

Synthesis and Luminescence of 2,6-Bis(*p*-Bromobenzoylacetyl) Pyridine and Its Complexes with Europium(III)

Jin-liang Zhu, Sheng-li Liu*, Liang-cai Yu, Tao Ouyang

Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, China 411201

Email: slliu1050@126.com

Abstract: A new bis-beta-diketone, 2, 6-bis(*p*-bromobenzoylacetyl)pyridine(H₂L) was synthesized. The binary complex, Eu₂L₃·4H₂O, was synthesized. With 1, 10- phenanthroline(Phen) as the second ligand, the ternary complex, Eu₂L₃(Phen)₂, was synthesized. The compounds were characterized by ¹H-NMR spectroscopy, MS, IR, DTA-TG and fluorescence spectrum. The fluorescence spectra indicated that the synthesized ligand was a good luminescent material and can transfer the energy absorbed to Eu(III) efficiently to produce the strong luminescence of Eu(III), and the addition of 1,10- phenanthroline as the second ligand can obviously enhance the luminescence of Eu(III) in the ternary complex. It is useful to design rare earth complexes with excellent luminescence properties via the intramolecular energy transfer mechanism and influence of groups we discussed.

Keywords: 2,6-bis(*p*-bromobenzoylacetyl)pyridine;europium; complexes; luminescence

2, 6-二（对溴苯甲酰乙酰基）吡啶及其铕配合物的合成与发光研究

朱金良, 刘胜利*, 禹良才, 欧阳涛

湖南科技大学化学化工学院, 理论化学与分子模拟省部共建教育部重点实验室, 湘潭, 中国, 411201

Email: slliu1050@126.com

摘要: 合成了一种新的双 β-二酮化合物, 2,6-二（对溴苯甲酰乙酰基）吡啶(H₂L)。以 H₂L 作为配体, 合成了二元配合物 Eu₂L₃·4H₂O 及以邻菲罗啉作为第二配体的三元配合物 Eu₂L₃(Phen)₂。通过核磁共振谱, 质谱, 红外光谱, 差热-热重分析和荧光光谱对化合物进行了表征和性质研究。结果表明, 配体本身是一种好的发光化合物, 在配合物中配体能有效地将能量传递给 Eu³⁺, 产生强的 Eu³⁺发光; 第二配体邻菲罗啉的加入能显著增强 Eu³⁺发光; 通过分析了配体中基团对荧光性质的影响和能量转移过程, 解释配体对敏化铕, 铕发光的差异, 有助于设计具有优良荧光性能的稀土配合物。

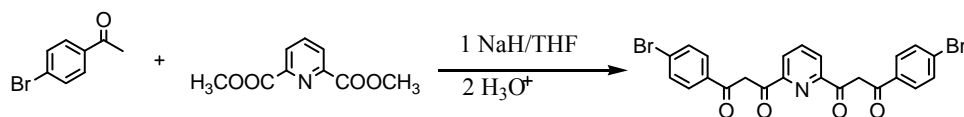
关键词: 2,6-二（对溴苯甲酰乙酰基）吡啶; 铕; 配合物; 发光

1 引言

自 1942 年 Weissman 报导了乙酰丙酮类稀土配合物在紫外光照射下能发射出强的荧光以来, β-二酮类稀土荧光配合物就一直是人们研究的热点^[1]。β-二酮类化合物是一类良好的螯合配体, 它含有多个强的配位氧原子, 能够与大部分 d 过渡金属离子和稀土离子

湖南省自然科学基金项目 (07JJ6028) 资助。

形成稳定的配合物。β-二酮类金属配合物在光、磁、电、催化、分子载体等方面具有优良的性能^[2-4], 然而对双 β-二酮稀土配合物的合成及其光电性质的研究却很少^[5, 6]。本文合成了一个新的双 β-二酮化合物 2,6-二（对溴苯甲酰乙酰基）吡啶及其铕的配合物。在配合物中配体具有较大的共轭体系和结构刚性, 从而能够有效地将吸收的能量传递给稀土离子, 得到强的、高效的发光。2,6-二（对溴苯甲酰乙酰基）吡啶的合成路线如下:



2 实验

2.1 实验试剂和仪器

Eu_2O_3 : 纯度 99.999%, 瑞科稀土冶金及功能材料国家工程研究中心; 4-溴苯乙酮: 纯度 98%, 阿拉丁试剂公司; 2,6-吡啶二甲酸二甲酯: 纯度 98%, 阿拉丁试剂公司; 所用溶剂四氢呋喃经过脱水后重蒸, 其他试剂均为分析纯。

