双核多吡啶铂(II)-紫精二元电子给受体体系的光诱导电子转移

王格侠, 史晓燕, 冯科, 邢令宝, 张丽萍, 佟振合, 吴骊珠*

中国科学院理化技术研究所, 光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: lzwu@mail.ipc.ac.cn

2011-11-14 收稿, 2011-12-09 接受

国家自然科学基金(91027041, 21090343, 21002108, 20973189)、国家重点基础研究发展计划(2009CB220008)和裘槎基金资助

摘要 设计合成了紫精(MV²⁺)桥连 4'-(4-甲基-苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶铂(II) (4-CH₃-PhN⁺N⁺NPtCl)的双核配合物 **1**, {[MV²⁺(4-CH₃-PhN⁺N⁺NPtCl)₂]²⁺·4PF₆⁻}. 利用紫外可见吸收光谱、发光光谱、电化学循环伏安谱以及瞬态吸收光谱研究了体系的光诱导电子转移过程, 发现在乙腈/甲醇混合溶剂中该二元体系光诱导电子转移的速率常数 k_{CS} 大于 $1.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 电子回传的速率常数 k_{CR} 大于 $2.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, 电荷分离态寿命长达 479 μs .

关键词

光诱导电子转移
电荷分离
三联吡啶铂(II)
配合物
紫精自由基

光诱导电子转移是人工模拟光合作用, 实现太阳能向化学能转化的关键步骤. 光诱导电子转移生成的电荷分离态的寿命, 关系到光能向电能或化学能转换的利用率, 也为后续暗反应的进行提供了必要条件. 通过分子设计, 构筑多元电子给-受体体系, 实现光诱导电子转移, 获得长寿命的电荷分离态是化学家们长期追求的目标^[1-6]. d⁸ 族平面四边形构型的多吡啶铂(II)配合物具有许多优异的光物理性质^[7-12], 其激发态能量高、寿命长、电子转移方向性明显, 是研究光诱导电子转移过程的理想单元. 由于多吡啶铂(II)配合物的配位不饱和性和易修饰的配体易于连接电子给体或电子受体, 近年来引起了化学家们的强烈兴趣^[13-17]. Eisenberg 小组^[13]设计合成了连接电子给体和受体的多吡啶铂(II)配合物二元和三元体系, 证明了这些配合物能够发生光诱导电子转移, 但是较快的电子回传速率, 使得最长的电荷分离态也只有 230 ns. 2009 年, Okada, Nolzaki 和 Ikeda 等人^[15]以二甲氧基三苯胺(MTA)为电子给体, 二酰亚胺萘(MNDI)作为电子受体, 构筑的三元体系 MTA-Pt-NDI 在室温甲苯溶液中得到了 1.34 μs 的长

寿命电荷分离态. 最近, 我们发现了二茂铁电子给体连接的多吡啶铂(II)二元电子给受体体系在室温二氯甲烷溶液中光诱导电子转移速率为 $1.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, 电荷分离态寿命长达 9.4 μs , 是目前多吡啶铂(II)配合物文献报道的最高值^[17]. 在此工作基础上, 本文我们设计合成了以紫精(MV²⁺)为电子受体, 多吡啶铂(II)配合物(CH₃PhN⁺N⁺NPtCl)为发色团的新型双核二元体系 **1**, {[MV²⁺(CH₃PhN⁺N⁺NPtCl)₂]²⁺·4PF₆⁻}. 光谱和电化学研究表明二元体系 **1** 的多吡啶铂(II)单元和电子受体紫精单元之间基态不存在相互作用, 但在激发态时发生光诱导电子转移, 在乙腈/甲醇混合溶剂中光诱导电子转移的速率常数 k_{CS} 大于 $1.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 电子回传的速率常数 k_{CR} 约为 $2.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, 电荷分离态寿命长达 479 μs .

1 实验

1.1 原料及仪器

K₂PtCl₄, NH₄PF₆, 4-4'-二联吡啶从 Sigma Aldrich 购得. 色谱纯乙腈和甲醇经过无水处理后用于光谱

英文引用格式: Wang G X, Shi X Y, Feng K, et al. Photoinduced electron transfer in a dinuclear platinum(II)-viologen dyad (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2012, 57: 514-518, doi: 10.1360/972011-2311

研究. 配合物的表征采用 Bruker-400 核磁共振仪、APEXII FT-ICR 质谱仪、FLASH EA1112 元素分析仪; 光物理测试使用 Shimadzu-1601 PC 紫外/可见分光光度计、Hitachi F-4500 荧光分光光度计、Edinburgh LP 920 纳秒激光闪光光谱仪(激发光源 355 nm, 脉宽 7 ns, 频率 10 Hz); 电化学测量采用 Princeton Applied Research Model 283 电化学工作站.

