

研究简报

铽(Ⅲ)、铕(Ⅲ)-1-环丙基-6-氟-7(1-哌嗪基)1,4-二氢-4-氧喹啉-3-羧酸-乙酰丙酮三元固体荧光配合物的合成与光谱表征

冯 林 江崇球* 石敬民

(山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014)

关键词: 铽(Ⅲ)配合物; 铕(Ⅲ)配合物; 环丙沙星; 乙酰丙酮

中图分类号: O614.341; O614.33*8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1635-04

Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ Ciprofloxacin-acetylacetone Ternary Solid Complex

FENG Lin JIANG Chong-Qiu* SHI Jing-Min

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014)

Abstract: Two ternary solid complexes, Tb³⁺ (Eu³⁺)-ciprofloxacin-acetylacetone, have been synthesised and characterized by elemental analysis, IR. Ciprofloxacin is one kind of bacteriophage containing α -carbonyl carboxylic acid configurayion and acetylacetone contains β -diketonate configurayion. They are the ideal ligands for Tb³⁺ and Eu³⁺. The fluorescence spectra of Tb³⁺ and Eu³⁺ complexes showed that the ligands were suitable for efficient energy transfer from ligands to the Tb³⁺ or Eu³⁺ ion with a high fluorescence quantum yield, large stoke shift, narrow emission bonds and large fluorescence lifetime. So the complexes were the new kind of solid fluorescence materials. Moreover, the mechanisms of the fluorescence of Tb³⁺ (Eu³⁺)-ciprofloxacin-acetylacetone ternary solid complex were investigated.

Key words: Tb³⁺ complex; Eu³⁺ complex; ciprofloxacin; acetylacetone

0 引 言

镧系离子以其独特的光、电、磁、催化和分析等作用而受到人们的广泛关注, 并进行了大量的研究。镧系离子本身发光效率低, 目前, 设计并合成含有稀土离子 Tb³⁺ 和 Eu³⁺ 的超分子配合物, 作为发光分子器件和荧光探针成为稀土配位化学, 材料科学, 超分子化学, 分析化学和生物化学等研究领域的热点课题之一^[1-7]。但以药物为配体的固体发光配合物的研究仅有很少报道。环丙沙星[Ciprofloxacin,

CPF_X, (1-环丙基-6-氟-7(1-哌嗪基)1,4-二氢-4-氧喹啉-3-羧酸)), 见图 1]是目前临床应用最广泛的喹诺酮药物之一, 它是具有 α -羰基羧酸结构的硬碱配

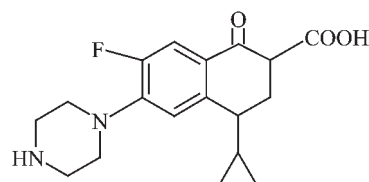


图 1 环丙沙星的结构

Fig.1 Structure of CPF_X

收稿日期: 2007-03-26。收修改稿日期: 2007-07-10。

国家自然科学基金资助项目(No.20271043)。

*通讯联系人。E-mail: jiangchongqiu@sdu.edu.cn

第一作者: 冯 林, 女, 40 岁, 硕士, 副教授; 研究方向: 配位化学。

体,能与金属离子生成螯合物,其物理化学性质、结构、抗菌活性以及抗肿瘤活性已有报道^[8-10]。稀土离子与 β -二酮结构的化合物生成的配合物具有很好的荧光性能,广泛地用于荧光材料,探针试剂和防伪材料等领域。本文选择正电性强,难极化,外层电子难激发,属硬酸类 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} ,与环丙沙星生成配合物,在含有 β -二酮结构的协同配位体乙酰丙酮存在时生成稳定的三元螯合物。通过元素分析、红外光谱对三元固体配合物的组成进行了表征。由于螯合环增强了分子的刚性和共平面性,并包含电子可自由流动的共轭链,发射出 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 位于 612 nm 和 545 nm 特征荧光,具有高的荧光量子产率、大的 Stokes 位移、窄的发射峰、以及长的荧光寿命,实验结果表明,所合成的三元固体配合物为具有强荧光的新颖镧系离子荧光配合物。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Tb_4O_7 (99.95%, 上海跃龙有色金属有限公司); Eu_2O_3 (含量 99.99%, 上海跃龙有色金属有限公司); 环丙沙星(CPFX 84.2%, 中国药品生物物品检定所); 乙酰丙酮 (AA)(分析纯); 无水乙醇(分析纯)。RF-540 型荧光分光光度计 (日本岛津公司); Bruker Tensor 27 红外光谱仪 (日本日立公司); PE-2400 元素分析仪(美国 PE 公司)。