红外光谱采用 Perkin-Elmer Spectrum One 型红外光谱仪 (KBr 压片法) 测定; $^1\text{H-NMR}$ ($^{13}\text{C-NMR}$) 采用 Bruker DPX-400, 500 MHz 型核磁共振谱仪测定; 质谱采用 AGILENT 公司 HP-5989B 低分辨型质谱仪测定; 熔点采用上海精密科学仪器有限公司 WRS-1B 数字熔点仪测定; 差热-热重分析采用北京光学仪器公司 PCI-1A 型差热分析仪测定; 荧光光谱采用日立 F4500 荧光光谱仪测定。

2.2 配体 2,6-二(对溴苯甲酰乙酰基)吡啶的合成^[2,7]

实验前, 将所有仪器和试剂充分干燥。

在通 N_2 条件下, 将 0.9758g (5mmol) 2,6-吡啶二甲酸二甲酯和 1.091g (25mmol) 的氢氧化钠置于干燥过的两颈烧瓶中, 将该装置置于冰水浴中, 加入 20ml 纯化干燥过的四氢呋喃。在电磁搅拌下, 逐滴加入 4.0g (20mmol) 的 4-溴苯乙酮, 保持在冰水浴中反应 2h, 然后室温下反应 4h, 停止反应, 在冰水浴中用水淬灭氢氧化钠。然后加入稀盐酸酸化, 出现大量黄色固体。静置过滤并用乙醇洗涤, 干燥后用无水乙醇重结晶, DMF 二次重结晶, 再用三氯甲烷重结晶, 得到浅黄色针状结晶, 真空 45°C 下干燥, 产率 42%。m.p. 223–225 °C; IR (KBr): $\nu(\text{cm}^{-1})$ 3436 (C=C–OH), 2923 (CH_2), 1607 (O=C–C=C–OH), 1237 (烯 C–O), 802, 627 (Ar–Br); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 16.3 (s, 2H, OH), 8.05–8.35 (m, 3H, Py), 7.04–7.70 (m, 8H, Ph), 7.70–7.90 (s,

2H, 烯醇式 CH); m/z 568 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 。

2.3 配合物的合成

将一定量的 Eu_2O_3 溶于稀盐酸, 将溶液缓慢蒸发近干, 以除去多余的 HCl 和水分。用乙醇溶解蒸干物, 配成 EuCl_3 的乙醇溶液。将 H_2L 的三氯甲烷溶液加入到一定量的 EuCl_3 的溶液中 (按 $\text{Eu}^{3+}:\text{H}_2\text{L}=2:3$), 得淡黄色澄清溶液。在搅拌下用三乙胺或者氢氧化钠的无水乙醇溶液调 pH=6, 继续搅拌 5 小时, 产生大量黄色沉淀。静置过滤, 用水和无水乙醇洗涤, 直至检测无氯离子, 得 $\text{Eu}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 收率 78%。

三元配合物 $\text{Eu}_2\text{L}_3(\text{Phen})_2$ 的合成同上, 但在调节溶液 pH 前加入计量的邻菲罗啉溶液 ($\text{Eu}^{3+}:\text{Phen}=1:1$), 得到黄色粉状固体, 收率 82%。

3 结果与讨论

3.1 核磁共振谱

从配体的核磁共振谱可以看出: 8.05–8.35 (m, 3H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$) 说明化合物含二取代吡啶环, 7.04–7.70 (m, 8H, C_6H_4) 说明化合物中含有 2 个对位取代苯环, δ 16.3 (s, 2H, OH) 说明化合物含有烯醇化的羟基, 7.70–7.90 (s, 2H, 烯醇式 CH) 说明化合物是烯醇化的。虽然此双 β -二酮化合物存在酮式-烯醇式互变异构, 但核磁谱图表明此目标化合物没有出现酮式, 以稳定的烯醇结构存在。

3.2 配合物红外光谱

配合物的红外光谱表明, 配体在 1607cm^{-1} 处的烯醇式羰基振动吸收峰在形成配合物后裂分成 1586cm^{-1} 和 1557cm^{-1} , 表明配体与 Eu^{3+} 配位^[8]。配合物在 1518, 1481cm^{-1} 处出现的强吸收表明配体以烯醇式负离子与 Eu^{3+} 配位。三元配合物中, 第二配体邻菲罗啉的两个芳环碳氢弯曲振动峰 854cm^{-1} 和 740cm^{-1} , 在形成配合物后移至 840cm^{-1} 和 721cm^{-1} 处, 说明邻菲罗啉参与配

