第 33 卷第 3 期
2017 年 3 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.33 No.3
405-414

以 2,3-二苯基吡嗪或 2,3-二苯基喹喔啉为配体的单核和双核金属铂配合物的晶体结构与光物理性质

骆开均* 耿 浩 张晨阳 倪海亮 李 权*
(四川师范大学化学与材料科学学院,成都 610068)

摘要:以 2,3-二苯基吡嗪(H_2dpp)、5-甲基-2,3-二苯基吡嗪(H_2mdpp)和 2,3-二苯基喹喔啉(H_2dpq)为配体,乙酰丙酮(Hacac)为辅助配体,合成了一类单核和双核金属铂配合物[Pt(Hdpp)(acac)] (**1**)、[Pt_2(dpp)(acac)$_2$] (**2**)、[Pt(Hmdpp)(acac)] (**3**)和[Pt(Hdpq)(acac)] (**4**),并且得到了配合物 **2**、**3** 和 **4** 的晶体结构数据。通过对单核配合物 **1** 的类似物配合物 **3** 和双核配合物 **2** 的配位平面、分子扭曲程度等的晶体结构分析,我们合理地推断以 2,3-二苯基吡嗪为配体的双核配合物 **2** 具有比相应的单核配合物 **1** 更加扭曲的分子平面。通过对配合物 **1** 和 **2** 的紫外-可见吸收光谱和激发光谱的比较,发现由于双核配合物 **2** 在激发态的构型变化造成了激发光谱中最低能带比相应的最低能量吸收带光谱红移了 18 nm。因此,尽管双核配合物 **2** 具有与单核配合物 **1** 类似的紫外-可见吸收光谱,最低能吸收带仅比单核配合物 **1** 红移 5 nm,但是双核配合物 **2** 的最大发射峰值 λ_{max} 为 609 nm,比单核配合物 **1**(λ_{max}= 546 nm)红移了 63 nm。双核配合物 **2** 的发射光谱红移现象与配合物的分子构型直接相关。分子扭曲程度更大的双核配合物 **2** 在激发态可能发生了一个向平面性更好的构型转变过程,从而进一步降低了激发态能量,造成了发射光谱的红移。

关键词:合成;单核/双核金属铂(Ⅱ)配合物;晶体结构;光谱红移
中图分类号:O614.82+6 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4861(2017)03-0405-10
DOI:10.11862/CJIC.2017.026

Mononuclear and Dinuclear Platinum(Ⅱ) Complexes Based on Ligands 2,3-Diphenylpyrazine or 2,3-Diphenylquinoxaline: Crystal Structures and Photophysical Properties

LUO Kai-Jun* GENG Hao ZHANG Cheng-Yang NI Hai-Liang LI Quan*
(*College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu* 610068, *China*)

Abstract: Luminescent mononuclear platinum(Ⅱ) complexes, [Pt(Hdpp)(acac)] (**1**), [Pt(Hmdpp)(acac)] (**3**) and [Pt(Hdpq)(acac)] (**4**) and dinuclearnum(Ⅱ) complex, [Pt_2(dpp)(acac)$_2$] (**2**) were obtained by using 2,3-diphenylpyrazine (H_2dpp), 5-methyl-2,3-diphenylpyrazine (H_2mdpp) and 2,3-diphenylquinoxaline (H_2dpq) as ligands. It is noted that the maximal emission peak value for dinuclear complex **2** is at 609 nm, which has red-shift of about 63 nm compared with its analogue mononuclear complexes **1** and **3**, although they seem somewhat analogue in lowest energy absorption band. To examine the cause of anomalous lower emission for dinuclear complex **2**, the single crystals for complexes **2**, **3** and **4** were grown from dichloromethane and methanol solution. It is found that dinuclear platinum(Ⅱ) complexes **2** incorporating 2,3-diphenylpyrazine-based bridging ligand has more twisted conformation in the ground than its mononuclear analogue, complexes **3**, which has similar structure with complex **1**. Furthermore, lowest energy band for dinuclear complex **2** in exciting spectrum shows red-shift of 18 nm compared with its absorption spectrum. The twisted geometry in ground and red-shifted exciting spectrum make us infer reasonably that dinuclear complex **2** may undergo a more profound change from twisted geometry to

收稿日期:2016-07-19。收修改稿日期:2016-11-21。
国家自然科学基金(No.21172161,21072147)资助项目。
*通信联系人。E-mail:luo-k-j007@163.com,liquan6688@163.com

planar conformation before emission, which led a lower triplet excited sate, resulting in the red-shifted emission of the dinuclear complex **2**. CCDC: 1517500, **2**; 1517502, **3**; 1517501, **4**.

Keywords: synthesis; mononuclear/dinuclear platinum(Ⅱ) complex; crystal structure; spectrum red-shift

0 引 言

红色和近红外金属铂磷光材料在有机发光二级管(OLEDs)[1-11],生物传感器[12-17]等领域具有潜在的应用价值。因此,如何通过分子设计将光谱移到红色和/或近红外区域一直是人们研究的热点。对于环金属铂配合物而言,有 2 种常见的方式可以使光谱红移,其中之一是通过对配体的适当修饰,如引入一些能够增大配体共轭程度的稠环芳烃。已有的研究表明,配体的共轭程度越大,配合物的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能隙越小,吸收和发射光谱向长波方向红移。但是随着能隙的降低,尤其是在红色和近红外区域,往往会伴随着非辐射衰减速度的增减,导致发光量子产率的降低。近年来,人们发现在分子中引入一个以上的金属铂,形成双核或多核铂配合物能够有效的将光谱红移,同时又不至于降低发光量子效率[1-2,18-23]。例如,以 3,5-二取代吡唑为桥联体,2-苯基吡啶、苯并喹啉等为主配体的双核金属铂配合物,通过对吡唑取代基的选择,可以调节配合物中 2 个铂原子间的距离,当 Pt-Pt 距离小于 0.35 nm 时,产生所谓金属–金属到配体的电荷跃迁 (MMLCT),MMLCT 跃迁比金属到配体的电荷跃迁(MLCT)能量低,因此能够产生吸收和发射光谱的红移。最近,Williams 等[1]利用具有多个配位点的吡嗪衍生物配体合成了一系列单核和双核金属铂配合物,它们发现与单核配合物相比较,双核金属铂配合物的吸收和发射光谱都产生较大的红移现象, 因为随着第二个铂原子的引入,配合物的平面性和共轭程度增强,其吸收和发射光谱红移。但是对于以 2,3-二苯基吡嗪和 2,3-二苯基喹喔啉为配体的双核配合物 Pt_2L^3 和 Pt_2L^5 是一个例外,在吸收光谱中,Pt_2L^3 和 Pt_2L^5 在低能吸收峰仅比相应的单核配合物红移了几个纳米。但是令人惊讶的是在光致发光(PL)光谱中,双核配合物的最大发射峰却比单核配合物分别红移了约 60 和 80 nm。对于这种反常的现象,作者推测与双核配合物在基态和激发态的几何构型变化有关,但没有给出相应的单核和双核配合物的晶体学证据。本文以 2,3-二苯基吡嗪(H_2dpp)、5-甲基-2,3-二苯基吡嗪(H_2mdpp)和 2,3-二苯基喹喔啉(H_2dpq)为配体,合成了 3 个单核和 1 个双核配合物,并得到了它们的单晶结构。通过对单核和双核配合物的单晶结构分析, 结合紫外–可见吸收光谱、PL 光谱以及激发光谱进一步详细阐述配合物晶体结构与其吸收和发射光谱的关系。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器和测试

