

基于咪唑离子液体的锰(II)配合物的合成、晶体结构及发光性能

李凌燕 李 嫚 李 雷 俞云耀 潘尚可 潘建国*

(宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 宁波 315211)

摘要: 室温下, 通过改变卤化咪唑类离子液体的种类, 合成了 2 个结构和光学性能不同的低维锰(II)配合物($\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2[\text{MnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**) 和 $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{MnBr}_4]$ (**2**)). 采用单晶 X 射线衍射、光致发光光谱、X 射线激发发射光谱、衰减曲线、热重分析等手段对配合物进行了详细的表征。X 射线单晶衍射结果表明: 配合物 **1** 属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 中心离子 Mn(II) 为八面体构型; 配合物 **2** 属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 中心离子 Mn(II) 为四面体构型。在 370 nm 紫外光的激发下, 固体配合物 **1** 和 **2** 分别发射深红色光和绿色光, 其荧光寿命分别为 200.11 和 37.23 μs , 量子产率分别为 23.52% 和 5.54%, 并且在 X 射线激发下, 表现出优良的 X 射线荧光性能。

关键词: 锰(II)配合物; 晶体结构; 氢键; 光致发光

中图分类号: O614.71*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)12-2275-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.264

Synthesis, Crystal Structures and Photophysical Properties of Manganese(II) Complexes Based on Imidazole Ionic Liquids

LI Ling-Yan LI Man LI Lei YU Yun-Yao PAN Shang-Ke PAN Jian-Guo*

(Key Laboratory of Photoelectric Detection Materials and Devices of Zhejiang Province,

School of Materials Science & Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract: Two low dimensional Mn(II) complexes, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2)[\text{MnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**) and $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{MnBr}_4]$ (**2**), with different structures and optical properties have been synthesized by changing the types of imidazole ionic liquids species at room temperature. The complexes **1** and **2** have been characterized by single-crystal X-ray diffraction, photoluminescence, X-ray excitation emission spectrum, decay curve and thermogravimetric analysis. The X-ray diffraction results show that **1** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$, and the central Mn(II) has an octahedral configuration, and **2** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$, and the central Mn(II) has a tetrahedron configuration. Under the UV light ($\lambda_{\text{ex}}=370$ nm), solid complexes **1** and **2** emitted deep-red and green emission, respectively. The photoluminescence decay times were 200.11 and 37.23 μs , respectively, and their quantum yield were 23.52% and 5.54%, respectively. Moreover, under the excitation of X-ray, they showed the better X-ray fluorescence performance. CCDC: 1952391, **1**; 1952392, **2**.

Keywords: Mn(II) complex; crystal structure; hydrogen bond; photoluminescence

近年来, 锰配合物因其结构和功能的多样性, 在荧光、磁性、半导体和催化等领域的研究备受关注^[1-5]。根据晶体场和配体的不同, Mn(II) 能够发射从绿色到深红色的荧光^[6-7], 选择不同的有机配体, 可以

合成具有特定发光颜色和性能的锰配合物^[8-11]。与稀土发光材料和铅卤钙钛矿材料相比, 锰配合物具有合成简单、热稳定性高、发光强度高、成本低、毒性低等优点, 有望成为照明、数据存储、平板显示等领域

收稿日期: 2019-06-13。收修改稿日期: 2019-09-16。

国家自然科学基金(No.61775108, 61875096)资助项目。

*通信联系人。E-mail: panjianguo@nbu.edu.cn

的潜在候选材料^[8-9]。

卤化类离子液体作为一种无色环保的材料,在可见光和近红外光区基本无吸收,使得它们成为合适的发光材料的基质^[12-14]。目前,国内外有许多课题组将离子液体与稀土化合物相结合得到了多个系列性能优良的稀土软发光材料^[12-16]。但是,离子液体用于固体发光材料的合成却是一个新的方向。基于离子液体盐的可设计性,通过修饰其现有组成的阴阳离子能够得到具有特定结构和功能的新型离子类化合物^[17]。本文中,我们通过协调卤化咪唑类离子液体的阴离子得到了 2 种离子型锰配合物发光晶体,并对其结构、热稳定性和发光性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验试剂

所用试剂有四水合溴化锰(分析纯,成都化夏试剂有限公司),*N*-甲基咪唑氯盐、*N*-甲基咪唑溴盐(分析纯,兰州奥力科化工有限公司)。所有试剂使用时未经进一步处理。

1.2 测试仪器

采用 Rigaku Raxis-Rapid X 射线单晶衍射仪测定配合物的晶体结构;用德国 Bruker D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪测定配合物的粉末 XRD,测试条件为:Cu K α 辐射($\lambda=0.154$ nm)、工作电压为 40 kV、工作电流为 40 mA、扫描范围 2θ 为 $5^\circ\sim 60^\circ$;用 PE-2400(II)元素分析仪测定元素含量(C,N,H);采用美国 Nicolet 380 型红外光谱仪测定配合物的红外光谱(KBr 压片),测定范围为 $4\ 000\sim 400$ cm^{-1} ;用日立 F-4500 型荧光分光光度计测定配合物的光致发光光谱;用英国爱丁堡 FLS980 荧光光谱仪测定配合物的荧光寿命和量子产率;使用自行搭建的 X 射线激发发射光谱仪测定配合物的 X 射线荧光光谱,激发光源为钨靶 X 射线管;采用德国的 Netzsch STA 449C 热重分析仪进行热分析。

