

新型含三氟甲基八羟基喹啉锌配合物的合成及紫外、荧光性质研究

聂晓李¹ 霍延平^{*,1,2} 陆天华¹ 胡 升¹ 易国斌¹ 袁国赞^{*,3}

(¹ 广东工业大学轻工化工学院应用化学系, 广州 510006)

(² 中国科学院上海有机化学研究所有机氟化学重点实验室, 上海 200032)

(³ 安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243002)

摘要: 设计合成了含三氟甲基 8-羟基喹啉衍生物配体(*E*)-2-[2-(2-三氟甲基苯基)乙烯基]-8-羟基喹啉(**4**)及其相应的锌配合物 **5**, 产物经 ¹H NMR, IR, MS 和元素分析进行了结构表征。利用 X 射线单晶衍射仪测定了配体 **4** 的单晶结构, 发现其具有独特的螺旋形结构。通过核磁滴定以及紫外和荧光滴定模拟了配体 **4** 在溶液中与金属锌的配位过程, 荧光光谱显示在甲醇溶液中配体的 $\lambda_{\text{max}}=474$ nm(蓝色), 配合物的 $\lambda_{\text{max}}=601$ nm(橙黄色)。同时测定了配体和配合物的固体荧光寿命, 两者的荧光寿命分别为 15.6 ms 和 18.1 ms。

关键词: 8-羟基喹啉; 三氟甲基; 锌配合物; 荧光光谱; 荧光寿命

中图分类号: O626.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)09-1805-08

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.254

Synthesis and Photophysics of Novel Zn Metal Complex Based on 2-Substituted-8-hydroxyquinoline with Trifluoromethylbenzene Group

NIE Xiao-Li¹ HUO Yan-Ping^{*,1,2} LU Tian-Hua¹ HU Sheng¹ YI Guo-Bin¹ YUAN Guo-Zan^{*,3}

(¹School of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(²Key laboratory of Organofluorine Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

(³School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243002, China)

Abstract: A novel 8-hydroxyquinoline derivative ligand containing trifluoromethylbenzene Group: (*E*)-2-[2-(2-trifluoromethylphenyl)vinyl]-8-hydroxyquinoline(**4**) and its zinc complex(**5**) have been synthesized and identified by ¹H NMR, FFIR, MS techniques and elemental analyses. The crystal structure of ligand **4** was determined by X-ray single crystal diffraction, and its network structure is special spiral. The aggregation behavior of Zn(AcO)₂·2H₂O and the ligand **4** in solvents was investigated by UV-Vis, fluorescence spectrum and ¹H NMR spectra titration. Fluorescence emission results showed that the λ_{max} of ligand **4** and complex **5** were 474 nm and 601 nm, respectively. The fluorescence lifetime of ligand **4** and complex **5** were investigated in the solid state, their values are 15.6 ms and 18.1 ms, respectively. CCDC: 910120.

Key words: 8-hydroxyquinoline; trifluoromethylbenzene; zinc complex; fluorescence; fluorescence lifetime

收稿日期: 2012-11-20。收修改稿日期: 2013-04-12。

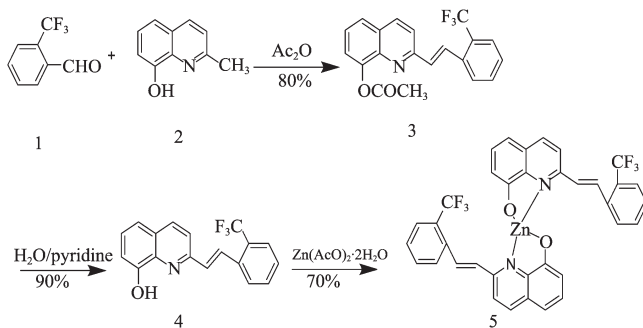
国家自然科学基金(Nos.21172047, 21001030, 51273048)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yphuo@gdut.edu.cn; guozan@ahut.edu.cn

