

# Schiff 碱铕配合物的合成及性质

陈冬梅<sup>a\*</sup> 杨一心<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>天水师范学院生命科学与化学学院 天水 741001; <sup>b</sup>西北大学化学与材料科学学院 西安 710069)

**摘 要** 在甲醇中合成了 2-乙酰基苯并咪唑缩牛磺酸 Schiff 碱型配体及其与 Eu(Ⅲ) 的配合物。通过 Eu 化学和元素分析、质谱、核磁共振谱、红外光谱、激光拉曼光谱、三维荧光光谱, 确定了配体与配合物的组成及结构。Eu(Ⅲ) 配合物为  $\text{Eu}_2\text{L}_3(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{L} = \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ )。配合物荧光发射主要是  $\text{Eu}^{3+}$  微扰的配体发光, 其次为中心  $\text{Eu}^{3+}$  离子的窄带发射。当  $\lambda_{\text{ex}} = 330.0 \text{ nm}$  时, 配合物发射  $\text{Eu}^{3+}$  离子的特征窄带荧光; 当  $\lambda_{\text{ex}} = 410.0 \text{ nm}$  时,  $\text{Eu}^{3+}$  发射  $\lambda_{\text{em}} = 525.0 \text{ nm}$  的荧光。

**关键词** 乙酰基苯并咪唑缩牛磺酸 Schiff 碱, 稀土配合物, 三维荧光激发和发射光谱

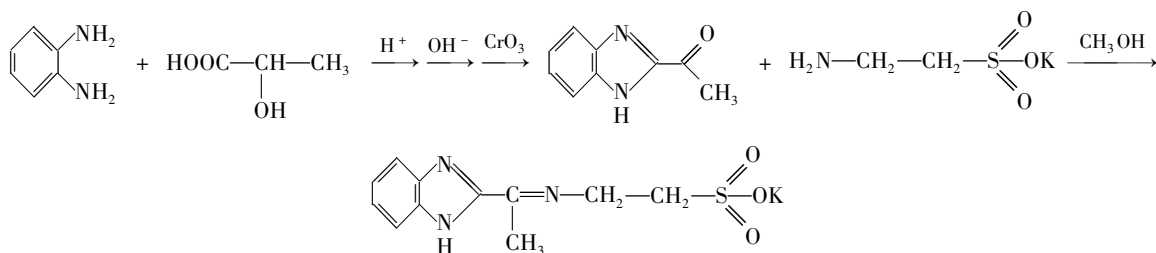
中图分类号: O641.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)07-0775-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00349

氨基酸 Schiff 碱类配合物具有重要的生物活性及优良的光学性质, 近年来关于这类配合物的研究相当活跃<sup>[1-4]</sup>。苯并咪唑及其衍生物具有广泛的生物活性, 如抗癌和抗真菌等。含苯并咪唑基的金属配合物常被用作金属酶的模型物。有研究表明, 苯并咪唑 2 位引进取代基时, 可提高其生理活性<sup>[5-6]</sup>。由于苯并咪唑是个较大的共轭体系, 它与稀土配位后, 苯并咪唑基团能够有效地吸收光能并将能量传递给稀土离子, 从而使配合物具有很好的发光性能<sup>[7]</sup>。目前, 关于苯并咪唑氨基酸 Schiff 碱的稀土配合物的研究尚未见报道, 为了开发新型稀土发光配合物, 本文合成了 2-乙酰基苯并咪唑缩牛磺酸 Schiff 碱配体及其与稀土 Eu(Ⅲ) 的配合物, 测定了它的组成、结构以及发光性质。合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of Schiff base ligand

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

牛磺酸(生化试剂),  $\text{Eu}_6\text{O}_{11}$ 、邻苯二胺、乳酸、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  均为分析纯试剂。Vario EL III CHNOS 型元素分析仪(德国 Elementar 公司); Varian INOVA-400 型核磁共振仪(美国 Varian 公司),  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$  为溶剂; Kratos PCAXIMA CFR plus MALDI-TOF 型飞行时间质谱仪(英国 Kratos Analytical 公司), 基质为  $\alpha$ -氰基-4-羟基肉桂酸; EQUINX55 型傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司), KBr 压片; HR800 Raman 型激光拉曼仪(法国 HORIBA Jobin Yvon 公司), 光源为 632.81 nm 激光, 共焦孔 100  $\mu\text{m}$ , 狭缝 100  $\mu\text{m}$ , 扫描时间 10 s; LAMBDA 40P 型 UV/Vis 分光光度计(美国 PE 公司); F-4500 型荧光分光光度计(日本日立公司), 激发光源为氙灯, EX/EM 狭缝均为 5.0 nm, EX/EM 扫描范围均为 200 ~ 900 nm, 所有测试工作均在室温下进行。

