大,其配合物有较好的发光效率^[4,5],因此,设计、合成新型结构的此类羧酸配合物日益受到重视。本文以对溴苯甲酸为第一配体、1,10 邻菲啰啉为第二配体,合成了对溴苯甲酸-铕(Ⅲ)-邻菲啰啉三元配合物,通过分析测试

收稿日期:2020-11-27

基金项目:浙江省基础公益研究计划项目(LGN18H300001);宁波市公益类科技计划项目(202002N3112);浙江省“生物工程”一流学科(A类)学生创新计划项目(CX2020032);2020 年度浙江省大学生科技创新活动计划暨新苗人才计划项目(2020R419011)

作者简介:林建原(1965-),女,广西陆川人,教授,研究方向:合成化学及分析检测,E-mail:linjianyuan33@163.com

* 通讯作者:陈传定,E-mail:664949026@qq.com

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20220007

手段对配合物的组成、荧光强度和热稳定性能进行了探究。

1 实验部分

1.1 实验材料

1.1.1 实验试剂

Eu_2O_3 纯度为 99.99%; DMSO、对溴苯甲酸、1,10-邻菲罗啉、盐酸、氢氧化钠、无水乙醇、氨水、甲基橙、二甲酚橙六次甲基四胺、乙二胺四乙酸二钠、小牛浸膏、蛋白胨、琼脂粉等均为分析纯试剂。大肠杆菌和金黄色葡萄球菌(中国典藏培养物保藏中心)。

1.1.2 实验仪器

AL104 电子精密天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;Thermo Flash 2000 CHNS/O 元素分析仪,美国热电集团;Verter-70 傅里叶红外光谱仪,德国 Bruker 有限公司;UV-1200 型紫外分光光度计,上海美谱达仪器有限公司;90-3 恒温双向磁力搅拌器,上海振容科学仪器有限公司;万用电炉,嘉兴市凤桥电器厂;DDS-11AT 数显电导率仪,上海雷磁新泾仪器有限公司;SATARAM LabsysEVO 同步热分析仪,法国塞塔拉姆有限公司;DZF-602 真空干燥箱,上海慧泰仪器制造有限公司;F-4500 荧光分光光度计,日本日立有限公司;HH-2 数显恒温水浴锅,常州国华电器有限公司;SX2-2.5-12TP 箱式电阻炉,济南精密科学仪器仪表有限公司;CPA26P 微量电子天平,苏州盛世衡器有限公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 氯化铈的制备

称取 Eu_2O_3 白色固体 0.1760 g,在水浴条件下,加入 1:1 的盐酸使固体溶解,得白色透明溶液,使 pH 约为 1。将溶液加热蒸发,当出现结晶薄膜时,开始降温,以除去过量的盐酸,直至晶体析出,得到稀土氯化铈。

1.2.2 稀土配合物的合成

铈(Ⅲ)-对溴苯甲酸(P-BrBA)-邻菲罗啉(Phen)配合物制备:按摩尔比例 $\text{Eu(Ⅲ)} : \text{P-BrBA} : \text{Phen} = 1 : 3 : 1$ 称取对溴苯甲酸 0.603 g(3 mmol)用无水乙

醇溶解,再加入 0.198 g(1 mmol)邻菲罗啉配体,溶解得无色透明溶液。在不断搅拌下,将上述溶液滴加到氯化铈-乙醇溶液中,用 1 mol/L NaOH 调节 pH 值为 6~7,继续搅拌 2 h~4 h,过滤,用无水乙醇洗涤 3 次,烘干,制备得配合物。

1.2.3 配合物稀土离子含量的测定^[6]

准确称取稀土配合物固体($m_s = 0.5000 \text{ g}$)于瓷坩锅中,于马弗炉中在 600 °C 恒温焙烧 2 h,将残留固体用适量 6 mol/L 的盐酸溶液溶解。用 20% 六次甲基四胺缓冲溶液调节 pH 至 5.5,再加入 2 滴二甲酚橙指示剂,使溶液呈紫色。用 0.0200 mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液恰好至黄色,平行滴定 3 次。计算

$$\text{稀土离子含量: RE\%} = \frac{M_{\text{Eu}} \times c_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}}{m_s \times 1000} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成以及物理性质

