

## [Ag(4,4'-bpy)]<sup>+</sup>及[Zn(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>两种配合物的合成、结构与荧光性质

顾雅琨 邱 晓 宋金浩 李 夏\*

(首都师范大学化学系, 北京 100048)

**摘要:** 用水热法和溶液法分别合成了 2 个新的配合物 [Ag(4,4'-bpy)]·3-HSBA·H<sub>2</sub>O (1) 和 [Zn(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](A-2,5-DSA)·3H<sub>2</sub>O (2) (3-HSBA=3-羧基苯磺酸根, A-2,5-DSA=苯氨-2,5-二磺酸根, 4,4'-bpy=4,4'-联吡啶, phen=1,10-邻菲咯啉), 用 X-射线单晶衍射结构分析方法测定了其晶体结构。配合物 1 是一维链状结构。在 1 个不对称单元中包含 1 个 [Ag(4,4'-bpy)]<sup>+</sup> 阳离子, 1 个 3-羧基苯磺酸根阴离子和 1 个晶格水分子。Ag(I) 离子与 2 个 4,4'-联吡啶的 2 个氮原子配位。配合物 2 是单核结构。在 1 个不对称单元中包含 1 个 [Zn(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 阳离子, 1 个苯氨-2,5-二磺酸根阴离子和 3 个晶格水分子。Zn(II) 离子与 2 个 1,10-邻菲咯啉的 4 个氮原子和 2 个水氧原子配位。配合物 1 和 2 中, 配位阳离子、抗衡阴离子以及晶格水分子之间存在丰富的氢键, 进而构筑成超分子网络结构。配合物的荧光均来自于配体的  $\pi$ - $\pi^*$  电子跃迁。

**关键词:** 银配合物; 锌配合物; 4,4'-联吡啶; 1,10-邻菲咯啉; 晶体结构

中图分类号: O614.122; O614.24\*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)06-1143-07

## Synthesis, Characterization and Fluorescence Property of Two Complexes Based on [Ag(4,4'-bpy)]<sup>+</sup> and [Zn(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

GU Ya-Kun QIU Xiao SONG Jin-Hao LI Xia\*

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

**Abstract:** Two complexes, [Ag(4,4'-bpy)]·3-HSBA·H<sub>2</sub>O (1) and [Zn(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](A-2,5-DSA)·3H<sub>2</sub>O (2) (3-HSBA=3-sulfobenzoate, A-2,5-DSA=Aniline-2,5-disulfonate, 4,4'-bpy=4,4'-bipyridine, and phen=1,10-phenanthroline), were synthesized under hydrothermal condition and solvent method, respectively. The structures of the two complexes were determined by X-ray diffraction single-crystal structure analysis. Complex 1 is a one-dimensional chain structure. The asymmetric unit contains one [Ag(4,4'-bpy)]<sup>+</sup> cation, one free 3-HSBA anion and a lattice water molecule. Ag(I) ion is two-coordinated by two N atoms from two 4,4'-bpy molecules. Complex 2 is a mononuclear molecule containing one [Zn(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cation, one free A-2,5-DSA anion and three lattice water molecules. Zn(II) ion is six-coordinated by four N atoms from two phen ligands and two O atoms from two water molecules. The different 3D supramolecular networks of the two complexes have resulted from extensive hydrogen bonds among the coordination cations, counterions and lattice water molecules. Fluorescence spectrum of the two complexes are assigned to  $\pi$ - $\pi^*$  of ligand. CCDC: 820981, 1; 820982, 2.

