

一种酰胺基 β -二酮单体及其铈配合物的制备与表征

谢炜豪^{1,2} 张秀芹² 陈 强^{1,2*}

(1.常州大学材料科学与工程学院,常州 213164;2.南京大学常州高新技术研究院,常州 213164)

摘 要 以 4-氨基苯乙酮和苯甲酸甲酯为原料,通过酰胺化反应和克莱森缩合反应一步合成了一种具有酰胺基团的 β -二酮结构的化合物[N-(4-(3-氧代-3-苯基丙酰基)苯基)苯甲酰胺],并通过 ¹H-NMR、IR、UV 等方式对其结构进行表征。将该新型 β -二酮单体与邻菲罗啉、稀土金属铈离子合成新的铈三元配合物光致发光材料,并对配合物结构和性能进行测试表征。荧光测试结果表明,由于合成的配合物共轭体系刚性更大,结构更加稳定,从而大大降低了配合物的发光能量损失,提高了配合物的发光效率,使得其形成的配合物荧光强度增强。

关键词 β -二酮,邻菲罗啉,铈配合物,光致发光

Preparation and characterization of an amido- β -diketone monomer and its ruthenium complex

Xie Weihao^{1,2} Zhang Xiuqin² Chen Qiang^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164;
2.Changzhou High-tech Research Institute of Nanjing University,Changzhou 213164)

Abstract A compound of β -diketone structure having an amide group named N-(4-(3-oxo-3-phenylpropanoyl) phenyl) benzamide was synthesized through the amidation reaction and claisen condensation reaction. 4-aminoacetophenone and methyl benzoate were used as the main raw materials in one step. The structure of this compound was characterized by ¹H-NMR, IR and UV-visible. A new ternary complex of Eu³⁺ were synthesized with the compound of β -diketones and phenanthroline. The structure and properties of the complex were characterized by IR, UV-visible and fluorescence emission spectrometry. Results of fluorescence test shown that the conjugated system of the synthesized complex was more rigid and more stable, which greatly reduced the loss of luminescence energy of the complex, improved the luminous efficiency of the complex, and enhanced the fluorescence intensity of the complex formed.

Key words β -diketones, phenanthroline, europium complexes, photoluminescence

作为一种新型高性能发光材料,稀土配合物发光材料近年来备受关注,被广泛应用于农业、工业等产业领域,如农用光转化薄膜、喷墨光感应材料等。根据不同的存在形式,稀土配合物发光材料可分为三类,即有机稀土配合物发光材料^[1-2]、无机稀土材料和复合稀土发光材料^[3-4]。

β -二酮类化合物作为一类优良的配位体,被广泛应用于光、电、催化等领域^[5-6]。由于其具有独特的烯醇式互变结构^[7],该类化合物对于稀土离子具有较好的能量传递性能,能与稀土离子进行螯合从

而构成稳定的六元环结构,可以有效地敏化稀土离子发光^[8]。该类化合物的取代基团会对配合物的荧光性能产生较强的影响^[9],而且含有芳香环和给电子基团的 β -二酮单体会使配合物的荧光强度大幅增强^[10]。

本实验以 4-氨基苯乙酮和苯甲酸甲酯为原料,通过酰胺化反应^[11]和克莱森缩合反应一步合成了一种具有酰胺基团的 β -二酮结构的化合物 N-(4-(3-氧代-3-苯基丙酰基)苯基)苯甲酰胺(以下简称 β -二酮单体),并以其作为第一配体,邻菲罗啉作为

作者简介:谢炜豪(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为功能材料。

联系人:陈强,男,高级工程师、硕士生导师,主要从事精细化工及功能材料研究。

第二配体,合成新型的铕三元配合物,希望获得更为出色的光致发光材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯甲酸甲酯(AR),国药集团化学试剂有限公司;4-氨基苯乙酮(99%),阿拉丁公司;氢化钠(CP),上海凌峰化学试剂有限公司;三氧化二铕(CP),国药集团化学试剂有限公司;邻菲罗啉(AR),江苏盛强化学试剂有限公司;二苯甲酰甲烷(98%),阿拉丁公司。

