

文章编号: 1000-7032(2009)06-0847-05

铈-吡啶二酸配合物的合成、表征和溶液中发光性能

李 斌, 陈秋云*, 张蓉仙, 付海舰, 王玲昀

(江苏大学 化学化工学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 合成了一种新的以 TTA(a-噻吩甲酰三氟丙酮)、H₂bpdC(2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸)为配体,单一稀土 Eu³⁺ 的三元配合物。通过元素分析、差热分析、红外光谱、紫外光谱、发光光谱对其进行了表征。发现在中性和弱碱性条件下配合物在醇-水溶液中的发射光谱表现出较强的 Eu³⁺ 离子的特征发射,且 Eu³⁺ 离子的发光强度随 pH 值改变发生变化,可作为生物医学和食品检测用 pH 敏感的荧光探针。

关键词: 铈配合物; 溶液; pH 敏感发光

中图分类号: O482.31; O614.33

PACS: 78.55. Kz

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

1991年, Kido 等首次合成了三氟乙酰噻吩丙酮(TTA)与 Eu³⁺ 离子的二元配合物 Eu(TTA)₃^[1], 并研究了电致发光性质,得到了特征 Eu³⁺ 离子电致发光器件。从此,稀土有机配合物发光的研究引起了人们极大关注^[2~5]。β-二酮对稀土离子有很强的配位能力和较高的吸收系数,是研究稀土元素跃迁的优良配体。在稀土 β-二酮配合物中存在配体到中心离子(特别是 Eu³⁺、Tb³⁺ 等离子)的高效能量传递,从而使这类配合物具有很高的发光效率^[6,7]。Eu³⁺ 为多配位数的离子,除要满足电荷平衡有机负离子作为第一配体外,一般还要满足高配位要求的第二配体。近年 TTA 作为第一配体,多吡啶作为第二配体的系列铈配合物及其电致发光器件相继报道^[8~10]。但这类配合物溶解度低,溶液中发光性质研究未见报道。2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸作为桥接金属离子的配体^[11],其铈配合物固态产生 Eu³⁺ 离子特征发光^[12~14]。由于 2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸配体上的吡啶基氮原子和羰基氧都可以作为配位的原子,并有一定的亲水性,选用 TTA 为第一配体,2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸为第二配体,合成了新的铈(Ⅲ)配合物,研究了在溶液中的发光性质,发现铈配合物的发光受 pH 影响,可望作为生物医

学和食品检测用 pH 敏感荧光探针。

2 实 验

2.1 试剂、测量仪器和方法

稀土氧化物 Eu₂O₃ 纯度为 99.99%,三氟乙酰噻吩丙酮(TTA),2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸(H₂bpdC)购于 Sigma-Aldrich 公司,无水乙醇均为分析纯。在稀土氧化物中加入过量的浓盐酸,在恒温磁力搅拌器上加热完全溶解,呈无色透明溶液,直至液体被蒸干,得无色块状固体 EuCl₃。

C, H, N 含量用 PE-2400 元素分析仪测定。稀土含量用 ICP 测定。红外光谱采用 KBr 压片, Nicolet Nexus 670 型红外分光光度计,记录范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹。差热-热重分析用岛津 DTG-50 型分析仪测定。紫外可见吸收光谱用岛津 UV-2450 紫外可见分光光度计测定。激发和发射光谱采用 Shimadzu RF-5301PC 型荧光分光光度计在室温下测定,入射和出射狭缝带宽为 5 nm。

2.2 配合物的合成

将 EuCl₃·6H₂O(366 mg, 1 mmol)加入 TTA(666 mg, 3 mmol)的 10 mL 乙醇中,混合物的 pH 值用 3 mmol 氨水调节到 6~7。然后加入 H₂bpdC(244 mg, 1 mmol)的乙醇溶液(5 mL),回流 4 h,析出淡黄色沉淀,过滤,用乙醇重结晶得到淡黄色固体 Eu(TTA)₃bpdC·3H₂O。产率为 75.3%。

收稿日期: 2009-03-14; 修订日期: 2009-05-19

基金项目: 国家自然科学基金(20777029B0702); 江苏省自然科学基金(BK2008244); 江苏大学高级人才基金(06JDC050)资助项目

作者简介: 李斌(1984-),男,湖南岳阳人,主要从事稀土配位化学的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: chenqy@ujs.edu.cn, Tel: (0511)88791800

