二氰基二硫纶·联吡啶过渡金属配合物的电子吸收光谱和荧光光谱

王守兴*[1,2] 柏 冬[2] 彭正合[1] 秦子斌[1]
([1] 武汉大学化学系, 武汉 430072)
([2] 枣庄师专化学系, 枣庄 277160)

本文得到二氰基二硫纶·联吡啶过渡金属配合物 [M(mnt)(bpy)] (M = Mn (Ⅱ)、Fe (Ⅱ)、Co (Ⅱ)、Ni (Ⅱ)、Cu (Ⅱ)、Zn (Ⅱ); mnt = 二氰基二硫纶; bpy = 联吡啶) 在室温下不同溶剂中的电子吸收光谱和荧光发射光谱及固态荧光光谱, 讨论了该类配合物的电子吸收光谱和荧光光谱与中心金属离子及溶剂性质间的关系。

关键词: 二氰基二硫纶 过渡金属配合物 电子吸收光谱 荧光光谱
分类号: O614

近年来, 对二硫纶类配体和二亚胺类配体与金属离子形成的混合配体金属配合物的结构、性质及功能的研究日益广泛[1~5]。由于该类配合物特有的配体间电荷转移跃 (LL′CT), 使其具有独特的光电特性, 有可能成为一类新型的功能配合物材料。本文报道的二氰基二硫纶·联吡啶过渡金属配合物的电子吸收光谱和荧光光谱, 部分数据曾在前期工作中有过报道, 但为了系统和便于比较, 在此一并列出。

1 实验部分

1.1 样品与试剂

样品配合物 [M(mnt)(bpy)] 按文献[1,2]制备, 溶剂均为分析纯, 其中 DMF 经 K_2CO_3 干燥处理。

1.2 仪器及方法

室温下, 溶液的电子吸收光谱用日产岛津 UV-240 型分光光度计 (200 ~ 900nm) 测量, 固态和溶液荧光发射光谱用日产岛津 FR-500 型荧光光谱仪 (200 ~ 900nm) 测量, 所用溶剂均经荧光预检测, 对样品光谱无干扰, 故未作特殊处理。

2 结果与讨论

2.1 电子吸收光谱

表 1 列出了六种配合物在五种不同类型有机溶剂中的电子吸收光谱数据, 其中溶剂的极性自上而下递减, 前三者的介电常数与后二者分别相当。

通过对室温下多种溶剂中金属配合物 [M(mnt)(bpy)] 的电子吸收光谱研究发现, 金属离

收稿日期: 2001-06-27。收修改稿日期: 2001-07-20。
国家自然科学基金资助课题 (No. 29771025)。
* 通讯联系人。
第一作者: 王守兴, 男, 37 岁, 副教授; 研究方向: 功能配合物的合成、结构和性质。

表 1　[M(mnt)(bpy)]及其配体溶液的电子吸收光谱 λ_{max}(nm)(lgε)

Table 1　Electronic Absorption Spectral Date for [M(mnt)(bpy)] and Ligand in Various Solvents

