N-杂环亚丙二烯基钯(II)离子化合物在非极性溶剂中的自组装行为和磷光性质

周宁, 邹超*, 陆为*

南方科技大学化学系, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: zouc@sustech.edu.cn; luw@sustech.edu.cn

2021-01-14 收稿, 2021-03-12 修回, 2021-04-07 接受, 2021-04-16 网络版发表

国家自然科学基金(21873044, 21901109)、深圳市科技创新委员会项目(JCYJ2017081710471517)和广东省基础与应用基础研究重大项目(2019B030302009)资助

摘要 相较于报道较多的磷光Pt(II)化合物, 同样具有 d^8 电子构型平面四边形配位的Pd(II)化合物在室温溶液中的磷光报道较少. 尤其因为其较低的 $d-d$ 轨道能级, 使得金属Pd(II)参与的磷光发光机制研究非常少见. 而利用亲金属Pd(II)···Pd(II)弱作用力构建自组装聚集体系是实现室温溶液中Pd(II)化合物磷光发射的一个有效渠道. 本文通过使用*N*-杂环亚丙二烯基前体2-乙炔基-1,3-二甲基-咪唑六氟磷酸盐(**1**·PF₆)与含有烷基长链取代的钳形C^NN-Pd(II)Cl(HC^NN = 6-苯基-4-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-2,2'-联吡啶)化合物**2**, 在氧化银存在下利用转金属反应合成了阳离子型亚丙二烯基Pd(II)化合物**3**·PF₆, 并通过核磁、高分辨质谱、红外等表征化合物的组成与结构. 化合物**3**·PF₆溶解于二氯甲烷稀溶液中呈现出微弱的光致发光现象(量子产率<1%, 寿命为17 ns). 而使用二氯甲烷/环己烷的混合溶剂体系, 随着溶剂极性降低, 紫外-可见吸收光谱中低能量特征峰的出现以及¹H NMR峰宽化等现象预示着化合物**3**·PF₆逐渐聚集, 并伴随着不断增强且红移的光致发光, 在纯环己烷溶液中可以实现最大发射在612 nm且量子产率达到35.4%的光致发光. 利用变温紫外-可见吸收光谱考察504 nm处的低能量特征吸收峰强度随温度的变化及数据拟合, 表明化合物**3**·PF₆在非极性溶剂(如甲基环己烷、十氢萘)中的自组装行为符合成核-生长模型特征.

关键词 钯, 磷光, 亲金属相互作用, 自组装, 成核生长

近几十年来, 磷光Pt(II)配合物因其在有机发光器件(organic light-emitting device, OLED)、光催化、生物监测等领域的潜在应用价值, 受到广泛关注^[1-4]. 由于Pt的重原子效应, 利于系间穿越三重态的生成, 通过合理设计配体可以实现室温溶液中单核Pt(II)分子源于金属到配体和/或配体内(间)电荷转移的磷光^[5-9]. d^8 电子构型的Pt(II)化合物普遍具有平面四边形构型, 当使用小位阻配体时, 还可以利用多齿配体设计合成多核Pt(II)配合物, 通过精确控制分子内Pt(II)···Pt(II)相互作用, 实现Pt(II)化合物分子在室温溶液中的金属-金属到

配体电荷转移(metal-metal to ligand electron transfer, MMLCT)的磷光发射^[10-13]. 利用超分子自组装策略, 基于Pt(II)···Pt(II)和/或 π - π 等弱相互作用也能够构建磷光超分子自组装体, 组装体磷光发射可实现从蓝绿光到近红外二区的波长可调^[14-20].

与Pt同族的Pd(II)化合物, 在有机催化反应体系中作为一类常用的催化剂, 其动力学不稳定性使其不易合成与分离提纯. 同样具有 d^8 电子构型的Pd(II)配合物, 由于其较低的 $d-d$ 轨道能级, Pd(II)化合物前线轨道中的金属参与成分较少, 目前有报道的少量具有室温溶液

引用格式: 周宁, 邹超, 陆为. *N*-杂环亚丙二烯基钯(II)离子化合物在非极性溶剂中的自组装行为和磷光性质. 科学通报, 2021, 66: 3342-3351

Zhou N, Zou C, Lu W. Self-assembly and phosphorescence of ionic Pd(II) *N*-heterocyclic allenylidene complexes in nonpolar solvents (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3342-3351, doi: [10.1360/TB-2021-0063](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0063)

中磷光发射的Pd(II)化合物分子,其发光机制大多数是基于配体内(间)的电荷转移激发态产生的^[21~24]。相对于Pt, Pd的原子半径更小,文献^[25~27]中亲金属Pd(II)···Pd(II)相互作用的报道较少。最近几年,有少数报道利用MMLCT发光机制构建的磷光Pd(II)化合物^[28~30]。Lu课题组^[28]通过设计合成双炔配体构建的中性双核C^{^N^N} Pd(II)配合物分子,利用分子内亲金属Pd(II)···Pd(II)相互作用可以实现室温溶液中高效的MMLCT磷光发射。Che课题组^[29]报道了阳离子型异腈C^{^N^N} Pd(II)配合物,可以通过阴离子和溶剂等调控Pd(II)···Pd(II)相互作用导向的超分子活性聚合行为,实现在溶液中的分子组装体磷光发射。Lu课题组^[30]报道的阳离子型*N*-杂环亚丙二烯基C^{^N^N} Pd(II)配合物中也具有一维Pd···Pd无限长链,固体的磷光发射受到机械研磨、溶剂熏蒸及温度变化的影响,并在溶液中表现出浓度和/或极性依赖的组装体MMLCT磷光发射行为。

