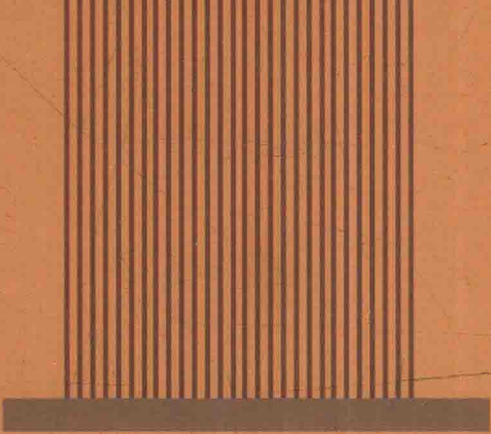
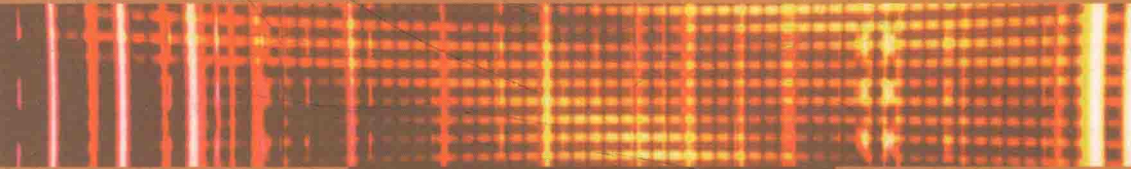




2-醛基-8-羟基喹啉稀土基配合物的 合成、结构及光磁性质研究



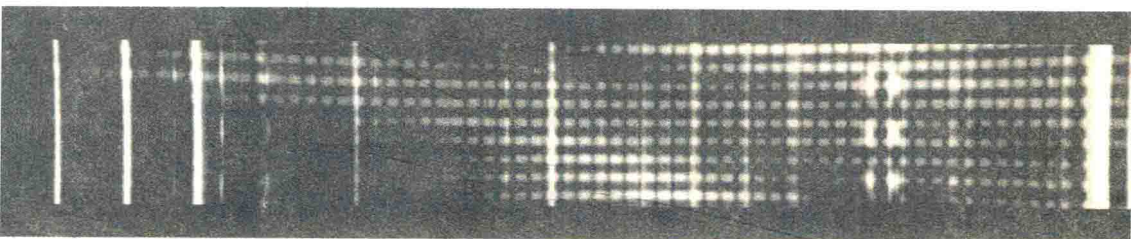
陈 鹏 著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

