1,3-双(二苯基膦氧)丙烷锰(II)配合物磷光蒸气变色研究

吴越^{1,2}, 陈忠宁^{1*}

1. 中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室, 福州 350002

2. 中国科学院大学, 北京 100039

*通讯作者, E-mail: czn@fjirsm.ac.cn

收稿日期: 2019-06-20; 接受日期: 2019-07-13; 网络版发表日期: 2019-08-29

国家自然科学基金(编号: 21531008, 21801242)资助项目

摘要 本文以1,3-双(二苯基膦氧)丙烷(DPPPO₂)为配体, 合成了两种不同结构的锰(II)配合物, 其化学式分别为[Mn(DPPPO₂)Br₂]_n (**1G**)和[Mn₂(DPPPO₂)₄Br₂•4CH₃OH] (**1R**). 通过X射线单晶衍射确定了这两个化合物的结构. **1G**呈现一维链状结构, **1R**则为笼状结构的双核配合物. 四面体构型的Mn(II)化合物**1G**在紫外灯照射下呈现绿光发射($\lambda_{em}=514\text{ nm}$), 而扭曲四方锥构型的Mn(II)化合物**1R**呈现红光发射($\lambda_{em}=634\text{ nm}$). 无论是晶体、粉末还是PMMA掺杂薄膜, **1G**暴露在甲醇蒸气中可发生结构重排, 转化为**1R**, 伴随磷光发射光谱显著红移, 最大发射峰从514 nm红移到634 nm, 同时绿光转变为红光发射. 另一方面, 若150℃加热**1R**, 则转化为**1G**, 伴随着红光转换为绿光发射. X射线衍射实验表明, 化合物**1G**吸收甲醇蒸气后转变为**1R**, 但加热到150℃时**1R**又可以恢复到**1G**, 由此实现**1G**与**1R**可逆转化.

关键词 双氧膦, 锰, 磷光, 蒸气变色

1 引言

发光变色是指发光物质在外界刺激作用下, 其发光颜色或发射强度产生明显变化的一种现象. 常见的外界刺激因素包括温度、有机蒸气以及机械力等. 发光变色材料广泛应用在生物传感、机械传感、荧光开关和信息显示等多个领域^[1-7].

研究表明, 一些有机染料^[8]、液态晶体^[9]以及有机聚合物^[10]在外界刺激下发生明显的变色效应. 近年来, 人们对于发光金属有机配合物, 尤其是过渡金属配合物的研究愈加广泛. 传统的贵金属Ag(I)^[11]、

Au(I)^[12]、Pt(II)^[13]、Ir(III)^[14]等配合物, 其磷光发射主要是金属到配体的电荷转移(MLCT)或配体到金属的电荷转移(LMCT)引起的. 外界刺激对配合物分子间的金属-金属作用、分子间氢键、 π - π 堆积产生显著的影响, 从而改变激发态能级; 还有一些金属配合物可以直接与溶剂分子配位, 改变了MLCT或LLCT的跃迁能级, 导致配合物的发射波长红移或蓝移. 因此, 金属配合物的发光颜色在不同刺激作用下可产生多种类型的变色响应, 诸如蒸气发光变色^[15,16]、机械发光变色^[17-19]及热致发光变色等^[20,21].

发光贵金属配合物在照明、显示以及传感等方面

引用格式: Wu Y, Chen Z. Phosphorescent vaporchromism of manganese(II) complexes of 1,3-bis(diphenylphosphinoxy) propane. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 143–150, doi: [10.1360/SSC-2019-0074](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0074)

都具有重要应用价值,但是贵金属材料昂贵的生产成本在一定程度上阻碍了其进一步发展.相比之下,低成本金属配合物发光材料具有更加长远的应用前景.廉价锰(II)配合物具有出色的发光性质,近年来受到越来越多的关注^[21~28].与 d^8 和 d^{10} 金属配合物磷光发射主要起源于电荷转移跃迁不同,具有 d^5 电子构型的Mn(II)配合物的磷光发射是由 $d-d$ 跃迁产生的,因此Mn(II)配合物发光颜色主要取决于配体场类型和强度. Mn(II)配合物具有多变的配位几何构型,受到外界刺激因素扰动,其磷光发射很容易发生变化.近年来,本课题组^[26~28]系统开展了高效率磷光Mn(II)配合物设计合成工作,已研发了一系列基于Mn(II)配合物的电致发光材料及磷光变色材料.