1.3 配合物的合成

配合物 $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2)[\text{MnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**)的合成:称取

$\text{MnBr}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol)、*N*-甲基咪唑氯(0.02 mol)于 25 mL 的烧杯中,加入 8 mL 乙腈溶解,烧杯口覆盖保鲜膜,常温下搅拌 2 h,过滤得到浅黄色透明溶液,覆盖保鲜膜,扎孔,室温放置,自然挥发,5d 后有粉红色针状晶体析出。元素分析按 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{MnN}_2\text{O}$ 的计算值(%):C 18.31,N 10.67,H 3.46;实测值(%):C 18.38,N 10.66,H 3.45。红外光谱(KBr, cm^{-1}):3 408(m),3 152(m),3 117(s),2 877(w),1 620(m),1 580(m),1 550(m),1 445(w),1 384(w),1 299(w),1 281(w),1 157(w),1 080(m),1 010(w),852(w),760(m),622(s)。

配合物 $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2)_2[\text{MnBr}_4]$ (**2**)的合成:合成方法与配合物 **1** 类似,将离子液体换为 *N*-甲基咪唑溴,过滤后得到橙色透明溶液,覆盖保鲜膜,扎孔,置于温度为 7°C 的冰箱保鲜层缓慢挥发,1 周后有黄色块状晶体析出。元素分析按 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{MnN}_4$ 的计算值(%):C 17.77,N 10.36,H 2.61;实测值(%):C 17.68,N 10.32,H 2.62。红外光谱(KBr, cm^{-1}):3 344(m),3 148(m),2 869(w),1 625(m),1 582(m),1 546(m),1 438(w),1 384(w),1 326(w),1 300(w),1 280(m),1 152(w),1 084(m),1 010(w),846(w),760(s),622(s)。

1.4 晶体结构测定

选取配合物 **1** 和 **2** 尺寸分别为 $0.470\text{ mm}\times 0.320\text{ mm}\times 0.290\text{ mm}$, $0.540\text{ mm}\times 0.490\text{ mm}\times 0.380\text{ mm}$ 的优质单晶置于 Rigaku Raxis-Rapid X 射线衍射仪上进行单晶 X 射线衍射分析。使用石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm)作为衍射光源,在低温 93 K 下收集衍射数据。对全部衍射数据进行了吸收校正,用 SHELXS-97 程序中的直接法解出晶体结构,用 SHELXL-97 程序完成结构精修^[18-19]。水分子上的氢原子由差值 Fourier 合成法给出,其余氢原子由理论计算加入。对非氢原子坐标及其各向异性温度因子进行了全矩阵最小二乘法修正。详细的晶体结构数据见表 1,主要的键长和键角见表 2,氢键数据见表 3。

CCDC:1952391, **1**;1952392, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据
Table 1 Crystal data of complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{MnN}_2\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{MnN}_4$
Formula weight	262.42	540.77
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/n$	$P\bar{1}$

续表 1

a / nm	1.139 5(2)	0.775 67(16)
b / nm	0.729 63(15)	0.796 21(16)
c / nm	1.172 6(2)	1.526 9(3)
$\alpha / (^{\circ})$		99.28(3)
$\beta / (^{\circ})$	100.07(3)	94.49(3)
$\gamma / (^{\circ})$		116.26(3)
V / nm^3	0.959 9(3)	0.822 6(4)
Z	4	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.816	2.183
$F(000)$	524	510
θ range / $(^{\circ})$	3.30~25.35	3.05~24.71
Range of h, k, l	$-13 \leq h \leq 13,$ $-8 \leq k \leq 8,$ $-14 \leq l \leq 14$	$-9 \leq h \leq 9,$ $-9 \leq k \leq 9,$ $-16 \leq l \leq 17$
Parameter	107	154
Collected reflection	6 826	6 337
Unique reflection	1 754	2 805
Observed reflection [$I > 2\sigma(I)$]	1 624	1 927
Absorption correction / mm^{-1}	2.157	10.503
R_{int}	0.042 8	0.163 6
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.064\ 1, wR_2=0.183\ 5$	$R_1=0.085\ 4, wR_2=0.199\ 3$
R (all data)	$R_1=0.068\ 6, wR_2=0.187\ 0$	$R_1=0.116\ 0, wR_2=0.256\ 0$
Goodness of fit	1.104	1.182
Largest diff. peak and hole / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	1 923 and $-1\ 003$	1 950 and $-2\ 853$

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长(nm)和键角($^{\circ}$)Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for complexes 1 and 2