由于*N*-杂环亚丙二烯基Pd(II)配合物相对稳定,在此我们继续沿用阳离子*N*-杂环亚丙二烯基C^{^N^N} Pd(II)配合物骨架,并通过引入烷基长链,希望可以增加离子型Pd(II)化合物在非极性溶剂中的溶解性,考察其在不同(非)极性溶剂中的自组装行为及相应的磷光发射。

1 实验

(i) 试剂与仪器。实验合成过程中所用化学试剂纯度均为分析纯,未经其他处理直接使用。光谱测试所用溶剂除十氢萘为分析纯外,其他试剂纯度均为光谱纯。¹H、¹³C、¹⁹F、³¹P核磁共振谱采用Bruker Avance 400 FT-NMR或500 FT-NMR核磁共振波谱仪测试,四甲基硅烷(tetramethylsilane, TMS)或者氘代试剂作为内标,单位为ppm(parts per million)。高分辨质谱采用Thermo Scientific Q Exactive质谱仪测定。红外光谱使用BRUKER VERTEX 80红外光谱仪测定。差式扫描量热和热重分析分别是在氮气保护下,利用Waters LLC Discovery Differential Scanning Calorimetry(DSC)和Discovery Thermal Gravimetric Analysis(TGA)仪器测定。紫外-可见光吸收光谱是用Thermo Scientific Evolution 201紫外可见分光光度计测定。变温紫外-可见光吸收光谱是用Agilent Technologies Cary 60紫外可见分光光度计测定。磷光发射和激发光谱采用Edinburgh FLS 980荧光光谱仪测定。磷光寿命是用Hamamatsu荧光寿命测

试仪C11367测定。绝对量子产率是用Hamamatsu绝对量子产率仪C11347测定。变温X射线粉末衍射是利用Rigaku Smartlab(9 kW)XG在真空条件下测试得到,并配置-160~500°C控温配件:DSC 500和CCU 100控制单元,Bragg-Brentano(BB)光路,扫描角度范围:1°~50°,扫描速度10°/min。化合物形貌利用ZEISS-Merlin扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)测试得到。

(ii) 亚丙二烯基钯化合物3·PF₆的合成及表征。按照文献^[31,32]类似方法合成得到化合物1·PF₆和化合物2(详细合成步骤及表征数据见补充材料及图S1~S5)。如图1所示,化合物3·PF₆的合成步骤如下:在10 mL乙腈中依次加入0.028 g化合物1·PF₆(0.08 mmol, 1.6 eq.), 0.022 g氧化银(0.10 mmol, 2.0 eq.)。室温避光条件下反应12 h后,经硅藻土过滤,收集滤液。再加入0.050 g化合物2(0.05 mmol, 1.0 eq.),室温避光条件下继续反应16 h。反应结束后减压蒸馏浓缩,固体中再加入20 mL二氯甲烷得悬浊液,并用硅藻土过滤,二氯甲烷洗涤3次,收集滤液。经减压蒸馏除去溶剂后,用柱层析分离的粗产品(固定相:中性Al₂O₃,流动相:CH₂Cl₂)。再加入少量二氯甲烷溶解,缓慢加入甲醇至固体析出,过滤收集得到0.045 g橙黄色固体化合物3·PF₆(产率:73%)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.83~8.73(m, 4H), 8.48(s, 1H), 8.34(t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 8.30(s, 1H), 7.97(d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.86~7.78(m, 1H), 7.73~7.67(m, 1H), 7.66~7.60(m, 4H), 7.28(s, 2H), 7.22~7.11(m, 2H), 4.15(t, *J* = 6.1 Hz, 4H), 3.95(t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 3.90(s, 6H), 1.85~1.73(m, 4H), 1.72~1.63(m, 2H), 1.57~1.42(m, 6H), 1.36~1.18(m, 48H), 0.89~0.82(m, 9H)(芳香区¹H化学位移归属详见图S6(a));¹⁹F NMR(376 MHz, DMSO-*d*₆) δ -72.96; ³¹P NMR(162 MHz, DMSO-*d*₆) δ -144.20。高分辨质谱:[C₆₅H₉₅N₄O₃Pd]⁺实验值:*m/z* = 1085.6473,理论计算值:1085.6461;[PF₆]⁻实验值:*m/z* = 144.9636,理论计算值:144.9642。红外光谱:2104 cm⁻¹(C=C=C)。

2 结果与讨论

2.1 化合物3·PF₆的结构和表征

通过上述转金属反应合成得到橙黄色的化合物3·PF₆固体对空气和水不敏感,溶解于极性溶液中或者分散于非极性溶剂中均可以稳定存在。核磁共振表征可以确定化合物的分子式和官能团结构(图S6)。高分辨质谱测试结果表明,在*m/z* = 1085.6473处的阳离子分子

图1 化合物1·PF₆和2在氧化银存在下转金属反应制备N-杂环亚丙二烯基钯化合物3·PF₆。

Figure 1 Synthesis of NHA Pd(II) complex 3·PF₆ via a transmetalation reaction of 1·PF₆ and 2 in the presence of Ag₂O

