

铽与 1-苯基-3-甲基-4-酰代吡唑啉-5-酮的 三元配合物的合成、表征与荧光性能

李 琴** 周德建 黄春辉* 姚光庆 周永芬

(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室 北京 100871)

梅谷重夫 松井正和

(日本京都大学化学研究所 京都 611)

摘要 合成了铽与 1-苯基-3-甲基-4-异丁酰基吡唑啉-5-酮(HPMIBP)、1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉-5-酮(HPMBP)的四个三元配合物 $\text{Tb}(\text{PMIBP})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**A1**), $\text{Tb}(\text{PMIBP})_3 \cdot \text{bpy}$ (**A2**), $\text{Tb}(\text{PMBP})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**B1**) 和 $\text{Tb}(\text{PMBP})_3 \cdot \text{bpy}$ (**B2**) ($\text{bpy} = 2,2'$ -联吡啶). 用元素分析确定了它们的组成,并用紫外-可见光谱、红外光谱、差热-热重谱对其进行了表征. 研究了它们在固态和溶液中的荧光光谱,并用频域法测定了它们在溶液中的荧光寿命,结果表明 **A1** 和 **A2** 的荧光强度比相应的 **B1** 和 **B2** 强三个数量级, **A2** 与 **A1** 或 **B2** 与 **B1** 相比,荧光强度也有一定程度的增强,并且不同溶剂对其荧光强度和荧光寿命都有较大的影响.

关键词 铽, 1-苯基-3-甲基-4-酰代吡唑啉-5-酮, 配合物, 荧光

1-苯基-3-甲基-4-酰代吡唑啉-5-酮是一类含有氮杂环的 β -二酮螯合剂,人们对这类螯合剂的配位性能及其对金属离子的萃取能力、机理及配合物的组成和性质进行了比较全面的研究,表明它们是金属离子的优良萃取剂,现已广泛应用于金属离子的分离和分析^[1~4]. 近年来董学畅^[5]及杨汝栋等人先后合成了以吡唑啉酮为端基的 4-酰代双吡唑啉酮,并研究了它们的稀土配合物的荧光性能^[6,7]. Tayeb^[8]对其进行了萃取镧系和铜系金属离子的研究. 然而人们对 4-烷基酰代吡唑啉酮的稀土配合物荧光性能的研究很少,胡继明等^[9,10]发现铽与 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉-5-酮(PMBP)的配合物在溶液中没有荧光,本文合成了铽分别与 1-苯基-3-甲基-4-异丁酰基吡唑啉-5-酮(PMIBP)和 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉-5-酮(PMBP)的三元配合物,发现在固态下铽与 PMBP 的配合物有较弱的荧光,而 PMIBP 配合物的荧光强度比 PMBP 配合物的强三个数量级以上. 1-苯基-3-甲基-4-异丁酰基吡唑啉-5-酮(HPMIBP)、1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉-5-酮(HPMBP)的分子结构见图 1.

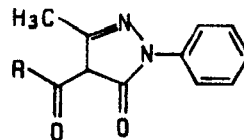


图 1 HPMIBP(R=Ph)
和 HPMBP[R=(CH₃)₂CH]
的分子结构

* 女, 64 岁, 教授, 博士生导师, ** 湖北荆州师范专科学校化学系访问学者

收稿日期: 1996-04-30, 本课题系攀登计划及国家自然科学基金资助项目(29601001)

1 实验

1.1 试剂与仪器

1-苯基-3-甲基-4-异丁酰基吡唑啉-5-酮(HPMIBP) (>95%), 由梅谷重夫合成, m. p. 59.1°C, $C_{14}H_{16}N_2O_2$ (计算值: C, 68.83; H, 6.56; N, 11.47. 实测值: C, 68.86; H, 6.60; N, 11.51). 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉-5-酮(HPMBP) (A. R.), 北京化工厂; Tb_4O_7 (>99.9%), 上海跃龙化工厂; 2,2'-联吡啶(bpy) (A. R.); 其它试剂均为分析纯. $Tb(ClO_4)_3$ 的水溶液由 Tb_4O_7 用定量的高氯酸溶解制得, pH~4, 其稀土浓度用 EDTA 标定.