**Key words:** silver complex; zincum complex; 4,4'-bipyridine; 1,10-phenanthroline; crystal structure

收稿日期: 2010-09-14。收修改稿日期: 2011-02-26。

北京市自然科学基金项目资助(No.2073022)。

\*通讯联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

过渡金属配合物具有光、电、磁等多种特性,在催化、发光材料、生物医药等领域展现了广阔的应用前景,因而受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。过渡金属和有机配体通过自组装形成多种结构的配合物,如零维及具有无限结构即一维、二维和三维的配位聚合物<sup>[4-7]</sup>。磺酸类配体作为一种良好的配体,配位能力介于羧酸配体和磷酸配体之间,与过渡金属配位可采取多种配位方式,结构具有多样性<sup>[8-16]</sup>。同时,芳香磺酸类配合物的刚性芳环易产生  $\pi$ - $\pi$  堆积作用。磺酸基的 3 个氧原子是很好的氢键受体,可以从多方向形成氢键,这些弱作用力的存在有利于超分子结构的形成进而增强配合物的稳定性<sup>[12-14]</sup>。银和锌同磺酸类配体形成的配合物常具有有趣的荧光性质<sup>[15-16]</sup>。不同类型的含氮配体通常采用桥联或者螯合的配位方式与过渡金属构筑结构多样的金属有机聚合物,如 4,4'-联吡啶是一种常见的线性桥联配体且空间位阻小,有利于配合物结构在空间上的延伸;而 1,10-邻菲咯啉采用螯合配位方式,与金属离子形成共轭体系有利于配合物的稳定,在一定程度上能够增强配合物的发光性能<sup>[17-20]</sup>。因此,我们选择银和锌作为中心离子,芳香磺酸、1,10-邻菲咯啉和 4,4'-联吡啶作为配体通过水热法和溶液法分别得到了 2 个新的配合物  $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})]\cdot 3\text{-HSBA}\cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**) 和  $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot (\text{A}-2,5\text{-DSA})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**)。本文报道配合物的合成、晶体结构和荧光性质。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

3-羧基苯磺酸钠,苯氨-2,5-二磺酸单钠盐,4,4'-联吡啶,1,10-邻菲咯啉,硝酸银均为分析纯试剂。六水合硝酸锌由纯度为 99.99% 的氧化锌与硝酸反应制得。

Bruker Smart 1000CCD 单晶面探仪,室温 296(2) K,石墨单色化 Mo  $K\alpha$  射线( $\lambda=0.071\,073\text{ nm}$ )为光源;德国 EQUINOX55 型红外光谱仪,KBr 压片;日立 F-4500 型荧光分光光度计;WCT-1A 型微热-差

热天平(北京光学仪器厂),以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为参比,空气气氛中,升温速度为  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,由室温到  $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$  范围记录配合物的差热-热重分析。

### 1.2 配合物的合成

配合物 **1**:将硝酸银(0.340 g, 2 mmol), 3-羧基苯磺酸钠 (0.448 g, 2 mmol), 4,4'-联吡啶 (0.384 g, 2 mmol) 和去离子水(10 mL)放入 25 mL 聚四氟乙烯反应釜中密封,  $150\text{ }^\circ\text{C}$  下加热 3 d, 然后逐渐降至室温, 得到块状淡黄色单晶体(产率:67%)。  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{AgN}_2\text{O}_6\text{S}$  (483.24), 元素分析理论值(%):C, 42.23;H, 3.13;N, 5.76;实际值(%):C, 42.28;H, 2.72;N, 5.82。红外光谱(KBr 压片,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3 406br, 1 703s, 1 606s, 1 419m, 1 211s, 1 187s, 1 032s, 997w, 807m, 618s, 575w。

配合物 **2**:将苯氨-2,5-二磺酸单钠盐(0.550 g, 2 mmol), 1,10-邻菲咯啉 (0.793 g, 4 mmol) 20 mL 溶于乙醇中, 用  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液调节该混合溶液的 pH 约为 6。然后将六水合硝酸锌(0.340 g, 2 mmol)的水溶液慢慢加入, 加热搅拌约 2 h 后过滤, 滤液室温放置。3 周后, 得到无色单晶体。  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Zn}$  (765.07), 元素分析理论值(%):C, 46.97;H, 4.08;N, 9.16;实际值(%):C, 47.14;H, 4.13;N, 9.22。红外光谱(KBr 压片,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3 352br, 1 625m, 1 564w, 1 519m, 1 428s, 1 193s, 1 014s, 727m, 667s, 560w。

### 1.3 晶体结构测定

选取  $0.25\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}\times 0.15\text{ mm}$  (**1**) 和  $0.20\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}\times 0.12\text{ mm}$  (**2**) 的单晶, 在 Bruker Smart 1000 CCD X-射线衍射仪上, 使用经石墨单色器单色化的 Mo  $K\alpha$  射线( $\lambda=0.071\,073\text{ nm}$ )收集衍射强度数据。晶体结构由直接法解出<sup>[21]</sup>, 所有非氢原子坐标采用直接法和差值傅立叶合成法获得。对全部非氢原子坐标及各向异性热参数基于  $F^2$  进行全矩阵最小二乘法精修<sup>[22]</sup>。水分子上的氢原子通过差值傅立叶合成法获得, 其余氢原子均为理论加氢。结果表明, 配合物 **1** 和配合物 **2** 均属三斜晶系, 空间群  $P\bar{1}$ , 其主要晶体数据列于表 1, 主要键长和键角列于表 2。

CCDC: 820981, **1**; 820982, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体数据

