论文

室温发光的[2-(3-碘代苯基)吡啶-C^N][2,4-戊二酮]钯(II): 合成、晶体结构及其光物理性质

骆开均*, 耿浩, 郭清, 张仕林, 李权*

四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610068

*通讯作者, E-mail: luo-k-j007@163.com; liquan6688@163.com

收稿日期: 2016-01-05; 接受日期: 2016-03-04; 网络版发表日期: 2016-08-08

国家自然科学基金(编号: 21172161, 21072147)资助项目

摘要 本文以 2-(3-碘苯基)吡啶(HIppy)为主配体, 乙酰丙酮(acac)为辅助配体合成了[2-(3-碘代苯基)吡啶-C^N][2,4-戊二酮-O[^]O]钯(II) [(Ippy)Pd(acac)]配合物, 通过核磁、质谱、单晶衍射等数据确定其结构. 为了考察碘原子对配合物的光物理性质影响, 合成了非碘代的配合物[(ppy)Pd(acac)]. 单晶结构表明, 金属钯与配体形成变形的平面正方形结构, 螯合平面 C007Pd01N005 与 O003Pd01O004 之间的二面角为 3.72°. 室温下, 配合物 (Ippy)Pd(acac)和(ppy)Pd(acac)都具有明显的光致发光(PL)光谱, 在四氢呋喃(THF)溶液中两个配合物最大 PL 光谱在 400 nm 处, 伴随着一个 422 nm 的肩峰. 发光寿命分别为 14.9 和 18.5 ns, 我们将室温发光归属于金属微扰配体的单线态(¹LC)荧光. (ppy)Pd(acac)和(Ippy)Pd(acac)在 THF 溶液中 PL 量子效率为 0.012 和 0.18, 含碘的配合物和不含碘的配合物量子效率相差 15 倍. 可见在配体中的苯环上引入碘原子有效降低了激发态非辐射衰减, 从而显著提升了配合物的 PL 量子效率. 相反, 在低温 77 K 下, 两个配合物呈现出相同的具有精细结构的 PL 光谱, 发射峰分别在 460、484、495 和 521 nm 处, 配合物的寿命分别为 0.138 和 0.162 ms, 配合物在低温下的发射光谱归属于 ³MLCT 和 ³LC 三线态混合的磷光. (Ippy)Pd(acac)在室温时, PL 发射光谱的 CIE 坐标值为(0.169, 0.091), 是一种色纯度较高的蓝光配合物.

关键词 2-(3-碘苯基)吡啶, 金属钯配合物, 晶体结构, 室温发光

1 引言

由于铱(III)、铂(II)、钌(II)等环金属配合物电磷光材料可以通过自旋-轨道耦合, 同时利用单线态和三线态能量, 理论上可以产生 100% 的内量子效率,

因此被广泛应用于有机发光二极管(OLED)器件上^[1-6]. 相反, 与铂(II)具有同样 d⁸ 电子结构的金属钯(II)配合物的发光却非常稀有. 绝大多数钯(II)配合物仅在低温(77 K)下产生磷光, 并且效率很低^[7-16]. 因为在以钯为中心的电荷跃迁(MC)过程中, 激发态

引用格式: 骆开均, 耿浩, 郭清, 张仕林, 李权. 室温发光的[2-(3-碘代苯基)吡啶-C^N][2,4-戊二酮]钯(II): 合成、晶体结构及其光物理性质. 中国科学: 化学, 2016, 46: 873-880
Luo KJ, Geng H, Guo Q, Zhang SL, Li Q. Room temperature luminescent cyclometalated palladium(II) complex with 2-(3-iodophenyl) pyridine and acetylacetone as ligand: synthesis, crystal structure and photophysical properties. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 873-880, doi: 10.1360/N032015-00269

