

Tb(III) 1,2-二(6-羧基吡啶-2-甲胺基)乙烷配合物的合成与发光性质

郑益兵, 刘胜利, 黄山, 禹良才

(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, 湖南 湘潭 411201)

摘要:合成了一种含线状 N_4O_2 配位点的配体 1,2-二(6-羧基吡啶-2-甲胺基)乙烷(H_2L), 通过红外光谱、核磁共振谱对其结构进行了表征. 以 H_2L 为配体与 Tb(III) 合成了环状结构的二元配合物和以 2,2'-联吡啶(bipy)为第二配体的三元配合物, 并通过红外光谱、差热-热重分析和荧光光谱对配合物进行了表征及发光性质研究. 结果表明:所有配合物均能发射 Tb(III) 的特征光谱, 最强发射峰在 545 nm 左右, 配体极好地敏化了稀土离子的发光. 第二配体的引入使三元配合物的荧光强度明显大于二元配合物的荧光强度.

关键词:稀土配合物; 1,2-二(6-羧基吡啶-2-甲胺基)乙烷; 荧光; 合成

中图分类号: O614.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9102(2013)03-0092-05

稀土配合物发光作为无机发光、有机发光及生物发光的交叉学科, 有着重要的理论意义及研究价值^[1]. 其中, 稀土有机配合物作为一种优良的发光材料更是引起了广大研究者的极大兴趣, 使其成为发光领域中的重要组成部分^[2-4]. 有机羧酸类配体和 β -二酮类配体以其各自相对优势的光学性质常见报道. 羧酸类稀土配合物具有热稳定性高, 色纯度高优点; β -二酮类配体具有高的紫外光吸收系数, 对稀土离子具有很强的配位能力, 而且与中心离子之间存在高效的能量传递^[5]. 目前, 多数羧酸类和 β -二酮类配体都是以特征的配位氧原子形成的氧配合物, 一个配体中既含有特征的配位氧原子还含有特征的配位氮原子的结构不多见. 因此, 我们合成了一种含有这种特征结构的配体, 希望制备出性能更加优良的光功能材料.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker DPX-400 500 MHz 核磁共振仪, PE Spectrum one 型红外光谱仪, Hitachi F-4500型荧光

光谱仪, WCT-1D 型差热分析仪, WRS-1A 型数字熔点测定仪, DDS-11D 数字式电导率仪.

Tb_4O_7 : 纯度 $\geq 99.9\%$, 瑞科稀土冶金及功能材料国家工程研究中心; 吡啶-2,6-二甲酸二甲酯: 纯度 $\geq 98\%$, 萨恩化学技术(上海)有限公司; 硼氢化钠: 纯度 $\geq 96\%$, 国药集团化学试剂有限公司; 二氧化硒: 纯度 $\geq 99\%$, 国药集团化学试剂有限公司; 一水氢氧化锂: 纯度, 99.98%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 2,2'-联吡啶(bipy): 纯度, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 1,2-乙二胺: 纯度, $\geq 99.0\%$, 天金属富宇精细化工有限公司; 硅胶: 75~8.47 μm (柱层析用), 青岛海浪硅胶干燥剂厂制造.

硝酸铽按文献[6]的方法制备. 其它所用试剂均是分析纯.

1.2 配体的合成

1.2.1 配体的合成路线如图1所示

1.2.2 6-羟甲基吡啶-2-甲酸甲酯(a)

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 2.00 g (10.02 mmol) 吡啶-2,6-二甲酸二甲酯和无水甲醇与二

