

一种席夫碱类稀土配合物的合成及荧光性质研究

冯丽娟

温州大学 化学与材料工程学院

DOI:10.12238/pe.v3i3.13594

[摘要] 稀土配合物因其独特的窄带发射、长荧光寿命及高色纯度等光学特性,在发光材料领域具有重要应用价值。本文以邻香兰素与氮位-甲基-2,2'-二氨基二乙胺缩合制备席夫碱配体(H_2L),进而与稀土金属盐和过渡金属盐反应,成功合成三核配合物 $EuZn_2(L)_2(OAc)_2(OH)$,并通过单晶衍射、红外光谱(IR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、热重分析(TGA)及荧光光谱等手段对其结构及性能进行系统表征。该配合物具有良好的稳定性且荧光寿命达到微秒级别。本研究为设计高效稀土发光材料提供了新思路,所合成的配合物在显示器件与荧光传感等领域展现出潜在应用前景。

[关键词] 席夫碱配体; 稀土配合物; 荧光性质

中图分类号: TQ422+.1 **文献标识码:** A

Study on the Synthesis and Fluorescence Properties of a Schiff Base Rare Earth Complex

Lijuan Feng

College of Chemical and Material Engineering, Wenzhou University

[Abstract] Rare-earth complexes hold significant application value in luminescent materials due to their unique optical properties including narrow-band emission, long luminescence lifetime, and high color purity. In this work, a Schiff-base ligand (H_2L) was synthesized through condensation of o-vanillin with N-methyl-2,2'-diaminodiethylamine, which subsequently reacted with rare-earth and transition metal salts to yield a trinuclear complex $EuZn_2(L)_2(OAc)_2(OH)$. The complex was systematically characterized by single-crystal X-ray diffraction, infrared spectroscopy (IR), UV-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), thermogravimetric analysis (TGA), and photoluminescence spectroscopy. The obtained complex exhibits excellent stability with a microsecond-range fluorescence lifetime. This study provides novel insights for designing high-performance rare-earth luminescent materials, and the synthesized complex demonstrates potential applications in display devices and fluorescence sensing technologies.

[Key words] Schiff base ligand; Rare earth complex; Fluorescence properties

稀土元素独特的窄带发射、长的荧光寿命、显著的斯托克斯位移以及高色纯度发光性能^[1], 赋予以稀土元素为发光基质的材料在多个领域展现出广阔的应用前景。具体而言, 稀土元素被广泛应用于化工^[2]、农业^[3]、光学传感^[4]、生物医学^[5]等领域。然而, 稀土离子的电子跃迁主要来自于4f轨道的f-f跃迁, 这种跃迁属于禁阻跃迁。4f轨道被外层的5s和5p轨道所屏蔽, 导致稀土离子的f-f跃迁吸收效率低^[6]。选择合适的配体与其配位, 能很好的解决这一问题。

席夫碱类配体是由伯胺与醛或酮类羰基化合物通过缩合反应形成的一类含亚胺基团($-C=N-$)的有机化合物^[7]。因其构象自由, 配位模式多样, 能够与金属离子发生较强的络合作用, 在构

建基于席夫碱配体的稀土配合物方面备受关注^[8,9]。稀土配合物借助天线效应, 实现从有机配体到稀土中心的高效能量传递, 不仅显著增强了稀土离子的发光效率, 还赋予材料优异的荧光特性^[10-12]。席夫碱配体因其优良的性质成为设计多核稀土配合物的理想选择。其灵活的分子构型, 使得席夫碱配体能够满足多核稀土配合物在光、磁及催化等领域的功能需求, 为功能材料的设计与开发提供了重要基础^[13,14]。

因此, 稀土配合物在发光材料方面存在着潜在的应用价值。本文使用氮位-甲基-2,2'-二氨基二乙胺和邻香兰素发生缩合反应制得席夫碱配体。之后与稀土金属盐和过渡区金属盐反应制得三核稀土配合物, 并通过粉末衍射、傅里叶红外吸收光谱、