所用试剂均为分析纯。反应所用溶剂无水乙醇、三乙胺等使用前经无水处理。表征所用仪器由核磁共振仪(400 和 600 MHz,Varian Unity 公司);MS 质谱仪(FINNIN LCQDECA 质谱仪);紫外–可见分光光度计(Perkin Elmer Lambda 950,美国);荧光光谱:HORIBA FlouroMax-4 稳态/瞬态荧光光谱仪。寿命采用 FlouroMax-4 测试,NANOLED370 为激发光源,光子收集使用 TCSPC 模式; 元素分析采用 CARLO ERBA 1106 元素分析仪;量子效率在除水、脱气四氢呋喃(THF)溶液中测定,参比物为 $Ru[(bpy)_3]Cl_2\cdot 6H_2O$(水溶液量子效率为 4.2%), 配合物的浓度在 10~5.0 $\mu mol\cdot L^{-1}$;溶剂 THF 的脱气采用冷冻–脱气–溶解循环脱气方法。

1.2 配合物的合成

5,6-二苯基-2,3-二氢吡嗪(dpdhp):将乙二胺(0.6 g,10 mmol)和二苯乙二酮(2.1 g,10 mmol)放入 100 mL 双颈瓶中,加入 30 mL 乙醇,回流 5 h 后停止反应。冷却至室温,有淡黄色晶体析出,抽滤后的固体用乙醇洗涤 3 次, 把固体放入真空干燥箱烘干,得淡黄色固体 2.18 g,产率 81%。^{1}H NMR($CDCl_3$,400 MHz):δ 7.41~7.39(m,4H),7.34~7.30(m,2H),7.27~7.23(m,4H),3.71(s,1H)。^{13}C NMR(DMSO-d_6,400 MHz):δ 160.30,137.67,129.69,128.14,127.90,45.77。

2-甲基-5,6-二苯基-2,3-二氢吡嗪(mdpdhp):将 1,2-丙二胺(0.74 g,10 mmol)和二苯乙二酮(2.1 g,10 mmol)放入 100 mL 双颈瓶中,加入 30 mL 乙醇,回流 5 h 后停止反应。冷却至室温, 有淡黄色晶体析出,抽滤后的固体用乙醇洗涤 3 次,把固体放入真

空干燥箱烘干,得淡黄色固体 1.85 g,产率 75%。^{1}H NMR($CDCl_3$,400 MHz):δ 7.40~7.30(m,4H),7.29~7.22 (m,6H),4.05~4.00 (m,1H),3.53~3.48 (m,1H),3.19~3.11(m,1H),1.48~1.47(d,J=2.5 Hz,3H)

2,3-二苯基喹喔啉(H_2dpq):将邻苯二胺(1.08 g,10 mmol)和二苯乙二酮(2.1 g,10 mmol)放入 100 mL 双颈瓶中,加入 36 mL 乙醇和 4 mL 乙酸,回流 5 h 后停止反应。冷却至室温,有白色晶体析出,抽滤后的固体用乙醇洗涤 3 次,把固体放入真空干燥箱烘干,得白黄色固体 2.45 g,产率 77%。^{1}H NMR ($CDCl_3$,400 MHz):δ 8.23~8.20(m,1H),7.81~7.78(m,1H),7.53~7.51(d,J=5 Hz,2H),7.38~7.32(m,3H)。

配合物的合成路线如图 1 所示:

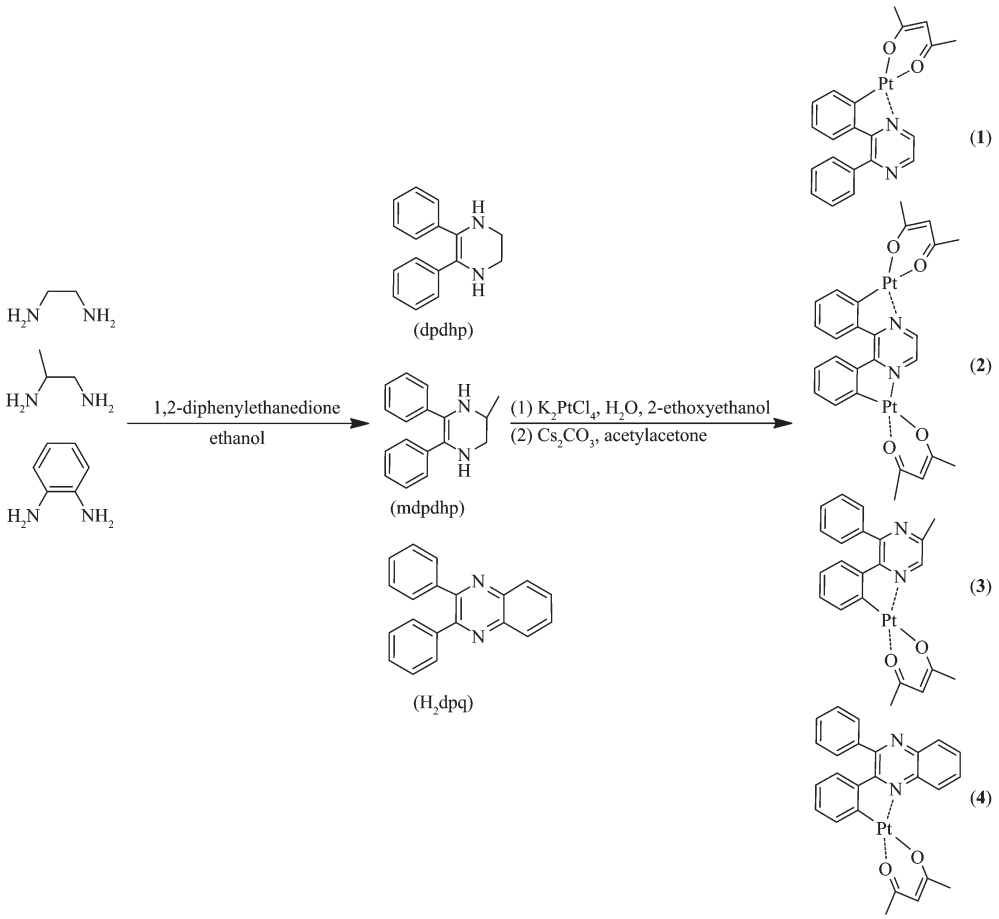


图 1　配合物的合成路线

Fig.1　Synthetic routes of complexes **1~4**

配合物 **1** 的合成:称取 dpdhp(0.35 g,1.5 mmol),K_2PtCl_4(0.65 g,1.56 mmol)加入 100 mL 双颈瓶中,加入 5 mL 水和 15 mL 乙二醇乙醚,在 90 ℃下反应 24 h。反应结束后,减压蒸去溶剂,抽滤得到的固体分别用水和乙醇洗涤,干燥后得到 0.71 g 血红色固体 A,产率 71%。将 A 和碳酸铯 (0.05 g,0.15 mmol),新蒸乙酰丙酮 (0.06 g,0.60 mmol)和 15 mL 乙二醇乙醚加入 100 mL 双颈瓶中,氩气保护下回流反应 10 h。停止反应,减压蒸去溶剂,用二氯甲烷萃取,有机层用蒸馏水洗涤 3 次,加入适量无水硫酸镁干燥过夜,抽滤旋蒸并用硅胶柱分离提纯,淋洗剂为石油醚+乙酸乙酯(5∶1,V/V),得血红色固体 0.14 g,产率 35%。^{1}H NMR($CDCl_3$,400 MHz):δ 9.12~9.11(d,J=2.5 Hz,1H),8.32~8.31(d,J=2.5 Hz,1H),7.66~7.64(d,J=5 Hz,1H),7.57~7.52(m,5H),7.15~7.10(t,J=5 Hz,1H),6.75~5.70(t,J=5 Hz,1H),6.66~6.64(d,J=5 Hz,1H),5.52(s,1H),2.06~2.05(s,6H)。^{13}C NMR(DMSO-d_6,100 MHz):δ 186.35,184.25,163.15,161.24,142.35,139.04,138.52,136.97,132.31,130.25,130.34,129.35,129.25,129.05,128.71,126.40,125.32,123.17,102.71,28.60,27.11。MS(FAB) m/z:526.102 6[M+1]$^+$。元素分析,$C_{21}H_{18}N_2O_2Pt$ 计算值(%):C 48.00,H 3.45,N 5.33;

实验值(%):C 48.02,H 3.47,N 5.53。

配合物 **2** 的合成:反应条件和实验过程同 **1** 的合成。只是在制备氯桥联中间体时,配体 dpdhp 与氯亚铂酸钾的物质的量之比为 1:2, 产率 22%。^{1}H NMR($CDCl_3$,400 MHz):δ 8.72(s,1H),8.04~8.02(d,J=8 Hz,1H),7.69~7.67(d,J=8 Hz,1H),7.02~6.99(t,J=8 Hz,1H),5.50(s,1H),5.30(s,1H),2.06(s,3H),2.03(s,3H)。^{13}C NMR (DMSO-d_6,400 MHz):δ 186.50,184.20,162.32,142.28,141.64,137.48,131.07,130.55,127.30,122.80,102.68,28.22,27.05。MS (FAB) m/z:819.11 $[M+1]^+$。元素分析,$C_{26}H_{24}N_2O_4Pt_2$ 计算值(%):C 38.15,H 2.96,N 3.42;实验值(%):C 38.17,H 3.01,N 3.62。

配合物 **3** 的合成:反应条件和实验过程同 **1** 的合成。产率为 32%。^{1}H NMR($CDCl_3$,400 MHz):δ 8.60(s,1H),7.64~7.62(m,5H),7.11~7.07(t,J=5 Hz,1H),6.72~6.68(t,J=5 Hz,1H),6.56~6.54(d,J=5 Hz,1H),5.51(s,1H),2.69(s,3H),2.07(3H),2.04(s,3H)。^{13}C NMR (DMSO-d_6,400 MHz):δ 186.49,184.44,152.51,150.86,140.22,138.47,138.27,130.28,129.51,129.09,128.96,128.72,127.00,123.18,102.69,29.71,28.40,21.36。MS (FAB) m/z:540.118 9$[M+1]^+$。元素分析,$C_{22}H_{20}N_2O_2Pt$ 计算值(%):C 48.98,H 3.74,N 5.19;实验值(%):C 48.99,H 3.73,N 5.28。

配合物 **4** 的合成:反应条件和实验过程同 **1** 的合成。产率 36.5%。^{1}H NMR ($CDCl_3$,400 MHz):δ 9.33~9.31(d,J=5 Hz,1H),8.11~8.09(d,J=5 Hz,1H),7.75 ~7.73 (m,4H),7.55 (m,4H),7.14 (s,1H),6.75 (s,1H),5.61(s,1H),2.09~2.05(m,6H)。^{13}C NMR(DMSO-d_6,400 MHz):δ 186.09,184.47,142.58,141.53,139.16,130.51,129.86,129.85,129.48,129.32,129.22,129.04,128.90,126.01,123.37,102.01,29.72,28.35。MS(FAB) m/z:576.138 9$[M+1]^+$。元素分析,$C_{25}H_{20}N_2O_2Pt$ 计算值(%):C 52.17,H 3.50,N 4.87; 实验值(%):C 52.19,H 3.43,N 4.98。

单晶的制备:将配合物溶解在装有三氯甲烷溶液的 10 mL 小瓶中, 然后将小瓶放在装有甲醇的 100 mL 棕色试剂瓶中, 盖好瓶塞后静置直到晶体出现。通过这种方式得到了单核配合物 **3** 和 **4** 的单晶和双核配合物 **2** 的单晶。

1.3 单晶的测试

单晶 X 射线衍射数据由 Xcalibur Eos 单晶衍射仪收集(石墨单色 Mo $K\alpha$ 辐射源,λ=0.071 073 nm)。数据还原和吸收校正采用 CrysAlisPro (Agilent Technologies)程序,结构解析和精修采用 OLEX2[24] 和 SHELXS-97[25-26]程序,采用理论加氢获得氢原子。主要的单晶数据和键长、键角列在表 1 和表 2 中。