2-醛基-8-羟基喹啉稀土基配合物的 合成、结构及光磁性质研究

陈 鹏 著



图书在版编目 (CIP) 数据

2- 醛基 -8- 羟基喹啉稀土基配合物的合成、结构及光
磁性质研究 / 陈鹏著. -- 哈尔滨 : 黑龙江大学出版社,
2017.3

ISBN 978-7-5686-0023-1

I. ① 2… II. ①陈… III. ①材料科学—应用化学—
研究 IV. ①TB3

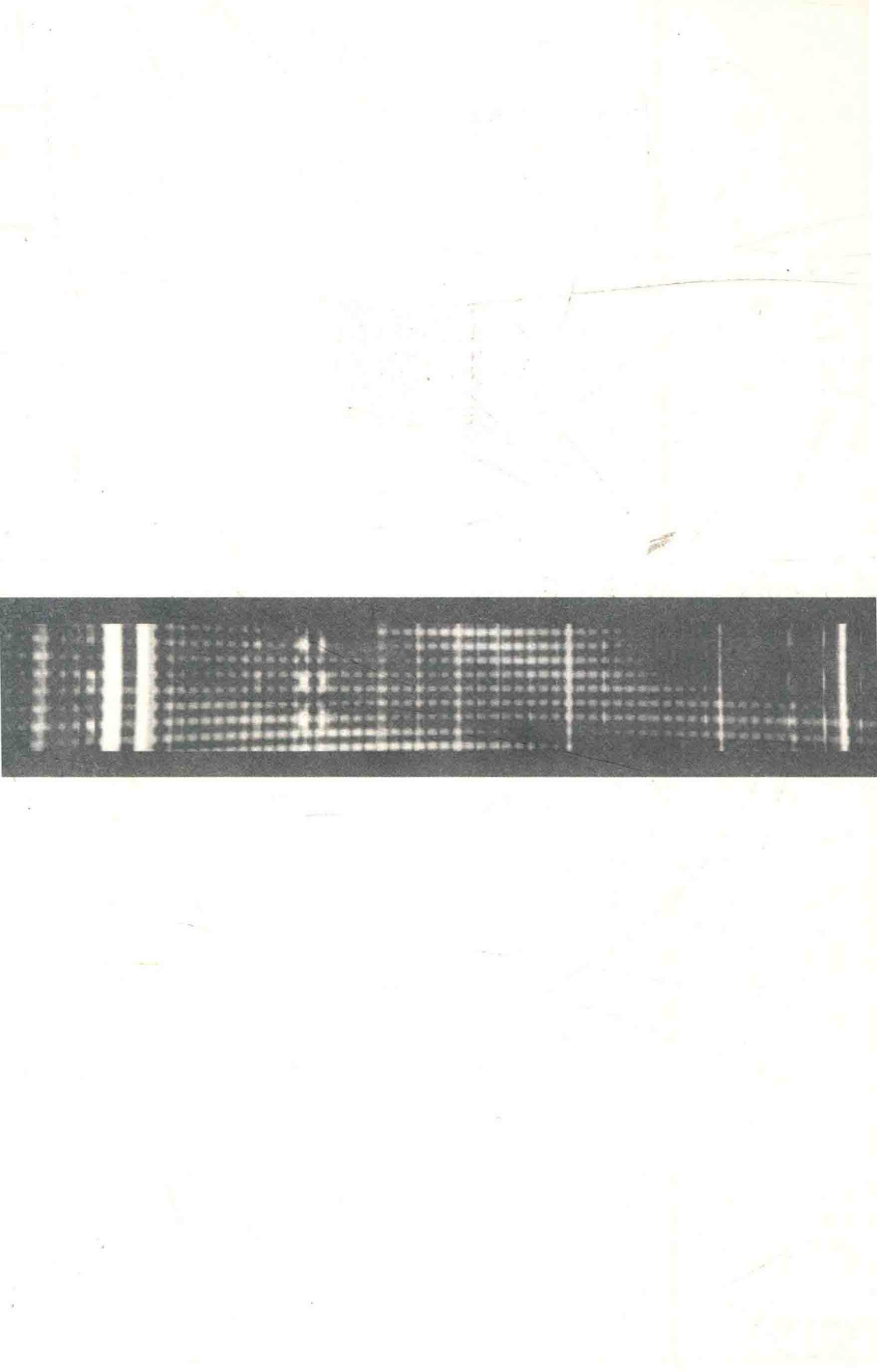
中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 145968 号

2- 醛基 -8- 羟基喹啉稀土基配合物的合成、结构及光磁性质研究
2-QUANJI-8-QIANGJI KUILIN XITUJI PEIHEWU DE HECHENG JIEGOU JI GUANGCI XINGZHI YANJIU
陈 鹏 著

责任编辑 李 卉
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府三道街 36 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 720×1000 1/16
印 张 11.25
字 数 151 千
版 次 2017 年 3 月第 1 版
印 次 2017 年 3 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5686-0023-1
定 价 34.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究



目 录

第1章 绪论	1
1.1 8-羟基喹啉衍生物的合成和结构	2
1.2 8-羟基喹啉衍生物配合物的研究进展	4
1.3 稀土配合物的发光及近红外研究进展	9
1.4 稀土单分子磁体的研究进展	29
1.5 本研究目的及意义	44
第2章 实验部分	46
2.1 主要仪器与试剂	46
2.2 原料的制备及实验方法	48
2.3 配合物的合成	49
2.4 表征方法及性能测试	58
2.5 双 β -二酮稀土配合物的表征及结构	61
2.6 双 β -二酮稀土与2-醛基-8-羟基喹啉铽配合物的 发光性质	68
第3章 2-醛基-8-羟基喹啉与氨基丁三醇 自组装稀土配合物合成、结构和性质研究	72
3.1 引言	72
3.2 2-醛基-8-羟基喹啉与氨基丁三醇自组装 稀土配合物的合成	73
3.3 2-醛基-8-羟基喹啉与氨基丁三醇自组装 稀土配合物的结构及近红外性质研究	76

3.4	2-醛基-8-羟基喹啉与氨基丁三醇自组装 稀土配合物性质研究	84
3.5	本章小结	87
第4章 2-醛基-8-羟基喹啉与组胺自组装稀土		
	配合物的合成、结构和性质研究	88
4.1	引言	88
4.2	2-醛基-8-羟基喹啉与组胺自组装稀土配合物的 合成	89
4.3	2-醛基-8-羟基喹啉与组胺自组装稀土配合物的 结构	99
4.4	2-醛基-8-羟基喹啉与组胺自组装稀土配合物的 性质研究	115
4.5	本章小结	125
结 论		127
参考文献		129
附 录		168