1					
Mn1-O1	0.223 8(5)	Mn1-Cl2	0.256 29(18)	Cl1-Mn1 ⁱⁱ	0.253 95(18)
Mn1-Cl1	0.253 08(19)	Mn1-Cl3	0.259 22(18)	Cl3-Mn1 ⁱ	0.260 29(18)
Mn1-Cl1 ⁱ	0.253 95(18)	Mn1-Cl3 ⁱⁱ	0.260 29(18)		
O1-Mn1-Cl1	86.90(15)	O1-Mn1-Cl3	87.48(15)	Cl1 ⁱ -Mn1-Cl3 ⁱⁱ	91.43(6)
O1-Mn1-Cl1 ⁱ	85.83(15)	Cl1-Mn1-Cl3	91.17(6)	Cl2-Mn1-Cl3 ⁱⁱ	93.15(6)
Cl1-Mn1-Cl1 ⁱ	172.73(5)	Cl1 ⁱ -Mn1-Cl3	88.28(6)	Cl3-Mn1-Cl3 ⁱⁱ	172.95(5)
O1-Mn1-Cl2	178.08(15)	Cl2-Mn1-Cl3	93.89(6)	Mn1-Cl1-Mn1 ⁱⁱ	92.48(5)
Cl1-Mn1-Cl2	94.41(6)	O1-Mn1-Cl3 ⁱⁱ	85.48(15)	Mn1-Cl3-Mn1 ⁱ	89.64(5)
Cl1 ⁱ -Mn1-Cl2	92.86(6)	Cl1-Mn1-Cl3 ⁱ	88.23(6)		
2					
Mn1-Br2	0.247 1(3)	Mn1-Br1	0.249 4(3)	Mn1-Br3	0.251 8(3)
Mn1-Br4	0.249 0(3)				
Br2-Mn1-Br4	112.00(11)	Br4-Mn1-Br1	105.21(9)	Br4-Mn1-Br3	107.49(9)
Br2-Mn1-Br1	104.74(8)	Br2-Mn1-Br3	113.41(9)	Br1-Mn1-Br3	113.76(11)

Symmetry codes: ⁱ $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; ⁱⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.

表 3 配合物 1 和 2 的氢键数据

Table 3 Parameters of hydrogen bonds for complexes 1 and 2

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠ D-H...A / (°)
1				
N1-H1A...Cl1 ⁱ	0.086 0	0.291 4	0.352 7	129.75
N2-H2B...Cl2 ⁱⁱ	0.086 0	0.292 8	0.364 0	141.35
O1-H12...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.084 0	0.245 6	0.321 4	150.53
O1-H11...Cl2 ^{iv}	0.083 8	0.241 6	0.322 2	161.72
2				
N1-H1A...Br2 ^v	0.086 0	0.294 9	0.374 4	154.68
N2-H2A...Br2 ^{vi}	0.086 0	0.306 9	0.384 5	151.23
N3-H3A...Br4 ^{vii}	0.086 0	0.294 3	0.361 9	136.86
N4-H4A...Br1 ^{viii}	0.086 0	0.300 9	0.384 0	162.99

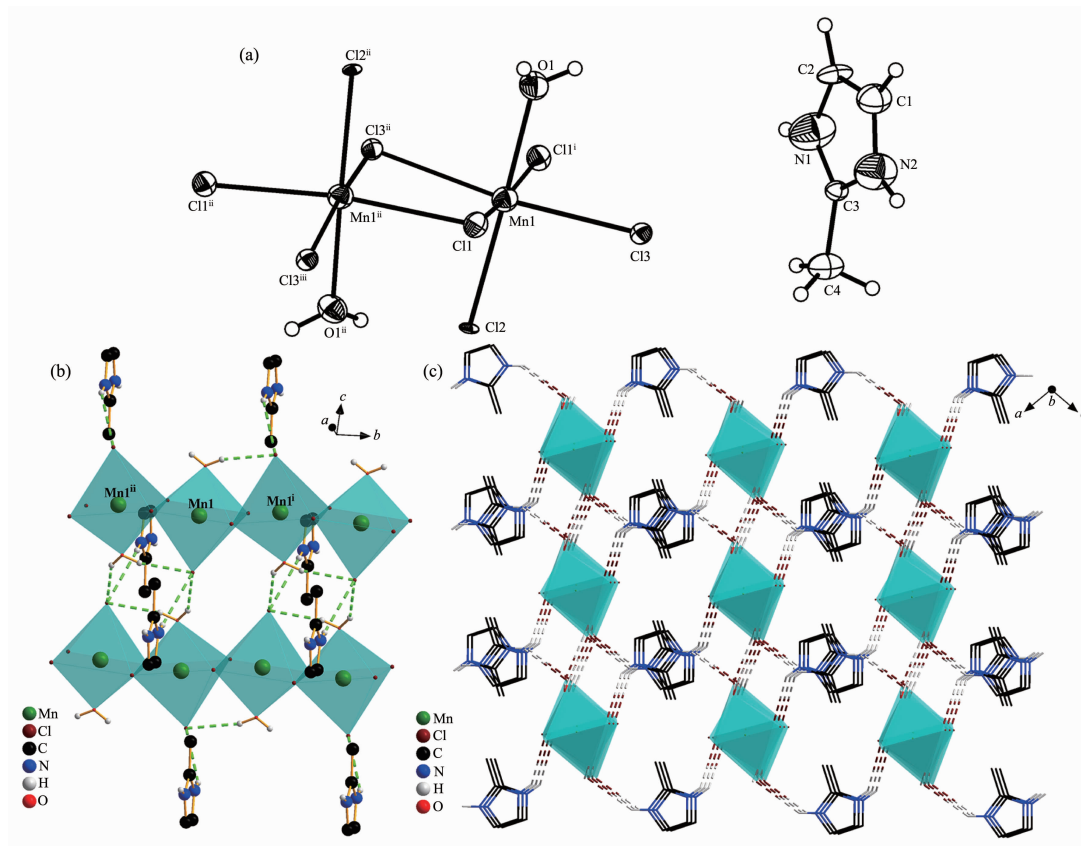
Symmetry codes: ⁱ $x, y+1, z$; ⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z$; ⁱⁱⁱ $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; ^{iv} $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; ^v $-x+2, -y+2, -z+1$; ^{vi} $-x+3, -y+3, -z+1$; ^{vii} $-x+2, -y+2, -z$; ^{viii} $x+1, y, z$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构

