

异金属 3d-4f 希夫碱配合物的制备、晶体结构及近红外发光性能

李宗萍, 杨小平*

温州大学化学与材料工程学院, 温州 325035

* 联系人, E-mail: xpyang@wzu.edu.cn

2013-11-05 收稿, 2013-12-05 接受, 2014-03-28 网络版发表

温州大学有机化学浙江省重中之重基金资助

摘要 以水杨醛型希夫碱 N,N' -双(5-溴-3-甲氧基-水杨醛)-1,3-乙二胺(H_2L)为配体, 合成了 3 个 3d-Yb 配合物 $[ZnYbL(NO_3)_2(OAc)](1)$, $[Zn_4Yb_2L_4(1,4-BDC)_2][Yb(NO_3)_5(H_2O)](2)$ 和 $[CuYbL(NO_3)_2(OAc)(CH_3OH)](3)$ 。六核配合物 **2** 是由二核配合物 **1** 和对苯二甲酸(1,4-BDC)反应而成, 晶体结构表明, 桥联配体对苯二甲酸将 2 个三核 Zn_2Yb 单元连结起来, 构筑了含更多金属核数的配合物 **2**。荧光性质研究表明, 在配合物 **1** 和 **2** 中, 由 Zn/L 组成的发色基团对 Yb^{3+} 离子的近红外发光有敏化作用, 配合物 **2** 的稀土荧光发射略强于配合物 **1**。在配合物 **3** 中, Cu^{2+} 离子的存在对稀土荧光具有淬灭作用。

关键词

异金属 3d-4f 配合物
水杨醛型希夫碱
对苯二甲酸
自组装
晶体结构
稀土荧光

具有发光性能的稀土配合物一直受到人们的普遍关注。稀土荧光具有发射带窄、荧光寿命长、光化学稳定等优点, 被广泛应用于荧光成像、生物传感、生物测定和材料科学等。近年来, 具有近红外荧光发射的 Nd(III), Yb(III) 及 Nd(III)配合物因其在医疗诊断、激光和光信号放大等方面具有广泛应用前景而备受关注^[1,2]。为了得到高量子产率的该类稀土配合物, 常用一些染料有机配体及含 d 过渡金属的发色基团(如 $Pt^{II[3,4]}$, $Ru^{II[5,6]}$, $Zn^{II[7]}$ 及 $Cr^{III[8,9]}$ 等有机配合物基团)作为稀土荧光敏化剂。这些稀土荧光敏化剂通常在紫外-可见光区具有较大的吸收系数, 并能将吸收的能量有效地传递给稀土中心, 引发稀土荧光。

由水杨醛与二胺反应得到的希夫碱可设计成含 2 个不同配位点的配体, 分别由 N_2O_2 和 O_2O_2 配位原子组成的配

位隔室, 如图 1 所示。 N_2O_2 配位隔室的大小适于 3d 过渡金属配位, 而 O_2O_2 配位隔室容易与稀土离子配位。由于这种配位结构上的特点, 该类希夫碱被广泛用于异金属 d-f 配合物的制备。在已报道的对该类配合物性质研究中, 大多是关于 3d 过渡金属(如 Cu, Fe, Mn, Co 等)与稀土金属之间的磁交换^[10~12], 相比而言, 对配合物中稀土荧光的研究不是很多。许多含 d 过渡金属的希夫碱配合物在紫外-可见光区具有较好的吸收能力, 成为高效的稀土荧光敏化剂。近年来, 本课题组^[13~15]对一些异核 d-4f 希夫碱配合物的稀土发光性能进行了研究, 探讨了配合物中不同的 d 过渡金属(如 Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 等)对稀土荧光的影响。本文以希夫碱 N,N' -双(5-溴-3-甲氧基-水杨醛)-1,3-乙二胺(H_2L)为配体(图 1), 制备了 3 个 3d-Yb 配合物 $[ZnYbL(NO_3)_2]$

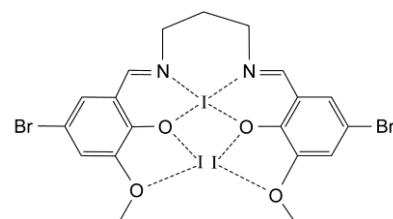


图 1 水杨醛型希夫碱 H_2L 结构图
分别由 N_2O_2 和 O_2O_2 配位原子组成的配位隔室 I 和 II

(OAc)](**1**), $[Zn_4Yb_2L_4(1,4-BDC)_2][Yb(NO_3)_5(H_2O)]$ (**2**)和 $[CuYbL(NO_3)_2(OAc)(CH_3OH)]$ (**3**), 并对其近红外发光性能进行了研究。