第1章 绪论

金属有机配合物是一类兼有有机物和无机物性质的化合物,它们是构筑功能材料的主体。它们既拥有有机分子的荧光量子效率高的突出点,又有无机化合物的稳定性高、磁学性能良好等特点,故此它们被认为是一系列非常有应用前景的功能材料。作为电致发光材料及磁性材料研究热点的一类化合物,Schiff 碱配合物及其衍生物配合物的合成、结构及其性能等各个领域的研究吸引了广泛关注。为了充分了解 Schiff 碱及其配合物的物理、化学特性以及潜在的功能和应用,本书将对 Schiff 碱和它的配合物进行简单的论述。

在 1864 年,科学家 Schiff H. 选取伯胺和含有羰基的化合物使其发生缩合反应,得到了一系列含有 —HC=N— 或者 —CR=N— 键的新颖化合物,后来人们将含有此官能团的有机化合物称为席夫 (Schiff) 碱化合物。该类化合物是重要的有机配体,能够灵活地修饰多配位点的配体,可以进行选择性反应,容易改变反应物上的取代基以及其化学环境,进而可以设计出从零维到多维、从双齿到多齿等结构多样的、性能迥异的 Schiff 碱衍生物。如双齿的 Schiff 碱、多齿的 Schiff 碱、非对称的 Schiff 碱等。它们还能与各种金属形成稳定的单核、异双核、杂多核等金属配合物,这些配合物在立体化学、光学、电磁学、生物化学、配位化学、磁学、超分子化学、固体催化材料、分析化学、信息材料等研究领域均有极其重要的意义。综上所述,它在化学发展过程中起着比较重要的作用。尤其需要注意的是,化学和相关分子材料的发展,进一步促进了 Schiff 碱类配合物的研究。

8-羟基喹啉及其衍生物长久以来在各个领域,特别是化学分析中有广泛的用途。例如,它们可被用作金属离子的萃取剂、沉淀剂及荧光分析试剂。由于8-羟基喹啉可以与金属离子配位并形成不溶于水的金属配合物,所以这些沉淀物经过彻底干燥,采取重量法、滴定法测定后,再用三氯甲烷或者苯等有机溶剂来萃取8-羟基喹啉配合物,最后用分光光度法等方法来测定所检测的金属离子的含量。通过控制反应的条件或选择特殊结构的8-羟基喹啉衍生物作为分析试剂,可以提高反应的选择性和金属离子检测的灵敏度。长期以来有关此领域的研究备受人们的关注。二十几年来,人们对8-羟基喹啉类配体螯合金属离子形成的配位化合物在荧光发射器件、传感器和医学诊断方面的应用进行广泛研究。例如,氯碘喹啉(5-氯-8-羟基-7-碘代喹啉)是 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 有效的螯合剂,通过抑制低氧-可诱导因子-1 α (HIF-1 α)的泛素化和天冬酰胺的羟基化来发挥强效防腐剂作用。8-羟基喹啉是金属离子超分子自组装化学中理想的构成要素,它特殊的配位模式在金属离子、分子识别中起重要作用,其衍生物能够引起特殊低聚配合物的自组装,具有一定的发光性质和相应的超分子作用。近十年来,将8-羟基喹啉类稀土配合物用作光磁材料,是较热门的研究课题,特别是人们发现8-羟基喹啉类配体可以充分激发Nd、Er、Yb等化合物中的稀土离子,观测到稀土离子的特征近红外发射信号。该项发现为其在医学、分子探针等领域的应用奠定了基础。同时,8-羟基喹啉的独特配位能力和配位构型,也使其广泛地应用于单分子磁体的构筑。在此,2-醛基-8-羟基喹啉作为一种可以进一步修饰的8-羟基喹啉类衍生物,在构筑稀土化合物方面有着独特的优势。

1.1 8-羟基喹啉衍生物的合成和结构

8-羟基喹啉及其衍生物通常用Skraup、Doebner-Miller和Friedländer三种方法合成。Skraup合成方法是经O'Murchu研究而成

的,用碘化钠做催化剂,通过环化反应获得高收率的喹啉衍生物。8-羟基喹啉衍生物环上取代基有如图 1-1(a)所示的几种制备方式,修饰母体系统 1-H 不同部位。氢氧化物很容易将其烷基化或酰基化,所以需要引入合适的保护剂。氮原子能被质子化、烷基化和氧化以便提高吡啶单元的反应活性。2-位或 4-位能被亲核试剂进攻,5-位和7-位能被亲电芳香族取代物功能化,如氨基化、羟烷基化或 Kolbe-Schmitt 反应。克莱森重排能在末位引入烯丙基,如图 1-1(b)所示。双羟基喹啉衍生物 2-H₂的简易制备是通过 Williamson 反应或者将 1-H 与 3,3'-二氧异丁烯通过 Hiratani 串联 Claisen 重排得到,如图 1-1(c)所示。固态的 8-羟基喹啉衍生物由于分子内的氢键相互作用而趋向于二聚物。在奇数情况下聚合物是锯齿构型的,在偶数情况下聚合物是双弯曲“8”形结构的。