相对于基态产生严重的构型变形, 导致MC激发态能量较低, 易于与金属到配体的电荷跃迁(MLCT)和配体中心跃迁(LC)相互作用, 产生表面交叉热失活, 从而淬灭发光^[17]. Mao等^[18]以2-苯基-8-(*N*-苯基)氨基喹啉为配位合成了两个环金属钯、钯配合物. 其中钯配合物在常温下能够产生红色发光, 而结构类似的钯配合物在室温下并不发光. Song等^[19]以1,5-二-(7-氮杂吡啶基)苯和1,3,5-三-(7-氮杂吡啶基)苯为配体与金属钯形成一类单核和三核金属钯配合物. 实验发现, 这些配合物在常温下都不发光, 在低温77 K下, 能观测到固体样品微弱的发光现象. Ghedini等^[20]报道了一类以5-取代-8-羟基喹啉和2-苯基吡啶为配体的金属钯配合物, 发现它们在室温下具有强的光谱发射, 量子效率在0.24~0.8之间. 值得注意的是, 发光主要源于喹啉配体的电荷转移跃迁, 而2-苯基吡啶对发光性质影响甚微. 2005年, 该课题组^[21]以5-酮基-9-(二-乙基氨基)-苯并[a]酚噻嗪(HNR)和取代 β -二酮为配体, 合成了一类新颖的金属钯配合物. 这类金属钯配合物在二氯甲烷等溶液中具有室温发光效应, 最大发射峰在570~712 nm之间, 寿命为0.88~5.95 ns, 光致发光(PL)量子效率为0.12~0.5. 归属于金属微扰配体的荧光. 2008年, Serrano等^[22]报道了一类以2-苯基吡啶和苯并喹啉为主配体, 二酮类结构为辅助配体的环金属钯配合物, 对配合物结构进行了深入讨论; 2013年, Borisov等^[23]报道了以具有电子给体-受体结构的西佛碱为配体的钯配合物. 室温下配合物显示近红外磷光发射, 量子效率为0.1~0.2. 2014年, Chow等^[24]报道了以3-(6'-苯基-2'-吡啶)异喹啉为配体的[Pd(R-C[^]N[^]N-R')(X)]系列钯配合物, 当X为炔取代基时, 室温下, 配合物固体和溶液均有强的发射, 发光寿命在微秒级, 归属于三线态磷光.

本文以2-(3-碘代苯基)吡啶(HIppy)和2-苯基吡啶(Hppy)为主配体, 乙酰丙酮为辅助配体, 合成了金属钯配合物(ppy)Pd(acac)和(Ippy)Pd(acac). 配合物的合成路线如图1所示. 实验发现, 在常温下, 两个配合物在四氢呋喃(THF)、二氯甲烷等溶液中都具有蓝色发光, 而在低温77 K下, 则出现有结构特征的磷光发射. 我们注意到, 无论在常温还是低温(77 K), 重原子碘的引入能够有效地降低非辐射衰减过程, 提高溶液的量子效率.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验所用药品和试剂均为分析纯. 实验中所用THF使用前经干燥处理.

核磁共振仪¹H NMR和¹³C NMR (Varian, 美国); 高分辨质谱(HRMS) (Waters Q-TOF Premier, 美国); 紫外-可见分光光度计(Perkin Elmer Lambda 950, 美国); 荧光光谱仪(Horiba Fluorolog-4, 法国); 晶体衍射仪(Agilent gemini plu, 美国); CARLO ERBA 1106元素分析仪(意大利); 激发态寿命测试仪器(Horiba Fluorolog-4, 法国), 其中室温激发光源为NANOLED280 (λ =280 nm), 77 K激发光源为脉冲氙灯(闪光频率: 0.05~25 Hz), 光子数收集均采用TCSPC法(时间相关单光子计数法). 配合物的量子效率在除水、脱气THF溶液中测定, 参比物为二氯三(2,2'-二吡啶)合钌(II)六水合物(Ru(bpy)₃Cl₂·6H₂O) (水溶液中量子效率为0.042), 配合物的浓度为 1.0×10^{-5} ~ 5.0×10^{-5} mol/L. 溶剂的脱气采用冷冻-脱气-溶解循环(freeze-pump-thaw cycles)脱气方法.