紫外-可见吸收光谱, 热重以及荧光光谱等手段进行表征并研究其荧光性质。材料优异的发射和稳定性能使其在发光和显示领域具有广阔的应用前景。

1 材料合成与表征

1.1 配体H₂L的合成方法

准确称取邻香兰素 (3.0408g, 20 mmol) 和氮位-甲基-2, 2'-二氨基二乙胺 (1.2818g, 10mmol), 分别溶解于50mL无水乙醇中。待完全溶解后, 在磁力搅拌条件下, 将氮位-甲基-2, 2'-二氨基二乙胺的乙醇溶液缓慢滴加至邻香兰素溶液中, 混合体系置于80℃油浴中回流反应5小时。反应过程中可观察到红色固体逐渐析出, 待体系冷却至室温后, 经减压抽滤、无水乙醇洗涤并真空干燥, 最终获得橙红色粉末状产物3.5255g。基于邻香兰素的初始投料量计算, 反应产率达91%。

1.2 EuZn₂(L)₂(OAc)₂(OH)的合成方法

EuZn₂(L)₂(OAc)₂(OH)的合成: 精密称取配体H₂L (0.0741g, 0.2mmol) 置于圆底烧瓶中, 依次加入6mL甲醇、6mL乙醇, 在80℃恒温条件下搅拌至完全溶解。随后加入1mL1mol/L三乙胺的乙醇溶液实施配体去质子化, 继而加入Eu(OAc)₃·6H₂O (0.0658g, 0.2mmol), 持续搅拌30min后终止反应。待反应液自然冷却至室温, 过滤获得澄清红色溶液。将母液均分为三份装入试管, 经保鲜膜密封后置于乙醚蒸气扩散装置中, 常温下静置1个月得到红色块状晶体。最终产物经无水乙醇洗涤后干燥称重, 得晶体0.0175g, 基于稀土盐计算的产率为22.7%。

1.3 表征

使用X射线单晶衍射仪对样品进行衍射数据的测量和收集; 使用X射线多晶粉末衍射仪进行XRD分析; 使用红外光谱仪紫外-可见分光光度计对合成的配体及其配合物进行了光谱表征与分析; 采用热重分析仪对样品进行热稳定性分析, 氮气氛围下测试40-800℃范围内的质量随温度的变化。使用FLS980荧光仪进行激发发射光谱测试。

2 表征结果的分析

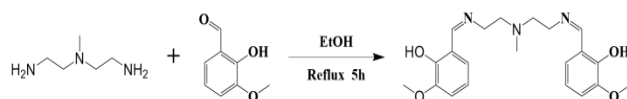


图1 H₂L的合成路线

H₂L的合成路线如图1所示。核磁共振氢谱分析结果显示, 配体H₂L苯环上的氢化学位移在6.0-8.0ppm区间, 而8.0-9.0ppm范围内出现的特征共振峰可明确归属为席夫碱结构中特征性亚胺基团(-C=N-), 这一特征峰的出现证明了席夫碱配体的成功合成。