红外光谱($400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$) 在 Magana-750 型 FI-IR 光谱仪上用 KBr 压片法测定; 紫外-可见光谱在 Shimadzu UV-3100 型紫外-可见分光光度计上测定; 差热-热重谱在 LCT-1 型热天平上以 $\alpha-Al_2O_3$ 为参比测定; 荧光光谱在日立 850 型荧光分光光度计上测定, 激发和发射狭缝均为 5nm, 激发和发射光谱均经过激发能量和仪器的非线性响应校正^[11,12]; 荧光寿命在 SLM 48000 型多频扫描荧光寿命仪上以动物淀粉为参比, 采用频域法测定; 所用的调制频率范围为 200~3000Hz, 在每个调制频率上相差和模均测量 6 次, 采用平均值以减小实验误差, 共采用十个不同的调制频率, 最后的荧光寿命采用最小二乘法拟合, 使实验值和拟合值之间的偏差最小^[13~15].

1.2 配合物的合成

1.2.1 $Tb(L)_3\cdot 2H_2O$ (L=PMIBP, PMBP) 的合成 称取 0.60 mmol HL 溶于 10 mL 无水乙醇, 滴加入 0.60 mmol NaOH 水溶液, 再在加热搅拌下滴加入 0.20 mmol $Tb(ClO_4)_3$ 水溶液, 加热搅拌反应 0.5 h. 放置冷却后, 加入 10 mL 蒸馏水, 析出白色沉淀. 抽滤, 所得沉淀用乙醇/水重结晶一次, 产物在 80°C 下烘 4 h. $C_{42}H_{49}N_6O_8Tb$ (A1) (计算值: C, 54.37; H, 5.65; N, 9.06; Tb, 17.13. 实测值: C, 54.55; H, 5.21; N, 9.04; Tb, 17.29). $C_{51}H_{43}N_6O_8Tb$ (B1) (计算值: C, 59.48; H, 4.50; N, 8.16; Tb, 15.43. 实测值: C, 59.54; H, 4.13; N, 7.91; Tb, 15.64).

1.2.2 $Tb(L)_3\cdot bpy$ (L=PMIBP, PMBP) 的合成 称取 0.60 mmol HL 和 0.20 mmol 2,2'-bpy 溶于 10 mL 无水乙醇中, 滴加入 0.60 mmol NaOH 水溶液, 在加热搅拌下再滴加 0.20 mmol $Tb(ClO_4)_3$ 水溶液, 析出白色沉淀. 继续加热搅拌反应 0.5 h; 放置冷却后, 抽滤, 所得沉淀用丙酮/乙醇重结晶一次, 产物在 80°C 下烘 4 h. $C_{52}H_{53}N_8O_6Tb$ (A2) (计算值: C, 59.60; H, 5.39; N, 10.69; Tb, 15.16. 实测值: C, 59.44; H, 5.05; N, 10.70; Tb, 15.32). $C_{61}H_{47}N_8O_6\cdot Tb$ (B2) (计算值: C, 63.71; H, 4.38; N, 9.74; Tb, 13.82. 实测值: C, 63.32; H, 4.06; N, 9.29; Tb, 14.08).

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱

配体 HPMIBP 和 HPMBP 在乙醇中均表现出两个强的宽峰(见表 1), 分别对应于配体苯环和羰基上的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 的电子跃迁峰. 但 HPMIBP 与 HPMBP 相比, 前者第二峰位蓝移了 15 nm^[16], 2,2'-bpy 在乙醇溶液中的两个吸收峰分别位于 282 和 236 nm, 形成配合物 $Tb(L)_3\cdot bpy$ 后, 其吸收峰基本上落在两配体吸收之间. 与自由配体相比, 所有配合物的吸收峰位基本不变, 说明配合物的吸收主要来自于配体的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁, 配合物的生成对配体的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃

迁影响不大.在配合物中,这两个吸收峰的摩尔消光系数均有所增大,大约都是自由配体的三倍.