2.2 实验方法

2.2.1 2-(3-碘代苯基)吡啶(HIppy)的合成

3-(2-吡啶基)-苯胺(NH₂-ppyH)的合成: 将2-溴吡啶(1.12 g, 7.089 mmol)、3-氨基苯硼酸(1 g, 6.452 mmol)、2.4 g碳酸钾、36 mL THF、18 mL水和适量四(三苯基膦)钯加入三口瓶中, 在氩气保护下回流12 h, 反应结束后, 用二氯甲烷萃取, 分液, 并用无水MgSO₄干燥过夜. 抽滤、旋蒸、过柱. 淋洗剂为石油醚/乙酸乙酯(2:1, V:V), 得无色液体0.756 g, 产率68.7%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.81 (d, *J*=4.4 Hz, 1H), 8.01~7.97 (m, 2H), 7.58 (s, 1H), 7.39 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.33 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 6.85 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 5.44 (s, 2H).

2-(3-碘代苯基)吡啶(HIppy)的合成: 将NH₂-ppyH (0.5 g, 2.941 mmol)加入到100 mL双口瓶中, 加入约4 mL浓HCl, 冷却至0℃, 将事先准备好的2 mL NaNO₂溶液(0.048 g/2 mL)逐滴加入到反应体系中, 保持0℃反应30 min, 最后将事先配好的KI溶液(0.145 g/2 mL)逐滴加入到反应体系中, 保持0℃滴加, 滴加完毕后, 保持0℃反应2 h, 再升至室温反应

2 h. 反应结束后, 加入硫代硫酸钠溶液除去碘单质, 用二氯甲烷和水分液, 有机层用水洗涤 3 次, 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(10:1, V:V), 得白色液体 0.105 g, 产率为 12.7%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.74~8.73 (m, 1H), 8.52 (t, $J=1.6$ Hz, 1H), 8.16~8.14 (m, 1H), 8.05 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.97~7.92 (m, 1H), 7.87~7.85 (m, 1H), 7.45~7.42 (m, 1H), 7.36 (t, $J=8$ Hz, 1H). MS (ESI): m/z 281.9731 $[\text{M}+1]^+$.

2.2.2 二聚体 $(\text{ppy})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ 和 $(\text{Ippy})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ 的合成

$(\text{ppy})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ 的合成: 将 Na_2PdCl_4 (0.09 g, 0.306 mmol)、ppyH (0.10 g, 0.645 mmol)、4.5 mL 乙二醇乙醚和 1.5 mL 水加入 100 mL 双口瓶中, 氩气保护下搅拌回流反应 24 h, 反应结束后, 减压蒸去溶剂, 加入少量无水乙醇, 放入冰箱约 30 min, 抽滤, 用无水乙醇洗涤, 得到黄色固体 0.125 g, 产率为 69.1%.

$(\text{Ippy})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ 的合成: 采用相同方法制得 $(\text{Ippy})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$, 灰色固体 0.105 g, 产率为 47.2%.

2.2.3 配合物的合成

$(\text{ppy})\text{Pd}(\text{acac})$ 的合成: 将 $(\text{ppy})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ (0.11 g, 0.066 mmol)、乙酰丙酮(0.053 g, 0.53 mmol)、碳酸铯(0.08 g, 0.29 mmol)和 40 mL 干燥处理过的二氯甲烷加入 100 mL 双口瓶中, 氩气保护下在 40℃温度下反应 24 h. 停止反应, 用蒸馏水洗涤 3 次, 有机层用无水硫酸镁干燥过夜, 抽滤, 旋转蒸发除去溶剂, 用二氯甲烷和石油醚重结晶, 得到黄色亮片状固体 0.021 g, 产率为 42.2%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.78~8.77 (m, 1H), 7.83~7.78 (m, 1H), 7.65~7.59 (m,

2H), 7.43 (dd, $J_1=7.6$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, 1H), 7.20~7.09 (m, 3H), 6.41 (s, 1H), 2.11 (s, 3H), 2.06 (s, 3H). ESI-HRMS (m/z): $[\text{M}+1]^+$ 计算值 360.0216; 实验值 360.0235. 元素分析, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Pd}$ 计算值(%): C 53.42, H 4.20, N 3.89; 实验值(%): C 53.48, H 4.18, N 3.96.