配合物 1 属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群。如图 1(a)

所示, 1 的不对称单元中包含 1 个孤立的 $(C_4H_7N)^+$ 和 1 个 $[MnCl_3H_2O]^-$ 八面体, 中心离子 Mn(II) 分别与 5 个氯离子和 1 个水分子中的氧原子配位构成了变形八面体 $[MnCl_3(H_2O)]^-$, 其中水分子和 1 个氯离子位于



Ellipsoid probability: 50%; Symmetry codes: ⁱ $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; ⁱⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; ⁱⁱⁱ $x, -1+y, z$

图 1 (a) 配合物 1 的不对称单元图; (b) 配合物 1 由氢键构筑的二维结构图; (c) 配合物 1 的三维堆积图

Fig.1 (a) Asymmetric unit diagram of complex 1; (b) 2D structure diagram of complex 1 with hydrogen bonds;

(c) 3D stacking diagram of complex 1

八面体的轴向位置,余下 4 个氯离子位于八面体的赤道平面,2 个氯离子桥连 2 个 Mn(II)离子形成每相邻 2 个八面体共享一条棱的线状结构。配合物 **1** 中 Mn-O 键长为 0.223 8(5) nm, Mn-Cl 键长在 0.253 08(19)~0.260 29(18) nm 之间, Mn(II)⋯Mn(II)距离为 0.366 20 (17) nm, 轴向位置 O-Mn-Cl 键角为 178.08(15)°, 赤道平面对角线处 Cl-Mn-Cl 键角分别为 172.73(5)°和 172.95(5)°, 其余键角均在正常值范围内^[9,27]。配合物 **1** 中存在 N-H⋯Cl 和 O-H⋯Cl 两种类型的氢键,咪唑环上的 N 原子相连的 H 原子与相邻八面体上 Cl⁻离子形成氢键 N1-H1A⋯Cl1ⁱ 和 N2-H2B⋯Cl2ⁱⁱ, 八面体上的 H₂O 分子与邻近八面体上的 Cl⁻离子形成 O1-H12⋯Cl2ⁱⁱⁱ 和 O1-H11⋯Cl2^{iv}。由图 1(b)可知,氢键 N2-H2B⋯Cl2ⁱⁱ, O1-H11⋯Cl2^{iv} 和 O1-H12⋯Cl2ⁱⁱⁱ 将链与链互相连接形成二维平面结构,二维平面结构再通过氢键 N1-H1A⋯Cl1ⁱ 进一步扩展成三维超分子结构(图 1(c))。使用 Platon 软件进行数据分析,配合物 **1** 中存在同种咪唑环之间的面对面 π - π 堆积作用,环与环(咪唑环 N1→C1→C2→N2→C3)的平面质心距离为 0.386 67(8) nm,二面角为 1.7°(Symmetry codes: 1/2-x, -1/2+y, 3/2-z; 1/2-x, 1/2+y, 3/2-z)。氢键和 π - π 堆积作用增强

了配合物 **1** 结构的稳定性。

配合物 **2** 属三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$ 。由图 2(a)可知,配合物 **2** 的不对称单元由 2 个(C₄H₇N)⁺和 1 个 [MnBr₄]²⁻四面体组成,4 个溴离子位于四面体的顶点, Mn-Br 键长为 0.247 1(3)~0.251 8(3) nm, Br-Mn-Br 为 104.74(11)°~113.76(11)°, 偏离正四面体的键角 109.5°较少,说明 [MnBr₄]²⁻ 为轻微变形的四面体^[20-21]。由图 2(b)可知,配合物 **2** 中只存在 N-H⋯Br 一种氢键,咪唑环上的 N 原子相连的 H 原子与相邻四面体上的 Br⁻形成氢键 N1-H1A⋯Br2^v, N2-H2A⋯Br2^{vi}, N3-H3A⋯Br4^{vii}, N4-H4A⋯Br1^{viii}, 氢键键长 0.361 9~0.384 5 nm, 键角 136.86°~162.99°, 氢键的存在使得配合物 **2** 由零维扩展成二维层状结构。此外,使用 Platon 数据分析可知,配合物 **2** 中存在平行咪唑环之间的 π - π 堆积作用,环 1(N1→C1→C2→N2→C3)平面之间存在 2 种不同作用力的堆积,面与面的质心距离分别为 0.391 39(8)和 0.385 10(8) nm(Symmetry codes: 1-x, 1-y, 1-z; 2-x, 1-y, 1-z); 环 2(N3→C5→C6→N4→C7)平面之间只存在一种堆积,面与面的质心距离为 0.353 73(7) nm(Symmetry code: 1-x, 2-y, -z)。如图 2(c)所示, π - π 堆积作用将配合物 **2** 的层与层相互堆砌进一步构筑成稳定三维网状结构。