有机发光器材因其功耗低、制备工艺简单、颜色丰富、视角宽且易于制成大面积超薄的平板显示而成为当今显示器件研究的热点之一^[1]。自 1987 年,柯达公司的 Tang^[2]等首次报道了 8-羟基喹啉铝制备的低压直流驱动的绿色有机电致发光器件以来,为了提高 OLED 的亮度、效率、色度稳定性及工作寿命等各项功能指标,各国科学家从材料合成、器件构造、发光层的形貌及厚度、电极结构及修饰器件封装和发光机理等方面进行了广泛而深入的研究。作为仅次于乙二胺四乙酸(EDTA)的第二大金属离子螯合剂,8-羟基喹啉能与众多金属离子形成稳定的配合物^[3]。另一方面,8-羟基喹啉金属配合物具有荧光效率高(约 30%)、易提纯^[4]、真空蒸发成膜特性良好、熔点高(大于 300℃)和稳定性好等特点,被认为是实现 OLED 商品化的首选材料^[5]。

近几年的研究表明^[6-9],可以通过修饰 8-羟基喹啉的结构或者改变其配位金属离子,主要是对 8-羟

基喹啉 2,5 或者 7 位进行结构修饰,得到不同的发光波长,甚至可以获得发白光材料^[10]。本文选择利用含三氟甲基苯甲醛对 8-羟基喹啉进行化学修饰,基于以下考虑^[11]:(1)氟原子是强吸电子基团,强吸电子基团的引入可以调控能级结构,降低 8-羟基喹啉的 LUMO 能级,拓宽带隙,使其发光波长蓝移,另外低的 LUMO 能级可以降低电子的势垒,将有利于器件载流子的注入,从而改善器件性能。(2)氟原子的引入能提高材料的一些综合性能。比如 C-F 键取代 C-H 可以提高材料的溶解性,从而获得较好的加工性能,另外也希望高键能的 C-F 键的引入能提高材料的热稳定性和化学稳定性。我们希望通过研究分子结构和材料性能变化的规律,为以后材料的分子设计提供经验。因此,本文以邻三氟甲基苯甲醛和 2-甲基-8-羟基喹啉为原料合成了含三氟甲基的 8-羟基喹啉锌配合物,并对其发光性能做了研究。具体合成步骤^[12]参见 scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of ligand **4** and complex **5**

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

熔点采用 XT-4 双目显微镜熔点仪;UV 采用日本岛津 UV-2450 紫外可见分光光度计;IR 采用 NICOLET 380 傅里叶变换红外光谱仪;¹H NMR 采用美国 Varian 400 MHz 核磁共振波谱仪;元素分析采用 Perkin-Elmer 2400 元素分析仪;MS 采用 FINNIGAN Trace DSQ 气相色谱-质谱仪(直接进样);8-羟基喹啉和 2-三氟甲基苯甲醛均购自上海晶纯试剂有限公司,其它试剂均为市售分析纯。

1.2 合成

1.2.1 (*E*)-2-[2-(2-三氟甲基苯基)乙烯基]-8-乙酰氧基喹啉(**3**)的合成

将 8-羟基喹啉(**1**)(0.68 g, 4.25 mmol)溶解在乙酸酐(5 mL)中,待溶解后加入邻三氟甲基苯甲醛

(0.72 g, 4.13 mmol)。此混合物在 145~150℃ 搅拌反应 12 h。反应结束后,待其冷却后,将混合物倒入 50 mL 冰水中并且过夜搅拌,有黄色固体析出,过滤,水洗若干次。用 CH₂Cl₂ 重结晶后得到 **3**(1.1 g, 80%); m.p. 91~92℃, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 8.12~8.21 (m, 2H), 7.91 (d, *J*=7.9 Hz, 1H), 7.68~7.72 (m, 2H), 7.38~7.53 (m, 3H), 7.31 (d, *J*=16.0 Hz, 1H), 2.55 (s, 3H); ESI-MS *m/z*: 358.4 ([*M*+H]⁺); Elemental Anal.: Found (%) C 67.41, H 3.73, N 3.79; Calcd. for (C₂₀H₁₄F₃NO₂) (%): C 67.23, H 3.95, N 3.92。

1.2.2 (*E*)-2-[2-(2-三氟甲基苯基)乙烯基]-8-羟基喹啉(**4**)的合成

称取中间体 **3** (0.71 g, 2.0 mmol), 加入吡啶(10 mL), 在 120℃ 搅拌回流,待溶液沸腾后加入 H₂O (5 mL),反应回流 3 h。反应结束后,冷却,并向其中倒入冰水 20 mL,有黄色固体析出,过滤并多次水