$\text{IppyPd}(\text{acac})$ 的合成: 采用相同方法制得配合物 $(\text{Ippy})\text{Pd}(\text{acac})$, 白色固体 0.046 g, 产率为 17.1%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.78 (d, $J=5.2$ Hz, 1H), 7.81 (t, $J=8$ Hz, 1H), 7.66~7.59 (m, 2H), 7.43 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.20~7.12 (m, 2H), 5.41 (s, 1H), 2.11 (s, 3H), 2.06 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 188.31, 186.94, 148.29, 138.40, 131.32, 129.04, 124.58, 122.75, 121.60, 118.31, 100.61, 28.10, 27.67. ESI-HRMS (m/z): $[\text{M}+1]^+$ 计算值 485.9182; 实验值 485.9502. 元素分析, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{INO}_2\text{Pd}$ 计算值(%): C 39.57, H 2.91, N 2.88; 实验值(%): C 39.61, H 2.89, N 2.92.

3 结果与讨论

3.1 晶体数据

室温下, 分别将 $(\text{Ippy})\text{Pd}(\text{acac})$ 和 $(\text{ppy})\text{Pd}(\text{acac})$ 在四氢呋喃/石油醚(1:3, V:V)的混合溶剂体系中培养, 得到两个配合物的单晶, 但只有 $(\text{Ippy})\text{Pd}(\text{acac})$ 能够满足 X-射线单晶衍射测试要求, 图 2 所示为 $(\text{Ippy})\text{Pd}(\text{acac})$ 晶体结构图. 表 1 为配合物主要的晶体参数. 金属钯与 C、N 和两个 O 原子形成稍有变形的平面正方形结构, 螯合平面 C-Pd-N 和 O-Pd-O 之间的二面角为 3.72°. Pd01-C007 和 Pd01-N005 键长分别为 1.959(4)和 2.001(3) Å, Pd01-O003 和 Pd01-O004 键长为 2.085(3)和 2.015(3) Å, 这些键长与具有类似

图 1 $(\text{ppy})\text{Pd}(\text{acac})$ 和 $(\text{Ippy})\text{Pd}(\text{acac})$ 的合成路线

图 2 (Ippy)Pd(acac) 的分子结构图。主要键长: Pd01–O004=2.015(3) Å, Pd01–O003=2.085(3) Å, Pd01–C007=1.959(4) Å, Pd01–N005=2.001(3) Å, C006–C008=1.462(6) Å, C00C–I02=2.096(4) Å, C00D–O004=1.278(5) Å, C00G–O003=1.263(5) Å; 主要键角: O003–Pd01–O004=92.32(13)°, O003–Pd01–N005=93.54(13)°, O004–Pd01–C007=92.24(15)°, C007–Pd01–N005=81.79(16)°, N005–Pd01–O004=173.72(13)°, C007–Pd01–O003=174.43(15)° (网络版彩图)

配体结构的金属铂配合物(ppy)Pt(acacm)基本相同^[25], 反映了金属钯配合物与铂配合物结构的相似性。配合物中吡啶环与苯环基本共平面, 环之间的夹角为 2.61°。苯环上的碘原子位于 Pd01–C007 键的对位, 偏离苯平面 0.108 Å。

3.2 配体和配合物的吸收与光致发光

主配体和配合物在 THF 溶液中的可见-紫外吸收 (UV-Vis) 光谱如图 3 所示, 配合物浓度均为 10^{-5} mol/L, 其主要吸收数据见表 2。主配体 Hppy 和 HIppy 在 250~300 nm 之间有强的吸收峰, 摩尔系数 (ϵ) 为 $2.946 \times 10^4 \sim 10.32 \times 10^4$ L/(mol cm), 归属于配体自旋允许的 $^1\pi-\pi^*$ 跃迁 (1LC)。在配合物 (ppy)Pd(acac)、(Ippy)Pd(acac) 吸收光谱中, 小于 300 nm 的高能带吸收与配体相似, 归属于配体的 1LC 跃迁。与配体不同, 两个配合物在大于 300 nm 的低能带有强度不等的吸收峰。在 305~317 nm 间有强吸收峰, ϵ 为 $1.659 \times 10^4 \sim 1.901 \times 10^4$ L/(mol cm), 归属于金属微扰的配体内部电荷转移跃迁 (ILCT)。在能量更低的 359 nm 处, 两个配合物均有较弱的吸收峰, ϵ 为 $0.481 \times 10^4 \sim 0.741 \times 10^4$ L/(mol cm)。由于这个吸收峰的摩尔吸收系数较小,