## 1.2 配体的合成

前体2-乙酰基苯并咪唑,按文献[8]方法由邻苯二胺与 $\alpha$ -羟基丙酸制得。其IR谱与Sadler标准红外图谱一致,熔点为188.1~188.4℃(文献值186~188℃)。

配体2-乙酰基苯并咪唑缩牛磺酸钾 Schiff 碱(KL)的合成:将牛磺酸(0.1 mmol)与KOH(0.1 mmol)溶于甲醇中,搅拌15 min 溶解后过滤,将其加热至55℃回流搅拌,向其中滴加等化学计量的2-乙酰基苯并咪唑甲醇溶液,回流6 h 后溶液由黄变为深棕红色。蒸出部分甲醇,冷却,析出沉淀,抽滤,分别用甲醇、氯仿洗涤,红外灯烘干,得土黄色粉末。未测到熔点,在231.8℃时开始变色(分解)。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ),  $\delta$ : 7.6 (q,  $J_1 = 20.4$  Hz,  $J_2 = 3.6$  Hz, 2H, H—Ar), 7.2 (q,  $J_1 = 4.0$  Hz,  $J_2 = 8.2$  Hz, 2H, H—Ar), 3.833 (t,  $J = 4.4$  Hz, 2H, —CH<sub>2</sub>—), 2.887 (t,  $J_1 = 7.6$  Hz, 2H, —CH<sub>2</sub>—), 2.393 (s,  $J = 5.2$  Hz, 3H, —CH<sub>3</sub>); IR (KBr):  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1638  $\text{cm}^{-1}$ ; 元素分析  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{SK} \cdot 1.4\text{CH}_3\text{OH}$  (计算值)/%: C 42.48 (42.53), H 3.91 (3.83), N 12.03 (12.00), O 20.08 (20.12), S 9.13 (9.15)。

## 1.3 Eu(Ⅲ)配合物的合成

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  是将  $\text{Eu}_6\text{O}_{11}$  搅拌溶于1:1 硝酸中,水浴蒸发至有晶膜出现,冷却析出结晶,抽滤。置浓硫酸干燥器中恒重。EDTA 络合滴定法测定水合度  $n=6$ 。

按化学计量比2:3 将  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  甲醇溶液加热搅拌慢慢滴加到配体 Schiff 碱的甲醇溶液中,立即生成黄色沉淀,50℃反应3 h。冷却后抽滤,沉淀用热甲醇溶液洗涤多次,于50℃烘箱中缓慢干燥后再置浓硫酸干燥器中干燥至恒重。

将配合物在马福炉中于800℃灼烧2 h,1:1 HCl 溶解后,以二甲酚橙为指示剂,EDTA 络合滴定法测定 Eu 含量为23.64% (23.60%);配合物的元素含量(%)为: C 30.83 (30.75), H 2.86 (2.80), N 13.08 (13.04), O 22.44 (22.36), S 7.48 (7.45)。配合物分子式为  $\text{Eu}_2\text{L}_3(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{L} = \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ )。

配合物的 DMSO 溶液测质谱,  $m/z$ : 605.92 (605.21),  $[\text{EuL}'(\text{NO}_3)_3]^+$ ; 623.55 (624.33),  $[\text{EuL}'(\text{NO}_3)_2 + \text{SO}_3\text{H}]^+$ ; 757.99 (758.30),  $[\text{Eu}_2\text{L}'_3(\text{NO}_3)_3 + \text{matrix} + \text{K}]^{2+}$ ; 868.93 (868.53),  $[\text{EuL}'_2(\text{NO}_3) + \text{SO}_3\text{H} + \text{K}]^+$ ; 951.93 (952.58),  $[\text{EuL}'_2(\text{NO}_3)_3(\text{SO}_3)]^+$ ; 1 221.08 (1 221.90),  $[\text{Eu}_2\text{L}'(\text{SO}_3) + (\text{NH}_4)_2]^+$ ;  $\text{L}' = \text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配体及配合物的溶解性质