洗,真空干燥后得到化合物 **4** (0.57 g, 90%): m.p. 143~144 °C, ^1H NMR($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz) δ 7.10 (dd, $J=7.2$ Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.36~7.42 (m, 2H), 7.48 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 7.56 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.73~7.81 (m, 3H), 8.02~8.10 (m, 2H), 8.31 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 9.66 (s, 1H). ^{19}F NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ -59.05(3F, s); ESI-MS m/z : 316.4($[\text{M}+\text{H}]^+$); IR(KBr) ν : 3 387, 1 635, 1 599, 1 566, 1 510, 1 483, 1 456, 1 432, 1 367, 1 242, 763, 718 cm^{-1} ; Elemental Anal.: Found(%) C 68.79, H 3.75, N 4.57; Calcd. for ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}$) (%): C 68.57, H 3.84, N 4.44.

1.2.3 配合物 **5** 的合成^[13-15]

称取 $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3.7 mg, 配体 **L(4)** 3.6 mg, 量取水 0.5 mL, 乙醇 2.0 mL, 分别将 $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 **L(4)** 溶解于水和乙醇后, 将两者混合并在 70 °C 搅拌 24 h, 有红色固体析出, 过滤且用乙醇和水清洗多次, 再用乙醇进行多次重结晶, 并且收集乙醇抽滤液, 再将抽滤液密封静置陈化 24 h 析出大量沉淀, 过滤后, 用乙醇和水洗涤多次干燥得到配合物 **5**, 产率为 70%: ^1H NMR($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 400 MHz) δ 6.93~7.16 (m, 2H), 7.44~7.59 (m, 2H), 7.69~7.90 (m, 3H), 8.11 (s, 1H), 8.27~8.35 (m, 2H), 8.69 (d, $J=16.0$ Hz, 1H). IR (KBr) ν : 3 438, 1 632, 1 590, 1 507, 1 486, 1 444, 1 373, 1 159, 1 031, 748, 721 cm^{-1} ; Elemental Anal.: Found(%) C 62.46, H 3.33, N 4.21; Calcd. for ($\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$) (%): C 62.31, H 3.20, N 4.04.

2 结果与讨论

2.1 ^1H NMR 滴定

图 1 为配体 **4** 在 DMSO 溶液中与 $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot$

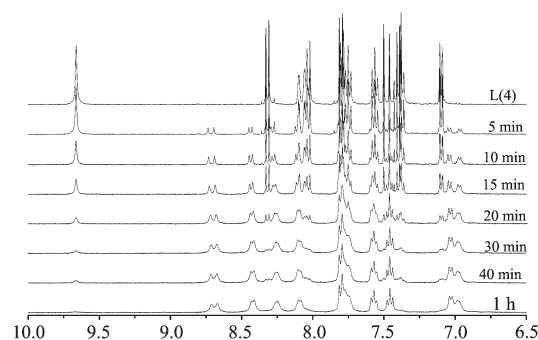


图 1 配合物 **5** 的 ^1H NMR 滴定过程

Fig.1 ^1H NMR spectra showing the coordination processes of complex **5**

$2\text{H}_2\text{O}$ 的核磁滴定谱图^[16]。随着醋酸锌的逐步滴加, 化学位移为 9.69 处的喹啉环上的羟基氢在 1 h 后完全消失。锌盐与金属逐渐配位后, 导致苯氧环上的电子云密度增大, 吡啶环上电子云密度降低, 苯氧环上氢的化学位移明显向高场移动, 例如苯氧环上 δ 7.10 处的峰逐渐消失, 并在 δ 6.93~7.16 处生成新的配合物的峰; 吡啶环化学位移明显的向低场移动, 如 δ 8.35 和 δ 8.69 位置都有新的配合物峰生成。以上结果证实了配体 **4** 与 $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配位的过程。

2.2 晶体结构的测定及描述

以二氯甲烷-乙酸乙酯为溶剂, 配置一定量的 **L(4)** 的饱和溶液, 在室温下缓慢挥发, 大约 15 d 析出黄色单晶, 晶体的 X 射线是在 173 K 温度下, 由 Bruker SMART 1000 CCD 衍射仪收集, 数据处理使用 SHELXL-97 程序包, 对 2 362 个 $I > 2\sigma(I)$ 的可观察点用直接法解析, 用全矩阵最小二乘法对 210 个参数进行修正, 对于非氢原子采用各向异性处理, 对于