表 1 IppyPd(acac) 晶体参数

Empirical formula	C ₁₆ H ₁₄ INO ₂ Pd
Formula weight	485.58
Temperature (K)	293
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	10.6519(8)
<i>b</i> (Å)	12.7396(10)
<i>c</i> (Å)	12.3915(8)
α (°)	90
β (°)	106.888(7)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	1609.0(2)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} (g/cm ³)	2.005
μ (mm ⁻¹)	3.075
<i>F</i> (000)	928.0
Crystal size (mm ³)	0.7×0.6×0.2
Radiation	Mo K α (λ =0.71073)
2θ range for data collection (°)	7.262 to 52.744
Index ranges	$-13 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 15, -15 \leq l \leq 15$
Reflections collected	9857
Independent reflections	3277 [<i>R</i> _{int} =0.0362, <i>R</i> _{sigma} =0.0383]
Data/restraints/parameters	3277/0/192
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.072
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0362, <i>wR</i> ₂ =0.0838
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ =0.0474, <i>wR</i> ₂ =0.0910
Largest diff. peak/hole (e/Å ³)	0.52/−0.95

图 3 主配体和配合物在 THF 溶液中的紫外-吸收光谱

又出现在较低的能带, 因此将它归属于配体的三线态电荷跃迁 (3LC), 或许也包含金属到配体的电荷转移跃迁 (MLCT)^[24,26], 配合物的电荷跃迁归属也被密度泛函理论 (DFT) 计算佐证 (见 3.3 节)。同时注意

表 2 主配体和配合物的 UV-Vis 吸收光谱和摩尔吸收系数

	λ (nm) (ϵ (10^4 L/(mol cm)))
Hppy	216(10.088), 249(12.296), 272(10.322)
HIppy	234(4.482), 254(3.571), 275(2.946)
(ppy)Pd(acac)	257(6.657), 305(1.737), 317(1.659), 359(0.481)
(Ippy)Pd(acac)	262(11.236), 306(1.901), 317(1.785), 359(0.741), 378(0.271)

到, 与非碘代的(ppy)Pd(acac)相比较, 配合物(Ippy)Pd(acac)在能量更低的 378 nm 处有一弱的吸收, ϵ 为 0.271×10^4 L/(mol cm), 由于在主配体上引入了碘原子, 我们推测碘原子参与了基态到激发态的电荷转移, 产生了碘原子到配体的电荷跃迁(XLCT), DFT 计算结果也证实了这一假设.

在室温和低温 77 K 下, 对配合物(ppy)Pd(acac)、(Ippy)Pd(acac)的 THF 溶液(浓度均为 10^{-5} mol/L)进行了发射光谱分析, 以 300 nm 作为激发波长, 配合物的 PL 光谱如图 4 和图 5 所示, 其主要 PL 数据见表 3. 室温下, 配合物(ppy)Pd(acac)、(Ippy)Pd(acac)的最大发射峰均为 400 nm, 同时伴随着一个 422 nm 的肩峰. Thummel 等^[26]和 Aiello 等^[27]曾报道过配合物(ppy)Pd(acac), 但在室温下没有观察到明显的发光, 我们在 THF、二氯甲烷、甲苯和甲醇溶液中均观察到了配合物(ppy)Pd(acac)的室温发射, 只是发光强度比相应的碘代配合物(Ippy)Pd(acac)低. 常温下, 在 THF 溶液中, (ppy)Pd(acac)、(Ippy)Pd(acac)的发射衰减寿命分别为 14.9 和 18.5 ns (图 S1, 见网络版补充材料). 配合物的最大发射波长与相应的配体的最大发射波长比较, 仅红移了 56 nm. 纳秒寿命的发射和较小的波长红移, 使我们合理地将配合物的室温发光归属于金属微扰配体的单线态(1 LC)荧光. 以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为标准, 配合物(ppy)Pd(acac)、(Ippy)Pd(acac)的 PL 量子效率分别为 0.012 和 0.18, 含碘的配合物和不含碘的配合物量子效率相差 15 倍. 可见在配体中的苯环上引入碘原子能够有效降低激发态的非辐射衰减, 从而大大提高了配合物的 PL 量子效率. 室温下, 配合物(Ippy)Pd(acac)的 CIE 坐标值为(0.169, 0.091) (图 6). 这与显示需要的标准蓝色 CIE 坐标值(0.14, 0.08)十分接近, 因此, 碘代配合物(Ippy)Pd(acac)在有机发光领域, 如有机电致发光器件(OLEDs)等方面具有潜在的应用.

