

两个异双核稀土席夫碱配合物的结构和荧光性质

周云山^{1,2}, 姜 菲², 张立娟²

(1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 2. 理学院, 北京 100029)

摘要 采用模板法合成了 2 个异双核三价稀土席夫碱配合物: $\{[\text{Ce}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{clapi})]_2\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) 和 $\{[\text{La}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{clapi})]_2\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**). 通过元素分析和红外光谱对这两个配合物进行了表征. 测定了配合物 **1** 的晶体结构, 结果表明配合物 **1** 属于三斜晶系, $P-1$ 空间群. 晶胞参数: $a = 1.067056(2)$ nm, $b = 1.14700(3)$ nm, $c = 1.38734(3)$ nm, $\alpha = 109.4240(10)^\circ$, $\beta = 98.0520(10)^\circ$, $\gamma = 105.8050(10)^\circ$, $Z = 1$, $D_c = 1.650$ Mg/m³, $F(000) = 740$, $R_1 = 0.0582$, $wR_2 = 0.1184$ [$I > 2\sigma(I)$]. 研究了配合物 **1** 和 **2** 在 CH_2Cl_2 中的室温荧光性质, 2 个配合物都显示了 Sm^{3+} 较弱的红色荧光, 研究结果证明荧光惰性稀土离子能够影响稀土配合物的荧光性质.

关键词 异双核稀土席夫碱配合物; 荧光性质; 晶体结构

中图分类号 O734.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)06-1080-05

多核稀土配合物应用广泛且具有一定的发展潜力^[1~3], 其设计与合成一直受到人们的关注. 席夫碱是一类含有可与稀土离子配位的 N 和 O 原子等^[1,4] 配体. 稀土席夫碱配合物在 RNA 水解催化剂^[5,6]、癌症放射线疗法的活性剂^[7]、NMR 成像造影剂^[8]、可见及近红外区域的荧光探针^[9]、蛋白质荧光标记以及荧光免疫分析^[10]等方面都有广泛的应用. 在各种稀土席夫碱配合物中, 双核稀土/ N_4O_3 类席夫碱配合物在生物及医药^[9,11]、化学工程^[12]等领域具有较大的应用潜力. 但由于这类配合物受到其稳定性的影响, 到目前为止相关的报道并不多. Kahwa^[11] 和 Orvig 等^[9] 分别报道了双核稀土/ N_4O_3 席夫碱配合物 $\{[\text{Sm}(\text{api})]_2\}$ 和 $\{[\text{La}(\text{brapi})]_2\} \cdot 2\text{CHCl}_3$ 并研究了其荧光性质. 本文报道异双核稀土席夫碱配合物 $\{[\text{Ce}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{clapi})]_2\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) 和 $\{[\text{La}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{clapi})]_2\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**), [H₃clapi = 三(5-氯水杨醛)缩三乙烯四胺]的合成、表征及荧光性质.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯, 使用前未经进一步纯化.

Nicolet 70SXRT 红外分光光度计, KBr 压片, 波数范围 400 ~ 4000 cm⁻¹; Perkin-Elmer 2400 元素分析仪 (C, H 和 N); Aminco Bowman Series2 荧光分光光度计; Plasma 2 Spec (I) ICP 分析仪用于测定 Sm, La 和 Ce 的含量.

1.2 实验过程

1.2.1 配体 H₃clapi 的合成 合成 H₃clapi 的目的是为了比较自由配体与所合成配合物的红外光谱和荧光光谱. H₃clapi 按文献[9]方法合成. 产物熔点为 150 ~ 152 °C. IR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1634 (s, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1582, 1484, 1455 (s 或 m, $\nu_{\text{C}-\text{C}}$).

1.2.2 $\{[\text{Ce}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{clapi})]_2\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) 和 $\{[\text{La}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{clapi})]_2\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**) 的合成 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.4342 g, 1 mmol) 和 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.4445 g, 1 mmol) 的甲醇溶液 (20 mL) 缓

收稿日期: 2008-09-26.

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金(批准号: LX2007-06)资助.