1.2 铽(III)三元配合物的合成

于 250 mL 三口烧瓶中,依次加入环丙沙星溶液、 TbCl_3 标准溶液和乙酰丙酮 (用无水乙醇转移),它们的物质的量之比是 1.5:1:1.5。用 10%NaOH 溶液调节反应体系的 pH 值在 7 左右。加热回流 3 h,待体系析出大量淡黄色沉淀,再继续加热回流 30 min。冷却后抽滤,得淡黄色固体。用温水及无水乙醇洗涤 3 次,然后于 60 °C 下真空干燥,得铽(III)三元固体配合物。

1.3 铕(III)三元配合物的合成

在 250 mL 三口烧瓶中,依次加入环丙沙星、乙酰丙酮(用无水乙醇转移),加热回流,然后滴加 0.4 mmol 的 EuCl_3 标准溶液,它们的物质的量之比是 2:2:1。用 10% NaOH 溶液调节反应体系的 pH 值在 9 左右。回流 3 h,待体系析出大量乳白色沉淀后,再继续回流 30 min。冷却后抽滤。用温水及无水乙醇洗涤 3 次,在 60 °C 真空干燥,得铕(III)的三元固体配合物。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成及含量

配合物的 C、H、N 含量用元素分析仪测定,实验测定结果 (% , 括号中为理论值): 铽配合物 C 42.56(41.79), H 4.70(4.57), N 6.63(6.65); 铕配合物 C 42.02(42.09), H 4.68(4.60), N 6.81(6.70)。由元素分析结果可见:配合物中碳、氢、氮的含量与理论计算值基本一致。可推知配合物的组成可能分别为: $\text{Tb}^{3+} \cdot 1.5(\text{CPFX}) \cdot 1.5(\text{AA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_3$ 和 $\text{Eu}^{3+} \cdot 1.5(\text{CPFX}) \cdot 1.5(\text{AA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_3$ 。

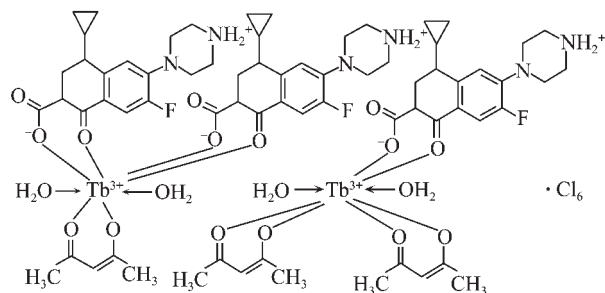


图 2 标题螯合物可能的结构示意图

Fig.2 Possible coordination structure of the title complex

2.2 红外光谱及组成初探

铽(III)-环丙沙星-乙酰丙酮三元固体配合物和铕(III)-环丙沙星-乙酰丙酮三元固体配合物配合物的红外光谱分别如图 3(a)、(b)所示。配合物的红外光谱图基本相似,表明它们有相似的结构。但与配体环丙沙星及乙酰丙酮的红外光谱图相比有明显的不同。

与环丙沙星的红外光谱相比,形成配合物后, 1708 cm^{-1} 处的羧基特征吸收峰完全消失, 1625 cm^{-1} 羧基中羰基的伸缩振动吸收($\nu_{\text{C=O}}$),形成配合物后位移至 1575 cm^{-1} 处 (也可视为羧基的反对称伸缩振动峰),说明离子化的羧基参与了配位。形成络合物后,在 1271 cm^{-1} 处的 C-O 伸缩振动移到 1265 cm^{-1} 处,由此红外光谱特征的改变,可判断出环丙沙星是通过羰基和羧基的氧与 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 离子配位的。乙酰丙酮中 β -二酮在 1640 cm^{-1} 处的特征吸收,形成配合物后移至 1620 cm^{-1} 附近,这是因为 O 原子与稀土离子配位后, C=O 和 C-C 键的电子云流向稀土离子,降低了它们的电子云密度,因而 $\nu_{\text{C=O}}$ 向低波数移动,即表明乙酰丙酮中的羰基参与了配位。配合物的光谱图中,在 1500~1600 cm^{-1} 区域有共轭苯环的骨架振动峰,进一步证实环丙沙星参与了配位。配合物在 3440 cm^{-1} 附近较强的羟基缔合吸收峰,可表明配合物分子中存在结晶水。由红外光谱