希夫碱 H_2L 采用常规的合成方法^[13~15], 由 3-甲氧基-5-溴-水杨醛和 1,3-丙二胺制备。配合物 **1** 的制备方法如下: 将 20 mL 含有 0.050 g(0.10 mmol) H_2L 和 0.022 g(0.10 mmol) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 的甲醇/乙腈(3:1, 体积

引用格式: 李宗萍, 杨小平. 异金属 3d-4f 希夫碱配合物的制备、晶体结构及近红外发光性能. 科学通报, 2014, 59: 1621-1624

Li Z P, Yang X P. Synthesis, crystal structures and NIR luminescence properties of heterometallic 3d-4f complexes (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 1621-1624; doi:10.1360/972013-1217; www.scichina.com/doi/10.1360/972013-1217

比)溶液加热回流 20 min 后,加入 0.047 g(0.10 mmol)Yb(NO₃)₃·6H₂O,回流 1 h. 冷却后过滤,将滤液分装在 4 个 25 mL 的试管中并置入 500 mL 广口瓶,在广口瓶内加入乙醚后封闭. 乙醚逐渐扩散到装在试管的滤液中,两周后在试管内得到黄色的晶体目标产物,产率 65%(0.060 g). 图 2(a)为配合物 1 的晶体结构图. 配合物 1 为双核结构, Zn²⁺和 Yb³⁺离子分别位于希夫碱配体的 N₂O₂ 和 O₂O₂ 配位隔室中. 在配合物 1 中,有 1 个双齿 OAc⁻配体将 Zn²⁺离子和 Yb³⁺离子桥联起来, Zn²⁺离子呈现出四方锥的空间构型,希夫碱配体的 N₂O₂ 配位隔室构成了该四方锥的底,四方锥的顶点由上述桥联 OAc⁻阴离子的 1 个氧原子构成. Yb³⁺离子的配位数是 9,与 9 个氧原子进行配位,它们分别来自 2 个双齿 NO₃⁻离子, 1 个桥联 OAc⁻阴离子,希夫碱配体的 2 个甲氧基和苯酚基. Zn-N 和 Zn-O 的平均键长分别为 2.041 和 2.052 Å. 值得注意的是, Ln-O(苯酚基)的平均键长(2.281 Å)比 Ln-O(甲氧基)的平均键长(2.529 Å)明显更短,这是由于稀土与负离子型的 O 形成的配位键比与中性的 O 形成的要强. 除了上述桥联 OAc⁻阴离子, Zn²⁺和 Yb³⁺离子之间还被 2 个苯酚基氧连结起来, Zn-Yb 的距离为 3.373 Å.

稀土配合物中加入更多具有传能的有机配体通常有助于稀土中心发光的增强. 因此,在配合物 1 的基础上,以对苯二甲酸为桥联配体,通过分子自组装构筑了六核 Zn-Yb 配合物 2. 制备方法如下:在 20 mL 含 0.046 g(0.05 mmol)配合物 1 的甲醇溶液中,加入 0.008 g(0.05 mmol)对苯二甲酸,回流 1 h. 冷却后过滤,滤液采用上述方法处理,两周后在试管内得到 0.013 g 黄色的晶体目标产物,产率 32%(以配合物 1 的用量计算). 图 2(b)为其晶体结构图,整个结构呈中心对称. 两个三核的 Zn₂Yb 单元被 2 个对苯二甲酸桥联起来,其中 Zn²⁺离子位于希夫碱配体的 N₂O₂ 配位隔室中,呈现出四方锥的空间构型,希夫碱配体的 N₂O₂ 配位隔室构成了该四方锥的底,四方锥的顶点由桥联对苯二甲酸的 1 个羧基氧原子构成. Zn-N 和 Zn-O 的平均键长分别为 2.066 和 2.059 Å. Yb³⁺离子夹在 2 个 ZnL 单元中间,同时与 2 个希夫碱配体的 O₂O₂ 配位隔室进行配位,配位数是 9. Ln-O(苯酚基)和 Ln-O(甲氧基)的平均键长分别为 2.418 和 2.719 Å. Zn²⁺和 Yb³⁺离子之间被对苯二甲酸上的 1 个羧基和希夫碱配体的 2 个苯酚基氧连结起来, Zn-Yb 的平均距离为 3.513 Å.