磷光变色材料在实际应用中需要较高的颜色区分度,以便于肉眼识别.鉴于多数传统的变色材料不具备这样的特点,因此设计合成具有高区分度的新型磷光变色材料具有重要意义.之前报道的有关磷光Mn(II)配合物的研究表明,通常具有四面体(四配位)构型的Mn(II)配合物发射绿光^[29,30],而三角双锥(五配位)或八面体(六配位)配合物通常发射橙光或红光^[21,27].在外界刺激扰动下,Mn(II)配合物可以实现四面体到三角双锥或八面体等构型的转变,实现发光颜色由绿光到红光的转换,具有很高的颜色区分度.然而,目前对Mn(II)配合物的磷光变色材料的研究非常有限^[21,26,27].因此,设计合成具有高区分度的基于Mn(II)配合物的磷光变色材料具有重要的现实意义.

本工作使用1,3-双(二苯基膦氧)丙烷(DPPPO₂)为配体,与二溴化锰反应获得了一维链状结构的Mn(II)配合物[Mn(DPPPO₂)Br₂]_n (**1G**)和环状双核配合物[Mn₂(DPPPO₂)₄Br₂]Br₂·4CH₃OH (**1R**).紫外光照射下,**1G**呈现绿色磷光,**1R**则发射红光.**1G**吸收甲醇蒸气能够转化为**1R**(图1),绿光转变为红光发射;反过来,**1R**在150℃时能够转化为**1G**,红色磷光转变为绿光发射.因此,在外界刺激作用下实现了**1G**(绿光)和**1R**(红光)之间的可逆转换.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 1,3-双(二苯基膦)丙烷(分析纯,柏卡试剂,中国),95%无水溴化锰(分析纯,Alfa Aesar试剂,中

图1 配合物**1G**和**1R**可逆转换的示意图(网络版彩图)

Figure 1 Reversible conversion diagram of complexes **1G** and **1R** (color online).

国).实验所用的溶剂(甲醇、二氯甲烷和乙醚)均在使用前进行干燥,然后经过蒸馏.

红外数据测试采用的仪器是VERTEX 70 FTIR(德国),光谱测试范围从400到4000 cm^{-1} ,固态红外光谱采用溴化钾压片的方式进行数据收集.固体紫外-可见光吸收测试使用的仪器是Lambda 950紫外可见近红外分光光度计(PerkinElmer,美国).TGA热分析采用STA449F3 (NETZSCH,德国),使用氮气吹扫,扫描温度范围为298~1173 K,扫描速度为10°/min.物相分析测试采用MiniFlex II粉末衍射仪器,扫描速率为5°/min,扫描角度范围为5~50°. **1G**和**1R**的单晶数据收集分别在Bruker Apex-II CCD ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, Mo-K α radiation)和Saturn 724 ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, Mo-K α radiation)上进行.在仪器上进行数据还原以及吸收校正,利用SHELXL-97程序采用直接法解析出单晶结构.傅里叶转换电子云密度函数得到所有的非氢原子,然后根据几何分析得到其他氢原子坐标.用最小二乘法将所有非氢原子坐标、各向异性温度因子、氢原子坐标和各向同性温度因子修正至收敛.利用Edinburgh FLS920荧光光谱仪(英国)对样品的光物理性质(激发、发射、量子产率、寿命)进行测试.固体样品放置到固体支架上,使用积分球测试量子产率.

2.2 1,3-双(二苯基膦氧)丙烷(DPPPO₂)的合成

1,3-双(二苯基膦)丙烷(5 g, 12.1 mmol)溶解在

50 mL二氯甲烷溶剂中, 在0℃下将30%的过氧化氢(6.5 mL, 63.7 mmol)逐滴加入到上述溶液中, 室温下搅拌3 h. 反应结束后, 在反应液中加入100 mL去离子水, 用二氯甲烷萃取3次(3×100 mL), 分液后收集有机相, 加入无水硫酸钠干燥过夜. 过滤掉固体, 将滤液中的溶剂除去, 硅胶色谱柱进行分离提纯(纯二氯甲烷溶剂), 得到DPPPO₂白色固体5.18 g, 产率为95%^[31].