用 EDTA 容量法测得配合物中金属铈(Ⅲ)的百分含量。采用 Thermo Flash 2000 CHNS/O 元素分析仪测定 C、H、N 含量(表 1)。结果显示,元素分析结果与理论计算值基本一致,表明配合物的组成与化学式 $\text{Eu(P-BrBA)}_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 符合,热分析的数据可以进一步证明配合物的组成。

合成的稀土配合物为白色固体粉末,在紫外灯照射下发出红色荧光,在空气中稳定,难溶于水、乙醇、氯仿、乙醚、丙酮等一般溶剂,能溶于 DMF、DMSO 等溶剂。以 DMSO 为溶剂,在室温下测定浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 溶液的摩尔电导值为 $2.3 \text{ s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,表明配合物是非电解质, Eu-O 是以共价键方式结合。

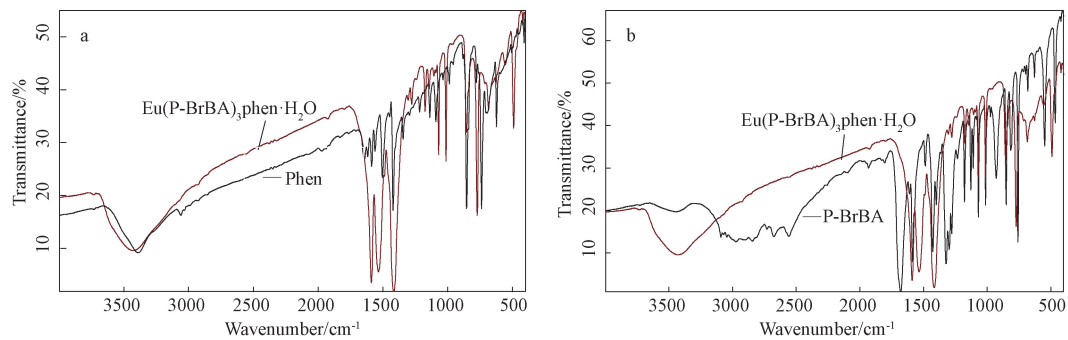
2.2 配合物的红外光谱

以 KBr 压片,在 $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内分别测定了对溴苯甲酸、1,10-邻菲罗啉配体及稀土配合物的红外光谱(图 1),其特征吸收峰及归属列于表 2。结果显示,稀土配合物与自由配体对溴苯甲酸、邻菲罗啉相比,有着明显的区别,各特征振动频率的强度也有所变化,说明配体与中心离子之间形成了化学键。

表 1 稀土配合物元素组成分析(括号内为理论值)

Table 1 Elemental composition analysis of rare earth complexes (Theroretical value in bracket)

Compounds	C/%	H/%	N/%	RE/%	$\Lambda_m/(s \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$
Eu(P-BrBA) ₃ phen · H ₂ O	40.88(40.80)	2.86(2.80)	2.93(2.88)	15.71(15.65)	2.3



a: Phen, Eu(P-BrBA)₃phen · H₂O; b: P-BrBA, Eu(P-BrBA)₃phen · H₂O

图 1 配体与配合物的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra data of ligands and complexes

表 2 配体与稀土配合物部分特征峰及归属数据/cm⁻¹

Table 2 Some characteristic peaks and their assigned data for ligands and rare earth complexes/cm⁻¹

Compounds	—COOH		—COO ⁻		$\nu_{C=N}$	ν_{OH}
	$\nu_{C=O}$	δ_{O-H}	ν_{as}	ν_s		
Phen	—	—	—	—	1560.23	3389.98
P-BrBA	1678.67	928.46	1587.08	1587.08	—	—
Eu(P-BrBA) ₃ phen · H ₂ O	—	—	1559.38	1415.94	1538.35	3421.44

图 1a 显示,1,10-邻菲啰啉在配合物中的红外光谱峰发生了显著变化,特征振动峰 δ_{C-C} (853.74 cm^{-1}) 和 δ_{C-H} (778.30 cm^{-1}) 分别移至 853.67 cm^{-1} 和 771.40 cm^{-1} ,表明 1,10-邻菲啰啉参与了配位。其中 $C=C$ 伸缩振动峰由 1616.83 cm^{-1} 移至 1589.25 cm^{-1} , $C=N$ 伸缩振动峰红移至 1587.07 cm^{-1} ,与处于 1587.08 cm^{-1} 羧基的反对称伸缩振动峰重叠,表明邻菲啰啉分子中具有孤电子对的 N 原子与稀土离子之间形成了配位键,1,10-邻菲啰啉的两个氮原子与铈(Ⅲ)呈双齿配位。