Table 1 Crystallographic data of complex **1** and **2**

| Complex           | <b>1</b>                                                   | <b>2</b>                                                               |
|-------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Empirical formula | $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{AgN}_2\text{O}_6\text{S}$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Zn}$ |
| Formula weight    | 483.24                                                     | 767.09                                                                 |
| Crystal size / mm | $0.25\times 0.20\times 0.15$                               | $0.20\times 0.20\times 0.12$                                           |
| Temperature / K   | 296(2)                                                     | 293(2)                                                                 |

续表 1

|                                                    |                                                                 |                                                                 |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Wavelength / nm                                    | 0.071 073                                                       | 0.071 073                                                       |
| Crystal system                                     | Triclinic                                                       | Triclinic                                                       |
| Space group                                        | $P\bar{1}$                                                      | $P\bar{1}$                                                      |
| <i>a</i> / nm                                      | 0.752 65(4)                                                     | 0.990 91(4)                                                     |
| <i>b</i> / nm                                      | 1.130 95(6)                                                     | 1.149 25(5)                                                     |
| <i>c</i> / nm                                      | 1.139 64(6)                                                     | 1.445 68(7)                                                     |
| $\alpha$ / (°)                                     | 102.312(3)                                                      | 91.553(2)                                                       |
| $\beta$ / (°)                                      | 104.022(3)                                                      | 90.226(2)                                                       |
| $\gamma$ / (°)                                     | 103.797(3)                                                      | 102.542(2)                                                      |
| <i>V</i> / nm <sup>3</sup>                         | 0.875 38(8)                                                     | 1.606 39(1)                                                     |
| <i>Z</i>                                           | 2                                                               | 2                                                               |
| <i>D<sub>c</sub></i> / (g·cm <sup>-3</sup> )       | 1.833                                                           | 1.582                                                           |
| Absorption coefficient / mm <sup>-1</sup>          | 1.309                                                           | 0.964                                                           |
| <i>F</i> (000)                                     | 484                                                             | 788                                                             |
| $\theta$ / (°)                                     | 1.94~27.97                                                      | 1.82~27.54                                                      |
| Limiting indices                                   | $-9 \leq h \leq 9, -14 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 14$      | $-12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 18$    |
| Reflections collected                              | 11 457                                                          | 19 316                                                          |
| Independent reflections ( <i>R<sub>int</sub></i> ) | 4 083 (0.018 0)                                                 | 7 120 (0.145 6)                                                 |
| Observed reflections ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))   | 3 614                                                           | 4 600                                                           |
| Final <i>R</i> indices ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )) | <i>R</i> <sub>1</sub> =0.025 5, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.062 9 | <i>R</i> <sub>1</sub> =0.032 7, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.088 0 |

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for complexes 1 and 2

| Complex 1         |              |                  |              |                  |              |
|-------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
| Ag(1)-N(1)        | 0.215 2(16)  | Ag(1)-N(2)B      | 0.21 51(16)  |                  |              |
| N(2)B-Ag(1)-N(1)  | 173.77(7)    |                  |              |                  |              |
| Complex 2         |              |                  |              |                  |              |
| Zn(1)-N(1)        | 0.217 3(2)   | Zn(1)-N(2)       | 0.212 56(15) | Zn(1)-N(3)       | 0.212 59(16) |
| Zn(1)-N(4)        | 0.220 44(17) | Zn(1)-O(1)W      | 0.211 75(15) | Zn(1)-O(2)W      | 0.207 59(19) |
| O(2)W-Zn(1)-O(1)W | 85.68(7)     | O(2)W-Zn(1)-N(3) | 96.98(7)     | O(1)W-Zn(1)-N(3) | 97.97(6)     |
| O(2)W-Zn(1)-N(2)  | 94.00(7)     | O(1)W-Zn(1)-N(2) | 95.78(6)     | N(3)-Zn(1)-N(2)  | 162.99(7)    |
| O(2)W-Zn(1)-N(1)  | 170.96(7)    | O(1)W-Zn(1)-N(1) | 92.33(7)     | N(3)-Zn(1)-N(1)  | 92.03(7)     |
| N(2)-Zn(1)-N(1)   | 77.40(7)     | O(2)W-Zn(1)-N(4) | 87.70(7)     | O(1)W-Zn(1)-N(4) | 171.16(7)    |
| N(3)-Zn(1)-N(4)   | 77.03(6)     | N(2)-Zn(1)-N(4)  | 90.51(6)     | N(1)-Zn(1)-N(4)  | 95.10(7)     |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: 1: B: *x*, *y*, *z*-1.

