

双核银配合物 $[\text{Ag}_2(\mu\text{-(4-MeC}_6\text{H}_4\text{O)}_2\text{PS}_2)_2(\text{Phen})_2]$ 的光谱性质和晶体结构

谢 斌^{*1,2} 相阳光³ 赖 川³ 王 军^{1,2} 邹立科^{1,2} 黄 春³ 冯建申^{1,2}

(¹ 四川理工学院功能材料研究所, 自贡 643000)

(² 绿色催化四川省高校重点实验室, 自贡 643000)

(³ 四川理工学院材料与化学工程学院, 自贡 643000)

摘要: 合成了双核银配合物 $[\text{Ag}_2(\mu\text{-(4-MeC}_6\text{H}_4\text{O)}_2\text{PS}_2)_2(\text{Phen})_2]$ (phen 为 1,10-邻菲咯啉), 用元素分析、红外光谱、紫外-可见光谱和热重分析进行了表征, 并用 X-射线衍射法测定了晶体结构。该晶体属于正交晶系, $Pbca$ 空间群, 晶胞参数为: $a=1.203\ 5(2)\ \text{nm}$, $b=1.638\ 3(3)\ \text{nm}$, $c=2.517\ 1(5)\ \text{nm}$, $V=4.963\ 1(17)\ \text{nm}^3$, $D_c=1.599\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=4$, $F(000)=2\ 416$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.072\ \text{mm}^{-1}$, $S=1.066$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.001$, $R_1=0.037\ 6$, $wR_2=0.088\ 8$ ($I>2\sigma(I)$)。晶体结构研究表明每个 Ag 原子与不同配体 $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O)}_2\text{PS}_2^-$ 的 2 个 S 原子和 1 个 phen 配体的 2 个 N 原子配位形成了具有椅式构型的八元环 $\text{Ag}_2\text{S}_4\text{P}_2$, Ag 原子为畸变四面体 AgS_2N_2 构型, 配合物通过 phen 的 π - π 堆积形成了一维结构, 分子间的弱氢键 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{C-H}\cdots\pi$ 作用使分子进一步形成了三维网络结构。

关键词: O,O' -二烷基二硫代磷酸盐; 银配合物; 光谱; 晶体结构

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)05-0886-05

Spectroscopic Properties and Crystal Structure of Binuclear Silver Complex $[\text{Ag}_2(\mu\text{-(4-MeC}_6\text{H}_4\text{O)}_2\text{PS}_2)_2(\text{Phen})_2]$

XIE Bin^{*1,2} XIANG Yang-Guang³ LAI Chuan³ WANG Jun^{1,2}

ZOU Li-Ke^{1,2} HUANG Chun³ FENG Jian-Shen^{1,2}

(¹Institute of Functional Materials, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong, Sichuan 643000, China)

(²University Key Laboratory of Green Chemistry of Sichuan Institutes of Higher Education, Zigong, Sichuan 643000, China)

(³College of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong, Sichuan 643000, China)

Abstract: A new binuclear silver complex $[\text{Ag}_2(\mu\text{-(4-MeC}_6\text{H}_4\text{O)}_2\text{PS}_2)_2(\text{Phen})_2]$ was synthesized, (phen=1,10-phenanthroline), and was characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis, TG-DSC, and single crystal X-ray diffraction analysis. The complex crystallized in orthorhombic, $Pbca$ space group with the cell parameters: $a=1.203\ 5(2)\ \text{nm}$, $b=1.638\ 3(3)\ \text{nm}$, $c=2.517\ 1(5)\ \text{nm}$, $V=4.963\ 1(17)\ \text{nm}^3$, $D_c=1.599\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=4$, $F(000)=2\ 416$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.072\ \text{mm}^{-1}$, $S=1.066$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.001$, $R_1=0.037\ 6$, $wR_2=0.088\ 8$ ($I>2\sigma(I)$). The crystal structure study shows that each Ag atom is in a AgS_2N_2 distorted tetrahedral geometry by two S atoms from different $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O)}_2\text{PS}_2^-$ ligands and two N atoms from one phen ligand, respectively. The two $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O)}_2\text{PS}_2^-$ ligands each bridge two silver atoms to form an chair configuration of eight-membered $\text{Ag}_2\text{S}_4\text{P}_2$ ring. And one-dimensional stack is formed via intermolecular π - π interactions between the phen ligands, which is further linked into three-dimensional networks by weak intermolecular $\text{C-H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds and $\text{C-H}\cdots\pi$ interactions. CCDC: 787201.