1.2 配合物合成

配合物 **1** 及配体 **L** 的合成路线如图 1 所示. 所用原料 4'-(4-溴亚甲基-苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶 (4-BrCH₂PhN⁺N⁺N) 及参比配合物 **2** (4-CH₃PhN⁺N⁺NPt⁺Cl⁻PF₆⁻) 和 **3** (MV²⁺·2PF₆⁻) 均按文献方法合成^[10,16], 通过核磁、质谱、元素分析对配合物 **1** 进行了表征.

(1) 配体 **L** 的制备. 100 mL 两口瓶中加入 401 mg 4'-(4-溴亚甲基-苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶 (1.00 mmol), 20 mL 无水乙腈, 加热回流待固体溶解后, 缓慢滴加 78.1 mg 4,4'-二联吡啶 (0.50 mmol) 的乙腈溶液 20 mL, 回流 48 h, 溶液逐渐由无色澄清变为黄色浑浊, 抽滤, 得淡黄色固体; 用少量二氯甲烷洗涤, 干燥后溶于 30 mL 去离子水中, 向其中滴加饱和六氟磷酸钾水溶液直至不再有固体生成, 搅拌 1 h 后抽滤. 所得固体依次用水、甲醇洗涤, 在乙腈中重结晶得白色固体, 产率 39%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.56 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H), 8.79~8.75 (m, 8H), 8.72~8.68 (m, 8H), 8.07 (t, *J* = 8.8 Hz, 8H), 7.83 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.54 (dd, *J* = 6.9, 5.4 Hz, 4H), 6.04 (s, 4H). MALDI-TOF MS: *m/z* = 1090.2, [M - 2PF₆⁻]⁺ = 800.3.

(2) 二元配合物 **1** 制备. 150 mL 圆底烧瓶中加入

415 mg K₂PtCl₄ (1.00 mmol), 400 mg 配体 **L** (0.50 mmol), 100 mL CH₃CN/H₂O (1:1) 混合溶剂, 氮气保护下回流 36 h, 溶液逐渐由淡黄变为深红色, 反应液中加过量饱和 KPF₆ 水溶液, 搅拌 1 h, 有大量深红色沉淀生成, 旋蒸除去溶剂, 所得固体依次用水、乙醚洗涤, 得橘红色固体, 产率 73%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.57 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H), 9.04~9.01 (m, 8H), 8.84~8.78 (m, 8H), 8.58 (m, 4H), 8.31 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 8.03~8.00 (m, 4H), 7.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.05 (s, 4H). MALDI-TOF MS: [M - 4PF₆⁻ + K⁺]⁺ = 1298.4, [M - 4PF₆⁻ - 2Cl⁻]⁺ = 1189.1. Anal. Calcd. C₅₄H₄₀Cl₂F₂₄N₈P₄Pt₂·H₂O: C, 34.87; H, 2.28; N, 6.02; found: C, 34.05; H, 2.42; N, 6.16.

2 结果与讨论

室温乙腈溶液中配合物 **1** 紫外-可见吸收光谱如图 2 所示. 紫外光区 260~382 nm 具有强的配体内部 ¹IL 的吸收, 可见光区 404 nm 左右具有中等强度的吸收. 通过与参比配合物 **2** 和 **3** 对比, 260 nm 处吸收归属为紫精基态吸收, 该吸收与 260~332 nm 处三联吡啶配体单元吸收相叠加. 可见光区 404 nm 左右吸收归属为典型的 ¹MLCT [d(Pt)→π*(N⁺N⁺N)] 吸收. 配合物 **1** 中存在双发色团, 归属为三联配体单元的 ¹IL 吸收与 ¹MLCT 吸收的摩尔消光系数近似于单核参比配合物 **2** 的 2 倍. 可见, 在基态时配合物 **1** 中三联吡啶铂(II)发色团与紫精电子受体之间没有强烈的相互作用.

我们通过循环伏安法研究了配合物 **1** 的电化学性质, 发现与文献报道一致^[16], 紫精单元是典型的

图 1 配合物 **1** 的合成路线: (a) NH₄PF₆, CH₃CN 中回流 48 h; (b) NH₄PF₆, CH₃CN/H₂O=2/1 混合溶剂中回流 48 h