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物 1 晶体结构描述

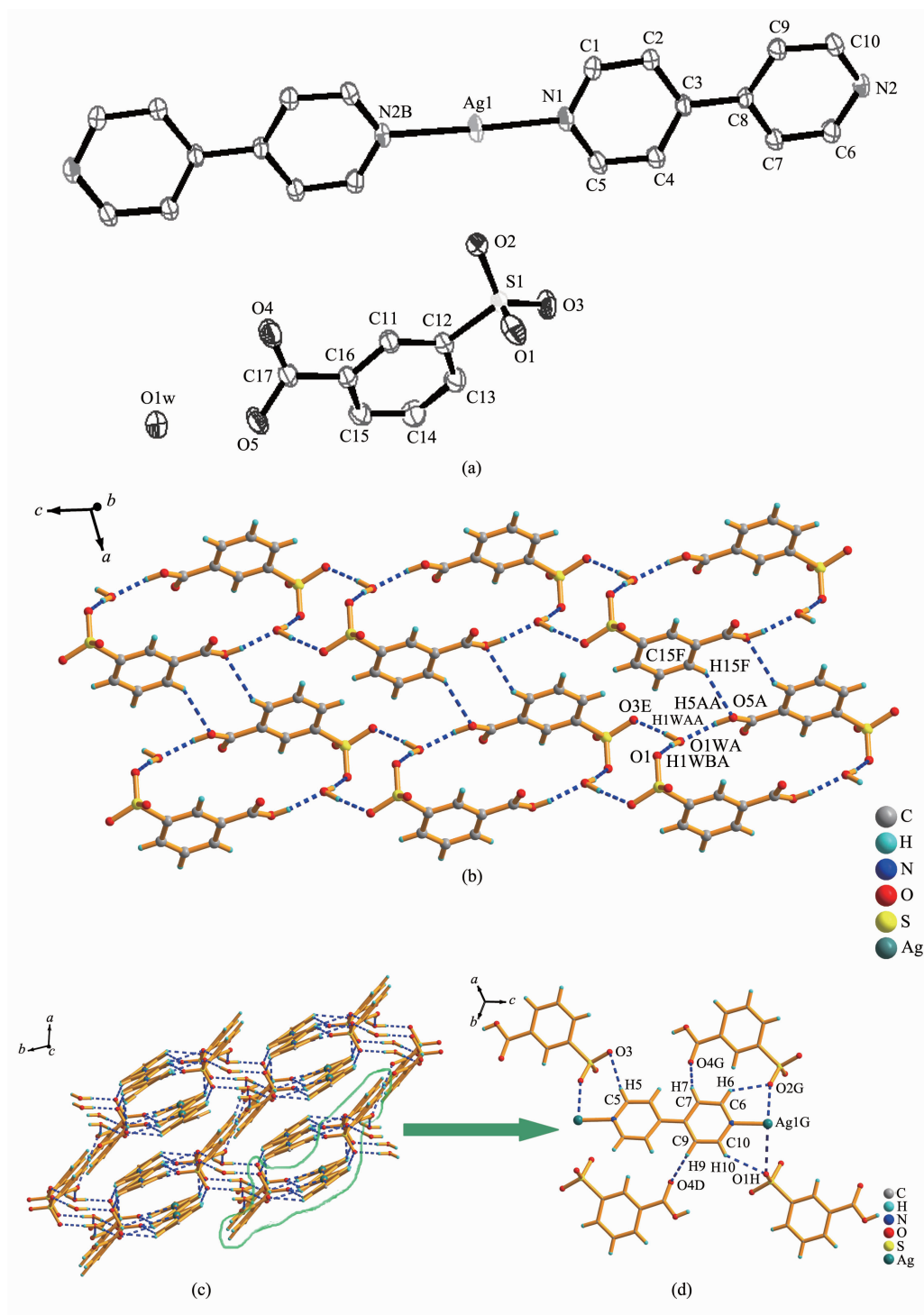
配合物 1 是一维链状分子。配合物的 1 个不对称单元包括 1 个[Ag(4,4'-bpy)]<sup>+</sup>配位阳离子, 1 个游离的 3-羧基苯磺酸根阴离子和 1 个晶格水分子(图 1a)。Ag<sup>+</sup> 离子与 2 个 4,4'-联吡啶的氮原子配位, Ag1-N 键长为 0.215 18(16)和 0.215 12(16) nm, 平均

键长为 0.215 15 nm, N1-Ag1-N2 键角为 173.77(7)°。Ag<sup>+</sup>离子的配位数为 2, 配位环境几乎为直线型。每个 4,4'-联吡啶分子桥联 2 个 Ag<sup>+</sup>离子形成一维阳离子链。4,4'-联吡啶分子的 2 个吡啶环是不共平面的, 其夹角为 11.67°。