离子峰与理论值一致, 并且同位素分布与理论预测合理匹配(图S7)。在红外光谱中, 在2104 cm⁻¹的C=C=C振动峰频率(图S8(a)), 与文献[30,33,34]中的亚丙二烯基Pt(II)、Au(I)、Pd(II)化合物振动峰频率相当, 其数值明显低于炔基化合物1·OTf中C≡C振动峰的频率(2125 cm⁻¹)。结果表明化合物3·PF₆在基态具有一定的亚丙二烯基性质, 而共振结构对化合物3·PF₆阳离子的稳定有所贡献。热重分析证明化合物3·PF₆热稳定性较高, 骨架在温度升至300°C左右仍然相对稳定(图S8(b))。在变温X射线粉末衍射实验中, 当温度从室温缓慢升至150°C, 化合物3·PF₆的X射线粉末衍射(powder X-ray diffractometry, PXRD)图案由无定型逐渐向晶态转变, 并在温度达到250°C时晶相仍能稳定存在(图S9(a)), 当温度降温回到室温时, 经过高温重整之后形成的晶相不消失(图S9(b))。通过变温PXRD测试前后的化合物3·PF₆的¹H NMR可知, 化合物在升降温过程中分子结构一直稳定保持不变(图S10)。在差示扫描量热法(DSC)测试中(图S11(a)), 吸热峰位置与以上变温PXRD实验非常契合, 第一次升温过程中, 温度在50~90°C区间内有明显的吸热峰, 在100~110°C范围内有明显的放热峰, 这可能是化合物3·PF₆随着温度升高经历了重整吸热, 随后开始晶化放热的过程。降温过程中并没有出现相应的可逆吸热或者放热峰。第二次加热过程中没有观察到任何吸/放热及相变行为, 说明化合物经过高温晶化之后晶型稳定, 随着温度变化也能保持固定晶型不变。

2.2 化合物3·PF₆固态发光性质

化合物3·PF₆固体磷光发射和激发光谱如图2所示, 在365 nm激发波长下, 室温时在648 nm处有最大发射波长的橙红光, 磷光寿命为1.31 μs, 绝对量子产率为

16.8%。在77 K, 化合物3·PF₆固体发射光谱中的最大发射波长蓝移至615 nm, 寿命为13.89 μs。

2.3 化合物3·PF₆在溶液中的发光性质

化合物3·PF₆易溶于二氯甲烷溶液中, 在紫外区域有两个高强度吸收峰, 分别位于282(ε = 4.38×10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹)和325 nm(ε = 2.85×10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹)处, 吸收波长可延伸至435 nm左右。如图3所示, 紫外光激发下, 3·PF₆化合物(1×10⁻⁵ mol L⁻¹)在去氧的二氯甲烷溶液中可以测到最大发射波长(560 nm)处的微弱磷光。当浓度增加至1×10⁻⁴ mol L⁻¹时, 最大发射在560 nm处的黄光发射增强, 寿命为17 ns, 绝对量子产率仍小于1%。化合物3·PF₆的2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)玻璃态溶液(1×10⁻⁵ mol L⁻¹), 在365 nm紫外光激发下有黄橙光发射, 在538和575 nm有相较于室温更为精细的发射谱

图2 固态化合物3·PF₆分别在室温和77 K时的磷光发射(λ_{ex} = 365 nm; 线d: 室温, 线c: 77 K)和激发光谱(λ_{em}在最大发射波长; 线b: 室温, 线a: 77 K)

Figure 2 Solid state emission (λ_{ex} = 365 nm; line d: RT, line c: 77 K) and excitation (λ_{em}@ emission peak maximum; line b: RT, line a: 77 K) spectra of complex 3·PF₆ at room temperature and 77 K, respectively

图 3 化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 在室温溶液与77 K玻璃态中的光谱表征. (a) 化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 在室温二氯甲烷溶液中的紫外-可见吸收光谱(线a)、发射光谱(线d: $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, 线c: $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 激发波长400 nm)、激发光谱(线b, $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, 发射波长560 nm); (b) 在77 K时2-甲基四氢呋喃玻璃态溶液($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)中的发射光谱(实线, $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$)和激发光谱(虚线, $\lambda_{\text{em}} = 538 \text{ nm}$)

Figure 3 The photo-spectra characterization of $3 \cdot \text{PF}_6$ in RT solution and glassy state at 77 K. (a) UV-vis absorption (line a), emission ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, line d: $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; line c: $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), and excitation ($\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$, $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, line b) spectra of complex $3 \cdot \text{PF}_6$ in RT dichloromethane (DCM) solution; (b) glassy state emission (solid line, $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) and excitation (dash line, $\lambda_{\text{em}} = 538 \text{ nm}$) spectra of complex $3 \cdot \text{PF}_6$ ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) in 2-methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) at 77 K

带, 寿命分别为0.76和0.63 μs , 并在478 nm处有微弱的发射峰. 当将化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 的2-MeTHF玻璃态溶液浓度降至 $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 时, 在365 nm紫外光激发下有黄光发射(图S11(b)), 在478 nm处发射峰的相对强度明显增强, 最大发射峰位置蓝移至508和535 nm. 这可能是由于随着浓度降低, 化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 聚集在溶液中倾向于解聚, 从而在玻璃态下表现出寡聚体或者单体的低温磷光, 整体发射光谱蓝移.