2.3 配合物的合成

[Mn(DPPPO₂)Br₂]_n (**1G**): 将1,3-双(二苯基膦氧)丙烷(1.5 g, 3.38 mmol)和二溴化锰(0.73 g, 3.38 mmol)加入到50 mL圆底烧瓶中, 加入20 mL二氯甲烷, 室温下搅拌过夜. 过滤将固体分离, 加入5 mL甲醇溶解, 上层溶剂加入乙醚, 溶剂扩散持续7 d左右. 试管上方内壁有无色针状晶体(**1G**)出现, 产率为56%. 伴随试管底部有块状晶体(**1R**)生成. 产率为27%. 元素分析: C₂₇H₂₆Br₂MnO₂P₂: C, 49.20; H, 3.98; Found: C, 48.57; H, 3.87. 红外分析: **1G**, (KBr, cm⁻¹): 1152s (P=O).

[Mn₂(DPPPO₂)₄Br₂][Br₂·4CH₃OH] (**1R**): 将1,3-双(二苯基膦氧)丙烷(1.5 g, 3.38 mmol)和二溴化锰(0.36 g, 1.69 mmol)加入到50 mL圆底烧瓶中, 加入20 mL二氯甲烷, 室温下搅拌过夜. 过滤将固体分离, 加入5 mL甲醇溶解, 溶剂缓慢挥发持续14 d左右. 试管底部有块状晶体(**1R**)生成. 产率为85%. 元素分析: C₁₁₂H₁₂₀Br₄Mn₂O₁₂P₈: C, 58.77; H, 4.75; Found: C, 59.44; H, 5.45. 红外分析: **1R**, (KBr, cm⁻¹): 1152s (P=O).

3 结果与讨论

3.1 结构表征

图1是配合物**1G**和**1R**的结构示意图, 对**1G**和**1R**进行了X射线单晶测试. 配合物**1G**的分子结构如图2(a)所示, Mn(II)离子分别与两个氧原子和两个溴离子键合, 形成畸变的四面体构型. 与Mn(II)配位的两个氧原子分别来自不同的DPPPO₂配体, 由此形成一维空间无限延伸的链状结构. Mn—O键长分别为2.025(6)和2.036(6) Å; Mn—Br键长分别为2.473(2)和2.467(2) Å, 四个配位原子(Br₂O₂)与Mn(II)形成的键角介于102.7(2)°~119.52(7)°. 由DPPPO₂桥联的Mn···Mn之间的距离为7.944(5) Å.

需要说明的是, 解析得到的**1R**晶体结构中, Mn(II)

图2 配合物**1G** (a)和**1R** (b)的结构透视图(网络版彩图)

Figure 2 Perspective views of complexes **1G** (a) and **1R** (b) (color online).

原子在两个位置上呈现统计分布, 占有率均为0.5. 根据文献报道, 配合物**1R**的类似物具有几种不同构型的晶体结构^[32]. 图2(b)为配合物**1R**其中一种构型的分子结构. **1R**呈现典型的双核结构, 四个桥联DPPPO₂配体分别连接两个Mn(II)原子, 同时溴离子分别与两个Mn(II)配位, 形成了笼状结构的双核Mn(II)配合物. 每个Mn(II)与BrO₄原子形成五配位结构, 并呈现畸变四方锥几何构型, 其中四个O原子处于四方平面上, Mn原子偏离四方平面中心的距离为0.484 Å, 四方平面上O原子与Mn形成的Mn—O键长分别为2.170(2)和2.198(2) Å; Br原子位于四方锥的顶点上, 轴向Mn—Br键长为2.435(2) Å. 四方平面O—Mn—O对角为154.23(16)°, 邻角为87.15(4)°. Br—Mn—O键角为102.89(8)°.