Key words: O,O' -dialkylthiophosphate; silver(I) complex; spectra; crystal structure

收稿日期: 2010-08-17。收修改稿日期: 2011-01-25。

四川省科技厅应用基础和科技支撑计划项目(No.2009JY0071, 2010GZ0130)、四川省教育厅重点项目(No.09ZA057)、和腐蚀与防护四川省高校重点实验室重点项目(No.2008CL03)和四川理工学院研究生创新基金(No.Y2009023)资助。

*通讯联系人。E-mail: xiebinqh@sina.com.cn

0 引言

O,O' -二羟基二硫代磷酸盐及其配合物因具有抗磨、抗氧化和抗腐蚀的性能^[1-4],常作为润滑油添加剂,也可作为高分子材料的稳定剂和人造橡胶的硫化促进剂^[5,6],另外它们在生物学上具有杀虫、抗菌、抗癌和抑制酶水解等特性^[7-10],因此其研究日益受到关注。尽管 O,O' -二羟基二硫代磷酸配合物的性质研究已有不少文献报道,但对 O,O' -二羟基二硫代磷酸银配合物的研究却相对较少。Matsumoto等人^[11]合成的立方体簇合物 $\text{Ag}_8(\mu_6\text{-S})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_6$ 的结构为立方体的角点被Ag原子所占据,Ag原子为四面体构型, $(\text{EtO})_2\text{PS}_2^-$ 为桥配体, $(\text{EtO})_2\text{PS}_2^-$ 的每个S原子桥连2个Ag原子。朱永宝等人^[12]合成的簇合物 $\text{Ag}_{10}(\mu_8\text{-S})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_8$ 为十核畸变单帽准棱柱结构,棱柱中心为八桥配位的硫原子。建芳芳等人^[13]合成的含phen(1,10-邻菲咯啉)的双核银配合物 $\{\text{Ag}[\text{S}_2\text{P}(\text{OPr-}n)]\cdot\text{Phen}\}_2$ 中的每个 $(n\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$ 桥联2个银原子形成了八元环 $\text{Ag}_2\text{S}_4\text{P}_2$,银原子为畸变四面体构型。然而还没有人对含 O,O' -二芳基二硫代磷酸银配合物的合成、结构和光谱性质进行研究,本文利用“一锅煮”的办法,合成了含 O,O' -二(4-甲基)二硫代磷酸根和1,10-邻菲咯啉的双核银配合物 $[\text{Ag}_2(\mu\text{-(4-MeC}_6\text{H}_4\text{O)}_2\text{PS}_2)_2(\text{Phen})_2]$,并对其结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯。

DMF用无水 MgSO_4 干燥3 h后减压蒸馏,收集60~61℃/2 666.44 Pa的馏分。甲醇用Mg和 I_2 处理,回流5 h,蒸馏收集63~64℃的馏分。

北京泰克仪器有限公司X-4数显显微熔点测定仪,温度计未校正;意大利Carlo-Erba公司Carlo Erba 1106元素分析仪;美国Thermo Nicolet公司Nicolet 6700红外光谱仪(KBr压片);北京普析公司TU-1901紫外-可见分光光度计(甲醇为溶剂,浓度为0.1 mmol·L⁻¹);德国Netzsch公司STA409PC热分析仪, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作参比,氮气气氛(30 mL·min⁻¹),升温速率10℃·min⁻¹;日本Rigaku公司Rigaku Saturn CCD X-射线单晶衍射仪。

1.2 (4-MeC₆H₄O)₂PS₂NH₂Et₂的合成

在三口烧瓶中加入 P_2S_5 (22.2 g, 0.1 mol) 和 70

mL 甲苯,搅拌加热至 70℃,滴加对甲苯酚(43.2 g, 0.4 mol),控制温度不超过 90℃,于 30 min 内滴加完,然后升温至 110℃,反应 75 min 至固体消失。冷却至室温,加入活性炭回流 10 min,热过滤,滤液冷却至室温,滴加二乙胺(22 mL, 0.2 mmol),减压过滤,依次用甲醇和乙醚洗涤,甲醇重结晶,真空干燥得白色晶体 26.03 g,产率 33.94%, m.p. 192~194℃。Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{PS}_2\text{N}$ (%): C 56.32, H 6.78, N 3.65; found(%): C 56.38, H 6.81, N 3.71。