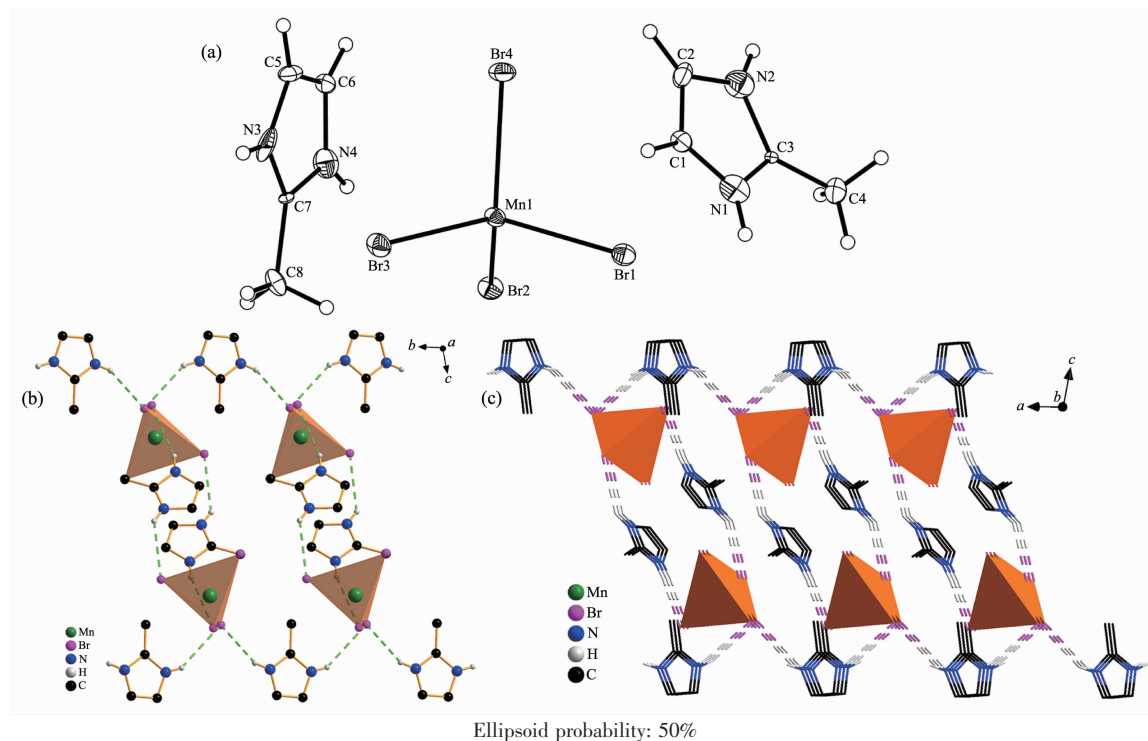


图 2 (a) 配合物 **2** 的不对称单元图; (b) 配合物 **2** 由氢键构筑的二维结构图; (c) 配合物 **2** 的三维堆积图
Fig.2 (a) Asymmetric unit diagram of complex **2**; (b) 2D structure diagram of complex **2** with hydrogen bonds; (c) 3D stacking diagram of complex **2**

2.2 配合物的 PXRD 分析

配合物 **1** 和 **2** 的单晶 X 射线衍射拟合数据 (Simulated) 和粉末 X 射线衍射数据 (Measurement) 吻合图分别如图 3(a)、3(b) 所示。对于配合物 **1**, 可以看

出由单晶结构拟合得到的衍射峰位置与粉末 X 射线衍射图的峰位置完全一致。配合物 **2** 的图中, 除去个别小的杂峰, 主峰吻合性都较好, 表明 2 个配合物均为纯相^[22]。

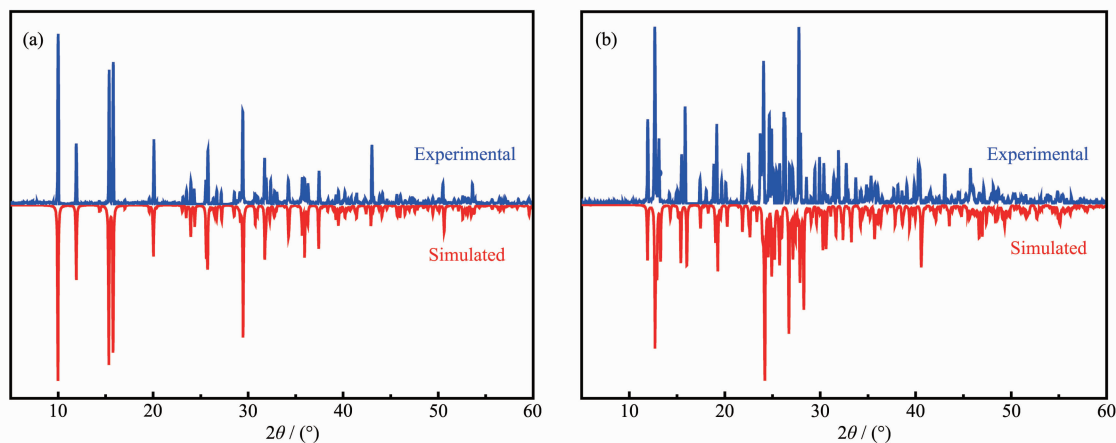


图 3 配合物 **1** (a) 和 **2** (b) 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of complexes **1** (a) and **2** (b)

