

希夫碱配合物 $M_3L_6(NO_3)_6(H_2O)_2$ 的合成与光谱性质

赵庆山, 毛菊林, 周惠良, 胡奇林*, 刘万毅

宁夏大学化学化工学院, 宁夏 银川 750021

摘要 以4-氨基-1,2,4-三氮唑与对二甲氨基苯甲醛为原料,在冰醋酸催化下合成了配体4-氨基-1,2,4-三氮唑缩对二甲氨基苯甲醛(L)。然后利用L与过渡金属硝酸盐 $[M(NO_3)_2 \cdot xH_2O (M=Cu, Co, Zn, Cd; x=3\sim 6)]$ 在无水乙醇中反应,制得固态配合物 $M_3L_6(NO_3)_6(H_2O)_2$ 。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、荧光光谱等手段对合成的配体及配合物进行了表征。实验结果表明,该物质是一种多晶粉末状的发光材料,在紫外光的激发下,在乙醇溶液体系中的荧光发射峰在416 nm处,为蓝色荧光,色纯度高,荧光量子效率高,而配合物 $M_3L_6(NO_3)_6(H_2O)_2$ 的荧光发射峰则红移至445 nm左右,同时荧光强度显著增强。 $M_3L_6(NO_3)_6(H_2O)_2$ 中与M(II)发生配位作用的基团是配体中三氮唑环上的氮原子。

关键词 过渡金属; 固态配合物; 红外光谱; 紫外-可见光谱; 荧光光谱

中图分类号: O626 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)09-2505-04

引言

金属希夫碱配合物由于其在生物、催化、材料及分析化学领域的应用而越来越引起人们广泛的兴趣。近年来,过渡金属希夫碱配合物的研究已取得了相当的进展,过渡金属与希夫碱形成的配合物具有突出的光、电致发光特性,以及结构的可修饰性等,是应用前景广泛的发光材料^[1-3]。近年来,有人开始以 Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} 离子与希夫碱配体制备具有光、电致发光性能的希夫碱配位聚合物^[4-7]进行了大量研究,表明它们具有优良的发光性能、热稳定性、溶解性及可加工性,已经成为一个新的热点研究领域, Lou等^[8]合成了具有优良热稳定性的发强蓝荧光的希夫碱与锌的配位聚合物, Kwok等^[9]合成了热分解温度达到461℃的光、电致发光的希夫碱与锌的配位聚合物,说明高分子化的金属希夫碱配合物能表现出良好的热稳定性。对高分子化的金属希夫碱配合物的深入研究,将对具有光、电致发光性能的高分子化金属希夫碱配合物的应用前景有着重要的意义。本文对合成的固态过渡金属配合物 $M_3L_6(NO_3)_6(H_2O)_2 (M=Cu, Co, Zn, Cd; x=3\sim 6)$ 进行了IR, UV, FS光谱表征,所得结果可为发光材料及其他方面的研究提供一定的依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-氨基-1,2,4-三氮唑参照有机合成事典^[11]合成,其总收率为63.2%。其余所用试剂均为分析纯;液体醛,用前重蒸。WRS-1B型数字熔点仪(上海精科实业有限公司);PE2400型元素自动分析仪(美国Perkin Elmer公司);FTIR-8400S型傅里叶红外光谱仪(KBr压片)(日本岛津);TU-1810型紫外-可见分光光度计(待测物质浓度: $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (北京普析通用仪器有限责任公司));RF-5301PC型荧光分光光度计(待测物质浓度: $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (日本岛津))。

1.2 配体的合成^[11, 12]

在100 mL圆底烧瓶中加入4-氨基-1,2,4-三氮唑30 mmol,对二甲氨基苯甲醛30 mmol和无水乙醇40 mL,在冰醋酸催化下加热回流一定时间后静置冷却,过滤,用无水乙醇重结晶,得产品。

1.3 过渡金属配合物的制备

将2 mmol $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O (x=3\sim 6)$, 4 mmol配体分别溶于10 mL无水乙醇中,在电磁搅拌下将过渡金属硝酸盐的乙醇溶液缓慢滴加到配体的乙醇溶液中,立即有沉淀生成,滴加完毕后再搅拌20 min,抽滤。固体产物用无水乙醇