CCDC:1517500,**2**;1517502,**3**;1517501,**4**。

表 1 配合物 2、3、4 的主要晶体参数

Table 1 Main crystal parameters of complexes 2, 3 and 4

Complex	**2**	**3**	**4**
Empirical formula	$C_{26}H_{24}N_2O_4Pt_2$	$C_{22}H_{20}N_2O_2Pt$	$C_{25}H_{20}N_2O_2Pt$
Formula weight	818.65	1 078.98	575.52
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	0.908 92(2)	1.230 43(6)	1.004 44(6)
b / nm	2.009 26(4)	1.326 89(5)	1.026 63(5)
c / nm	1.346 89(3)	1.379 40(7)	1.036 48(6)
α / (°)	90	108.903(4)	99.712(4)
β / (°)	108.492(3)	113.138(5)	108.526(5)
γ / (°)	90	93.025(3)	95.070(4)
V / nm^3	2.332(10)	1.916(17)	0.987 3(10)
Z	4	2	2
D_c / (g·cm^{-3})	2.331	1.869	1.936
F(000)	1 528	1 040	556
Crystal size / mm	0.3×0.25×0.2	0.3×0.3×0.2	0.3×0.2×0.2
2θ range / (°)	6.228~52.742	5.826~52.744	6.246~52.744
Reflections collected	10 346	15 993	8 276

续表 1

Independent reflections	4 765	7 833	4 035
Data, restraints, parameters	4 765, 0, 311	7 833, 0, 493	4 035, 0, 273
Goodness-of-fit on F^2	1.05	1.014	1.006
Final R indexes [$I \geqslant 2\sigma(I)$]	R_1=0.028 3, wR_2=0.048 3	R_1=0.030 8, wR_2=0.0514	R_1=0.028 9, wR_2=0.0500
Final R indexes (all data)	R_1=0.036 6, wR_2=0.050 8	R_1=0.042 5, wR_2=0.055 6	R_1=0.033 3, wR_2=0.052 1
Largest diff. peak and hole / (e·nm^{-3})	930 and −930	950 and −1 190	810 and −1 040

表 2　配合物 2、3、4 的主要键长和键角

Table 2　Selected bond lengths (nm) and bond angels (°) for 2, 3 and 4

			2		
Pt1-O1	0.208 7(4)	Pt1-O2	0.199 7(3)	Pt1-N1	0.197 9(4)
Pt1-C1	0.195 1(5)	Pt2-O3	0.209 4(3)	Pt2-O4	0.200 3(3)
Pt2-N2	0.197 8(4)	Pt2-C14	0.196 2(5)	C6-C7	0.147 2(7)
C8-C9	0.146 6(6)				
O2-Pt1-O1	91.80(14)	N1-Pt1-O1	93.42(15)	N1-Pt1-O2	174.44(15)
C1-Pt1-O1	170.86(17)	C1-Pt1-O2	93.85(18)	C1-Pt1-N1	81.21(19)
O4-Pt2-O3	92.29(13)	N2-Pt2-O3	93.03(15)	N2-Pt2-O4	174.05(16)
C14-Pt2-O3	172.64(16)	C14-Pt2-O4	93.41(17)	C14-Pt2-N2	81.52(18)
			3		
N3-Pt2	0.198 1(4)	O3-Pt2	0.199 6(3)	O4-Pt2	0.208 5(3)
C7-Pt1	0.196 2(5)	C18-O1	0.126 6(6)	C20-O2	0.126 9(6)
N1-Pt1	0.197 4(4)	O1-Pt1	0.199 4(3)	O2-Pt1	0.208 6(3)
C29-Pt2	0.195 3(5)	C25-C34	0.148 8(6)	C26-C28	0.145 9(7)
C24-C27	0.150 8(7)	C3-C12	0.147 8(7)	C4-C6	0.146 8(6)
C29-Pt2-N3	81.45(19)	C29-Pt2-O3	92.63(18)	C29-Pt2-O4	173.79(17)
N3-Pt2-O3	174.05(15)	N3-Pt2-O4	93.47(15)	O3-Pt2-O4	92.48(13)
			4		
N3-Pt2	0.198 1(4)	O3-Pt2	0.199 6(3)	O4-Pt2	0.208 5(3)
C7-Pt1	0.196 2(5)	C20-O2	0.126 9(6)	O1-Pt1	0.199 4(3)
C18-O1	0.126 6(6)	N1-Pt1	0.197 4(4)	O2-Pt1	0.208 6(3)
C29-Pt2	0.195 3(5)	C26-C28	0.145 9(7)	C3-C12	0.147 8(7)
C25-C34	0.148 8(6)	C24-C27	0.150 8(7)	C4-C6	0.146 8(6)
C29-Pt2-N3	81.45(19)	C29-Pt2-O4	173.79(17)	N3-Pt2-O4	93.47(15)
C29-Pt2-O3	92.63(18)	N3-Pt2-O3	174.05(15)	O3-Pt2-O4	92.48(13)

2　结果与讨论

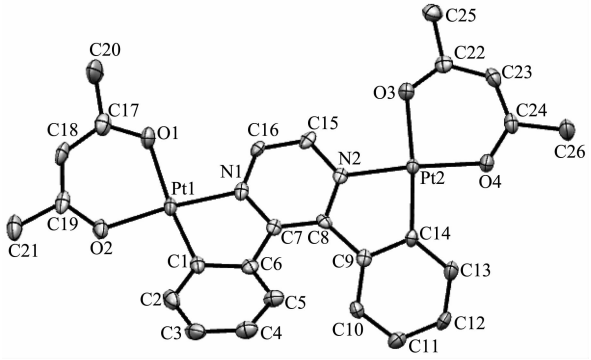
2.1　配合物的合成

配体 2,3-二苯基吡嗪和 5-甲基 2,3-二苯基吡嗪的合成是十分有趣的,一般而言,二胺与二苯基乙二酮反应得到 5,6-二苯基-2,3-二氢吡嗪和 2-甲基 5,6-二苯基-2,3-二氢吡嗪,需要在三氯化铁等催化剂下氧化得到 2,3-二苯基吡嗪和 5-甲基 2,3-二苯基吡嗪。我们直接将未氧化的配体与氯亚铂酸钾反应,在生成氯桥联二聚体的同时吡嗪上的 2 个碳原子也脱氢氧化成共轭的吡嗪环。我们分析二价金属铂离子可能在反应中起到了催化氧化的作用。采用三氯化铱也得到了同样的结果。说明金属离子在形成金属桥联配合物过程中也同时参与了吡嗪环

