

一种新型酰脲配体及其 Sn 配合物的荧光特性研究

高学喜¹, 王文军^{1*}, 刘云龙¹, 李大成², 张丙元¹, 徐建华³

1. 聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059

2. 聊城大学化学化工学院, 山东 聊城 252059

3. 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 华东师范大学物理系, 上海 200062

摘要 用稳态荧光和时间分辨荧光研究了一种新型酰脲配体 2-羟基甲醛-5-氯水杨酰脲(H₃L)及 Sn 配合物(*n*-Bu₂)Sn(HL)晶体、溶液和旋涂膜的光谱特性与分子结构的关系。实验结果表明,对 H₃L 而言,与其稀溶液相比,晶体及旋涂膜的荧光强度依次增强,荧光峰位都有所红移,荧光寿命有所延长,其单分子跃迁能为 240.2 kJ·mol⁻¹;对[(*n*-Bu₂)Sn(HL)]而言,其晶体稳态荧光强度比在溶液中强且荧光峰位红移,旋涂膜产生了荧光猝灭,单分子跃迁能为 230.4 kJ·mol⁻¹;与 H₃L 相比较,(*n*-Bu₂)Sn(HL)晶体的荧光强度要强接近 4 倍,荧光寿命变长。这些现象的物理机制是分子的共轭体系越大、分子的刚性越大其荧光强度越强,荧光寿命越长。

关键词 酰脲配体;金属配合物;稳态、时间分辨荧光光谱;分子结构

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)01-0147-05

引言

酰脲类化合物具有独特结构特征:(1)含有多个可参与配位的原子;(2)以 N 和 O 杂原子与金属原子配位,与生物环境接近;(3)分子中存在较大的共轭体系,可望具有较大的二阶非线性系数。这种化合物的特殊结构特征,使得它在分析、催化、光学材料、生物化学领域具有实际的应用前景^[1-3]。酰脲化合物具有广泛的生物和药物活性^[4-7],如抗肿瘤、抗癌、抗病毒、抗氧化、抗炎症、促进超氧离子自由基 O₂⁻ 和羟自由基 OH· 的分解等^[8],因此,是一种有极大潜力的化学药物,有些已被用做抗肿瘤剂^[9]。酰脲能与生物体细胞中的金属离子形成稳定的配合物,原因在于酰脲类化合物具有强配位能力。另外,芳香酰脲及其配合物有产生较大的二次谐波(SHG)系数的特性(共轭,电荷转移,非中心对称,特别是扩展的电子离域),是潜在的 NLO 材料^[10]。因此对酰脲类化合物的研究引起了广泛关注。本工作研究了一种新型酰脲配体及其配合物的光学特性,分析了分子结构对光学性质的影响。

1 实验部分

所研究的脲类化合物配体 2-羟基甲醛-5-氯水杨酰脲(H₃L)、配合物[(*n*-Bu₂)Sn(HL)]由聊城大学化学化工学院合成。通过 X-单晶衍射测定配体 H₃L 和配合物(*n*-Bu₂)Sn(HL)的晶体结构,分子结构及其晶体结构如图 1—图 4 所示。试剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)从市场上购买,纯度为分析纯。以 DMF 为溶剂,将 H₃L 和(*n*-Bu₂)Sn(HL)配成浓度分别为 10 和 8 g·L⁻¹的溶液用于吸收、稳态荧光、时间分辨荧光和薄膜的制备。

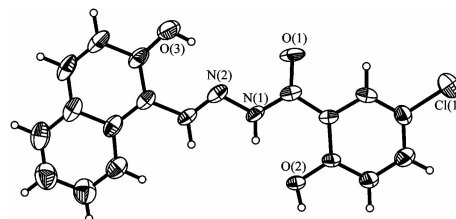


Fig. 1 Molecular structure of ligands H₃L

收稿日期: 2011-04-13, 修订日期: 2011-08-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(10874063), 山东省科技攻关计划项目(2010GGX10127)和山东省教育厅科技发展计划项目(J10LA60)资助