solvent	compound	band Ⅰ	band Ⅱ	band Ⅲ	band Ⅳ	band Ⅴ
DMSO	MnLL′		430(3.68)	386(3.84)	280(4.37)	
	FeLL′		478(3.38)	388(3.92)	279(4.34)	
	CoLL′		442(3.52)	394(3.59)	266(4.37)	
	NiLL′		480(3.51)	384(3.69)	272(4.46)	
					296(4.36)	
	CuLL′		490(3.48)	367(3.88)	282(4.39)	
					262(2.68)	
	ZnLL′		488(3.33)	366(4.18)	274(4.48)	
	Na_2(mnt)			382(4.11)	274(4.18)	
	bpy				282(4.19)	
DMF	MnLL′		430(3.46)	388(3.69)	280(4.23)	
	FeLL′		432(3.60)	368(3.95)	278(4.58)	
	CoLL′	670(3.15)	442(3.37)	396(3.59)	268(4.71)	
	NiLL′	850(2.0)	477(3.29)	400(3.34)	275(4.36)	
	CuLL′		492(3.32)	366(3.89)	282(4.35)	
	ZnLL′		445(3.59)	360(4.26)	272(4.60)	
	Na_2(mnt)			392(3.76)	266(3.59)	
	bpy				280(3.58)	
ACET	MnLL′		510(2.50)	365(3.61)	328(3.74)	
			410(3.28)			
	FeLL′		520(3.81)	356(4.05)	323(4.08)	
			487(3.73)			
	CoLL′		431(3.50)	394(3.62)	327(4.12)	
	NiLL′	870(2.81)	476(3.54)	397(3.51)	327(3.89)	
	CuLL′		495(3.51)	357(3.77)	322(3.62)	
			510(3.50)			
	ZnLL′			347(3.87)	320(3.68)	
	Na_2(mnt)			378(3.97)	318(3.42)	
	bpy				325(3.03)	
THF	MnLL′		450vw	375(3.70)	288(4.39)	244(4.42)
					270(4.41)	
	FeLL′		510vw	364(3.55)	282(4.04)	240(4.26)
					269(4.06)	
	CoLL′		438(2.89)	393(3.26)	291(4.27)	259(4.36)
						244(4.34)
	NiLL′		496(3.49)	392(3.33)	293(4.29)	252(4.44)
	CuLL′		520(2.35)	362(3.56)	292(4.15)	240(4.09)
	ZnLL′			346(3.88)	297(3.92)	244(4.03)
	Na_2(mnt)			380(3.91)	264(3.94)	240(3.94)
	bpy			370(3.97)	287(4.00)	242(3.96)
DICE	MnLL′		460vw	385(3.35)	298(4.19)	244(4.07)
	FeLL′		530vw	362(3.67)	310(4.26)	246(4.18)
	CoLL′		440(3.09)	396(3.28)	298(4.25)	260(4.38)
	NiLL′		484(3.26)	398(3.15)	296(4.26)	252(4.29)
	CuLL′		516vw	386(3.08)	301(3.91)	248(3.83)
	ZnLL′			348(3.39)	296(3.80)	248(3.79)

vw-very weak

子对紫外区光谱的影响不大。从表1可知:

(1) 配合物在五种溶剂中的电子吸收光谱可以分为三种情况, 即(a) DMSO和DMF溶剂中, (b)THF和1、2-二氯乙烷(DICE)溶剂中, 其横向和纵向都分别呈现出一些相似的趋势, (c)丙酮(ACET)溶剂中, 带Ⅱ与带Ⅴ分别与(a)、(b)有些类似, 自成一种。

(2) 溶剂对带Ⅲ-Ⅴ中的多数带影响不太大, 只是少数不规则, 出现例外。

(3) 带Ⅲ本质上属于配体 mnt^{2-} 的 π^b-π^* 跃迁, 带Ⅳ、Ⅴ同属于 bpy 和 mnt^{2-} 内部 π^b-π^* 跃迁的迭加, 表明此三带的跃迁能级所含金属轨道的成分较少, 带Ⅲ受金属离子的影响比带Ⅳ大, 且 d^{10} 电子的锌配合物具有最短的波长和较大的吸收系数。

(4) 带Ⅴ在DMSO、DMF和丙酮溶剂中没有出现, 可能是由于溶剂的极性效应抑制了 π^b-π^* 跃迁。

(5) 位于410~530nm的谱带Ⅱ, 在bpy或 mnt^{2-} 的金属配合物的电子吸收光谱均不存在, 带Ⅱ应属HOMO(mnt^{2-}为主体)到bpy的 π^* 跃迁[6], 故可指定为配体 mnt^{2-} 到配体bpy的电荷转移跃迁(LL′CT)。表中几乎所有配合物都显示出此跃迁带, 不过有些较弱, 甚至在个别溶剂中未观察到。该吸收带与中心金属离子有关, 受溶剂的影响也较大, 这种影响较有规律地出现在钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)、铜(Ⅱ)的配合物, 且随 d 电子数的增大, 该吸收带出现红移, 发生这种红移的原因是由于配合物的基态偶极矩大于激发态, 文献[7]中类似物的计算表明了这点。

