

铕(Ⅲ)- β -二酮-4,5-二氮芴-9-酮三元配合物的合成

成义祥 徐端钧* 徐元植

(浙江大学化学系 杭州 310027)

关键词 铕, β -二酮, 二氮芴酮, 三元配合物, 合成, 荧光光谱

噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)和苯甲酰三氟丙酮(BTA)作为配位阴离子,与稀土离子 Eu(Ⅲ)有良好能级匹配关系,不仅能提高分子内能量传递量子产率,同时也减少有机配体和稀土离子非辐射能量散射^[1~3],所形成 Eu(Ⅲ)配合物产生较强的荧光. 4,5-二氮芴-9-酮(L)作为中性配体与过渡金属离子的配合物有文献报道^[4],但与稀土离子所形成配合物的合成及性质研究尚未见报道. 本文用 TTA, BTA 和协同试剂 4,5-二氮芴-9-酮与 Eu(Ⅲ)合成了 2 种新的三元配合物,通过元素分析,IR,UV,荧光光谱对其配合物组成、结构和发光性能研究,这对寻找新型稀土配合物发光材料在理论研究和开发应用有一定的价值.

Eu₂O₃ (上海跃龙化工厂, 99.95%); 噻吩甲酰三氟丙酮(Sigma); 苯甲酰三氟丙酮(Aldrich). 其它试剂均为 AR 级.

仪器为 Carlo-Erba 1106 型元素分析仪,稀土含量用 EDTA 络合滴定法分析; Shimadzu IR-470 型红外光谱仪, Hp-8452A 紫外分光光度计, 日立 850 型荧光光谱仪.

按文献[5]方法合成 Eu(TTA)₃·2H₂O 和 Eu(BTA)₃·2H₂O,经元素分析和红外光谱验证. 参照文献[6]方法合成和提纯配体 L,并经熔点、元素分析、红外光谱和核磁共振波谱验证.

将 0.2 mmol Eu(TTA)₃·2H₂O 溶于 20 mL 乙醇中,然后将 0.2 mmol 4,5-二氮芴-9-酮(L)溶解在 9 mL 丙酮中,在室温下均匀混合静置,让溶剂自然挥发约 5 d 左右析出配合物 Eu(TTA)₃L 晶体.

用 Eu(BTA)₃·2H₂O 代替 Eu(TTA)₃·2H₂O,按同样方法合成得到配合物 Eu(BTA)₃L 晶体.

元素分析结果如下(括号内为计算值, %): 配合物(Ⅰ)[Eu(TTA)₃L]: C 42.01(42.14), H 1.64(1.82), N 2.71(2.81), Eu 15.21(15.23); 配合物(Ⅱ)[Eu(BTA)₃L]: C 50.43(50.26), H 2.50(2.47), N 2.77(2.86), Eu 15.69(15.51).

配合物(Ⅰ)和(Ⅱ)在空气中均稳定,不吸水,能溶于丙酮,微溶于甲醇、乙醇、乙腈等有机溶剂,在日光下能发出浅红色的荧光.

结果与讨论

化合物的紫外光谱 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,配合物 Eu(TTA)₃L 和 Eu(BTA)₃L $\lambda_{\max}$ 分别位于 338 nm 和 326 nm,摩尔吸光系数分别为 $3.47 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $3.60 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\lambda_{\max}$ 与配合物荧光光谱的激发波长是一致的,这说明 Eu(Ⅲ)发出特征荧光主要是配阴离子 TTA 和 BTA 吸收能量通过分子内能量交换作用来实现光致发光过程,协同配体 L $\lambda_{\max}$ 位于 245 nm,而在 318 nm 仍有较

强的吸收, 这对吸收能量传递给中心稀土离子 $\text{Eu}(\text{ })$ 有协同作用.

化合物的红外光谱 用 KBr 压片, 在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 中红外区测定配体和配合物红外光谱. 在自由配体 HTTA 中, $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动位于 1645 和 1662 cm^{-1} , 为宽带吸收峰, 而在配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 中移向 1610 cm^{-1} 左右宽带吸收峰; $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动吸收峰在 HTTA 中位于 1175 和 1209 cm^{-1} 中等强度吸收峰, 在配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 中发生一定程度红移, 分别位于 1140 和 $1188 \text{ cm}^{-1[7]}$. 在自由配体 HBTA 中, $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动位于 1600 cm^{-1} , 为宽带吸收峰, 而在配合物 $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{L}$ 中分裂两个吸收峰, 分别位于 1608 和 1636 cm^{-1} 左右; $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰在 HBTA 中位于 1175 和 1200 cm^{-1} 中等强度吸收峰, 在配合物 $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{L}$ 中分别移向 1141 和 $1188 \text{ cm}^{-1[7]}$; 协同配体 L 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰位于 1720 cm^{-1} 强吸收峰, 而在配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 和 $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{L}$ 中均位于 1715 cm^{-1} 左右弱吸收峰, 环伸缩振动吸收峰在自由配体 L 中位于 1560 cm^{-1} , 在配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 和 $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{L}$ 均移向 1538 cm^{-1} , 环上 $\text{C}-\text{H}$ 面外伸缩振动在 L 中位于 760 和 916 cm^{-1} , 在配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 和 $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{L}$ 中均移向 766 和 936 cm^{-1} , 这些结果表明配体 L 参与稀土离子配位.

