



联吡啶甲酸铂(II)配合物的合成与光谱性质

陈景林^{①②③*}, 陈琇琇^①, 付星锋^①, 王金云^②, 肖义亮^①, 何丽华^①, 温和瑞^①^① 江西理工大学冶金与化学工程学院, 赣州 341000;^② 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;^③ 中国科学院北京高能物理研究所, 北京同步辐射装置, 北京 100049

* 联系人, E-mail: gzchenjinglin@126.com

2014-01-29 收稿, 2014-03-17 接受, 2014-04-10 网络版发表

国家自然科学基金(21001057, 21163009)、教育部科学技术研究重点项目(211088)、江西省青年科学家培养计划(20122BCB23016)、留学人员科技活动项目择优资助(赣人社字[2011]474 号)、江西省教育厅重点科技项目(GJJ13436)、结构化学国家重点实验室基金(20110015)和江西理工大学科研基金(JXXJ12072)资助

摘要 应用 2,2'-联吡啶-6-甲酸甲酯(bpym)和 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶-6-甲酸甲酯(mbpym), 制得 3 个铂(II)配合物 [Pt(bpym)Cl](bpym=2,2'-联吡啶-6-甲酸根, **1**), [Pt(mbpym)Cl](mbpym=4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶-6-甲酸根, **2**)和 [Pt(mbpym)(PPh₃)](ClO₄) (**3**). 配合物 **3** 的 X 射线单晶衍射结果表明, Pt(II) 中心离子与 mbpym 的 1 个氧原子和 2 个氮原子以及三苯基膦的 1 个磷原子配位, 构成一个变形的 N₂OP 平面四边形. 在紫外可见吸收光谱中, 配合物 **1~3** 的乙腈溶液在 320~450 nm 范围内有一个弱的低能量吸收带, 它会受三齿螯合配体取代基和辅助配体的影响, 可归属为金属到配体的电荷转移跃迁(¹MLCT)、配体到配体的电荷转移跃迁(¹LLCT)和配体内的电荷转移跃迁(¹ILCT), 与含时密度泛函理论(TD-DFT)计算结果一致. 在室温固态荧光发射光谱中, 配合物 **1~3** 均有一个荧光发射峰, 它也受辅助配体和三齿螯合配体取代基的影响.

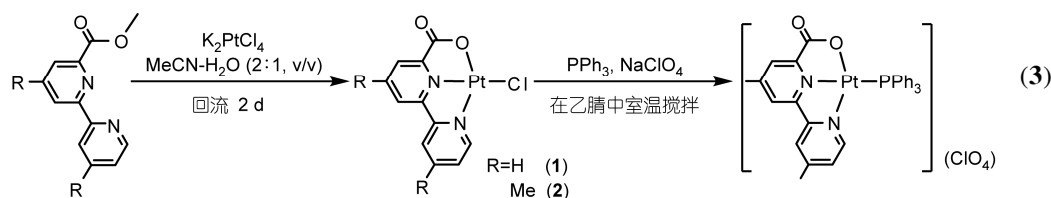
关键词铂(II)配合物
酯基水解
三苯基膦
光致发光

平面四边形多吡啶铂(II)配合物因其独特的配位几何和丰富的光化学物理性质及在化学传感器、电致发光、抗癌药物、光催化等众多领域中表现的良好潜在应用^[1~11], 已引起人们的极大兴趣和广泛研究. 由于重原子效应, 铂(II)金属配合物通常能产生强的自旋-轨道耦合作用, 使原本禁阻的跃迁变为允许, 从而表现强的荧光发射性质. 此外, 配体的结构性质对铂(II)金属配合物的发光性能具有非常重要的影响,

因此, 在新型铂(II)金属配合物光功能分子材料的研究开发中, 有机配体的设计合成尤为重要和关键. 本文应用 2 个含有一个甲酸甲酯官能团的联吡啶螯合配体, 合成得到 3 个固态发光的铂(II)配合物 **1~3**, 其分子结构和合成路线如图 1 所示.

1 实验

(i) 试剂与仪器. 四氯铂酸钾(分析纯)、三苯

图 1 铂(II)配合物 **1~3** 的合成线路**引用格式:** 陈景林, 陈琇琇, 付星锋, 等. 联吡啶甲酸铂(II)配合物的合成与光谱性质. 科学通报, 2014, 59: 1667-1673

Chen J L, Chen X X, Fu X F, et al. Synthesis and spectroscopic properties of bipyridyl-carboxylato Pt(II) complexes (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 1667-1673, doi: 10.1360/972014-18

基磷(分析纯)、高氯酸钠(分析纯)、乙腈(分析纯)、乙醚(分析纯)和二氯甲烷(分析纯)等均购于国药集团化学试剂有限公司, 2,2'-联吡啶-6-甲酸甲酯(bpym)和 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶-6-甲酸甲酯(mbpym)两个螯合配体按照文献[12]方法合成.

美国 Perkin-Elme 公司 240C 元素分析仪; 瑞士 Bruker BioSpin 公司 AVANCE III 400 MHz 超导核磁共振仪; 德国 Bruker Optics 公司 ALPHA 傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片法); 美国 Perkin-Elme 公司 Lambda 25 紫外可见分光光度计; 美国 Perkin-Elme 公司 LS 55 荧光分光光度计; 美国 Thermo Finnigan 公司 DECA-30000 离子阱质谱仪(ESI-MS, 二甲亚砜(DMSO)-甲醇(CH₃OH)作流动相); 北京同步辐射装置 3W1A 实验站 MAR165 CCD 单晶衍射仪.

(ii) 配合物的合成. [Pt(bpym)Cl](bpym=2,2'-联吡啶-6-甲酸根, **1**): 向装有 bpym(52.4 mg, 0.24 mmol) 和四氯铂酸钾(100 mg, 0.24 mmol)的 50 mL 单口圆底烧瓶中加入 2 mL 乙腈和 1 mL 蒸馏水, 加热回流反应 2 d 后得到一红色沉淀. 过滤后依次用大量蒸馏水、少量乙腈和适量乙醚洗涤, 真空干燥后得到一红色固体(70 mg, 0.16 mmol), 产率为 68%. ESI-MS: m/z , 472 [M-Cl+DMSO]⁺, 452 [M+Na]⁺. ¹H NMR(DMSO-*d*₆): δ 8.98(d, 1H, $J=0.8$ Hz), 8.62~8.46(m, 4H), 7.95~7.90(m, 2H). IR(KBr, cm⁻¹): 3443(s), 1673(m, CO₂), 1461(vs), 1405(vs), 1322(vs), 1246(vs), 1148(vs), 1102(vs), 877(vs), 769(s), 706(vs), 420(vs). 元素分析按 C₁₁H₇ClN₂O₂Pt, 计算值(%): C, 30.75; H, 1.64; N, 6.52, 实测值(%): C, 30.55; H, 1.58; N, 6.58.

[Pt(mbpym)Cl](mbpym=4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶-6-甲酸根, **2**): 向装有 mbpym(61.3 mg, 0.25 mmol)和四氯铂酸钾(102 mg, 0.25 mmol)的 50 mL 单口圆底烧瓶中加入 2 mL 乙腈和 1 mL 蒸馏水, 加热回流反应 2 d 后得到一黄色沉淀. 过滤后依次用大量蒸馏水、少量乙腈和适量乙醚洗涤, 真空干燥后得到一黄色固体(73.1 mg, 0.16 mmol), 产率为 65%. ESI-MS: m/z , 500 [M-Cl+DMSO]⁺, 458 [M]⁺. ¹H NMR(DMSO-*d*₆): δ 8.57(s, 1H), 8.45(s, 1H), 8.24(s, 1H), 7.96(s, 1H), 7.35(s, 1H), 3.94(s, 3H), 2.45(s, 3H). IR(KBr, cm⁻¹): 3443(s), 1670(m, CO₂), 1623(s), 1443(vs), 1296(s), 1259(vs), 1204(vs), 1037(vs), 834(vs), 791(vs), 520(s), 433(vs). 元素分析按 C₁₃H₁₁ClN₂O₂Pt, 计算值(%): C, 34.11; H, 2.42; N, 6.12; 实测值(%): C, 34.43; H, 2.38; N, 6.07.