氯甲烷体积比为7:3混合溶剂100 mL,在冰水浴中电磁搅拌使其溶解.控制温度在0℃左右,将0.39 g (10.03 mmol)硼氢化钠缓慢加入反应液中,加完后将反应混合液在0℃继续反应30 min,然后在室温下反应3 h.反应结束后,减压蒸馏掉大部分溶剂,在冰水浴中搅拌10 min后将新配制的饱和NH₄Cl水溶液缓慢加入其中进行中和,然后用CH₂Cl₂(50 mL × 6)萃取,合并有机相用无水MgSO₄干燥,减压蒸馏至干,得到粗产物,将粗产物进行硅胶柱层析(乙酸乙酯/石油醚;1:3, 1:1)得到白色固体a 1.49 g,产率87%^[7].熔点:88~90℃(文献值:88℃);IR(KBr, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 3 229(-OH), 2 955(-CH₃), 2 905(-CH₂-), 1 743(C=O), 1 592(py, C=N), 1 447(py, C=C); ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃, δ /ppm): 8.04(d, 1H; py-H), 7.85(t, 1H; py-H), 7.53(d, 1H; py-H), 4.87(s, 2H, CH₂O), 4.01(s, 3H; -OCH₃), 3.42(brs, 1H; OH).

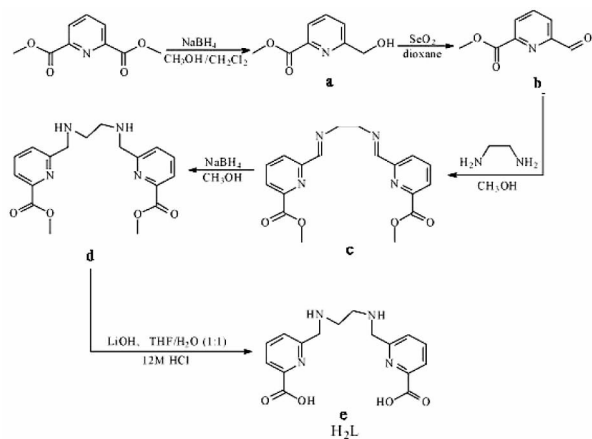


图1 配体的合成路线

Fig. 1 Synthesis of the ligand

1.2.3 6-甲酰基吡啶-2-甲酸甲酯(b)

称取a 5.00 g(30 mmol)加入到250 mL圆底烧瓶中,加入150 mL 1,4-二氧己环,搅拌使其溶解,称取二氧化硒1.66 g(15 mmol)加入其中,在油浴中回流搅拌2.5 h,趁热过滤,将滤液蒸干,得到淡白色固体b 4.71 g,产率95.3%^[8].IR(KBr, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1 722(-CHO), 1 694(C=O), 1 585(C=C, py); ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃, δ /ppm): 10.20(s, 1H; -CHO), 8.37(dd, 1H; py), 8.08(m, 2H; py), 4.08(s, 3H; -OCH₃).

1.2.4 1,2-二(6-甲氧基羰基吡啶-2-亚甲基)乙烷(c)

在250 mL圆底烧杯中加入b 2.00 g(12.12

mmol)和120 mL无水甲醇,搅拌使其溶解,加热回流.移取0.4 mL(6.04 mmol)乙二胺于装有40 mL无水甲醇的烧杯中进行稀释,将其逐滴加入到回流的圆底烧杯中,加完后回流反应30 min,反应完成后趁热过滤,将滤液减压蒸馏至干,后加入40 mL乙醚洗涤,过滤,将所得固体放入真空干燥箱中干燥.得到白色粉末c 1.87 g,产率87%^[8].IR(KBr, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1 719(C=O), 1 654(C=N), 1 586(C=C, py); ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃, δ /ppm): 8.53(s, 2H; CH=N), 8.22(dd, 2H; py), 8.15(dd, 2H; py), 7.88(t, 2H; py), 4.06(s, 4H; -CH₂-), 4.01(s, 6H; -OCH₃); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃, δ /ppm): 165.4, 162.9, 154.7, 147.6, 137.5, 126.2, 124.3, 61.1, 53.0.