作者简介: 高学喜, 1971 年生, 聊城大学物理科学与信息工程学院副教授 e-mail: xuexigao@126.com

* 通讯联系人 e-mail: phywwang@163.com

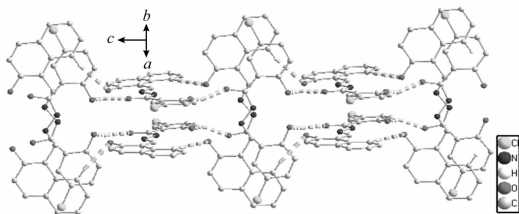


Fig. 2 1D chain structure of H_3L by $O-H\cdots O$ and $C-H\cdots O$ intermolecular interactions ligands H_3L

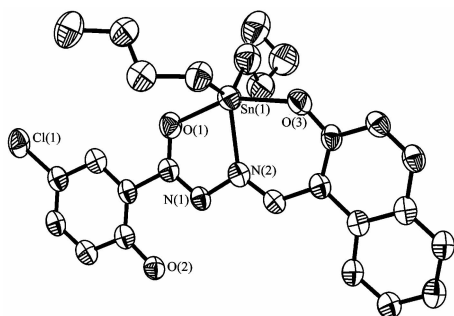


Fig. 3 Molecular structure of metal complexes $[(n-Bu_2)Sn(HL)]$

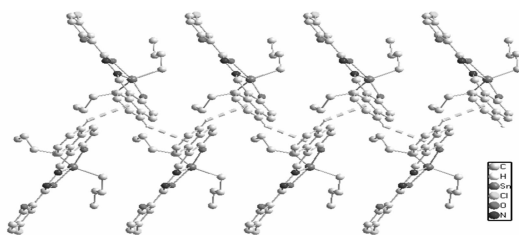


Fig. 4 1D chain structure of metal complexes by $C-H\cdots\pi$ interaction

薄膜的制备采用旋转涂膜法。把 H_3L 和 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 与 MPMS 硅溶胶以一定比例混合，加入适量的紫外固化剂用磁力搅拌机在室温搅拌 2 h，使其充分混合反应，将混合反应完全的透明溶胶在 KW-4 型(天津产)溶胶-凝胶机上以合适的转速和时间旋转成膜，经紫外固化 0.5 h 后，置于真空干燥箱内保持 90 °C 干燥 24 h。

吸收谱的测量使用日立 UV3310 型光谱仪，稳态荧光测量使用英国(edinburgh instruments, EI)公司生产的 FLS920 型荧光光谱仪，激发光源为 450 W 氙灯。时间分辨荧光用英国(EI)公司生产的 LifeSpec-ps 型时间分辨荧光光谱仪测量，光源是波长为 405 nm 的皮秒半导体激光器，发出的激光脉冲宽度为 64.7 ps，重复频率为 10 Hz，能够测量最短至几个皮秒的荧光寿命。

2 结果与讨论

2.1 稳态荧光光谱

以 364 nm 波长的光激发，分别测量 H_3L 和 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 的 DMF 溶液、晶体及薄膜的稳态荧光光谱。图 5 是 DMF 溶剂、 H_3L 和 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 在 DMF 溶液中的稳态荧光光谱，