[Pt(mbpym)(PPh₃)](ClO₄) (**3**): 向装有配合物 **2**

(30.2 mg, 0.066 mmol)和三苯基膦(17.3 mg, 0.066 mmol)的 50 mL 单口圆底烧瓶中加入 8 mL 乙腈, 常温搅拌反应 8 h 后加入过量高氯酸钠(151.7 mg, 1.24 mmol), 再继续搅拌反应 12 h 后得到一浅黄色透明溶液, 用旋转蒸发仪将溶剂蒸干后用少量二氯甲烷溶解, 过滤后加入乙醚重结晶析出一淡黄色固体(43.9 mg, 0.056 mmol), 产率为 85%. ESI-MS: m/z , 684 [M-ClO₄]⁺. ¹H NMR(DMSO-*d*₆): δ 8.73(s, 1H), 8.59(s, 1H), 8.06(s, 1H), 7.76~7.28(m, 17H), 2.67(s, 3H), 1.40(s, 3H). IR(KBr, cm⁻¹): 3443(s), 1687(vs, CO₂), 1626(vs), 1482(vs), 1437(s), 1121(m), 1098(m), 749(vs), 694(s), 623(vs), 541(s), 525(s). 元素分析按 C₃₁H₂₆ClN₂PO₆Pt, 计算值(%): C, 47.49; H, 3.34; N, 3.57; 实测值(%): C, 47.27; H, 3.52; N, 3.63.

(iii) 晶体结构测定. 铂(II)配合物 **3**(CCDC 982236)的晶体在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置 3W1A 实验站 MAR165 CCD 单晶衍射仪上测定, 测试温度为 194(2) K, 光束波长 λ 为 0.71073 Å. 晶胞精修和数据还原及吸收校正采用 HKL2000 软件包完成^[13]. 晶体结构由直接法解得, 结构解析和精修应用 SHELX-97 程序包完成^[14], 对全部非氢原子指标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正, 所有氢原子采用理论加氢法得到. 配合物 **3** 的主要晶体学数据见表 1, 主要的键长和键角见表 2.

表 1 配合物 **3** 的主要晶体学数据

配合物 3	晶体学数据
分子式	C ₃₁ H ₂₆ ClN ₂ O ₆ Pt
分子量	784.04
温度(K)	194(2)
λ (Å)	0.71073
晶系	三斜
空间群	$P\bar{1}$
a (Å)	8.8650(18)
b (Å)	12.484(3)
c (Å)	14.243(3)
α (°)	81.44(3)
β (°)	75.00(3)
γ (°)	71.18(3)
V (Å ³)	1437.5(5)
Z	2
晶体尺寸(mm)	0.150×0.120×0.090
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.811
μ (mm ⁻¹)	5.078
收集衍射点/独立衍射点	4750/4750
GOF	1.009
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0343, 0.0988

表 2 配合物 3 的主要键长和键角

键长(Å)		键角(°)	
Pt1-N1	2.045(6)	N1-Pt1-N2	79.7(2)
Pt1-N2	1.993(6)	N1-Pt1-O2	159.7(2)
Pt1-O2	2.025(5)	N1-Pt1-P1	104.07(16)
Pt1-P1	2.2719(18)	N2-Pt1-O2	80.1(2)
		N2-Pt1-P1	174.85(16)
		O2-Pt1-P1	96.19(14)

(iv) 计算方法. 铂(II)配合物 1~3 的理论计算在 Gaussian 程序下完成^[15]. 首先应用密度泛函理论方法(DFT)中广泛使用的杂化密度泛函 B3LYP^[16,17]对其基态结构进行优化, 初始结构采用其晶体结构. 为了分析其电子吸收光谱性质, 在优化构型的基础上, 采用含时密度泛函理论(TD-DFT)^[18~20]对每个配合物均计算了 100 个单重激发态. 考虑到 CH₃CN 溶剂的影响, 在计算激发态时, 使用了极化导体模型(CPCM)^[21,22]. 对于 Pt(II)和 Cl 原子, 在计算时采用了考虑相对论效应的赝势基组 Lanl2dz 来描述, 其中内层电子的贡献用一个势来描述, 价电子采用对应的基组^[23~25], 其他原子则采用全电子基组 6-31G**进行描述. 为了提高计算精确性, 对 Pt(II)加上 *f* 极化函数, 其指数为 $\alpha_f(\text{Pt})=0.18$, 对 P 原子加上 *d* 极化函数, 其指数为 $\alpha_d(\text{P})=0.34$ ^[26]. 分子轨道组成的分析应用 Ros-Schuit 方法(也称为 SCPA 方法)^[27]在 Multiwfn 2.4 程序^[28]下完成.

2 结果与讨论

2.1 合成与结构表征

分别应用 bpym 和 mbpym 与等摩尔量的四氯铂酸钾在乙腈和水的混合溶剂中进行反应, 成功制得相应的铂(II)氯化物 1 和 2, 然而它们的单晶始终未能得到. 为了确定铂(II)氯化物 1 和 2 的分子结构以及铂(II)离子与上述螯合配体的配位方式, 采用核磁共振氢谱和红外光谱进行分析. 在核磁共振氢谱中, 未能观察到来自甲酸甲酯基团的甲基氢信号. 在红外光谱的 1670~1675 cm⁻¹ 范围内, 观察到一个非常强的尖峰, 因而可初步推断上述 2 个配体与四氯铂酸钾进行反应时, 配体上的甲酸甲酯基团发生了水解反应. 为了考察 bpym 和 mbpym 的水解产物及其与铂(II)离子的配位方式, 应用铂(II)氯化物 2 与等摩尔量的

三苯基膦进行反应, 得到铂(II)配合物 3. 幸运的是, 我们顺利得到了铂(II)配合物 3 的单晶, 并成功测得其晶体结构数据. 配合物 3 的 X 射线单晶衍射结果表明, mbpym 在铂(II)离子作用下发生了水解并生成 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶-6-甲酸. 应用联吡啶甲酸配体制备金属配合物(如 Ru, Cu, La, Eu)已有文献报道^[29~32], 但其铂(II)配合物尚未见报道. 尤其值得关注的是, 联吡啶甲酸甲酯会在铂(II)离子作用下发生水解并生成联吡啶甲酸, 然后再与铂(II)离子配位生成三齿铂(II)配合物, 这为铂(II)发光配合物的设计合成提供了一条新思路和新途径. 在乙腈溶剂中, 配合物 1 有着非常差的溶解性, 其溶解浓度约为 10⁻⁴~10⁻⁵ mol L⁻¹, 相比配合物 1, 配合物 2 具有更大的溶解性, 而配合物 3 具有最好的溶解性, 易溶于乙腈溶剂. 因此, 我们初步推断配合物 1 在固态时可能存在弱的 Pt...Pt 和 π - π 作用, 从而导致其具有非常差的溶解性, 由于联吡啶上 2 个甲基的空间位阻作用, 配合物 2 在固态时可能没有 π - π 相互作用, 仅可能存在弱的 Pt...Pt 作用, 因而使得配合物 2 的溶解性有所提升和改善, 而配合物 3 由于引入了一个大空间位阻的三苯基膦配体, 使得其固态可能不存在 Pt...Pt 和 π - π 相互作用, 实际上, 这已被配合物 3 的 X 射线单晶衍射结果进一步证实.