2.1 EuZn₂(L)₂(OAc)₂(OH)晶体的结构

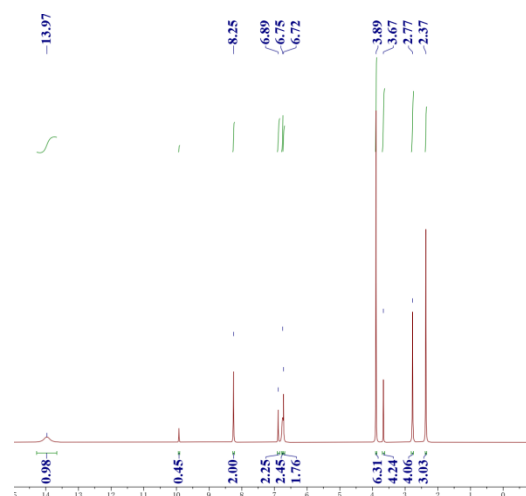


图2 H₂L的核磁氢谱图

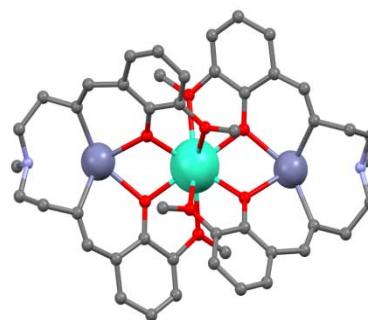


图3 EuZn₂(L)₂(OAc)₂(OH)的晶体结构。Eu绿、Zn紫、C灰、O红。为清晰起见, 省略了氢原子。

配合物 EuZn ₂ (L) ₂ (OAc) ₂ (OH)的晶体参数	
晶体参数	EuZn ₂ (L) ₂ (OAc) ₂ (OH)
Formula	C ₄₂ H ₆₈ O ₁₄ N ₈ EuZn ₂
FW	1614.24
Crystal system	monoclinic
Space group	C 2/c
a [Å]	23.5445(10)
b [Å]	11.9349(5)
c [Å]	17.6321(13)
α [deg]	90
β [deg]	110.114(6)
γ [deg]	90
V / [Å ³]	4652.5(5)
Z	8

如图3所示, 配合物EuZn₂(L)₂(OAc)₂(OH)由两个柔性席夫碱多齿配体H₂L、一个稀土铕离子(Eu³⁺)和两个过渡金属锌离子(Zn²⁺)构成。中心位置的Eu³⁺呈现九配位八面体几何构型, 其配位点被席夫碱配体提供的氧原子以及桥联的醋酸根离子占据; 在

分子两侧,两个 Zn^{2+} 各自呈现五配位三角双锥构型,每个锌离子通过螯合作用结合席夫碱配体中的两个氮原子和两个氧原子,并借助醋酸根离子与中心 Eu^{3+} 形成分子桥联结构。值得注意的是, H_2L 配体展现出良好的配位灵活性和结构柔韧性,使其能够通过构象调整适应不同的金属配位需求。

2.2 X-射线粉末衍射(XRD)分析

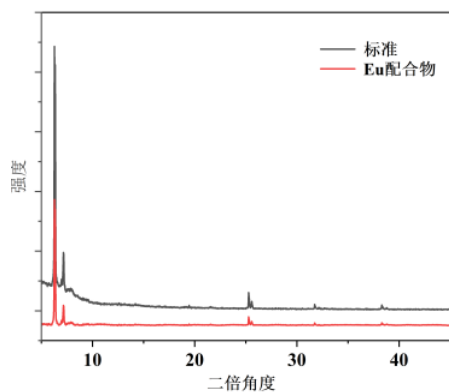


图4 $\text{EuZn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})$ XRD的模拟与实验。

如图4所示,通过比对X射线衍射模拟图谱与实验测量数据,两者展现出高度一致性,这反映出所制备的配合物兼具良好的结晶度和纯度。

2.3 红外光谱和紫外吸收光谱

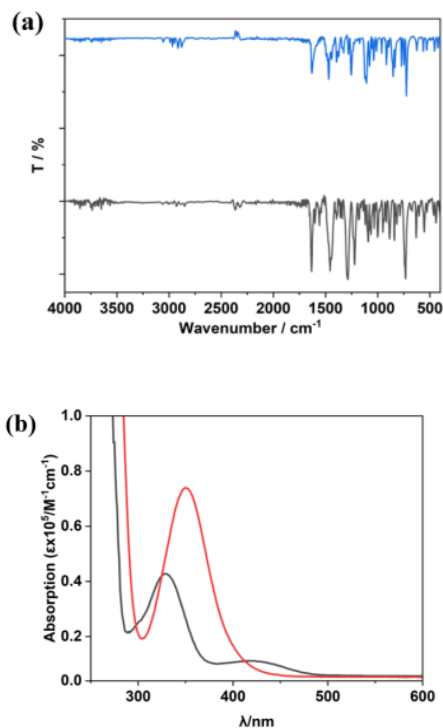


图5 $\text{EuZn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})$ 的红外光谱和紫外吸收光谱

研究了配体 H_2L 及其配合物 $\text{EuZn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})$ 的红外光