为了进一步确定两个样品的纯度, 对样品进行了粉末X射线衍射测试. 测试结果如图3所示, 对比晶体结构模拟衍射图与实验测试的粉末衍射图, 理论模拟与实验测定衍射图案基本一致, 也表明合成的两个配合物均为单一相的化合物.

对两个配合物进行热重实验测试以研究其热稳定性. 如图4所示, 对于配合物**1G**, 从室温升至400℃, 基本没有出现失重, 温度继续升高开始出现明显失重, 表明配合物**1G**具有良好的热稳定性. 对于配合物**1R**, 从室温到150℃左右, 出现明显的失重, 此阶段的失重为晶格中甲醇分子的失去. 温度继续升高, 达到425℃左右时出现第二阶段的失重, 此阶段为配合物的分解过

图3 1G和1R的粉末X射线衍射图与模拟衍射图(网络版彩图)

Figure 3 Experimentally measured power X-ray diffraction patterns and simulated patterns of 1G and 1R (color online).

程. 较高的分解温度表明配合物1G和1R具有良好的热稳定性.

3.2 光物理性质

在固体紫外光谱中, 观察到配合物1G和1R在300~400 nm波长范围都具有较强的吸收峰. 这主要是

由配体内的 $n-\pi^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁引起的; 400~500 nm强度较低的吸收峰归因于晶体场中 Mn^{2+} 的d-d跃迁.

如图5所示, 在紫外光照射下($\lambda_{ex}=254$ nm), 配合物1G呈现绿光发射, 发射峰位于514 nm; 配合物1R呈现红光发射, 发射峰位于634 nm, 其磷光发射谱如图6所示. 利用双指数拟合1G的衰减寿命, 其寿命值 $\tau_1=25.1$ μs , $\tau_2=83.4$ μs ; 单指数拟合1R的衰减寿命, 其寿命值 $\tau=1080$ μs . 较大的斯托克位移及较长的衰减寿命都表明Mn(II)配合物具有磷光性质. 在激发态下, Mn(II)电子自旋状态容易发生改变, 理论与实验研究表明, Mn(II)配合物的发光主要是由 $^4T_{1g}(G) \rightarrow ^6A_{1g}$ 辐射跃迁(d-d跃迁)产生, 而d-d跃迁的激发态能级和发射光谱很大程度上取决于配体场类型与强度. 配位几何构型的不同导致配合物具有不同的发光颜色. 通常情况下四面体配位构型的配合物发射绿光, 而三角双锥(五配位)或八面体(六配位)构型的配合物发射橙光或红光^[21~29].

将1G或1R分散在溶解PMMA的二氯甲烷溶液, 利用旋涂的方法制备掺杂PMMA薄膜. 其发射光谱如图6所示, PMMA掺杂薄膜发射光谱与固体粉末样品完全一致. 两个配合物固体粉末及薄膜的光物理性质参数列于表1中.

表1 配合物1G和1R的粉末及薄膜光物理参数

Table 1 Photophysical data of powder and film for 1G and 1R

配合物		λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	τ_{em} (μs)	Φ_{em} (%) ^{b)}
1G	粉末	274	514	25.1, 83.4	2.3
	薄膜 ^{a)}	276	512	25.0, 129.0	2.4
1R	粉末	278	634	1080	39.8
	薄膜 ^{a)}	278	632	1110	24.0

a) 薄膜中PMMA与样品质量比为1:1; b) 测试量子产率采用的激发波长 $\lambda_{ex}=280$ nm

图4 1G和1R的热重及差热分析图(网络版彩图)

Figure 4 Thermogravimetric (TG) curves of 1G and 1R. Inset: the differential scanning calorimetry (DSC) curves of 1G and 1R (color online).

图5 常温下配合物**1G**和**1R**固体粉末分别在日光和紫外灯(254 nm)照射下的图片(网络版彩图)

Figure 5 Images of **1G** and **1R** under ambient light and UV light irradiation at 254 nm (color online).