为了便于比较，将图 5 中 DMF 的荧光强度降低了 5 倍，对 H_3L 和 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 荧光光谱进行了平滑处理。由于以 364 nm 的光激发，DMF 溶剂自身有较强的荧光发射，发射峰分别在 408, 432 和 461 nm，所以图 5 中 H_3L 稳态荧光光谱中波长小于 500 nm 的特征峰是 DMF 溶剂分子的。由于溶液的浓度、溶质分子和溶剂分子之间的相互作用对荧光发射性质有一定的影响，测量了不同浓度下溶液的荧光发射谱，选择荧光强度最强的实验数据进行比较。由图 5 可见， H_3L 在波长 493 nm 处是荧光发射的主峰而在 522 nm 处则是荧光发射的肩峰， $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 在波长 493 nm 处的荧光发射变为肩峰而 522 nm 处则变为了主峰，两者在 493 nm 处的荧光强度基本相同，522 nm 处 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 的荧光有较大增强。此荧光发射应是一 $C=N$ 的电子跃迁产生。两者荧光发射谱不同是由于 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 中心金属原子 Sn 具有五配位的变形三角双锥几何构型， H_3L 的一 $C=N$ 中 N 参与成键(见图 3)，增加了分子共轭性和刚性，使能级降低，所以长波长处荧光发射增强。测量了两者不同浓度的吸收谱，当浓度增加时，未发现有聚集体的特征出现，所以可认为 H_3L 和 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 在溶液中以单分子的形式存在，考虑到一般溶剂效应和特殊溶剂效应^[11]，由公式 $E_T = 1.196 \times 10^{-2} \nu$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 可计算出 H_3L 及 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 单分子跃迁能分别为 240.2 和 230.4 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

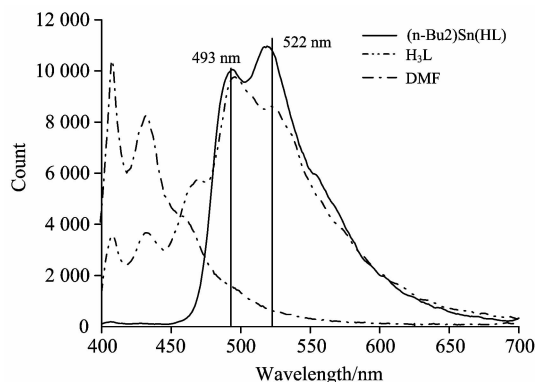


Fig. 5 Steady state fluorescence spectra of DMF, H_3L and $(n-Bu_2)Sn(HL)$ solution

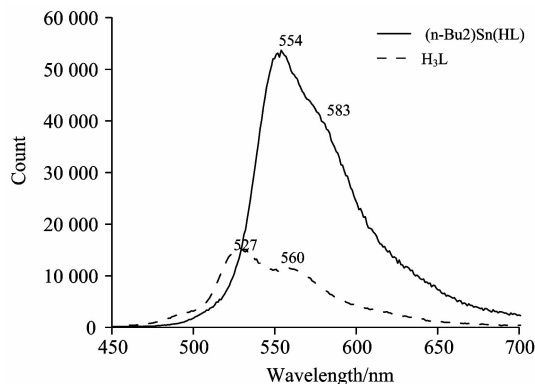


Fig. 6 Steady state fluorescence spectra of H_3L and $(n-Bu_2)Sn(HL)$ crystal

图 6 是 H_3L 和 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 晶体的稳态荧光光谱。与图 5 对比可以看出两者处于晶体状态时的荧光强度比在溶液中增加很多, 荧光峰位也有较大红移, 这是因为与溶液中的单分子不同, H_3L 及 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 在氯仿中析出时形成了一定的晶体结构, H_3L 通过 $O-H\cdots O$ 和 $C-H\cdots O$ 相互作用形成的一维链状结构, $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 通过 $C-H\cdots\pi$ 相互作用形成的一维链状结构, 增加了分子的共轭体系, 降低了分子的能级。另外, 从图 6 还可以看出, 晶体状态 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 的荧光强度比 H_3L 要强接近 4 倍, 其原因可通过 Joblonski 图^[12, 13] 定性解释。图 7 是一个包含有配体分子 S_0 和 S_1 态的 Joblonski 图, (a) 侧表示没有形成配合物的自由状态情形, 用 F 加以区别; (b) 侧表示与金属离子发生键合形成配合物后的情形, 用 B 加以区别。在形成配合物前后, S^1 态的状态会发生一定的变化, 同时跃迁也会受到很大影响。由前面的分析可知, 配合物的结构变得更为刚性, 从而大大减少了无辐射跃迁概率而使得辐射跃迁概率得以显著提高。