通过使用混合溶剂, 在二氯甲烷中增加环己烷的溶剂比例(体积比), 逐渐减小溶剂极性, 化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)紫外-可见吸收光谱在378 nm处出现等吸点. 化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)在不同比例二氯甲烷/环己烷混合溶剂中的紫外-可见吸收、发射光谱参见图4, 相对应的日光及365 nm紫外灯下溶液颜色及发光情况参见图S12. 当环己烷体积比增加到80%时, 稀 $3 \cdot \text{PF}_6$ ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)溶液中开始有明显的橙光发射(最大发射波长590 nm, 寿命为0.44 μs , 绝对量子产率为29.7%), 其紫外-可见吸收光谱中在500 nm附近出现一个摩尔消光系数较小($\epsilon = 34 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)的低能量吸收峰. 当环己烷比例增加到90%时, 橙光发射强度增大(最大发射波长为590 nm, 寿命为0.46 μs , 绝对量子产率为36.8%), 对应的500 nm附近的可见光吸收强度也随之增强($\epsilon = 39 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). 当溶剂变为纯单一环己烷溶剂时, 稀 $3 \cdot \text{PF}_6$ (浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)溶液在可见光450~550 nm范围内的低能量吸收峰愈发明显($\epsilon = 56 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 最大吸收在504 nm). 在紫外光激发下,

溶液呈现明显的橙红光发射, 最大发射波长红移至612 nm(寿命为0.73 μs , 绝对量子产率为35.4%). 通过量子产率及寿命数据计算可知(表S1), 化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 组装体磷光发射的辐射跃迁常数均在 10^5 数量级, 表明组装体磷光发射有强烈的金属成分参与. 随着非极性溶剂比例的增大, 非辐射跃迁常数逐渐降低, 也预示着组装体相互作用的愈加紧密, 化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 的聚集程度增强, 发光环境愈加刚性, 非辐射跃迁失活渠道变少.

文献[29,30]报道类似的阳离子亚丙二烯基Pd(II)配合物在金属-金属间相互作用等弱作用力驱动下的自组装行为, 在520 nm左右出现源于金属-金属到配体电荷转移的低能量特征吸收峰, 且组装体具有源于金属-

图 4 (网络版彩色)化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)的紫外-可见吸收和发射(激发波长378 nm)光谱

Figure 4 (Color online) UV-vis absorption and emission ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$) spectra of complex $3 \cdot \text{PF}_6$ ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

图5 (网络版彩色)在混合氘代溶剂(二氯甲烷/环己烷)中,不同氘代环己烷体积比时,化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)的芳香区 ^1H NMR数据
Figure 5 (Color online) Changes of ^1H NMR spectra in aromatic region of complex $3 \cdot \text{PF}_6$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) in deuterium substituted mixed solvent systems with different volumetric ratios of DCM/cyclohexane

金属到配体电荷转移的磷光发射现象。为了验证化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 在非极性溶液中的发光是否与自组装聚集相关,如图5所示,采用混合氘代试剂为溶剂,改变核磁测试溶剂中氘代二氯甲烷/氘代环己烷混合溶剂的比例,测得一系列 ^1H NMR数据。化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 在氘代二氯甲烷溶剂中的 ^1H NMR峰有着精细的裂分。保持化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 浓度不变,随着氘代试剂中环己烷的含量升高,溶剂极性变弱,核磁数据出现较大位移,而峰的裂分愈发不明显且出现宽化,直至体积比增加到70%时甚至无法辨别准确的核磁位移。氘代环己烷体积比达到80%时,芳香区 ^1H NMR信号基本消失。与此同时,随着混合氘代溶剂极性的减小,核磁管中的溶液颜色逐渐由无色变为淡黄色,直至浅橙色,在紫外光(365 nm)照射下的橙红色发光也从无到有,并愈发增强(图S13)。

测试了化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 在环己烷溶液中($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)发射光谱对氧气的依赖性(图S14(a)),表明化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 在非极性环己烷溶剂中除氧以后,虽然磷光发射强度有些许上升,并且除氧后溶液发光的量子产率由空气中的35.4%增加到除氧后的37.1%,但除氧前后磷光寿命均为0.73 μs ,没有明显改变。结果表明 $3 \cdot \text{PF}_6$ 在环己烷中的组装体磷光发射行为对氧气不太敏感。

除环己烷之外,在其他纯非极性溶剂如:甲苯、十氢萘中,化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)的紫外-可见吸收

光谱中也同样在大于500 nm的低能量区有特征吸收峰,并同时具有较强磷光发射性质(图6),其最大发射波长分别为624和616 nm,寿命分别为0.31和0.58 μs ,绝对量子产率分别为3.3%和26.3%。详细的光物理数据见表S2。

以上实验表明,化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 在非极性溶液中的发光行为与分子聚集密不可分;同时非极性溶液中紫外-可见吸收光谱上的低能量特征吸收峰,以及核磁谱图峰位移、宽化乃至消失,都证明了在非极性溶剂中化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 聚集体的形成。参考文献[29,30]报道,化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 聚集体主要由 $\text{Pd(II)} \cdots \text{Pd(II)}$ 相互作用驱动下的自组装行为构建,其在非极性溶剂中的橙红光发射可源于金属-金属到配体电荷转移的磷光发射。

2.4 化合物 $3 \cdot \text{PF}_6$ 在非极性溶液中的超分子自组装聚集机制研究

超分子自组装机制一般有等键(isodesmic)自组装模型和成核-生长(nucleation-elongation)协同自组装模型^[35]。等键自组装模型是基于单体以一维构象聚集的假设,在组装过程中每一步可逆非共价键的形成均不会改变其平衡常数和吉布斯自由能的变化。成核-生长模型描述了单体和超分子聚合物之间的平衡(低聚物成核),以及随后的协同生长,在此过程中可以分为成核

和生长两个阶段。

如图7(a)所示,通过记录化合物 $3\cdot\text{PF}_6$ ($5\times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$)在甲基环己烷紫外-可见吸收光谱随温度的变化(288~368 K),发现504 nm处的低能量特征吸收峰强度随着温度的升高不断下降,表明在非极性甲基环己烷溶剂中,化合物 $3\cdot\text{PF}_6$ 聚集体随着温度升高而不断解聚。

通过拟合504 nm处吸光度随温度的变化,发现采用Meijer-Schenning-van der Schoot数学模型^[35]的成核-生长协同过程更适合描述 $3\cdot\text{PF}_6$ 化合物($5\times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$)在甲基环己烷中的超分子自组装行为(图7(b)).而超分子等键自组装模型不能与实验室数据很好地拟合(图S15(a)).

