

# 新型 $\beta$ -二酮配体及其 Eu(III)三元配合物的合成、表征及发光性能的研究

程 果, 魏长平\*, 任晓明, 王 贺, 魏文涛

长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022

**摘 要** 采用 Claisen 缩合反应合成了一种新型的  $\beta$ -二酮化合物 1-(4-溴苯)-3-苯基丙烷-1,3-二酮(L), 并以其为第一配体, 邻菲罗啉(Phen)为第二配体, 合成出新型稀土 Eu(III)三元配合物。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、荧光光谱对合成的配体及三元配合物进行了表征。红外光谱的分析表明: 配体 L 含有  $\beta$ -二酮结构, 且烯醇式含量高; 配合物中 L 的氧原子以及 Phen 中的氮原子与稀土离子进行了配位。紫外光谱的分析表明配合物中的能量传递主要来自第一配体。通过荧光光谱研究了配合物的发光性质, 结果显示配合物表现出  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射, 主发射峰为  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  发射, 属于窄带发射, 单色性较好, 是具有潜在应用价值的红色发光材料。

**关键词** 铕;  $\beta$ -二酮; 合成; 三元配合物; 发光性能

**中图分类号**: O482.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)09-2346-04

## 引 言

$\beta$ -二酮类化合物是一类重要的有机合成中间体, 其分子内酮式-烯醇式间的转变赋予其许多独特的配位化学性质<sup>[1, 2]</sup>, 同时也是一类典型的金属螯合剂<sup>[3]</sup>, 其铕配合物的发光研究较多<sup>[4-7]</sup>, 在发光领域具有潜在的应用价值<sup>[8, 9]</sup>。稀土配合物中的取代基对荧光效率会产生很大影响, 具有芳香环并带有给电子基(如:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$  等)的有机物会使得荧光强度增强<sup>[10]</sup>。因此通过对  $\beta$ -二酮配体进行结构修饰来增强配体吸收能量及提高能量传递往往能显著的改变稀土配合物发光的性能, 如在二苯甲酰甲烷的苯环上引入卤素原子、甲氧基、羟基、硝基等不同电子给予特性的基团, 可以改变配合物的发光性能<sup>[11]</sup>。因此, 本文设计合成了新颖的含溴基团的  $\beta$ -二酮配体, 并以其作为第一配体, 邻菲罗啉为第二配体, 合成了新型 Eu(III)的三元配合物。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

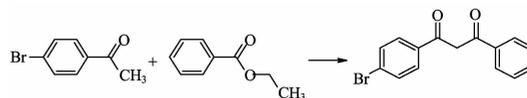
对溴苯乙酮, 苯甲酸乙酯、氨基钠、氯化铕、苯为分析纯; 其他试剂均为分析纯。C, H, N 的含量用德国 Elementar

tar Vario EL 元素分析仪测定; 稀土离子的含量用 EDTA 滴定法测定; 红外光谱用日本 SHIMADZU FTIR-8400S 型红外光谱仪(KBr 压片)测定; 紫外光谱用日本 HITACHI U-4100 型紫外-可见分光光度计测定; 荧光光谱用日本 HITACHI F-4500 荧光光谱仪测定。

### 1.2 配体及配合物的合成

#### 1.2.1 配体 L 的合成

合成图式见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of L

室温下, 在 250 mL 三口瓶中加入苯 60 mL、氨基钠 6.01 g(0.04 mol), 缓慢升温至 60  $^{\circ}\text{C}$ , 迅速加入对溴苯乙酮 1.99 g(0.01 mol), 1 h 后加入苯甲酸乙酯 5.72 mL(0.04 mol), 继续升温到 81  $^{\circ}\text{C}$ , 氩气保护下, 回流搅拌 8 h, 冷却至室温, 将土黄色糊状物倒入装有 100 mL 冷水的烧杯中, 搅拌, 中和未反应的氨基钠, 然后加入稀盐酸(体积比为 1:1)至 pH 3.5, 将溶液倒入分液漏斗中, 过夜, 分出有机层, 水层再用苯(15 mL $\times$ 2)萃取, 合并有机层, 用蒸馏水洗至中性, 有机层用无水硫酸镁干燥 8 h, 旋转蒸发溶剂得到土黄

收稿日期: 2010-11-19, 修订日期: 2011-03-20

基金项目: 吉林省教育厅“十一五”科技项目(201028)和教育部科学技术研究重点项目(204038)资助

作者简介: 程 果, 1985 年生, 长春理工大学化学与环境工程学院硕士研究生 e-mail: chengguo588@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: changpingwei@yahoo.com.cn