联系人简介: 张立娟, 女, 博士, 讲师, 主要从事稀土配位化学研究. E-mail: ljzhang@mail.buct.edu.cn

慢滴加到5-氯水杨醛(0.4697 g, 3 mmol)的甲醇溶液(100 mL)中, 加热回流1 h。然后取三乙烯四胺(0.5850 g, 4 mmol)滴加到上述溶液中, 回流2 d, 溶液颜色由最初的浅黄色逐步变为红色, 得沉淀物, 真空干燥后得产物, 产率为32%。用体积比为1:1的CH₃CN/CH₂Cl₂混合溶液重结晶, 得到用于结构测试的单晶。配合物**1**的化学式为C₅₈H₅₄N₁₀Cl₆O₆Ce_{1.5}Sm_{0.5}, 元素分析测定值(%, 计算值): C 46.90(47.11), H 3.66(3.62), N 9.43(9.49), Ce 14.15(14.23), Sm 5.06(5.12)。红外光谱(KBr压片), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3026, 2906, 2862, 1632, 1598, 1530, 1496。

配合物**2**的合成方法与**1**基本相同, 将Ce(NO₃)₃·6H₂O(0.4342 g, 1 mmol)改成La(NO₃)₃·6H₂O(0.4330 g, 1 mmol)即可, 所得产物为黄色粉末, 产率为30%, 用体积比为1:1的CH₃CN/CH₂Cl₂混合溶液重结晶。配合物**2**的化学式为C₅₈H₅₄Cl₆N₁₀O₆La_{1.5}Sm_{0.5}, 元素分析测定值(%, 计算值): C 46.96(47.01), H 3.67(3.62), N 9.44(9.39), La 14.05(14.12), Sm 5.07(5.19)。红外光谱(KBr压片), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2852, 1626, 1596, 1525, 1464。

1.3 配合物**1**的晶体结构测定与解析

选取配合物**1**的单晶体, 在SMART 1-K CCD型单晶X射线衍射仪上收集衍射数据, 用Mo K α 射线, 以10 s/frame收集衍射数据, 在3.2°<2θ<56.6°范围内收集到10864个独立衍射点, 其中I>2σ(I)的7088个衍射数据参加结构修正, 全部强度数据经Sheldrik SADABS程序经验吸收校正, 使用SHELX 5.03程序通过直接法和全矩阵最小二乘法。配合物**1**的重要的晶体学数据见表1, 部分键长及键角见表2。

Table 1 Crystallographic data for the complex **1**

Color	Red	Volume/nm ³	1.49509(6)
Empirical formula	C ₅₈ H ₅₄ Ce _{1.5} Cl ₆ N ₁₀ O ₆ Sm _{0.5}	Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0582
Formula weight	1485.17		wR ₂ = 0.1184
Temperature/K	293(2)	R indices(all data)	R ₁ = 0.0942
Wavelength/nm	0.071073		wR ₂ = 0.1295
Crystal system, space group	Triclinic, P-1	Z, D _c /(Mg·m ⁻³)	1, 1.650
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 1.07056(2) nm <i>b</i> = 1.14700(3) nm <i>c</i> = 1.38734(3) nm α = 109.4240(10)° β = 98.0520(10)° γ = 105.8050(10)°	Crystal size	0.32 mm × 0.18 mm × 0.14 mm
		θ range for data collection	1.61°—28.27°
		Reflections collected/unique	10864/7088
			[R(int) = 0.0686]
		Max. and min. transmission	0.7729, 0.5756
		Data/restraints/parameters	7088/0/371