与温度相关的成核-生长自组装模型可以用两种状态下的函数来描述^[35]。

(1) 成核机制:

$$\alpha_{\text{agg}} = \sqrt[3]{K_a} \exp\left[\left(\frac{2}{3\sqrt[3]{K_a}} - 1\right) \frac{\Delta H_c}{RT_c^2}(T - T_c)\right] \quad (1)$$

(2) 生长机制:

$$\alpha_{\text{agg}} = \alpha_{\text{sat}} \left(1 - \exp\left[\frac{-\Delta H_c}{RT_c^2}(T - T_c)\right]\right), \quad (2)$$

$$N_n = \frac{1}{\sqrt[3]{K_a}} \sqrt{\frac{\alpha_{\text{agg}}}{\alpha_{\text{sat}} - \alpha_{\text{agg}}}}, \quad (3)$$

图6 化合物 $3\cdot\text{PF}_6$ ($1\times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$) 在甲苯(a)和十氢萘(b)溶液中的紫外-可见吸收光谱(点线)、发射光谱(激发波长365 nm, 实线)以及激发光谱(最大发射波长, 虚线)

Figure 6 UV-vis absorption (dot line), emission ($\lambda_{\text{ex}} = 365\text{ nm}$, solid line) and excitation (λ_{em} @ emission peak maximum, dash line) spectra of complex $3\cdot\text{PF}_6$ ($1\times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$) in toluene (a) and decalin (b) respectively

图7 化合物 $3\cdot\text{PF}_6$ 在甲基环己烷中变温吸收光谱及超分子自组装机制分析。(a) 化合物 $3\cdot\text{PF}_6$ ($5\times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$) 在甲基环己烷紫外-可见吸收光谱随温度的变化(288~368 K); (b) 利用成核(实线)-生长(虚线)模型拟合 $3\cdot\text{PF}_6$ 化合物($5\times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$) 在甲基环己烷中变温紫外-可见吸收光谱 $\lambda = 504\text{ nm}$ 处的吸光度随温度的变化

Figure 7 Temperature-dependent UV-vis absorption spectra of $3\cdot\text{PF}_6$ in methylcyclohexane solution and mechanism of its supramolecular self-assembly process. (a) Temperature-dependent (288–368 K) UV-vis spectra of complex $3\cdot\text{PF}_6$ ($5\times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$); (b) nucleation (solid line)-elongation (dash line) fit of the temperature-dependent absorbance ($\lambda = 504\text{ nm}$) of complex $3\cdot\text{PF}_6$ ($5\times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$) in methylcyclohexane solution

$$N_n(T_c) = \frac{1}{\sqrt[3]{K_a}}, \quad (4)$$

式中, α_{agg} 为在金属-金属配体电荷转移特征峰处, 吸光度随温度变化所代表聚集体的聚集程度; ΔH_c 为聚合生长过程中的焓变(kJ mol^{-1}); T_c 为临界链增长温度(K); α_{sat} 为方程中引入的参数, 以确保 $\alpha_{\text{agg}}/\alpha_{\text{sat}}$ 不超过1; K_a 为临界链增长温度下活化阶段的平衡常数; $\langle N_n \rangle$ 是生长阶段活性物种中单体聚合度的平均值。

依据上述成核-生长自组装模型对应的函数(式(1)~(4)), 对数据进一步拟合得到自组装过程中的热力学参数(详见补充材料), 可以发现化合物 $\mathbf{3} \cdot \text{PF}_6$ ($5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) 在甲基环己烷中的超分子聚合反应是分两步进行的: 首先大约15个分子缓慢聚集成核, 当浓度达到临界值之后, 一个高度有利的协同生长促进非极性溶剂中 $\mathbf{3} \cdot \text{PF}_6$ 超分子聚合物的形成。该过程中 T_c 为359.53 K, 热焓值为 $-57.75 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

利用变温紫外-可见吸收光谱, 还研究了化合物 $\mathbf{3} \cdot \text{PF}_6$ ($5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) 在十氢萘中的超分子自组装模式(图S14(b)、S15(b)、S16)。通过拟合在504 nm处的低能量吸收峰随温度的变化, 发现在十氢萘溶液中, 化合物 $\mathbf{3} \cdot \text{PF}_6$ 也更倾向于采用成核-生长模型描述的自组装形式, 分两步完成超分子自组装过程: 首先大约9个分子缓慢聚集成核, 当浓度达到临界值之后, 再通过协同生

长促进非极性溶剂中 $\mathbf{3} \cdot \text{PF}_6$ 超分子聚合物的形成。该过程中临界链增长温度 T_c 为355.41 K, 热焓值为 $-66.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