3.3 磷光蒸气变色性质

如图7(a)所示,当配合物**1G**暴露在甲醇蒸气中,其磷光发射波长显著红移.最大发射峰从514 nm红移到634 nm,绿光转变为红光发射.随着在甲醇蒸气中暴露时间的增长,514 nm的绿光发射逐渐变弱,而634 nm的红光发射则逐步增强.大约20 min后,514 nm处的绿光发射完全消失,634 nm处的红光发射峰达到最大,表明在甲醇蒸气作用下**1G**完成结构重排,完全转化为**1R**.图7(b)为发光色坐标的变化示意图,当**1G**暴露在甲醇蒸气中, CIE色坐标从典型的绿光发射逐

图6 配合物**1G**和**1R**的固体及薄膜磷光发射光谱(网络版彩图)

Figure 6 The powder and film phosphorescence emission spectra of complexes **1G** and **1R**, respectively (color online).

步转变为红光发射.红移之后的发射波长与**1R** (634 nm)相同.由此推断配合物**1G**吸收甲醇蒸气后可完全转化为**1R**.

为了弄清**1G**对甲醇蒸气产生响应并导致发光变色的本质原因,对样品进行了物相分析.如图8所示,粉末X射线衍射实验表明,**1G**暴露在甲醇蒸气中发生了明显的物相的转变.有趣的是,发生转变之后的粉末衍射图与**1R**的单晶模拟衍射图相一致,证明配合物**1G**吸收甲醇蒸气能够转化为**1R**.在甲醇作用下,**1G**发生结构重排,一维链状结构转化为双核笼状结构的**1R**.**1G**对甲醇蒸气发光变色的根本原因是结构发生了转变,并生成**1R**.

有趣的是,当把红光发射的**1R**样品从室温加热到150℃左右时,发光颜色由红光变为绿光,同时磷光发

图7 (a) **1G**对甲醇蒸气响应的磷光发射光谱变化; (b) 甲醇蒸气作用下, **1G**转化为**1R**过程中发光色坐标(CIE)的变化趋势(网络版彩图)

Figure 7 (a) The phosphorescence emission change of **1G** in response to MeOH vapor. (b) The variation in CIE diagram for **1G** upon exposure to MeOH vapor (color online).

图 8 粉末X射线衍射图. (a) **1G**实测衍射图; (b) 在甲醇蒸气作用下, **1G**完全转化为**1R**的实测衍射图; (c) **1R**的模拟衍射图; (d) 在150℃加热**1R**并完全转化为**1G**的实测衍射图; (e) **1G**的模拟衍射图(网络版彩图)

Figure 8 The PXRD patterns. (a) The measured XRD of **1G**. (b) The measured XRD patterns, showing the complete conversion of **1G** to **1R** upon exposure to MeOH vapor. (c) The simulated XRD of **1R**. (d) The measured XRD patterns, showing the complete conversion of **1R** to **1G** upon heating at 150 °C. (e) The simulated XRD of **1G** (color online).

射光谱发生显著蓝移, 发射峰极大值从634 nm蓝移到514 nm. 如图9所示, 加热之后样品的发光颜色和发射光谱与**1G**的完全一致. 相比较配合物**1G**, 加热之后的量子产率有所降低, 由原来的2.3%降低至2.01%. 由此可知, 加热导致**1R**转化为**1G**.

为了证实配合物**1R**在加热条件下可以转化为**1G**的结论, 测试了150℃加热之后样品的X射粉末线衍射图. 如图8所示, 观察衍射峰不难发现, 配合物**1R**的粉末衍射峰消失, 而配合物**1G**的衍射峰随之出现. 这也证明了在150℃条件下, 配合物**1R**可以完全转化为**1G**.

热重分析表明, 由于甲醇分子与脂肪链氢原子存

图 9 甲醇蒸气作用下, 配合物**1G**转变为**1R**, 随后在150℃加热恢复到**1G**的磷光发射光谱及其PMMA薄膜发光图片(网络版彩图)

Figure 9 Phosphorescent emission spectra and luminescence images in the conversion of **1G** to **1R** upon exposure to methanol vapor and then the reverting to **1G** by heating at 150 °C (color online).

在较弱的氢键作用, 与溴离子形成较强的Br...H作用力, 导致**1R**加热到150℃左右时才开始失去溶剂化甲醇分子. 与此同时, 双核笼状结构发生了化学键的断裂与结构重排, 转化为热力学更稳定的一维无限链状结构的**1G**, 伴随Mn(II)配位几何构型由畸变四方锥(五配位)转变为四面体(四配位).