的氧化。另外,由于 2,3-二苯基吡嗪和 2,3-二苯基喹喔啉有 2 个与金属离子配位的中心,所以可以形成单核和双核配合物。当配体与金属铂等物质的量反应时主要形成单核配合物;当配体与金属离子比例为 1:2 时,主要形成双核配合物。但对于 5-甲基-2,3-二苯基吡嗪而言,配体与氯亚铂酸钾的物质的量之比从 1:2 增加到 1:5 时,仍然主要得到单核产物,仅发现痕量的双核配合物。这可能是吡嗪环的 N 原子旁边的甲基对第二个金属铂的配位产生了阻碍。

2.2 晶体结构的解析

图 2 是配合物 **2** 的分子结构图,其结构属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$。在配合物 **2** 中,吡嗪环上 2、3 位碳原子相连接的 2 个苯环都参与了配位,形成双核配合物分子中以 2 个铂离子为中心的 2 个扭曲的平面正方形,配位键角 O1-Pt1-O2,O3-Pt1-O4 分别为 910.80(14)°和 92.29(13)°;C1-Pt1-N1 和 C14-Pt2-N2 分别为 81.21(19)°和 81.52(18)°。配位面 C-Pt-N 和 O-Pt-O 之间的对向角 (subtend angle) 分别为 7.79°(对 Pt1 配合物)和 5.76°(对 Pt2 配合物)。与 5-甲基-2,3-二苯基吡嗪形成的配合物 **3** 相比较,配合物 **2** 中的 2 个配位平面发生了较大的扭曲,配位面 C-Pt-N 和 O-Pt-O 之间的二面角比配合物 **3** 大了一倍以上。配位键 Pt-C、Pt-N 和 Pt-O 键长分别在 0.195 1(5)~0.196 2(5) nm,0.197 8(4)~0.197 9(4) nm 和 0.199 7(3)~0.209 4(3) nm 范围。另一方面,吡嗪环与苯环之间的夹角分别为 24.07°(相对于 Pt1 配合物)和 22.76°(相对于 Pt2 配合物),比相似的配合物 **3** 增大了近 10°。由于吡嗪环 2,3 位碳原子上连接的 2 个苯环相互拥挤,在第二个金属铂原子进入时,另一个配位面必然采取一种更加扭曲的形式来避免苯环之间的拥挤程度。这样形成的双核配合物平面性受到很大的破坏。这种扭曲的结构降低了配合物的共轭程度。

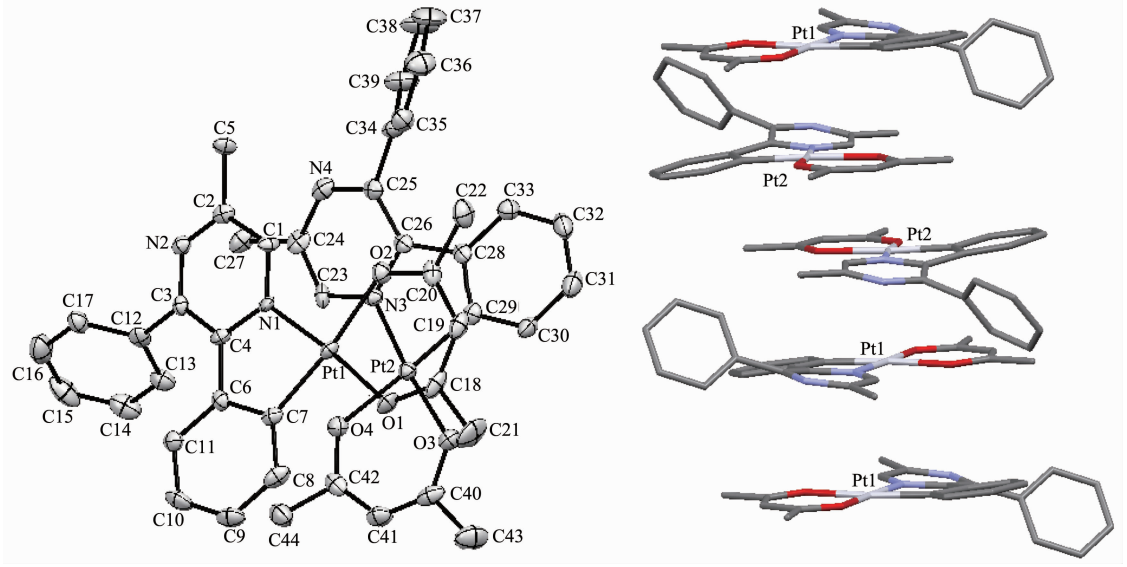


Ellipsoid probability level: 50%; Hydrogen atoms in the molecule are omitted for clarity

图 2 配合物 **2** 的晶体结构

Fig.2 Crystal structure of complex **2**

图 3 是配合物 **3** 的晶体结构图,配合物 **3** 属于三斜晶体,空间群为 $P\bar{1}$,在一个不对称单元中有 2 个独立的分子。晶体中每个分子均为二聚体方式,交替堆积形成晶体的三维结构。二聚体 Pt1 和二聚体 Pt2 面间距分别为 0.331 9 和 0.318 9 nm,说明晶



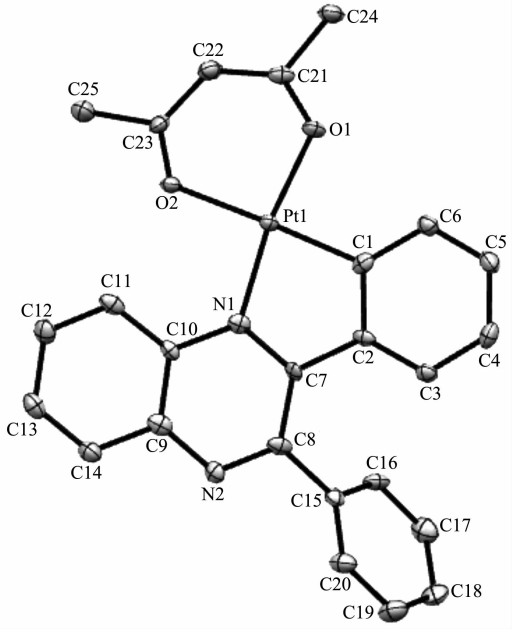
Ellipsoid probability level: 50%; Hydrogen atoms in the molecule are omitted for clarity

