

# 稀土离子掺杂钒酸盐发光材料 的研究现状及进展

刘凤珍<sup>1</sup>, 邵鑫<sup>1,2,3</sup>, 尹贻彬<sup>1,3</sup>, 赵利民<sup>1,3</sup>, 孙巧珍<sup>1</sup>, 邵珠伟<sup>1</sup>,  
刘雪华, 孟宪华<sup>1</sup>

(1. 聊城大学材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

(2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

(3. 聊城大学新能源与环境材料工程中心, 山东 聊城 252059)



邵鑫

**摘要:** 以稀土钒酸盐为基质的纳米发光材料在紫外光以及真空紫外光激发下具有很好的发光性质, 而且在恶劣工作环境下具有很好的稳定性, 因而在发光二极管、显示器、生物探针、纳米光电器件、零阈值激光器等领域存在潜在的应用前景, 近年来一直是研究的热点。随着纳米科学与技术的发展, 稀土钒酸盐发光材料将步入新的发展阶段。主要介绍了稀土钒酸盐发光材料的研究现状、主要的合成方法、发光机理及其应用, 预测了其研究趋势。

**关键词:** 稀土钒酸盐; 发光材料; 发光机理

**中图分类号:** TQ135.1+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)04-0044-05

## Research Status and Progress of Vanadate Luminescent Materials Doped with Rare-Earth Ions

LIU Fengzhen<sup>1</sup>, SHAO Xin<sup>1,2,3</sup>, YIN Yibin<sup>1,3</sup>, ZHAO Limin<sup>1,3</sup>, SUN Qiaozhen<sup>1</sup>,  
SHAO Zhuwei<sup>1</sup>, LIU Xuehua<sup>1</sup>, MENG Xianhua<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

(2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

(3. Renewable Energy & Eco-Materials Engineering Center, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract:** Research on rare-earth-doped vanadate luminescent materials has become one of the hot spots recently because of their stable luminous efficiency illuminated by UV and VUV. Therefore, they have been applied successfully in the fields of LED, CRT, bio-probe, nanophotonic devices, optical master, etc. Rare-earth-doped vanadate luminescent materials will step further into a new development phase along with the progress of nano-technology and in-depth study of luminescent mechanism. The research status, synthesis, luminescent mechanism, and applications of the materials are discussed and their development tendency was predicted.

**Key words:** rare-earth-doped vanadate; luminescent material; luminescent mechanism

### 1 前言

纳米发光材料是指基质的粒子尺寸在 1~100 nm 之间的发光材料, 它包括半导体发光材料、稀土离子掺杂的纳米发光材料和各种无机盐发光材料<sup>[1]</sup>。纳米发光材料在形态和性质上的特点使其在应用上更具优势, 其研

究价值越来越大, 因而纳米发光材料的合成及性质的研究引起了国内外广大研究者广泛的关注, 成为 21 世纪高新材料的研究热点。

目前, 稀土化合物发光材料在实际应用中占有很重要的地位, 因其种类繁多、性能优异, 故得到了广泛的应用。因此, 稀土纳米发光材料的合成和性质的研究是一个非常活跃的研究领域, 尤其是多元稀土化合物纳米荧光材料的合成更是目前引人注目的课题<sup>[2-3]</sup>。

稀土离子掺杂的钒酸盐发光材料由于稀土离子具有丰富的能级, 其 4f 电子轨道具有独特的电子结构和多

收稿日期: 2010-03-23

基金项目: 山东省中青年科学家奖励基金(2005)

通信作者: 邵鑫, 男, 1970年生, 教授

样化的跃迁模式,可以在不同能级之间跃迁,往往能大大提高稀土钒酸盐纳米材料的光学性能<sup>[4]</sup>,因而对这一类发光材料的制备和发光性能的探讨是目前研究的热点。稀土钒酸盐发光材料可广泛应用于显示、光信息传递、太阳能光电转换、X射线影像、激光、闪烁体等领域,是21世纪含CRT、FED和各种平板显示器的信息显示,人类医疗健康,照明光源,粒子探测和记录,光电子器件及农业,军事等领域中的支撑材料<sup>[5]</sup>。因此,本文对稀土钒酸盐发光材料的研究现状、主要合成方法、发光机理及其应用进行了总结,并预测了其研究趋势。