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for complex **1**

Ce1—O3	0.2314(4)	Ce1—N1A	0.2561(5)	Ce1—O2	0.2411(4)	Ce1—N2A	0.2834(5)
Ce1—O1A	0.2324(4)	Ce1—N3	0.2826(5)	Ce1—O2A	0.2430(4)		
O3—Ce1—O1A	130.09(16)	O2A—Ce1—N2A	70.35(14)	O1A—Ce1—O2A	84.24(14)	N1A—Ce1—N3	147.64(16)
O3—Ce1—O2	82.42(14)	N4—Ce1—N2A	146.99(16)	O2—Ce1—O2A	68.82(15)	O3—Ce1—N2A	83.69(15)
O1A—Ce1—O2	145.44(15)	N1A—Ce1—N2A	65.22(16)	O3—Ce1—N4	70.61(16)	O1A—Ce1—N2A	109.61(15)
O2—Ce1—N4	113.55(15)	N4—Ce1—N3	64.71(16)	O1A—Ce1—N1A	69.85(16)	O2—Ce1—N3	69.47(13)
O2A—Ce1—N4	141.62(15)	O3—Ce1—N3	108.97(16)	O2—Ce1—N1A	140.93(16)	O2A—Ce1—N3	82.55(13)
O3—Ce1—N1A	73.75(17)	O1A—Ce1—N3	86.41(15)	O2A—Ce1—N1A	115.21(15)	N4—Ce1—N1A	87.37(18)
O3—Ce1—O2A	143.19(14)	N3—Ce1—N2A	146.30(14)	O1A—Ce1—N4	74.71(16)	O2—Ce1—N2A	82.00(14)

* Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A. -x+1, -y-1, -z+1.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

自由配体的C=N伸缩振动位于1634 cm⁻¹, 由于在配合物中亚胺基的氮原子与稀土离子配位而使该谱带在形成配合物后分别移至1626 cm⁻¹(配合物**1**)和1632 cm⁻¹(配合物**2**), 该谱带的存在表明, 在合成配合物的过程中配体与配合物是同步形成的^[9]。另外, 在自由配体中存在的位于3300~2100 cm⁻¹的O—H伸缩振动在两个配合物的红外谱图中均未观察到, 这是由于形成配合物的过程中, 所有酚羟基氧都脱去质子, 并与稀土离子配位的结果^[12]。由于酚羟基氧均与稀土离子配位, 因此自由

配体中的 C—O 伸缩振动由 1279 cm^{-1} 移至 1323 cm^{-1} (**1**) 和 1303 cm^{-1} (**2**)^[12]. 有关两个配合物和自由配体的红外谱带详细指认见表 3.

Table 3 IR(KBr) data of H_3clapi , complexes **1** and **2**

Compound	O—H	C—O	ν/cm^{-1}	
			C=N	
H_3clapi	3300—2100	1279	1634	1582, 1484
Complex 1		1323	1632	1598, 1530, 14692
Complex 2		1303	1626	1596, 1525, 1464

2.2 配合物 **1** 的晶体结构描述

图 1 为自由配体 H_3clapi 的结构^[9], H_3clapi 是由 3:1 的 5-氯水杨醛和三乙烯四胺脱水缩合而成, 在配体中含有一个咪唑环, 由于本文合成采用模板法, 因此配合物与配体是同步形成的. 图 2 为配合物 **1** 的分子结构, 在配合物 **1** 中, Ce1 和 Sm1 为位置占有率为无序, 其占有率为 0.75 和 0.25. 因为 Ce^{3+} 和 Sm^{3+} 离子配位方式相同, 故以 Ce1 原子为例, Ce1 为八配位, 配位原子中有 4 个氮原子和 4 个氧原子. 4 个配位氮原子分别为 N1A, N2A, N3 和 N4, 其中 N1A 和 N4 是 2 个配体亚胺上的 2 个氮原子, 而 N2A 和 N3 则是 2 个配体咪唑环上的 2 个氮原子. 在配合物 **1** 中每个配体中的 4 个氮原子都在同一平面上. 而参与配位的 4 个氧原子为 O2, O3, O1A 和 O2A, 其中 O2 和 O2A 来自于 2 个配体的末端苯酚环, 桥连 2 个稀土离子, 而 O1A 和 O3 则来自于中间与咪唑环相连的苯酚环.