图 8 是 H_3L 的 DMF 溶液、晶体及薄膜的稳态荧光发射谱, 与其在溶液中的单分子状态和晶体粉末状态的荧光发射

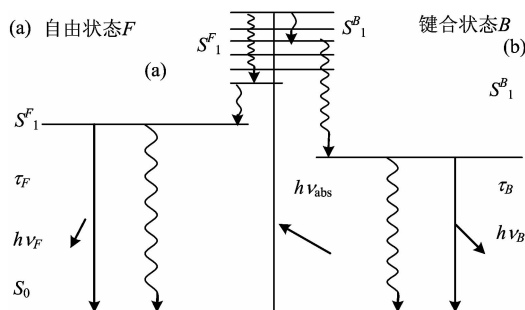


Fig. 7 Level structures and transition process ligand molecule and coordination compounds

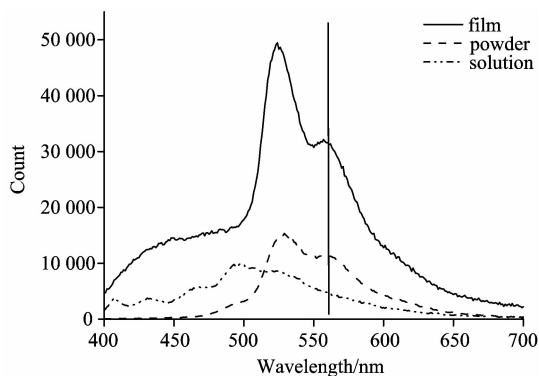


Fig. 8 Steady state fluorescence spectra of H_3L solution crystal and thin film

谱相比, 配体在薄膜中的荧光发射显著增强, 这是由于配体与 MPMS 溶胶中的 Si 离子发生键合, 经紫外固化后, 配体结构变得更为刚性, 从而大大减少了无辐射跃迁概率而使得辐射跃迁概率得以显著提高。实验发现配合物薄膜以 364 nm 光源激发没有荧光发射, 这可能是在薄膜中产生了荧光猝灭作用。

2.2 时间分辨荧光

测量了 H_3L 的溶液、晶体、薄膜以及 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 的溶液、晶体的时间分辨荧光光谱。图 9 所示为配体和配合物溶液的时间分辨荧光光谱。对实验数据采用多指数函数拟合

$$I(t) = A + B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2} + B_3 e^{-t/\tau_3} + \dots$$

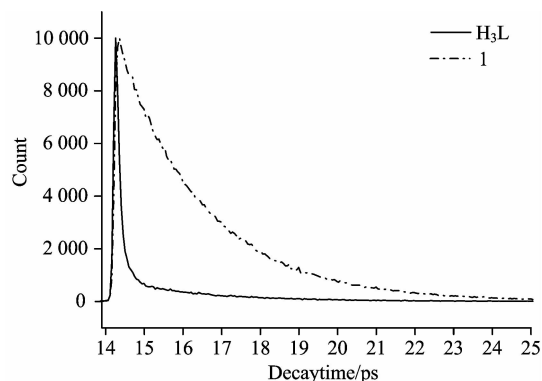


Fig. 9 Time resolved fluorescence spectra of H_3L and $(n-Bu_2)Sn(HL)$ in solution

通过拟合可以得到不同衰减过程的荧光寿命, 拟合质量通过 χ^2 判据来评价。拟合结果如表 1 所示。由表 1 的拟合数据可见, H_3L 及 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 在 DMF 溶液中的荧光寿命均代表两个组分, 荧光寿命为 2.21 ns 的为 主要组分, 此外, H_3L 含有衰减快的组分, 寿命为 0.19 ns, 含量为 15.43%, 而 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 含有衰减慢的组分, 寿命为 3.88 ns, 含量为 1.15%。从两者的单分子结构对比及吸收谱不难看出, 正是 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 中心金属原子具有五配位的变形三角双锥几何构型, 增加了分子的刚性, 使其荧光寿命增加, 由于是对单分子的影响, 长寿命的组分只占到 1.15%。对比两者晶体状态的荧光寿命可见, H_3L 晶体的荧光寿命除了 2.37 ns 的主要组分之外, 含有 0.20 和 1.58 ns 的衰减快组分, 而 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 晶体除了 2.23 ns 的主要组分外, 含有 3.96 ns 的衰减慢组分, 这也可以从分子结构的刚性增加解释。而 H_3L 薄膜荧光寿命增加到 5.07 ns, 且组分为 58.7%。这也是由于配体形成薄膜后, 与 MPMS 溶胶中的 Si 离子发生键合, 配体分子的刚性增强很多, 这与稳态荧光的分析是一致的。