色固体。用乙醇重结晶,得黄色固体 1.58 g,产率 52.2%。

### 1.2.2 配合物 $\text{Eu}(\text{L})_3\text{Phen}$ 的合成

称取一定量的  $\text{EuCl}_3$  粉末,用无水乙醇溶解。把一定量的 L 溶解在无乙醇中,调节 pH 值至中性,然后将其滴入  $\text{EuCl}_3$  的无水乙醇溶液中,加热搅拌 1 h,再滴入一定量的 Phen 的无水乙醇溶液,调节 pH 6.5,加热搅拌 1 h 后,在紫外灯下检验发出明亮的红光。继续反应 6 h,静置过夜,抽滤,用乙醇水溶液洗涤沉淀,真空干燥,得到白色固体稀土配合物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 元素分析

合成产物中 Eu 的含量通过 EDTA 络合滴定法测得。C, H, N 的含量由元素分析仪测得。测试结果如表 1 所示。由元素分析数据可看出:实验测得 C, H, N, Eu 数据和根据化学式计算得到的数据相吻合,说明所得化合物为目标产物。

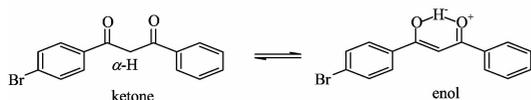
Table 1 Elemental analysis of the comp. (found/calc)

comp.	C/%	H/%	N/%	Eu/%
L	59.39(59.37)	3.72(3.62)		
$\text{Eu}(\text{L})_3\text{Phen}$	54.54(54.45)	3.25(3.18)	2.41(2.23)	12.14(12.09)

### 2.2 红外光谱分析

在  $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$  范围内测定了配体 L 及其配合物  $\text{Eu}(\text{L})_3\text{Phen}$  的红外光谱。如图 1 所示。

配体 L 在  $1715$  和  $1687\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属为烯醇式六元环的羰基  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动频率,比已报道的  $\beta$ -二酮化合物烯醇式六元环羰基  $\text{C}=\text{O}$  的特征光谱区域  $1610\text{ cm}^{-1}$  向高频移动了很多,这是因为溴基团的引入扩大了整个共轭体系,电子云分布平均化,导致羰基键强度减弱,所观察到的峰位置向高频位移; $1586\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属为烯醇式六元环的  $\text{C}=\text{C}$  双键的伸缩振动频率; $1275\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为烯醇式六元环的  $\text{C}-\text{O}$  单键伸缩振动频率,吸收峰很强,其源于苯环上对位溴基团所带电子云几乎与苯环上的  $\pi$  轨道平行,共享了苯环的共轭  $\pi$  电子结构,同时也使得整个共轭  $\pi$  体系扩大,亚甲基上的电子云流出趋于构建更大的共轭体系,使得  $\alpha\text{-H}$  非常活泼,易于形成烯醇式结构,烯醇式含量很高,导致了强吸收。配体 L 的烯醇互变如图式 2。



Scheme 2 Enol tautomer of L

配合物的红外光谱表明, $\beta$ -二酮配体 L 以烯醇形式与  $\text{Eu}^{3+}$  配位,受配位效应影响,配体在  $2667\text{ cm}^{-1}$  附近的烯醇式六元环的氢键吸收峰和  $1275\text{ cm}^{-1}$  处烯醇式六元环的  $\text{C}-\text{O}$  单键吸收强峰基本消失,同时配体的红外特征吸收峰发生红移:这是因为配体的烯醇式羰基  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}=\text{C}$  键转变为配合物  $\text{Eu}(\text{L})_3\text{Phen}$  中的离域  $\pi$  键,使得  $\text{C}=\text{O}$  与

$\text{Eu}^{3+}$  螯合环上的电子云流向  $\text{Eu}^{3+}$ ,导致螯环上的电子云分布平均化, $\text{Eu}(\text{L})_3\text{Phen}$  中的  $\text{C}-\text{O}-\text{Eu}$  和  $\text{C}=\text{O}-\text{Eu}$  键的共振明显减弱了配体中烯醇式羰基  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}=\text{C}$  键的伸缩振动。在  $416\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{O}-\text{Eu}$  键的吸收峰,说明了配体 L 中的氧原子与  $\text{Eu}^{3+}$  配位。在  $1514\text{ cm}^{-1}$  处出现了 Phen 的骨架伸缩振动峰( $\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N}$ ),在  $845$  和  $725\text{ cm}^{-1}$  附近出现了面外伸缩振动  $\delta_{\text{C-H}}$ ,这说明 Phen 的氮原子与  $\text{Eu}^{3+}$  配位。

