

荧光金属有机配合物的合成设计及应用研究

何丹凤 李梦琦 齐 艺 周玲玲 何万成 郭 妍 廖 博

大庆师范学院 黑龙江 大庆 163712

作者简介:何丹凤 女 1981.10 黑龙江 研究方向:配合物性能

项目来源:黑龙江省自然科学基金项目(QC2017004),大庆师范学院科学研究项目(16ZR03),大庆师范学院国家基金培育项目(19ZR03),黑龙江省大学生创新创业项目(202010235002)

DOI:10.18686/jxgc.v2i2.21272

【摘要】能源资源已经成为制约社会发展的重要因素,当前,合成新的材料,改善现有的发展短板是各国各行业创新发展的重点所在。以金属材料为例,传统单一的材料所具有的性能无法满足一些领域的光学效应需求。例如,在平板显示、背景光源、固态照明等领域,传统材料无法满足其所具有的光物理性能需求。而稀土金属离子具有线状光谱的优势,通过合成配位的方式能够得到各种金属有机配合物,能够满足当前社会的金属有机配合物的使用市场。基于此本文主要展开对稀土金属有机配合物的合成和性能研究,探索稀土有机配合物的发展和应用前景。

【关键词】荧光金属有机配合物;合成及性能;发展前景

近年来,随着新材料的研发和应用,一些金属有机配合物的发光材料能够在外力作用诱导下产生发光特性,且物理发光性能具有冲击力、应力、张力或是压力等作用,使得该材料所应用的领域能够发挥光力的传感、光学显像、光照明等优势,因此,在社会上拥有巨大的应用潜力。当前关于荧光金属有机配合物的合成和性能、应用等方面的研究已经初步形成体系,根据具体的研究追溯可以发现,自20世纪80年代以来,科学研究领域致力于发光材料的发光机理等研究,展开对稀土金属有机配合物、过渡金属有机配合物、纯有机小分子材料和纯有机聚合物材料的相关研究,同时,提出荧光金属有机配合物的未来发展方向。这些研究为21世纪后的荧光金属有机配合物的合成和性能探索奠定了强大的基础。

1 荧光金属有机配合物的分析

自然界中存在的具有荧光发光性质的金属有机物数量较多,而本文主要是针对稀土金属有机物,展开对其的配合设计以及合成方式探索。一方面,我国是稀土大国,拥有丰富的稀土资源,展开对稀土金属有机配合物的研究以及实际应用具有可行性;另一方面,通过试验探索,得知稀土金属有机配合物在荧光发光方面所具有的优势,使其具有较高的市场使用率。①稀土金属有机配合物的荧光寿命较长。稀土有机配合物的荧光寿命一般较长,对于金属有机配合物的性能而言,根据不同的合成设计理念,所取得的各种性能不同,例如,稀土金属 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的配合物荧光寿命可以达到 1 ms 以上。一般稀土金属有机配合物,荧光寿命也可以达到一般水平左右。②稀土金属有机配合物的荧光的发射峰非常狭窄。荧光金属有机配合物在各行业领域中的应用,正是为了减轻背景荧光对于有机配合物材料所生产而成的新材料的光影响。从而有效地提升新材料的荧光灵敏度。在稀土金属有机配合物上,其发射峰的半峰宽较窄,从

空间上减少外界对其的荧光影响。③Stokes 位移较大。稀土有机配合物的发射峰与其激发峰之间存在一定的相对位移,整体的覆盖范围较大,由此可以躲避掉激光的波长,由此可以排除激发光的波长对其干扰,从而减少检测过程中的误差。④稀土有机配合物的荧光性质受到有机配合物的结构影响不大,大大增加荧光强度稀土有机配合物的激发、发射的特征峰受中心稀土离子的影响较大,如此增强稀土有机配合物荧光强度关键在于选择合适的有机配体。

2 荧光金属有机配合物的合成与性能分析

2.1 荧光金属有机配合物的合成方式

金属有机配合物是否能够形成并达到一定的化学物理性能,取决于反应路线的设计。当前在稀土荧光金属合理反应路线的设计在于:如何构建合理中心金属离子和有机单元。常见的方法包括:溶剂挥发法、扩散法、水热法/溶剂热法等。金属有机配合物的制备流程主要是实现对各类配合物的合成比例,不同类型的配合方法和流程是不同的。在合成金属有机