Table 1 Fluorescence Lifetime and proportion of H_3L and $(n-Bu_2)Sn(HL)$

		τ_1 /ns	Rel(τ_1)/%	τ_2 /ns	Rel(τ_2)/%	τ_3 /ns	Rel(τ_3)/%	χ^2
H_3L	溶液	0.19	15.43	2.26	84.57			0.886
	晶体	0.20	5.10	1.58	26.62	2.37	68.28	1.180
	薄膜	1.13	41.30	5.07	58.70			1.213
$(n-Bu_2)Sn(HL)$	溶液	2.21	98.85	3.88	1.15			1.138
	晶体	2.23	78.65	3.96	21.35			1.128

3 结 论

测量了新型酰肼配体 H_3L 晶体、旋涂膜及在 DMF 溶液中的稳态荧光光谱和时间分辨荧光光谱, 配合物 $[(n-Bu_2)Sn(HL)]$ 晶体及在 DMF 溶液中的稳态荧光光谱和时间分辨荧光光谱。实验结果表明: 对 H_3L 而言, 与其稀溶液相比, 晶体及 MPMS 旋涂膜的荧光强度依次增强, 荧光峰位都有所红移, 荧光寿命有所延长, 其单分子跃迁能为 $240.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 对 $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 而言, 其晶体稳态荧光强度比在溶液中增强

且荧光峰位红移, 旋涂膜产生了荧光猝灭, 单分子跃迁能为 $230.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 与 H_3L 相比较, $(n-Bu_2)Sn(HL)$ 溶液中长波(522 nm)处荧光强度有所增加, 晶体的荧光强度要强接近 4 倍, 荧光寿命变长。这是由于配合物中心金属原子 Sn 具有五配位的变形三角双锥几何构型, 这种成键方式及空间结构增加了体系的共轭使能级降低, 而分子的共轭程度和刚性结构越大, 荧光强度越大, 荧光寿命增加。总之分子的共轭体系越大、分子的刚性越大其荧光强度越强, 荧光寿命越长。此结论对合成具有强荧光的新材料提供了理论依据。

References

- [1] XIAO Wen, ZHANG Hua-xin, LU Zhong-lin, et al(肖文, 张华新, 卢忠林, 等). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni(中山大学学报), 2001, 40(1): 39.
- [2] FAN Nai-ying, GAO Shan, HUO Li-hua, et al(范乃英, 高山, 霍丽华, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2005, 33(6): 751.
- [3] XU Hui-xia, CHEN Liu-qing, WANG Hua, et al(许慧侠, 陈柳青, 王华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2011, 31(2): 504.
- [4] Lin S, Liu S X, Huang J Q, et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2002, 1595.
- [5] Douhal A, Lahmani F, Zewail A H. Chem. Phys., 1996, 207(2): 477.
- [6] XIA Qing-chun, HE Qi-zhuang, XU Dong-fang, et al(夏庆春, 何其庄, 许东芳, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2010, 68(8): 775.
- [7] LI Hui-dong, SHANG Jian-li, TAN Hai-zhong, et al(李慧东, 商建丽, 谭海忠, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2010, 31(5): 953.
- [8] John R P, Lee K J, Lah M S, et al. Inorg. Chem., 2005, 44: 7109.
- [9] MA Bao-cheng, MA Xing-ming, YAN Lan, et al(麻宝成, 马兴鸣, 闫兰, 等). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2005, 22(9): 1021.
- [10] Zheng Yuying, Wu Wenshi. Journal of Molecular Science, 2004, 20(3): 47.
- [11] GAO Xue-xi, MOU Juan, WANG Wen-jun, et al(高学喜, 牟娟, 王文军, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2009, 30(4): 549.
- [12] Lakowicz J R. "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 2nd Ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [13] Szmajnski H, Lakowicz J R. "Lifetime-Based Sensing", in: Topics in Fluorescence Spectroscopy, 4: 295. New York: Plenum Press, 1994.