1.3 配合物 $[\text{Ag}_2(\mu\text{-(4-MeC}_6\text{H}_4\text{O)}_2\text{PS}_2)_2(\text{Phen})_2]$ 的合成

室温下称取新制备的AgCl (0.29 g, 2 mmol)和25 mL DMF 加入到圆底烧瓶中,搅拌至固体溶解,加入 $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_2\text{Et}_2$ (0.767 g, 2 mmol),搅拌10 min左右,再加入1,10-邻菲咯啉 (0.396 g, 2 mmol),室温下继续搅拌20 h,过滤,滤液静置2 h后析出适合于X射线分析的无色块状单晶, m.p. 200~201℃。Anal. Calcd. for $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (%): C 52.23, H 3.69, N 4.69; found(%): C 52.30, H 3.72, N 4.66。UV-Vis (CH_3OH , nm), λ_{max} : 230, 260; IR (KBr 压片, cm⁻¹), ν : 3 040w, 2 920w, 2 850w, 1 600m, 1 503.7s, 1 423.4m, 1 212.5m, 1 194.0s, 1 167.1m, 910s, 886.4s, 845.1m, 819.2m, 730.1m, 698.3m, 683.5m, 670.3m, 633m, 538m。

1.4 晶体结构测定

选取0.27 mm×0.25 mm×0.20 mm 配合物无色块状晶体,在Rigaku Saturn CCD X-射线衍射仪上使用经过石墨单色器的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm)为辐射源,在 $2.34^\circ\leq\theta\leq26.37^\circ$ 范围内,采用 $\omega\text{-}\varphi$ 扫描方式,在113(2) K下,收集35 049个衍射点,其中5 069个为独立衍射点($R_{\text{int}}=0.041\ 0$),用于最小二乘法修正的衍射点为4 368个($I>2\sigma(I)$),所有衍射强度数据进行了 L_p 因子和经验吸收校正。结构先用直接法由SHELXS-97程序^[14]解出银原子坐标,其它非氢原子坐标在以后的数轮差值Fourier合成中陆续确定;氢原子为理论加氢。所有非氢原子坐标和各向异性温度因子均用全矩阵最小二乘法由SHELXL-97程序^[15]精修,精修参数为310个。

配合物的晶体学数据见表1,配合物的主要键长、键角列于表2,分子结构见图1,一维堆积图见图2。

CCDC:787201。

表 1 配合物的晶体数据

Table 1 Crystallographic data of the complex

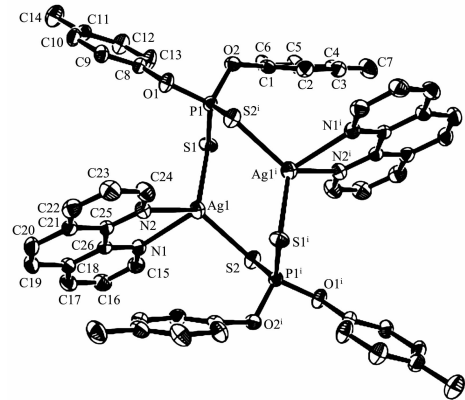
Empirical formula	C ₅₂ H ₄₄ Ag ₂ N ₄ O ₄ P ₂ S ₄	<i>F</i> (000)	2 416
Formula weight	1 194.83	θ range for data collection / (°)	2.34~26.37
Crystal system	Orthorhombic	Limiting indices	$-15 \leq h \leq 13, -19 \leq k \leq 20, -22 \leq l \leq 31$
Space system	<i>Pbca</i>	Reflections collected / unique	35 049 / 5 069
Temperature / K	113(2)	<i>R</i> _{int}	0.041 0
<i>a</i> / nm	1.203 5(2)	Completeness to $\theta=26.37^\circ$ / %	99.9
<i>b</i> / nm	1.638 3(3)	Data / restraints / parameters	5 069 / 0 / 310
<i>c</i> / nm	2.517 1(5)	Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.066
<i>V</i> / nm ³	4.963 1(17)	Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)	0.037 6, 0.088 8
<i>Z</i>	4	<i>R</i> indices (all data)	0.045 9, 0.093 7
<i>D</i> _c / (g·m ⁻³)	1.599	Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	435, -766
μ (Mo <i>K</i> α) / mm ⁻¹	1.072	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(aP)^2+bP]$	$a=0.049\ 4, b=1.369\ 8, P=(F_o^2+2F_c^2)/3$