3 结论

通过转金属反应合成得到化合物 $\mathbf{3} \cdot \text{PF}_6$, 其具有良好的热稳定性, 固态化合物 $\mathbf{3} \cdot \text{PF}_6$ 在紫外光照射下, 室温时有最大发射波长在648 nm处的磷光发射(量子产率为16.8%, 寿命为1.31 μs)。通过长链烷基的引入, 阳离子型化合物 $\mathbf{3} \cdot \text{PF}_6$ 在有机溶液中的溶解性大大增加, 易溶于二氯甲烷, 并在非极性溶剂中有一定的溶解度。利用 ^1H NMR表征了在二氯甲烷/环己烷混合溶剂中, 随着环己烷比例的增加, 溶剂极性降低后化合物 $\mathbf{3} \cdot \text{PF}_6$ 的 ^1H NMR化学位移变化及峰形宽化, 从而证实了在弱极性溶剂中化合物 $\mathbf{3} \cdot \text{PF}_6$ 的聚集行为。而作为离子化合物, $\mathbf{3} \cdot \text{PF}_6$ 极性较大, 溶解于非极性溶剂(环己烷、甲基环己烷、十氢萘、甲苯等)时, 紫外-可见吸收光谱中500 nm左右出现低能量特征峰及相应的高效磷光发射行为, 极有可能是源于 $\text{Pd} \cdots \text{Pd}$ 弱相互作用构建的自组装体MMLCT磷光发光机制。通过变温紫外-可见吸收光谱中504 nm左右的低能量特征吸收峰强度随温度的变化, 研究了化合物 $\mathbf{3} \cdot \text{PF}_6$ 在甲基环己烷和十氢萘中的自组装行为, 组装体的形成符合成核-生长机制。

参考文献

- Li K, Tong G S M, Wan Q, et al. Highly phosphorescent platinum(II) emitters: Photophysics, materials and biological applications. *Chem Sci*, 2016, 7: 1653–1673
- Murphy L, Williams J A G. Luminescent platinum compounds: From molecules to OLEDs. In: Bozec H, Guerschais V, eds. *Molecular Organometallic Materials for Optics, Topics in Organometallic Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. 28: 75–111
- Xiang H, Cheng J, Ma X, et al. Near-infrared phosphorescence: Materials and applications. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 6128–6185
- Yeung M C L, Yam V W W. Molecular design of novel classes of luminescent transition metal complexes and their use in sensing, biolabeling, and cell imaging. In: Lo K K W, ed. *Luminescent and Photoactive Transition Metal Complexes as Biomolecular Probes and Cellular Reagents*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2015. 165: 109–129
- Lu W, Mi B X, Chan M C W, et al. Light-emitting tridentate cyclometalated platinum(II) complexes containing σ -alkynyl auxiliaries: Tuning of photo- and electrophosphorescence. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 4958–4971
- Rausch A F, Murphy L, Williams J A G, et al. Improving the performance of Pt(II) complexes for blue light emission by enhancing the molecular rigidity. *Inorg Chem*, 2012, 51: 312–319
- Wu Z X, Wu L Z, Yang Q Z, et al. Tuning the excited-state properties of cyclometalated platinum(II) complexes of 6-phenyl-2,2'-bipyridine by ancillary acetylide ligand. *Chin J Chem*, 2003, 21: 196–199
- Li K, Guan X, Ma C W, et al. Blue electrophosphorescent organoplatinum(II) complexes with dianionic tetradentate bis(carbene) ligands. *Chem Commun*, 2011, 47: 9075–9077
- Chan C W, Cheng L K, Che C M. Luminescent donor-acceptor platinum(II) complexes. *Coord Chem Rev*, 1994, 132: 87–97
- Roundhill D M, Gray H B, Che C M. Pyrophosphito-bridged diplatinum chemistry. *Acc Chem Res*, 1989, 22: 55–61
- Lu W, Chan M C W, Zhu N, et al. Structural and spectroscopic studies on Pt $\cdots$ Pt and π - π interactions in luminescent multinuclear cyclometalated