物配体之后,把配体当作是原料,同各个金属发生配位反应,选择适当的试剂和催化剂。一般情况下,配体和金属的质量比以 1:2 或是 2:1 发生配位反应。计算反应好的配体量和金属盐的质量,把他们溶解在一定的有机溶剂中,形成两种液体的融合,控制好反应温度。这是一般金属有机配合物的合成流程。而稀土金属有机配合物的合成的流程如下。

2.2 稀土金属有机配合物的合成影响因素

合成稀土金属有机配合物的根本目的就是发挥其具有的荧光性特点。分析稀土金属化学性质可知,稀土金属有机配合物表面的发光效率,同有机配合物平面刚性程度相关联。刚性程度越高则发光效率越高。因此在稀土金属有机配合物的合成过程中,可以通过添加芳香环的方式,达到增加金属配合物的共轭平面的刚性程度的效果,从而提升稀土金属有机配合物的效率。其次,还可以发现稀土金属有机配合物采用的取代物能够激发或是降低稀土金属有机配合物的发光程度。一般情况下,配合取代基呈现出对称性分布结构,此时中心离子 4f 电子与周围环境的相互作用,若是能够改变配合体的配合键的牢固程度[如,采用芳香环代替小的取代基或使用可供电子的基团(-NH₂、-OH、-OCOR 等)],则可以达到提高发光效率的目标。最后,稀土金属配合有机物在配比过程中会采用协同试剂,辅助完成配合体形成,而采用何种协同试剂同样对发光效率具有相关性。当前若是以三元配合物为主的配合体,以其中一种配合体当作是主配合体,另一种为辅助配合体,则产生的发光效率会更高。

2.3 稀土有机配合物的合成设计

(1)合成设计。通常情况下,常用于生产的稀土离子分为不发光的稀土离子,如 Gd³⁺(4f);强发光稀土离子,能看到比较强的发光现象的稀土离子,如 Sm³⁺(4f);弱发光稀土离子,该离子的最低激发态和基态间的 f-f 跃迁能力较小,很难看到发光,例如 Pr³⁺(4f)根据稀土离子的强弱发光性能,设计稀土有机配合物的配位环境。例如,通过调配静电、氢键以及分子间的作用力,形成一个稳定的配位环境,若是需要加强荧光效果,则通过提高配体到稀土金属离子的转换效率的方式,达到既定的配位目标。与此同时,考虑到稀土有机配合物的荧光机理可知,稀土金属的中心离子会影响整体荧光效率,还有配体的能量的传递性效率也可以影响荧光效率与荧光强度。根据上述提到的稀土金属有机配合物的配体过程的影响因素可知,在生产中,可以利用 β-二酮、氨基酸、有

机碱、有机羧酸等多种配体组成混配型三元配合物,从而提升金属有机配合物在发光性质和能量传递过程中更加灵活。同时基于经济效益考虑,可以增加一些造价成本较低的配合物质,例如,将有机配合物引入一定量的非荧光系统离子中,就可以获得价格低廉而且发光性能良好的发光材料。还可以利用稀土掺杂的方式激活有机配合体的活性,达到较高的荧光效果。例如,掺杂少量的 Tb³⁺ 碱土金属邻苯二甲酸。

(2)稀土有机配合物荧光性能。荧光金属有机配合物的最主要的性能在于其发光性能。一方面,由稀土金属以及各种配合体合成的金属有机配合体具有更加独特的结构和性质,能够发出强度较高且颜色纯正的荧光,且发光过程中所消耗的能量较低。是一种性价比、发光效率较高的有机配合体。更重要的一方面是因为稀土金属有机配合体自身还可以引入各种不同的配合体到自身原有的发光中心离子,改变稀土金属原有的环境,引起邻近的电场发生对称性变化,从而进一步激发荧光强度,提高荧光的稳定性。正是因为稀土有机配合体在荧光强度、稳定性等方面的优势性能,使其可以成为生产、生活活动中的发光材料。

3 荧光金属有机配合物的发展前景

稀土金属有机配合物具有的荧光性能,同时具有发光性强,制备性价比高优点,使其具有广泛的应用前景。目前,稀土荧光金属有机配合物常用于萃取分离、杀菌剂、发光及功能材料等生产制造领域。