Schiff 碱的盐 KL 及与  $\text{Eu}(\text{Ⅲ})$  的配合物均为土黄色粉末固体,  $\text{Eu}(\text{Ⅲ})$  配合物颜色较浅,在空气中稳定,加热至289.5℃才开始分解。KL 及其与  $\text{Eu}(\text{Ⅲ})$  的配合物均溶于 DMSO 和 DMF,微溶于甲醇、1,4-二氧六环,而难溶于水、氯仿、苯、丙酮和异丙醇中。在水和乙醇的混合溶剂中比在单纯的水或乙醇中的溶解度大,摇荡时产生大量泡沫。这与配合物具有表面活性剂性质有关。配合物水溶液呈中性,加酸后因配体 Schiff base 解离而易溶解于水,溶液呈2-乙酰基苯并咪唑的黄色。配合物易溶于碱性水溶液,随着碱性的增大,溶解度大增,直至  $\text{pH} \geq 13$  时开始生成  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  胶状沉淀。

### 2.2 红外和拉曼光谱

配体与  $\text{Eu}(\text{Ⅲ})$  的配合物的红外谱带数据见表1。在配体和配合物中 Schiff 碱  $\text{C}=\text{N}$  键特征谱带分别为1641 和 1624  $\text{cm}^{-1}$ ,配合物中,  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  谱带向低波位移约17  $\text{cm}^{-1}$ ,说明 Schiff 碱配体的亚甲基上的 N 原子与  $\text{Eu}^{3+}$  离子配位;磺酸基的特征吸收峰由配位前的1316 和 1195  $\text{cm}^{-1}$  向低波移至1229 和 1136  $\text{cm}^{-1}$  附近,说明磺酸基与  $\text{Eu}^{3+}$  离子配位<sup>[9]</sup>;在400~600  $\text{cm}^{-1}$  的吸收属于  $\text{Eu}-\text{O}$  键的伸缩振动<sup>[10]</sup>;  $\text{NO}_3^-$  2 条最高频率的谱带间隔  $\Delta\nu = (\nu_1 - \nu_4)$  约为200  $\text{cm}^{-1}$ ,可认为3 个  $\text{NO}_3^-$  与稀土离子为双齿配位<sup>[11-13]</sup>。配合物拉曼光谱中,1621  $\text{cm}^{-1}$  是  $\text{C}=\text{N}$  的伸缩振动;  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$  和  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$  振动谱带分别出现在1223.3 和 1112.5  $\text{cm}^{-1}$ ;配位振动  $\text{Eu}-\text{N}$  谱带出现在443.4  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{NO}_3^-$  1480~1650  $\text{cm}^{-1}$  间的  $\nu_1$  谱带是拉曼活性特征,整合双配的振动频率比桥连双配位  $\text{NO}_3^-$  的振动频率小,而单齿配位的  $\text{NO}_3^-$  则是拉曼非活性的( $\nu_4$ , 反对称弯曲振动),也表明  $\text{NO}_3^-$  是以双齿整合配位。

表 1 红外和拉曼数据及归属 (cm<sup>-1</sup>)  
Table 1 Data of IR and Raman spectra (cm<sup>-1</sup>)

	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$	$\nu_{\text{Eu}-\text{O}}$	$\nu_0$	$\nu_1$	$\nu_{\text{NO}_3^-}$ $\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
Ligand KL IR	1 641	1 316	1 195						
Eu complex IR	1 624	1 229	1 136	524	1 401	1 513	1 046	762	1 323
Eu complex R	1 621.0	1 223.3	1 112.5	443.4	1 406.5	1 530.7	1 028.6	748.8	1 311.2