收稿日期: 2008-07-26, 修订日期: 2008-10-28

基金项目: 国家“973”前期预研项目(2006CB708606)和宁夏自然科学基金项目(2004-ZD01)资助

作者简介: 赵庆山, 1982年生, 宁夏大学化学化工学院在读硕士研究生 e-mail: zqs_2020@163.com

* 通讯联系人 e-mail: huqilin@nxu.edu.cn

洗涤数次,产物置于干燥器中干燥至恒重备用。

2 结果与讨论

2.1 配体的物理常数、元素分析

有关的数据示于表 1,元素分析测定值与计算值吻合良好。

2.2 配体的红外光谱与¹H NMR 数据

由表 2 可知,在 IR 谱中,1 680 cm⁻¹附近的羰基吸收峰消失,同时 3 400 cm⁻¹附近的氨基吸收峰也消失,在 1 635

cm⁻¹处出现 ν_{C=N} 吸收,1 240 cm⁻¹处为 ν_{N=N=C} 吸收^[13, 14]。从¹H NMR 谱图可以看出,—NH₂ 峰消失,同时推电子基团 NMe₂ 使苯环的化学位移向高场方向移动,这是由于它们与苯环的电子效应尤其是共轭或超共轭效应引起的。这进一步说明对二甲氨基苯甲醛的羰基与三氮唑的氨基发生缩合反应生成了希夫碱。

2.3 配合物的组成分析

配合物的组成分析结果列于表 3(M(II)用 EDTA 络合滴定法测定),结合红外光谱分析,确定其组成为通式 M₃L₆(NO₃)₆(H₂O)₂。

Table 1 Elemental analysis data and some physical properties of the compound

分子式	外观	产率/%	熔点/℃	实验值(计算值)/%		
				C	H	N
C ₁₁ H ₁₃ N ₅	黄色晶体	79.8	195~196	61.62(61.39)	5.93(6.05)	32.45(32.56)

Table 2 IR data and ¹H NMR data of the compound

分子式	IR ν/cm ⁻¹		¹ H NMR δ
	C=N	N=N=C	
C ₁₁ H ₁₃ N ₅	1 635	1 240	8.0(m, 1H, —CH=N—), 7.8~7.5(m, 4H 苯环上氢), 2.40(s, 6H, 2×—CH ₃)

Table 3 Elemental analysis data of the complexes(%)

化合物	M 实验值(计算值)	C 实验值(计算值)	N 实验值(计算值)	H 实验值(计算值)
Cu ₃ L ₆ (NO ₃) ₆ (H ₂ O) ₂	10.98(11.11)	42.07(42.00)	24.52(24.48)	3.74(3.76)
Co ₃ L ₆ (NO ₃) ₆ (H ₂ O) ₂	10.28(10.39)	42.37(42.34)	24.71(24.69)	3.88(3.78)
Zn ₃ L ₆ (NO ₃) ₆ (H ₂ O) ₂	11.33(11.40)	41.90(41.86)	24.37(24.41)	3.76(3.75)
Cd ₃ L ₆ (NO ₃) ₆ (H ₂ O) ₂	18.03(18.11)	38.72(38.69)	22.60(22.56)	3.50(3.46)

Table 4 IR absorption and UV absorption data of the ligand and the complexes

化合物	ν _{OH} /cm ⁻¹	ν _{C=O} /cm ⁻¹	ν _{C-H} /cm ⁻¹	ν _{C=N} /cm ⁻¹	ν _{N=N=C} /cm ⁻¹	λ _{max} /nm
配体		1 613, 1 586, 1 538, 1 505	817	1 635	1 240	234.17, 325.60
Cu ₃ L ₆ (NO ₃) ₆ (H ₂ O) ₂	3 443	1 615, 1 588, 1 535, 1 506	817	1 650	1 253	228.55, 326.29
Co ₃ L ₆ (NO ₃) ₆ (H ₂ O) ₂	3 445	1 614, 1 587, 1 536, 1 505	818	1 651	1 254	227.90, 326.24
Zn ₃ L ₆ (NO ₃) ₆ (H ₂ O) ₂	3 443	1 615, 1 587, 1 535, 1 505	817	1 650	1 253	227.83, 326.17
Cd ₃ L ₆ (NO ₃) ₆ (H ₂ O) ₂	3 444	1 615, 1 587, 1 536, 1 506	817	1 650	1 252	228.50, 326.22