图 4 配合物在 THF 溶液中的 PL 光谱

图 5 配合物在 THF 溶液中的 PL 光谱(77 K)

表 3 主配体和配合物的 PL 发射波长、荧光量子效率(Φ_F)和寿命

	$\lambda^{298\text{ K}}$ (nm)	$\lambda^{77\text{ K}}$ (nm)	Φ_F	Lifetime (μs)	
				298 K	77 K
ppy	328, 344	330, 344, 349			
Ippy	328, 344	330, 344, 349			
ppyPd(acac)	400, 422(sh)	460, 484, 495, 521	0.012	0.0149	138
IppyPd(acac)	400, 422(sh)	460, 484, 495, 521	0.18	0.0185	162

另一方面, 在低温 77 K 下, 配合物(ppy)Pd(acac)和(Ippy)Pd(acac)的发射光谱出现了很大程度的红移(图 5), 以 300 nm 作为激发波长, 配合物分别在 460、484、495 和 521 nm 处出现发射峰, 最大发射峰为

图 6 (Ippy)Pd(acac) CIE 坐标(网络版彩图)

460 nm, 从峰形上看, 配合物在低温下呈现出精细结构, 寿命分别为 138 和 162 μ s. 发射光谱的精细结构和长寿命的衰减, 说明低温 77 K 下配合物的光谱主要来源于配体的 3 LC 三线态以及 3 MLCT 的磷光^[9,10,28]. 与室温 PL 光谱相同, 碘代配合物(Ippy)Pd(acac)的发光强度远大于非碘代配合物(ppy)Pd(acac) (图 5). 这是由于配体苯环上引入碘原子后, 产生了重原子效应, 增强了自旋-轨道耦合, 从而提高了磷光速率常数和磷光量子效率.

3.3 DFT 理论计算

为了进一步理解配合物 (ppy)Pd(acac) 和 (Ippy)Pd(acac) 在基态和激发态的性质及相应的电荷跃迁, 我们采用密度泛函 B3LYP 方法, 计算了配合物基态和激发态的电子分布, 计算结果见表 4. 图 7 是两个配合物的最高已占轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)轨道. HOMO 和 LUMO 的电荷分布与文献报道的环金属铂、钯配合物类似, HOMO 轨道上的电子密度主要集中在苯环、乙酰丙酮和金属钯上, 而在 LUMO 轨道上电子主要集中在苯环和吡啶环上^[11,29]; 基态与激发态之间的电荷跃迁主要有 LC 和 MLCT 跃迁以及配体之间的电荷转移(LLCT)等跃迁. 对于碘代配合物(Ippy)Pd(acac), 除了上述电荷跃迁外, 还产生了碘原子到配体的 XLCT.

表 4 配合物(ppy)Pd(acac)和(Ippy)Pd(acac)的部分激发态的跃迁性质

	Excitation wavelength (nm)	Excitation	Type
(ppy)Pd(acac)	300.52	HOMO→LUMO (56%)	LLCT, MLCT
	266.92	HOMO-2→LUMO (40%)	LLCT, MLCT
	266.92	HOMO-1→LUMO (28%)	LLCT, MLCT
	262.12	HOMO-1→LUMO+2 (41%)	LC
	262.12	HOMO→LUMO+1 (18%)	LC, MLCT
(Ippy)Pd(acac)	297.51	HOMO-2→LUMO (14%)	LC, LLCT
	297.51	HOMO-1→LUMO (46%)	LC
	297.51	HOMO→LUMO (33%)	LC, LLCT, MLCT
	278.47	HOMO-1→LUMO (36%)	LC
	278.47	HOMO→LUMO (29%)	LC, LLCT, MLCT
	263.33	HOMO-2→LUMO+3 (23%)	LC, LLCT
	263.33	HOMO→LUMO+1 (13%)	LC, MLCT
	263.33	HOMO→LUMO+3 (39%)	LC, MLCT