按分子式 $C_{36}H_{24}O_{13}EuN_2F_9S_3$ 计算的元素分析理论值: C, 38.88; H, 2.16; N, 2.52; Eu, 13.68。实测值: C, 39.06; H, 2.23; N, 2.47; Eu, 13.62。

3 结果与讨论

3.1 差热-热重分析

差热-热重分析结果见图 1。配合物在 50 ~ 250 °C 低温区出现明显的失重变化, 失水率为 4.97% (失 3 个结晶水理论值为 4.86%), 说明稀土配合物中含三个结晶水, 这与红外谱图和元素分析结果一致。配合物在 250 °C 左右时开始分解, 到 346 °C, 此时 TG 曲线上对应的失重百分率为 22.03%, 与从配合物中失去一个配体 H_2bpdc 的理论含量 21.78% 相符合。TTA 的烯醇式结构与 Eu^{3+} 形成较稳定的六元环, $Eu-O$ 键不易断裂, H_2bpdc 较易失去可能是 $Eu-N$ 间的结合较弱之故^[15]。由此可以推测, 联吡啶二酸与镧离子配位能力不及 TTA 强^[16]。配合物继续分解, 至 440 °C 左右, TG 曲线上对应的失重百分比为 18.47%, 这与配合物继续分解失去 3 个 $-CF_3$ 基团时的理论含量 18.63% 基本相符合。热分析结果进一步证明了配合物的结构, 其结果与以上推导的化学式基本一致。

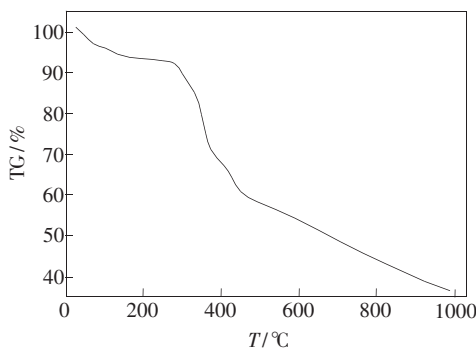


图 1 配合物的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of the complex

3.2 红外光谱

配合物 $Eu(TTA)_3bpdc \cdot 3H_2O$ 和配体 TTA、 H_2bpdc 的红外光谱数据见图 2。配合物和配体 TTA、 H_2bpdc 的红外光谱相比较, 存在明显的变化, 说明配体在形成配合物后结构环境发生了变化。配体 TTA 的 1662 cm^{-1} $C=O$ 伸缩振动红移到 1602 cm^{-1} , 这说明 TTA 中的羰基氧与镧离子已经配位^[17]。 582 cm^{-1} 对应于 $O \rightarrow Eu$ 的伸缩振动峰也证明了配位键的形成。 H_2bpdc 配体中位

于 1716 cm^{-1} 的 $C=O$ 伸缩振动峰位, 在配合物中消失, 配体 H_2bpdc 的骨架振动 $\nu(C=C + C=N)$ 红移至 1510 cm^{-1} , 面外弯曲振动 (ν_{as}) 由 837 cm^{-1} 红移至 786 cm^{-1} , 说明 H_2bpdc 中的 N 原子已经参与配位^[16]。位于 1578 cm^{-1} 的 $-COO-$ 不对称伸缩振动峰移到 1541 cm^{-1} , 位于 1433 cm^{-1} 处 $-COO-$ 对称伸缩振动峰移到 1411 cm^{-1} 。 $\Delta\nu_{as-s}$ 值约 130 cm^{-1} , 与游离态的羧酸根之差 $\Delta\nu = 140\text{ cm}^{-1}$ 很近, 这说明 H_2bpdc 配体中的羧基没有与稀土离子配位, 只是以游离态羧酸根形式存在。位于 $3100 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 出现的一宽的吸收峰, 归于水分子中 $O-H$ 的伸缩振动, 表明配合物中含有结晶水^[17]。