某些Au(I)、Ag(I)、Pt(II)、Ir(III)等贵金属配合物在挥发性有机蒸气作用下呈现显著的发光变色效应^[13,14,33-35], 发光变色传感主要源于分子间和分子内变色机理. 一方面, 在外界刺激作用, 分子间的金属-金属作用、配体间 π - π 堆积以及氢键等弱作用发生变化, 导致发光激发态能级上升或下降, 宏观上表现为发光光谱蓝移或红移. 另一方面, 配合物分子内构象变化、分子扭曲或金属-溶剂配位键的形成等因素也会导致激发态能量发生上升或下降, 使发射光谱产生明显蓝移或红移. 本文中报道的Mn(II)配合物在**1G**和**1R**两种晶态之间的相互转化是通过可逆的分子骨架结构变化实现的. 据我们所知, 这是首次报道Mn(II)配合物通过分子结构转换实现磷光蒸气变色效应.

4 结论

以1,3-双(二苯基膦氧)丙烷为配体与MnBr₂反应, 合成了两种磷光Mn(II)配合物. **1G**呈现一维无限链状结构, Mn(II)为扭曲四面体配位几何构型, 紫外光照射下发出明亮绿光; **1R**则呈现双核笼状结构, Mn(II)为畸变四方锥配位几何构型, 呈现红光发射. 将**1G**暴露在甲醇蒸气中, 514 nm处的磷光发射峰显著红移到634 nm, 实现了绿光到红光发射的转换. 粉末衍射及单晶衍射表征确定在甲醇作用下, Mn(II)配位几何构

型由四面体变为四方锥构型, **1G**转化为**1R**. 若把**1R**在 150 °C 加热, 则 634 nm 处的磷光发射峰显著蓝移到 514 nm, **1R**发生分子内化学键断裂与再生成, 最终转

化为**1G**, 由此实现**1G**与**1R**可逆转化. 将配合物**1G**掺杂在 PMMA 中制成薄膜, 通过蒸气和温度可双向调控磷光变色, 为实现多重刺激响应磷光传感提供了新思路.