图 7 配合物的前线分子轨道图

4 结论

本文以 2-苯基吡啶和 2-(3-碘代苯基)吡啶为主配体, 乙酰丙酮为辅助配体, 合成了两种环金属钯配合

物(ppy)Pd(acac)和(Ippy)Pd(acac), 通过核磁、质谱、单晶衍射等数据对它们的结构进行了表征. 配合物在常温和低温 77 K 下, 出现了两种完全不同性质的发射光谱. 在常温下配合物产生金属钯微扰 2-苯基吡啶配体的单线态(¹LC)荧光. 在 THF 溶液中, 两个配合物的最大发射峰均在 400 nm 处, 同时伴随着一个 422 nm 的肩峰. 发光寿命分别为 14.9 和 18.5 ns. 溶液量子效率分别为 0.012 和 0.18. 实验发现, 在 2-苯基吡啶配体的苯环上引入碘原子能够降低配合物的非辐射衰减过程, 从而大大提高量子效率. 与常温

荧光光谱不同, 配合物(ppy)Pd(acac)和(Ippy)Pd(acac)在低温 77 K 下的发射光谱产生红移, 最大发射峰为 460 nm, 发射光谱呈现很好的精细结构, 寿命分别为 0.138 和 0.162 ms. 低温 77 K 的发射光谱主要来源于配体的 ³LC 激发态, 同时具有某些 ³MLCT 成分. 与配合物常温发光光谱类似, 碘原子的引入也增强了磷光发射. 本文设计合成的碘代配合物(Ippy)Pd(acac)在常温下具有蓝色发光, CIE 坐标值为(0.169, 0.091), 为蓝色发光材料的设计提供了重要的参考价值.

补充材料

本文的补充材料见网络版 chem.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.

参考文献

- Chi Y, Chou PT. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 638–655
- Ulbricht C, Beyer B, Friebe C, Winter A, Ulrich S. *Adv Mater*, 2009, 21: 4418–4441
- Xiao LX, Chen ZJ, Qu B, Luo JX, Kong S, Gong QH, Kido JJ. *Adv Mater*, 2011, 23: 926–952
- Evans RC, Douglas P, Winscom CJ. *Coord Chem Rev*, 2006, 250: 2093–2126
- Yersin H, Rausch AF, Czerwieniec R, Hofbeck T, Fischer T. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 2622–2652
- Baggaley A, Weinstein JA, Gareth Williams GA. *Coord Chem Rev*, 2012, 256: 1762–1785
- Lai SW, Cheung TC, Chan MCW, Cheung KK, Peng SM, Che CM. *Inorg Chem*, 2000, 39: 255–262
- Neve F, Crispini A, Pietro CD, Campagna S. *Organometallics*, 2002, 21: 3511–3518
- Neve F, Crispini A. *Inorg Chem*, 1997, 36: 6150–6156
- Díez A, Forniés J, García A, Lalinde E, Moreno MT. *Inorg Chem*, 2005, 44: 2443–2453
- Gagliardo M, Rodríguez G, Dam HH, Lutz M, Spek AL, Havenith RW, Coppo P, Cola LD, Hartl F, Klink GP, Koten GV. *Inorg Chem*, 2006, 45: 2143–2155
- Yam VW, Tao CH, Zhang LJ, Wong KM, Cheung KK. *Organometallics*, 2001, 20: 453–459
- Borisov SM, Zenkl G, Klimant I. *Appl Mater Interfaces*, 2010, 2: 366–374
- Díez A, Forniés J, Fuertes S, Lalinde E, Larraz C, López J, Martín A, Moreno M, Sicilia V. *Organometallics*, 2009, 28: 1705–1718
- Borré E, Dahm G, Aliprandi A, Mauro M, Dagorne S, Bellemin-Laponnaz S. *Organometallics*, 2014, 33: 4374–4384
- Hu J, Yip JH, Ma DL, Wong KY, Chung WH. *Organometallics*, 2009, 28: 51–59
- Akaiwa M, Kanbara T, Fukumoto H, Yamamoto T. *J Organomet Chem*, 2005, 690: 4192–4196
- Mao LS, Moriuchi T, Sakurai H, Fujiib H, Hirao T. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46: 8419–8422
- Song DT, Wu QG, Hook A, Kozin I, Wang SN. *Organometallics*, 2001, 20: 4683–4689
- Ghedini M, Aiello I, La Deda M, Grisolia A. *Chem Commun*, 2003: 2198–2199
- La Deda M, Ghedini M, Aiello I, Pugliese Barigelletti TF, Accorsi G. *J Organomet Chem*, 2005, 690: 857–861
- Serrano JL, García L, Pérez J, Pérez E, García J, Sánchez G, López G, Liu M. *Eur J Inorg Chem*, 2008: 4797–4806
- Borisov S, Saf R, Fischer R, Klimant I. *Inorg Chem*, 2013, 52: 1206–1216
- Chow PK, To WP, Low KH, Che CM. *Chem Asian J*, 2014, 9: 534–545
- Luo KJ, Xie Y, Xu LL, Wang JW, Zhang LF, Zhao KQ. *Sci China Chem*, 2010, 53: 167–172
- Thummel RP, Jahng Y. *Org Chem*, 1987, 52: 73–78
- Aiello I, Ghedini M, La Deda M. *J Lumin*, 2002, 96: 249–259
- Maestri M, Sandrini D, Balzani V. *Helvetica Chimica Acta*, 1988, 71: 1053–1059
- Brooks J, Babayan Y, Lamansky S, Djurovich P, Irina Bau TR, Thompson ME. *Inorg Chem*, 2002, 41: 3055–3066