表 1 化合物 **4** 的 X 射线衍射数据

Table 1 X-ray diffraction data for compound **4**

Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}$	V / nm^3	702.7(3)
Formula weight	315.29	Z	2
Temperature / K	173(2)	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.490
Wavelength / nm	0.710 73	$F(000)$	324
Crystal system	Monoclinic	Reflns collected	3 825
Space group	$P2_1$	Unique reflns	2 362
a / nm	4.775(1)	R_{int}	0.017 1
b / nm	9.809(2)	S	1.046
c / nm	15.104(4)	$R_1^a (I > 2\sigma(I))$	0.029 1
$\beta / (^\circ)$	96.584	$wR_2^b (\text{all data})$	0.068 4

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$

氢原子采用各向同性处理。其晶体结构数据见表 1。单晶 X-射线衍射研究表明,配体 L(4)晶体属单斜晶系,空间群 $P2_1$, $Z=2$ 。分子结构中的喹啉环和三氟甲基苯环几乎处于同一平面,二面角:6.02(5), C(5)-C(10)的键长为 1.463(3) nm, C(11)-C(12)键长为 1.470(3) nm, 比正常 C-C 单键 1.54 nm 短^[17], 这可能是由

于 C=C 双键与喹啉环和三氟甲基苯环形成大的共轭体系^[6], 使 C(5)-C(10)和 C(11)-C(12)中的 S% 态组分增大, 导致键距缩短。且从图 2 可以看出配体 4 的构象为相对稳定的 E 式结构。

CCDC: 910120.

化合物 4 分子内和分子间氢键 (氢键的键长和

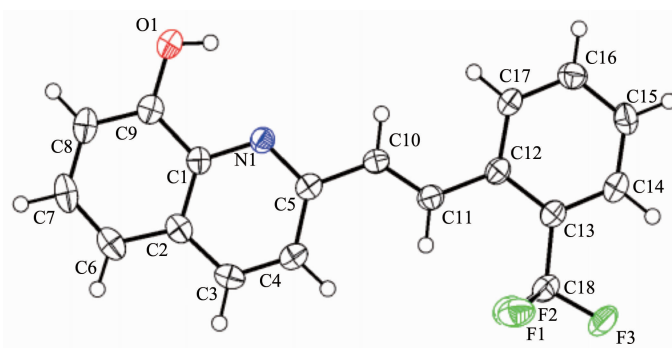


图 2 化合物 4 的晶体结构

Fig.2 Molecular structure of 4

表 2 非氢原子坐标和热参数(nm²)

Table 2 Atomic Coordinates and Thermal Parameters(nm²)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
F(1)	0.178 8(2)	0.736 0(2)	0.502 2(1)	0.044(1)
F(2)	-0.151 6(3)	0.869 6(1)	0.532 6(1)	0.046(1)
F(3)	-0.247 4(2)	0.694 5(1)	0.450 4(1)	0.046(1)
O(1)	1.043 5(3)	0.948 1(2)	1.030 3(1)	0.040(1)
N(1)	0.760 6(3)	0.936 8(2)	0.865 9(1)	0.026(1)
C(1)	0.964 8(3)	1.033 5(2)	0.880 9(1)	0.025(1)
C(2)	1.034 5(4)	1.127 5(2)	0.816 0(1)	0.028(1)
C(3)	0.875 7(4)	1.118 2(2)	0.731 5(1)	0.031(1)
C(4)	0.669 8(4)	1.021 9(2)	0.716 2(1)	0.030(1)
C(5)	0.615 2(4)	0.930 8(2)	0.785 6(1)	0.026(1)
C(6)	1.253 6(4)	1.222 0(2)	0.839 2(1)	0.035(1)
C(7)	1.396 7(4)	1.221 7(2)	0.923 0(1)	0.039(1)
C(8)	1.327 4(4)	1.129 5(2)	0.987 9(1)	0.036(1)
C(9)	1.114 7(4)	1.037 3(2)	0.967 8(1)	0.031(1)
C(10)	0.400 0(4)	0.824 2(2)	0.773 7(1)	0.028(1)
C(11)	0.238 6(4)	0.793 6(2)	0.699 0(1)	0.029(1)
C(12)	0.028 8(4)	0.683 4(2)	0.687 9(1)	0.027(1)
C(13)	-0.125 1(4)	0.654 4(2)	0.604 4(1)	0.027(1)
C(14)	-0.317 0(4)	0.547 7(2)	0.595 6(1)	0.033(1)
C(15)	-0.363 9(4)	0.468 9(2)	0.667 8(1)	0.035(1)
C(16)	-0.218 8(4)	0.496 6(2)	0.750 6(1)	0.035(1)
C(17)	-0.026 8(4)	0.602 1(2)	0.759 7(1)	0.031(1)
C(18)	-0.086 2(4)	0.736 8(2)	0.523 6(1)	0.032(1)