紫外-可见分光光度计(UV-1800),日本岛津公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet460),美国 Nicolet 仪器公司;核磁共振仪(Avance III, 300MHz),德国 Bruker 公司;荧光分光光度(RF-5301pc),日本岛津公司。

1.2 β -二酮单体的合成

预先将各仪器置于烘箱内在 83°C 下干燥 2h;搭好装置后,将称取好的 8.10g(60mmol)的 4-氨基苯乙酮溶于盛有 150mL 干燥四氢呋喃的三口烧瓶中,冰水浴降温至 5°C ;再称取 9.60g(240mmol) NaH 分批加入三口烧瓶中,此时溶液呈灰色,出现少量气泡,无明显升温;将 13.10g(90mmol) 苯甲酸甲酯溶于 50mL 四氢呋喃中,转移至恒压滴液漏斗并向三口烧瓶中滴加,此时溶液无明显变化;然后撤冰水浴,开始升温至 55°C 回流,反应 1h 后取样;溶液颜色逐渐变为土黄色,反应至 4h;用 12% 稀盐酸调节溶液 $\text{pH}=7$,此时溶液分层,用四氢呋喃萃取分液,上层液旋蒸,再用乙醇重结晶得淡黄色固体,即为 β -二酮单体,产量为 17.4g,产率为 82.3%,熔点为 $183.6\sim 184.7^{\circ}\text{C}$ 。其合成路线如图 1 所示。

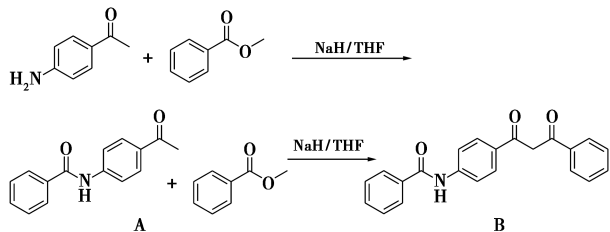


图 1 β -二酮单体的合成路线图

1.3 铕三元配合物的合成

称取氧化铕 1.201g,加入 5mL 36% 的浓盐酸,搅拌后加热蒸发至出现晶膜,再放入干燥箱干燥制得白色固体氯化铕;然后配置 250mL 0.05mol/L 的

氯化铕/乙醇液,备用;称取 1.3731g(4mmol)上述制备的 β -二酮单体溶于盛有 125mL 无水乙醇的三口烧瓶内,调节溶液 $\text{pH}=7\sim 7.5$,升温至 65°C ;再量取 40mL 0.05mol/L(2mmol 氯化铕)的氯化铕/乙醇液,滴入三口烧瓶,滴加处出现淡黄色沉淀,搅拌 2h;然后称取 0.3967g(2mmol)邻菲罗啉溶于 20mL 无水乙醇,滴入三口烧瓶中搅拌 3h;趁热过滤,用无离子水洗涤,再放入烘箱烘干,得到的淡黄色固体(1.2533g),即为铕三元配合物 $\text{Eu}(\text{B})_3\text{phen}$,产率为 84.3%,熔点为 $257\sim 259^{\circ}\text{C}$ 。具体反应方程式如图 2 所示。

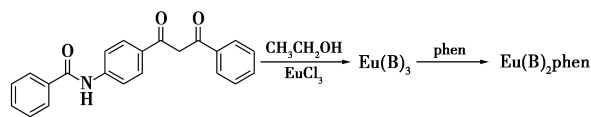


图 2 Eu 三元配合物的合成路线

以相同方法制得以二苯甲酰甲烷和邻菲罗啉为配体的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 配合物^[12]。

2 结果与讨论

2.1 合成分析

β -二酮单体的合成(图 1)反应优先进行酰胺化反应,对氨基苯乙酮中的对位氨基与苯甲酸甲酯在碱性条件下进行酰胺化形成酰胺基团;然后进行克莱森反应,中间产物与苯甲酸甲酯进行缩合反应得到 β -二酮单体。该产物的核磁谱图与化学预测基本吻合: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), δ : 6.85(s, CH, 1H); 7.52(m, 6H); 7.80(d, 2H); 7.90(d, 2H); 8.00(m, 5H); 16.95(s, OH, 1H)。其中化学位移 16.95 处为烯醇式的羟基氢,所以该化合物主要以烯醇式结构存在。经过大量的反复实验表明,该反应条件下,优先进行的是酰胺化反应,而不是程果等^[13]认为的实验过程(图 3)中直接进行克莱森反应获得对氨基二苯甲酰甲烷。这是因为氨基是强供电子基团,在碱性条件下活性很强,易与苯甲酸甲酯发生酰胺化反应,无法直接发生克莱森反应生成对氨基二苯甲酰甲烷。