图 3 配合物 **3** 的晶体结构 (左图)和晶胞堆积图 (右图)

Fig.3 Crystal structure of complex **3** (left) and packing diagram (right)

体中仅有弱的 π-π 相互作用。二聚体中 Pt-Pt 距离分别为 0.500 5 和 0.502 0 nm，说明晶体中没有金属–金属间相互作用。每一个分子中,Pt(Ⅱ)分别与 1 个苯环上的 C 原子,吡嗪环的 1 个 N 原子以及乙酰丙酮的 2 个 O 原子配位。配位面 C-Pt-N 和 O-Pt-O 之间的对向角仅为 2.59°(对 Pt1 配合物)和 3.60°(对 Pt2 配合物)。配位键角 C-Pt-N 和 O-Pt-O 分别为 80.96(18)°,92.16(13)°(对 Pt1 配合物)和 81.45(19)°,92.48(13)°(对 Pt2 配合物),可见 Pt 与配体形成稍微扭曲的平面正方形构型。Pt-C 距离在 0.195 3 (5)~0.196 2(5) nm 之间;Pt-N 距离在 0.197 4(4)~0.198 1(4) nm 之间;Pt-O 距离在 0.199 4(3)~0.208 6(3) nm 之间。这些配位键之间的距离都在一般的环金属铂配合物的范围内。此外,分子中参与配位的苯环与吡嗪环平面之间的夹角分别为 13.43°(对 Pt1 配合物)和 15.29°(对 Pt2 配合物),2 个苯环之间的夹角分别为 63.97°和 58.58°。由于配合物 **3** 的化学结构与配合物 1 近似，仅在吡嗪环的 5 位上多了一个甲基,因此我们推测配合物 **1** 有与配合物 **3** 相似的晶体结构。

配合物 **4** 的晶体结构如图 4 所示,属于三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$。配位平面与配合物 **3** 相似,金属铂与配体形成扭曲的平面正方形。配位键角 C1-Pt1-N1 和 O1-Pt1-O2 分别为 80.60(17)°和 89.27(11)°。配位面 C-Pt-N 和 O-Pt-O 之间的夹角(7.62°)大于配合物 3(2.59°),相关的配位键长 Pt1-C1(0.196 7(4) nm),Pt1-N1(0.202 0(4) nm),Pt1-O1(0.200 4(3) nm)和 Pt1-O2(0.209 2(3) nm)均比配合物 **3** 长,反映了配合物 **4** 没有配合物 **3** 稳定。喹喔啉环与参与配位的苯环之间的夹角为 20.97°,苯环之间夹角为 61.42°。



Ellipsoid probability level: 50%; Hydrogen atoms in the molecule are omitted for clarity

图 4　配合物 **4** 的晶体结构

Fig.4　Crystal structure of complex **4**

2.2　吸收和发射光谱

图 5 是常温下配合物 **1**~**4** 在四氢呋喃(THF)溶液中的紫外–可见吸收光谱。主要的吸收数据见表 3。从图 5 可见,4 个配合物具有与一般环金属铂配合物类似的吸收特征,高能带(<350 nm)的强吸收,摩尔吸光系数(ε)在 5.4×10^4~3.45×10^4 $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$ 之间,归属于环金属配合物中配体 2,3-二苯基吡嗪或 2,3-二苯基喹喔啉的自旋允许的 $^1\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁。在低能(>350 nm)的弱吸收带,ε 值在 1.38×10^4~2.5×10^3 $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$ 之间，归属于金属增强的自旋–轨道偶合而产生 ^{3}LC 和金属到配体的电荷转移跃迁(MLCT)[27-28]。比较配合物 **1** 和 **2** 的吸收光谱可知,配合物 **2** 在高能带和低能带的吸收强度都比相应的单核配合物 **1** 强。尤其在低能吸收带,ε 值大约是配合物 **1** 的 2 倍,这是因为双核分子中有 2 个金属铂配位中心。另外,尽管配合物 **2** 有 2 个金属铂配合物单元,但是配合物 **2** 具有与配合物 **1** 相似的吸收光谱。在最低能带,配合物 **1** 和 **2** 的吸收带分别为 444 nm 和 449 nm。配合物 **2** 在最低能带的吸收仅比配合物 **1** 红移了约 5 nm。在 3.2 节的讨论中,双核配合物具有比单核配合物更加扭曲的分子构型。我们知道扭曲的分子平面并不能有效地增加分子的共轭程度,因此双核和单核配合物具有基本相同

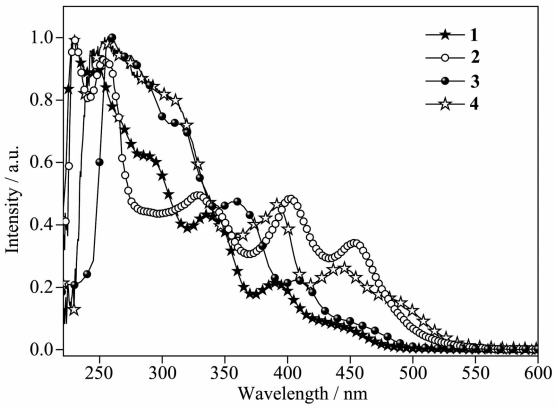


图 5　配合物 **1**~**4** 在 THF 溶液中的紫外–可见吸收光谱

Fig.5　UV-Vis absorption spectra of the complexes **1**~**4** in diluted DCM solution

表 3 配合物 1~4 的紫外吸收数据

Table 3 UV-Vis absorption of the complexes 1~4 in diluted DCM solution

Complex	λ_{abs} / nm (ε / (L·mol^{-1}·cm^{-1}))
1	228 (3.71×10^4), 248 (3.4×10^4), 290 (2.14×10^4), 340 (1.52×10^4), 394 (7.3×10^3), 444 (2.5×10^3)
2	229 (5.47×10^4), 256 (3.65×10^4), 327 (1.64×10^4), 401 (1.54×10^4), 449 (6.4×10^3)
3	259 (3.14×10^4), 274 (2.81×10^4), 315 (1.64×10^4), 356 (1.1×10^4), 399 (6.2×10^3), 448(3.3×10^3)
4	242 (3.16×10^4), 258 (3.43×10^4), 306 (3.21×10^4), 389 (1.74×10^4), 441(1.15×10^4), 481 (4.0×10^3)