表 1 配体及配合物的主要紫外-可见吸收峰

化合物	λ_1/nm	$\epsilon_1/10^4$	λ_2/nm	$\epsilon_2/10^4$
HPMIBP	233	1.50	263	2.10
HPMBP	239	1.35	278	1.12
2,2'-bpy	236	1.33	282	1.73
Tb(PMIBP) ₃ ·2H ₂ O (A1)	233	3.47	262	6.61
Tb(PMIBP) ₃ ·bpy (A2)	233	4.17	266	6.62
Tb(PMBP) ₃ ·2H ₂ O (B1)	239	5.05	276	4.75
Tb(PMBP) ₃ ·bpy (B2)	237	5.48	278	5.42

2.2 红外光谱

四种配合物具有类似的红外光谱,其主要振动峰列于表 2.与配体 HL 相比,配位后的主要变化为 β -二酮的两个羰基伸缩振动吸收峰配位后一个发生红移,一个发生蓝移^[17].例如:自由 HPMIBP 配体的两个羰基伸缩振动峰分别位于 1621 和 1560 cm^{-1} ,前者是靠近吡唑啉酮环的 5 位上的羰基振动,后者是 4 位酰基上的羰基振动,二峰差为 61 cm^{-1} ;而在配合物 A1 和 A2 中则分别变为:1583,1614 cm^{-1} 和 1583,1617 cm^{-1} ,其峰差分别为 31 和 34 cm^{-1} .这是由于吡唑啉酮 5 位上的羰基配位后有所减弱,而 4 位上的酰基则有所加强,使得这两个羰基得到了均一化^[17,18].此外,在配合物中还出现了位于 1594 cm^{-1} 左右的吡唑啉酮环上的 C=N 键和芳环的骨架伸缩振动峰,不过峰位与自由配体相比略有变化.

表 2 配体及配合物的主要红外振动峰(cm^{-1})

配体	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N, O=C}}$	配合物	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N, O=C}}$
HPMIBP	1621,1560	1596	A1	1583,1614	1594
HPMBP	1646,1600	1590	A2	1583,1617	1594
2,2'-bpy		1580	B1	1584,1610	1595
			B2	1583,1610	1595

2.3 差热-热重谱

Tb(PMIBP)₃·bpy 的差热-热重谱表明,该配合物从室温到 315℃ 的温度范围内化学组成稳定,相应的 TG 曲线没有任何失重,但 DTA 曲线在 249℃ 有一小的吸热峰,对应于配合物的熔点.配合物在高于 315℃ 时发生氧化分解,在 315~592℃ 区间, TG 曲线有一系列连续的失重峰,而与此对应的 DTA 则有大的放热峰,相应于配合物经过复杂的氧化分解反应生成相应的稀土氧化物 Tb₄O₇^[11],当温度高于 592℃ 时,DTA 和 TG 曲线均不再变化,累计失重率为 79.3%,与理论值 82.2% (按配合物分解生成 Tb₄O₇ 的计算值)在误差范围内基本相符.

2.4 荧光光谱

A2 在固态及丙酮溶液中的荧光光谱图见图 2.从图中可看出,配合物的激发荧光光谱在固态和溶液中有很大差别,固体粉末在 310~350 nm 之间为一宽激发带,而在溶液中则表现为位于 340 nm 左右的一个窄激发峰. A1 在固态和溶液中的情况与 A2 类似.这是由于配合物分子在固态和溶液中所处的环境不同所致:在固态下配合物分子相互接触,相互作用形成能带;而在溶液中配合物分子则相对较为独立,其相互作用要弱得多. B2 固态的激发谱的形状与

A2 不同,它有两个分别位于 269 和 305 nm 的宽激发带,二者强度相近,但其激发强度却比 A2 弱三个数量级以上.A2 与 B2 的激发光谱有很大的区别,且最强激发带中心波长前者比后者红移了 15nm,这是由于二者结构不同所致.