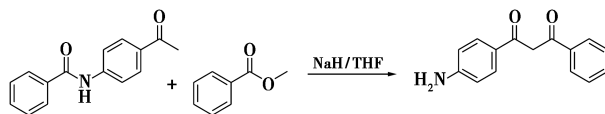


图 3 对氨基二苯甲酰甲烷目标产物合成路线

2.2 FT-IR 分析

图 4 为邻菲罗啉、 β -二酮配体及铕三元配合物

Eu(B)₃phen FT-IR 谱图。由图可见, β -二酮化合物的红外特征峰 1670cm^{-1} 处为酮式异构体的羰基 C=O 伸缩振动; 1600cm^{-1} 处为烯醇式异构体羰基 C=O 伸缩振动,峰形强且尖锐; 3360cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动,峰型尖锐。

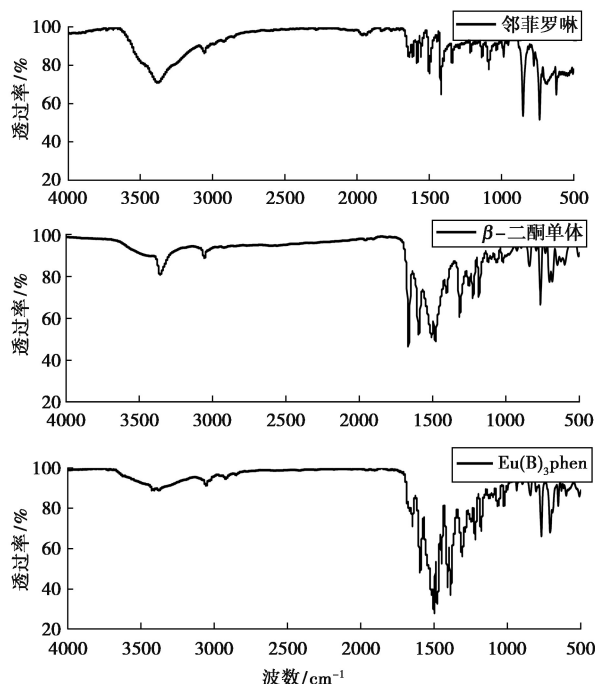


图4 邻菲罗啉、 β -二酮配体和 Eu(B)₃phen 的 FT-IR 谱图

通过分析邻菲罗啉与铈三元配合物的 FT-IR 谱图,表明邻菲罗啉 C=N 伸缩振动吸收峰位于 1590cm^{-1} 处,而铈三元配合物中 C=N 伸缩振动吸收峰红移至 1530cm^{-1} 处;邻菲罗啉上的两个芳环 C—H 振动吸收峰分别位于 853cm^{-1} 和 738cm^{-1} 处,但是在铈三元配合物中 C—H 振动吸收峰分别红移至 770cm^{-1} 和 710cm^{-1} 处,证实邻菲罗啉参与配位与 Eu^{3+} 形成了配位键。

对比 β -二酮配体与铈三元配合物 Eu(B)₃phen 的 FT-IR 谱图,发现配合物烯醇式的 C=O 伸缩振动吸收峰红移至 1600cm^{-1} 处,表明配体以烯醇式结构与 Eu^{3+} 发生配位,从而降低了 C=O 的振动频率;在 1500cm^{-1} 处出现很强的 C=C 伸缩振动峰,这是烯醇负离子发生配位的特征峰,证实 Eu^{3+} 与配体中的氧原子进行配位。

2.3 紫外-可见光谱分析

室温下测定了该 β -二酮配体、邻菲罗啉配体和铈三元配合物在乙酸乙酯中的紫外-可见吸收光谱图(图5),样品浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{g/mL}$ 。由图可见, β -