图 1b 配体对溴苯甲酸苯环的 3 个特征吸收峰

分别位于 2975.19 cm^{-1} 、 1607.59 cm^{-1} 、 697.22 cm^{-1} ,自由羧基的反对称伸缩振动频率 $\nu_{as(-COO-)} = 1587.08\text{ cm}^{-1}$ 、对称伸缩振动频率 $\nu_{s(-COO-)} = 1427.59\text{ cm}^{-1}$, $\Delta_\nu = 159.49\text{ cm}^{-1}$ 。形成配合物后特征伸缩振动峰均已消失,自由羧基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动分别 $\nu_{as(-COO-)} = 1587.08\text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_{s(-COO-)} = 1427.59\text{ cm}^{-1}$, $\Delta_\nu = 143.44\text{ cm}^{-1}$ 。由此推知卤代苯甲酸的羧基氧原子与稀土离子发生了螯合或桥式双齿配位^[7,8]。配合物在 3421.44 cm^{-1} 处出现水的羟基伸缩振动吸收峰 $\nu_{O-H}(H_2O)$,证明该配合物中含水,这与元素分析结果一致。此外,在

418.54 cm^{-1} 处的吸收峰是 $\text{Eu}-\text{O}$ 的吸收峰,进一步证实了稀土离子与羧基的配位^[9,10]。

2.3 配合物的紫外光谱

以 DMSO 为空白溶剂,在波长 200 nm~400 nm 范围内,测定了浓度为 1×10^{-4} mol/L 配合物和 1,10-邻菲啰啉配体的紫外吸收光谱(图 2)。该配合物在紫外区有较强吸收,主要以配体吸收为主,由配合物中苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致。由于对溴苯甲酸对位取代基供电子效应导致配合物分子结构发生变化,使得苯环电子云分布改变^[10-12],从而导致配合物吸收波长发生位移,配合物的最大吸收峰蓝移至 290 nm 处,表明 1,10-邻菲啰啉配体与稀土 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子发生了配位。

2.4 稀土配合物的荧光光谱

稀土配合物具有良好的稳定性、高发光强度。在室温下,固定发射波长,入射和发射狭缝均为 3 nm 的条件下,用 F-4500 荧光分光光度计在 250 nm~

350 nm 范围内测定配合物的激发波长,以最佳激发波长 298 nm 为激发光测得配合物的发射光谱。由图 3 可知,最强的荧光发射在 618 nm 处引起 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 跃迁^[13-15]。

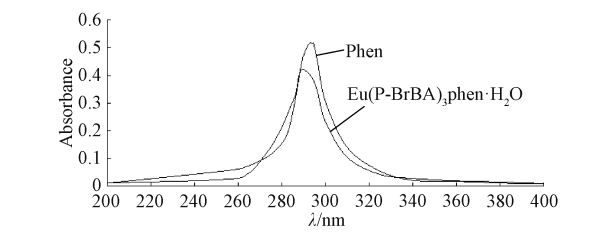
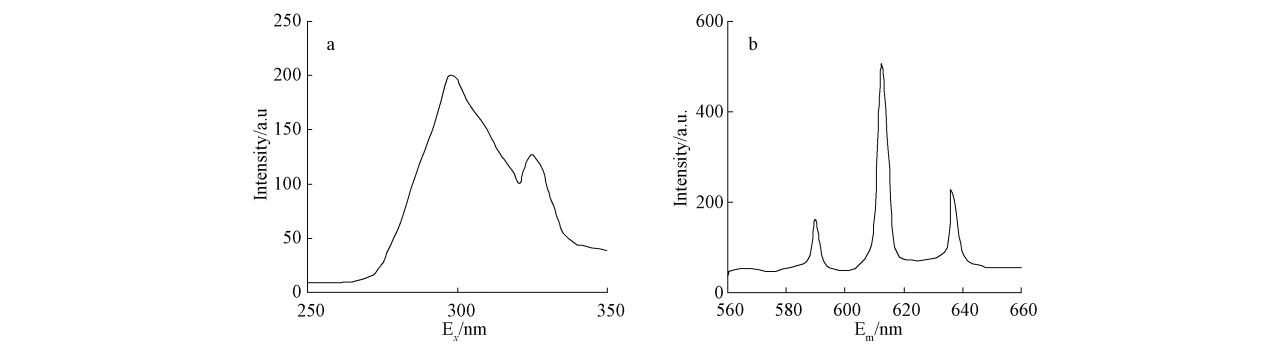