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angle (°) of the complex

Ag1-N1	0.247 4(2)	S2-P1 ⁱ	0.196 58(10)	O2-C1	0.140 0(3)
Ag1-N2	0.232 5(2)	P1-O1	0.159 97(18)	N1-C15	0.132 4(4)
Ag1-S1	0.254 52(9)	P1-O2	0.161 68(18)	N1-C26	0.135 5(3)
Ag1-S2	0.250 73(8)	P1-S2 ⁱ	0.196 58(10)	N2-C24	0.132 6(4)
S1-P1	0.196 69(10)	O1-C8	0.139 4(3)	N2-C25	0.135 2(3)
N2-Ag1-N1	70.02(7)	O1-P1-O2	97.75(10)	C1-O2-P1	122.66(14)
N2-Ag1-S2	132.54(6)	O1-P1-S2 ⁱ	103.25(7)	C15-N1-C26	118.2(2)
N2-Ag1-S1	116.19(6)	O2-P1-S2 ⁱ	111.15(8)	C15-N1-Ag1	128.45(19)
N1-Ag1-S2	99.69(5)	O1-P1-S1	114.26(8)	C26-N1-Ag1	113.34(17)
N1-Ag1-S1	111.39(6)	O2-P1-S1	108.33(7)	C24-N2-C25	118.6(2)
S2-Ag1-S1	110.72(3)	S2 ⁱ -P1-S1	119.87(4)	C24-N2-Ag1	122.85(19)
P1-S1-Ag1	100.79(4)	C8-O1-P1	128.11(16)	C25-N2-Ag1	118.49(17)
P1 ⁱ -S2-Ag1	104.81(3)				

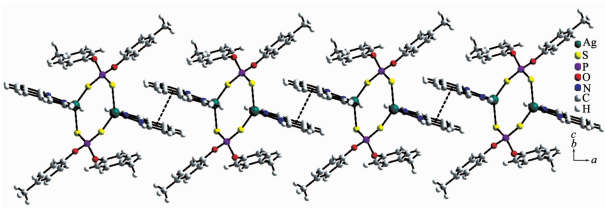
Symmetry codes: ⁱ 1-*x*, 1-*y*, 1-*z*.



Symmetry code: ⁱ 1-*x*, 1-*y*, 1-*z*; hydrogen atoms are omitted for clarity, displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level