2.3 配合物的热稳定性分析

在氮气氛围中以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升到 $770\text{ }^{\circ}\text{C}$, 分别得到了 2 个配合物的 TG-DTA 曲线图。图 4(a) 为配合物 **1** 的 TG-DTA 曲线, 从 TG 曲线可以看出, 配合物 **1** 在整个温度范围内经历了 4 次失重, 第一次失重在 $53\sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, 对应于 DTA 曲线中 $83\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右出现的吸热峰, 失重率为 6.15% (理论值 6.86%), 表示配合物 **1** 开始分解, 失去配位水。随着温度的升高, DTA 曲线在 $213\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有 1 个尖锐的吸热峰, 该温度为失去配位水后配合物的熔点。该熔点过后开始明显的失重, 自 225 至 $483\text{ }^{\circ}\text{C}$ 经历了 2 步失重, 总失重率为 43.77% (理论值 45.18%),

对应配合物 **1** 失去离子液体部分剩余二氯化锰。 $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的吸热峰对应二氯化锰的熔点 (参考值 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$), 熔点过后二氯化锰开始分解。配合物 **2** 的 TG-DTA 曲线如图 4(b) 所示, 从 DTA 曲线可以看出, 配合物 **2** 的熔点在 $113\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。由 TG 曲线可知, 配合物 **2** 经历了 2 次失重, $230\sim 493\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的失重率为 59.77% (理论值 60.29%), 对应配合物 **2** 失去离子液体部分剩余二溴化锰。 $688\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的吸热峰对应二溴化锰的熔点 (参考值 $698\text{ }^{\circ}\text{C}$), 熔点过后二溴化锰分解, 开始第二次失重。由此可见, 配合物 **2** 具有较好的热稳定性。

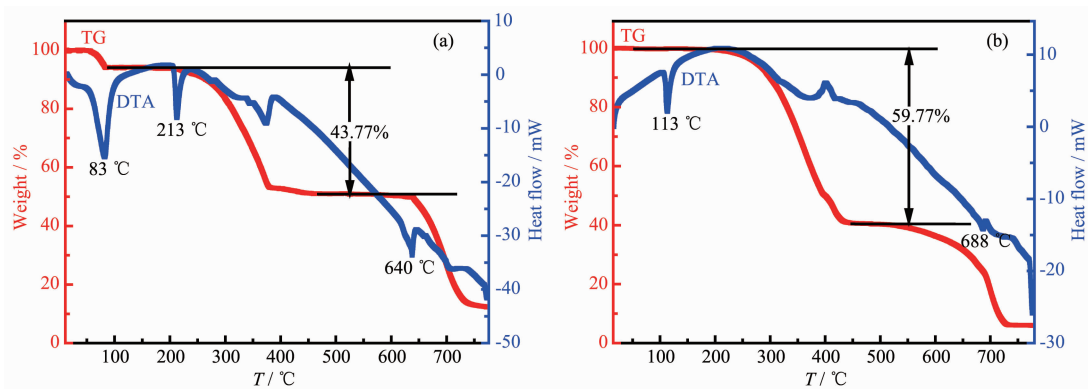


图 4 配合物 **1** (a) 和 **2** (b) 的 TG-DTA 曲线

Fig.4 TG-DTA curves of complexes **1** (a) and **2** (b)

2.4 光谱分析

2.4.1 配合物的光致发光光谱

室温下测得的配合物 **1** 和 **2** 的固体光致发光光谱如图 5 所示, 在 365 nm 的紫外灯照射下晶体发

光图如图 5(a)和 5(b)中插图所示。图 5(a)为配合物 **1** 在监测波长 630 nm 下得到的激发光谱(左)和在最佳激发波长 370 nm 下得到的发射光谱(右)。根据 T-S 图和相关参考文献^[24-25]分析知,激发峰的位置对应于 Mn(II)八面场中 6A_1 基态到不同激发态的电子跃迁,332 和 370 nm 处的激发峰来自于 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_g(D)$ 和 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_{2g}(D)$ 跃迁,425 和 451 nm 处的激发峰来自于 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_{1g}$, ${}^4E_g(G)$ 跃迁和 ${}^4T_{2g}(G)$ 跃迁,540 nm 处的激发峰来自于 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$ 。分别选取以上 5 个波长的紫外光激发均能得到位于 630 nm 处的宽发射带(激发波长为 370 nm 时最强),符合八面体场中 Mn(II) ${}^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_1$ 的特征辐射跃迁。配合物 **2** 激发峰的位置对应于 Mn(II)四面体场中 6A_1 基态到不同激发态的电子跃迁,370 和 380 nm 处的激发峰来自于 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$ 和 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$ 跃迁,438 和 452 nm 处的激发峰来自于 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, ${}^4E(G)$ 和 ${}^4T_2(G)$ 跃迁,468 nm 处的激发峰来自于 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G)$ 跃迁^[26-27]。在 370 nm 的紫

外光激发下,得到 525 nm 处的最强发射峰,该峰源自四面体场 Mn(II) ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$ 特征辐射跃迁。