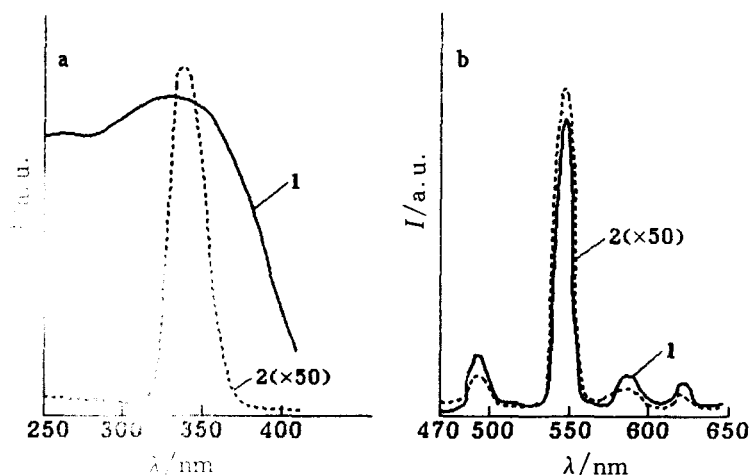


图2 Tb(PMIBP)₃·bpy 的激发和发射荧光光谱

(a)激发光谱,(b)发射光谱

1—固体粉末,2—丙酮溶液

四种配合物在固态和 A1, A2 在溶液中都表现出 Tb(III) 的特征荧光,(与胡继明等^[9,10]的实验结果类似,B1 和 B2 在溶液中无荧光),即⁵D₄→⁷F_j(j=6,5,4,3)的电子跃迁所发出的光,并且以位于 546 nm 左右的⁵D₄→⁷F₅ 电子跃迁所发出的荧光最强.四种配合物在固态和溶液中的荧光性质各参数见表 3.

表3 配合物在固态和溶液(10⁻³ mol/L)中的荧光性质及荧光寿命

配合物	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}/\text{nm}$ ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	I/a. u.	$\tau/\mu\text{s}$
A1 (固体)	318	545	4265	—
A2 (固体)	318	546	6680	—
B1 (固体)	266,303	546	1.00	—
B2 (固体)	269,305	546	10.0	—
A1 (DMF 溶液)	340	545	560	483
A1 (丙酮溶液)	343	545	392	281
A2 (DMF 溶液)	340	545	895	520
A2 (丙酮溶液)	336	545	61	270
A2 (氯仿溶液)	342	546	13.5	—

由表 3 可看出,A1 和 B1 比,前者比后者在固态下的荧光强度强 4000 倍以上,这说明在配体 HPMIBP 中当推电子的异丁酰基取代了 HPMBP 中的吸电子苯甲酰基以后,减小了配体中的共轭体系,其电子离域范围减小,三重态能级增高而与 Tb(III) 的最低可发射的激发态能级⁵D₄ 的匹配程度大大改善(PMBP 的三重态能级较低,低于 TTA 的三重态能级,与 Tb(III) 的激发态能级⁵D₄ 的匹配程度较差^[9]),这样配体吸收的紫外线能量能更有效地通过键的共振将能

量传递给中心稀土离子,从而使配合物的荧光效率大大增强.另外,A2和A1,B2和B1相比,荧光强度也有一定程度的增强,这是由于bpy取代了A1或B1中的配位水分子后,大大减少了配位水分子中的高频O—H振动所带来的能量损失,从而提高了配合物的荧光效率^[10].从表3还可看出,不同的溶剂对配合物的荧光强度有很大的影响,在DMF中荧光强度最强,而在CHCl₃中最弱,这是由于在不同溶剂中的振动能量损失是不同的,DMF溶剂本身可作为中性配体对中心稀土离子配位,取代与中心稀土离子配位的水分子,从而增强了配合物的荧光效率.另外值得注意的是,即使同一种溶剂,对不同配合物的荧光强度的影响也是不同的;例如,丙酮对A1有荧光增强作用(可能是由于丙酮分子部分取代了A1中高频振动的配位水分子),然而对A2则有猝灭作用.由此可见,配合物在溶液中的荧光性能对周围环境相当敏感,稍有不同,就会影响其荧光性质^[6].

荧光寿命测定结果表明,所有配合物在溶液中的相差和解调(modulation)均符合单指数衰减的特征,说明它们均只有一个荧光寿命组分,其荧光寿命的最佳拟合值列于表3.与其荧光强度的结果相符,配合物的荧光寿命在DMF中比在丙酮中要长得多,并且在DMF中A2的荧光寿命比A1更长,说明由于bpy取代了配合物中的配位水分子后,进一步提高了配合物的荧光效率.以上数据表明:A1和A2配合物的荧光寿命比文献已报道的许多寿命值较长,荧光效率较高的铽配合物都要长得多(例如:Tb-Tiron-EDTA:132 μs)^[9],说明它们的荧光效率是比较高的.