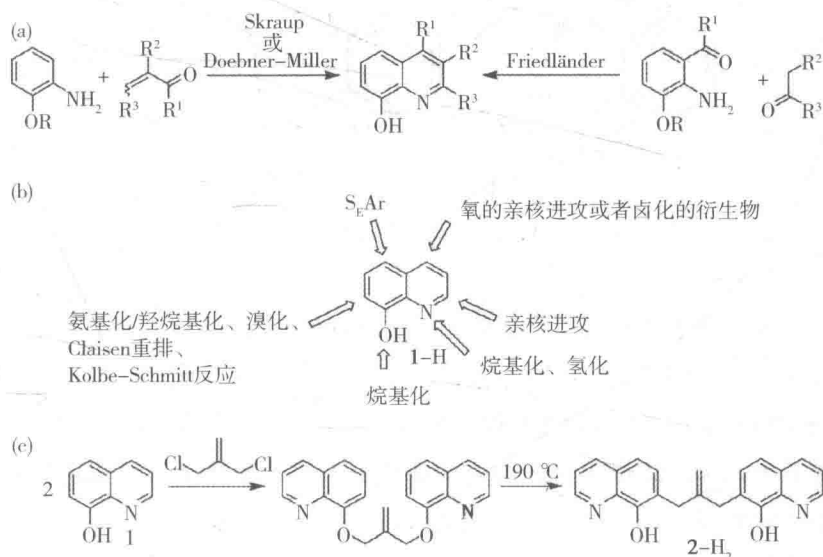


图 1-1 (a) 8-羟基喹啉衍生物的制备;(b)8-羟基喹啉骨架可功能化位置;
(c)Hiratani 串联 Claisen 重排得到异丁烯桥连的双 8-羟基喹啉

1.2 8-羟基喹啉衍生物配合物的研究进展

8-羟基喹啉(1)及其衍生物(2)等可以与多种金属形成稳定的配合物,并且该配合物具有良好的热、光稳定性,如图1-2所示。作为有机化合物的8-羟基喹啉发光现象极其弱,但是一旦与金属形成了配合物,就会形成刚性平面结构的8-羟基喹啉金属螯合物。配体中的氮、氧与被螯合的金属离子处于同一个平面,配体平面的刚性使得分子的变形极其困难,同时导致分子从激发态回到基态时以发生辐射跃迁为主,从而大大降低了无辐射跃迁的概率,增加了对金属离子的能量传递,因此配合物能出现较显著的发光现象。

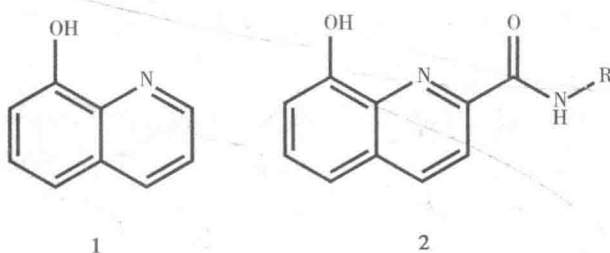


图1-2 8-羟基喹啉(1)及其2-酰胺化衍生物(2)的结构

同时基于其良好的配位能力,醚连接喹啉类配体比如衍生物3可用于碱金属阳离子的识别。近年来,此类配体的衍生物被广泛研究并用于阳离子识别,如配体4和5的 Ag^+ 反应。这两个配体形成的配合物具有两个强烈扭曲的四配位金属中心。这就形成了三个配体螺旋形地包裹着三个 Ag^+ 的三核环形配合物 $[\{\text{Ag}(4)\}_3]^{3+}$ (图1-3)。在金属配合物单元中配体5能形成一个带有交替构型的线性聚合物结构 $[\{\text{Ag}(5)\}_n]^{n+}$ 。此外,双喹啉取代的醚类,三足或四足衍生物6b也能被制得,它们能够束缚 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} ,用于离子荧光检测。