键角见表 3), 图 3 和图 4 分别为目标化合物的分子内氢键和分子间氢键, 氢键的键长在 0.221 到 0.254 nm 之间。O(1)-H(1)⋯N(1)为分子内酚羟基和氮之间形成分子内氢键, C(11)-H(11A)⋯F(1), C(11)-H(11A)⋯F(2)和 C(14)-H(14A)⋯F(3)为分子内三氟甲基上 3 个氟原子与 C11 和 C14 形成分子内氢键, 这种结构可能有助于降低分子内的能量, 以稳定化合物 4 的

结构。C(7)-H(7A)⋯O(1A)通过 C7 和酚羟基形成分子间氢键。通过分子间这种相互作用形成一维有序分子排列。这些一维氢键连接的超分子链在晶体学两个不同方向上呈箭尾形相互堆积, 没有明显的链间作用。图 5 为化合物 4 的空间堆积图。

2.3 紫外滴定

图 6 为配体 4 与其锌配合物在甲醇中的 UV 可

表 3 化合物 4 的氢键键长(nm) 和键角(°)

Table 3 Hydrogen bond lengths (nm) and angles(°) of compound 4

D-H⋯A	D-H	H⋯A	D⋯A	D-H⋯A
O(1)-H(1)⋯N(1)	0.083	0.221	0.269 0(2)	117
C(7)-H(7A)⋯O(1A)	0.095	0.254	0.348 3(3)	177
C(11)-H(11A)⋯F(1)	0.095	0.245	0.300 8(2)	117
C(11)-H(11A)⋯F(2)	0.095	0.248	0.304 5(2)	118
C(14)-H(14A)⋯F(3)	0.095	0.231	0.267 6(2)	102