2.4.2 配合物的荧光寿命与量子产率

图 6(a)和 6(b)分别为配合物 **1** 和 **2** 在 370 nm 紫外光的激发下得到的荧光寿命曲线,使用单指数函数 $Y=Y_0+A_1e^{-\lambda t}$ (A_1 为指前因子, Y_0 为初始强度)拟合得到配合物 **1** 和 **2** 的荧光寿命分别为 200.11 和 37.23 μs 。配合物 **1** 的荧光寿命较长,可能是因为较小的 Mn(II)···Mn(II)距离(0.366 2 nm)使得配合物 **1** 中 Mn(II)轨道间的自旋耦合作用增强,激发态电子跃回基态的过程中经历了比较复杂的非辐射跃迁过程,导致配合物 **1** 的荧光寿命延长^[23,25,28]。室温下,利用积分球法在 370 nm 紫外光激发下测定了配合物 **1** 和 **2** 的量子产率,分别为 23.52% 和 5.54%。配合物 **1** 具有较高的量子产率,能够提高荧光成像系统中的能量转换率,配合物 **2** 具有较短的荧光衰减,能够提高荧光成像系统的能量分辨率。

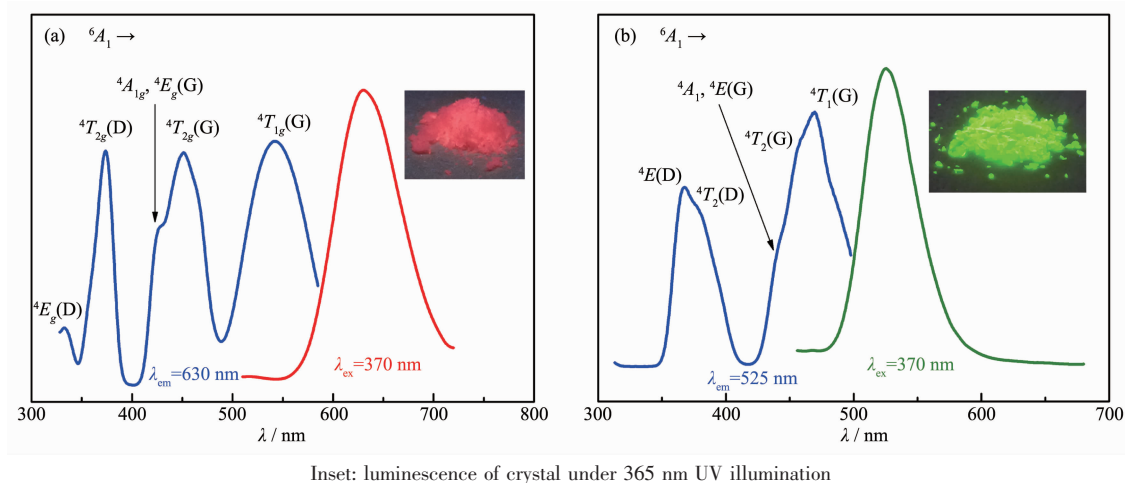


图 5 配合物 **1** (a)和**2** (b)的激发光谱 (左)和发射光谱 (右)

Fig.5 Excitation (left) and emission (right) spectra of complexes **1** (a) and **2** (b)

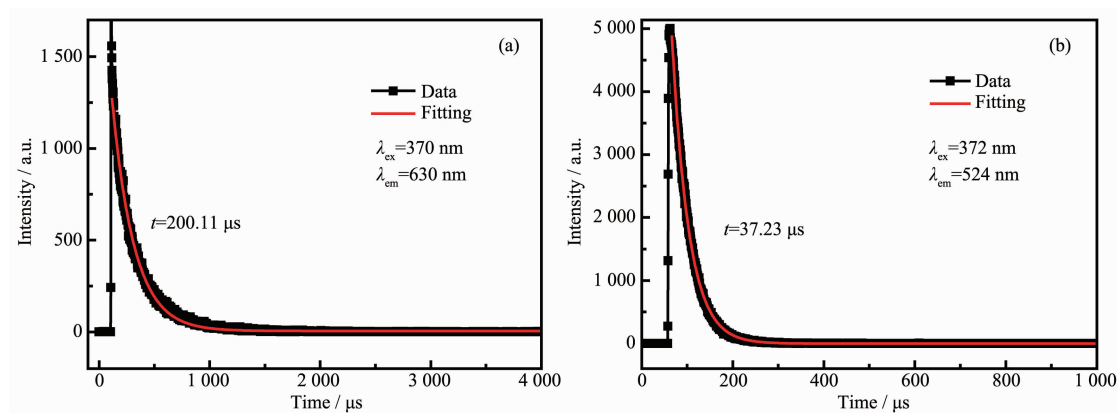


图 6 配合物 **1** (a)和**2** (b)的荧光寿命

Fig.6 Fluorescence lifetimes of complexes **1** (a) and **2** (b)

2.4.3 配合物的 X 射线激发发射光谱

图 7(a)和 7(b)分别为配合物 **1** 和 **2** 的 X 射线激发发射光谱。如图所示,在 X 射线的激发下配合物 **1** 和 **2** 分别在 629 和 528 nm 处有荧光发射峰,与光