参考文献

- Zhang X, Rehm S, Safont-Sempere MM, Würthner F. *Nat Chem*, 2009, 1: 623–629
- Xiong Y, Huang Y, Ye Z, Guan Y. *J Fluoresc*, 2011, 21: 1137–1142
- Sagara Y, Kato T. *Nat Chem*, 2009, 1: 605–610
- Mutai T, Satou H, Araki K. *Nat Mater*, 2005, 4: 685–687
- Kim JK, Lee CS, Lee E. *Smart Membranes and Sensors*. Weinheim: Wiley, 2014
- Irie M, Fukaminato T, Sasaki T, Tamai N, Kawai T. *Nature*, 2002, 420: 759–760
- Doria F, Nadai M, Sattin G, Pasotti L, Richter SN, Freccero M. *Org Biomol Chem*, 2012, 10: 3830–3840
- Sagara Y, Mutai T, Yoshikawa I, Araki K. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 1520–1521
- Kunzelman J, Kinami M, Crenshaw B, Protasiewicz J, Weder C. *Adv Mater*, 2008, 20: 119–122
- Srinivasan S, Babu PA, Mahesh S, Ajayaghosh A. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15122–15123
- Lasanta T, Olmos ME, Laguna A, López-de-Luzuriaga JM, Naumov P. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 16358–16361
- Seki T, Tokodai N, Omagari S, Nakanishi T, Hasegawa Y, Iwasa T, Taketsugu T, Ito H. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6514–6517
- Wadas TJ, Wang QM, Kim YJ, Flaschenreim C, Blanton TN, Eisenberg R. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 16841–16849
- Shan GG, Li HB, Cao HT, Zhu DX, Li P, Su ZM, Liao Y. *Chem Commun*, 2012, 48: 2000–2002
- Wenger OS. *Chem Rev*, 2013, 113: 3686–3733
- Cariati E, Bu X, Ford PC. *Chem Mater*, 2000, 12: 3385–3391
- Zhang X, Chi Z, Zhang Y, Liu S, Xu J. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 3376–3390
- Wu NMW, Ng M, Yam VWW. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 3027–3031
- Seki T, Takamatsu Y, Ito H. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6252–6260
- Glebko N, Dau TM, Melnikov AS, Grachova EV, Solovyev IV, Belyaev A, Karttunen AJ, Koshevoy IO. *Chem Eur J*, 2018, 24: 3021–3029
- Sun ME, Li Y, Dong XY, Zang SQ. *Chem Sci*, 2019, 10: 3836–3839
- Zhang Y, Liao WQ, Fu DW, Ye HY, Liu CM, Chen ZN, Xiong RG. *Adv Mater*, 2015, 27: 3942–3946
- Zhang Y, Liao WQ, Fu DW, Ye HY, Chen ZN, Xiong RG. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4928–4931
- Ye HY, Zhou QH, Niu XH, Liao WQ, Fu DW, Zhang Y, You YM, Wang JL, Chen ZN, Xiong RG. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13148–13154
- Berezin AS, Samsonenko DG, Brel VK, Artem'ev AV. *Dalton Trans*, 2018, 47: 7306–7315
- Wu Y, Zhang X, Zhang YQ, Yang M, Chen ZN. *Chem Commun*, 2018, 54: 13961–13964
- Wu Y, Zhang X, Xu LJ, Yang M, Chen ZN. *Inorg Chem*, 2018, 57: 9175–9181
- Xu LJ, Sun CZ, Xiao H, Wu Y, Chen ZN. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605739
- Chen J, Zhang Q, Zheng FK, Liu ZF, Wang SH, Wu AQ, Guo GC. *Dalton Trans*, 2015, 44: 3289–3294
- Bai X, Zhong H, Chen B, Chen C, Han J, Zeng R, Zou B. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 3130–3137
- Elson KE, Jenkins ID, Loughlin WA. *Aust J Chem*, 2004, 57: 371–376
- Cross WI, Godfrey SM, McAuliffe CA, Pritchard RG. *Chem Commun*, 2001, 1764–1765
- Zhang X, Li B, Chen ZH, Chen ZN. *J Mater Chem*, 2012, 22: 11427–11441
- Zhang LY, Xu LJ, Zhang X, Wang JY, Li J, Chen ZN. *Inorg Chem*, 2013, 52: 5167–5175
- Kobayashi A, Kato M. *Eur J Inorg Chem*, 2014, 2014: 4469–4483

Phosphorescent vaporchromism of manganese(II) complexes of 1,3-bis(diphenylphosphinoxy) propane

Yue Wu^{1,2}, Zhongning Chen^{1*}

¹ State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

*Corresponding author (email: czn@fjirsm.ac.cn)

Abstract: Manganese (II) complexes of 1,3-bis(diphenylphosphinoxy) propane (DPPPO₂), [Mn(DPPPO₂)Br₂]_n (**1G**) and [Mn₂(DPPPO₂)₄Br₂][Br₂•4CH₃OH] (**1R**), were synthesized. The structures of them were determined by X-ray single crystal diffraction. **1G** exhibits a one-dimensional chain structure, whereas **1R** is a cyclic binuclear complex. The tetrahedrally coordinated complex **1G** exhibits green emission (λ_{em} =514 nm) under UV light irradiation, while binuclear complex **1R** with distorted square pyramidal geometry gives red emission (λ_{em} =634 nm). When **1G** is exposed to methanol vapor, the structure is rearranged to **1R**, accompanied by a drastic red shift of phosphorescent emission band. The maximum emission peak shifts from 514 to 634 nm with the green emission converted to red one. On the other hand, upon heated to 150 °C, **1R** is converted to **1G** with red luminescence converted to green one. X-ray diffraction experiments show that **1G** is converted to **1R** upon exposure to methanol vapor, but upon heated at 150 °C, **1R** can be reverted to **1G**, thereby realizing a reversible interconversion between **1G** and **1R**.

Keywords: diphosphine dioxide, manganese, phosphorescence, vaporchromism

doi: [10.1360/SSC-2019-0074](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0074)