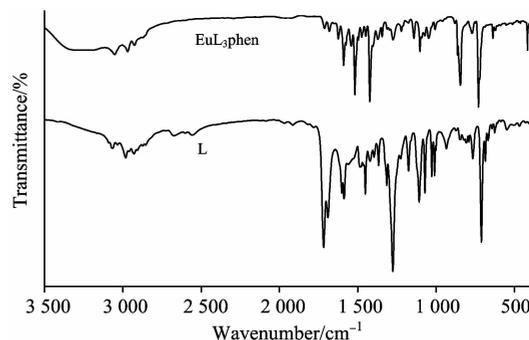


Fig. 1 IR spectra of L and  $\text{Eu}(\text{L})_3\text{Phen}$

### 2.3 紫外光谱分析

从图 2 可以看出,配体 L 在  $246\sim378\text{ nm}$  区间表现出一个强烈的紫外吸收宽峰,体现出烯醇式的  $\pi\rightarrow\pi^*$  跃迁吸收。配体 L 及其配合物  $\text{Eu}(\text{L})_3\text{Phen}$  的紫外特征吸收峰基本相似,但二者的吸收峰范围发生变化,配合物的吸收峰宽度大于配体 L,这表明配合物主要由配体 L 吸收能量,形成配合物后,Phen 的引入增大了共轭体系,吸收谱带变宽。

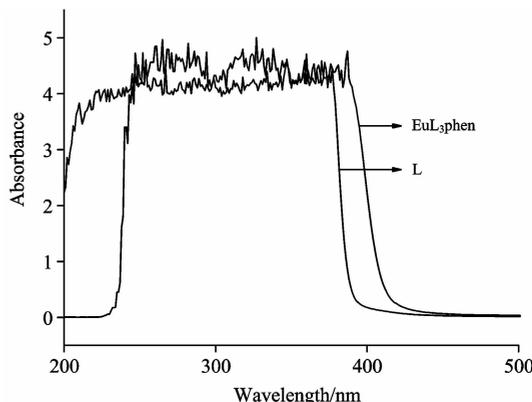


Fig. 2 UV spectra of L and  $\text{Eu}(\text{L})_3\text{Phen}$

### 2.4 激发和发射光谱分析

室温下,测得了配合物的激发和发射光谱见图 3 和图 4,监测波长和激发波长分别为  $617$  和  $235\text{ nm}$ 。从图 3 可以看出,配合物的激发光谱呈宽带状,配合物从主峰  $233\sim350\text{ nm}$  都能吸收能量激发配合物发出  $\text{Eu}^{3+}$  的特征红光。从图 4 可以看出,该配合物表现出  $\text{Eu}^{3+}$  的特征荧光,配合物产生 4 条谱带,分别归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_j$  ( $j=1, 2, 3, 4$ ) 能级间的跃迁: $593\text{ nm}$  ( ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$ ),  $615\text{ nm}$  ( ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ ),  $653\text{ nm}$  ( ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_3$ ),  $701\text{ nm}$  ( ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_4$ ), 并且以位于  $615\text{ nm}$  左右的  ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$  电子跃迁所发出的荧光强度最大。其中  ${}^5\text{D}_0\rightarrow$

${}^7F_1$  属于磁偶极跃迁,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  属于电偶极跃迁。根据宇称选择定律, 若  $\text{Eu}^{3+}$  处于反演中心, 在宇称禁阻状态下, 一般只能观察到磁偶极跃迁; 若  $\text{Eu}^{3+}$  不处于反演中心, 在配体场的作用下, 相反宇称的不同组态混入 f 组态中, 宇称禁律在某种程度上被消除, 电偶极跃迁成为可能<sup>[12]</sup>, 使得既能观察到电偶极跃迁的光谱, 又能观察到磁偶极跃迁的光谱。本文配合物的荧光光谱中, 配合物以  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  跃迁为主推知  $\text{Eu}^{3+}$  不处于配合物的反演中心, 有利于获得高亮度  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  跃迁所产生的红光, 单色性较好。