2.3 配体及配合物的三维荧光光谱

Eu(Ⅲ)配合物固体的三维荧光激发和发射图谱投影图如图 1 所示,相关谱峰数据列于表 2。

表 2 2-乙酰基苯并咪唑、Schiff 碱配体 KL 和铕(Ⅲ)配合物的荧光数据  
Table 2 Fluorescence data of 2-acetylbenzimidazole, Schiff base ligand KL and Eu (Ⅲ) complex

Compound	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$
Ligand KL	250.0	290.0(1914), 390.0(9 519)
	350.0	450.0(6 293)
	870.0	505.0(2 007)
	240.0	285.0(799.0)
Eu(Ⅲ) complex	330.0	590.0(9 566), 610.0(9 723), 690.0(2 046)
	410.0	525.0(3 731)
	730.0	615.0(1 236)

图 1 显示了一系列等荧光强度线组成的光谱。一级瑞利散射线是沿  $\lambda_{\text{em}} = \lambda_{\text{ex}}$  的 45° 对角线切割并投影在发射波长轴上的轮廓线,它反映化合物的全部荧光特性。图 2 和图 3 分别为图 1 的几个二维截面图。配体 KL 的三维荧光激发和发射谱与 Eu(Ⅲ)配合物的相似,发射峰发生位移。说明配合物的发光主要是中心离子微扰的配体发光,及中心 Eu<sup>3+</sup> 离子的窄带发射。当  $\lambda_{\text{ex}} = 330.0 \text{ nm}$  时, Eu<sup>3+</sup> 分别出现  $\lambda_{\text{em}} = 590.0 \text{ nm}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ )、 $610.0 \text{ nm}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) 和  $690.0 \text{ nm}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ) 的特征发射。配合物的  $\lambda_{\text{ex}} = 285.0 \text{ nm}$  激发主要发射  $\lambda_{\text{em}} = 240 \text{ nm}$  荧光。图 2 显示,当  $\lambda_{\text{ex}} = 410.0 \text{ nm}$  时,配合物主要发射

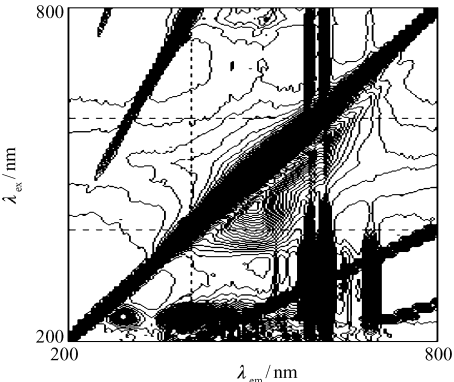


图 1 Eu(Ⅲ)配合物三维荧光激发和发射图谱  
Fig. 1 Three-dimensional fluorescence excitation and emission spectra of Eu(Ⅲ) complex

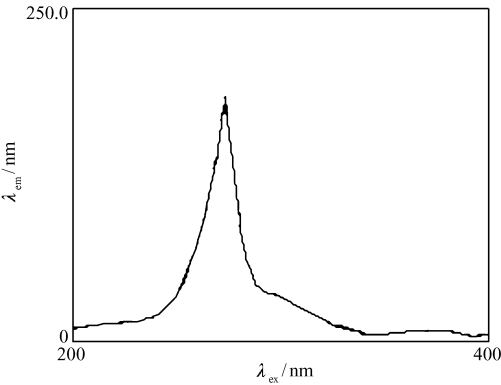


图 2 Eu(Ⅲ)配合物  $\lambda_{\text{em}} = 285.0 \text{ nm}$  时的激发光谱  
Fig. 2 Fluorescence excitation spectra of Eu(Ⅲ) complex ( $\lambda_{\text{em}} = 285.0 \text{ nm}$ )

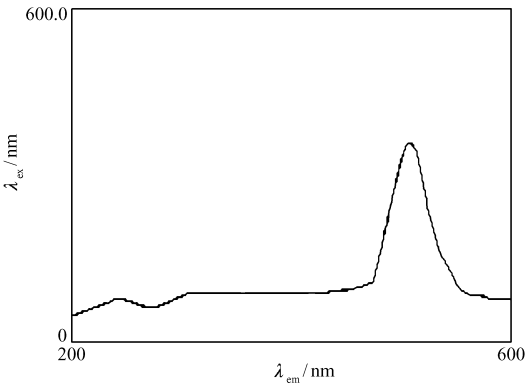


图 3 Eu(Ⅲ)配合物  $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$  时的荧光发射光谱  
Fig. 3 Fluorescence emission spectra of Eu(Ⅲ) complex ( $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$ )