图 1 配合物分子结构的Ortep 椭圆图

Fig.1 Ortep diagram of molecular structure of the complex



Symmetry code: ⁱⁱ *x*, *y*+1, *z*+1

图 2 配合物基于 π - π 堆积的一维堆积链结构

Fig.2 One-dimension stack chain of the complex based on π - π packing

2 结果与讨论

2.1 晶体的描述

配合物 $[\text{Ag}_2(\mu-(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PS}_2)_2(\text{Phen})_2]$ 的结构基元中含有2个Ag原子、2个phen和2个 $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PS}_2$ 配体,形成了具有中心对称的双核配合物。每个Ag原子与不同的配体 $(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{PS}_2^-$ 的2个S原子和1个phen的2个N原子配位形成了 AgS_2N_2 的畸变四面体结构,与配合物 $\{\text{Ag}[\text{S}_2\text{P}(\text{OPr-}n)]\cdot\text{Phen}\}_2^{[13]}$ 和 $\{\text{Cu}[\mu\text{-S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]\cdot\text{phen}_2\}_2^{[10]}$ 的结构相似,四面体顶点的原子与Ag原子之间的平均键角为 105.92° ,其中最小的键角是 N1-Ag-N2 ($70.02(7)^\circ$),最大键角 N2-Ag-S2 为 $132.54(6)^\circ$,偏离四面体型配合物正常键角较大,这显然是Ag与配体1,10-邻菲咯啉所形成的螯合环所致。而 S1-Ag-S2 的键角为 $110.72(3)^\circ$,小于 $\{\text{Cu}[\mu\text{-S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]\cdot\text{phen}_2\}_2$ 的 S-Cu-S (114.20°),而大于 $\{\text{Ag}[\text{S}_2\text{P}(\text{OPr-}n)]\cdot\text{Phen}\}_2$ 的 S-Ag-S (106.20°)。每个 $(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{PS}_2^-$ 桥联2个Ag原子形成了椅式构型八元环 $\text{Ag}_2\text{S}_4\text{P}_2$,而配体phen与Ag原子配位形成五元螯合环。配合物的 N1-Ag 和 N2-Ag 键的键长($0.247\,4(2)$ 和 $0.232\,5(2)$ nm)与 $\{\text{Ag}[\text{S}_2\text{P}(\text{OPr-}n)]\cdot\text{Phen}\}_2^{[13]}$ 的 N-Ag 键($0.247\,1(3)$ 和 $0.236\,6(3)$ nm)相当,但 S1-Ag 和 S2-Ag 键的键长($0.254\,52(9)$ 和 $0.250\,73(8)$ nm)稍短于 $\{\text{Ag}[\text{S}_2\text{P}(\text{OPr-}n)]\cdot\text{Phen}\}_2$ 的 S-Ag 键($0.256\,7(1)$ 和 $0.255\,9(1)$ nm),这可能是由于苯环上甲基的供电作用增加了 $(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{PS}_2^-$ 的配位能力。2个Ag原子之间的距离为 $0.350\,2(3)$ nm,超过了它们的范德华半径之和,所以2个Ag原子之间没有相互作用。

配合物的整个八元环 $\text{Ag}_2\text{S}_4\text{P}_2$ 由3个平面构成,其中两分子 $(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{PS}_2^-$ 中的2个P原子和4个S原子形成1个平面(原子最大偏差为 $0.000\,9$ nm),Ag原子与2个配位的S原子形成1个平面,2个 S-Ag-S 平面完全平行,而与P、S原子所在平面形成了 67.30° 的二面角。 Ag1 、 S1 、 Ag1^i 和 S1^i 形成1个绝对平面,同时 Ag1 、 S2 、 Ag1^i 和 S2^i 也形成另1个绝对平面,两平面间夹角为 63.55° 。配体phen与Ag形成的五元螯合环基本共平面(原子最大偏差为 $0.003\,1$ nm)。

配合物中的phen配体的环 $\text{N1-C15-C16-C17-C18-C26}$ 与相邻分子的phen配体的环 $\text{N1}^i\text{-C15}^i\text{-C16}^i\text{-C17}^i\text{-C18}^i\text{-C26}^i$ (对称码: $^i x, y+1, z+1$)形成了面对面的 $\pi\text{-}\pi$ 堆积,质芯距离 $0.356\,9$ nm,二面角 0.00° ,滑移距离 $0.100\,5$ nm(见图2),进而沿 a 轴方向形成了一维链堆积结构。配合物中邻近的phen

的质芯距离小于配合物 $[\text{Co}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]^{[17]}$ 和 $[\text{Cu}(p\text{-MBA})_2(\text{phen})]^{[18]}$ 的质芯距离($0.368\,4$, $0.364\,3$ nm)。配合物分子间存在弱的非经典的氢键 $\text{C22-H22}\cdots\text{O2}^{iii}$ (对称码: $^{iii} -1/2+x, 1/2-y, 1-z$)。 $d(\text{H22}\cdots\text{O2}^{iii})$ 为 $0.257\,9$ nm, $d(\text{C22}\cdots\text{O2}^{iii})$ 为 $0.340\,9$ nm, $(\text{C22-H22}\cdots\text{O2}^{iii})$ 为 146.16° ,与配合物 $[\text{Cu}(p\text{-MBA})_2(\text{phen})]^{[18]}$ 的 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 氢键的强度相当($0.325\,9(3)\sim 0.341\,6(3)$ nm)。同时配合物分子间还存在弱的 $\text{C-H}\cdots\pi$ 堆积作用,即 $\text{C12-H12}\cdots\text{Cg}^{iv}$ ($\text{C1}^{iv}\text{-C2}^{iv}\text{-C3}^{iv}\text{-C4}^{iv}\text{-C5}^{iv}\text{-C6}^{iv}$)(对称码: $^{iv} -1/2+x, y, 3/2-z$)。 $d(\text{H12}\cdots\text{Cg}^{iv})$ 为 $0.263\,5$ nm, $d(\text{C12}\cdots\text{Cg}^{iv})$ 为 $0.354\,2$ nm, $(\text{C12-H12}\cdots\text{Cg}^{iv})$ 为 162.27° 。通过氢键和 $\text{C-H}\cdots\pi$ 作用,配合物进一步构筑成了三维网状结构。因此 $\pi\text{-}\pi$ 堆积作用、 $\text{C22-H22}\cdots\text{O2}^{iii}$ 氢键和 $\text{C12-H12}\cdots\text{Cg}^{iv}$ 堆积作用的形成增加了配合物的稳定性。