对配合物 1 和 2 在乙腈溶液中的稀

土发光进行了研究,图 3 为配体 H₂L 及配合物 1 和 2 的吸收谱图. 配体 H₂L 分别在 228, 260 和 336 nm 出现 3 个吸收峰,它们在配合物 1 和 2 中分别红移到 235, 268, 346(1)和 240(肩峰), 269, 355 nm(2). 这些吸收峰是由希夫碱配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所致. 配体表现出来的这种在紫外区从外界吸收能量的能力,有助于其在配合物中敏化稀土中心的发光,为得到较好发光性能的含稀土离子的配合物奠定基础. 对配合物 1 和 2 的稀土荧光性质研究表明,以波长为 275 nm 的激光作为激发光源,配合物 1 和 2 均表现出 Yb³⁺离子的近红外发射. 如图 4 所示,最大发射峰波长在 976 nm(²F_{5/2} → ²F_{7/2})处. 同时,对配合物 1 和 2 中 Yb³⁺离子发光强度进行了对比. 当配合物 1 和 2 在激发波长 275 nm 处的吸收强度相同时(即从外界吸收的能量相同),它们在 976 nm 处的发射强度之比为 1:1.7(图 4),这表明加入对苯二甲酸的六核配合物 2 的稀土荧光性能稍好于双核配合物 1.

在前期对该类 Zn-Nd 配合物稀土荧光性能的研究中发现,含对苯二甲酸的 Zn-Nd 配合物的近红外发光强度明显高于不含对苯二甲酸的 Zn-Nd 配合物(前者的强度是后者的 5.5 倍)^[14]. 该类 Zn-Yb 和 Zn-Nd 配合物在稀土发光强度变化上的这种差异(1.7 倍对 5.5

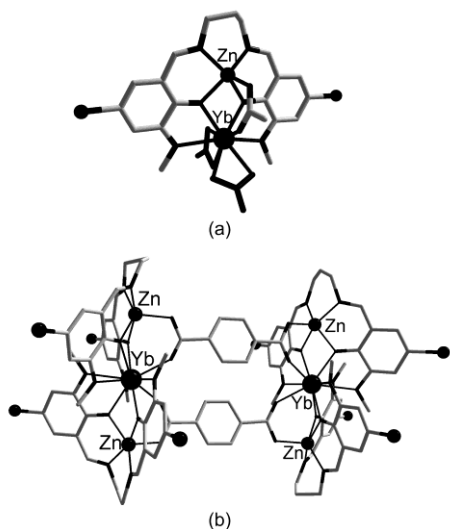


图 2 配合物 1(a)和 2(b)的晶体结构图

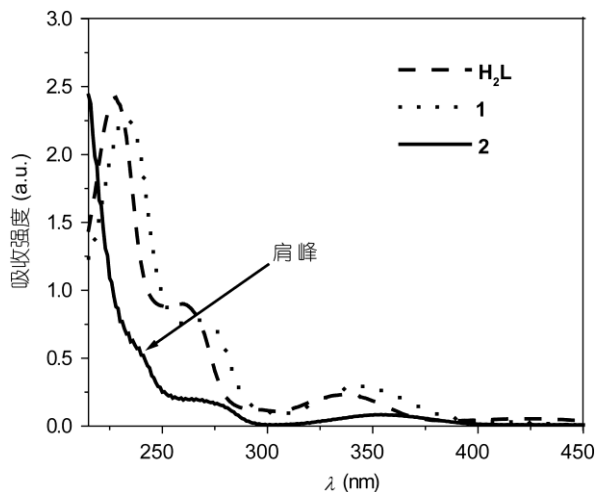


图 3 配体 H₂L 及配合物 1 和 2 的吸收谱图
(浓度范围 10⁻⁶~10⁻⁵ mol/L)

