

Ag(PPh₃)₃(CN) · (DMF) · 0. 5(H₂ O)配合物的 合成和发光性质*

刘 玺, 谭 晗, 黄坤林

(重庆师范大学 化学学院功能材料实验室, 重庆 400047)

摘 要 最近研究表明 d¹⁰金属离子与氰基构成的配合物一般具有良好的发光性能, 是一种潜在的光致发光功能材料。选择氰化银和三苯基磷在四氢呋喃溶剂中反应, 产物经过 N, N'-二甲基甲酰胺萃取后再通过乙醚扩散, 成功地合成出了一个氰化银基配合物, 分子式为 Ag(PPh₃)₃(CN) · (DMF) · 0. 5(H₂ O)。通过元素分析、红外光谱以及结合配体的结构特点推测出配合物应该是由 Ag(PPh₃)₃(CN)单元、游离的 N, N'-二甲基甲酰胺和水溶剂分子组成。在 Ag(PPh₃)₃(CN)单元中银离子处于变形的四面体中心, 分别和一个氰基配体的 C 原子和 3 个三苯基磷配体的磷原子配位。荧光光谱研究表明配合物经 325 nm 光的激发后在 440 nm 处发出较强的蓝紫色荧光。通过分析配合物及其配体的发光行为指出配合物的发光可以归属为受金属离子微扰的配体(三苯基磷)发光。

关键词 氰化银基配合物; 合成; 发光; 结构

中图分类号: O614. 81

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2008)02-0067-04

电荷转移配合物(Charge Transfer Complex)是由电子给予体(Donor)和电子接受体(Acceptor)组成的分子配合物。虽然这类配合物早已被人们认识, 但仅在最近 30 年内才开始作为一类功能材料并且产业化^[1]。从 1987 年 C. T. Tang^[2]首次以金属配合物(8-羟基喹啉铝)作为发光层制备了直流低电压驱动的高亮度电致发光器件(OLED)开始, 电荷转移金属配合物作为光致发光和电致发光材料得到了世界各国广泛地关注和研究。由于 d¹⁰金属离子具有丰富的光化学和光物理性质, 近年来有关 d¹⁰金属配合物光致发光和电致发光方面的研究逐步发展起来, 比较突出的有香港大学的 V. W. W. Yam 研究小组^[3]在 d¹⁰金属-炔类金属配合物方面作了大量的实验和理论研究; 而美国的 P. C. Ford 等研究小组^[4]对 d¹⁰金属簇合物的发光性能进行了比较系统的研究。氰基(CN⁻)共轭小分子由于具有线性的刚性结构, 延伸的离域 π 电子体系, 可以提高电子的传导性能并可作为光电子传输的“通道”, 故由氰基和 d¹⁰金属离子组装成的配合物是一类独特的电荷转移配合物, 一般都具有良好的光致发光性能。

如由氰基桥联铜形成的卤氰合亚铜类配合物就是一类能够发出高强度、长寿命荧光的功能配合物材料^[5-9]。由氰基和银组装的氰化银基配合物虽然在文献中报道比较多^[10-12], 但很少有人研究这类配合物的发光性能。最近的研究表明某些氰化银基配合物也是一类较好的光致发光材料^[13-14], 并且随辅助配体以及配体配位方式的不同, 配合物可以呈现出不同强度或不同位置的发光。基于氰化银基配合物良好的发光性能, 本文以氰化银和三苯基磷为原料, 在四氢呋喃/N, N'-二甲基甲酰胺溶液中反应, 成功地得到了一个氰化银基的配合物, 分子式为 Ag(PPh₃)₃(CN) · (DMF) · 0. 5(H₂ O), 并对这一配合物进行了元素分析、红外光谱和荧光光谱的测定, 最后对该配合物的结构进行了合理的推测。