2.2 红外光谱

配合物 $[\text{Ag}_2(\mu-(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PS}_2)_2(\text{Phen})_2]$ 在 698.5 、 683.5 和 670.3 cm^{-1} 吸收带归属为 PS_2 的不对称振动,在 538 和 633 cm^{-1} 的吸收带为 PS_2 的对称伸缩振动; $(\text{P})\text{-O-C}$ 和 P-O-(C) 的伸缩振动吸收带分别在 $1\,213\sim 1\,165$ 和 $1\,021\sim 880\text{ cm}^{-1}$ 范围内^[20]。饱和 C-H 的不对称伸缩振动在 $2\,920\text{ cm}^{-1}$,其对称伸缩峰在 $2\,850\text{ cm}^{-1}$;不饱和 C-H 的振动吸收峰波数为 $3\,040\text{ cm}^{-1}$,芳环骨架振动峰为 $1\,600.1$ 、 $1\,503.7\text{ cm}^{-1}$ 。自由phen的芳环振动吸收峰在 $1\,588\text{ cm}^{-1}$, C-H 面外弯曲振动峰在 852 和 739 cm^{-1} ;当形成配合物后,在 $1\,503.7$ 、 819.2 和 730.1 cm^{-1} 的中强峰为配体phen的 C=N 伸缩振动峰和 C-H 键的面外弯曲振动峰,它们均发生了红移,说明phen与Ag形成了配位键^[21]。

2.3 紫外-可见光谱

在 $200\sim 900\text{ nm}$ 范围内测定了原料和配合物的紫外-可见光谱图(见图3)。原料phen在 230 和 263 nm 出现了芳环的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的强吸收峰;原料 $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_2\text{Et}_2$ 在 212 nm 的强吸收峰为苯环的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁,在 268 nm 的弱吸收峰为 P=S 的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁。配合物在可见光区无任何吸收,在 230 nm 的强吸收峰为配体phen芳环的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁,由于金属离子的加入对紫外-可见吸收光谱的影响并不大,所以该峰并没有发生移动^[22];在 260 nm 处的强吸收峰是phen芳环的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁,较自由phen的相应吸收峰发生了一定紫移,这是由于phen上的N与 Ag^+ 配位后,电子云向 Ag^+ 移动,使phen环上的共轭性减小,所以吸收峰发生了紫移^[23];另外配合物在 212 nm 的肩峰应为配体 $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PS}_2$ 的苯环的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁。

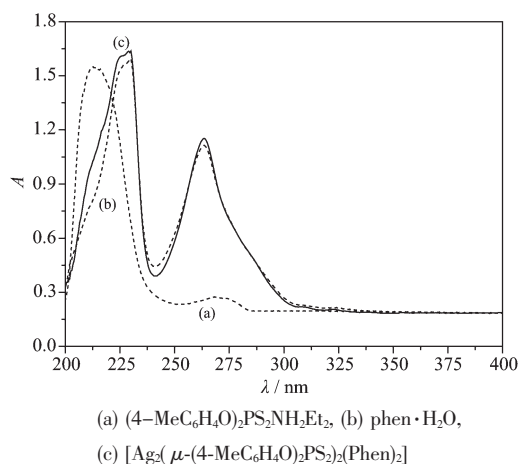


图 3 配合物及原料的紫外-可见光谱

Fig.3 Ultraviolet-visible spectroscopy of the complex and raw material

2.4 热重分析

配合物的热重分析结果见图 4。在 199.2 °C 处的吸热峰对应于配合物的熔点, 在 TG 曲线上无明显失重, 说明配合物在熔融时稳定。在 315.7 °C 开始失重, 在 340.4 °C 时出现 1 个宽吸热峰。随着第二个吸热峰的出现, 失重速率明显减慢, 整个过程出现一次性失重, 在 315.7 到 350.3 °C 的范围内失重率为 68.17%, 恰好与配合物所含的两分子 phen、两分子的 4-MeC₆H₄O 及一分子 (4-MeC₆H₄O)₂P 的质量相符(理论失重 89.91%), 说明配合物的 N-Ag 键比较弱。最后剩余物为 Ag₂PS₄(理论值为 31.38%, 测定值为 30.57%)。