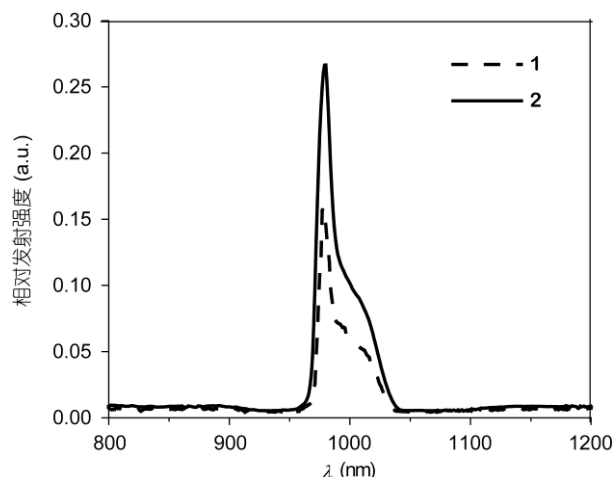


图4 配合物1和2近红外发射谱图

在 $\lambda_{\text{ex}}=275\text{nm}$ 处吸收强度相同, 浓度范围 $10^{-6}\sim 10^{-5}\text{mol/L}$

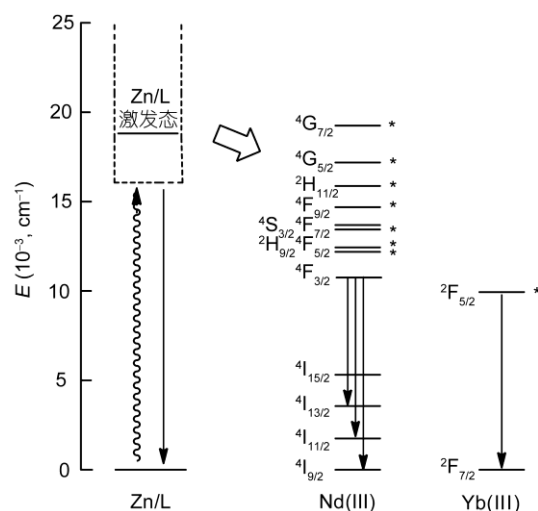


图5 配合物1和2中的能级图

标有星号的为适合接收配体传能的能级

倍), 可能是由于配合物中不同稀土离子的荧光有不同的敏化机理. 如图5所示的配合物能级图, 在 Nd^{3+} 离子的近红外发射激发态 $^4\text{F}_{3/2}$ 的上方还有很多适合接受配体传能的激发态(如图中从 $^4\text{F}_{5/2}\sim^4\text{G}_{7/2}$ 间的能级). 因此, 当 Zn-Nd 配合物中增加可以将吸收的能量传递给稀土中心的对苯二甲酸时, Nd^{3+} 离子因得到更多的传能而表现出明显的荧光增强现象. 在图5中, Yb^{3+} 离子只有1个能够接受配体传能的激发态 $^2\text{F}_{5/2}$, 且该激发态与配体中心激发态的能级相差较大, 不利于有效接受配体的传能, 因而增加对苯二甲酸对稀土荧光的增强效应并不是十分明显. 在 Zn-Yb 配合物中, 有机配体中心与 Yb^{3+} 离子的传能过程可能是通过它们之间的电子转移机理或声子协同机理来完成的^[16,17].

为了探讨该类异金属d-f配合物中不同3d过渡金属对稀土荧光的影响, 合成了含 Cu^{2+} 离子的配合物 $[\text{CuYbL}$

$(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})(\text{CH}_3\text{OH})](3)$. 配合物3的合成步骤与配合物1的相同, 只是将反应过程中的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.10 mmol)换成 $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.10 mmol). 蓝色晶体产物3的产率为53%(0.051 g). 图6是配合物3的晶体结构图, Cu^{2+} 离子与 Yb^{3+} 离子分别位于希夫碱配体的 N_2O_2 和 O_2O_2 配位隔室中, 并且被希夫碱配体的2个苯酚基氧连结起来, Cu-Yb 的距离为3.437 Å. Cu^{2+} 离子呈现出四方锥的空间构型, 希夫碱配体的 N_2O_2 配位隔室构成了该四方锥的底, 1个单齿 NO_3^- 离子上的O构成四方锥的顶点. Cu-N 和 Cu-O 的平均键长分别为1.967和1.950 Å. Yb^{3+} 离子的配位数是9, 除了希夫碱配体的 O_2O_2 配位隔室, 还有2个 NO_3^- 离子和1个甲醇分子参与配位. Ln-O(苯酚基) 和 Ln-O(甲氧基) 的平均键长分别为2.275和2.462 Å.