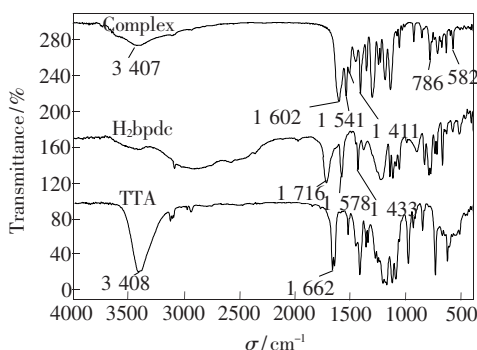


图 2 配合物 $Eu(TTA)_3bpdc \cdot 3H_2O$ 和配体 H_2bpdc 、TTA 的红外光谱图

Fig. 2 The FT-IR spectra of europium complex $Eu(TTA)_3bpdc \cdot 3H_2O$, H_2bpdc and TTA

3.3 紫外光谱

配合物 $Eu(TTA)_3bpdc \cdot 3H_2O$ 和配体 TTA、 H_2bpdc 的乙醇溶液中的紫外可见吸收光谱如图 3 所示。配体 TTA 的最大吸收峰出现在 339, 258 nm 处, 配体 H_2bpdc 的最大吸收峰出现在 264 nm 处。两种配体在与稀土配位后的紫外特征吸收峰均发生位移并叠加形成了新波形的相应配合物的特征吸收峰: pH = 8 时配合物在 257 nm 处的次强吸收峰来自配体 TTA 分子 258 nm 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和配体 H_2bpdc 分子 264 nm 的 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收的合峰。配合物在 337 nm 处的最大吸收峰, 来自配体 TTA 分子 339 nm 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的吸收, 吸光度有明显的降低。这表明稀土与第一配体 TTA 和第二配体 H_2bpdc 通过配位键形成了三元稳定的配合物^[20]。进一步研究发现配合物的紫外吸收峰受 pH 值的影响, 不同 pH 值时, 配合物的紫外吸收光谱见图 4。图 4 显示 227 nm 吸收峰随着 pH 值

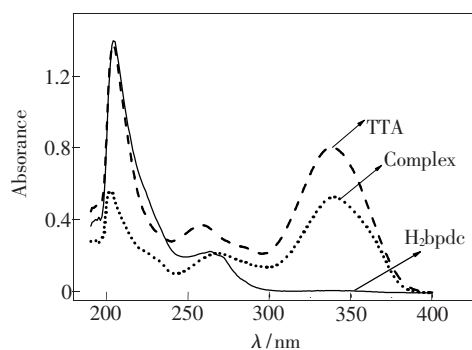


图3 pH = 8 时, 配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpdc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和配体 TTA、 H_2bpdc 的紫外可见吸收光谱(溶剂为乙醇, 浓度为 1×10^{-5} mol/L)

Fig. 3 Absorption spectra of europium complex $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpdc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, TTA and H_2bpdc under pH = 8.

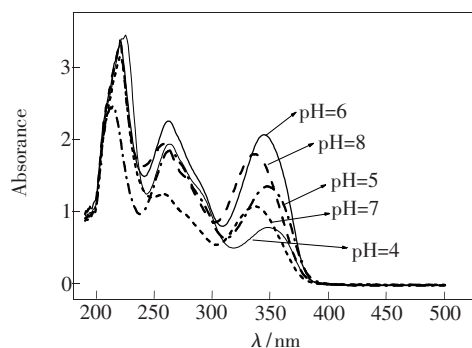


图4 pH = 4 ~ 8, 配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpdc}$ 紫外吸收光谱的变化

Fig. 4 Absorption spectra of europium complex under pH = 4 ~ 8

降低发生不同程度的红移, pH = 4 时, 337 nm 吸收峰红移到 348 nm, 吸光度明显减弱。

3.4 发光光谱

配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpdc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在乙醇-水(1:1)溶液中随 pH 值变化的发射光谱如图 5 所示。当配合物的发射峰为 615 nm 时, 最佳激发波长为 382 nm, 其强度在 pH = 8 时达到最大。以 382 nm 激发, 配合物的发射光谱表现 Eu^{3+} 离子的四个特征峰为 591.0, 614.5, 653.0, 701.5 nm, 分别归属于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 的跃迁。实验数据显示 pH 值对配合物的发光强度有很大的影响, 酸碱度太大或太小会猝灭 Eu^{3+} 离子发光。在 pH 值为 8 时, 配合物的发光强度最大, 说明这时配体与 Eu^{3+} 间能量较匹