1.2.5 1,2-二(6-甲氧基羰基吡啶-2-甲胺基)乙烷(d)

称取1.00 g(2.82 mmol)c于250 mL圆底烧瓶中,加入80 mL无水甲醇,在冰浴下搅拌.保持温度在0℃,将0.155 g(4.093 mmol)硼氢化钠缓慢加入其中,加完后将反应混合物保持在0℃搅拌2 h.反应完成后,将新配置的饱和碳酸氢钠水溶液200 mL加入其中,在0℃搅拌10 min,将混合液用二氯甲烷(100 mL × 6)萃取,合并有机相用无水MgSO₄干燥,减压蒸馏得到淡黄色油状液体d 0.90 g,产率89%^[8].¹H NMR(500 MHz, CDCl₃, δ /ppm): 8.0(d, 2H; py), 7.80(t, 2H; py), 7.60(d, 2H; py), 4.02(s, 4H; -CH₂-), 3.97(s, 6H; -OCH₃), 2.81(s, 4H; -CH₂-); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃, δ /ppm): 165.8, 165.4, 160.8, 137.4, 125.6, 123.5, 55.1, 52.9, 49.0.

1.2.6 1,2-二(6-羧基吡啶-2-甲胺基)乙烷(e)

称取0.4 g(1.12 mmol)d加入到100 mL圆底烧瓶中,加入50 mL 1:1的THF/H₂O,搅拌使其溶解.加入0.12 g一水氢氧化锂,室温搅拌2.5 h.用TLC监控反应.反应完成后,蒸除溶剂,得到淡黄色玻璃状固体.加入20 mL 12M HCl,室温,搅拌,有大量白色固体出现,过滤,将所得固体产物真空干燥得白色固体0.41 g,产率91.3%^[9].IR(KBr, $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 1 764(C=O), 1 599(C=N).¹H NMR(500 MHz, d₆-DMSO, δ /ppm): 8.12, 8.09(m, 4H; rtho-/para-H), 7.78(d, 2H, ortho-H), 4.52(s, 4H; -CH₂-), 3.51(d, 4H; -CH₂-).¹³C NMR(125 MHz, d₆-DMSO, δ /ppm): 166.7, 152.3, 147.5, 139.5, 127.2, 124.5, 50.4,

1.3 配合物的合成

1.3.1 二元配合物的合成

称取 0.300 5 g (0.75 mmol) H_2L 于干净烧杯中,加入 30 mL 2:1 的无水乙醇/水,搅拌 30 min,在搅拌下滴加 7.5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $Tb(NO_3)_3$ 乙醇溶液,搅拌 3 h 后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调节 pH 5-6,常温搅拌反应 10 h,静置 8 h,缓慢挥发溶剂,析出淡黄色沉淀,过滤,用乙醇洗涤真空干燥,得淡黄色粉末。

1.3.2 三元配合物的合成

方法同于 1.3.1,在滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $Tb(NO_3)_3$ 乙醇溶液反应 2 h 后加入 0.75 mmol 的 2,2'-联吡啶,接着搅拌 2 h 后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调节 pH 5-6,常温搅拌反应 10 h,静置 8 h,析出淡黄色沉淀,过滤,用乙醇洗涤真空干燥,得淡黄色粉末。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

在乙醇溶液中测定了配合物溶液(浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)的摩尔电导率,其结果见表 1. 根据文献 [10] 可推断配合物为 1:1 型电解质,即 Tb^{3+} 与 L 形成 1:1 型配合物. 因此配合物的组成可表示为 $[Tb(L)]NO_3 \cdot 2H_2O$ 和 $[Tb(L)(bipy)]NO_3$. 配合物溶于水,微溶于 DMF, DMSO, 甲醇, 乙醇等极性较强的有机溶剂,难溶于四氯化碳、乙醚、石油醚等溶剂。

表 1 配合物的摩尔电导数据

Tab. 1 Molar conductivity data of complexes

配合物	$\Lambda_m / (S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
$[Tb(L)]NO_3 \cdot 2H_2O$	38.2
$[Tb(L)(bipy)]NO_3$	37.5

2.2 红外光谱

使用 PE Spectrum One 型红外光谱仪, KBr 压片法制样,在波数为 $4000 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,测定了配体 H_2L 、二元配合物 $[Tb(L)]NO_3 \cdot 2H_2O$ 和三元配合物 $[Tb(L)(bipy)]NO_3$ 的红外光谱. 如图 2:

从以上红外光谱可以看出,配合物谱图明显区别于自由配体. 配体中羧酸 C=O 的伸缩振动峰在 1764 cm^{-1} ,而在形成配合物后,羧酸 C=O 峰移到了 1620 cm^{-1} 处,说明羧酸羰基的 O 原子参与了配位;在配体中的 3263 cm^{-1} 处出现了氧氢键的伸缩

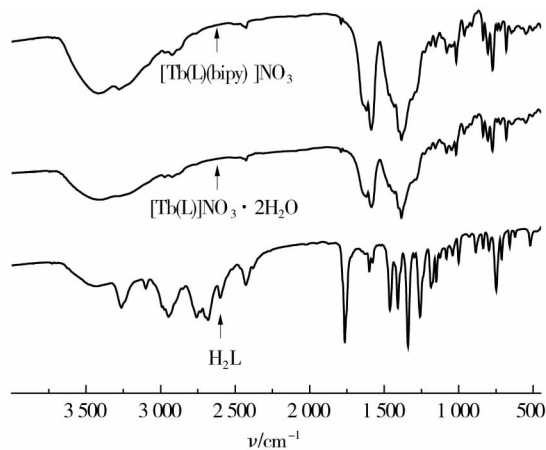


图 2 配体和配合物的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of the ligand and the complexes

振动峰,而在形成配合物后消失,进一步说明羧酸羰基 O 原子参与了配位. 配合物中出现了自由 NO_3^- 离子(D_{3h} 对称性)的特征振动峰(1384 cm^{-1}),说明配合物中存在自由 NO_3^- 离子^[11]. 在配体中,吡啶环的 C=N 的伸缩振动位于 1599 cm^{-1} ,而在配合物中向低波数移至 1585 cm^{-1} ,说明吡啶环上的 N 也参与了配位. 在二元配合物中,位于 1577 cm^{-1} 处的 2,2'-联吡啶的 C=N 特征伸缩振动吸收峰在形成配合物后消失,而在 1156 cm^{-1} 处出现了 C-N 特征伸缩振动吸收峰;联吡啶 756 cm^{-1} 处出现 -N=C 伸缩振动吸收峰,这个峰在配合物中移至 805 cm^{-1} 处. 吸收峰移至高频可能是由于联吡啶中 2 个氮原子与稀土离子配位后,吡啶环振动受阻所致. 这表明联吡啶中氮原子也与稀土离子配位了^[12]. 在二元和三元配合物中, 3415 cm^{-1} 处均出现 H_2O 的羟基伸缩振动吸收峰,表明配合物中含有结晶水,这与热重分析中有结晶水的失去相符。

2.3 差热-热重分析

称取 10 mg 配合物样品,采用 WTC-1D 型热重分析仪,设置升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,在室温到 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间测试了各配合物的热稳定性. 各配合物的热分析谱图相似,表明它们有相似的分解机理,下面以配合物 $[Tb(L)]NO_3 \cdot 2H_2O$ 为例分析配合物的热分解过程. 由图 3 可看出在 $16 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,是由于样品不干燥,游离水的失去;配合物分三步分解, $330 \text{ }^\circ\text{C}$, $430 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $520 \text{ }^\circ\text{C}$ 处有 3 个明显放热峰并有急剧的质量损失,从 TG 曲线上可以明显看出折点, $121 \sim 335 \text{ }^\circ\text{C}$ 的质量损失可以看做是结晶水的失去, $336 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的质量损失可以看作是配合物发生分解的过程,最后剩下氧化铽。