(6) 带Ⅰ与带Ⅱ一样含有LL′CT, 但后者具有更多的 M → L(L′)电荷转移跃迁成分, 镍(Ⅱ)配合物的带Ⅰ和锌(Ⅱ)配合物的带Ⅱ分别只在某些介质中被明显观察到, 证实了这种推测。溶剂对电子吸收光谱的影响是很复杂的, 除了介电常数、极性、等因素外, 还有折射率以及影响配合物分子微环境的各种因素。也许正因为如此, 没能得到该类配合物的电子吸收光谱的统一的溶剂效应, 此工作有待进一步研究, 这将是很有意义的。

2.2 荧光发射光谱

2.2.1 固态荧光光谱

表2 配合物的固态荧光光谱

Table 2 Fluorescence Spectra of [M(mnt)(bpy)](in solid state)

compound	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	I_{max}
MnLL′	220	525	5711
ZnLL′	220	520	4134
CoLL′	220	526	810
NiLL′	220	530	1154
		410	561
CuLL′	220	524	582

由于室温下铁(Ⅱ)配合物的发射光谱信号较弱, 因此, 以所得铁(Ⅱ)配合物的发射光谱为参比, 得到其余五种金属配合物的发射光谱, 所得相应的光谱数据列于表2。作为例子, 图1给出了配合物[Co(mnt)(bpy)]的激发光谱和发射光谱曲线。

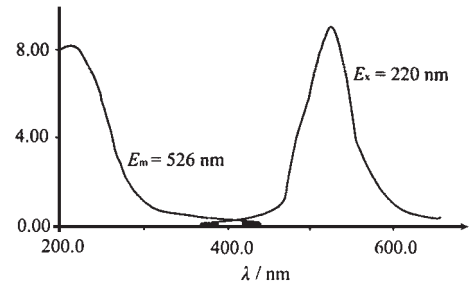

图1 固态配合物[Co(mnt)(bpy)]的荧光光谱

Fig. 1 Fluorescence Spectrum of [Co(mnt)(bpy)](in solid state)

从表2中数据可以看出, 室温下六

种金属配合物在 400 ~ 600nm 波长范围内出现强度不等的荧光光谱，其发射强度按下列金属离子的顺序 Mn (Ⅱ) > Zn (Ⅱ) ≫ Ni (Ⅱ) > Co (Ⅱ) > Cu (Ⅱ) ≫ Fe (Ⅱ)依次减弱，这表明中心金属离子 d 轨道半满或全满对此类配合物的荧光发射有利，而接近半满或全满则不利。据此可以推知，该类配合物的固态荧光发射跃迁与电子吸收带 II 相对应，在本质上属于配体间的电荷转移跃迁(LL′CT)。

2.2.2　溶液荧光光谱

表 3 列出了室温下除锌(Ⅱ)以外的五种金属配合物分别在 DMSO、DMF、丙酮 (ACET) 和 1, 2- 二氯乙烷(DICE)中(~ 10^{-5}mol · L^{-1})荧光发射光谱的数据。由于实测发射强度 I_{max} 的标度是任意的(在所有情况下采用同一种标度)，故按下列公式[8]:

$$f_i = 4.33 \times 10^{-9} \times I_{max} \times W_{1/2}$$

$$P_i = 0.667 \times n^2 \times \nu_{ex} \times f_i$$

$$\tau_i = P_i - 1$$

并令溶液的折光系数等于溶剂的折光系数，计算得相应荧光发射光谱的振子强度 f_i、跃迁几率 P_i 和激发态寿命 τ_i，一并列入表 3。

表 3　配合物在溶液中的荧光发射光谱

Table 3　Fluorescence Spectra of [M(mnt)(bpy)] in Various Solutions(~ 10^{-5}mol · L^{-1})