图 2 配体和配合物的紫外吸收光谱图
Fig. 2 UV spectra data of ligands and complexes

表 3 配体和稀土配合物的紫外吸收光谱
Table 3 UV spectra of ligands and rare earth complexes

Compounds	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Absorbance
Phen	294	0.514
$\text{Eu}(\text{P-BrBA})_3\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$	290	0.422



a: 激发光谱 ($E_m=618\text{ nm}$); b: 发射光谱 ($E_x=298\text{ nm}$)
图 3 稀土配合物的激发和发射荧光光谱
a: Excitation spectra ($E_m=618\text{ nm}$); b: Emission spectra ($E_x=298\text{ nm}$)

Fig. 3 Excitation and emission spectra of rare earth complexes

该配合物的结构取决于配体的结构,因对位取代的羧基配体有良好的对称结构,导致配合物的刚性较大^[3],对位取代配合物的共轭平面越大,结构的刚性程度也就越高,配合物就越稳定,发光效率高,荧光强度也更强。

2.5 配合物的热重分析

配合物的热分析于 SATARAM LabsysEVO 同步热分析仪上进行测定。在 N_2 气氛下,以 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率设置测试温度从室温到 $930\text{ }^\circ\text{C}$,得到稀土配合物的热分解曲线(图 4,具体数据变化见表

4)。结果表明, $\text{Eu}(\text{P-BrBA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 其热分解过程主要分四步进行: 第一步温度区间为 $18.42\text{ }^\circ\text{C} \sim 192.55\text{ }^\circ\text{C}$, 存在明显吸热效应, 相当于失去配合物中的水分子; 第二步温度区间 $192.55\text{ }^\circ\text{C} \sim 446.44\text{ }^\circ\text{C}$, 存在一个不明显的吸热峰, 可以推断失去 phen 分子; 第三步温度区间 $446.44\text{ }^\circ\text{C} \sim 664.84\text{ }^\circ\text{C}$, 存在较为明显的放热峰, 推测是 P-BrBA 配体的氧化分解; 第四步温度区间 $664.84\text{ }^\circ\text{C} \sim 930\text{ }^\circ\text{C}$, 存在明显吸热效应, 可能是由于晶型转化或者熔融引起的。

2.6 配合物对抑菌性能的影响

稀土离子具有抑菌活性, 当与芳香羧酸类配体配位后, 配合物抑菌能力多数优于单个稀土离子。Eu(Ⅲ)-P-BrBA-phen 配合物对金黄色葡萄球

菌及大肠杆菌的抑菌效果显著, 抑菌效果均大于 P-BrBA 及稀土离子 Eu(Ⅲ)。当 Eu(Ⅲ)-P-BrBA-phen 浓度达 $1 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 抑菌效果理想(表 5)。

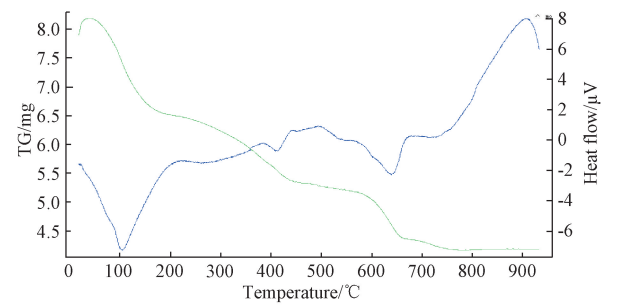


图 4 稀土配合物的热分析曲线

Fig. 4 The thermal analysis curves of rare earth complexes

表 4 稀土配合物的热分解

Table 4 Thermal decomposition of rare earth complexes

Steps	Temperature range/ $^\circ\text{C}$	The peak temperature/ $^\circ\text{C}$	The group of loss	The group of left
I	18.42~192.55	103.34	H_2O	$\text{Eu}(\text{P-BrBA})_3\text{phen}$
II	192.55~446.44	434.77	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	$\text{Eu}(\text{P-BrBA})_3$
III	446.44~664.84	632.54	$3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOBr}$	Eu_2O_3
IV	664.84~930	—	—	—