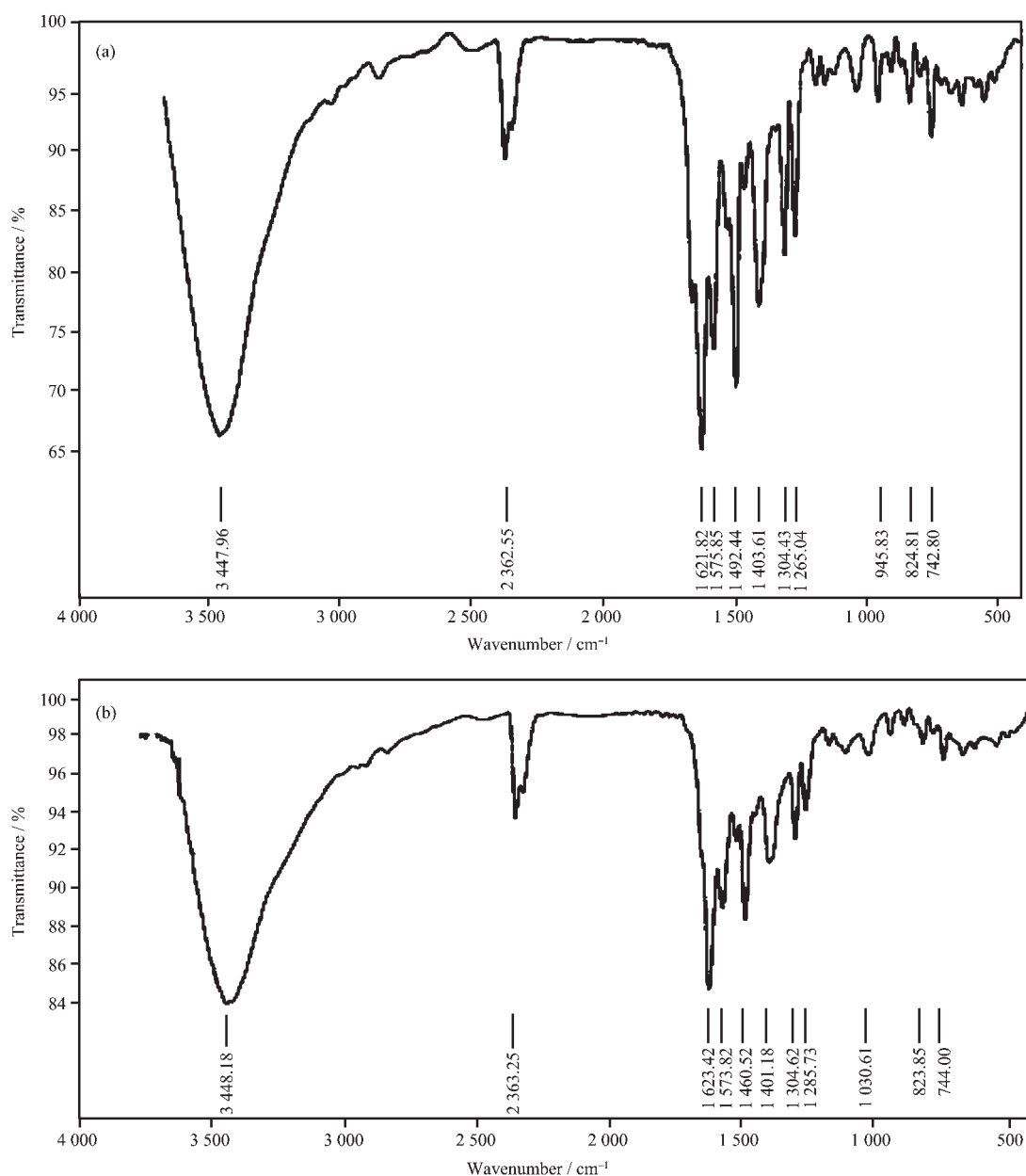


图3 (a) 铽(III)-环丙沙星-乙酰丙酮三元固体配合物红外光谱;(b) 铕(III)-环丙沙星-乙酰丙酮三元固体配合物的红外光谱

Fig.3 (a) FTIR spectra of Tb^{3+} ciprofloxacin-acetylacetone ternary solid complex; (b) FTIR spectra of Eu^{3+} ciprofloxacin-acetylacetone ternary solid complex

图中这些峰位的改变,说明了铽离子和铕离子已与2种配体配位生成了三元配合物。

2.3 荧光光谱

常温下分别以335 nm和385 nm为激发波长,测得铽(III)-环丙沙星-乙酰丙酮三元固体配合物和铕(III)-环丙沙星-乙酰丙酮三元固体配合物的荧光光谱如图4中(a)和(b)所示。

在铽(III)的三元固态配合物的荧光光谱图中可明显看出有3个铽(III)的特征发射峰,它们分别在

493,545和589 nm处,分别属于铽的 $^5d_4 \rightarrow ^7f_6$ 、 $^5d_4 \rightarrow ^7f_5$ 和 $^5d_4 \rightarrow ^7f_4$ 跃迁,尤其是在493 nm和545 nm处的荧光强度得到明显提高。可见,所制备的铽(III)-环丙沙星-乙酰丙酮是一个具有强荧光的配合物。