对配合物3的稀土发光性质研究表明, 以波长为275 nm的激光作为激

发光源, 在相同实验条件下, 几乎检测不到 Yb^{3+} 离子在976 nm附近的近红外发射, 这说明配合物中 Cu^{2+} 离子对稀土荧光有淬灭作用. 这可能是由于在 Cu^{2+} 离子中, 3d轨道上的电子存在d-d跃迁, 配合物中激发态的能量因传递到该d-d跃迁能级, 从而导致稀土中心的荧光淬灭^[18]. 对含不同d过渡金属的d-f配合物中稀土中心敏化发光的机理及过程还在进一步研究中.

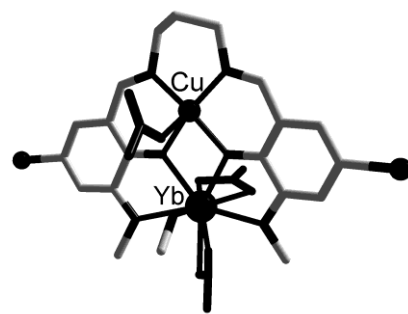


图6 配合物3的晶体结构图

参考文献

- 1 Bünzli J C. Chem Rev, 2010, 110: 2729–2755
- 2 Binnemans K. Chem Rev, 2009, 109: 4283–4374
- 3 Li X L, Shi L X, Zhang L Y, et al. Inorg Chem, 2007, 46: 10892–10900
- 4 Xu H B, Shi L X, Ma E, et al. Chem Commun, 2006, 1601–1603

- 5 Baca S, Adams H, Grange C, et al. *Inorg Chem*, 2007, 46: 9779–9789
- 6 Davies G, Pope S, Adams H, et al. *Inorg Chem*, 2005, 44: 4656–4665
- 7 Xu H B, Wen H M, Chen Z H, et al. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2010, 39: 1948–1953
- 8 Torelli S, Imbert D, Cantuel M, et al. *Chem Eur J*, 2005, 11: 3228–3242
- 9 Piguet C, Bünzli J C, Bernardinelli G, et al. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 6681–6682
- 10 Sakamoto M, Manseki K, Okawa H. *Coord Chem Rev*, 2001, 219: 379–414
- 11 Cortes J P, Dahan F, Dupuis A. *Inorg Chem*, 2000, 39: 165–168
- 12 Winpenny R. *Chem Soc Rev*, 1998, 27: 447–452
- 13 Yang X P, Jones R. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 7686–7688
- 14 Yang X P, Jones R, Wong W K. *Chem Commun*, 2006, 1836–1838
- 15 Yang X P, Schipper D, Jones R, et al. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8468–8471
- 16 Horrocks W, Bolender J, Smith W, et al. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 5972–5973
- 17 Reinhard C, Gudel H. *Inorg Chem*, 2002, 41: 1048–1055
- 18 Wen V, Zhao Y, Wang L, et al. *J Rare Earths*, 2007, 25: 679–683

Synthesis, crystal structures and NIR luminescence properties of heterometallic 3d-4f complexes

LI ZongPing & YANG XiaoPing

College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China

Three heterometallic 3d-Yb complexes $[\text{ZnYbL}(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})]$ (**1**), $[\text{Zn}_4\text{Yb}_2\text{L}_4(1,4\text{-BDC})_2]\cdot[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ (**2**) and $[\text{CuYbL}(\text{NO}_3)_2(\text{OAc})(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**3**) were synthesized from salen Schiff-base ligand *N,N'*-bis(5-bromo-3-methoxysalicylidene)propylene-1,3-diamine (**H₂L**). The hexanuclear complex **2** was constructed from the binuclear complex **1** and 1,4-benzenedicarboxylate (1,4-BDC). The crystal structure of **2** shows that two 1,4-BDC groups link two trinuclear Zn_2Yb units, resulting in the higher nuclearity complex. The study of luminescence properties of these complexes indicate that, in **1** and **2**, the Zn/L units can efficiently transfer energy to the lanthanide centers, resulting in the NIR emissions of Yb^{3+} ions. The NIR emission of **2** is stronger than that of **1**. In **3**, the 3d block metal ion (Cu^{2+}) introduced into the complex can quench the NIR emission of Yb^{3+} ion, probably due to ligand $\rightarrow$ d or f $\rightarrow$ d energy transfer.

heterometallic 3d-4f complexes, salen Schiff-base, 1,4-BDC, self-assembly, crystal structure, lanthanide luminescence

doi: 10.1360/972013-1217