Room temperature luminescent cyclometalated palladium(II) complex with 2-(3-iodophenyl) pyridine and acetylacetonate as ligand: synthesis, crystal structure and photophysical properties

Kaijun Luo^{*}, Hao Geng, Qing Guo, Shilin Zhang, Quan Li^{*}

College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China

^{*} Corresponding authors (email: luo-k-j007@163.com; liquan6688@163.com)

Abstract: In this paper, [2-(3-iodophenyl) pyridinato-C^N][2,4-pentanedionato-O²⁻O] palladium(II), (Ippy)Pd(acac), was synthesized, where 2-(3-iodophenyl) pyridine (Hippy) was used as the main ligand, acetylacetonate (acac) as the auxiliary ligand, and the structure of the complex was confirmed by ¹H NMR, MS and X-ray crystallography. In order to investigate the photophysical properties caused by iodine atom, [2-phenylpyridinato-C^N][2,4-pentanedionato-O²⁻O] palladium(II), (ppy)Pd(acac) was also synthesized. Molecule of (Ippy)Pd(acac) has a distorted square planar geometry with dihedral angle of 3.72° between chelate plane C007Pd01N005 and O003Pd-01O004. At room temperature, complexes (Ippy)Pd(acac) and (ppy)Pd(acac) have obvious photoluminescence (PL) spectra with the maximal peak at 400 nm in tetrahydrofuran (THF) solution, accompanied by a shoulder peak of 422 nm, lifetimes are 14.9 and 18.5 ns, respectively, which is attributed to metal-perturbed ligand singlet (LC) fluorescence. The quantum efficiency of (ppy)Pd(acac) and (Ippy)Pd(acac) PL are 0.012 and 0.18 in tetrahydrofuran (THF) solution, respectively. The quantum efficiency of (Ippy)Pd(acac) is more 15 times than (ppy)Pd(acac), indicating that iodine atom in the main ligand could effectively reduce non-radiation decayed rate of the excited state. On the other hand, at the low temperature (77 K), two complexes showed the same of the PL spectra with fine structure, emission peak in 460, 484, 495 and 521 nm, the lifetimes for (ppy)Pd(acac) and (Ippy)Pd(acac) are 0.138 and 0.162 ms, respectively, the emission at low temperature is attributed to ³LC triplet emission admixed with a certain extent of ³MLCT component. At room temperature, (Ippy)Pd(acac) shows a saturated blue color with CIE coordinates of (0.169,0.091).

Keywords: 2-(3-iodophenyl) pyridine, metal palladium complexes, crystal structure, room temperature luminescent

doi: 10.1360/N032015-00269