## 2 研究现状

近年来,稀土钒酸盐发光材料在国内外的的发展速度惊人,形成了相当大的生产规模和广阔的市场,其产值和经济效益都很高<sup>[6-7]</sup>。以钒酸盐为基质的纳米稀土发光材料是很具有研究意义及应用价值的稀土荧光材料,特别是纳米级 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,作为一种很好的红光粉体,已经广泛应用于荧光灯以及彩色显像管(CRT)中<sup>[8]</sup>。近来的研究表明,纳米级 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 在真空紫外区(VUV)有较好的吸收,是一种很有前途的等离子体平板显示器(PDPs)用的发光材料<sup>[9-10]</sup>。另外,作为十分重要的蓝光材料, $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 由于具有合适的荧光寿命以及优良的色度,也引起了人们更多的注意<sup>[11-12]</sup>。由此可见,以纳米级稀土钒酸盐为基质的发光材料是一种很有应用前途的发光材料。因此,研究以稀土钒酸盐为基质的纳米发光材料的合成方法及其发光性能等有重要意义。

## 3 制备方法

纳米发光材料的制备技术在当前纳米材料科学研究中占据极为重要的地位,其关键是控制颗粒的大小和获得较窄的粒度分布,所需的设备也应尽可能结构简单,易于操作。一般要求制备的纳米发光材料要达到表面洁净,粒子的形状及粒径、粒度分布可控(防止粒子团聚),易于收集,有较好的热稳定性,产率高等几个方面的要求。目前纳米发光材料的制备主要有水热合成法<sup>[13]</sup>、模板导向法<sup>[14]</sup>、微乳液法<sup>[15]</sup>、固相合成法<sup>[16]</sup>等。

### 3.1 水热合成法

水热合成法是制备纳米粉体一种比较好的方法。在高温高压条件下,以水溶液或水蒸汽等流体作为反应体系,进行有关化学反应合成超微粉体。通过水热合成法,可以制备出纯度高、晶型好、单分散以及粒径大小

可控的纳米颗粒,其优点在于可直接生成氧化物,避免了一般液相合成法需要经过煅烧才能转化成氧化物这一步骤,从而极大地降低了硬团聚的形成,而且合成温度低,条件温和,产物缺陷不明显,体系稳定;缺点在于产物的发光强度较弱。M. Hasse等<sup>[17]</sup>以 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,其中掺杂一定量的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,调节pH值为4.8,然后将此样品放入高压釜中,200℃水热1h,迅速冷却,离心分离得到固体样品,再采用稀酸除去多余的反应物,得到粒径10~30nm的近似球形的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 颗粒。S. Ray等<sup>[18]</sup>以 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 为前驱体,掺杂一定量的 $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ,调节pH值为9,150℃,水热4h,成功的合成了葡萄干状的 $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 颗粒。通过荧光光谱等手段测试表明,该粉体的发光性能很好(如图1<sup>[18]</sup>)。

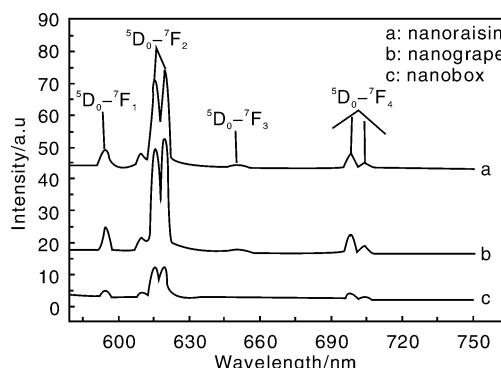


图1 不同形态 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱

Fig. 1 Emission spectra of nanocrystalline  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  samples with all morphologies(nanoraisin, nanogrape and nanobox)

### 3.2 模板导向法

模板导向法是将具有纳米结构、价廉易得、形状容易控制的物质作为模子,通过物理或化学的方法将相关材料沉积到模板的孔中或表面,然后移去模板,得到具有模板规范形貌与尺寸的纳米材料的过程。N. Wang等<sup>[19]</sup>将模板剂EDTA加入到含有 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液中,再加入 $\text{Na}_3\text{VO}_4$ 的水溶液,采用氨水调节pH为9,充分搅拌可得到透明溶液。将溶液放入高压釜中180℃水热反应200h,自然冷却,分离洗涤得到 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米棒。模板剂EDTA的加入可以加快 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米棒的形成。通过对这种 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米棒的荧光性能测定发现,其发光性较强,是一种很有前途的发光材料。