二酮配体在波长 $300 \sim 400\text{nm}$ 处有较宽的紫外吸收峰,因此可以作为紫外吸收光稳定剂应用于材料的紫外光防护; β -二酮配体与铈三元配合物的吸收波长均在 362nm 附近,邻菲罗啉配体的紫外吸收波长主要在 206nm 和 264nm 处,说明铈三元配合物的能量吸收主要来源于 β -二酮配体;铈三元配合物的吸收强度较配体高,说明配体与 Eu^{3+} 螯合后增大了整个配合物的共轭体系,使配合物的拥有更好的紫外吸收性能。

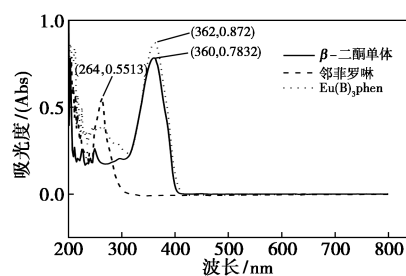


图5 邻菲罗啉、 β -二酮配体和 Eu(B)₃phen 的紫外-可见吸收光谱图

2.4 Eu(B)₃phen 荧光光谱分析

图6为铈三元配合物 Eu(B)₃phen 乙酸乙酯溶液($1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$)的荧光光谱图。由图可见,配合物在乙酸乙酯溶液中有两个激发峰,波长 307nm 处为第二配体邻菲罗啉峰吸收能量后传递给 Eu^{3+} 所产生的,说明加入第二配体邻菲罗啉后,可以增大三元配合物的荧光强度。同时, β -二酮配体在 403nm 附近有很强的激发峰,并能把吸收的能量通过“天线效应”有效地传递给 Eu^{3+} ,从而激发 Eu^{3+} 发生跃迁,使 Eu^{3+} 发射出 612nm 处的特征荧光。

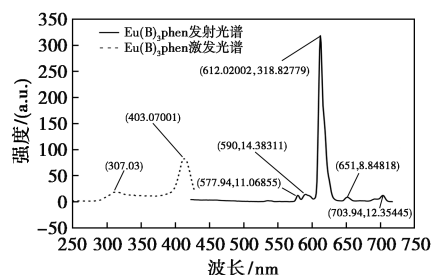


图6 Eu(B)₃phen 的荧光光谱图

由图可见,以最大的激发波长 403nm 测得 Eu^{3+} 的特征发射位于 578nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 跃迁谱线为尖锐的单峰,说明 Eu^{3+} 只有一种格位; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁谱线分别位于 590nm 和 612nm 处,其中 612nm 处的峰形十分尖锐,半峰宽窄,强度高,表明红光单色性很好。 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow$

7F_1 跃迁为磁偶极跃迁, 不受任何对称性限制, 发射强度几乎不受 Eu^{3+} 配位环境的影响; 而 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁属电偶极跃迁, 它的发射强度随着 Eu^{3+} 配位环境不同而发生明显变化。704nm 处的发射峰是 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 电子跃迁。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电磁极跃迁位于 612nm 处, 较 590nm 处 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的磁偶极跃迁强度高, 峰型尖锐, 充分说明 β -二酮单体能够激发 Eu^{3+} 的电偶极跃迁而发红光, 且有很高的荧光强度, 可作为较优秀的光致发光材料应用于农用膜中。

2.5 $\text{Eu}(\text{B})_3\text{phen}$ 与 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 荧光发射光谱分析

图 7 为 $\text{Eu}(\text{B})_3\text{phen}$ 与 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的乙酸乙酯 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 溶液荧光发射光谱图。由图可见, 相同条件下, $\text{Eu}(\text{B})_3\text{phen}$ 较 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的荧光强度高出 3.7 倍, 这是由于 β -二酮配体和邻菲罗啉与 Eu^{3+} 螯合形成的共轭体系刚性更大, 结构更加稳定, 大大降低了配合物 $\text{Eu}(\text{B})_3\text{phen}$ 发光能量的损失, 提高了其发光效率。且芳香族酰胺类配体^[14]对 Eu^{3+} 敏化作用增强, 配合物 $\text{Eu}(\text{B})_3\text{phen}$ 的平衡常数大, 能使其成为出色的光致发光材料。