配合物中存在游离的 3-羧基苯磺酸根阴离子没有与 Ag(1)配位, 存在于晶格中。晶格中游离的水分子和 3-羧基苯磺酸根磺酸基以及羧基之间形成

了氢键(表 3)。3-羧基苯磺酸根的磺酸基上的 2 个氧原子(O1 和 O3)和晶格水分子的氧原子(O1W)以及中心对称的 3 个氧原子两两相连形成了 1 个椅式

构型的六元环。通过这些氢键的作用将 3-羧基苯磺酸根和水连接形成了一条沿 *c* 轴的一维双链。3-羧基苯磺酸根苯环上的氢原子与相邻双链上的 3-羧



Symmetry codes: A:  $1-x, -y, -z$ ; B:  $x, y, -1+z$ ; C:  $1-x, 1-y, -z$ ; D:  $1-x, 1-y, 1-z$ ; E:  $1-x, -y, 1-z$ ; F:  $-1+x, y, z$ ; G:  $x, y, 1+z$ ; H:  $1-x, 1-y, 2-z$

图 1 (a) 配合物 **1** 的分子结构; (b) 游离的 3-磺酸基苯甲酸根阴离子和游离水分子通过氢键形成的二维网络结构;

(c) C-H...O 氢键和 Ag...O 弱作用力; (d) 3D 超分子网络结构

Fig.1 (a) Molecular structure of complex **1**; (b) 2D network based on free 3-SBA ions and H<sub>2</sub>O molecules via hydrogen bond;

(c) C-H...O hydrogen bonds and Ag...O weak interactions; (d) 3D supramolecular network

表 3 配合物 1 和 2 的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles of 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 | ∠DHA / (°) |
|-----------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|------------|
| Complex 1       |                     |                       |                       |            |
| O1W-H1WA...O3B  | 0.860               | 1.890                 | 2.747                 | 174.96     |
| O1W-H1WB...O1A  | 0.860               | 1.930                 | 2.793                 | 173.58     |
| O5-H5A...O1W    | 0.820               | 1.750                 | 2.561                 | 167.19     |
| C5-H5...O3      | 0.930               | 2.680                 | 3.599                 | 170.19     |
| C6-H6...O2G     | 0.930               | 2.494                 | 3.192                 | 132.00     |
| C7-H7...O4G     | 0.930               | 2.671                 | 3.367                 | 138.83     |
| C9-H9...O4D     | 0.930               | 2.713                 | 3.376                 | 128.88     |
| C10-H10...O1H   | 0.930               | 2.648                 | 3.417                 | 140.49     |
| C15-H15...O5    | 0.930               | 2.660                 | 3.495                 | 149.75     |
| Complex 2       |                     |                       |                       |            |
| O1W-H1WA...O4   | 0.820               | 1.922                 | 2.741                 | 175.53     |
| O1W-H1WB...O5A  | 0.811               | 1.975                 | 2.780                 | 171.89     |
| O2W-H2WB...OE   | 0.803               | 2.121                 | 2.860                 | 153.01     |
| O2W-H2WA...O5W  | 0.832               | 1.856                 | 2.679                 | 169.78     |
| O5W-H5WA...O3WF | 0.829               | 1.994                 | 2.812                 | 168.67     |
| O5W-H5WB...O3WE | 0.844               | 1.942                 | 2.753                 | 160.67     |
| O3W-H3WA...O2F  | 0.841               | 1.893                 | 2.732                 | 175.26     |
| O3W-H3WB...O4W  | 0.836               | 1.944                 | 2.780                 | 177.40     |
| O4W-H4WB...O3G  | 0.898               | 1.924                 | 2.819                 | 174.13     |
| N5-H5A...O5H    | 0.864               | 2.271                 | 3.107                 | 162.69     |
| N5-H5B...O1     | 0.857               | 2.341                 | 2.986                 | 132.26     |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: **1**: A: 1-*x*, -*y*, -*z*; B: *x*, *y*, *z*-1; D: 1-*x*, 1-*y*, 1-*z*; G: *x*, *y*, 1+*z*;

H: 1-*x*, 1-*y*, 2-*z*; **2**: A: 1-*x*, 1-*y*, 1-*z*; E: *x*, *y*+1, *z*; F: 1-*x*, 1-*y*, -*z*; G: *x*-1, *y*, *z*; H: 1-*x*, -*y*, 1-*z*.