### 3.3 微乳液法

微乳液法是一种制备纳米材料的经典方法,其利用微乳液所形成的“微反应器”制备纳米微粒,在成长、

成核、分离、干燥、煅烧及保存几个阶段都有重要的作用。L. D. Sun 等人<sup>[20]</sup>采用这一方法合成出纳米级的  $\text{YVO}_4$  粉体。他们采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 溶于庚烷作为油相; CTAB 溶于水作为水相, 制备出纳米级  $\text{YVO}_4$  粉体。实验结果表明, 微乳液的 pH 值对制备出的  $\text{YVO}_4$  颗粒的大小有很大的影响。S. Ray 等<sup>[18]</sup>采用一定量的 SDS 溶于水中, 以  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{HN}_4\text{VO}_3$  为前驱体, 掺杂一定量的  $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ , 调节 pH 值为 9, 成功的合成了葡萄状的  $\text{YVO}_4: \text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  颗粒。通过荧光光谱等手段测试表明, 该粉体的发光性能很好。

### 3.4 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是一种比较常见的制备纳米复合氧化物的方法, 其原理是通过络合剂与不同金属离子的配位作用得到高分散的复合前驱体, 最后通过热分解的方法去除有机配体, 得到纳米复合氧化物。M. Yu 等人<sup>[21]</sup>利用溶胶 - 凝胶法制备出  $\text{YVO}_4: \text{A}$  ( $\text{A} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ) 的薄膜, 通过对薄膜发光性能的测试发现其具有好的发光性。张洪武等<sup>[2]</sup>采用 Pechini 溶胶 - 凝胶法合成了结晶性很好的球形稀土钒酸盐 ( $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ ) 纳米颗粒, 平均直径在 20 nm 左右, 分布比较均匀。通过荧光光谱等手段测试表明, 该粉体的发光性能很好 (如图 2 所示<sup>[2]</sup>)。

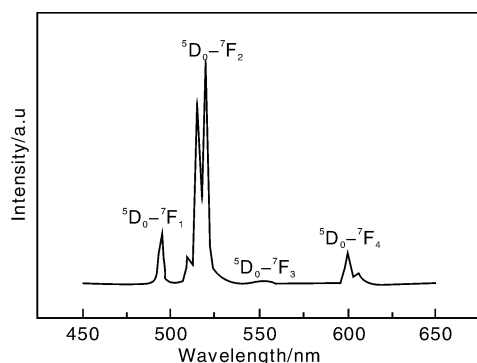


图 2 采用溶胶 - 凝胶法制备  $\text{YVO}_4: \text{Eu}_{0.01}$  的室温荧光光谱

Fig. 2 Luminescence spectra of  $\text{YVO}_4: \text{Eu}_{0.01}$  at 298 K for samples prepared by Sol-Gel method

## 4 发光机理

稀土离子的电子结构为未充满电子的 4f 层以及充满电子的 5s, 5p 层, 由于 4f 层上电子能量高于 5s, 5p 层, 因此当离子吸收能量时 4f 层上电子首先发生跃迁, 这就使研究稀土离子光学性质时主要是描述 4f 轨道上电子运动状态, 特别是电子在 7 个 4f 轨道间的分布使稀土具有丰富的发射光谱和极其优异的发光性能。对于稀土的发光全过程, 可以分为以下 2 个步骤<sup>[2]</sup>: ①物质

的可激活系统在吸收光子后跃迁到较高能态; ②激活系统回复到较低能态而发射光子。

钒酸钇基稀土发光材料的发光机理可能是  $\text{YVO}_4$  本身在 254 nm 紫外光的激发下有微弱的发光, 掺入 Eu 离子后产生了有效的  $\text{Eu}^{3+}$  的 f-f 电子组态间跃迁的红色辐射<sup>[23]</sup>。目前对稀土离子掺杂的发光材料的发光机理研究甚少, 有待进一步加强。