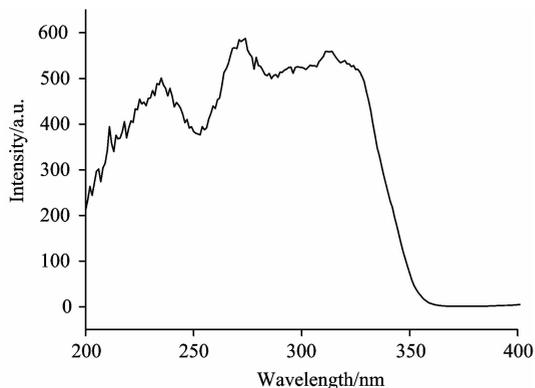


Fig. 3 Excitation spectra of complex

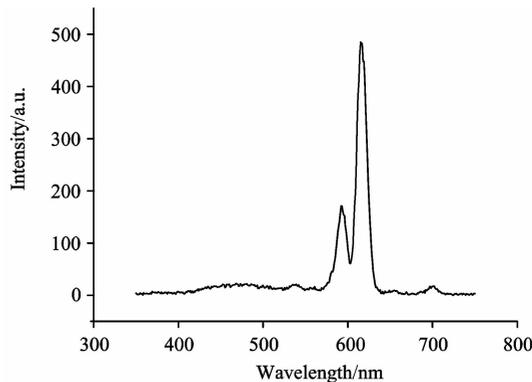


Fig. 4 Emission spectra of complex

### 3 结 论

合成了一种新的  $\beta$ -二酮配体 1-(4-溴苯)-3-苯基丙烷-1,3-二酮, 并以其和 Phen 与稀土形成三元配合物, 通过元素分析、紫外光谱和红外光谱确定了配体及配合物的结构。红外光谱分析表明合成了新的配体, 由于溴基团扩大了共轭  $\pi$  体系导致配体中烯醇式含量很高, 能与稀土  $\text{Eu}^{3+}$  形成稳定的配合物。荧光光谱表明,  $\text{Eu}(\text{L})_3\text{Phen}$  是一种发光强度高且单色性较好的配合物。

### References

- [1] CHU Qing-hui, GAO Lian-xun, WANG Dong-mei, et al(褚庆辉, 高连勋, 汪冬梅, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(3): 349.
- [2] Yamabe S, Tsuchida N, Miyajima K. J. Phys. Chem. A, 2004, 108: 2750.
- [3] YANG Yan-sheng, AN Bao-li, GONG Meng-lian, et al(杨燕生, 安保礼, 龚孟濂, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2001, 19(4): 288.
- [4] Moeller T, Martin D F, Thompson L C, et al. Chem. Rev., 1965, 65(1): 1.
- [5] ZHAO Feng-ying, XUE Zhen, ZHAO Yong-liang(赵凤英, 薛 珍, 赵永亮). Chem. Reagents(化学试剂), 2002, 24(5): 257.
- [6] LIU Ming-zhao, YANG Zhan-lan, ZHANG Li, et al(刘铭钊, 杨展澜, 张 莉, 等). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2001, 17(9): 797.
- [7] Weissman S I. J. Chem. Phys., 1942, 10(4): 214.
- [8] WANG Dong-mei, LIN Quan, LI Huan-rong, et al(王冬梅, 林 权, 李焕荣, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2000, 21(3): 261.
- [9] WU Xiao-shuo, LI Xia(吴小说, 李 夏). Chinese. J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2008, 24(10): 1621.
- [10] LI Jian-yu(李建宇). Rare Earth Luminescent Materials and Application(稀土发光材料及其应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2003. 156.
- [11] Lv Y G, Song C X, Zhang Y, et al. J. Alloys. Compd., 2010, 492(1-2): 259.
- [12] Tang R R, Zhang W, Luo Y M, et al. J. Rare Earths., 2009, 27(3): 362.

# Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of Novel $\beta$ -Diketone and Eu(III) Ternary Complex

CHENG Guo, WEI Chang-ping\*, REN Xiao-ming, WANG He, WEI Wen-tao

School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

**Abstract** The novel  $\beta$ -diketone 1-(4-bromophenyl)-3-phenylpropane-1,3-dione (L) was synthesized at room temperature by classical Claisen condensation reaction. With the  $\beta$ -diketone L as the first ligand and phen as the secondary ligand, and a new rare-earth Eu(III) ternary complex was prepared. The ligand L and ternary complex were characterized by elemental analysis, IR spectra, UV spectra and fluorescence spectra. IR spectra indicated that: the novel ligand L contained the structure of  $\beta$ -diketone, where the content of enol was high; the  $\text{Eu}^{3+}$  ion in the ternary complex was coordinated with six oxygen atoms of three L ligands and two nitrogen atoms of the second ligand phen. UV spectra showed that the main absorption was from the first ligand L in the Eu(III) ternary complex. The excitation and emission spectra of the ternary complex were measured and investigated. Fluorescence spectra demonstrated that the ternary complex could emit characteristic fluorescence of rare earth  $\text{Eu}^{3+}$  ion and the strongest emission band was narrow which was attributed to the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  transitions of the 4f electrons of the central  $\text{Eu}^{3+}$  ions. So, the new Eu(III) ternary complex is an excellent red-emitter which would be regarded as a valuable material with bright red fluorescence because it presents good monochromaticity.

**Keywords** Europium;  $\beta$ -diketone; Synthesized; Ternary complex; Luminescence properties

(Received Nov. 19, 2010; accepted Mar. 20, 2011)

\* Corresponding author

---

## 《黄本立院士论文选集》出版

《黄本立院士论文选集》已由厦门大学出版社 2010 年 12 月出版、发行。全书正文 603 页,另附彩色插页 2 页,有些图片是第一次公开发表,大 16 开,定价 128 元,高档纸印装精装。该书是了解和研究黄本立院士的珍贵资料,书中有代表著作荟萃 91 篇,书末有附录:

黄本立院士著作 268 篇总目

黄本立院士主要活动年表

《光谱学与光谱分析》期刊社