Symmetry code: $a^* 3-x, 0.5+y, 2-z$

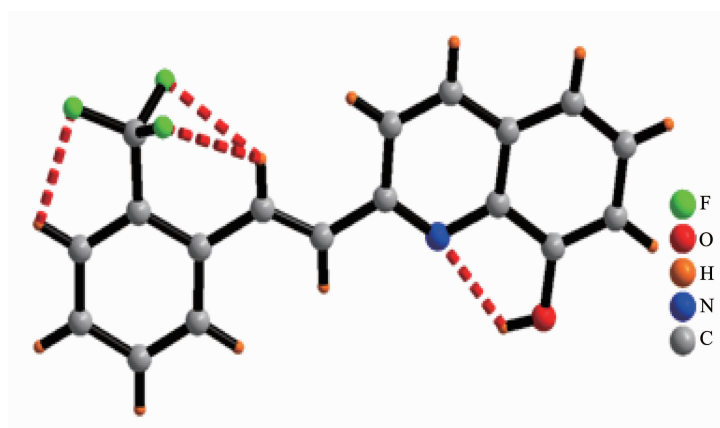


图 3 化合物 4 分子内氢键结构

Fig.3 Intramolecular hydrogen bond of compound 4

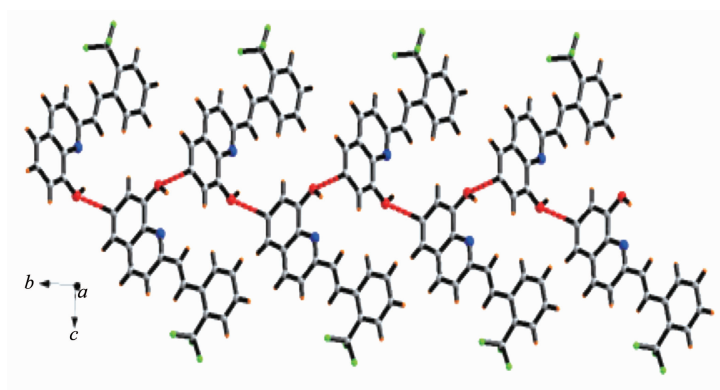


图 4 化合物 4 分子间氢键网络结构

Fig.4 Intermolecular hydrogen bond of compound 4

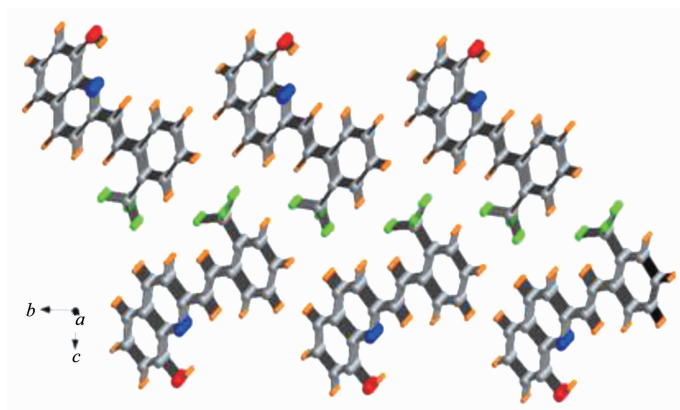


图 5 化合物 4 的空间堆积图

Fig.5 View down the crystallographic a axis showing herringbone-like molecular packing in compound 4

见吸收光谱^[18-19],随着醋酸锌的加入,在 220 nm 的位置出现明显的肩峰,配体在 340 nm 处的肩峰逐渐下降,且最大吸收波长发生明显的红移现象;配体在 292 nm 处的吸收峰红移至 302 nm 处。由于金属配体电荷转移(metal ligand charge transfer), π - π^* 电子

从苯氧环上的 HOMO 轨道转移到吡啶环上的 LUMO 轨道^[20],在 423 nm 位置出现新的配合物吸收峰。当醋酸锌与配体的物质的量比大于 1:2 时,曲线不发生移动,表明配体与金属已经完全配合。

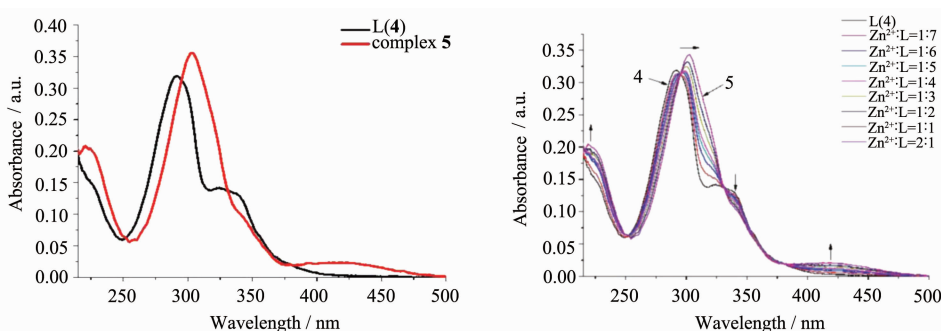


图 6 (a) L(4)和配合物 5 在甲醇中(浓度为 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的紫外吸收光谱;(b)L(4) ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)与 $\text{Zn}(\text{AcO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在甲醇中的紫外滴定过程

Fig.6 (a) UV-Vis absorption spectra of L(4) ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and complex 5 in methanol solution; (b) UV-Vis titrations of 4 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in methanol) with $\text{Zn}(\text{AcO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (in methanol)

2.4 荧光光谱性质

为了进一步检测配体和配合物的发光特性,我们检测了配体 L(4)与醋酸锌在甲醇溶液($10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中的荧光滴定($\lambda_{\text{ex}}=351 \text{nm}$)^[21]。从图 7 可以看出,L(4) 在甲醇中的荧光发射峰分别在 474 nm (蓝色)位置,随着醋酸锌溶液与配体不同配比的改变,配体的荧光发射峰呈下降趋势,并且在 601 nm(橙黄色)位置产生配合物的荧光发射峰,这表明了在 8-羟基喹啉的 2 位引入基团,增加共轭键的长度,可以改变其相应金属配合物的发光性能,从而达到调控发射波长的目的。另外,配合物的荧光强度明显低于配体,这可能是由于喹啉环上 2 位取代基在一定程度上影