由图 2 可知, 配合物 3 的 Pt(II)离子分别与水解产物 mbpyc 的 2 个 N 原子和 1 个 O 原子以及三苯基膦的 1 个 P 原子进行配位. Pt(II)离子与 N, O 和 P 原子的键长(Pt1-N1=2.045(6) Å, Pt1-N2=1.993(6) Å, Pt1-O2=2.025(5) Å, Pt1-P1=2.2719(18) Å)与文献报道的相关键长基本吻合^[33,34], 而以 Pt(II)为中心的键角($\angle$ N2-Pt1-N1=79.7(2)°, $\angle$ N2-Pt1-O2=80.1(2)°, $\angle$ P1-Pt1-N1=104.07(16)°, $\angle$ P1-Pt1-O2=96.19(14)°)与平面正方形的理想角度(90°)存在较大偏差^[35,36]. 因此, 配合物 3 的中心 Pt(II)离子采取一个变形的平面四边形构型.

2.2 紫外可见光谱

由图 3 可知, bpym 和 mbpym 两个配体在小于 315 nm 范围内出现多个强吸收峰, 可归属为配体内的 $^1\pi\pi^*$ 电子跃迁. 对于配合物 1~3, 小于 320 nm 范围内出现的多个强吸收峰也可同样归属为配体内的 $^1\pi\pi^*$ 电子跃迁, 然而出现在 320~450 nm 范围内的低能量弱吸收带, 它会受到辅助配体和三齿螯合配体

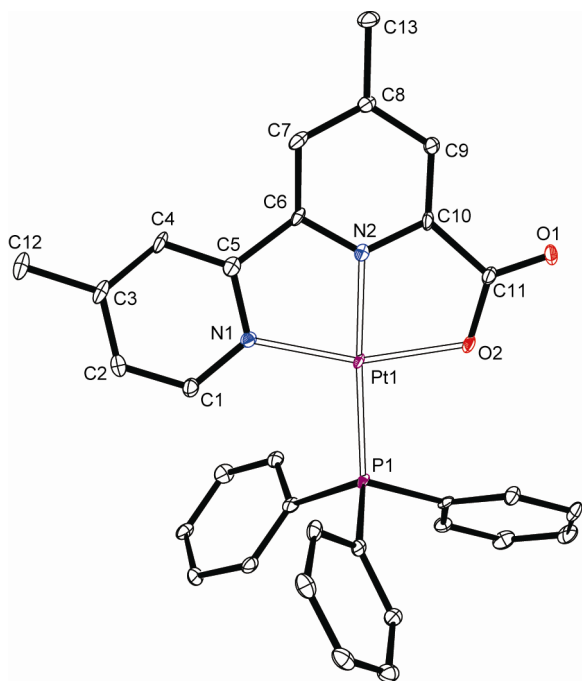


图2 (网络版彩色)配合物3的晶体结构图

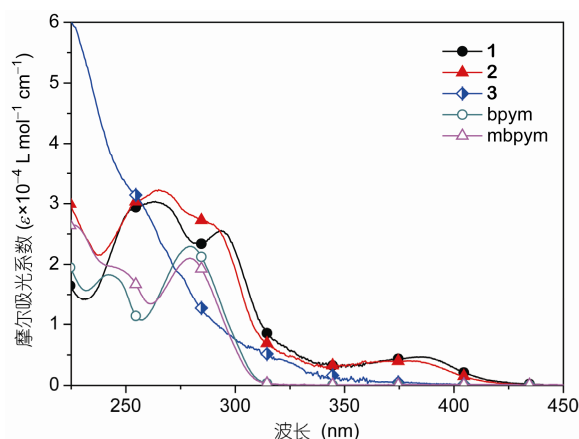


图3 (网络版彩色)配体和配合物1~3在乙腈溶液中的紫外可见吸收光谱图

取代基的影响,可能是由于金属到配体的电荷转移跃迁($^1\text{MLCT}$)、配体到配体的电荷转移跃迁($^1\text{LLCT}$)和配体内的电荷转移跃迁($^1\text{ILCT}$)^[1-11]所致,与含时密度泛函理论(TD-DFT)计算结果吻合.

2.3 荧光发射光谱

如图4所示,常温下, bpy 在 497 nm 处有一个固态荧光发射,由于引入了 2 个给电子性质的甲基,导致 mbpym 有一个红移的固态荧光发射(508 nm).

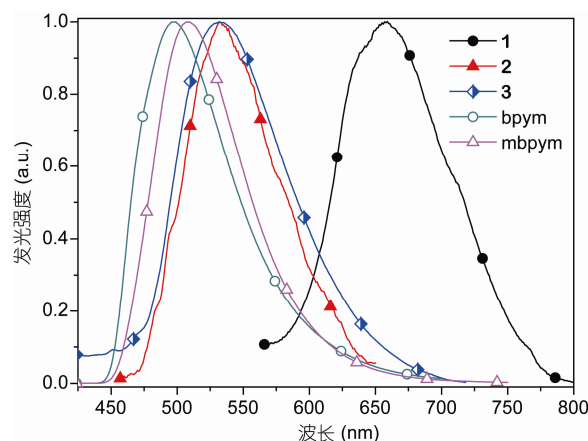


图4 (网络版彩色)配体和配合物1~3的固态荧光光谱图

常温下,配合物1~3在乙腈溶液中均没有检测到荧光发射,但其固态分别在 657, 532 和 532 nm 处有一个宽发射峰,而且相对发光强度明显不同($3>1>2$). 比较铂(II)配合物1和2,发现配合物2相较于1有一个较大蓝移的发光,蓝移约 125 nm,其影响因素可能有2个:一是甲基的引入提高了配合物2的LUMO能级,从而扩大了其HOMO-LUMO能级差;二是配合物1中的bpyc之间可能存在弱的 π - π 相互作用,降低了配合物1的LUMO能级,从而缩小了其HOMO-LUMO能级差.此外,配合物1和2的相对发光强度也有明显差别,配合物2仅微弱发光.比较配合物2和3,发现配合物2的氯离子被三苯基膦取代后,其固态荧光发射峰位置基本相同,发射峰宽略微变窄,但其相对发光强度相较配合物2(仅微弱发光)却大大增强.依据配合物1~3吸收光谱性质的TD-DFT计算结果,以及配合物1~3在乙腈等有机溶剂中的溶解性,并参考文献[1~11]报道的相关铂(II)配合物,配合物1的固态荧光发射可能来源 $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ 和 π - π 相互作用的 $^3\text{MMLCT}$ [$d\sigma^*(\text{Pt})\rightarrow\pi^*(\text{L})$]发射和基于 π - π 堆叠作用的激基复合发射,配合物2的固态荧光发射可能来自分子间弱 $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ 作用引起的 $^3\text{MMLCT}$ 发射,配合物3的固态荧光发射可归属为金属到配体的电荷转移跃迁($^3\text{MLCT}$)、配体到配体的电荷转移跃迁($^3\text{LLCT}$)和配体内的电荷转移跃迁($^3\text{ILCT}$).