基苯磺酸根苯环的羧基氧原子形成氢键。C-H...O 氢键连接一维双链在 *bc* 平面内形成了二维波浪形的阴离子层状结构(图 1b)。

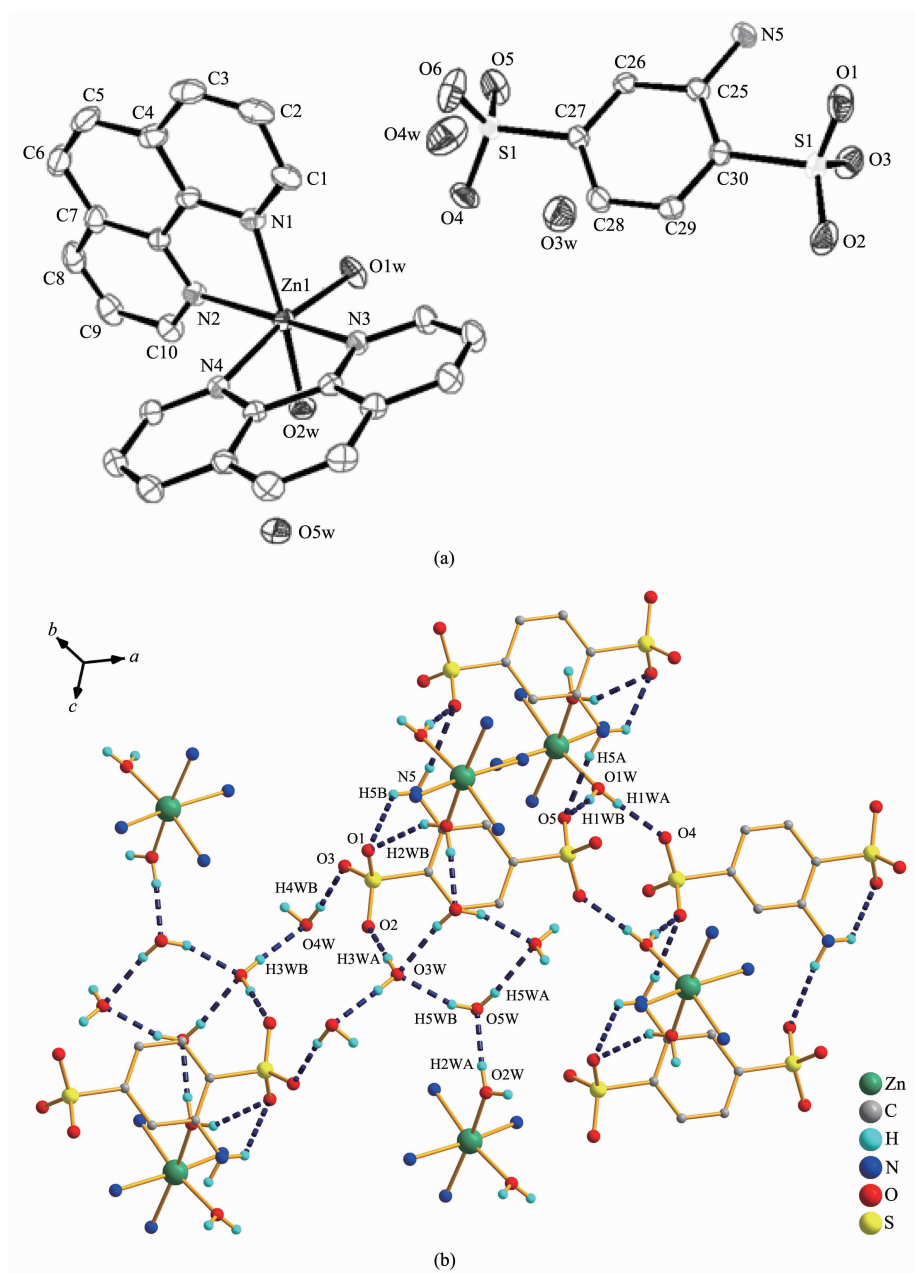
3-羧基苯磺酸根羧基和磺酸基分别与配位的 4,4'-联吡啶分子形成 C-H...O 氢键。此外,3-羧基苯磺酸根磺酸基氧原子与 Ag<sup>+</sup> 离子间还存在着 Ag...O 弱作用,Ag1...O1 和 Ag1...O2 距离分别为 0.298 2 和 0.273 0 nm,与文献中 Ag...O 距离相符<sup>[23-25]</sup>(图 1c)。一维阳离子链通过 C-H...O 氢键和 Ag...O 弱作用将波浪形的二维阴离子网络连接形成具有六边形孔道(S...S 距离为 0.688 9 nm)的三维超分子网络结构(图 1d)。