- platinum(II) homologues tethered by oligophosphine auxiliaries. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 7639–7651
- 12 Roundhill D M. Photochemistry of dimeric and multimetallic complexes of second- and third-row transition metals. In: Roundhill D M, ed. *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*. Boston: Springer, 1994. 117–163
- 13 Puttock E V, Walden M T, Williams J A G. The luminescence properties of multinuclear platinum complexes. *Coord Chem Rev*, 2018, 367: 127–162
- 14 Lu W, Roy V A L, Che C M. Self-assembled nanostructures with tridentate cyclometalated platinum(II) complexes. *Chem Commun*, 2006, 38: 3972–3974
- 15 Lu W, Chui S S Y, Ng K M, et al. A submicrometer wire-to-wheel metamorphism of hybrid tridentate cyclometalated platinum(II) complexes. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4568–4572
- 16 Chen Y, Li K, Lu W, et al. Photoresponsive supramolecular organometallic nanosheets induced by $\text{Pt}^{\text{II}} \cdots \text{Pt}^{\text{II}}$ and $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ interactions. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 9909–9913
- 17 Chen J, Ao L, Wei C, et al. Self-assembly of platinum(II) 6-phenyl-2,2'-bipyridine complexes with solvato- and iono-chromic phenomena. *Chem Commun*, 2019, 55: 229–232
- 18 Wong K M C, Yam V W W. Self-assembly of luminescent alkynylplatinum(II) terpyridyl complexes: Modulation of photophysical properties through aggregation behavior. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 424–434
- 19 Mauro M, Aliprandi A, Cebrián C, et al. Self-assembly of a neutral platinum(II) complex into highly emitting microcrystalline fibers through metalophilic interactions. *Chem Commun*, 2014, 50: 7269–7272
- 20 Lu W, Chen Y, Roy V A L, et al. Supramolecular polymers and chromonic mesophases self-organized from phosphorescent cationic organoplatinum(II) complexes in water. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 7621–7625
- 21 Chow P K, Ma C, To W P, et al. Strongly phosphorescent palladium(II) complexes of tetradentate ligands with mixed oxygen, carbon, and nitrogen donor atoms: Photophysics, photochemistry, and applications. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 11775–11779
- 22 Chow P K, Cheng G, Tong G S M, et al. Highly luminescent palladium(II) complexes with sub-millisecond blue to green phosphorescent excited states. Photocatalysis and highly efficient PSF-OLEDs. *Chem Sci*, 2016, 7: 6083–6098
- 23 Fleetham T, Li G, Li J. Phosphorescent Pt(II) and Pd(II) complexes for efficient, high-color-quality, and stable OLEDs. *Adv Mater*, 2017, 29: 1601861
- 24 Hung F F, Wu S X, To W P, et al. Palladium(II) acetylide complexes with pincer-type ligands: Photophysical properties, intermolecular interactions, and photo-cytotoxicity. *Chem Asian J*, 2017, 12: 145–158
- 25 Mayoral M J, Rest C, Stepanenko V, et al. Cooperative supramolecular polymerization driven by metalophilic $\text{Pd} \cdots \text{Pd}$ interactions. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 2148–2151
- 26 Raju S, Singh H B, Butcher R J. Metallophilic interactions: Observations of the shortest metallophilic interactions between closed shell ($d^{10} \cdots d^{10}$, $d^{10} \cdots d^8$, $d^8 \cdots d^8$) metal ions [$\text{M} \cdots \text{M}'$ $\text{M} = \text{Hg}(\text{II})$ and $\text{Pd}(\text{II})$ and $\text{M}' = \text{Cu}(\text{I})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{I})$, and $\text{Pd}(\text{II})$]. *Dalton Trans*, 2020, 49: 9099–9117
- 27 Zhou X Q, Xiao M, Ramu V, et al. The self-assembly of a cyclometalated palladium photosensitizer into protein-stabilized nanorods triggers drug uptake *in vitro* and *in vivo*. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 10383–10399
- 28 Lin J, Zou C, Zhang X, et al. Highly phosphorescent organopalladium(II) complexes with metal-metal-to-ligand charge-transfer excited states in fluid solutions. *Dalton Trans*, 2019, 48: 10417–10421
- 29 Wan Q, To W P, Yang C, et al. The metal-metal-to-ligand charge transfer excited state and supramolecular polymerization of luminescent pincer Pd^{II} -isocyanide complexes. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 3089–3093
- 30 Zou C, Lin J, Suo S, et al. Palladium(II) *N*-heterocyclic allenylidene complexes with extended intercationic $\text{Pd} \cdots \text{Pd}$ interactions and MMLCT phosphorescence. *Chem Commun*, 2018, 54: 5319–5322
- 31 Asay M, Donnadiu B, Schoeller W W, et al. Synthesis of allenylidene lithium and silver complexes, and subsequent transmetalation reactions. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 4796–4799
- 32 Diring S, Retailleau P, Ziessel R. A rational protocol for the synthesis of arylated bipyridine ligands via a cycloaddition pathway. *J Org Chem*, 2007, 72: 10181–10193
- 33 Xiao X S, Kwong W L, Guan X, et al. Platinum(II) and gold(III) allenylidene complexes: Phosphorescence, self-assembled nanostructures and cytotoxicity. *Chem Eur J*, 2013, 19: 9457–9462
- 34 Xiao X S, Zou C, Guan X, et al. Homoleptic gold(I) *N*-heterocyclic allenylidene complexes: Excited-state properties and lyotropic chromonics. *Chem Commun*, 2016, 52: 4983–4986
- 35 Smulders M M J, Nieuwenhuizen M M L, deã Greef T F A, et al. How to distinguish isodesmic from cooperative supramolecular polymerisation. *Chem Eur J*, 2010, 16: 362–367

补充材料

- 图S1 化合物1·PF₆的合成步骤
图S2 化合物S1、S2(CDCl₃)和S4(CD₃CN)的¹H NMR
图S3 化合物1·PF₆在CD₃CN中的¹H NMR、¹⁹F NMR和³¹P NMR
图S4 化合物2的合成步骤
图S5 化合物S5~S9和2在CDCl₃中的¹H NMR
图S6 化合物3·PF₆在DMSO-*d*₆中的¹H NMR、¹⁹F NMR和³¹P NMR
图S7 化合物3·PF₆阳离子3的高分辨质谱和质谱模拟图以及阴离子PF₆⁻的高分辨质谱
图S8 化合物S4和3·PF₆的红外光谱以及热重分析(氮气气氛)
图S9 化合物3·PF₆在真空条件下的变温X射线粉末衍射谱图以及在室温、250°C和变温测试之后得到的X射线粉末衍射光谱
图S10 变温X射线粉末衍射测试前后化合物3·PF₆在DMSO-*d*₆中的¹H NMR
图S11 化合物3·PF₆的差式扫描量热测试以及在2-甲基四氢呋喃中的激发光谱和发射光谱
图S12 日光和365 nm紫外灯照射下的化合物3·PF₆在不同比例的二氯甲烷/环己烷溶液的照片
图S13 混合氘代溶剂(二氯甲烷/环己烷)中, 化合物3·PF₆的溶液照片在日光及365 nm紫外灯照射下的发光情况
图S14 化合物3·PF₆在环己烷中的激发、发射光谱以及在十氢萘中的变温紫外-可见吸收光谱
图S15 等键聚合模型拟合化合物3·PF₆在甲基环己烷和十氢萘中变温紫外-可见吸收光谱λ = 504 nm处吸光度随温度的变化
图S16 成核-生长模型拟合3·PF₆化合物在十氢萘中变温紫外-可见吸收光谱λ = 504 nm处吸光度随温度的变化
图S17 化合物3·PF₆在甲基环己烷中静置72 h后的SEM图
表S1 化合物3·PF₆在不同比例二氯甲烷/环己烷混合溶剂体系中的光物理数据
表S2 化合物3·PF₆在不同介质中的光物理数据

本文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.