的吸收光谱也是正常的。以 5-甲基-2,3-二苯基吡嗪为配体的单核配合物 **3**，在化学结构上只是比配合物 **1** 的配体在吡嗪环上多了 1 个甲基，由于环金属配合物的电子跃迁主要与配体的共轭程度有关，吡嗪环上的甲基对电子跃迁的贡献较小[29-31]，因此它们具有类似的吸收光谱，配合物 **3** 在低能带的吸收仅比配合物 **1** 红移了约 5 nm。对于以 2,3-二苯基喹喔啉为配体的配合物 **4**，由于喹喔啉环的共轭程度要大于吡嗪环，所以配合物 **4** 在最低能带的吸收红移到 481 nm。

图 6 和图 7 是在常温和低温 77 K 时，配合物 **1~4** 在脱氧 THF 中的光致发光(PL)光谱。配合物 **1~4** 在常温下和 77 K 下都具有强的发射光谱。采用瞬态荧光光谱仪对配合物 **1~4** 在常温和低温 77 K 的寿命进行了测试，常温下配合物的寿命在 0.1~0.3 μs 之间，微秒级的寿命说明这些配合物的发光来源于重金属增强的自旋–轨道偶合而产生的 ^{3}MLCT 激发态，属于典型的磷光发射。低温 77 K 时，由于温度和溶剂引起的淬灭被抑制，使配合物的寿命增加到 1.3~2.6 μs 范围。77 K 下，PL 光谱也变得更具有精细结构，同时 PL 光谱产生一定程度的蓝移。如配合物 **1**，最大强度发射峰(λ_{max})从 546 nm 蓝移到 536 nm。配合物在常温和 77 K 下的寿命、常温下溶液量子效率、计算的辐射和非辐射常数[32]见表 4。

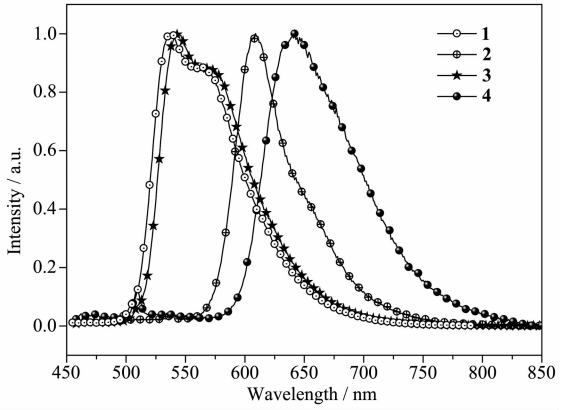


图 6 常温下配合物 **1~4** 在 THF 溶液中的 PL 光谱

Fig.6 PL spectra of complexes **1~4** in THF solution at 298 K

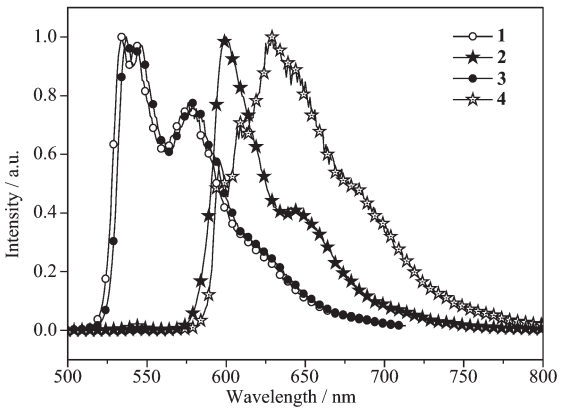


图 7 77 K 下配合物 **1~4** 在 THF 溶液中的 PL 光谱

Fig.7 PL spectra of complexes **1~4** in THF solution at 77 K

在常温下的配合物 **1** 和 **3** 具有基本一致的 PL 光谱，配合物 **1** 的 λ_{max} 位于 546 nm，在 578 nm 处伴随着一个强度较弱的肩峰。配合物 **3** 的 λ_{max} 位于 550 nm，仅仅比配合 **1** 红移了 4 nm。与相应的吸收光谱类似，吡嗪环上甲基的引入对于发射光谱的影

表 4 配合物 1~4 的 PL 发射、量子效率、辐射常数、非辐射常数和寿命

Table 4 PL emission, quantum yield (ϕ_{em}), radiation constant, non-radiation constant and lifetime of complexes 1~4

Complex	λ / nm (298 K)	λ / nm (77 K)	ϕ_{em}	K_r / s^{-1}	K_{nr} / s^{-1}	τ / μs (77 K)
1	540, 565(sh)	535, 545, 579	0.31	2.58×10^6	5.75×10^6	0.12(1.3)
2	609	601, 644	0.12	6.6×10^5	4.89×10^6	0.18(1.6)
3	544, 575(sh)	534, 543, 579	0.33	1.43×10^6	2.92×10^6	0.23(2.3)
4	642	597, 607, 631	0.18	6.4×10^5	2.93×10^6	0.28(2.6)

响是很小的。对于以 2,3-二苯基喹喔啉为配体的配合物 **4**,由于喹喔啉环的共轭度比吡嗪环大,与 2,3-二苯基吡嗪为配体的配合物 **1** 相比,λ_{max} 从 546 nm 红移到了 632 nm。而在配合物 **1~4** 的 PL 光谱中,配合物 **1** 和配合物 **2** 的 PL 光谱最为特别,在对它们的紫外–可见吸收光谱的讨论中,2 个配合物具有近似的吸收光谱,配合物 **2** 在最低能带的吸收仅比配合物 **1** 红移了 5 nm,但是在配合物 **2** 的 PL 光谱中,λ_{max} 为 609 nm,与配合物 **1**(λ_{max}=546 nm)相比较红移 63 nm。是什么原因造成配合物 **2** 的光谱产生如此大的红移呢? 在许多双核金属铂配合物中,往往由于配合物中 Pt-Pt 之间的距离小于 0.38 nm,从而产生分子内的 Pt-Pt 相互作用,产生所谓金属–金属到配体的电荷跃迁(MMLCT)[18,21-22],使得双核配合物的 PL 光谱发生较大的红移。对配合物 **2** 的晶体中 Pt-Pt 距离的计算表明,分子内 2 个铂原子间的距离为 0.669 1 nm,金属间距离显然远大于产生金属间相互作用的距离。因此在配合物 **2** 中,金属铂–铂之间的相互作用显然不是 PL 光谱红移的原因。而从配合物 **1** 和 **2** 的紫外–可见吸收光谱知道,它们的基态跃迁基本相同。在 3.2 节的讨论中,通过配合物 **1** 与 **2** 的晶体结构比较,证实了配合物 **2** 的确具有比配合物 **1** 具有更加扭曲的分子构型。因此,可以合理的推测配合物 **2** 的 PL 光谱红移与激发态构型变化有关,即在辐射衰减之前,配合物 **2** 发生了扭曲的构型向平面构型的转变,进而降低了激发态能级,导致配合物 **2** 的 PL 光谱红移。为了进一步证实这种推测是合理的,我们对配合物 **1** 和 **2** 的激发光谱进行了比较(图 8),将图 8 与图 5 相比较,单核配合物 **1** 在低能带的吸收和激发光谱基本一致,说明配合物 **1** 的发光的确来源于 MLCT 跃迁。而在配合物 **2** 的激发光谱中,最低能带位于 467 nm,比相应的最低能带的吸收光谱 (449 nm) 红移了 18 nm。结合配合物 **2** 的扭曲平面构型,其 PL 光谱的红移是由于配合物 **2** 在激发态发生的构型转变造成的(图 9)。