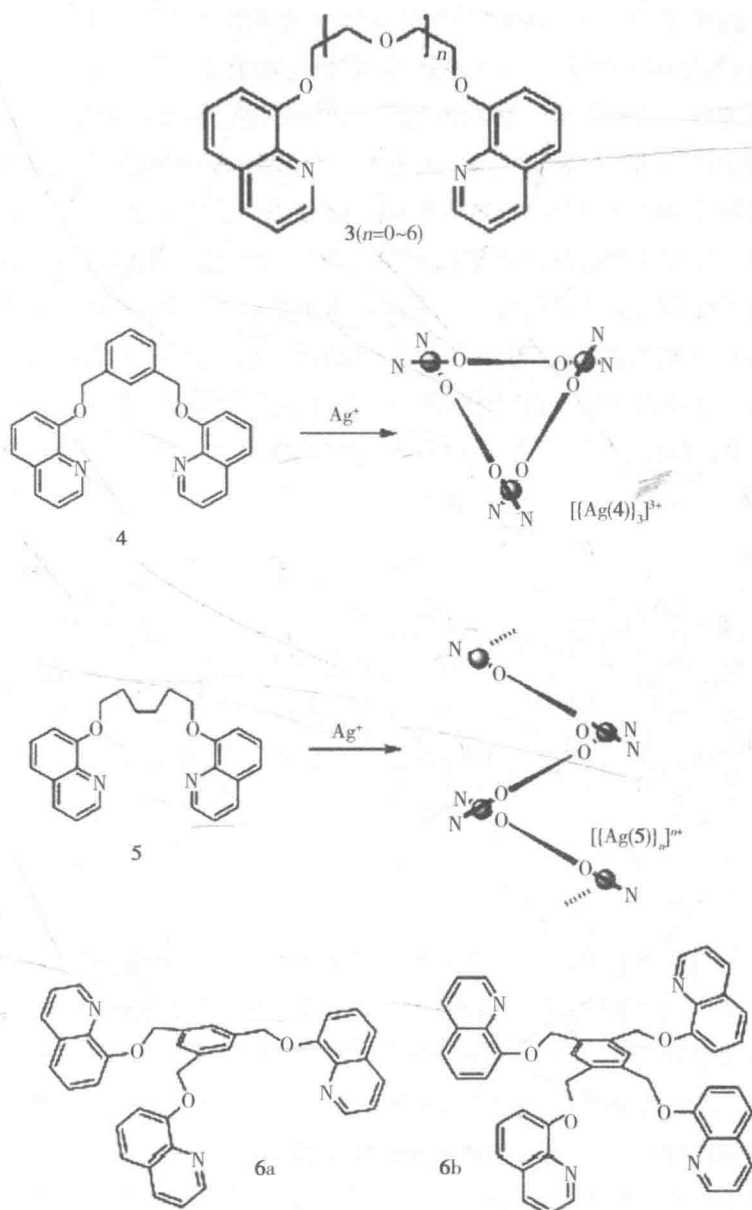


图 1-3 喹啉醚配体 **3**~**6**; **3** 用于碱金属的识别; **6** 用于 Ag^+ 离子识别;
配体 **4** 能形成三核环螺旋体 $[\{\text{Ag}(\mathbf{4})\}_3]^{3+}$; **5** 能形成聚合物 $[\{\text{Ag}(\mathbf{5})\}_n]^{n+}$

近年来,8-羟基喹啉衍生物具有重要的潜在应用,涉及分子识别、自组装过程和主-客体系统等,它们是功能化金属超分子的重要组成部分。喹啉铝是一种标准的辐射源,可用于发光二极管的制备。它的主体结构主要特性为绿色区域(大约 525 nm)的电致发光。由于这项特性,喹啉铝衍生物 **7** 和 **8** 被广泛地进行研究(图1-4)。据报道,8-羟基喹啉铝配合物平面和径向的同分异构体能够通过不同的反应条件有选择性地制备。在去离子水中通过延长加热时间,有利于 **7**(mer)转化为 **7**(fac),喹啉环的5-位取代改变了电子状态。如果甲基取代喹啉环的2-位,则配合物空间上比较拥挤,仅有两个配体与 Al^{3+} 进行配位,此时可以通过引入附加的取代物来微调光物理性质(如 **8**)。