位。

3.3 配合物的差热-热重分析

在空气中测定了两种稀土配合物的热性能。以 $\text{Eu}_2\text{L}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为例,从差热-热重分析(DTA-TG)结果可知,二元配合物在 170°C 开始发生分解,存在有 3 个强放热峰,分别处于 357 , 462 和 478°C ,并伴随着急剧的失重。失重曲线有较明显的折点,表明该二元配合物应该是分步分解的。在 $310\sim 350^\circ\text{C}$ 间失重,应该是配合物中结晶水丢失,与配体组成相一致。 $360\sim 400^\circ\text{C}$ 和 $450\sim 490^\circ\text{C}$ 失重较剧烈,应为配体发生分解。加热至 675°C 时体系恒重,最终分解产物是 Eu_2O_3 。

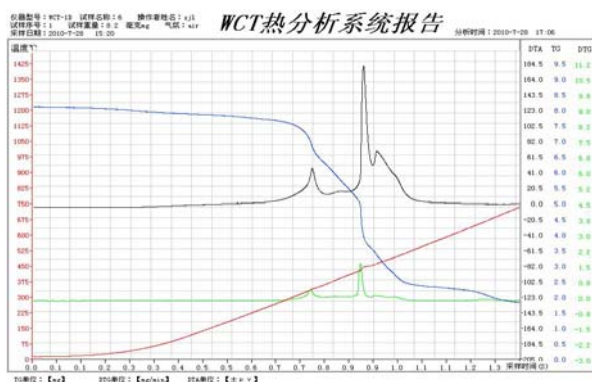


Fig 1. DTA-TG of $\text{Eu}_2\text{L}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
图1. $\text{Eu}_2\text{L}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的DTA-TG曲线

3.4 荧光光谱分析

从图 2 和图 3 可以得出:配体本身也能发光,在形成的配合物中仍有配体的发射。配合物的荧光光谱表明,配合物能将配体所吸收的能量有效地传递给 Eu^{3+} ,从而发射铕的特征荧光。 $\text{Eu}_2\text{L}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Eu}_2\text{L}_3(\text{Phen})_2$ 在 612nm 处都有明显的发射峰,对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$,但 $\text{Eu}_2\text{L}_3(\text{Phen})_2$ 在 591nm 也有较明显的发射峰,对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$,但 2 种配合物都以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的红光发射为主,说明 Eu^{3+} 处在一个没有反演中心的格位上。从配合物的发射光谱还可看出,在三元配合物中,第二配体邻菲罗啉能显著增强 Eu^{3+} 的发光。 $\text{Eu}_2\text{L}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中 Eu^{3+} 特征荧光不强,水对配合物荧光有猝灭作用,这也是其荧光强度远远低于 $\text{Eu}_2\text{L}_3(\text{Phen})_2$ 的一个原因。为了进行对比,实验还合成了配体与 Tb^{3+} 的配合物,但形成的配合物的发光并不明显。

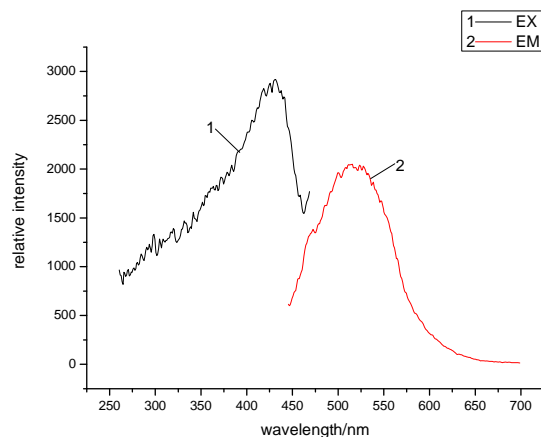


Fig 2. Excitation ($\lambda_{em} = 520\text{nm}$) and emission ($\lambda_{ex} = 420\text{nm}$) Spectra of the ligand