2.4 理论计算

为了进一步理解联吡啶甲酸铂(II)配合物的光谱性质,对铂(II)配合物1~3进行了TD-DFT计算.配合物1~3的相关前线分子轨道组成见表3,配合物1~3

表 3 配合物 1~3 的相关前线分子轨道组成

配合物	分子轨道	分子轨道组成(%)			
		Pt	N [^] N [^] O	Cl	PPh ₃
1	LUMO	6.59(0/24/76)	92.61	0.79	
	HOMO	60.61(0/0/100)	16.85	22.55	
	HOMO-2	67.21(0/1/99)	28.62	4.17	
2	LUMO	5.98(0/25/75)	93.31	0.71	
	HOMO	60.29(0/0/100)	17.74	21.97	
	HOMO-2	65.92(0/0/100)	30.84	3.25	
3	LUMO	5.44(0/60/39)	92.83		1.73
	HOMO	14.30(34/14/51)	6.29		79.41
	HOMO-2	59.13(0/1/99)	37.50		3.37
	HOMO-7	64.91(16/1/83)	10.35		24.74

在乙腈溶液中的吸收电子跃迁见表 4, 配合物 1~3 的 TD-DFT 计算结果详见补充材料(图 S1~S4 和表 S1, S2). 从表 3 和 S1 以及图 S1 和 S3 可知, 铂(II)氯化物 1 和 2 的 LUMO 均主要分布在联吡啶甲酸(N[^]N[^]O)配体上, 但其 HOMO 和 HOMO-2 主要分布在 Pt(II)离子上, N[^]N[^]O 和 Cl 配体也有少量的贡献. 从表 4 和 S2 以及图 S2 和 S4 可知, 铂(II)氯化物 1 和 2 的最低能量吸收主要来自 HOMO→LUMO 和 HOMO-2→LUMO 跃迁, 归属为 ¹MLCT/¹LLCT/¹ILCT. 同样, 配合物 3(表 3 和 S1, 图 S1 和 S3)的 LUMO 也主要在 N[^]N[^]O 配体上, 但其 HOMO 主要分布 PPh₃ 上, Pt(II)离子和 N[^]N[^]O 配体仅有少量贡献, HOMO-2 主要分布在 Pt(II)离子和 N[^]N[^]O 配体, HOMO-7 主要分布在 Pt(II)离子上, N[^]N[^]O 和 Cl 配体仅有少量的贡献. 因此, 配合物 3 的最低能量吸收(表 4 和 S2, 图 S2 和 S4)主要

来自 HOMO→LUMO, HOMO-2→LUMO 和 HOMO-7→LUMO 跃迁, 具体可归属为 ¹MLCT/¹LLCT/¹ILCT.

3 结论

应用 bpym 和 mbpym 两个螯合配体, 合成得到了 3 个结构新颖的铂(II)配合物 1~3. 配合物 3 的 X 射线单晶衍射结果表明, mbpym 配体的甲酸甲酯基团在 Pt(II)离子的作用下发生了水解并生成甲酸根离子, 原位形成的 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶-6-甲酸根离子的 2 个 N 原子和 1 个 O 原子以及三苯基膦的 1 个 P 原子与铂(II)离子进行配位, 形成一个变形的平面四边形. 配合物 1~3 在常温下均有固态荧光发射性质, 它会受到联吡啶上取代基和辅助配体的影响. 此外, 这些研究结果为设计合成多吡啶铂(II)配合物发光材料提供了新的设计思想和合成途径.

表 4 配合物 1~3 在乙腈溶液中的吸收跃迁

配合物	状态	跃迁(组态贡献)	跃迁能(nm, eV)	振子强度	跃迁归属
1	S ₁	HOMO→LUMO(0.82)	385(3.22)	0.0103	¹ MLCT/ ¹ LLCT/ ¹ ILCT
		HOMO-2→LUMO(0.12)			¹ MLCT/ ¹ ILCT
2	S ₁	HOMO→LUMO(0.82)	381(3.26)	0.0127	¹ MLCT/ ¹ LLCT/ ¹ ILCT
		HOMO-2→LUMO(0.12)			¹ MLCT/ ¹ ILCT
3	S ₁	HOMO-2→LUMO(0.85)	340(3.65)	0.0213	¹ MLCT/ ¹ ILCT
	S ₂	HOMO→LUMO(0.51)	328(3.78)	0.0107	¹ LLCT/ ¹ MLCT
		HOMO-7→LUMO(0.21)			¹ MLCT/ ¹ LLCT/ ¹ ILCT

参考文献

- Williams J A G. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Platinum. Top Curr Chem, 2007, 281: 205–268
- Grove L J, Rennekamp J M, Jude H, et al. A new class of platinum(II) vapoehromic salts. J Am Chem Soc, 2004, 126: 1594–1595

- 3 Wadas T J, Wang Q M, Kim Y, et al. Vapochromism and its structural basis in a luminescent Pt(II) terpyridine-nicotinamide complex. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 16841–16849
- 4 Cebrián C, Mauro M, Kourkoulos D, et al. Luminescent neutral platinum complexes bearing an asymmetric N³ ligand for high-performance solution-processed OLEDs. *Adv Mater*, 2013, 25: 437–442
- 5 Kui S C F, Hung F F, Lai S L, et al. Luminescent organoplatinum(II) complexes with functionalized cyclometalated C³N³C ligands: Structures, photophysical properties, and material applications. *Chem Eur J*, 2012, 18: 96–109
- 6 McGarrah J E, Eisenberg R. Dyads for photoinduced charge separation based on platinum diimine bis(acetylide) chromophores: Synthesis, luminescence and transient absorption studies. *Inorg Chem*, 2003, 42: 4355–4365
- 7 Low K H, Xu Z X, Xiang H F, et al. Bis(5,7-dimethyl-8-hydroxyquinolato)platinum(II) complex for efficient organic heterojunction solar cells. *Chem Asian J*, 2011, 6: 3223–3229
- 8 Chen J L, Chang S Y, Chi Y, et al. Pt^{II} complexes with 6-(5-trifluoromethyl-pyrazol-3-yl)-2,2'-bipyridine terdentate chelating ligands: Synthesis, characterization, and luminescent properties. *Chem Asian J*, 2008, 3: 2112–2123
- 9 Wang K W, Chen J L, Cheng Y M, et al. Mono-versus dinuclear Pt(II) 6-(5-trifluoromethyl-pyrazol-3-yl)-2,2'-bipyridine complexes: Synthesis, characterization, and remarkable difference in luminescent properties. *Inorg Chem*, 2010, 49: 1372–1383
- 10 Chen J L, Tan X Z, Chen X X, et al. Luminescent mononuclear Pt(II) chloride complexes with C-linked 2,2'-bipyridyl tetrazole terdentate chelating ligands. *Inorg Chem Commun*, 2013, 30: 120–123
- 11 Chen J L, Chen X X, Tan X Z, et al. A new luminescent platinum(II) chloride complex of 6-(5-trifluoromethyl-1,2,4-triazol-3-yl)-4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine. *Inorg Chem Commun*, 2013, 35: 96–99
- 12 Norrby T, Börje A, Zhang L, et al. Regioselective functionalization of 2,2'-bipyridine and transformations into unsymmetric ligands for coordination chemistry. *Acta Chem Scand*, 1998, 52: 77–85
- 13 Evans P R. Scaling of MAD data. In: Wilson K S, Davies G, Ashton A W, et al., eds. *Proceedings of the CCP4 Study Weekend. Recent Advances in Phasing*, 1997. 97–102
- 14 Sheldrick G M. SHELXTL-NT. Version 5.1: Program for Solution and Refinement of Crystal Structures. Gottingen: University of Gottingen, 1997
- 15 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03. Revision C.02. Wallingford, CT: Gaussian Inc, 2004
- 16 Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A*, 1988, 38: 3098–3100
- 17 Lee C T, Yang W T, Parr R G. Development of the colle-salveti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785–789
- 18 Bauernschmitt R, Ahlrichs R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chem Phys Lett*, 1996, 256: 454–464
- 19 Casida M E, Jamorski C, Casida K C, et al. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *J Chem Phys*, 1998, 108: 4439–4449
- 20 Stratmann R E, Scuseria G E, Frisch M J. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *J Chem Phys*, 1998, 109: 8218–8224
- 21 Barone V, Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J Phys Chem A*, 1998, 102: 1995–2001
- 22 Cossi M, Rega N, Scalmani G, et al. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *J Comput Chem*, 2003, 24: 669–681
- 23 Hay P J, Wadt W R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J Chem Phys*, 1985, 82: 270–283
- 24 Wadt W R, Hay P J. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J Chem Phys*, 1985, 82: 284–298
- 25 Hay P J, Wadt W R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J Chem Phys*, 1985, 82: 299–310
- 26 Pyykkö P, Runeberg N, Mendizabal F. Theory of the d¹⁰–d¹⁰ closed-shell attraction: 1. Dimers near equilibrium. *Chem Eur J*, 1997, 3: 1451–1457
- 27 Ros P, Schuit G C A. Molecular orbital calculations on copper chloride complexes. *Theor Chim Acta*, 1966, 4: 1–12
- 28 Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J Comput Chem*, 2012, 33: 580–592
- 29 Norrby T, Börje A, Akermark B. Synthesis, structure, and photophysical properties of novel ruthenium(II) carboxypyridine type complexes. *Inorg Chem*, 1997, 36: 5850–5858