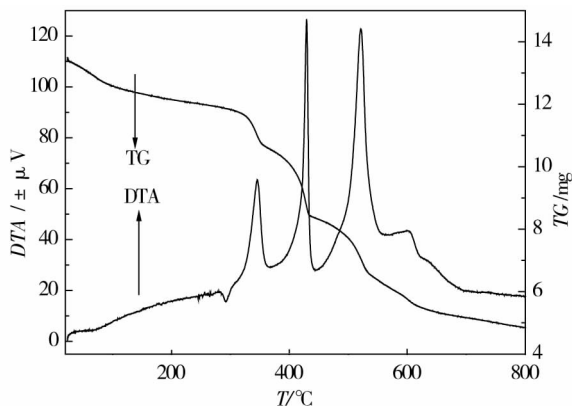


图3 铽的二元配合物的TG-DTA曲线

Fig. 3 The TG-DTA curves of binary complex

2.4 荧光光谱

在室温下,采用日立F-4500型荧光光度计,分别控制狭缝10.0/10.0 nm, PMT voltage 400 V,对配合物进行扫描,配合物的激发光谱和发射光谱如图4和图5所示:

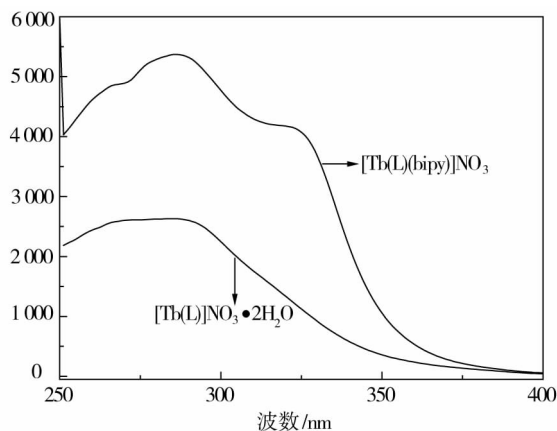


图4 配合物的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectra of complexes

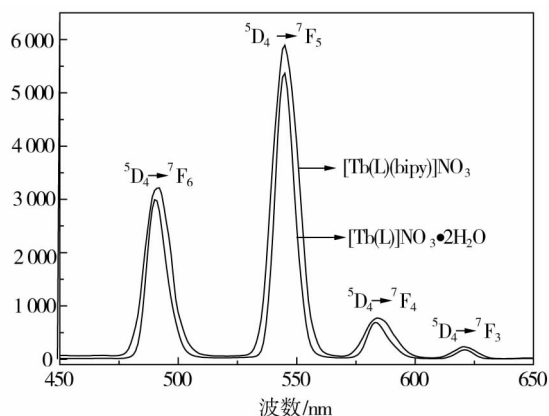


图5 配合物的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of complexes

紫外灯照射下,铽配合物均发出绿色的特征荧光.由配合物的激发光谱和发射光谱可以看出,激发光谱呈现宽带,发射光谱表现为铽的特征峰,这说

明存在着配体到稀土离子的能量传递.这些铽配合物在可见光区存在 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 的跃迁发射峰,分别位于490 nm, 545 nm, 580 nm, 625 nm附近.其中,相应于545 nm处的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的跃迁发射峰最强,相应于490 nm, 580 nm处的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 的跃迁发射峰次之,三者都远强于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 的跃迁发射峰,与一般铽配合物的荧光特性完全吻合.实验结果表明,配体的引入极大地增强了稀土离子的发光,在三元配合物中,由于第二配体(bipy)的存在,荧光强度明显大于二元配合物,但是发射峰位置没有改变.这是由于第二配体具有共轭平面刚性结构,而且取代配位的水分子以后,减少了体系中由于水分子的的振动引起的能量损失,将更多的能量传递给了稀土离子,从而很好地敏化了稀土离子的发光.

3 结论

本文合成了一种含特征配位氮原子的羧酸配体,并合成了以其作为配体的铽的二元配合物及2,2'-联吡啶作为第二配体的三元配合物.通过摩尔电导、红外光谱、核磁共振谱、差热-热重分析和荧光光谱对其结构进行了表征及发光性质研究.结构表明,配合物均发出铽(III)的特征荧光,配体极好地敏化了稀土离子发光.在三元配合物中,由于第二配体的引入,使得发光强度明显强于二元配合物.