铕(III)三元固态配合物的荧光光谱图中在593 nm和612 nm处出现了2个高强度的发射峰,分别属于 Eu^{3+} 离子 $^5d_0 \rightarrow ^7f_1$ 和 $^5d_0 \rightarrow ^7f_0$ 的跃迁,可见,铕(III)-环丙沙星-乙酰丙酮的三元配合物亦为一个具有强荧光的配合物。

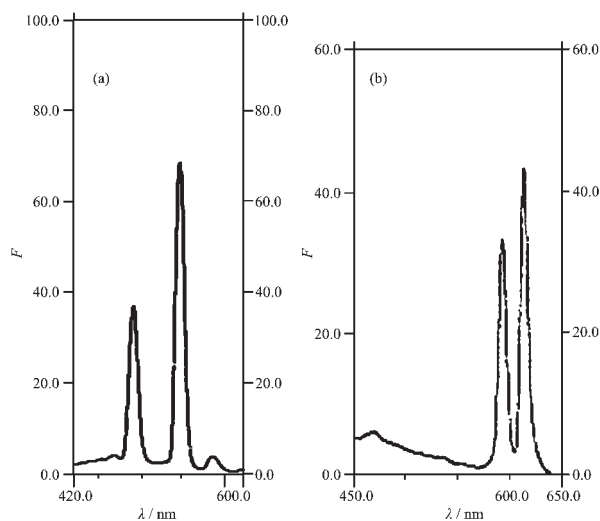


图 4 (a) Tb^{3+} 环丙沙星-乙酰丙酮三元固态螯合物荧光光谱; (b) Eu^{3+} 环丙沙星-乙酰丙酮三元固态螯合物荧光光谱

Fig.4 (a) Fluorescence spectra of Tb^{3+} ciprofloxacin-acetylacetone ternary solid complex; (b) Fluorescence spectra of Eu^{3+} ciprofloxacin-acetylacetone ternary solid complex

根据 Pearson 提出的“软硬酸碱原则”, Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 正电性强, 难极化, 外层电子难激发, 属硬酸类。当与含有 β -二酮结构的乙酰丙酮和含有 3 位羧酸和 4 位羰基的环丙沙星硬酸配体生成螯合物时, 由于螯合环增强了分子的刚性和共平面性, 并包含电子可自由流动的共轭链, 可形成的螯合物在含氧配体中最为稳定, 成为具有强荧光的新型镧系离子荧光配合物。可为研究新型荧光化合物及固定荧光材料提供有益的参考。

3 结 论

本文选择了含有 β -二酮的乙酰丙酮和含有 α -

羰基羧酸的环丙沙星作为配体, 合成了镧(III)和铽(III)离子的三元固定荧光配合物, 通过元素分析及红外光谱对配合物的进行表征, 对配合物的组成进行了初步确定, 并由配合物的荧光光谱对其强荧光特性及发光机理进行了探讨, 可为研究新型荧光化合物及固定荧光材料提供有益的参考。

参考文献:

- [1] Richardson F S. *Chem. Rev.*, **1982**, *82*:541~552
- [2] GAO Jin-Zhang(高锦章), YANG Wu(杨 武), KANG Jing-Wan(康敬万). *Spectroscopic Properties of the Lanthanide Complexes in Aqueous Solution*(溶液中的镧系配合物光谱化学). Chengdu: Electronic Science and Technology University Press, **1995**.
- [3] Yoshioka N, Nishide H, Tsuchida E. *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *128*(1):135~138
- [4] Parker D, Dickins R S, Puschmann H, et al. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*:1977~2010
- [5] Zhu X J, Wang X L, Jiang C Q. *Anal. Biochem.*, **2005**, *341*:299~307
- [6] Wang Y S, Feng L, Jiang C Q. *Spectrochim. Acta Part A*, **2005**, *61*:2909~2914
- [7] Bian W W, Jiang C Q. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, *305*:861~865
- [8] WANG Guo-Ping(王国平), ZHU Long-Guan(朱龙观), YU Qing-Sen(俞庆森). *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2003**, *19*(2):179~182
- [9] WANG Guo-Ping(王国平), FU Xu-Chun(傅旭春), ZHU Long-Guan(朱龙观). *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2003**, *19*(9):1001~1005
- [10] FAN Zhen-Zhong(范振中), FU Xu-Chun(傅旭春), WANG Guo-Ping(王国平), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2005**, *21*(9):1363~1366