- 30 Prokhorov A M, Slepukhin P A, Kozhevnikov D N. CuCl₂ induced reactions of 6-ethynyl and 6-cyano-5-aryl-2,2'-bipyridines with various N- and O-nucleophiles in comparison with the reactions of relative 1,2,4-triazines. *J Organomet Chem*, 2008, 693: 1886–1894
- 31 Kottas G S, Mehlstäubl M, Fröhlich R, et al. Highly luminescent, neutral, nine-coordinate lanthanide(III) complexes. *Eur J Inorg Chem*, 2007, 2007: 3465–3468
- 32 Charbonniere L, Ziessel R, Guardigli M, et al. Lanthanide tags for time-resolved luminescence microscopy displaying improved stability and optical properties. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 2436–2437
- 33 Yam V W W, Wong K M C, Zhu N. Luminescent platinum(II) terpyridyl-capped carbon-rich molecular rods—An extension from molecular- to nanometer-scale dimensions. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 1400–1403
- 34 Wang J, Chen Y, Law Y C, et al. Organo- and hydrogelators based on luminescent monocationic terpyridyl platinum(II) complexes with biphenylacetylide ligands. *Chem Asian J*, 2011, 6: 3011–3019
- 35 Yam V W W, Wong K M C, Zhu N. Solvent-induced aggregation through metal···metal/ π ··· π interactions: Large solvatochromism of luminescent organoplatinum(II) terpyridyl complexes. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 6506–6507
- 36 Aldridge T K, Stacy E M, McMillin D R. Studies of the room-temperature absorption and emission spectra of [Pt(trpy)X]⁺ systems. *Inorg Chem*, 1994, 33: 722–727

Synthesis and spectroscopic properties of bipyridyl-carboxylato Pt(II) complexes

CHEN JingLin^{1,2,3}, CHEN XiuXiu¹, FU XingFeng¹, WANG JinYun², XIAO YiLiang¹, HE LiHua¹ & WEN HeRui¹

¹School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

²State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;

³Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Utilizing 6-methoxycarbonyl-2,2'-bipyridine and 6-methoxycarbonyl-4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, three Pt(II) complexes [Pt(bpyc)Cl] (bpyc=2,2'-bipyridine-6-carboxylate), [Pt(mbpyc)Cl] (mbpyc=4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine-6-carboxylate, **2**), and [Pt(mbpyc)(PPh₃)]-(ClO₄) (**3**) have been synthesized. As revealed via X-ray single-crystal diffraction, complex **3** adopts a distorted square-planar N₂OP arrangement generated by one O atom and two N atoms of mbpyc and one P atom of PPh₃. A weak lowest-energy absorption is observed at 320–450 nm in CH₃CN solution for **1–3**, which is affected by the substituents of tridentate chelating ligand and ancillary ligand and is ascribed to the metal-to-ligand charge-transfer (¹MLCT) transitions mixed with the ligand-to-ligand charge-transfer (¹LLCT) and intra-ligand charge-transfer (¹ILCT) characters, as supported by their TD-DFT calculations. Complexes **1–3** have a solid luminescence properties at ambient temperature, which is also influenced by ancillary ligand and the substituents of tridentate chelating ligand.

platinum(II) complex, ester hydrolysis, triphenylphosphine, photoluminescence

doi: 10.1360/972014-18

补充材料

图 S1 配合物 **1–3** 的优化几何结构

图 S2 配合物 **1(a)**, **2(b)**和 **3(c)**在乙腈溶液中的紫外可见吸收光谱

图 S3 配合物 **1(a)**, **2(b)**和 **3(c)**在乙腈溶液中吸收跃迁涉及的主要前线分子轨道组成图

图 S4 配合物 **1–3** 在乙腈溶液中基态时的前线轨道能级图

表 S1 配合物 **1–3** 的前线分子轨道组成

表 S2 配合物 **1–3** 在乙腈溶液中的吸收电子跃迁

本文的以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

补充材料

联吡啶甲酸铂(II)配合物的合成与光谱性质

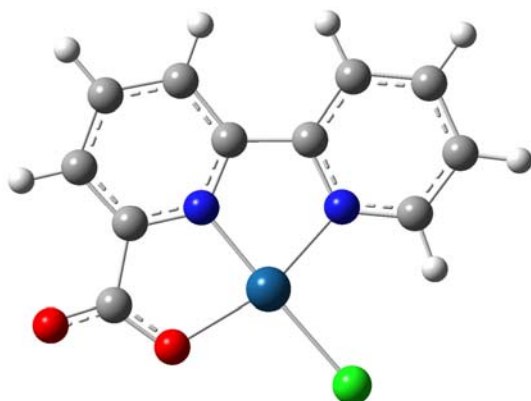
陈景林^{①,②,③,*}, 陈琇琇^①, 付星锋^①, 王金云^②, 肖义亮^①, 何丽华^①, 温和瑞^①

① 江西理工大学 冶金与化学工程学院, 赣州 341000

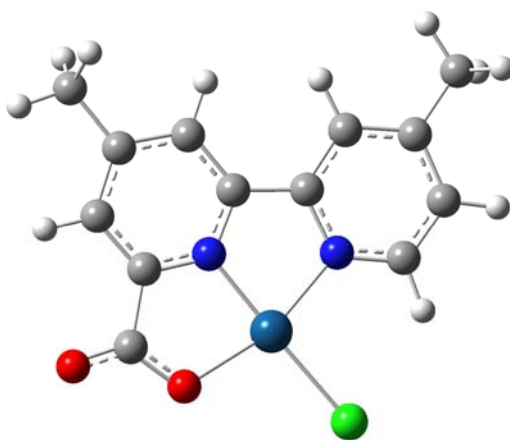
② 中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室, 福州 350002