solvent	compound	λ_{ex}/nm	λ_{max}/nm	$I_{max}/\times 10^{-3}$	$W_{1/2}/cm^{-1}$	f_i	$P_i \times 10^{-8}/sec^{-1}$	τ_i/sec
DMSO	MnLL′	350	460	7.88	9901	0.338	4.01	0.249
	FeLL′	352	455	8.20	9804	0.348	4.09	0.244
	CoLL′	356	460	6.04	9709	0.254	2.92	0.342
	NiLL′	365	458	6.00	9524	0.247	2.70	0.370
	CuLL′	350	460	5.75	9615	0.239	2.84	0.352
DMF	MnLL′	355	440	9.62	8333	0.347	3.76	0.266
	FeLL′	365	427	12.52	11494	0.623	6.38	0.158
	CoLL′	360	458	4.50	9615	0.187	1.97	0.508
	NiLL′	350	428	2.44	8849	0.0935	1.04	0.962
	CuLL′	345	460	7.68	7874	0.262	3.00	0.333
ACET	MnLL′	370	450	7.42	9707	0.312	2.81	0.356
	FeLL′	356	425	9.76	11628	0.491	4.77	0.210
	CoLL′	360	440	2.00	9434	0.817	0.776	1.287
	NiLL′	363	420	15.50	12345	0.828	7.74	0.129
	CuLL′	365	446	7.20	9615	0.300	2.77	0.361
DICE	MnLL′	358	456	10.20	8130	0.359	3.90	0.256
	FeLL′	345	453	29.45	8475	1.08	12.63	0.0792
			424	28.75	8334	1.04	12.16	0.0822
	CoLL′	365	455	2.66	9434	0.109	1.14	0.877
	NiLL′	378	460	2.82	10101	0.123	1.20	0.833
	ZnLL′	385	459	11.32	8849	0.434	4.08	0.245

从表 3 中数据可以看出，五种金属配合物在可见区 400 ~ 500nm 波长范围内呈现出一个较强的荧光发射光谱，且发射带波长受金属离子的影响较小，但发射强度则受金属离子的影响较大。这些数据可以为进一步研究各配合物之间和同一种配合物在不同溶剂间的荧光发射光谱行为的差别提供参考。

参 考 文 献

[1] WANG Shou-Xing(王守兴), PENG Zheng-He(彭正合), QIN Zi-Bin(秦子斌) *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese J. Inorg Chem.*), **1994**, **10**(2), 115.

[2] WANG Shou-Xing(王守兴), PENG Zheng-He(彭正合), QIN Zi-Bin(秦子斌) *Huaxue Tongbao*(*Chemistry*), **1994**, **5**, 48.

[3] Zuleta J. A., Bevilacqua J. M., Proserpio D. M., Harvey P. D., Eisenberg R. *Inorg. Chem.*, **1992**, **31**, 2396.

[4] PENG Zheng-He(彭正合), REN Xiao-Ming(任小明), FANG Chen-Jie(房晨捷), ZHANG Bin-Guang(张斌光), SUN Ju-Tang(孙聚堂) *Chin. Chem. Letters*, **1999**, **10**, 263.

[5] PENG Zheng-He(彭正合), REN Xiao-Ming(任小明) et al *Chem. J. Chin. Univ.*, **1998**, **19**(8)(Suppl.), 377.

[6] Zuleta J. A., Burberry M. S., Eisenberg R. *Coord. Chem. Rew.*, **1990**, **94**, 47.

[7] Benedix R., Hennig H. *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, **141**, 21.

[8] CHEN Xiao-Gui(陈晓贵) *Thesis for the Master of Wuhan University*(武汉大学硕士学位论文), **1990**.

Electronic Absorption Spectra and Fluorescence Spectra of Transition Metal Complexes with Dicyanodithiolene and Bipyridine

WANG Shou-Xing*,[1,2] BAI Dong[2] PENG Zheng-He[1] QIN Zi-Bin[1]

([1] *Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan* 430072)

([2] *Department of Chemistry, Zaozhuang Teachers' College, Zaozhuang* 277160)

The electronic absorption spectra and fluorescence spectra of the title compounds [M(mnt)(bpy)] (M = Mn(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ); mnt = dicyanodithiolene; bpy = bipyridine) have been obtained in the solid and in various solevents at room temperature, and the relationships between the two kind spectra and the metal ions and the solvents were discussed, respectively.

Keywords: discyanodithiolene transition metal complex electronic absorption spectrum fluorescence spectrum