Summary for “*N*-杂环亚丙二烯基钯(II)离子化合物在非极性溶剂中的自组装行为和磷光性质”

Self-assembly and phosphorescence of ionic Pd(II) *N*-heterocyclic allenylidene complexes in nonpolar solvents

Ning Zhou, Chao Zou* & Wei Lu*

Department of Chemistry, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

* Corresponding authors, E-mail: zouc@sustech.edu.cn; luw@sustech.edu.cn

In sharp contrast with the rich phosphorescent Pt(II) complexes reported in the literatures, phosphorescent Pd(II) complexes in room temperature solutions are scarce, in spite of having the same d^8 electronic configuration and square-planar coordination mode. Due to their low-lying d-d transition state, phosphorescence origin of the Pd(II) complexes are usually ligand-based, rather than much metal participation. Recently, it has been proved to be an effective strategy to construct self-assembled aggregates via metalphilic Pd $\cdots$ Pd interactions for Pd(II) complexes to achieve metal-metal-to-ligand charge transfer (MMLCT) and corresponding phosphorescent emission in room temperature fluid state.

Herein, a cationic *N*-heterocyclic allenylidene (NHA) Pd(II) complex **3**·PF₆ has been synthesized via a facile two-step transmetalation reaction of NHA precursor 2-ethynyl-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (**1**·PF₆) and a pincer type [(C^NN)PdCl] (HC^NN = 6-phenyl-4-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-2,2'-bipyridine) **2** with long alkyl chains in the presence of excessive amount of Ag₂O. It is stable towards air, moisture and common organic solvents. The purity of the cationic NHA Pd(II) complex **3**·PF₆ was characterized via NMR, HR-MS. And IR spectra revealed its resonance structure between zwitterionic acetylide and *N*-heterocyclic allenylidene to some extent.

Solid state complex **3**·PF₆ showed orange emission with microsecond lifetime at both room temperature and 77 K. Temperature-dependent PXRD and TGA/DSC analysis demonstrated the changes of complex **3**·PF₆ from an amorphous phase to a stable crystalline one upon raising the temperature.

Due to the lipophilic property of the long alkyl chains, ionic complex **3**·PF₆ can be soluble in both polar (such as dimethyl sulfoxide (DMSO), CH₃CN, and dichloromethane) and nonpolar (such as cyclohexane, methylcyclohexane, and decalin) organic solvent, despite its ionic nature. Complex **3**·PF₆ in degassed dilute DCM solution showed rather weak photoluminescence with peak maximum at 562 nm (QY < 1%, τ : 17 ns). By increasing the volumetric ratio of cyclohexane which lowered solvent polarity, UV-vis absorption spectra of **3**·PF₆ in mixed solvent of DCM/cyclohexane showed a distinct low-energy absorption band with peak maximum at approximately 500 nm, and the corresponding phosphorescence emerged. The NMR spectra recorded in mixed solvent deuterium substituted DCM/cyclohexane also showed shifted ¹H chemical-shift and broaden peaks by increasing the volumetric ratio of cyclohexane, which revealed the deeper degree of aggregation of **3**·PF₆ by decreasing the solvent polarity. Meanwhile, enhancement of red-shifted photoluminescence reached its largest absolute QY of 35.4% with emission peak maximum at 612 nm and lifetime of 730 ns in pure cyclohexane. The photophysical data recorded for **3**·PF₆ aggregates in other nonpolar solvents (such as toluene and decalin) showed similar broad and featureless phosphorescent emission band with peak maximum at around 620 nm. The origin of the phosphorescence for **3**·PF₆ aggregates in nonpolar solvents can be ascribed to MMLCT enabled by the metalphilic Pd $\cdots$ Pd interactions.

To further explore the self-assembly mode of **3**·PF₆ in nonpolar solvents, the corresponding temperature-dependent UV-vis absorption spectra have been recorded. The distinct low-energy absorption bands represented the aggregation degrees of the **3**·PF₆ monomer in the fluid state. The plot of variable-temperature UV-vis absorbance at the distinct low-energy band (peak maximum at 504 nm) against temperature well-fits the nucleation-elongation model for the self-assembly of **3**·PF₆ in nonpolar solvent (such as methylcyclohexane and decalin).

In conclusion, we have synthesized an ionic Pd(II) *N*-heterocyclic allenylidene complex with lipophilic long alkyl chains and manipulated its self-assembly behavior in nonpolar solvents by controlling the polarity and temperature. Corresponding MMLCT phosphorescence was also recorded and correlated with metalphilic Pd $\cdots$ Pd interactions in the aggregates.

palladium, phosphorescence, metalphilicity, self-assembly, nucleation-elongation

doi: [10.1360/TB-2021-0063](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0063)