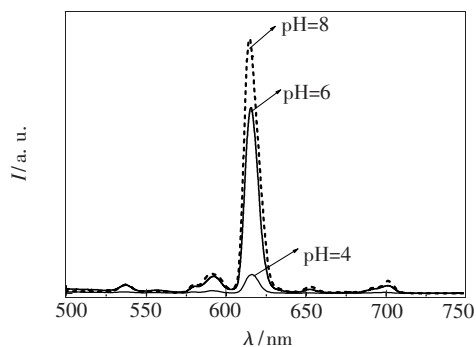


图5 pH = 4, 6, 8 时, 铈配合物乙醇-水(1:1)溶液(1×10^{-5} mol/L)的发射谱图

Fig. 5 Emission spectra of europium complex at pH = 4, 6, 8 excited by 382 nm.

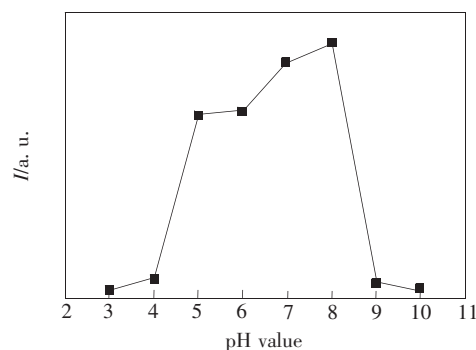


图6 不同 pH 值时配合物在乙醇-水(1:1)溶液(1×10^{-5} mol/L)的 615 nm 发射峰强度

Fig. 6 615 nm emission peak intensities versus pH value

配。当 pH 为 3 和 10 时, 发光几近猝灭, 这可能是在酸性或碱性条件下第二配体 H_2bpdc 与 Eu^{3+} 配位较弱, 溶液中溶剂分子与 Eu^{3+} 结合导致荧光猝灭。382 nm 激发相同浓度的配合物, 其 615 nm 荧光强度随 pH 值的变化示于图 6。

4 结 论

以 TTA 为第一配体, H_2bpdc 为第二配体合成了一种新型的铈配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bpdc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。通过元素分析、差热分析、红外光谱、紫外光谱对其进行表征。研究了配合物在乙醇-水(1:1)溶液中的发光性质, 并发现配合物的发光对 pH 值的变化很敏感, 在生理 pH 范围配合物的发光强度最大, 当 pH 为 3 和 10 时, 荧光几近猝灭。该配合物可望作为生物医学用的荧光探针和 pH 敏感的发光检测试剂。

参 考 文 献:

- [1] Kido J, Nagai K, Okamoto Y, *et al.* Electroluminescence from polysilane film doped with europium complex [J]. *Chem. Lett.*, 1991, **20**:1267-1270.
- [2] Li Wenxian, Zhang Ruiping, Guo Lei, *et al.* Synthesis of phenylacetic and rare earth complexes at low temperature solid state reaction and luminescence property of Eu^{3+} , Tb^{3+} complexes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(2): 207-213 (in Chinese).
- [3] Xu Lijuan, Wang Ruifen, Zhao Na, *et al.* Synthesis and properties of ternary terbium complexes with halogen-benzoic acid and 10-phenanthroline [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(5):281-287 (in Chinese).
- [4] Qiu Fengxian, Xu Hongliang, Da Zulin, *et al.* Synthesis, characterization and fluorescence property of rare earth neodymium with oxalic acid and acrylic acid [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(6):930-934 (in Chinese).
- [5] Wang Lianmeng, Zhao Yongliang, Zhou Yongsheng, *et al.* Synthesis, characterization and photoluminescence properties of $\text{Eu}_x\text{RE}_{1-x}(\text{FTFA})_3$ phen complexes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):1086-1090 (in Chinese).
- [6] McGehee M D, Bergstedt T, Zhang C, *et al.* Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semi-conducting conjugated polymers to europium complexes [J]. *Adv. Mater.*, 1999, **11**(16):1349-1354.
- [7] Shi Xiaoyan, Li Wenxian, Qin Caihua, *et al.* Synthesis and characterization of quaternary complexes of light rare earth perchlorate with diphenyl sulfoxide, benzoic acid and studies on fluorescence of Eu^{3+} complex [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):772-778 (in English).
- [8] Sun Peipei, Duan Junpey, Cheng Chienhong, *et al.* Synthesis of new europium complex and their application in electroluminescent devices [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**(9):683-691.
- [9] Chen Fangfang, Guan Min, Huang Chunhui, *et al.* Synthesis, photoluminescence and electroluminescence properties of a new binuclear $\text{Eu}(\text{III})$ complex [J]. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), 2005, **63**(7):663-666 (in Chinese).
- [10] Silva C R D, Li Fuyou, Huang Chunhui, *et al.* Europium β -diketonates for red-emitting electroluminescent devices [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **517**(2):957-962.
- [11] Guo Hongyou, Chen Chunxue, Wei Yongge, *et al.* A novel coordination polymer, $[\text{Ag}_4(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{bpdc})(\text{Hbpdc})_2]_n$ ($\text{bpdc} = 2,2'$ -bipyridyl-3,3'-dicarboxylate): coordination models of bpdc ligands [J]. *Chin. J. Chem.*, 2004, **22**(8): 816-821.
- [12] Guo Guangsheng, Liu Yangchun, Zhang Jia, *et al.* A series of rare earth coordination polymer constructed from paddle-wheel building blocks [J]. *J. Rare Earths*, 2008, **26**(5):633-637.
- [13] Chen Zhimin, Li Dongping, Li Huiquan, *et al.* Synthesis, crystal structure of a novel 2D network manganese(II) polymer bridged by 2,2'-bipyridine-3,3'-dicarboxylate [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2008, **24**(11): 1907-1911.
- [14] Hu Ming, Wang Qinglun, Xu Gongfeng, *et al.* First examples of ternary lanthanide 2,2'-bipyridine-3,3'-dicarboxylate coordination polymers with zigzag chains structures assembled from lanthanide ions, 2,2'-bipyridine-3,3'-dicarboxylate and 1,10-phenanthroline [J]. *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**(5):1684-1690.
- [15] Ma Ruixia, Wang Ruifen, Wang Shuping, *et al.* Synthesis and properties of ternary europium complexes with aromatic carboxylic acid and nitrogen-containing heterocyclic ligand [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 2006, **24**(3): 274-278 (in Chinese).
- [16] Zhang Mei, Zhao Yongliang, Zhao Yanfang, *et al.* Studies on fluorescence property of Eu^{3+} dinuclear complexes with 2-thiopheneacetic acid and o-phenanthroline [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):827-832 (in Chinese).
- [17] Hugo G, Gilmar G, Patricia T, *et al.* Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new tris- β -diketonate $\text{Eu}(\text{III})$ complex with thiadiazolophenanthroline derivative ligand [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, **11**(10): 1292-1296.
- [18] Pan Yuanfeng, Xiao Huining, He Beihai, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of europium-doped complexes [J]. *Chin. Rare Earths* (稀土), 2008, **29**(6):26-30 (in Chinese).
- [19] Chen Dongqing, Guo Dongcai, Xia Liangshu. Interaction of fluorescence property of complexes of rare earth (Eu-Tb) [J]. *Chin. J. Appl. Chem.* (应用化学), 2007, **24**(10):1157-1161 (in Chinese).

- [20] Chen Jian, Xu Huixia, Du Hong, *et al.* Synthesis and photoluminescent property of a novel europium(III) complex [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 2008, **26**(2):239-243 (in Chinese).

Synthesis, Characterization and Fluorescence Properties of A Novel Europium Complex Based on 2,2'-bipyridine- 3,3'-dicarboxylate Ligand in Solution

LI Bin, CHEN Qiu-yun, ZHANG Rong-xian, FU Hai-jian, WANG Ling-yun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212203, China)

Abstract: A novel europium(III) complex was synthesized using TTA (α -thenoyltrifluoroacetone) as the first ligand and H₂bpdca (2,2'-bipyridine-3,3'-dicarboxylate) as the second ligand. Elemental analysis, thermal analysis, IR and UV-Vis spectrum analysis and fluorescence spectra of the europium(III) complex were carried out. Fluorescence properties of the complex in ethanol-aqueous solution were studied, which indicated that the europium(III) complex exhibits a strongly characteristic red luminescence of Eu³⁺. The Eu³⁺ emission is very sensitive to pH value, so the complex can be used as pH-dependent fluorescence probe in biomedicine and food detection.

Key words: europium complex; solution; pH-dependent luminescence

CLC number: O482.31; O614.33

PACS: 78.55.Kz

PACC: 3250F; 7855

Document code: A