## 5 应用概况

### 5.1 作为阴极射线发光材料的应用

自 1964 ~ 1966 年 Levine 和 Pali11a<sup>[23]</sup>研制出第一种铕激活的钒酸钇 ( $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ ) 来代替非稀土红色荧光粉以来, 以钒酸盐为基质的稀土发光材料的研究得到了很大的发展。起初  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  主要作为一种阴极射线发光材料用于彩色显像管, 来代替化学稳定性较差的硫化物发光材料 (如  $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}: \text{Ag}$ )。但随着更好的阴极射线发光材料  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$  以及  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}: \text{Eu}^{3+}$  的出现, 使以钒酸盐为基质的发光材料逐渐退出阴极射线发光材料的应用<sup>[2]</sup>。

### 5.2 在高压汞灯中的应用

随着研究的深入, 人们发现铕激活的钒酸盐 ( $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ ) 可以有效的改善高压汞灯的显色性, 提高灯中的红色比和显示指数。这种发光材料总光通量高, 显色性能好<sup>[2]</sup>。后来, 在  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  的基础上研制出的  $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4$  磷光体, 更适合应用于高压汞灯。同时, 苏锵等<sup>[24]</sup>合成出以钒酸盐为基质的单中心二基色荧光粉体, 他们主要利用 Dy 离子在钒酸盐基质可以发出明亮的黄光和蓝光, 这 2 种颜色的光在一定比例的情况下可以形成具有高色温的白光, 而 Dy 离子本身的发光特性对环境的影响很敏感, 这样就可以通过在钒酸盐基质中掺杂其他杂质来改变 Dy 离子在基质中所处的格位, 从而调变蓝光与黄光的颜色比例, 得到具有高发光强度的白光材料。

### 5.3 在 X 射线增感屏中的应用

X 射线照相用的增感屏的作用是将 X 射线的影像转换为可见荧光的影像, 可使胶片有效的感光。因此要求制作增感屏的发光材料具有以下特征<sup>[25]</sup>: ①具有高的 X 射线吸收率和转换效率; ②发射光谱的能量分布应与胶片的光谱灵敏度相适应; ③发光的余辉时间应该短, 以避免在连续使用时, 增感屏上前一次的残影会出现在下一次的胶片上; ④发光材料的多晶粉粒有合适的结晶形貌, 可以使制成的增感屏中粉粒排列紧密, 减少 X 射线及可见荧光的散射, 避免胶片影像中产生结构斑。

$\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  是一种余辉时间短的发红光的荧光体,

由于其粉体的颗粒多为块石形, 容易得到致密的增感屏。更为重要的是,  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  与一些红光监测器十分搭配, 贴合度可以达到 0.96, 所以虽然其荧光相对较低, 但仍然可以利用  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  作为 X 射线增感屏材料<sup>[2]</sup>。G. Panayiotakis 等<sup>[26]</sup> 已经利用  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  粉体制备出好的 X 射线增感屏。

## 6 前景与展望

随着纳米科学与技术的不断发展, 近几年纳米稀土钒酸盐发光材料的制备技术虽然已经取得了一定的进步, 但在纳米发光材料的形貌、尺寸及结构细节的控制, 提高稀土钒酸盐发光材料发光特性的简单而有效方法和纳米发光材料的稳定性等方面, 还需进一步深入的研究。另外, 已有的制备方法多数须在苛刻的反应条件下进行, 如需要特殊的仪器设备, 高温条件和惰性气体保护等, 这一系列问题大大束缚了稀土发光材料的应用。因此, 寻求一种具有较强调控能力且条件温和、操作简单、成本低廉、环境友好的液相合成路线, 以实现纳米稀土发光材料的尺寸和形貌控制已成为科学界广泛关注的课题。

总之, 纳米稀土钒酸盐发光材料是一类具有广泛应用前景的新型发光材料。作者相信, 这类材料制备技术的不断完善和优化, 对拓宽稀土钒酸盐发光材料的应用范围必将产生重大的科学意义和实用价值。