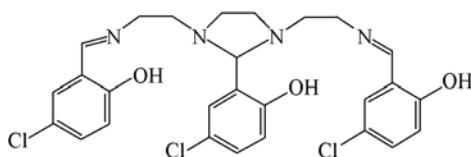


Fig. 1 Structure of H_3clapi

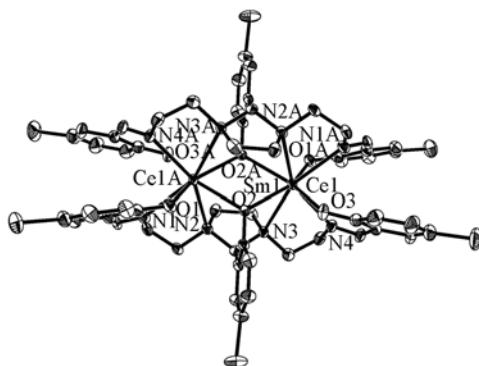


Fig. 2 ORTEP view of complex **1**, showing the atom-labeling scheme with 30 % probability ellipsoids
(CH_3CN was omitted for clarity)

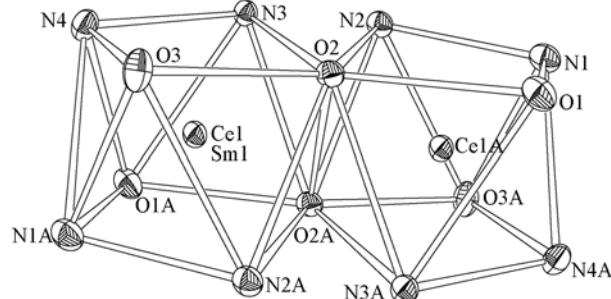


Fig. 3 Approximate square antiprismatic geometry around each Ln^{3+} in complex **1**

$\text{Ce}(\text{Sm})$ 与配位氧原子间的平均键长在 $0.2314\text{--}0.2430\text{ nm}$ 范围内, 而 $\text{Ce}(\text{Sm})$ 与配位氮原子间的平均键长在 $0.2555\text{--}0.2834\text{ nm}$ 范围内. O—Ce(Sm)—O 键角在 $68.82\text{--}145.44^\circ$ 范围内, O—Ce(Sm)—N 键角在 $69.47\text{--}141.62^\circ$ 范围内, N—Ce(Sm)—N 键角在 $64.71\text{--}147.64^\circ$ 范围内(见图 3). 配合物中 $\text{Ce}(\text{Sm})\text{—N}$ (咪唑环上的氮原子)的平均键长比 $\text{Ce}(\text{Sm})\text{—N}$ (亚胺上的氮原子)的平均键长大 0.0272 nm . $\text{Ce}(\text{Sm})\text{—O}$ (中间酚氧)键长为 0.2412 nm , $\text{Ce}(\text{Sm})\text{—O}$ (终端酚氧)键长为 0.2319 nm , 前者比后者键长要长. 每个稀土离子的配位多面体为四方反棱柱, 2 个稀土离子的配位多面体通过 O2 和 O2A 共边(见图 3). 2 个稀土离子间的距离为 $0.39942(7)\text{ nm}$.

2.3 荧光光谱

图 4 是配合物 **1** 和 **2** 在 CH_2Cl_2 中浓度为 $1.8 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的室温荧光光谱, 谱图中谱峰的详细指认见表 4. 在配合物 **1** 的激发谱中, 390 nm 处宽峰应指认为配体的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁^[9,11], 而在 320 nm 处出现了一个新峰, 该峰在自由配体中并未出现, 是配合物中配体与金属离子之间的能量转移所造成的, 而在配合物 **2** 的激发谱中, 360 nm 和 390 nm 处宽峰应指认为配体的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁, 同样在 320 nm 的峰是由于配合物中配体与稀土离子之间的能量转移所造成的.