响了配合物的共轭平面的形成,分子变形程度发生变化,同时基态和激发态之间的能带也发生变化,最终影响到 $\pi\rightarrow\pi^*$ 电子的跃迁难易以及无辐射跃迁回到基态的几率,导致发光强度的变化^[22]。当 Zn^{2+} 与配体物质的量比大于 1:2 时,荧光光谱图不再发生变化,即达到滴定终点。

2.5 配体和配合物的荧光寿命

本实验用准分子激光器产生紫外光来激发样品,测量其荧光寿命,激发脉冲重复率为 10 Hz,脉冲为 10 μs 。样品被激发的荧光通过望远镜系统进入光电倍增管,由光电倍增管引出的信号进入信号积分(Boxcar),再进入计算机进行数据的采集和处

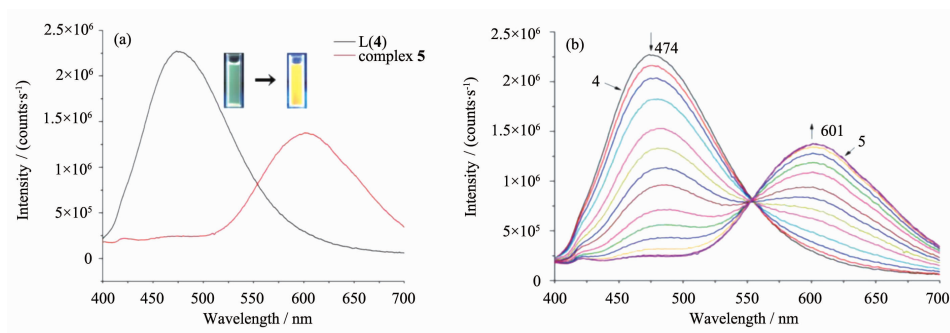


图7 (a) L(4)和配合物 5 在甲醇中的荧光光谱;(b)L(4)与 $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在甲醇中的荧光滴定光谱

Fig.7 (a) Fluorescence spectrum of L(4) and complex 5 in methanol solution; (b) The fluorescence titrations of L(4) with $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (in methanol)

理。本实验测定了配体 L(4)和配合物(5)的固体荧光寿命,如图 8 所示 L(4)和配合物的荧光寿命分别为 15.6 ms 和 18.1 ms。配合物(5)的荧光寿命长于配体 L(4),这是由于配体八羟基喹啉中的 N、O 与 Zn^{2+} 键合后有效增强了配体分子的刚性,共平面性也随之得到增强,有利于 π 电子流动,从而提高了荧光寿命。

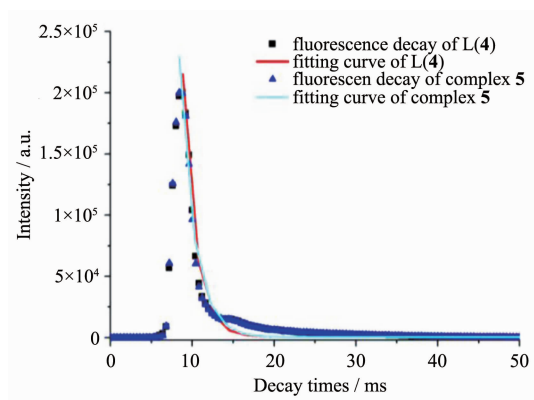


图8 L(4)和配合物 5 的荧光衰减曲线

Fig.8 Fluorescence decay curves of L(4) and complex 5

2.6 材料热稳定性的表征

从室温开始加热到 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 在氮气保护下升温, 升温速度为 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 通气速率为 100 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 由图 9 可见, 降解温度为 335 $^{\circ}\text{C}$, 失重质量分数为 5.5%。

当分解温度达到 800 $^{\circ}\text{C}$, 配合物 5 的成碳率为 52.6%, 当分解温度达到 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时, 其成碳率为 41.6%, 这对镀膜制备相应器件有利, 这可能是由于喹啉共轭链增加了金属配合物的稳定性。