③ 中国科学院北京高能物理研究所 北京同步辐射装置, 北京 100049

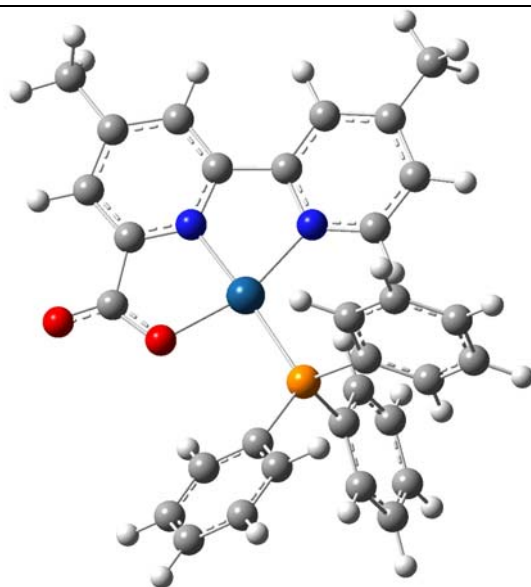
* 联系人, E-mail: gzchenjinglin@126.com



1



2



3

图 S1 配合物 1~3 的优化几何结构

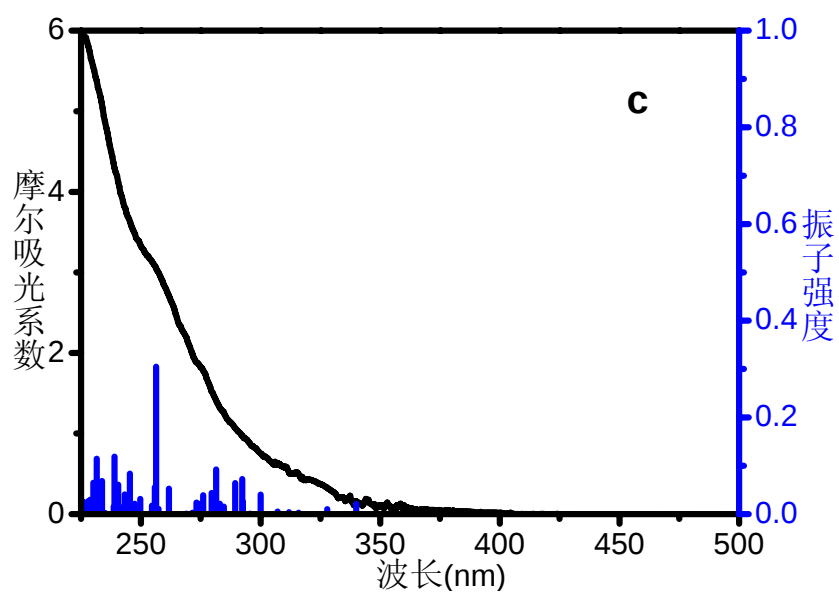
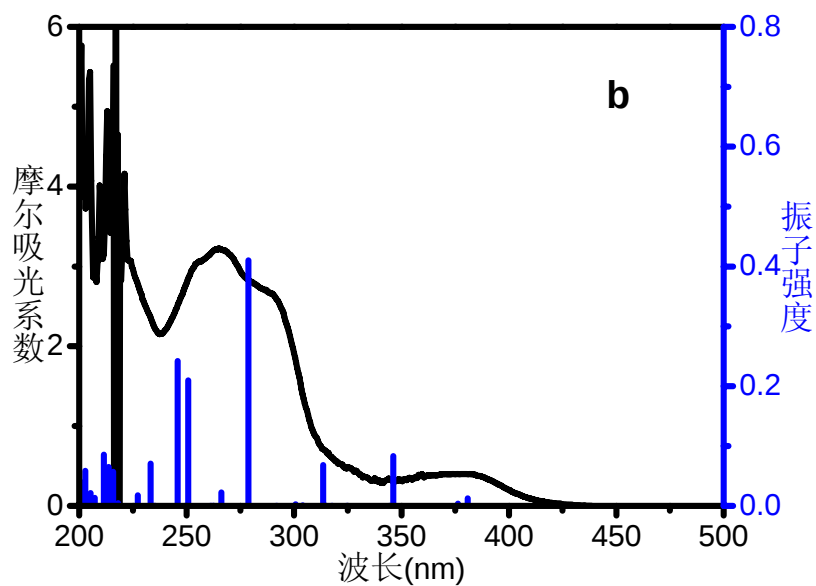
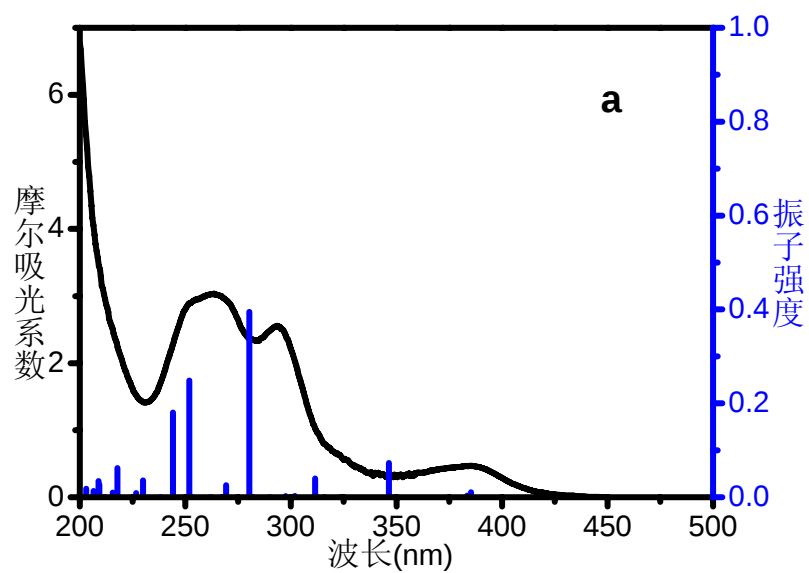


图 S2 配合物 1(a), 2(b)和 3(c)在乙腈溶液中的紫外可见吸收光谱

表 S1 配合物 1~3 的前线分子轨道组成

配合物	分子轨道	分子轨道组成(%)			
		Pt	N^N^O	Cl	PPh ₃
1	LUMO+2	2.13 (0/13/85)	97.85	0.02	
	LUMO+1	2.23 (0/30/66)	97.52	0.25	
	LUMO	6.59 (0/24/76)	92.61	0.79	
	HOMO	60.61 (0/0/100)	16.85	22.55	
	HOMO-2	67.21 (0/1/99)	28.62	4.17	
	HOMO-4	1.21 (0/1/99)	98.20	0.59	
	HOMO-7	15.35 (0/2/98)	44.77	39.88	
2	LUMO+2	1.99 (0/16/82)	97.99	0.02	
	LUMO+1	2.36 (0/30/67)	97.38	0.27	
	LUMO	5.98 (0/25/75)	93.31	0.71	
	HOMO	60.29 (0/0/100)	17.74	21.97	
	HOMO-2	65.92 (0/0/100)	30.84	3.25	
	HOMO-4	1.34 (0/2/98)	98.24	0.42	
	HOMO-6	4.26 (0/3/96)	69.52	26.21	
3	LUMO+2	38.05 (1/3/96)	38.35		23.61
	LUMO+1	1.74 (0/68/27)	96.77		1.48
	LUMO	5.44 (0/60/39)	92.83		1.73
	HOMO	14.30 (34/14/51)	6.29		79.41
	HOMO-2	59.13 (0/1/99)	37.50		3.37
	HOMO-3	3.68 (19/5/76)	0.72		95.60
	HOMO-4	9.80 (4/5/91)	7.58		82.62
	HOMO-5	18.56 (3/12/85)	5.45		76.00
	HOMO-7	64.91 (16/1/83)	10.35		24.74
	HOMO-8	6.67 (1/1/98)	89.66		3.67
	HOMO-9	54.06 (0/1/99)	34.90		11.04
	HOMO-10	28.93 (4/5/90)	64.95		6.13