谱和紫外吸收光谱。如图5(a)所示,席夫碱配体 H_2L 中特征性亚氨基($-\text{C}=\text{N}-$)的伸缩振动吸收峰出现在 1619cm^{-1} 处,而在配合物该特征峰移至 1633cm^{-1} ,发生了 14cm^{-1} 的红移现象。这种波数变化可归因于金属离子与席夫碱配体氮原子间的配位作用。该特征峰的红移证明了配合物的成功制备。图5(b)呈现了配体 H_2L 及其配合物的紫外-可见吸收光谱。配体 H_2L 在 320nm 处显示特征吸收峰, 320nm 处的强吸收带源于芳香环体系的 $\pi \rightarrow \pi$ 电子跃迁。形成配合物后,其吸收峰分别红移至 345nm 处,呈现出显著的红移现象($\Delta \lambda$ 为 25nm)。这是由于稀土金属离子与配体的配位作用,该现象不仅证明了配合物的成功合成,也表明金属离子的引入显著影响了配体的电子结构,这种电子结构的调整对配合物的光物理性质具有重要影响。

2.4 $\text{EuZn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})$ 晶体的荧光性质

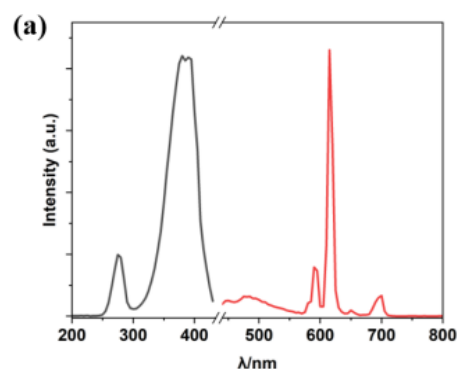
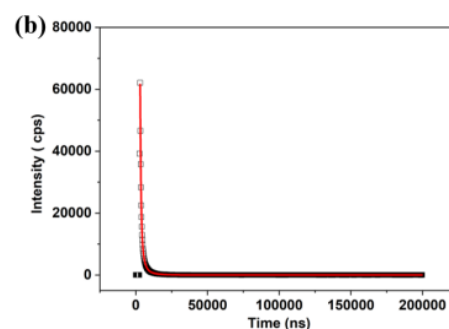


图6 (a) 乙腈中配合物 $\text{EuZn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})$ 的激发和发射光谱



(b) 配合物 $\text{EuZn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})$ 的荧光寿命图。

图6(a)展示了在乙腈中记录的配合物 $\text{EuZn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})$ 的发光行为。该配合物在 380nm 处呈现最大激发波长,当以此波长激发时,于 615nm 处产生强发射峰,该峰位与 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 特征性红色发射吻合。图6(b)呈现了配合物的荧光衰减曲线,通过拟合计算得出配合物在 615nm 处的荧光寿命为 $4.651\mu\text{s}$,达到微秒级别。

2.5 $\text{EuZn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})$ 晶体的稳定性

如图7(a)所示,配合物的质量变化分为4个阶段,初始阶段(室温-70℃):质量损失3.5%,TG曲线在此区间呈现明显的质量损失台阶,该现象归因于稀土配合物中未参与配位的溶剂分子,如乙醇或水分子的脱除;稳定阶段(70℃-220℃):质量损失<2%,表明配合物主体框架结构在此温度区间保持相对稳定;分解阶段(220℃-470℃):发生56%的显著质量损失,对应配合物有机配体的热分解及配位结构的不可逆坍塌,最终转化为稀土氮化物;末期阶段(470℃-820℃):质量损失速率减缓,但仍有4%的质量损失,可能由于稀土氮化物的进一步相变。图7(a)在放置24h后,配合物的发射强度与初始值保持一致,表明其具有优异的稳定性。

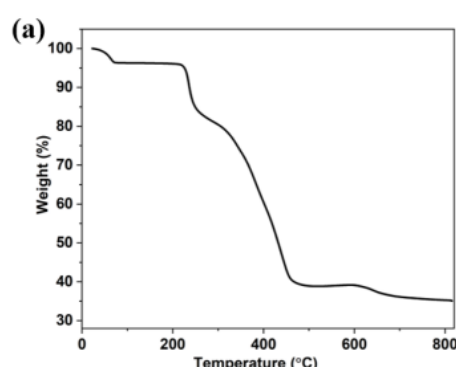
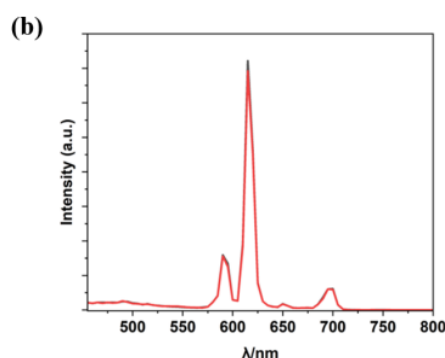