$\lambda_{em} = 525.0 \text{ nm}$  ( $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ ) 的荧光。而当  $\lambda_{ex} = 730.0 \text{ nm}$  时, 配合物主要发射  $\text{Eu}^{3+}$   $\lambda_{em} = 615.0 \text{ nm}$  特征荧光。说明配合物在固相时的荧光发射受分子间的相互作用影响, 使得配体的跃迁能级与  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $f-f$  跃迁重叠, 强度增强。也就是说, 在配合物  $\text{Eu}^{3+}$  离子对配体 2-乙酰基苯并咪唑缩牛磺酸的荧光发射起增敏作用。

### 3 结 论

合成了 Schiff 碱型 2-乙酰基苯并咪唑缩牛磺酸配体及与  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  的配合物, 配体在较强的碱性溶液中可与稀土配位。形成配合物后, 配体的荧光发射增强。发射波长与激发波长有关, 该配合物具有应用于光开关和光限幅的潜力, 可能成为高掺杂发光材料的基质。

### 参 考 文 献

- [1] FAN Yuhua, HAO Rui, BI Caifeng, *et al.* Synthesis and Characterization of  $\text{Ln}(\text{III})$  Ternary Complexes with 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde-methionine and *O*-Phenanthroline Hydrate [J]. *Chinese J Synth Chem*, 2003, **11** (3): 230-232 (in Chinese).  
范玉华, 郝锐, 毕彩丰, 等.  $\text{Ln}(\text{III})$  与 2-羟基-1-萘醛缩蛋氨酸及邻菲罗啉三元配合物的合成与表征[J]. 合成化学, 2003, **11** (3): 230-232.
- [2] HU Meixian, LI Ning, YAO Kemin. Synthesis and Characterization of Rare Earth Complexes with Phthalaldehyde-lysine Schiff Base [J]. *J Zhejiang Univ (Sci Ed)*, 2005, **32** (5): 550-553 (in Chinese).  
胡美仙, 李宁, 姚克敏. 稀土与邻苯二醛缩赖氨酸席夫碱配合物的合成和表征[J]. 浙江大学学报(理学版), 2005, **32** (5): 550-553.
- [3] ZHANG Shuhua, JIANG Yimin, ZHONG Xinxian. Synthesis, Crystal Structure, Properties and Thermoanalysis of  $[\text{Cu}(\text{TSSB})(\text{Phen})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  [J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2004, **20** (8): 959-963 (in Chinese).  
张淑华, 蒋毅民, 钟新仙.  $\text{Cu}(\text{II})$ -牛磺酸缩水杨醛席夫碱-邻菲罗林三元配合物的合成、晶体结构及性质[J]. 无机化学学报, 2004, **20** (8): 959-963.
- [4] FENG Xiaozhen, XIA Jinhong, LIU Zheng. Progress on Synthesis and Capabilities of Amino Acid Schiff Base Complex [J]. *Chem Res Appl*, 2007, **19** (3): 238-243 (in Chinese).  
冯小珍, 夏金虹, 刘峥. 氨基酸席夫碱配合物的制备及性能研究进展[J]. 化学研究与应用, 2007, **19** (3): 238-243.
- [5] Birker P J M W L, Hendriks H M J, Reedijk J, *et al.* Coordination Compounds of Chelating Ligands Containing Imidazole Groups. Synthesis and Characterization of Copper (I) and Copper (II) Complexes of *N, N, N', N'*-Tetrakis [(2-benzimidazolyl) methyl]-1, 2-ethane Diamine and the X-Ray Structure of an  $[\text{N, N, N', N'}\text{-Tetrakis [(2-benzimidazolyl) methyl]-1, 2-ethane Diamine}] \text{Copper(II) Cation}$  [J]. *Inorg Chem*, 1981, **20** (8): 2408-2414.
- [6] Hugo M J, Hendriks J M W L, Van Rijn B J, *et al.* Synthesis and Characterization of Coordination Compounds of Chelating Ligands Containing Imidazole Groups. The Crystal and Molecular Structures of the Dinuclear Copper(I) and Copper(II) Compounds [J]. *J Am Chem Soc*, 1982, **104** (13): 3607-3617.
- [7] LIU Yanzhu, YI Chun, HUANG Liqun, *et al.* The Effect of Neutral Ligands on Photoluminescence Properties of Eu and Tb Complexes [J]. *J Nanchang Univ (Nat Sci)*, 2006, **30** (4): 360-364 (in Chinese).  
刘艳珠, 易春, 黄丽群, 等. 中性配体对铕及铽配合物光致发光性能的影响[J]. 南昌大学学报(理科版), 2006, **30** (4): 360-364.
- [8] CHEN Dongmei, YANG Yixin. Synthesis and Qualities of Terbium Complex with Taurine and 2-Acetylbenzimidazole Schiff Base [J]. *J Northwest Normal Univ (Nat Sci)*, 2009, **45** (6): 77-81 (in Chinese).  
陈冬梅, 杨一心. 2-乙酰基苯并咪唑缩牛磺酸 Schiff 碱铽配合物的合成及性质研究[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2009, **45** (6): 77-81.
- [9] JIANG Yimin, ZHANG Shuhua, XU Qing, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and Bioactivity of a Binuclear Copper(II) Complex [J]. *Acta Chim Sin*, 2003, **61** (4): 573-577 (in Chinese).  
蒋毅民, 张淑华, 徐庆, 等. 双核  $\text{Cu}(\text{II})$ -牛磺酸缩水杨醛席夫碱配合物的合成、晶体结构及生物活性[J]. 化学学报, 2003, **61** (4): 573-577.
- [10] DING Bangdong, GU Renao. Study on IR and Raman Spectra of Lanthanide Nitrate Complexes with TBAA [J]. *J Rare Earths*, 2001, **19** (6): 552-554 (in Chinese).  
丁邦东, 顾仁敖. 稀土金属有机配合物的红外和拉曼光谱研究[J]. 中国稀土学报, 2001, **19** (6): 552-554.
- [11] Lever A B P, Mantovani E, Ramaswamy B S. Intrared Combination Frequencies in Coordination Complexes Containing Nitrate Groups in Various Coordination Environments. Probe for the Metal-nitrate Interaction [J]. *Can J Chem*, 1971, **49** (11): 1957-1964.