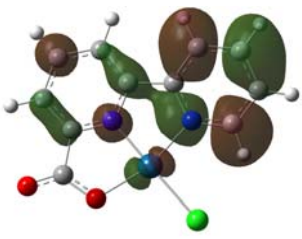
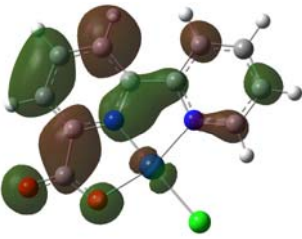
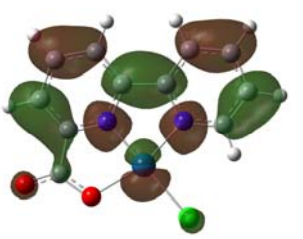
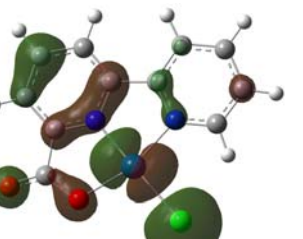
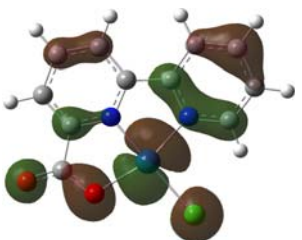
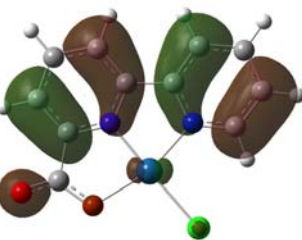
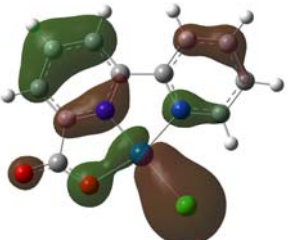
表 S2 配合物 1~3 在乙腈溶液中的吸收电子跃迁

配合物	状态	跃迁 (组态贡献)	跃迁能(nm, eV)	振子强度	跃迁归属
1	S ₁	HOMO→LUMO(0.82)	385(3.22)	0.0103	¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ LLCT(Cl→N [^] N [^] O)
					/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
	S ₈	HOMO-2→LUMO(0.12)	311(3.98)	0.0396	¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
		HOMO→LUMO+1(0.76)			¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ LLCT(Cl→N [^] N [^] O)
	S ₁₄	HOMO-4→LUMO(0.11)	280(4.42)	0.3948	/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
		HOMO-4→LUMO(0.65)			¹ ILCT(N [^] N [^] O)
		HOMO→LUMO+1(0.09)			¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ LLCT(Cl→N [^] N [^] O)
	S ₁₉	HOMO-2→LUMO+2(0.70)	252(4.92)	0.2489	/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
		HOMO-4→LUMO+1(0.11)			¹ ILCT(N [^] N [^] O)
	S ₂₀	HOMO-4→LUMO+1(0.62)	244(5.08)	0.1802	¹ ILCT(N [^] N [^] O)
		HOMO-7→LUMO(0.12)			¹ ILCT(N [^] N [^] O)/ ¹ LLCT(Cl→N [^] N [^] O)
					/ ¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)
2	S ₁	HOMO→LUMO(0.82)	381 (3.26)	0.0127	¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ LLCT(Cl→N [^] N [^] O)
					/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
	S ₈	HOMO-2→LUMO(0.12)	314(3.95)	0.0685	¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
		HOMO→LUMO+1(0.76)			¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ LLCT(Cl→N [^] N [^] O)
	S ₁₄	HOMO-4→LUMO(0.08)	279(4.45)	0.4102	/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
		HOMO-4→LUMO(0.68)			¹ ILCT(N [^] N [^] O)
		HOMO-2→LUMO+2(0.54)			¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
	S ₂₀	HOMO-4→LUMO+1(0.26)	251(4.49)	0.2096	¹ ILCT(N [^] N [^] O)
		HOMO-4→LUMO+1(0.40)			¹ ILCT(N [^] N [^] O)
		HOMO-2→LUMO+2(0.26)			¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
3	S ₁	HOMO-2→LUMO(0.85)	340 (3.65)	0.0213	¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
	S ₂	HOMO→LUMO(0.51)	328 (3.78)	0.0107	¹ LLCT(PPh ₃ →N [^] N [^] O)/ ¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)
		HOMO-7→LUMO(0.21)			¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ LLCT(PPh ₃ →N [^] N [^] O)
	S ₉		292(4.24)	0.0724	/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
		HOMO-8→LUMO(0.33)			¹ ILCT(N [^] N [^] O)
		HOMO-2→LUMO+1(0.23)			¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
		HOMO-4→LUMO(0.13)			¹ LLCT(PPh ₃ →N [^] N [^] O)

S ₁₀	HOMO-10→LUMO(0.23)	289(4.28)	0.0645	¹ ILCT(N [^] N [^] O)/ ¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)
	HOMO-8→LUMO(0.21)			¹ ILCT(N [^] N [^] O)
	HOMO-9→LUMO(0.12)			¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
				/ ¹ LLCT(PPh ₃ →N [^] N [^] O)
	HOMO-5→LUMO(0.09)			¹ LLCT(PPh ₃ →N [^] N [^] O)/ ¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)
S ₁₃	HOMO-8→LUMO(0.18)	281(4.40)	0.0926	¹ ILCT(N [^] N [^] O)
	HOMO→LUMO+1(0.18)			¹ LLCT(PPh ₃ →N [^] N [^] O)/ ¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)
	HOMO-2→LUMO+1(0.16)			¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
	HOMO-4→LUMO(0.13)			¹ LLCT(PPh ₃ →N [^] N [^] O)
S ₂₂	HOMO-4→LUMO+1(0.17)	256(4.84)	0.3051	¹ LLCT(PPh ₃ →N [^] N [^] O)
	HOMO→LUMO+2(0.13)			¹ LLCT(PPh ₃ →N [^] N [^] O)/ ¹ LMCT(PPh ₃ →Pt-d)
				/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)/ ¹ MCCT(Pt-d→d)
	HOMO-9→LUMO+1(0.13)			¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ LLCT(PPh ₃ →N [^] N [^] O)
				/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
	HOMO-7→LUMO+1(0.11)			¹ MLCT(Pt-d→N [^] N [^] O)/ ¹ ILCT(N [^] N [^] O)
				/ ¹ LLCT(PPh ₃ →N [^] N [^] O)
	HOMO-3→LUMO+1(0.11)			¹ LLCT(PPh ₃ →N [^] N [^] O)

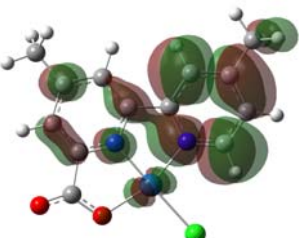
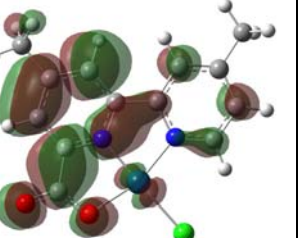
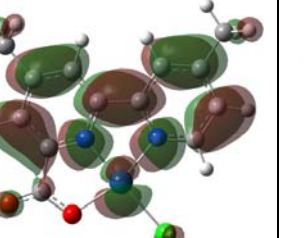
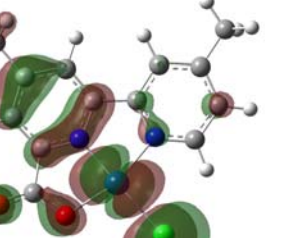
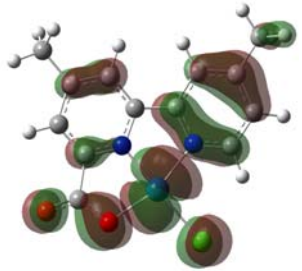
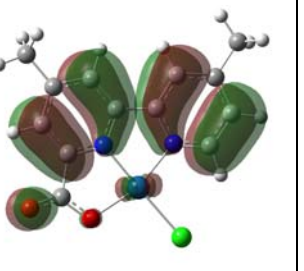
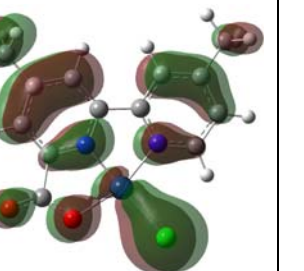
a