图7 (a) 配合物 $\text{EuZn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})$ 的热重分析



(b) 配合物 $\text{EuZn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})$ 的稳定性。

3 结论与展望

综上所述,本研究通过邻香兰素与氮位-甲基-2,2'-二氨基二乙胺的缩合反应合成席夫碱配体,再与稀土金属盐和过渡金属盐配位,成功构筑三核配合物 $\text{EuZn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})$,该配合物不仅展现出优异的化学稳定性,其荧光衰减时间更延长至微秒级别。这项研究不仅为开发高效稀土发光材料开辟了创新路径,所合成的功能材料在显示技术与传感探测等光电子领域更展现出广阔的应用潜力。

[参考文献]

- [1]Peng G,Yang Y,Yan T,et al.Helix-constructed polar rare-earth iodate fluoride as a laser nonlinear optical multifunctional material[J].Chemical science,2020,11(28):7396-7400.
- [2]Wang H,Long Q,Zeng J, et al. Purifying 7CrSiMnMoV Steel from Scrap Modified with Rare Earth Cerium Alloying[J]. Journal of Sustainable Metallurgy,2024,10(3):1306-1321.
- [3]Ma S,Han G.Rare earth elements reveal the human health and environmental concerns in the largest tributary of the Mekong river, Northeastern Thailand[J].Environmental Research,2024,252:118968.
- [4]Qiao X, Han Y, Tian D, et al. MOF matrix doped with rare earth ions to realize ratiometric fluorescent sensing of 2, 4, 6-trinitrophenol:synthesis,characterization and performance [J].Sensors and Actuators B:Chemical,2019,286:1-8.
- [5]Ascenzi P, Bettinelli M, Boffi A, et al. Rare earth elements (REE) in biology and medicine[J]. Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali,2020,31:821-833.
- [6]Hizhnyakov V, Boltrushko V, Kaasik H, et al. Rare earth ions doped mixed crystals for fast quantum computers with optical frequency qubits[J].Optics Communications, 2021, 485: 126693.
- [7]Soroceanu A,Bargan A.Advanced and biomedical applications of Schiff-base ligands and their metal complexes: A review[J].Crystals,2022,12(10):1436..
- [8]Zhang D,Gao B,Li Y.Synthesis and luminescence properties of polymer-rare earth complexes containing salicylaldehyde-type bidentate Schiff base ligand[J].Luminescence,2017, 32(5):855-865.
- [9]Zhang D,Gao B,Li Y.Synthesis and luminescence properties of polymer-rare earth complexes containing salicylaldehyde-type bidentate Schiff base ligand[J].Luminescence,2017, 32(5):855-865.
- [10]Xu J,Luo R,Luo Z,et al.Ultrabright molecular scintillators enabled by lanthanide-assisted near-unity triplet excitation recycling[J].Nature Photonics,2025,19(1):71-78.
- [11]Yu B, Zhu Z, Qin W, et al. Enhancement of luminescence, multiple-sensing, and differentiated live-cell-imaging properties of high-nuclear lanthanide nanoclusters via the Zn(ii)-chelate-controlled dual antenna effect[J]. ACS Materials Letters, 2024,6(8):3312-3326.
- [12]Xie F, Shen C, Li X, et al. An electrochemiluminescence sensor based on lanthanide bimetallic MOFs with a “cascade sensitization mechanism” for the sensitive detection of CA242

[J].Talanta,2024,273:125956.

[13]Yang L,Yang R, Zhu P, et al. Magnetic, fluorescence and electric properties of rare earth complexes based on reduced Schiff base carboxylic acid ligand[J]. Journal of Molecular Structure,2023,1281:135177.

[14]Zhang D,Gao B,Li Y.Synthesis and luminescence proper

ties of polymer - rare earth complexes containing salicylaldehyde-type bidentate Schiff base ligand[J].Luminescence,2017,32(5):855-865.

作者简介：

冯丽娟(1998--),女,汉族,河南信阳人,温州大学,研究方向：无机纳米材料化学。