表 5 稀土配合物浓度抑菌效果

Table 5 The effect of antimicrobial activity of rare earth complexes

Complex	The concentration of complex/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Diameter of inhibition zone/mm	
		Staphylococcus aureus diameter	The escherichia coli diameter
Eu(Ⅲ)-P-BrBA-phen	1×10^{-4}	19.6	17.5
	1×10^{-3}	28.3	26.6
P-BrBA	1×10^{-4}	9.5	8.5
	1×10^{-3}	15.9	13.4
Eu(Ⅲ)	1×10^{-4}	8.6	8.0
	1×10^{-3}	12.2	10.9

3 结论

1. 通过元素分析和 EDTA 配位滴定、红外光谱、差热-热重分析确定了以稀土铕(Ⅲ)为中心离子, 对溴苯甲酸为第一配体及 1,10-邻菲啰啉为第二配

体合成的稀土配合物的组成结构式为 $\text{Eu}(\text{P-BrBA})_3\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 由测定的摩尔电导率 $2.3\text{ s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 结果可知配合物为非离子型。

2. 荧光光谱显示, Eu(Ⅲ)-P-BrBA-phen 荧光探针配合物最大荧光发射峰的强度位于 618 nm 处对

应于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的跃迁。

3. Eu(Ⅲ)-P-BrBA-phen 配合物在紫外区有较强吸收,吸收主要以配体吸收为主,配位后配合物的紫外吸收光谱均发生了位移,吸收峰位移变化不大,但对金黄色葡萄球菌及大肠杆菌的抑菌效果显著。

参考文献:

- [1] Shu W Y, Zhou Z C, Niu C W. Fluorescence of complexes of Eu(Ⅲ) with aromatic carboxylic acid-1, 10-phenanthroline [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2001, 11(5): 806-809.
- [2] Zhou Z C, Shu W G, Ruan J M, Huang B Y, Liu Y N. Syntheses, characteristics and fluorescence properties of complexes of europium with benzoic acid and its derivatives [J]. Rare Metals, 2004, 23(4): 306-310.
- [3] 林雪梅, 赵永亮, 周永生, 白健. 卤代苯甲酸-TPTZ 铽配合物的合成、表征及荧光性能[J]. 发光学报, 2011, 32(3): 220-226.
Lin X M, Zhao Y L, Zhou Y S, Bai J. Synthesis, characterization and fluorescence properties of complexes of terbium with halobenzoic acid and 2, 4, 6-tris-(2-pyridyl)-s-triazine [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2011, 32(3): 220-226.
- [4] 徐丽娟. 稀土卤代苯甲酸配合物的合成、晶体结构及性能研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2007.
Xu L J. Synthesis, Crystal Structure and Properties of Rare Earths Halogenated Benzoic Acid Complexes [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2007.
- [5] 刘丹丹. 苯甲酸类配体构建的配合物的合成、结构、质子传导、荧光和二阶非线性光学性能[D]. 南昌: 江西师范大学, 2020.
Liu D D. Syntheses, Structures, Proton Conduction, Luminescence and Second-harmonic Generation Responses of Coordination Complexes Constructed from Benzoate-based Ligands [D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2020.
- [6] 李海燕, 赵永亮, 魏晓燕, 周永生, 杜燕, 李欢欢. 掺杂卤代苯甲酸、含氮杂环铕配合物的合成、表征及荧光性能研究[J]. 稀土, 2011, 32(4): 14-18.
Li H Y, Zhao Y L, Wei X Y, Zhou Y S, Du Y, Li H H. Synthesis, characterization and fluorescence properties of europium with halobenzoic acid and nitrogen-heterocyclic complexes [J]. Chinese Rare Earths, 2011, 32(4): 14-18.
- [7] 黄春辉. 稀土配位化学[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 359.
Huang C H. Rare Earth Coordination Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1997. 359.
- [8] 韩华. 稀土芳香羧酸配合物的合成、晶体结构及性能研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2010.
Han H. Synthesis, Crystal Structure and Properties of Rare Earths Aromatic Carboxylic Acid Complexes [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2010.
- [9] 王亚男. 卤代苯甲酸、氮杂环类配体共同构筑的金属配合物及其结构性质表征[D]. 四平: 吉林师范大学, 2016.
Wang Y N. Structure and Property Characterization of Metal Complexes Based on Halogenated Benzoic Acid and N-Containing Ligands [D]. Siping: Jilin Normal University, 2016.
- [10] 战长友. 有机化学反应中的电子效应及其影响[J]. 山东建材学院学报, 1993, 7(1): 11-15, 19.
Zhan C Y. About the electron effects and their actions on organic reactions [J]. Journal of Shandong Institute of Building Materials, 1993, 7(1): 11-15, 19.
- [11] 周斌, 李思思, 王智香. 三噻三苯甲酸铕配合物的构筑、晶体结构及表征[J]. 山东化工, 2020, 49(18): 11-13, 16.
Zhou B, Li S S, Wang Z X. The construction, crystal structure and characterization of europium tribenzoate complexes [J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(18): 11-13, 16.
- [12] 唐龙, 付宇豪, 王一彤, 王欢欢, 王记江, 侯向阳, 王潇. 利用 2,2'-氧基双(苯甲酸)和含 N 配体构筑的三个配合物的合成、结构与荧光性能[J]. 无机化学学报, 2020, 36(8): 1550-1556.
Tang L, Fu Y H, Wang Y T, Wang H H, Wang J J, Hou X Y, Wang X. Three complexes constructed using 2,2'-oxybis(benzoic acid) and n-donor ligands: synthe-