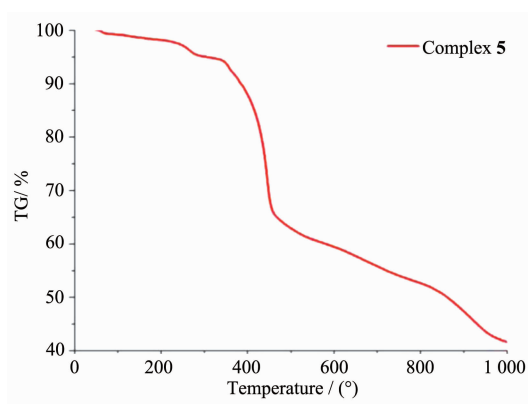


图9 配合物 5 的 TG 曲线

Fig.9 TG curve of complex 5

3 结 论

合成了配体(*E*)-2-[2-[2-三氟甲基苯]乙烯基]-8-羟基喹啉, 在温度为 173 K 的情况下解析了其晶体结构, 结果表明晶体($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}$)属于单斜晶系, 空间群 $P2_1$, $Z=2$, $a=4.775$ (1) nm, $b=9.809$ (2) nm, $c=15.104$ (4) nm, $\alpha=90^{\circ}$, $\beta=96.584^{\circ}$, $\gamma=90^{\circ}$, $V=702.7$ (3) nm^3 , $D_c=1.490$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000)=324$, $R_1=0.029$ 1, $wR_2=0.068$ 4, 并具体对其分子内和分子间氢键进行了详细描述。为了进一步了解其结构和发光性质, 对其进行了 ^1H NMR、紫外、荧光滴定, 监控了配体 L(4)在溶液状态下与锌离子的配位过程。

结果显示配合物 5 的紫外最大吸收波长及荧光发射光谱均发生了明显的红移, 原因是配体与锌离子配位后形成的配合物 5 的共轭程度增大。荧光寿命和 TG 的测定表明, 配合物 5 是潜在的优良黄光材料。

参考文献:

- [1] ZHANG Pei-Quan (张培全), ZENG He-Ping (曾和平). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(1): 124-129
- [2] Tang C W, VanSlyke S A. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, **51**:913-916
- [3] Matsumoto N, Miyazaki T, Nishiyama M, et al. *J. Phys. Chem. C.*, **2009**, **113**:6261-6265
- [4] WEI Fang-Fang (卫芳芳), WANG Hua (王华), XU Yang (徐阳), et al. *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2009**, **38**(3):757-760
- [5] Gather M C, Alle R, Becker H, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**: 4460-4465
- [6] Sharma A, Singh D, Makrandi J K, et al. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**:4614-4617
- [7] Deng J Y, Guo L H, Xiu Q, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, **133**:452-458
- [8] Li S J, Li Y, Zhang J A. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**(20): 334-339
- [9] Kwong C Y, Djuricic A B, Choy W C H, et al. *Mater. Sci. Eng. B.*, **2005**, **116**:75-81
- [10] Pohl R, Anzenbacher P. *Org. Lett.*, **2003**, **5**(16):2769-2772
- [11] LOU Shuang-Ling (娄双玲), YU Jun-Sheng (于军胜), JIANG Ya-Dong (蒋亚东), et al. *Chin. Sci. Bull. (Kexue Tongbao)*, **2008**, **53**(13):1523-1527
- [12] Huo Y P, Zhu S Z, Hu S. *Tetrahedron.*, **2010**, **66**:8635-8640
- [13] WANG Hua (王华). *Thesis for the Doctorate of Taiyuan University of Technology* (太原理工大学博士论文). **2007**.
- [14] Xiang Y C, Dong H X, Chong C, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, **393**:241-248
- [15] Gao B J, Wei X P, Zhang Y Y. *Opt. Mater.*, **2013**, **35**:536-542
- [16] Yuan G Z, Huo Y P, Nie X L, et al. *Tetrahedron.*, **2012**, **68**: 8018-8023
- [17] LIU Lei (刘磊), ZHANG Ping (张萍), LI Yuan (李媛), et al. *Chin. J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2002**, **5**(21):545-548
- [18] Xie X, Jiang X J, Liu J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, **383**: 132-136
- [19] Zeng H P, Wang G R, Zeng G C, et al. *Dyes Pigments.*, **2009**, **83**:155-159
- [20] Ballardini R, Varani G, Indelli M T, et al. *Inorg. Chem.*, **1986**, **25**:3858-3865
- [21] Sapochak L S, Benincasa F E, Schofield R S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:6119-6123
- [22] Yue C, Jiang F, Xu Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**: 2721-2726