References

- 1 B. S. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, **1959**, *13*, 1668.
- 2 B. S. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, **1959**, *13*, 1890.
- 3 Y. Sasaki, H. Freiser, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 2289.
- 4 C. H. Huang, H. Freiser, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1986**, *4*, 41.
- 5 DONG Xue-Chang, Liu Fu-Chu, ZHAO Yan-Lai, *Acta Chimica Sinica*, **1983**, *41*, 848(in Chinese).
- 6 LI Xiao-Jing, YAN Lan, XING Ya-Cheng, WAN Yan-Hui, YANG Ru-Dong, *Chinese Rare Earths*, **1993**, *14*, 1(in Chinese).
- 7 XING Ya-Cheng, LI Xiao-Jing, YAN Lan, YANG Ru-Dong, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1992**, *13*, 14(in Chinese).
- 8 A. Tayeb, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1990**, *8*, 1.
- 9 HU Ji-Ming, CHEN Guan-Quan, ZENG Yun-E, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1990**, *11*, 817(in Chinese).
- 10 HU Ji-Ming, CHEN Guan-Quan, ZENG Yun-E, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1990**, *11*, 938(in Chinese).
- 11 ZHOU De-Jian, HUANG Chun-Hui, YAO Guang-Qing, ZHOU Yong-Fen, BAI Jie, LI Tian-Kai, *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, **1995**, *13*, 193(in Chinese).
- 12 D. J. Zhou, H. S. Tan, L. B. Gan, C. P. Luo, C. H. Huang, G. Q. Yao, *Chem. Lett.*, **1995**, 649.
- 13 D. J. Zhou, G. Q. Yao, C. H. Huang, J. Bai, T. K. Li, *Chin. Chem. Lett.*, **1995**, *6*, 903.
- 14 D. J. Zhou, C. H. Huang, G. Q. Yao, J. Bai, T. K. Li, *J. Alloys Comp.*, **1996**, *235*, 156.
- 15 D. J. Zhou, L. B. Gan, C. P. Luo, H. S. Tan, C. H. Huang, G. Q. Yao, X. S. Zhao, Z. F. Liu, B. Zhang, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*(8), 3150.
- 16 D. J. Zhou, K. Z. Wang, C. H. Huang, G. X. Xu, L. G. Xu, T. K. Li, *Solid State Commun.*, **1995**, *92*, 167.
- 17 C. H. Huang, K. Z. Wang, G. X. Xu, X. S. Zhao, X. M. Xie, L. G. Xu, T. K. Li, Y. Xu, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 14397.
- 18 K. Z. Wang, C. H. Huang, G. X. Xu, L. G. Xu, T. K. Li, X. S. Zhao, X. M. Xie, *Chem. Mater.*, **1995**, *6*, 1986.

Synthesis, Characterization and Luminescence of Tb(Ⅲ) - 1 - Phenyl - 3 - methyl - 4 - acyl - 5 - pyrazolone Ternary Complexes

LI Qin ZHOU De - Jian HUANG Chun - Hui *

YAO Guang - Qing ZHOU Yong - Fen

(State Key Laboratory of Rare Earth Material Chemistry and Applications, Peking University, Beijing, 100871)

Shigeo Umetani Masakazu Matsui

(Institute of Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611, Japan)

Abstract Four Tb(Ⅲ) ternary complexes with 1 - phenyl - 3 - methyl - 4 - isobutyrylpyrazol - 5 - one (HPMIBP) or 1 - phenyl - 3 - methyl - 4 - benzoylpyrazol - 5 - one (HPMBP) as the ligand: Tb(PMIBP)₃ · 2H₂O (**A1**), Tb(PMIBP)₃ · bpy (**A2**), Tb(PMBP)₃ · 2H₂O (**B1**) and Tb(PMBP)₃ · bpy (**B2**) (where bpy = 2, 2' - dipyridyl), were synthesized and identified by elemental analysis. They were characterized by UV - Vis, FT - IR spectra and DTA - TG analysis. Their luminescence from both the solid state and solutions were studied and their fluorescence lifetimes were measured from solutions. Results show that the fluorescence intensities of **A1** and **A2** are three orders magnitude stronger than those for **B1** or **B2**; besides, the fluorescence intensity of **A2** and **B2** are relatively stronger than those of **A1** and **B1**. The solvents strongly effect on the fluorescence performances of the complexes both in fluorescence intensity and lifetime.

Keywords Tb, 1 - phenyl - 3 - methyl - 4 - acyl - 5 - pyrazolone, complex, luminescence