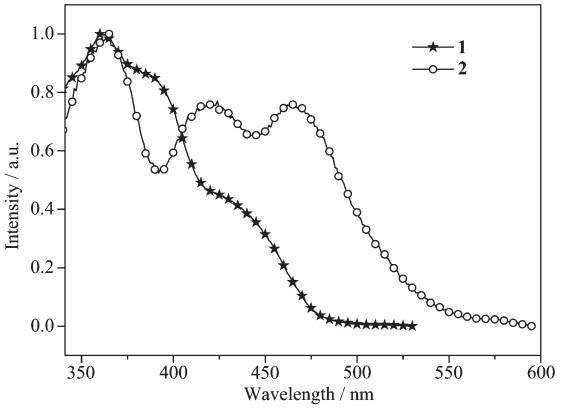


图 8　常温下配合物 **1** 和配合物 **2** 在 THF 溶液中的激发光谱

Fig.8　Excitation spectra of complexes **1** and **2** in THF solution at 298 K

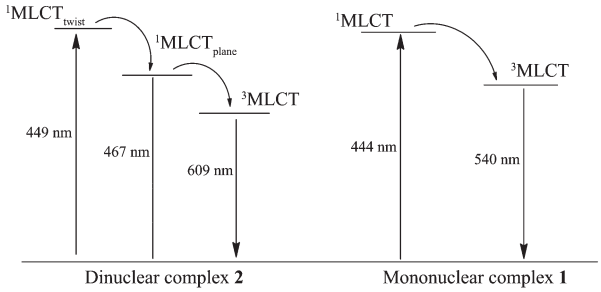


图 9　配合物 **1** 和配合物 **2** 电荷跃迁示意图

Fig.9　Charge transition diagrammatic sketch of complexes **1** and **2**

3　结　论

以 2,3-二苯基吡嗪(H_2dpp)、5-甲基-2,3-二苯基吡嗪(H_2mdpp)和 2,3-二苯基喹喔啉(H_2dpq)为配体,合成了单核配合物 **1**、**3**、**4** 以及双核配合物 **2**。通过对配合物晶体结构的分析,发现配合物 **2** 具有比配合物 **3** 更加扭曲的平面构型。配合物 **2** 在激发态产生了从扭曲构型向平面构型的转变,从而降低了激发态能量,导致配合物 **2** 最大发射峰 λ_{max}(609 nm)比相应的配合物 **1**(λ_{max}=546 nm)红移了 63 nm。而由于配体 2,3-二苯基喹喔啉的共轭体系比 2,3-二苯基吡嗪大,使配合物 **4** 较配合物 **3** 的 PL 光谱呈现出更大的红移。

Supporting information is available at http://www.wjhxxb.cn

参考文献:

[1] Stacey C, Pierre H L, Victoria L, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**, **52**(19):10992-11003

[2] Valery N K, Marcus C D, Gareth W J A. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**(13):6304-6313

[3] Cui L S, Liu Y, Liu X, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(21):11007-11014

[4] Tao R, Qiao J, Zhang G L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(21):11658-11664

[5] Davide D C, Simona F P, de Angelis C, et al. *Inorg. Chem.*,

2008,**47**(3):980-989

[6] Tamayo A B, Garon S, Sajoto T, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(24):8723-8732

[7] Xiao L X, Chen Z J, Qu B, et al. *Adv. Mater.*, **2011**,**23**(8):926-952

[8] WANG Lin-Xia(王玲霞), MEI Qun-Bo(梅群波), YAN Fang(颜芳), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**, **28**(7):1556-1569

[9] Tsuboyama A, Iwawaki H, Furugori M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**(42):12971-12979

[10]Baranoff E, Yum J H, Gratzel M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2009**,**694**(17):2661-2670

[11]Li C L, Su Y J, Tao Y T, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**,**15**(3):387-395

[12]Zhao Q, Li F Y, Huang C H. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**,**39**:3007-3030

[13]Kenneth K W L, Steve P Y L, Kenneth Y Z. *New J. Chem.*, **2011**,**35**:265-287

[14]Yu M X, Zhao Q, Shi L X, et al. *Chem. Commun.*, **2008**:2115-2117

[15]Koo C K, Wong K L, Man C W Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**(3):872-878

[16]Zhao Q, Huang C H, Li F Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,**40**:2508-2524

[17]Ma B W, Li J, Peter I D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(1):28-29

[18]Violeta S, Juan F, Jose M, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**(6):3427-3435

[29]Mitsuya U, Tomona Y, Masaki M, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**(26):11291-11296

[20]Tzeng B C, Chiu T H, Lin S Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(12):5356-5362

[21]Arnab C, Joseph C D, Alexandre H, et al. *Organometallics*, **2013**,**32**(14):3819-3829

[22]Aaron A R, Felix N C. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**(23):10865-10867

[23]Masako K, Ai O, Asami T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**(17):3183-3185

[24]Dolomanov O V, Bourhis L J, Gildea R J, et al. *J. Appl. Cryst.*, **2009**,**42**(2):339-341

[25]Sheldrick G M. *SHELXS*-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

[26]Sheldrick G M. *SHELXL*-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

[27]Ge G P, Zhang G L, Guo H Q, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**,**362**(7):2231-2236

[28]Ying L, Zou J H, Zhang A Q, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2009**,**694**(17):2727-2734

[29]Brooks J, Babayan Y, Lamansky S, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**(12):3055-3066

[30]Lamansky S, Djurovich P, Murphy D, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**(7):1704-1711

[31]Lamansky S, Djurovich P, Murphy D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**(18):4304-4312

[32]Daniel V, Martin N, Jana F, et al. *Langmuir*, **2013**,**29**(9):3034-3044