## 2.2 配合物 2 晶体结构描述

配合物 **2** 是单核分子。配合物的 1 个不对称单元包括 1 个[Zn(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 配位阳离子,1 个游离的苯氨-2,5-二磺酸根阴离子和 3 个晶格水分子(图 2a)。锌离子与 2 个 1,10-邻菲咯啉分子中的 4 个 N 原子及 2 个水分子配位,配位数为 6。Zn 的配位环

境为扭曲的八面体构型,其中 N1、N4、O1W 和 O2w 处于赤道位置,N2 和 N3 处于轴向位置。原子偏离赤道平面的平均距离是 0.013 01 nm。Zn(1)-N 的键长范围为 0.212 56(15)~0.220 44(17) nm,平均键长为 0.215 2 nm,Zn (1)-O 的键长为 0.207 59(19) 和 0.211 75(15) nm,平均键长为 0.209 67 nm。N-Zn(1)-N 键角范围为 77.03(6)°~162.99(7)°,O-Zn(1)-O 键角为 85.68(7)°。每个 Zn<sup>2+</sup> 离子与 2 个 1,10-邻菲咯啉螯合配位,形成 2 个稳定的螯合五元环,有利于配合物的稳定性。

配合物中存在丰富的氢键(表 3)。如配位水之间形成了氢键。未配位的苯氨-2,5-二磺酸根之间形成了 N-H...O 氢键。游离水分子之间形成了氢键,有意思的是 O3W、O5W 与中心对称的水分子 O3WA、O5WA 通过氢键形成(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> 水簇。晶格水与配位水分别与苯氨-2,5-二磺酸根之间形成了 O-H...O 氢键。这些氢键将配位阳离子、苯氨-2,5-二磺酸根以及晶格水连接成二维超分子网状结构(图 2b)。



Symmetry code: A:  $1-x, 1-y, 1-z$ ; B:  $x, y, 1+z$ ; C:  $1-x, 2-y, 1-z$ ; D:  $x, 1+y, 1+z$ ; E:  $x, 1+y, z$ ; F:  $-x, 1-y, 1-z$ ; (a) All hydrogen atoms are omitted for clarity; (b) Phen ligands are omitted for clarity

图2 (a) 配合物 **2** 的分子结构; (b) 配合物 **2** 的堆积图

Fig.2 (a) Molecular structure of complex **2**; (b) Packing diagram showing 3D supramolecular network

### 2.3 配合物的荧光光谱

室温下,在荧光分光光度仪上记录了配体和配合物的固态发射光谱。以 340 nm 为激发波长,测得 3-羧基苯磺酸钠配体、4,4'-联吡啶配体和配合物 **1** 在 350~650 nm 的发射光谱 (图 3a)。3-羧基苯磺酸钠配体在 371 和 392 nm 处出现荧光发射峰,而 4,4'-联吡啶配体在 370 和 417 nm 处出现荧光发射峰。配合物 **1** 在 403、422、452 和 536 nm 处有 4

个发射峰,与配体相比,4 个荧光发射峰发生了红移。以 276 nm 为激发波长,测得配合物 **2** 和 1,10-邻菲咯啉在 300~500 nm 的发射光谱 (图 3b)。配合物在 360~410 nm 内出现宽的发射峰,而 1,10-邻菲咯啉在 363、381 和 403 nm 处出现 3 个发射峰。由此,可认为配合物 **1** 和 **2** 的荧光是来自于配体的  $\pi-\pi^*$  电子跃迁,是一种金属离子微扰的配体发光现象。