参考文献:

- [1] 伍荣护, 宋慧宇, 苏庆德. 稀土配合物分子内能量传递和弛豫过程的光声和荧光光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(1): 119-121.
Wu R H, Song H Y, Su Q D. Study on intramolecular energy transfer and relaxation processes of rare earth complexes by photoacoustic and fluorescence spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2001, 21(1): 119-121.
- [2] Vicentini G, Zinner L B, Zukerman-Schpector J, et al. Luminescence and structure of europium compounds [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2000, 196(1): 353-382.
- [3] 刘胜利, 黄莉, 禹良才, 等. 对三氟甲基苯甲酸和2,2'-联吡啶双核铽配合物的合成、晶体结构及发光性质[J]. 无机化学学报, 2009, 25(6): 1102-1105.
Liu S L, Huang L, Yu L C, et al. Synthesis, crystal structure and luminescence properties of terbium complex with 4-(trifluoromethyl) benzoic acid and 2,2'-bipyridine[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(6): 1102-1105.
- [4] 田君, 尹敬群, 欧阳克氛, 等. 稀土-β-二酮类配合物荧光材料

- 料的合成进展[J]. 精细石油化工, 2002, 3(9): 21-23.
- Tian J, Yin J Q, OuYang K N, et al. Synthesis of fluorescence coordination compounds of rare - earth with β - diketone [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2002, 3(9): 21-23.
- [5] 李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- Li J Y. Rare earth luminescent materials and their applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [6] 高胜利, 刘翊纶, 杨祖培. 稀土硝酸盐的制法、性质及结构[J]. 稀土, 1990, 4(11): 23-28.
- Gao S L, Liu Y L, Yang Z P. The preparation method, properties and structure of rare - earth nitrate [J]. Journal of Rare Earth, 1990, 4(11): 23-28.
- [7] Zeng X S, Coquiere D, Alenda A, et al. Efficient synthesis of calix [6]tmpa: a new calix[6]azacryptand with unique conformational and host - guest properties [J]. Chemistry A European Journal, 2006, 12(24): 6393-6402.
- [8] Platas - Iglesias C, Mato - Iglesias M, Djanashvili K, et al. Lanthanide chelates containing pyridine units with potential application as contrast agents in magnetic resonance imaging [J]. Chemistry A European Journal, 2004, 10(14): 3579-3590.
- [9] Boros E, Ferreira C L, Cawthray J F, et al. Acyclic chelate with ideal properties for ^{68}Ga PET imaging agent elaboration [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(44): 15726-15733.
- [10] Geary W J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds [J]. Coordination Chemistry Reviews, 1971, 7(1): 81-122.
- [11] 金斗满, 朱文祥. 配位化学研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- Jin D M, Zhu W X. Research methods of coordination chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1996.
- [12] 赵斯琴, 王喜贵, 吴红英, 等. 钽 - 樟脑酸 - 2, 2 - 联吡啶配合物的合成及荧光性能研究[J]. 化学世界, 2008(11): 657-659.
- Zhao S Q, Wang X G, Wu H Y, et al. Synthesis and fluorescence properties of Tb(III) rare earth complexes with camphoric acid and 2,2'-bipyridine [J]. Chemistry World, 2008(11): 657-659.

Synthesis and luminescence properties of terbium (III) complex with 1,2 - [(6 - carboxylpyridin - 2 - yl) methylamino] ethane

ZHENG Yi - bing, LIU Sheng - li, HUANG Shan, YU Liang - cai

(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 411201, China)

Abstract: A ligand (H_2L) containing linear N_4O_2 coordination sites was synthesized, and its chemical structure was confirmed by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. Its binary Tb(III) complex having macrocycle structure and ternary complex with 2,2'-bipyridine as the second ligand were prepared. And their structures and luminescent properties were investigated by IR, TG - DTA and fluorescence spectra. The results showed that the complexes emit strong characteristic fluorescence of Tb(III) under UV excitation, the ligand is an excellent sensitizer to Tb(III), and the fluorescence intensity of the ternary complex is significantly greater than that of the binary complex.

Key words: rare earth complex; 1,2 - [(6 - carboxylpyridin - 2 - yl) methylamino] ethane; fluorescence; synthesis