致发光光谱发射峰的位置基本一致。配合物 **1** 和 **2** 的 X 射线荧光性质有望使其成为一种潜在的 X 射线探测材料,这种性质在以往的配合物中少有报道^[1,3-4,20-21]。

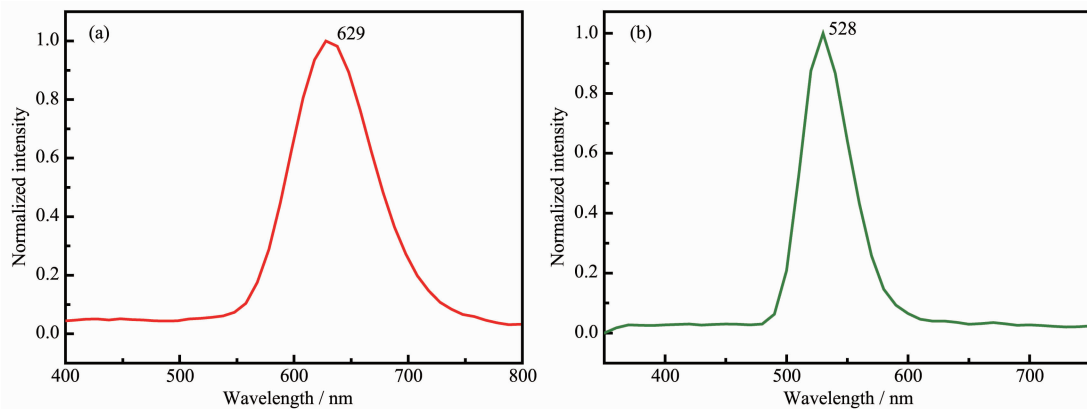


图 7 配合物 **1** (a)和 **2** (b)的 X 射线激发发射光谱

Fig.7 X-ray stimulated luminescence spectra of complexes **1** (a) and **2** (b)

3 结 论

采用廉价的原料和简易的方法合成了 2 种无铅、无稀土的离子型锰配合物发光材料。光学性能测试结果表明,配合物 **1** 和 **2** 都具有较好的发光强度和荧光量子效率,且在 X 射线激发下表现出良好的 X 射线荧光性能,有望作为经济环保的发光材料,应用于光致发光和高能粒子探测等领域。同时,基于离子液体的固体发光材料的合成也为离子液体的应用开辟了一个新的方向。

参考文献:

- [1] Palion-Gazda J, Machura B, Klemens T, et al. *Polyhedron*, **2014**,**81**:465-474
- [2] Albert-Cotton F, Daniels L M, Huang P L. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:3576-3578
- [3] Mostafa M F, El-Dean T S, Tammam A K. *Mater. Chem. Phys.*, **2016**,**180**:373-382
- [4] Jana M S, Pramanik A K, Sarkar D, et al. *Polyhedron*, **2014**, **81**:66-73
- [5] Puzan A N, Baumer V N, Lisovytskiy D V, et al. *J. Solid State Chem.*, **2018**,**260**:87-94
- [6] Lu J, Shen L J. *Solid State Sci.*, **2018**,**81**:66-70
- [7] Wang X J, Jia D D, Yen W M. *J. Lumin.*, **2003**,**102-103**:34-37
- [8] Bortoluzzi M, Castro J, Enrichi F, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2018**,**92**:145-150
- [9] Artem'ev A V, Berezin A S, Brel V K, et al. *Polyhedron*, **2018**,**148**:184-188
- [10] Bortoluzzi M, Castro J, Trave E, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2018**,**90**:105-107
- [11] Hausmann D, Kuzmanoski A, Feldmann C. *Dalton Trans.*, **2016**,**45**:6541-6547
- [12] Li H R, Liu P, Shao H F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**: 5533-5540
- [13] Li H R, Shao H F, Wang Y G, et al. *Chem. Commun.*, **2008**, **41**(41):5209-5211
- [14] Yi S J, Wang J, Feng Z Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2017**, **121**:9302-9310
- [15] LI Huan-Rong(李焕荣), WANG Tian-Ren(王天任). *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报), **2018**,**39**(4):425-439
- [16] Yi S J, Wang J, Chen X. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**,**17** (31):20322-20330
- [17] Tang S, Babai A, Mudring A V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**:7631-7634
- [18] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [19] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [20] Zhang Y, Liao W Q, Fu D W, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**: 3942-3946
- [21] Jiang C L, Zhong N, Luo C H, et al. *Chem. Commun.*, **2017**, **53**(44):5954-5957
- [22] Wang Z, Bai F Y, Xing Y H, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**,**636**:1570-1575
- [23] Rodríguez-Lazcano Y, Nataf L, Rodríguez F. *Phys. Rev. B*, **2009**,**80**(8):085115

-
- [24]Cotton F A, Goodgame D M L, Goodgame M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**,**83**(22):4690-4699
- [25]Bai X W, Zhong H Z, Chen B K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2018**,**122**:3130-3137
- [26]Ye H Y, Zhou Q H, Niu X H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**:13148-13154
- [27]Mei Y X, Yu H, Wei Z H, et al. *Polyhedron*, **2017**,**127**:458-463
- [28]Rodríguez-Lazcano Y, Nataf L, Rodríguez F. *J. Lumin.*, **2009**, **129**:2000-2003