1 实验

1. 1 试剂

氰化银, 分析纯, Adrich 公司; 三苯基磷, 分析纯, Adrich 公司; 四氢呋喃, 分析纯, 上海化学试剂厂; N, N'-二甲基甲酰胺, 分析纯, 上海化学试剂厂;

* 收稿日期 2007-06-29 修回日期 2007-10-29

资助项目 国家自然科学基金项目(No. 20701401)、重庆市教委科学技术研究项目(No. KJ070812)、重庆师范大学博士启动基金(No. 06XLB016)

作者简介 刘玺(1979-) 男, 教授, 博士, 研究方向为无机合成和功能配合物材料。

乙醚,分析纯,上海化学试剂厂。

1.2 仪器及其型号

元素分析仪:Vario EL III;等离子原子发射光谱:ICP9000(N+M);傅立叶变换红外光谱(KBr, 4000-400 cm^{-1});Perkin Elmer Spectrum One;荧光光谱仪:Edinburgh FLS920。

1.3 配合物的合成

AgCN (67.0 mg, 约 0.4 mmol), PPh_3 (105.0 mg, 约 0.4 mmol) 溶于 10 mL 用金属钠处理过的 THF (四氢呋喃) 溶剂中, 温和加热搅拌反应 6 h, 过滤后抽干溶剂, 加入 5 mL 干燥的 N,N' -二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂, 溶解并过滤, 滤液放入一盛有乙醚的大试管中, 密封并静止于室温下。10 d 后长出无色单晶, 产率为 15%。

2 结果与讨论

对比实验研究表明, 溶剂中痕量的水对产物晶体的生长起着重要的作用, 但溶剂含水过多会导致产率急剧下降或得不到产物; 此外, 反应体系暴露在空气中时间越长, 得到目标配合物的产率越低, 一个可能的原因是 PPh_3 在加热的条件下容易与空气中的氧反应生成三苯基氧磷 (OPPh_3)。因此, 如果反应能够在无氧条件下进行, 目标产物的产率将会得到较大的提高。

2.1 配合物的元素分析

产物中 C, H, N, P 元素的含量通过元素分析仪测出, Ag 的含量由等离子原子发射光谱 (ICP) 测出, 结果如表 1 所示。

表 1 配合物元素分析数据

	C	H	N	P	Ag
理论值	69.46	5.33	2.79	9.27	13.15
实测值	69.52	5.41	2.68	9.40	12.99

由表 1 可以推出, 化合物的化学式为 $\text{C}_{58}\text{H}_{53} \cdot \text{AgN}_2\text{O}_{1.5}\text{P}_3$, 参照配体和配合物中各元素的比例, 配合物的分子式应该为 $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN}) \cdot (\text{DMF}) \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ 。

2.2 配合物的红外光谱分析

取少量配合物样品与 KBr 大约按 1:100 的比例混合, 研磨均匀后压片, 在室温下对压片进行红外测试, 结果如图 1 所示。

红外光谱图中 3436 cm^{-1} 处较宽的吸收峰应该为配合物中的 O-H 伸缩振动特征吸收峰, 这和前边推出的配合物中含有结晶水的结论是一致的;

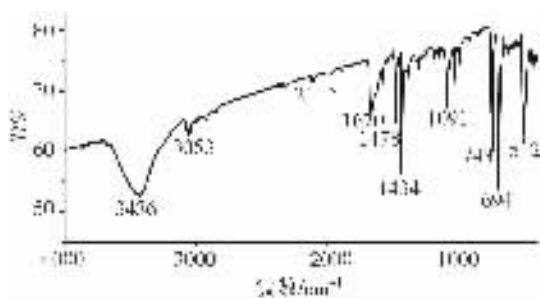


图 1 配合物在室温下的红外光谱

3053 cm^{-1} 处的吸收峰和在 $1670 \sim 1434 \text{ cm}^{-1}$ 处的 3 个吸收峰分别为 Ar-H 伸缩振动和苯环骨架伸缩振动特征吸收峰, 说明配合物中含有配体 PPh_3 ; 而 2112 cm^{-1} 处弱的吸收峰为 $\text{C} \equiv \text{N}$ 特征伸缩振动吸收峰, 由于游离的 CN^- 离子的伸缩振动吸收峰一般在 2080 cm^{-1} 处, 说明配合物中 CN^- 和金属银原子是配位的, 配位后 $\text{C} \equiv \text{N}$ 伸缩振动吸收峰发生了位移。