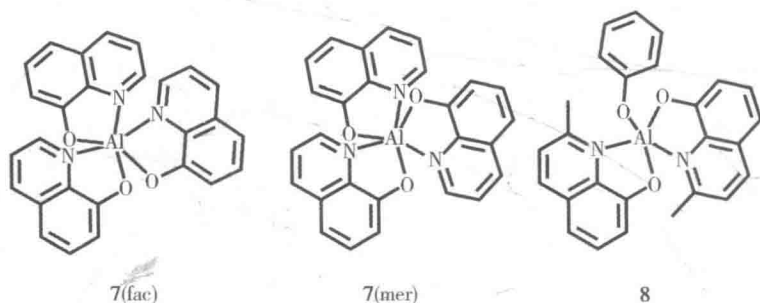


图 1-4 具有优良发光性质的喹啉铝配合物

喹啉衍生物的锌配合物也能表现出很好的光致和电致发光性质。由于 Zn^{2+} 有不同的配位几何构型和配位数,因此形成的配合物的结构也多种多样(图1-5)。例如,单纯的8-羟基喹啉配体形成单核配合物 **9**。它由两个8-羟基喹啉环和两分子的水组成,而在无水条件下则得到四聚物 **10**。前者可通过蒸汽沉淀技术制成电致发光器件,并因为晶体中配合物的 $\pi-\pi$ 堆积表现出特殊的电子转移性质。配合物 **11** 和 **12** 是在2-位或7-位上单取代的喹啉衍生物。配合物 **11** 是由酚羟基桥连的二聚体结构,而配合物 **12** 也是类似的三聚体结构,配合物 **12** 的取代基使配合物能够在红光区域发光。在喹啉环2-位和7-位上引入烷基组都能导致空间位阻的增大,这就迫使配合物中 Zn^{2+} 的配

位环境形成配合物 **13** 这种情况。在配合物 **14** 中羟基喹啉配体被酰胺取代,表现出分子内氢键相互作用(酰胺中的 N—H 与羟基喹啉 O 之间)。8-羟基喹啉铝和锌配合物通过电子跃迁而具有光物理学性质,金属离子主要影响配体系统内从单线态激发到三线态的能级跃迁。

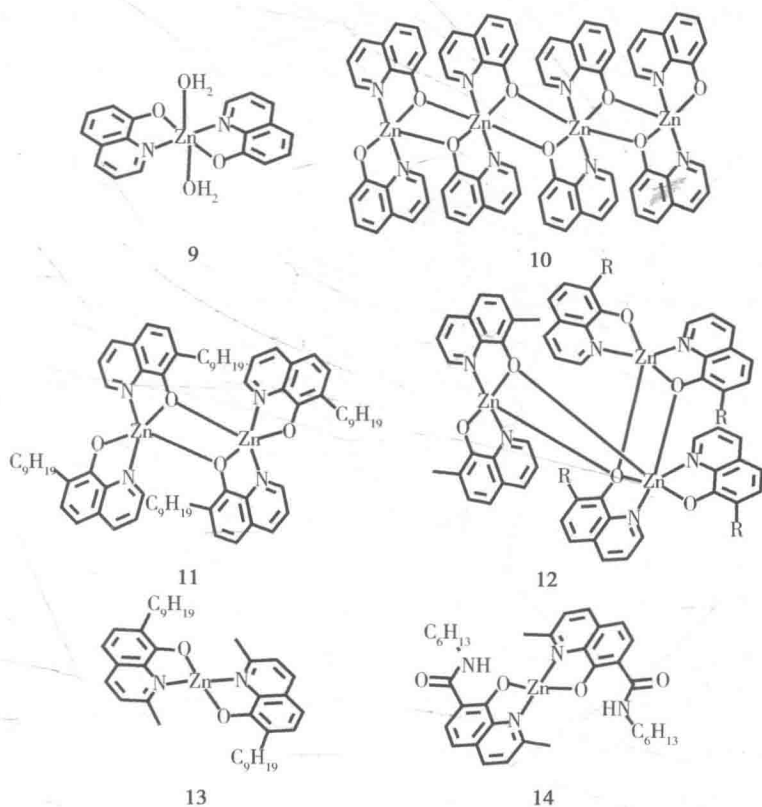


图 1-5 8-羟基喹啉衍生物锌配合物

由于稀土离子丰富的几何构型、配位数以及良好的潜在光电磁性质,最近十几年,研究人员将对8-羟基喹啉及其衍生物配合物的研究重点逐渐转移到稀土配合物上。如 Chilton 等人构筑了一个单纯由8-羟基喹啉及稀土镱离子构成的单分子磁体。它是由9个8-羟基

喹啉和 3 个镱离子构成的三核结构,两侧的 2 个镱离子的配位构型是一致的,镱离子之间通过酚羟基氧原子连接(图 1-6)。笔者进一步研究了其单分子磁性,发现在零直流场下,镱配合物表现出慢弛豫行为,并且可以观测到两个不同的弛豫过程。此 Dy_3 分子包含了两种不同配位环境的 Dy 中心,这很好地符合了交流磁化率测试中观察到的两个交流弛豫峰。由双弛豫模型的拟合得到了两个有效能垒,分别为 92 K 和 48 K。重要的是,低温下交流磁化率的消失表明了此化合物中量子隧穿弛豫被很好地抑制,这主要源于两个金属离子之间互相平行的磁各向异性轴。