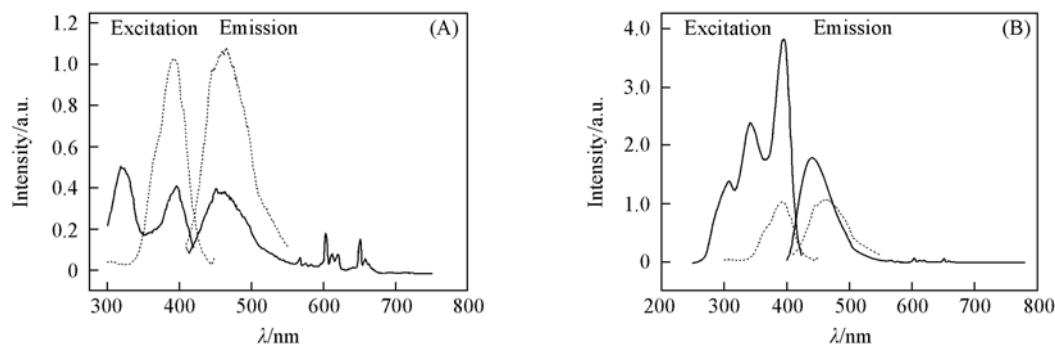


Fig. 4 Excitation and emission spectra of complex 1 (solid line) and H_3clapi (dotted line) in CH_2Cl_2 (A), and complex 2 (solid line) and H_3clapi (dotted line) in CH_2Cl_2 (B)

$c(\text{CH}_2\text{Cl}) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. (A) $\lambda_{\text{em}} = 451 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{exc}} = 396 \text{ nm}$; (B) $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{exc}} = 392 \text{ nm}$.

Table 4 Fluorescence spectra data for complexes 1 and 2

Complex 1				Complex 2			
λ/nm	Assignment	λ/nm	Assignment	λ/nm	Assignment	λ/nm	Assignment
567	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	619	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	566	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	619	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$
574	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	651	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	575	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	651	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$
587	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	657	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	582	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	657	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$
604	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	664	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	603	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	664	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$
610	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$			611	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$		

对比自由配体和2个配合物的发射谱, 在配合物的发射谱中430—470 nm处出现的较强宽峰应为来自配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 而配合物在555~700 nm处来自 Sm^{3+} 的荧光发射较弱, 因此将其放大, 以方便指认(见图5). 由于2个配合物在这一区域出现峰的位置和数目基本相同, 因此以配合物2为代表来指认这部分峰的归属. 在603, 612和629 nm处的3个较强的峰应为 Sm^{3+} 的 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ 跃迁, 在651, 657和664 nm处的3个较强的峰应为 Sm^{3+} 的 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 跃迁. 而在567, 575和587 nm处的3个较弱的峰应为 Sm^{3+} 的 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ 跃迁, 该峰较弱, 可视作跃迁禁阻.

比较2个配合物的发射谱, 发现配合物1的 Sm^{3+} 部分的荧光强度要比配合物2的强(见图5), 这表明 La^{3+} 和 Ce^{3+} 对配合物1和2的荧光强度是有影响的, 配合物1中 Ce^{3+} 对 Sm^{3+} 的荧光增强作用要大于配合物2中 La^{3+} 对 Sm^{3+} 的荧光增强作用^[13]. Ce^{3+} 对 Sm^{3+} 的荧光增强作用要大于配合物2中 La^{3+} 对 Sm^{3+} 的荧光增强作用, 其原因可能是配合物1在604 nm处的发射峰强度为配合物2的3倍, 配合物1中由于 Ce^{3+} 的存在而使配体三重态与中心离子 Sm^{3+} 的能量传递更为有效, 从而增强了 Sm^{3+} 中电子受激和这些电子受激回到基态的概率, 因而配合物1能够发出比配合物2更强的荧光.

3 结 论

本文采用模板法合成了2个异双核稀土配合物 $\{[\text{Ce}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{clapi})]_2\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (1)和 $\{[\text{La}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{clapi})]_2\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (2), 研究结果表明, 配合物1和2的发射谱中都有较弱的 Sm^{3+} 的红色特征荧光, 但是配合物1中由于 Ce^{3+} 的存在而使配体三重态与中心离子 Sm^{3+} 的能量传递更为有效, 使得 Sm^{3+} 离子部分的荧光强度比配合物2中的强, 从而证明了荧光惰性稀土离子对稀土配合物荧光性质有影响. 关于2种稀土元素反应物的比例对产物中两种稀土元素比例的影响以及由于配合物中2种稀土离子的不同配比对配合物的荧光性质的影响等系列研究工作目前还在进行中.