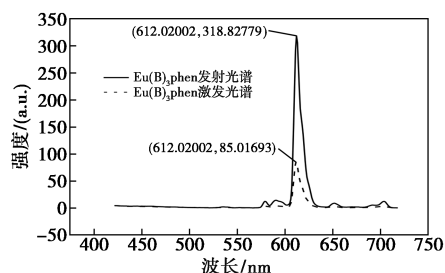


图 7 $\text{Eu}(\text{B})_3\text{phen}$ 与 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的荧光发射光谱图

3 结论

利用 4-氨基苯乙酮和苯甲酸甲酯为原料, 通过酰胺化反应和克莱森缩合反应一步合成了一种具有芳香族酰胺基团的 β -二酮单体, 证实通过文献^[13]的实验方法并不能得到对氨基二苯甲酰甲烷单体; 且该 β -二酮单体在 300~400nm 处有较宽的紫外吸收峰, 可以作为紫外吸收光稳定剂应用于材料的紫外光防护中, 能够大大提升材料的抗老化性能。

以该种具有芳香族酰胺基团的 β -二酮单体、邻菲罗啉和 Eu^{3+} 合成两种铕三元配合物 $\text{Eu}(\text{B})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$, 运用荧光光谱法对它们进行研究。结果表明, 形成 $\text{Eu}(\text{B})_3\text{phen}$ 的共轭体系刚性

更大, 结构更加稳定, 对 Eu^{3+} 敏化作用更强, 且其具有很高的荧光强度, 可作为较优秀的光致发光材料应用于农用膜中。

参考文献

- [1] 李焕荣, 王天任. 基于稀土配合物和离子液体的新型稀土发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2018(4): 425-439.
- [2] 李红玉, 于贵, 刘云圻, 等. 窄谱带稀土配合物发光材料及电致发光器件[J]. 稀土, 2000, 21(4): 61-67.
- [3] Peng L, Luo Y, Yi D, et al. The study of preparation and luminescence of polymethyl methacrylate/rare earth composite luminescent materials[J]. Colloid & Polymer Science, 2006, 285(2): 153-160.
- [4] Ganapathi M, Eliseeva S V, Brooks N R, et al. Electrodeposition of luminescent composite metal coatings containing rare-earth phosphor particles[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(12): 5514-5522.
- [5] Huang L, Wang K Z, Huang C H, et al. Synthetic and electroluminescent properties of two novel europium complexes with benzimidazole derivatives as second ligands[J]. Synthetic Metals, 2002, 128(3): 241-245.
- [6] 邓崇海, 胡寒梅, 邵国泉, 等. 红光材料双 β -二酮铕配合物的合成、结构与发光性质[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(5): 552-556.
- [7] Yamabe S, Tsuchida N, Miyajima K. Reaction paths of keto-enol tautomerization of β -diketones[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(14): 2750-2757.
- [8] 李曦, 蒋青, 李瑛, 等. 铕- β -二酮螯合物有机电致发光器件研究[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(6): 835-837.
- [9] Hnatejko Z, Elbanowski M. Complexation, luminescence and energy transfer of $\text{Ln}(\text{III})$ ions with phenylphosphonic acid[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2004, 380(1): 181-185.
- [10] Khreis O M, Curry R J, Somerton M, et al. Infrared organic light emitting diodes using neodymium tris-(8-hydroxyquinoline)[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(2): 777-780.
- [11] Boudreau J A, Williams A. ChemInform abstract: cheminform abstract: alkaline hydrolysis of esters possessing readily ionizable amide groups-evidence for the 1 $\rightarrow$ 4 migration of an anilino-group in the alkaline reaction of o-aroxy-n-arylglycolamides[J]. Chemischer Informationsdienst, 1977, 9(11): 2028-2032.
- [12] 张立业, 张忠义, 孔祥薇, 等. $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 配合物提高非晶/微晶叠层硅薄膜太阳能电池效率的研究[J]. 稀土, 2016(5): 35-40.
- [13] 程果, 魏长平, 任晓明, 等. 新的稀土 Eu , $\text{Tb}(\text{III})$ β -二酮三元配合物的合成与光谱性质[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(2): 157-162.
- [14] Moore E G, Samuel A P, Raymond K N. From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence[J]. Cheminform, 2009, 40(31): 542-552.

收稿日期: 2019-01-23