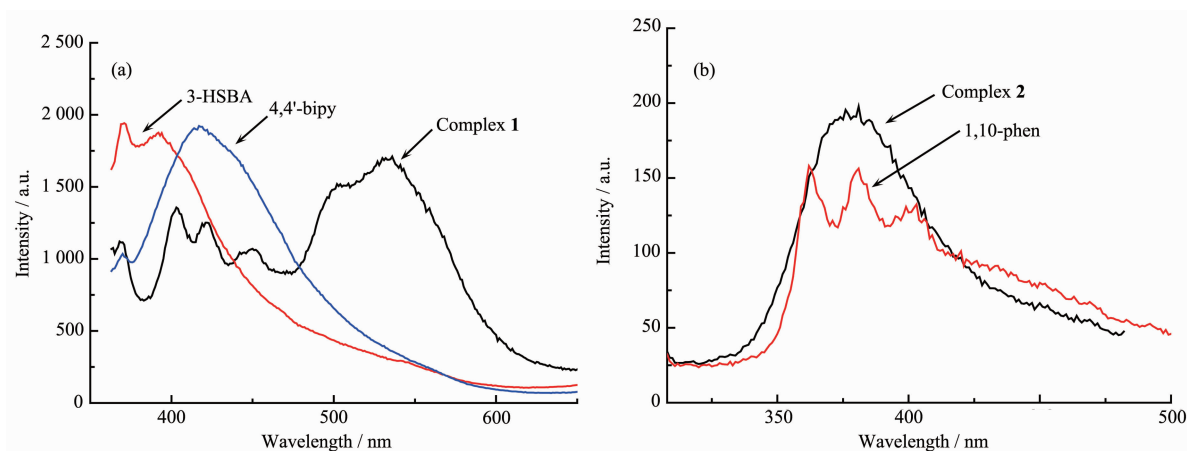


图3 配合物的荧光光谱(a) 配合物 1, (b) 配合物 2

Fig.3 Fluorescence spectrum, (a) complex 1, (b) complex 2

## 2.4 配合物的差热-热重分析

以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为参比, 空气气氛, 升温速度为 10 °C · min<sup>-1</sup>, 由室温到 1000 °C 记录配合物的 DTA-TGA 曲线。配合物 1 和 2 分别在 DTA 曲线的 176 °C 和 105 °C 出现 1 个小的吸热峰, 对应的 TG 失重率分别为 3.93% 和 4.65%, 相当于失去晶格水分子(理论值为 3.73% 和 4.71%)。配合物 1 和 2 分别在 509 和 616 °C 分别出现 1 个大的放热峰, TG 曲线趋于平滑, 说明配合物已氧化分解完全, 总失重率分别为 23.02% 和 89.33%, 最终残余物分别为 Ag<sub>2</sub>O 和 ZnO (理论总失重率为 23.98% 和 89.55%)。

## 参考文献:

- [1] Noro S, Kitagawa S, Kondo K, Seki M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*:2081-2084
- [2] Batten S R, Murray K S. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *246*:103-130
- [3] Fan J, Gan L, Kawaguchi H, et al. *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9* (16):3965-3973
- [4] Jiang J J, Li L, Yang T, et al. *Chem. Comm.*, **2009**, *17*:2387-2389
- [5] Lu X Q, Jiang J J, zurLoye H C, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*(6):1810-1817
- [6] Yi L, Yang X, Lu T B, et al. *Cryst. Grow. Des.*, **2005**, *5*(3): 1215-1219
- [7] Liu Y Y, Yi L, Ding B, et al. *Inorg. Chem. Comm.*, **2007**, *10* (5):517-519
- [8] ZHANG Jing(张静), LI Li-Ping(张丽平), ZHU Long-Guan (朱龙观). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(1):27-31
- [9] Ying S M, Mao J G. *E. J. Inorg. Chem.*, **2004**, *6*:1270-1276
- [10] Cai J W. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*:1061-1083
- [11] Miao X H, Zhu L G. *J. Mol. Struct.*, **2008**, *877*:123-131
- [12] Yuan R X, Xiong R G, Xie Y L, et al. *Inorg. Chem. Comm.*, **2001**, *4*:384-387
- [13] Liu C S, Li J R, Li C Y, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*:2532-2540
- [14] Côté A P, Shimizu G K H. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *245*: 49-64
- [15] Prochniak G, Videnova-Adrabinska V, Daszkiewicz M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2008**, *891*:178-183
- [16] Tao J, Yin X, Wei Z B, et al. *E. J. Inorg. Chem.*, **2004**, *1*: 125-133
- [17] SONG Jin Hao(宋金浩), GU Ya-Kun(顾雅琨), LI Xia(李夏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*(8): 1457-1462
- [18] Sun D F, Bi W H, Li X, et al. *Inorg. Chem. Comm.*, **2004**, *7*: 683-686
- [19] Wang C G, Peng Z H, Guo W Y, et al. *J. Mol. Struct.*, **2004**, *702*:1-7
- [20] Chen B L, Ma S Q, Zapata F, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46* (4):1233-1236
- [21] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Gottingen, **1997**.
- [22] Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Gottingen, **1997**.
- [23] Kasuga N C, Yamamoto R, Hare A, et al. *Inorg. Chimi. Acta*, **2006**, *359*(13):4412-4416
- [24] Zhang S Y, Tang Y R, Su Y, et al. *Inorg. Chimi. Acta*, **2009**, *362*(5):1511-1518
- [25] Chen J, Sha J Q, Peng J, et al. *J. Mol. Struct.*, **2009**, *917*(1): 10-14