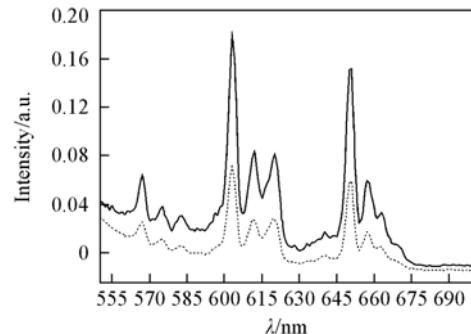


Fig. 5 Comparison of the emission spectra of complexes 1 (solid line) and 2 (dotted line) in $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ CH_2Cl_2

参 考 文 献

- [1] Vigato P. A., Tamburini S.. *Coord. Chem. Rev.* [J], 2004, **248**: 1717—2128
- [2] Bünzli J. C. G., Piguet C.. *Chem. Rev.* [J], 2002, **102**: 1897—1928
- [3] WANG Zhao-Long(王兆龙), NIU Shu-Yun(牛淑云), JIN Jing(金晶), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2007, **28**: 811—815
- [4] Radecka-Paryzek W., Patroniak V., Lisowski J.. *Coord. Chem. Rev.* [J], 2005, **249**: 2156—2175
- [5] Roigk A., Hettich R., Schneider H. J.. *Inorg. Chem.* [J], 1998, **37**: 751—756
- [6] Denardo G. K., Mirik G. R., Kroger L. A., *et al.*. *Nucl. Med.* [J], 1996, **37**: 451—456
- [7] Caravan P., Ellison J. J., McMurry T. J., *et al.*. *Chem. Rev.* [J], 1999, **99**: 2293—2352
- [8] Imbert D., Comby S., Chauvin A. S., *et al.*. *Chem. Commun.* [J], 2005, **11**: 1432—1434
- [9] Yang L. W., Liu S., Wong E., *et al.*. *Inorg. Chem.* [J], 1995, **34**: 2164—2178
- [10] Piggot P. M. T., Hall L. A., White A. J. P., *et al.*. *Inorg. Chem.* [J], 2003, **42**: 8344—8352
- [11] Howell R. C., Spence K. V. N., Kahwa I. A., *et al.*. *Chem. Soc., Dalton Trans.* [J], 1998: 2727—2733
- [12] Salehzadeh S., Nouri S. M., Keypour H., *et al.*. *Polyhedron* [J], 2005, **24**: 1478
- [13] HANG Chun-Hui(黄春辉). *Coordination Chemistry of Rare Earth(稀土配位化学)* [M], Beijing: Science Press, 1997: 55—340

Structure and Fluorescence of Two Hetero-Dinuclear Rare Earth Complexes Derived from Schiff-base

ZHOU Yun-Shan, JIANG Fei, ZHANG Li-Juan^{*}

1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, 2. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract Two hetero-dinuclear lanthanide(Ⅲ)/Schiff-base complexes $\{[\text{Ce}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{clapi})]_2\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) and $\{[\text{La}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}(\text{clapi})]_2\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**) were synthesized using template method and characterized by elemental analysis and IR spectra. The structure of complex **1** was determined. Unit cell parameter of complex **1**: $a = 1.067056(2)$ nm, $b = 1.14700(3)$ nm, $c = 1.38734(3)$ nm, $Z = 1$, $D_c = 1.650$ Mg/m³, $F(000) = 740$. The two complexes exhibit weak red fluorescence of Sm³⁺ ions at room temperature, and the experimental results show that inert fluorescence lanthanide ions can influence the fluorescence of the complexes.

Keywords Hetero-dinuclear lanthanide(Ⅲ)/Schiff-base complex; Fluorescence; Crystal structure

(Ed. : F, G)