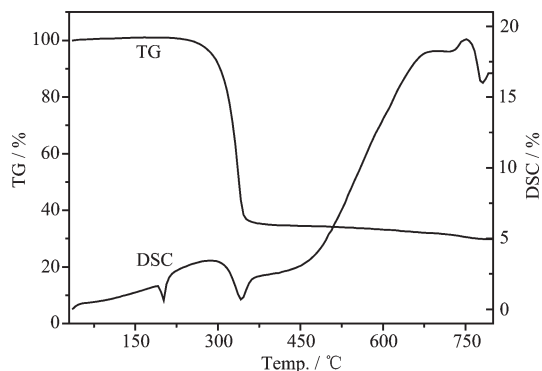


图 4 配合物的 TG-DSC 曲线

Fig.4 TG-DSC curves of the complex

参考文献:

- [1] Daniela R, Kevin J P, Ingmar P, et al. *Polyhedron*, **2006**, **25** (18):3569-3580
- [2] Huq M Z, Aswath P B, Elsenbaumer R L. *Tribology International*, **2007**, **40**(1):111-116
- [3] Liu C W, Irwin M D, Mohamed A A, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, **357**(13):3950-3956
- [4] Mosey N J, Woo T K. *Tribology International*, **2006**, **39**(9): 979-993
- [5] Drew M G B, Forsyth G A, Hasan M, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**(5):1027-1033
- [6] Visalakshi R, Jain V K. *Transition Met. Chem.*, **1990**, **15**(4): 278-282
- [7] Rossi A, Eglin M, Piras F M, et al. *Wear*, **2004**, **256**(6):578-584
- [8] Larsson A C, Ivanov A V, Antzutkin O N, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, **357**(9):2510-2518
- [9] XIE Bin(谢斌), WU Shi-Ye(吴士业). *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1998**, **19**(1):74-77
- [10] XIE Bin(谢斌), LI Ke-Bin(李可彬), ZOU Li-Ke(邹立科), et al. *Chines. J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **2004**, **23**(3): 324-331
- [11] Matsumoto K, Tanaka R, Shimomura R, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, **304**:293-296
- [12] Zhu Y B, Lu S F, Huang X Y, et al. *Chinese J. Chem.*, **2004**, **22**(7):673-677
- [13] Jian F F, Xiao H L, Wang H X, et al. *J. Korean Chem. Soc.*, **2003**, **47**(1):26-30
- [14] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [15] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [16] ZHANG Wen-Li(张文莉), SHEN Xiao-Ping(沈小平), HE Min-Qiang(贺敏强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**, **17**(2):285-287
- [17] JIN Jing(金晶), LIU Jia-Zhao(刘佳操), ZHAO Li-Ming(赵力民), et al. *J. Liaoning Normal University: Natural Sci. Ed. (Liaoning Shifan Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2008**, **31**(4):478-481
- [18] SHI Zhi-Qiang(石智强), JI Ning-Ning(季宁宁), ZHAO Xue(赵雪), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(2):251-256
- [19] Hunter R H, Haueisen R H, Irving A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**(5):566-568
- [20] XIE Bin(谢斌), ZOU Li-Ke(邹立科), MAO Zhi-Hua(毛治华), et al. *Chem. Res. Appl.(Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2006**, **18**(2):178-181
- [21] LIN Miao(林苗), YANG Yong(杨勇), XIAN Chun-Yan(咸春燕). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(1):120-125
- [22] WANG Ze-Min(王则民), HE Qi-Zhuang(何其庄), YU Ying-Hao(俞膺浩), et al. *J. Shanghai Normal University: Natural Sci. Ed. (Shanghai Shifan Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2000**, **29**(1):70-74
- [23] WANG Min(王敏), XU Zhi-Dong(徐志栋), FENG Dian-Zhong(冯殿忠). *Chinese Rare Earths(Xitu)*, **1998**, **19**(4):1-4