图2 室温乙腈溶液中, 配合物1及其参比配合物2, 3的紫外吸收光谱

电子受体, 能够实现配合物1中分子内的光诱导电子转移. 配合物1的电化学循环伏安在室温乙腈溶液中测定. 我们选用0.1 mol/L Bu_4NPF_6 作为支持电解质; 玻璃碳电极为工作电极; 直径1 mm, 长5 cm的铂丝为对电极; Ag/AgNO_3 (乙腈) 作为参比电极; 二茂铁作为内标. 如图3所示, 配合物1在还原区呈现多个氧化还原峰. 其中, -1.74, -1.13 V 处的两个可逆的还原峰对应于为多吡啶配体的逐步单电子还原峰^[7], -0.76 V 处的第一还原峰与文献报道的紫精第一还原峰相近^[16]. 在氧化区, +1.43 V 处呈现一个不可逆的氧化峰, 归属为多吡啶铂(II)单元中心金属 $\text{Pt(II)} \rightarrow \text{Pt(III)}$ 氧化过程^[10,16]. 较多吡啶铂(II)配合物的LUMO轨道, 配合物1中紫精单元的空轨道能量较低, 可以接受多吡啶铂(II)配合物的激发态电子.

室温下, 二元配合物1的除气乙腈溶液在540 nm处呈现微弱的发光, 其发光强度较参比配合物2在534 nm处的发光明显降低(图4). 这一现象很可能

图3 室温乙腈溶液中配合物1的循环伏安图
支持电解质为0.1 mol/L Bu_4NPF_6 , 扫描速度为50 mV s^{-1} , 参比电极为0.1 mol/L Ag/AgNO_3 (乙腈)

图4 室温除氧乙腈溶液中配合物1及其参比配合物2的发射、激发光谱

是由于二元体系1受光激发后发生了多吡啶铂(II)单元 $^3\text{MLCT}$ 激发态向紫精单元的光诱导电子转移, 使得 $^3\text{MLCT}$ 发光被淬灭. 为了验证这一推测, 我们通过Rehm-Weller方程(公式(1))计算了该体系光诱导电子转移过程的吉布斯自由能^[18]. E_{0-0} 对应配合物室温激发光谱与发射光谱交点515 nm处的能量, 第一氧化电位 E_{ox} 和第一还原电位 E_{red} 分别代表多吡啶铂配合物氧化电位(+1.43 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$)和还原电位(-0.76 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$). 根据公式(1)我们得出光诱导电子转移吉布斯自由能为-0.11 eV, 即该二元体系中从多吡啶铂(II)单元到紫精单元的光诱导电子转移过程是热力学上允许的.

$$-\Delta G_{\text{CS}} = E_{0-0} - (E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}). \quad (1)$$

瞬态吸收光谱进一步证实二元体系1发生了光诱导电子转移. 室温除氧溶液中配合物1及其参比配合物2瞬态吸收光谱及吸收动力学曲线如图5所示. 355 nm激光激发后, 配合物2乙腈溶液在500 ~ 700 nm呈现典型的 $^3\text{MLCT}$ 吸收(图5(a)), 并在410 nm左右出现明显的基态吸收漂白. 拟合630 nm处吸收动力学得出配合物2激发态 $^3\text{MLCT}$ 寿命为 6.5 ± 1 ns. 相比之下, 配合物1乙腈溶液的瞬态吸收光谱有明显不同, 在380 ~ 700 nm整个可见光范围内呈现宽的吸收带(图5(b)). 拟合400, 430, 600 nm处吸收动力学得到此处激发态寿命为 66 ± 2 ns, 这一寿命是参比配合物2的 $^3\text{MLCT}$ 吸收寿命10倍, 结合稳态光谱研究推测, 配合物1的除氧乙腈溶液受光激发后, 发生了从多吡啶铂(II) $^3\text{MLCT}$ 激发态向紫精单元的部分电子转移. 瞬态吸收光谱中没有看到明显的电荷分离态物种紫精自由基的吸收, 很可能是因为 $^3\text{MLCT}$ 激发态被部

图5 室温除氧溶液中配合物 **1** 及其参比配合物 **2** 的瞬态吸收光谱及其相应吸收动力学曲线

(a) **2** 的乙腈溶液; (b) **1** 的乙腈溶液; (c) **1** 的乙腈/甲醇混合溶液

分猝灭, $^3\text{MLCT}$ 瞬态吸收与紫精自由基吸收叠加造成. 向配合物 **1** 乙腈溶液中加入少量甲醇后, 在同样条件下进行瞬态吸收光谱测试(图 5(c)), 发现其瞬态吸收光谱发生了很大变化, 400 和 600 nm 处均呈现出明显的紫精自由基的特征吸收, 表明体系中发生了多吡啶铂(II) $^3\text{MLCT}$ 激发态向紫精单元的光诱导电子转移, 生成了电荷分离态^[16]. 通过 400 nm 处的动力学衰减曲线, 我们发现光诱导电子转移发生在激光脉冲内(< 7 ns), 因此估算光诱导电子转移的速率常数 k_{CS} 大于 $1.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 电荷分离态寿命(τ)长达 479 μs , 相应的电子回传速率 k_{CR} 约为 $2.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. 配合物 **1** 电荷分离态的寿命在乙腈/甲醇混合溶液中大大延长, 很可能是由于甲醇作为质子性溶剂对生成的电荷分离态起到了很好的稳定作用.