配合物 1

			
LUMO+2	LUMO+1	LUMO	HOMO
			
HOMO-2	HOMO-4	HOMO-7	

b

配合物 2

			
LUMO+2	LUMO+1	LUMO	HOMO
			
HOMO-2	HOMO-4	HOMO-6	

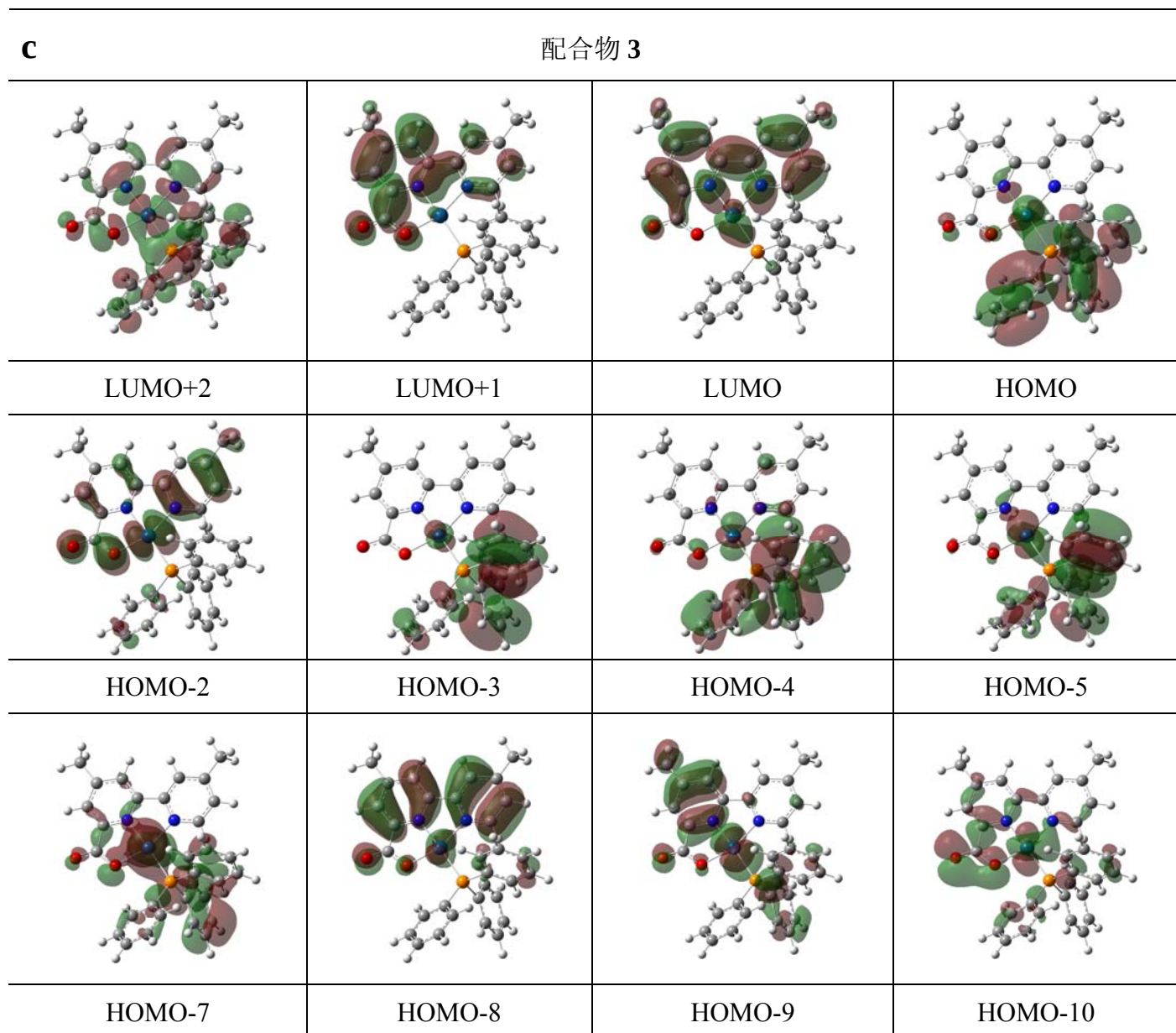


图 S3 配合物 1(a), 2(b)和 3(c)在乙腈溶液中吸收跃迁涉及的主要前线分子轨道组成图

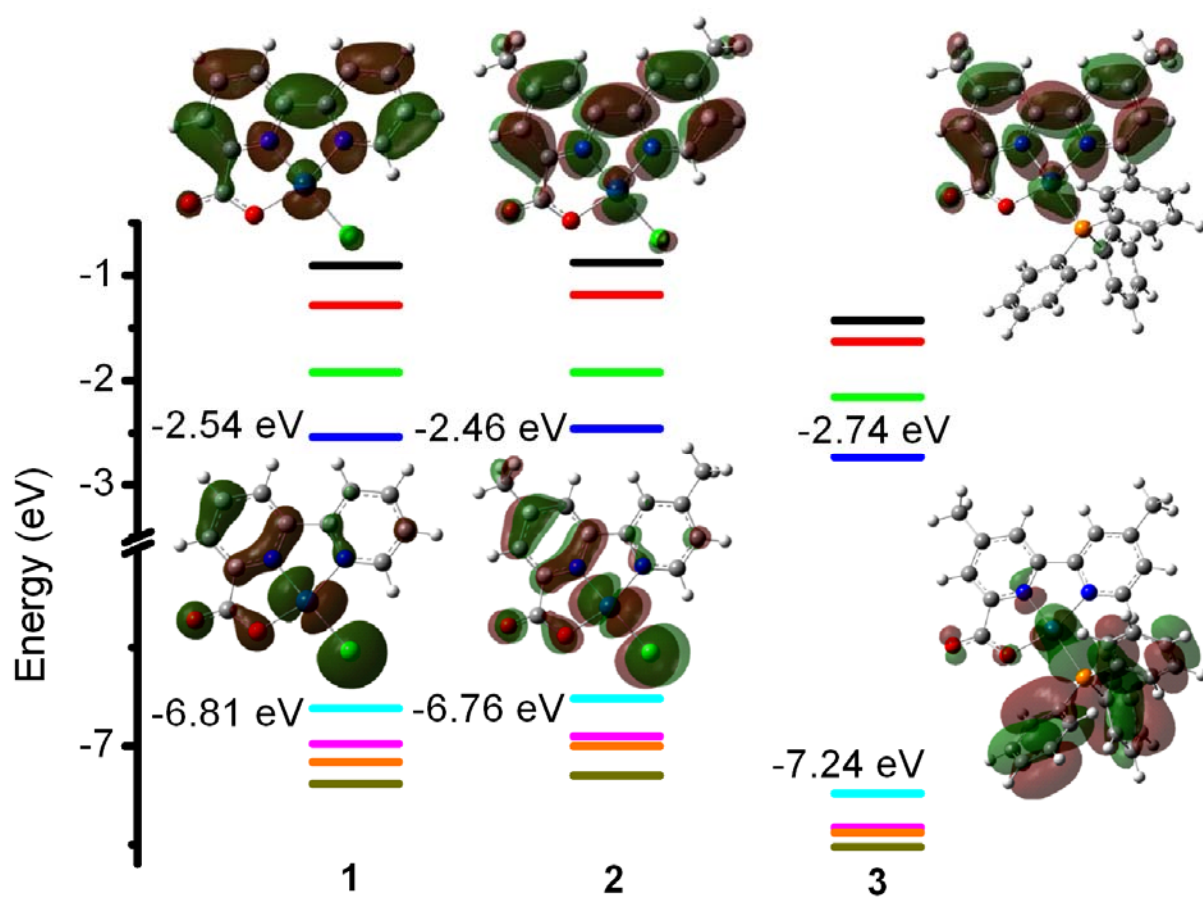


图 S4 配合物 1~3 在乙腈溶液中基态时的前线轨道能级图