图 2 配体的激发和发射光谱

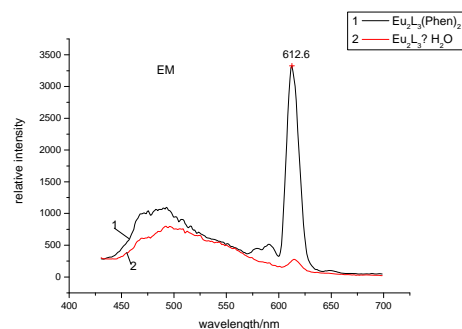


Fig 3. Emission Spectra of the complexes ($\lambda_{ex} = 415\text{nm}$)
图 3 配合物的发射光谱

3.5 溴取代基对稀土配合物发光性能的影响

配体与稀土离子间的分子内能量传递效率是影响稀土配合物发光性能的最重要因素,这种分子内能量传递效率主要取决于两种能量传递过程。一方面是从配体的三重态能级向稀土离子最低激发态能级的能量传递,另一方面是逆传能过程,遵循热失活机制。当配体的三重激发态能量 T_1 大于稀土离子受激态能量 ΔE_f ,且 T_1 与 ΔE_f 之间的能量差在一定的范围内,即“能量匹配”,配体才能有效将能量传递给稀土离子,敏化稀土离子发光,称为“Antenna 效应”^[9, 10]。

溴和苯环的 $p-\pi$ 共轭效应强于诱导效应,表现为供电子基团,与稀土离子形成配合物后,增加了共轭体系的电子云密度,导致配体由基态 S_0 激发到单重态 S_1 能级差减小,激发三重态能量 T 相应地减小,这样配体的三重激发态能量 T_1 和 Tb^{3+} 的激发态能量(最低激发态能级为 $2.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) 匹配程度降低,从而使铽的发光效率减弱。而 Eu^{3+} 激发态能量 ΔE_f (最低激

发态能级为 $1.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) 较小, 配体的三重激发态能量 T_1 和 Eu^{3+} 的激发态能很好地匹配, 所以配体能敏化 Eu^{3+} 发光。

4 结论

合成了 2,6-二(对溴苯甲酰乙酰基)吡啶, 并合成了铈、铽与 2,6-二(对溴苯甲酰乙酰基)吡啶的二元配合物及邻菲罗啉作第二配体的三元配合物。对配体和配合物通过核磁共振谱、质谱、红外光谱、差热-热重分析和荧光光谱进行表征和光谱性质研究。结果表明, 配体本身是好的发光物质, 配合物都能发射 Eu^{3+} 的特征荧光, 最强峰位于 612nm 附近; 第二配体邻菲罗啉能显著增强 Eu^{3+} 的发光, 三元配合物的荧光远远强于二元配合物的荧光。由于配体能级同 Tb^{3+} 能级匹配程度降低, 该配体与 Tb^{3+} 形成的配合物发光很弱

5 致谢

感谢湖南省自然科学基金项目 (07JJ6028) 对本研究的资助。

References (参考文献)

- [1] Weissman S. [J]. The Journal of Chemical Physics 1942, 10: 214.
- [2] Binnemans K, Lenaerts P, Driesen K, G rller-Walrand C. [J]. Journal of Materials Chemistry 2004, 14 (2): 191-195.
- [3] Kido J, Hayase H, Hongawa K, Nagai K, Okuyama K. [J]. Applied Physics Letters 1994, 65: 2124.
- [4] Shiga T, Nakanishi T, Ohba M, Okawa H. [J]. Polyhedron 2005, 24 (16-17): 2732-2736.
- [5] Bassett A, Magennis S, Glover P, Lewis D, Spencer N, Parsons S, Williams R, De Cola L, Pikramenou Z. [J]. J. Am. Chem. Soc 2004, 126 (30): 9413-9424.
- [6] Xiao L, Luo Y, Chen Z, Li J, Tang R. [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2008, 71 (2): 321-325.
- [7] Martin D. F, Shamma M, Fernelius W. C. [J]. J. Am. Chem. Soc 1958, 80 (18): 4891-4895.
- [8] D.L. Yong. Syntheses, Characterization, Structure and Properties of Complexes with Bis (Beta-diketonate) Ligands, [D], Northwest University of China, 2005.
王道永. 双 β -二酮金属配合物的合成, 表征及性质研究. [D]. 西北大学, 2005.
- [9] Sabbatini N, Guardigli M, Lehn J, [J]. Coordination chemistry reviews 1993, 123 (1-2): 201-228.
- [10] J.Y. Li. Rare Earth Luminescent Materials and their Applications, [M], Chemical Industry Press of China, 2003.
李建宇. 稀土发光材料及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社: 2003.