化合物的荧光光谱 配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 和 $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{L}$ 的荧光发射光谱均在 614 nm 附近, 为电偶极跃迁, 其位置几乎不因配体和溶剂不同而改变, 说明 $4f$ 处于内层轨道, 受外界环境影响较小. 稀土离子本身发光效率很低, 其配合物发光主要是有机配体通过共振偶合交换作用传递能量给中心稀土离子, 使稀土离子发出特征荧光, 要求有机配体三重态能级必须高于稀土离子振动能级, 并达到能级差最佳匹配, 才会使能量传递效率最高, 产生高效荧光. 配阴离子 TTA , BTA 三重态能级分别为 $20399, 21400 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Eu}(\text{ })$ 振动能级⁵ D_0 为 17200 cm^{-1} , 故 TTA 和 BTA 能有效传能给 $\text{Eu}(\text{ })$. 表 1 列出配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 和 $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{L}$ 在不同溶剂下的荧光光谱归属及其相对强度. 从表 1 可见, 配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 和 $6\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{L}$ 电偶极跃迁⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 相对强度 E_D 是磁偶极跃迁⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 相对强度 M_D 的十几倍, 这说明了被激发的 $\text{Eu}(\text{ })$ 不处于配位结构对称中心位置, 微扰使组态混入不同宇称状态, 所以能观察到电偶极跃迁⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 较强的谱线^[8]. 比较配合物在不同溶剂中的荧光效果, 可以发现单色性 η 数值在 CH_3CN 溶液中最大, 两种配合物均是在 CH_3CN 溶剂中发光效果最好, 在 DMF 溶液中单色性 η 数值最小, 发光效果也最差. 如将配制好的配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 和 $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{L}$ 的 DMF

表 1 配合物() 和() 荧光光谱归属及相对强度* (浓度均为 $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)

配合物	溶剂	E_X/nm	E_M/nm	归属	相对强度	$\eta(E_D/M_D)$	Int. (E_D)
$\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$	EtOH	339.6	591.6	⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_1$	12.51	16.39	1.0
			614.4	⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_2$	205.05		
	DMF	341.2	592.3	⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_1$	3.24	13.38	0.21
			614.4	⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_2$	43.38		
	CH_3CN	335.4	594.3	⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_1$	21.05	22.69	2.33
			613.4	⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_2$	477.47		
$\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{L}$	EtOH	323.2	591.3	⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_1$	7.90	16.15	1.0
			614.3	⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_2$	127.62		
	DMF	321.2	591.9	⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_1$	6.19	13.61	0.66
			613.9	⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_2$	84.23		
	CH_3CN	330.6	593.4	⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_1$	16.10	22.85	2.88
			612.9	⁵ $D_0 \rightarrow {}^7F_2$	368.00		

* 相对强度由峰高表示.

溶液放置 5 d 后,再测试荧光光谱,发现荧光强度比新鲜配制的溶液大为减弱,而在EtOH和CH₃CN 溶剂中发光效果均不变. 根据文献^[9],这 3 种溶液与稀土离子亲合力的顺序为DMF>EtOH> CH₃CN. 看来对稀土离子有较强亲合力的 DMF,在溶液中可取代协同配体 L,甚至配阴离子,形成荧光强度较弱的 DMF 配位的 Eu() 配合物. 由发光相对强度值可判断配合物 Eu(TTA)₃L 发光效果比 Eu(BTA)₃L 要好,这反映出 TTA 三重态能级与 Eu() 振动能级匹配关系要好于 BTA. 但在 DMF 溶剂中配合物 Eu(BTA)₃L 荧光强度比 Eu(TTA)₃L 大,说明了溶剂 DMF 更容易与配合物 Eu(TTA)₃L 发生配体交换反应,使 Eu(TTA)₃L 溶液的荧光强度比 Eu(BTA)₃L 溶液的荧光强度减弱得更厉害.

参 考 文 献

1 李文连. 化学通报, 1991; **8**: 1
2 Filipescu N, Mushrush G W, Hurt C R *et al.* *Nature*, 1966; **211**: 960
3 Sato S, Wada M. *Bull Chem Soc Japan*, 1970; **43**: 1955
4 Ravikumar K, Lakshmi N V. *Z Kristallogr*, 1994; **209**(1): 56
5 Charles R G, Ohlmann R C. *J Inorg Nucl Chem*, 1965; **27**: 255
6 Hendeson L J, Fronczek Jr F R, Cherry W R. *J Am Chem Soc*, 1984; **106**: 5876
7 朱文祥, 花文滨. 中国稀土学报, 1990; **8**(2): 102
8 刘伟生, 谭民裕, 王欣等. 化学学报, 1990; **48**(11): 1144
9 Bunzli J-C G, Milicic-Yang A. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1995; Vol 21: 305

Synthesis of Ternary Complexes of β -Diketonate-4,5-Diazafluorene-9-one with Europium

Cheng Yixiang, Xu Duanjun^{*}, Xu Yuanzhi
(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Two ternary complexes Eu(TTA)₃L and Eu(BTA)₃L (where TTA= thenoyltrifluoroacetone, BTA= benzoyltrifluoroacetone, L= 4,5-diazafluorene-9-one) have been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, UV and fluorescence spectrum analyses. The results showed that in methyl cyanide the complexes gave a higher fluorescence intensity.

Keywords europium, β -diketone, diazafluoreneone, ternary complex, synthesis, fluorescence spectrum