2.3 配合物结构的推测

考虑到配合物中心金属银离子 (Ag^+) 的 $4d^{10}$ 最外层电子结构, 结合配合物的化学式以及红外光谱, 该配合物的结构单元应该是由 $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN})$ 单元和游离的 N,N' -二甲基甲酰胺和水溶剂分子组成, 在 $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN})$ 单元中银离子处于变形的四面体中心, 分别和一个氰基配体的 C 原子和 3 个三苯基磷配体的磷原子配位。由于三苯基磷配体具有较大的空间位阻, 氰基是一个较小的直线性配体, 3 个三苯基磷配体和 1 个氰基配体与 1 个 Ag^+ 配位后, 金属银离子的配位圈已经饱和, 此时银离子处于一个变形的四面体配位环境中 (图 2), 而配合物中的 N,N' -二甲基甲酰胺 (DMF) 和水只能处于孤立状态。

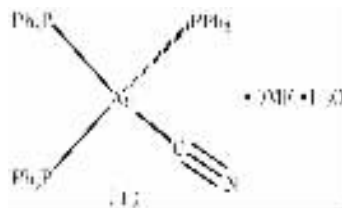


图 2 配合物可能的结构

2.4 配合物的发光性质

配合物在 325 nm 光的激发下, 在 440 nm 处产生一较强的蓝紫色荧光发射峰 (图 3)。考虑到纯的三苯基磷固体也可以发射出蓝紫色荧光, 配合物的荧光峰应该归属为受金属离子微扰的配体 (三苯基磷) 发光。由此可见, 配合物中三苯基磷和氰基与

Ag^+ 的配位并没有对 Ag^+ 的轨道能级改变太多,没有出现因为金属到配体(MLCT)或配体到金属(LM-CT)的电荷跃迁而发射出与配体不同的荧光^[13-14]。

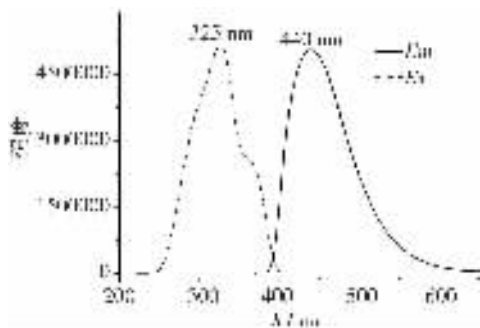


图3 配合物的荧光光谱

3 结论

本文通过设计实验成功地合成了一个氰化银基配合物,根据元素分析、红外光谱,并结合配体特殊的结构特征,推测出配合物的结构。通过对这类配合物发光性能的研究,发现并非所有氰化银基配合物都能发出高强度的荧光,只用当银离子的轨道能级被氰基或其它合适辅助配体显著改变时,才有可能发出高强度的荧光。

参考文献:

- [1] 林青松. 前程似锦的电荷转移配合物[J]. 自然杂志, 1998, 20(3): 160-162.
- [2] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic Electroluminescent Diodes[J]. Appl Phys Lett, 1987, 51: 913-915.
- [3] YAM V W W, LO K K W. Luminescent Polynuclear d^{10} Metal Complexes[J]. Chem Soc Rev, 1999, 28: 323-334.
- [4] FORD P C, CARIATI E, BOURASSA J. Photoluminescence Properties of Multinuclear Copper(I) Compounds[J]. Chem Rev, 1999, 99: 3625-3647.