- [12] Curtis N F, Curtis Y M. Some Nitrato-amine Nickel( II ) Compounds with Monodentate and Bidentate Nitrate Ions[ J]. *Inorg Chem*, 1965, **4**( 6 ):804-809.
- [13] Wang D H, Yang Y X, Yang Y Q, *et al.* Synthesis and Properties of a Pr( III ) Complex with 2-Acetylbenzimidazoledehydroglycine Schiff-base Ligand[ J]. *Chinese Sci Bull*, 2006, **51**( 7 ):785-790.

## Synthesis and Properties of Schiff Base Europium Complex

CHEN Dongmei<sup>a\*</sup>, YANG Yixin<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> School of Life Science and Chemistry, Tianshui Normal University, Tianshui 741001, China;

<sup>b</sup> College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract** The Eu( III ) complex and new Schiff base ligand of taurine and 2-acetylbenzimidazole were synthesized in methyl alcohol. The structure of the complex was determined as  $\text{Eu}_2\text{L}_3(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{L} = \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ ) by chemical and elemental analysis,  $^1\text{H}$  NMR, IR, mass spectrometry, laser Raman and three-dimension fluorescence spectrometry. The main fluorescence emission of the complex was  $\text{Eu}^{3+}$  perturbation ligand to light-emitting, along with the  $\text{Eu}^{3+}$  center narrow-band luminescence. When the  $\lambda_{\text{ex}} = 330.0 \text{ nm}$ , the  $\text{Eu}^{3+}$  ion narrow-band fluorescence is emitted; when  $\lambda_{\text{ex}} = 410.0 \text{ nm}$ , the  $\text{Eu}^{3+}$  produces the 525.0 nm emission band.

**Keywords** acetylbenzimidazole and taurine Schiff base, rare earth complex, three-dimensional fluorescence excitation and emission spectra