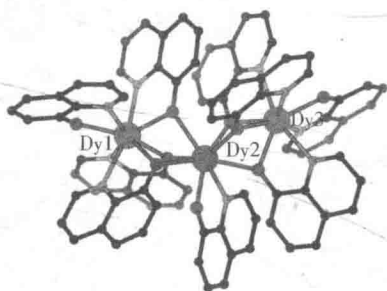


图 1-6 三核 Dy 配合物的结构

与此同时,Artizzu 等人采用类似的合成方法,制备了同时含有 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 三核,通式为 Ln_3Q_9 的三核配合物。据报道,这是第一个可以用单一波长激发光同时激发 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的近红外发光的例子。通过单晶 XRD、EDX、ICP 分析以及 ESI-MS 等表征证实,较轻的具有较大半径的 Nd^{3+} 位置可以与较重的 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 分开,这将有利于以后通过调整多核结构的配位点来控制分子的种类以及金属离子的分布。同时这也将有利于控制多核原子之间的联系,并且通过定向合成的方法合成该功能性分子、调节其在溶液中的物理性质。

Bünzli 等人报道了一系列苯并咪唑取代的三齿 8-羟基喹啉配体的合成。同时这些配体可以与稀土元素生成 $[\text{Ln}(\text{L}-\text{R})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或者 $[\text{Ln}_2(\text{L}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=1 \sim 3)$ 等中性的从 La 到 Gd 的稀土配合物。

笔者得到了用6个配体制备的11个配合物。晶体结构分析结果显示,在这11个结构中稀土离子都与采取了“上-上-下”方式的三个配体形成了九配位的配位环境(图1-7)。稀土原子与氧原子形成了三帽三棱柱结构,恰巧喹啉的氮原子都位于帽的位置。配合物的最大可见光吸收峰位于466~483 nm之间,这被归结为配体内部以9-羟基喹啉发色团为中心的苯酚基团到吡啶基团的能量传递。通过激发配体,可以观测到 Nd^{3+} 在850~1450 nm的特征近红外发光。固体下的荧光量子产率和寿命分别为0.34%和1.2 μs 。

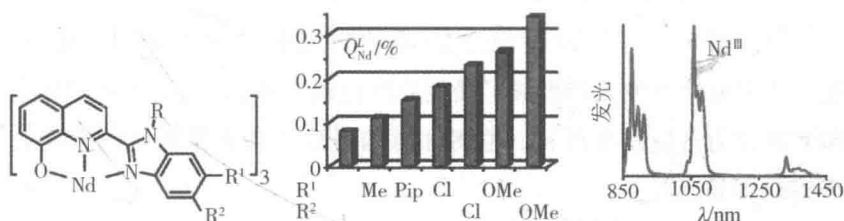


图1-7 苯并咪唑取代的三齿8-羟基喹啉Nd稀土配合物的分子式、
荧光量子产率及近红外发光谱图

1.3 稀土配合物的发光及近红外研究进展

在任何书目数据库或网络搜索引擎中搜索稀土发光及相关术语,通常将反馈成千上万的检索信息,这也从一个侧面反映出这个领域的研究热度。值得注意的是,含镧系元素的单粒子的检测可以使用相对简单的仪器迅速做到。材料的光的发射源于两种不同的机制:白炽或黑体发射,它不依赖于该材料的化学性质及样品中的量化能级。物质可以被不同的方式激发发光,例如:热致发光是样品在被连续加热的状态下释放出被困在缺陷中的能量;光致发光是光子照射在样品上的结果;电致发光是放电或外加电场的状态下样品被激发产生的光;化学发光(生物发光)是化学(生物)反应释放的能量。本书中,我们完全专注于光致发光。根据不同的发射机理,发光可分为两个过程:

磷光是一个缓慢的自旋禁阻发射;荧光被定义为一个快速自旋容许的现象。镧系离子的发光可以是荧光、磷光或者两者同时存在。光谱特别是原子光谱以及金属盐和氧化物荧光光谱,已经在镧系元素的发现和精确识别中发挥了重大作用。稀土离子的独特的光谱性质是源于其4f轨道相较 $5s^2$ 和 $5p^6$ 轨道距离原子核更近。这一特性使稀土离子在以光发生装置、信号放大及激光转换为代表的光子器件领域有了极其特殊的重要地位。下面是一些有关稀土元素的重要发现和性质。