2.4 过渡金属配合物的红外光谱分析

以 Cu₃L₆(NO₃)₆(H₂O)₂ 为例,依文献^[13, 14]分析可知,3 443, 3 344 和 3 345 cm⁻¹处的特征吸收峰可归属为 Cu₃L₆(NO₃)₆(H₂O)₂, Co₃L₆(NO₃)₆(H₂O)₂, Zn₃L₆(NO₃)₆(H₂O)₂, Cd₃L₆(NO₃)₆(H₂O)₂ 的水羟基振动,配体在该范围内未见此振动,说明配体不含有结晶水而配合物含有结晶水,这符合配合物的化学组成;配体的 ν_{C=N} 和 ν_{N=N=C} 特征吸收峰为 1 635 和 1 240 cm⁻¹,而在配合物中则分别红移至 1 650 和 1 252 cm⁻¹,说明配体中的三氮唑环上的 2 个氮原子与 Cu²⁺ 配位;而配体的骨架振动 ν_{C=O} 特征吸收峰为(1 613, 1 586, 1 538, 1 505 cm⁻¹),ν_{C-H} 面外弯曲振动峰为(817 cm⁻¹),在配合物中这些峰几乎没有发生改变,说明配位作用对苯环几乎没有影响,可以认为配合物的配位原子为配体的三氮唑环中的氮原子。

2.5 紫外光谱分析

从配体及配合物的 UV 光谱及表 4 中的数据可以看出,自由配体的紫外吸收峰主要为 234 和 325 nm,其中 234 nm 的弱吸收可能是配体的 π→π* 跃迁,而近紫外区的 325 nm 处的吸收峰应归属于从苯环到亚氨基的电荷转移跃迁。配合物的紫外吸收峰位于 228 和 326 nm 处,与配体相比 π→π* 跃迁发生蓝移而从苯环到亚氨基的电荷转移跃迁几乎没有移动,说明配位点是三氮唑环中的氮原子^[15],这也与红外分析所得出的结论相吻合。

2.6 配合物的荧光性质

在 2×10⁻⁵ mol·L⁻¹ 乙醇溶液中采用多光谱扫描寻找配体及配合物的荧光激发波长和发射波长,测定了配体及四种配合物的荧光光谱。从荧光谱图及吸收峰数据可以看出,希夫碱配体及配合物均有较好的荧光性质,与配体相比,过渡金属盐 M(II) 的加入并没有出现新的荧光特征峰,而是使希夫碱的荧光吸收峰发生红移约 30 nm,同时荧光强度显著增

强。配合物的荧光吸收峰均在同一位置, 峰形相同, 证明这四种配合物具有相同的空间结构。配合物的荧光吸收峰发生红移, 主要是基于过渡金属离子到配体的电荷转移 (MLCT)^[16]。

3 结 论

本文报道 4 种过渡金属希夫碱配合物, 通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、荧光光谱等手段对合成的配体及配合物进行了表征。其中荧光吸收峰值均在 445 nm 左右, 具有

较强的荧光性质, 在光物理和光电化学领域具有潜在的应用价值。

Table 5 Fluorescence data of the ligand and complexes

化合物	λ_{\max}/nm
配体	416.0
$\text{Cu}_3\text{L}_6(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$	444.6
$\text{Co}_3\text{L}_6(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$	446.2
$\text{Zn}_3\text{L}_6(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$	445.8
$\text{Cd}_3\text{L}_6(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$	445.6

参 考 文 献

- [1] Che Chiming, Chan Siuchung, Xiang Haifeng, et al. Chem. Commun., 2004, 13: 1484.
- [2] Chang Kuhsien, Huang Chiungcheng, Liu Yihung, et al. Chem. Soc., Dalton Trans., 2004, 11: 1731.
- [3] Wang Pengfei, Hong Ziruo, Xie Zhiyuan, et al. Chem. Commun., 2003, 14: 1664.
- [4] Tong Mingliang, Chen Xiaoming, Ye Baohui. Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38(15): 2237.
- [5] Dong Yubin, Zhao Xia, Huang Ruqi. Inorg. Chem., 2004, 43: 5603.
- [6] Dong Yubin, Cheng Junyan, Wang Huaiyou, et al. Chem. Mater., 2003, 15: 2593.
- [7] Doyel Bose, Jaya Banerjee, Sk Hafijur Rahaman. Polyhedron, 2004, 23: 2045.
- [8] Luo Xuzhong, Wang Xuefen, Wu Sanxie, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 258: 432.
- [9] Kwok Chi-Chung, Yu Sze-Chit, Sham I H T, et al. Chem. Commun., 2004, (23): 2758.
- [10] FAN Neng-ting(樊能廷). Dictionary of Organic Synthesis(有机合成事典). Beijing: Beijing University of Technology Press(北京理工大学出版社), 1992. 751.
- [11] Giuseppe Bruno, Francesco Nicolo, Fausto Puntoriero, et al. Acta Cryst., 2003, C59, o390.
- [12] Giovanni Occhipinti, Vidar R Jensen, Hans-Rene Bjorsvik. J. Org. Chem., 2007, 72: 3561.
- [13] Nakamoto K(中本一雄著). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th ed. (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 第4版). Translated by HUANG De-ru, WANG Ren-qing(黄德如, 汪任庆, 译). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1991.
- [14] NING Yong-cheng(宁永成). Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy, 2th ed. (有机化合物结构鉴定与有机波谱学, 第2版). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2002.
- [15] CHEN Guo-zhen, HUANG Xian-zhi, LIU Wen-yuan(陈国珍, 黄贤智, 刘文远). UV-Vis Spectrometer(紫外-可见分光光度计). Beijing: Atomic Energy Press(北京: 原子能出版社), 1980.
- [16] Wang Ying, Yi Long, Ding Bin, et al. Inorganic Chemistry, 2006, 45: 5822.