- [5] HORVATH A, STEVENSON K L. Spectral and Photochemical Characterization of the Chlorodicyanocuprate(I) Complex in Aqueous Solution[J]. Inorg Chim Acta, 1991, 186: 61-66.
- [6] HORVATH A, STEVENSON K L. Excited-State Interaction of $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ with Halide Ions Does the Emission Originate from a Simple Inorganic Exciplex?[J]. Inorg Chem, 1993, 32: 2225-2227.
- [7] HORVATH A, WOOD C E, STEVENSON K L. Characterization of the Luminescent $\text{Cu}(\text{CN})_2\text{B}_r^{2-}$ Exciplex[J]. Inorg Chem, 1994, 33: 5351-5354.
- [8] LIU X, GUO G C, WU A Q, et al. Two Novel Halogeno(cyano) Cuprates with Long-lived and High Luminescence[J]. Inorg Chem, 2005, 44: 4282-4286.
- [9] LIU X, GUO G C, FU M L, et al. Three Halogeno(cyano) Cuprates with 1-D Helical Chains and Their Efficient Luminescence[J]. Inorganica Chimica Acta, 2006, 359: 1643-1649.
- [10] BRUNNER H, HOLLMAN A, NUBER B, et al. $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ -silver Complexes with Pseudohalide Ligands[J]. J Organomet Chem, 2001, 633: 1-6.
- [11] BOWMAKER G A, EFFENDY, REID J C, et al. Spectroscopic and Structural Studies on Adducts of Silver(I) Cyanide with ER_3 Ligands (ER_3P , As or Sb) [J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 1998, 2139-2146.
- [12] BOWMAKER G A, EFFENDY, JUNK P C, et al. Syntheses, Structures and Vibrational Spectroscopy of Some Adducts of Silver(I) Cyanide with (Oligo-)Pyridine Bases[J]. Z Naturforsch, 2004, 59B: 1277-1292.
- [13] LIU X, GUO G C, FU M L, et al. Three Novel Silver Complexes with Ligand-Unsupported Argentophilic Interactions and Their Luminescent Properties[J]. Inorg Chem, 2006, 45: 3679-3685.
- [14] LIU X, GUO G C, FU M L, et al. Two Novel Halogeno(cyano) Argentates with Efficient Luminescence[J]. Dalton Trans, 2006, 884-886.

Synthesis and Iumnescent Property of the Coordination Compound



LIU Xi, TAN Han, HUANG Kun-lin

(Laboratory of Functional Materials, College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract Great interest is presently being focused on the controllable preparation of molecular functional materials, transition-metal coordination compounds in the use of cyanometallate and cyanide as building blocks. Within these complexes, the complexes consisted of d^{10} metal ions and cyanide groups commonly possess good luminescent properties, with the potential applications in photo-luminescent functional materials. Based on this, the paper AgCN (silver cyanide) and Ph_3P (triphenylphosphine) are selected to react in tetra-

hydrofuran (THF) solution with slight heat and stir for 6 hour. After evaporation to dryn , the resulting solid is extracted with N ,N'-dimethylformamide (DMF) , then the solution is filtered in a small tube which is loaded into a large vial containing diethyl ether. The large vial was sealed and left undisturbed at room temperature , and orange crystals of the title complex $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN}) \cdot (\text{DMF}) \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ are obtained in 10 days. The possible structure of the complex is deduced by elemental analyses , FT-IR spectrum and the structural feature of the ligand (Ph_3P). The complex should consist in a discrete structure with $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN})$ complex and isolated DMF and aqua solvent molecules. Within the $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN})$ moiety , the silver atom in the center of slightly distorted tetrahedral geometry is coordinated by three PPh_3 ligands and one cyanide group. The photoluminescence of the present complex can be ascribed to originate from intraligand charge transfer slightly modified by metal ions through the analysis of the photoluminescent behaviors of the present complex and its PPh_3 ligands.

Key words :AgCN-based complex ; synthesis ; luminescence ; structure

(责任编辑 欧红叶)