- ses, structures and fluorescent properties[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(8): 1550-1556.
- [13] 王连蒙, 赵永亮, 周永生, 魏晓燕. (Eu_xRE_{1-x})(FTFA)₃Phen 配合物的合成、表征及荧光性能[J]. 发光学报, 2008, 29(6): 1086-1090.
- Wang L M, Zhao Y L, Zhou Y S, Wei X Y. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of (Eu_xRE_{1-x})(FTFA)₃Phen complexes [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2008, 29(6): 1086-1090.
- [14] Shmelev M A, Gogoleva N V, Dolgushin F M, Lyssenko K A, Kiskin M A, Varaksina E A, Taidakov I V, Sidorov A A, Eremenko I L. Influence of substituents in the aromatic fragment of the benzoate anion on the structures and compositions of the formed {Cd-Ln} complexes [J]. Russian Journal of Coordination Chemistry, 2020, 46(7): 493-504.
- [15] 鲁雅, 武大令, 方识耘, 冯雨婷, 赵国良. 4-[(1,3-二氧代丁基)氨基]苯甲酸稀土配合物的合成、表征及发光性质[J]. 中国稀土学报, 2020, 38(1): 69-75.
- Lu Y, Wu D L, Fang S Y, Feng Y T, Zhao G L. Synthesis, characterization and fluorescent properties of rare earth complexes from 4-[(1,3-Dioxobutyl) amino] benzoic acid [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2020, 38(1): 69-75.

Synthesis and Properties of Europium (Ⅲ)-p-bromobenzoate-1,10-phenanthroline Fluorescent Probe Complexes

LIN Jian-yuan, CHEN Chuan-ding*, BAI Chun-jie, LI Fei-xia, ZHANG Zhen

(College of Biomedical and Environmental Science, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100, China)

Abstract: This article describes ternary fluorescent probe complexes of Eu(Ⅲ) with P-Bromobenzoic acid (P-BrBA) and 1,10-Phenanthroline (phen) synthesized in the alcohol solution. The structure of the complex was characterized by multiple analysis methods. The data of elemental analysis and TG-DSC indicated ternary complex of Eu(Ⅲ) was Eu(P-BrBA)₃phen · H₂O; Analysis of the electric conductivity indicated the complex was non-ionic; The results of infrared spectra showed that lig- and (P-BrBA) two characteristic bands of $\nu_{as(-COO-)}$ and $\nu_{s(-COO-)}$ were 1587.08 cm⁻¹ and 1427.59 cm⁻¹, respectively. This showed that the oxygen atoms of the carboxylate groups have formed coordinative bonds with Eu(Ⅲ) and at the meantime formed stable chemical bonds with 1,10-phenanthroline N atoms; Ultra violet spectra showed the main absorption peak of the complex was at 290 nm. In addition, the maximum absorption peak of Phen was similar to the one of the complex, thus indicating that the formation of the coordination bonds of the complex has no significant influence on the UV absorption of the Phen; The strongest emission of the fluorescence spectrum of the complex was at 618 nm corresponding to the ⁵D₀—⁷F₂ transition. The effect of antimicrobial activity of complexes is significant.

Key words: Eu; halogen benzoic acid; 1,10-phenanthroline; ternary complex; thermal analysis