Synthesis and Spectra of Transition Metals Complexes

$\text{RE}_3\text{L}_6(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$

ZHAO Qing-shan, MAO Ju-lin, ZHOU Hui-liang, HU Qi-lin*, LIU Wan-yi
College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China

Abstract Schiff base 4-(p-dimethylaminobenzaldehydeamino)-4H-1,2,4-triazole(L) was synthesized from 4-amino-1,2,4-triazole and p-dimethylaminobenzaldehyde using acetic acid as the catalyst. The solid complexes $\text{RE}_3\text{L}_6(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{RE}=\text{Cu}$, Co , Zn , Cd ; $x=3-6$) were synthesized with 4-(p-dimethylaminobenzaldehydeamino)-4H-1,2,4-triazole and nitrate of transition metals in ethanol and characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, UV spectrum, and fluorescence spectrum. Experimental results showed that the free ligand is a thermally stable material, and its ethanol solution emitted intense blue fluorescence at the peak wavelength of 416 nm. The absorption band at about 406 nm can be assigned to the intrinsic absorption of $\text{C}=\text{N}$. Compared with the fluorescence emission of free ligand in ethanol solution, the emission of the complex of $\text{RE}_3\text{L}_6(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ was red-shifted to 445 nm and narrow in solution. $\text{RE}(\text{II})$ was coordinated with N atom of triazole in 4-(p-

dimethylaminobenzaldehydeamino)-4H-1,2,4-triazole.

Keywords Transition metals; Solid complexes; Infrared spectroscopy; UV-Vis spectrum; Fluorescence spectrum

(Received Jul. 26, 2008; accepted Oct. 28, 2008)

* Corresponding author

2010 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry

Fort Myers, Florida, January 4-9, 2010

Call for Papers

The 16th biennial international Winter Conference will be held at the Sanibel Harbour Resort & Spa (www.sanibel-resort.com) in Fort Myers, Florida (www.fortmyers-sanibel.com). More than 600 scientists are expected, and over 300 papers on modern plasma spectrochemistry will be presented. Six plenary lectures and 24 invited speakers will highlight critical topics in 12 symposia. Oral paper and poster titles and short abstracts are requested by July 10, 2009.

Symposium Features

- Applications of plasma spectrochemical techniques and methods
- Elemental speciation, species sample preparation, and biological imaging
- Excitation mechanisms and plasma phenomena
- Glow discharge atomic and mass spectrometry
- Inductively coupled plasma atomic and mass spectrometry
- Laser ablation and induced breakdown spectrometry
- Microwave plasma atomic and mass spectrometry
- Plasma chromatographic detectors and combined systems
- Plasma instrumentation, microplasmas, automation, and software innovations
- Sample introduction, transport phenomena, and modelling
- Sample preparation, treatment, and automation; high-purity materials
- Spectrochemical chemometrics, expert systems, and novel software
- Spectroscopic standards, reference materials, databases, and quality control
- Stable isotope analyses and applications

Also

- Continuing Education Short Courses, Saturday-Monday, January 2-4
- Manufacturer's Seminars, Saturday-Sunday, January 2-3
- Annual Golf Tournament, Sunday, January 3
- Spectroscopy Instrumentation Exhibition, Tuesday-Thursday, January 5-7
- Six Daily Heritage Lectures
- Workshop on New Plasma Instrumentation, Tuesday-Thursday, January 5-7

Information

For program, registration, hotel, and transportation details, visit the Conference website at <http://icpinformation.org>, or contact Ramon Barnes, ICP Information Newsletter, Inc., P. O. Box 666, Hadley, MA01003-0666, telephone: 239-674-9430, fax 239-674-9431, e-mail: wc2010@chem.umass.edu.