1. 奥尔光 人类第一次工业化使用的稀土元素是铈。1891年 Welsbach 发现在 ThO_2 中加入 1% 的 CeO_2 可以发出更明亮的白光。

2. 红磷光 是在 20 世纪之交,乔治研究 Eu^{3+} 的发光时发现的。这一研究最终引发人们合成了极亮的红色磷光体,人们从此利用红色磷光体作为首选发光材料。值得注意的是这个磷光发光体的发光效率接近百分之百。

3. 镧系金属的光谱 1937 年 Vleck 解决了长期以来困扰人们的大部分三价稀土离子的能级跃迁问题。他总结道:这些跃迁都是被禁止的,并推测最强烈的信号是一种电偶极子,是在自然界中的电偶极子,是结晶领域的电子运动的变形所致。

4. 天线效应 三价稀土离子的摩尔吸光系数相对很小,一般在 $0.1 \sim 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,所以即便量子效率比较大,整体的发光亮度仍然很低。1942 年 Weissman 发现在激发配体的时候可以使稀土有机配合物的稀土离子发光。能量通过分子内能量转移使金属离子处于激发态。这一发现对于设计合成含有稀土离子的荧光化合物和材料具有里程碑意义,自此摩尔吸光系数可以很容易地达到 $10^4 \sim 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

5. 上转换 材料在被激发的时候通常遵循 Stokes 规则:吸收一个高能量的光子,发射出一个较低能量的光子。1966 年 Auzel 提出在激发态下,相邻稀土离子之间可以发生能量转移。这个能量转移过程的效率高于激发态吸收过程的效率,由此推出上转换的重要机理:吸收两个或更多个低能量的光子,发射出一个更高能量的光子。

6. Er 掺杂的纤维放大器 具有丰富的电子构型的 Er^{3+} 使多能级激光的设计、制备成为可能。1986 年合成的 EDFA (erbium - doped fibre amplifiers) 中, 可以观测到 Er^{3+} 在 980 nm ($^4\text{I}_{11/2}$) 和 1480 nm ($^4\text{I}_{13/2}$) 的近红外区发光。980 nm 波段处具有较高的吸收截面, 因此通常在低噪声情况下使用。1480 nm 波段处具有较低的, 但更宽的吸收截面, 因此可以用于制造理想的高功率放大器。

稀土元素是一组化学性质相似的元素, 由钪、钇和镧到镱共计 17 种元素组成。稀土离子的光谱性质主要取决于稀土离子的特殊电子组态。镧系三价稀土离子的电子构型是 $[\text{Xe}]4f^n$ ($n=0 \sim 14$)。对于二价离子来讲也有相似的电子构型 $[\text{Xe}]4f^{n+1}$ ($n=3, 5, 6, 9, 12, 13$; $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$) 或 $[\text{Xe}]4f^n 5d^1$ ($n=0, 1, 2, 7, 8, 10, 11, 14$; $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$)。4f 的电子构型通过三个量子数 s, l 和 j 来描述, 并且通过弱配体场效应进一步分裂, 其能量在 10^2 cm^{-1} 数量级。例如, Eu^{3+} 有 3003 个 Stark 亚能级。f 轨道的轨道量子数 $l=3$, 所以它的磁量子数有 7 个。依据泡利不相容原理, 每个轨道可以容纳两个自旋方向相反的电子, 总计可以在 4f 轨道容纳 14 个电子。在三价稀土离子中, Sc^{3+} 、 Y^{3+} 和 La^{3+} 没有 4f 电子, 因此都是无色离子。类似的是, Lu^{3+} 由于具有全满的 4f 轨道, 还具有密闭的壳层, 因此也是无色离子。从 Ce^{3+} 开始, 4f 电子逐渐填入 4f 轨道, 直至 Yb^{3+} 的轨道达到 13 个电子。在它们的各个电子组态中, 都含有不成对的 4f 电子, 这些 4f 电子可以通过跃迁产生稀土荧光。大部分三价稀土离子的光吸收和发射来源于内层的 4f-4f 跃迁。根据光谱选律, 这种 $\Delta l=0$ 的电偶极跃迁本属于禁阻的, 但由于 4f 组态与宇称相反的组态发生混合, 或对称性偏离反演中心, 使原是禁阻的 f-f 跃迁变为允许的。这种强制性的 f-f 跃迁有如下特点: (1) 光谱呈狭窄线状; (2) 谱线强度较低, 在激发光谱中, 这种特点不利于吸收激发能量, 这是 +3 价镧系离子发光效率不高的原因之一; (3) 跃迁概率很小, 激发态寿命较长, 有些激发态的平均寿命长达 $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ s}$, 而一般原子或离子的激发态的平均寿命只有 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ s}$, 这种长激发态称为亚稳