3.1 荧光金属有机配合物在农业生产中的应用

稀土荧光金属有机配合物形成的新型功能材料,可以改变农业生产中的光合作用。当前,在农业大棚种植技术中,稀土金属有机配合物新材料所合成的有机化合物材料,可以有效吸收紫外线的光,发射出新型的可见荧光,这一过程中将自然界中的紫外线光线转变为可见的红外光线,大大改善农业生产中的光照质量。红外线光对于农作物体内的叶绿素的生产转换具有重要推动作用,当大棚中的光照强度越大,大棚内的室内温度将会越高,降低农作物的病虫害的发生,加快农作物的成熟速率。通过实践生产应用可知,利用稀土金属有机配合物所制成的农业大棚,其农作物的产量可以提高 20%,农作物内的各种微量元素含量也实现大幅度提升。

3.2 荧光金属有机配合物在工业生产中的应用

基于对稀土金属有机配合物的性能的研究中可

以发现,其具有荧光发射峰非常狭窄、荧光寿命长、Stokes 位移较大等优点,因此在工业生产活动中被广泛地应用。在工业生产中需要展开对光信号的识别,之后将其转变为可识别的信号内容,基于此发展需求,稀土金属有机配合物在 DNA 荧光探针生产的创新中得到广泛应用。当前通过 DNA 荧光分子可以将光的识别信号转换成一些数字信号,从而实现对光谱变化的肉眼观察。例如,稀土金属有机配合物 β -二酮配体 DTPA-cs124 结构经过优化制备而成的 DTPA-cs124-CF3,这一类配合物在制药、分子生物学甚至是基因修饰等方面都有广泛的应用。例如,在研究癌变发展周期的过程中,借助这一有机化合物的荧光性能,对于癌细胞进行细胞光学标记,从而跟踪观察癌细胞的变化情况,以及癌变情况,从而精准定位病灶部位,提前预防扩散。同样地,可以利用稀土配合物具有的荧光性质,对人体的蛋白质进行跟踪分析;稀土配合物还可以用于蛋白质的分析,并能迅速培养抵抗病毒的抗体药物。

【参考文献】

- [1]漆义,李巧伟.基于含蒽荧光配体的层柱型金属有机框架的合成及压致变色研究[J].高等学校化学学报,2020,41(3):417-424.
- [2]刘娟娟,陈永雷,陈兴国.新型荧光碳点的制备及其在微量金属离子测定中的应用[J].岩矿测试,2020,39(2):174-187.
- [3]刘志强,武峻峰,陈俊,等.1,3-二(4-咪唑基)苯构筑的两个金属-有机框架化合物:合成、晶体结构和荧光性质[J].无机化学学报,2020,36(1):159-164.
- [4]王阿妮.金属有机配合物及衍生材料的发光和吸附性能研究[D].哈尔滨工业大学,2019.
- [5]钮智刚.几种新型铈配合物设计、合成及光电性能研究[D].南京大学,2019.
- [6]李朝威.金属有机配合物基纳米材料在柔性锌银电池中的应用研究[D].中国科学技术大学,2019.
- [7]张睿珈.三种取代苯甲酸基金属配合物的合成与性质[D].渤海大学,2019.
- [8]贾菲.基于酒石酸衍生物合成的金属配合物的结构及性质研究[D].山西大学,2016.
- [9]曹丽慧,王梦,刘欣,等.两个 Cd(II)金属有机配合物的温控合成、结构和性质[J].陕西科技大学学报,2019,3704:74-78,83.

另外在工业生产中,稀土金属配合物的荧光性能可以制作成各种电子层和传输层之间的发光性质的器件。如,在部分的节能灯和 LED 灯中填充进去稀土金属有机配合化合物,提高 LED 灯的发光的速率和效能。

4 结语

综上所述,随着科学技术的进一步发展,新的材料、新的工艺的创新发展成为社会进步发展的关键所在。在荧光发光方面,较多领域都需要发光效率更高的新材料、新工艺,从而才能够提高行业发展的生产效率和生产质量。而稀土离子所具有的荧光性质,使得制备出来的稀土金属有机配合物成为新材料研发的重要课题。当前金属有机配合物所具有的独特荧光发光性,在现代生产服务中具有广泛的应用空间。当前,根据荧光金属有机配合物的相关合成设计、性能变化,制备方式等的改进,实现对荧光金属有机配合物的不断优化完善,从而不断扩大其应用前景。