## 参考文献 References

- [1] Rambabu U, Buddhudu S. Optical Properties of  $\text{LnPO}_4: \text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$  and  $\text{Gd}$ ) Powder Phosphors [J]. *Optical Mater*, 2001, 17: 401–408.
- [2] Zhang Hongwu (张洪武). *Synthesis and Characterization of Nanosized Rare Vanadate and Rare Phosphate Luminescence Materials* (纳米稀土钒酸盐、磷酸盐发光材料的合成及性质研究) [D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2005.
- [3] Riwotzki K, Meyssamy H, Komowski A, et al. Liquid-Phase Synthesis of Doped Nanoparticles: Colloids of Luminescing  $\text{LaPO}_4: \text{Eu}$  and  $\text{CePO}_4: \text{Tb}$  Particles with a Narrow Particle Size Distribution [J]. *Phys Chem B*, 2000, 104(13): 2 824–2 828.
- [4] Xiao Linjiu (肖林久), Sun Yanbin (孙彦彬), Qiu Guanming (邱关明), et al. 纳米稀土发光材料的研究进展 [J]. *Chinese Rare Earths* (稀土), 2002, 23(4): 46.
- [5] Zhang Hongjie (张洪杰), Hong Guangyan (洪广言), Li Deqian (李得谦), et al. 我国稀土化学的进展 [J]. *Chemistry* (化学通报), 2001(6): 325–329.
- [6] Li Wenlian (李文连). 显示技术用稀土有机和稀土无机荧光体研究新进展 [J]. *Liquid Crystals and Displays* (液晶与显示), 2002, 17: 336–340.
- [7] Li Wenlian (李文连). 无机显示荧光体研究动态和进展 [J]. *Liquid Crystals and Displays* (液晶与显示), 2000, 15: 210–216.
- [8] Ropp R C. *Luminescence and the Solid State* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1991: 330.
- [9] Sohn K S, Zeon W, Chang H, et al. Combinatorial Search for New Red Phosphors of High Efficiency at VUV Excitation Based on the  $\text{YVO}_4$  ( $\text{R} = \text{As}, \text{Nb}, \text{P}, \text{V}$ ) System [J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 2 140–2 148.
- [10] Riwotzki K, Haase M. Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles:  $\text{YVO}_4: \text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}$ ) [J]. *J Phys Chem*, 1998, B102: 10 129.
- [11] Minami T, Utsubo T, Miyata T, et al. PL and EL Properties of Tm-Activated Vanadium Oxide-Based Phosphor Thin Films [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 45: 377–381.
- [12] Zhang H, Fu X, Niu S, et al. Photoluminescence of  $\text{YVO}_4: \text{Tm}$  Phosphor Prepared by a Polymerizable Complex Method [J]. *Solid State Commu*, 2004, 132: 527–531.
- [13] Zhang H J, Yu Y G, Cheng Y J, et al. Growth of  $\text{YbVO}_4$  Stoichiometric Crystal [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 283 (3–4): 438–443.
- [14] Sacanna S, Koenderink G H, Philipse A P. Microemulsion Synthesis of Fluorinated Latex Spheres [J]. *Langmuir*, 2004, 20: 8 398–8 400.
- [15] Niu J J, Wang J N, Chen X Y. Boron-Doped Silicon Nanowires [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2007, 139: 95–98.
- [16] Zhang H J, Yu Y G, Cheng Y J, et al. Growth of  $\text{YVO}_4$  Stoichiometric Crystal [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 283 (3–4): 438–443.
- [17] Hasse M. Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal  $\text{YVO}_4: (\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy})$  Nanoparticles [J]. *Phys Chem B*, 1998, 102: 10 129–10 235.
- [18] Hasse M, Riwotzki K, Meyssamy H, et al. Synthesis and Properties of Colloid Lanthanide-Doped Nanocrystals [J]. *Alloy Comp*, 2000, 303–304: 92–97.
- [19] Wang N, Chen W, Zhang Q F, et al. Synthesis, Luminescent, and Magnetic Properties of  $\text{LaVO}_4: \text{Eu}$  Nanorods [J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 109–112.
- [20] Sun L, Zhang Y, Zhang J, et al. Fabrication of Size Controllable  $\text{YVO}_4$  Nanoparticles via Micromulsion-Mediated Synthetic Process [J]. *Solid State Comm*, 2002, 124: 35–38.
- [21] Yu M, Lin J, Fu J, et al. Sol-Gel Fabrication, Patterning and Photoluminescent Properties of  $\text{LaPO}_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  Nanocrystalline Thin Films [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 371: 178–183.
- [22] Wang Kejia (王可嘉), Qiu Kehui (邱克辉), Lu Xueguang (鲁雪光), et al. 钒稀土发光材料的研究现状与进展 [J]. *Paint & Coatings Industry* (涂料工业), 2008, 38(4): 65.