Studies on Fluorescence Properties of a Novel Acylhydrazone Ligands and Its Sn Metal Complexes

GAO Xue-xi¹, WANG Wen-jun^{1*}, LIU Yun-long¹, LI Da-cheng², ZHANG Bing-yuan¹, XU Jian-hua³

1. School of Physical Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China

2. Department of Chemistry, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China

3. State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China

Abstract The molecular structure and spectral properties of a novel acylhydrazone ligands 2-hydroxy-naphthaldehyde-5-chlorosalicyloylhydrazone (H_3L) and its Sn metal complexes $[(n-Bu_2)Sn(HL)]$ in solution, crystal and thin films were investigated by using steady state and time resolved fluorescence spectrum. The experimental results show that for H_3L , compared with it in solution, the fluorescence intensity is enhanced as it is crystal and thin films, the fluorescence peak is red-shift. and the excited state lifetime is longer. The transition energies of the unimolecule is $240.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. For $(n-Bu_2)Sn(HL)$, the fluorescence intensity is stronger as it is crystal than it is in solution and the fluorescence peak is red-shift, the excited state lifetime is lon-

ger. The fluorescence is quenched as it is in thin films. The transition energies of the unimolecule is $230.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The fluorescence intensity of $(n\text{-Bu}_2)\text{Sn}(\text{HL})$ is four times higher than the H_3L . The excited state lifetime of $(n\text{-Bu}_2)\text{Sn}(\text{HL})$ is longer than H_3L too. In theory, these phenomena could be explained by that with the increase of the conjugated system and the rigid construction, the fluorescence intensity is stronger and the excited state lifetime is longer.

Keywords Acylhydrazone ligands; Metal complexes; Steady state and time resolved fluorescence spectrum; Molecular structure

(Received Apr. 13, 2011; accepted Aug. 1, 2011)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》期刊社决定采用 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统

《光谱学与光谱分析》期刊社与汤森路透集团签约,自 2010 年 12 月 1 日起《光谱学与光谱分析》决定采用 Thomson Reuters 旗下的 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统!

- ScholarOne Manuscripts, 该系统不仅能轻松处理稿件, 而且能提速科技交流。
- 全球已有 360 多家学会和出版社的 3 800 多种期刊选用了 ScholarOne Manuscripts 系统作为在线投稿、审稿平台, 全球拥有超过 1 350 万的注册用户, 代表着全球学术期刊在线投审稿的一流水平。
- ScholarOne Manuscripts 与 EndNote, Web of Science 无缝链接和整合; 使科研探索、论文评阅和信息传播效率大为提高。
- ScholarOne Manuscripts 是汤森路透科技集团的一个业务部门, 拥有丰富的学术期刊业务经验, 为学术期刊提供综合管理 workflow 系统, 使期刊更有效管理投稿、同行评审、加工和发表过程, 提高作者心中的专业形象, 缩短论文发表时间, 削减管理成本, 帮助期刊提高科研绩效和实现学术创新。

《光谱学与光谱分析》采用“全球学术期刊首选的在线投稿审稿系统—ScholarOne Manuscripts”, 势必对 2010 年 11 月 30 日以前向本刊投稿的作者在查阅稿件信息时, 会带来某些不便, 在此深表歉意! 为了推进本刊的网络化、数字化、国际化进程, 以实现与国际先进出版系统对接; 为了不断提高期刊质量, 加快网络化、数字化建设, 加快与国际接轨的进程, 希望能得到广大作者、读者们的支持与理解, 对您的理解和配合深表感激。这是一件新事物, 肯定有不周全、不完善的地方, 让我们共同努力, 不断改进和完善起来。

《光谱学与光谱分析》期刊社
2010 年 12 月 1 日