- [23] Palilla F C, Levine A K, Rinkevics M. Single Crystals of Rare-Earth Orth-Divanadate.  $\text{RVO}_4$  (R = Y, La, ...) Abramson[J]. *J Electrochem Soc*, 1965, 112(8): 776.
- [24] Su Q (苏 铮). *Rare-Earth Chemistry* (稀土化学) [M]. Henan: Henan Science and Technology Press, 1993.
- [25] Gong Changsheng (贡长生), Zhang Keli (张克立). *Novel Functional Materials* (新型功能材料) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [26] Panayiotakis G, Cavouras D, kandarakis I, *et al*, A Study of X-Ray Luminescence and Spectral Compatibility of Europium-Activated Yttrium-Vanadate ( $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ) Screens for Medical Imaging Applications[J]. *Appl Phys A*, 1996, 62: 483 – 489.

## New Method for Preparation of High-Energy Carbon-Carbon Double Bonds

A new catalytic chemical method for the synthesis of a large and important class of carbon-carbon double bonds has been developed by scientists from Boston College and MIT, the team reports in the journal *Nature*. The findings substantially expand the versatility of a set of metal-based catalysts discovered only three years ago by the researchers.

With molybdenum at their core, the catalysts have now proven capable of generating the higher-energy isomer of an alkene molecule from two simpler and much more readily accessible terminal versions, the team reports in an article in the current edition of the journal.

Carbon-carbon double bonds, also referred to as alkenes or olefins, are present in many medically relevant and biologically active molecules. Co-author Richard Schrock of MIT shared the 2005 Nobel Prize in Chemistry for discovering one of the earliest types of olefin metathesis catalysts.

Alkenes exist as either the zigzag shaped trans olefin, or the E isomer, while others take the “U” shape of the cis olefin, or the higher-energy Z isomer. Catalytic methods for the synthesis of Z alkenes, particularly through olefin metathesis, have been sought after by many research teams in the world but had thus far proved elusive, said Amir Hoveyda, the primary author of the paper and the Joseph T. and Patricia Vanderslice Millennium Professor of Chemistry at Boston College.

Z isomers require a catalyst that must be sufficiently active to be capable of promoting the chemical reaction while maintaining the cis olefin’s U-shape geometry. Preserving both characteristics in a catalyst leads to reactions that deliver Z-alkenes, which can be found in a large number of medically significant molecules and are used as starting materials for some of the most commonly used transformations in chemistry.

“These higher energy carbon-carbon double bonds are incredibly important to chemists and researchers in various areas such as medicinal chemistry, chemical biology, organic synthesis and materials research,” said Hoveyda. “The trick here was to come up with a catalyst that is active enough to promote Z-alkene formation but not too active to also want to react with the product. So, in a way, we had to walk on a very tight rope. Olefin metathesis is a reversible reaction and you always run the risk of going back and forth between product and starting material, which forces you to end up with a lower energy and less desirable isomer. What we have found are catalysts that are sufficiently active to promote this difficult reaction but are also discriminating enough not to go after the product and cause it to isomerize.”

Using the highly abundant and inexpensive metal molybdenum, Hoveyda and his colleagues show the catalyst can produce a Z-selective “cross metathesis” reaction - an olefin metathesis reaction in which two different alkene-containing molecules are fused into a single molecule, generating only ethylene, the smallest possible alkene-containing molecule, as the byproduct. By simply running their reactions in a vacuum, the team discovered that removal of generated olefin can significantly improve the desired process and yield unprecedented levels of reactivity and selectivity.

The researchers demonstrated the special versatility of their new catalytic method through synthesis of a potent antioxidant plasmalogen phospholipid, molecules critical to cellular function that have been implicated in Alzheimer’s disease, as well as the potent immunostimulant KRN7000, which has been shown to combat tumors, autoimmune disease and graft-versus-host disease in mice.

The synthesis of such biologically relevant molecules further proves the far-reaching importance of olefin metathesis, Hoveyda said. In the case of the anti-oxidant, the carbon-carbon double bond marked the end-point in the creation of the compound. For the immunostimulant, the creation of the Z double bond proved to be most critical in subsequent structural modifications required to reach the final target.

(From: <http://www.physorg.com/news/2011-03-method-high-energy-carbon-carbon-bonds.html>)