3 结论

本文设计合成了紫精桥连 4'-(4-甲基-苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶铂(II)的双核配合物 **1**, $\{[\text{MV}^{2+}(4\text{-CH}_3\text{PhN}^+\text{N}^+\text{NPtCl})_2]^{2+}\} \cdot 4\text{PF}_6^-$. 利用紫外可见吸收光谱、发光光谱、电化学循环伏安法、瞬态吸收光谱研究了该体系光诱导电子转移过程. 结果表明在甲醇/乙腈混合溶液中配合物 **1** 受光激发发生快速的电子转移, 生成长寿命的光诱导电荷分离态. 其光诱导电子转移的速率常数 k_{CS} 约为 $1.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 电子回传的速率常数 k_{CR} 约为 $2.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, 电荷分离态寿命长达 479 μs , 是目前文献报道的最高值. 这一研究结果为开发其在太阳能转换、人工模拟光合作用和光电器件方面的应用奠定了一定的基础.

参考文献

- 1 Feher G, Allen J P, Okamura M Y, et al. Structure and function of bacterial photosynthetic reaction centers. *Nature*, 1989, 339: 111–116

- 2 Balzani V, Credi A, Venturi M. Photochemical conversion of solar energy. *ChemSusChem*, 2008, 1: 26–58
- 3 Bredas J L, Norton J E, Cornil J, et al. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1691–1699
- 4 Borgstrom M, Shaikh N, Johansson O, et al. Light induced manganese oxidation and long-lived charge separation in a $\text{Mn}^{\text{II,III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-(bpy)}_3\text{-acceptor}$ triad. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 17504–17515
- 5 Imahori H, Tamaki K, Araki Y, et al. Stepwise charge separation and charge recombination in ferrocene-*meso*, *meso*-linked porphyrin dimer fullerene triad. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5165–5174
- 6 Curiel D, Ohkubo K, Reimers J R, et al. Photoinduced electron transfer in a β,β' -pyrrolic fused ferrocene-(zinc porphyrin)-fullerene. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 5260–5266
- 7 Shikhova E, Danilov E O, Kinayyigit S, et al. Excited-state absorption properties of platinum(II) terpyridyl acetylides. *Inorg Chem*, 2007, 46: 3038–3048
- 8 Lu W, Mi B X, Chan M C, et al. Light-emitting tridentate cyclometalated platinum(II) complexes containing sigma-alkynyl auxiliaries: Tuning of photo- and electrophosphorescence. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 4958–4971
- 9 Wong K M C, Yam V W W. Luminescence platinum(II) terpyridyl complexes—From fundamental studies to sensory functions. *Coord Chem Rev*, 2007, 251: 2477–2488
- 10 Yang Q Z, Wu L Z, Wu Z X, et al. Long-lived emission from platinum(II) terpyridyl acetylide complexes. *Inorg Chem*, 2002, 41: 5653–5655
- 11 Ding J, Pan D, Tung C H, et al. Synthesis and photophysical studies of calix[4]arene-based binuclear platinum(II) complexes: Probing metal-metal and ligand-ligand interactions. *Inorg Chem*, 2008, 47: 5099–5106
- 12 Han X, Wu L Z, Wu Z X, et al. Switching between ligand-to-ligand charge-transfer, intraligand charge-transfer, and metal-to-ligand charge-transfer excited states in platinum(ii) terpyridyl acetylide complexes induced by pH change and metal ions. *Chem Eur J*, 2007, 13: 1231–1239
- 13 Chakraborty S, Wadas T J, Hester H, et al. Platinum chromophore-based systems for photoinduced charge separation: A molecular design approach for artificial photosynthesis. *Inorg Chem*, 2005, 44: 6865–6878
- 14 Hissler M, McGarrah J E, Connick W B, et al. Platinum diimine complexes: Towards a molecular photochemical device. *Coord Chem Rev*, 2000, 208: 115–137
- 15 Suzuki S, Sugimura R, Kozaki M, et al. Highly efficient photoproduction of charge-separated states in donor-acceptor-linked bis(acetylide) platinum complexes. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 10374–10375
- 16 Lai S W, Chen Y, Kwok W M, et al. Organoplatinum(II) complexes with chromophore-acceptor dyad studied by ultrafast time-resolved absorption spectroscopy. *Chem Asian J*, 2010, 5: 60–65
- 17 Ding J, Feng K, Tung C H, et al. Long-lived charge separation in a dyad system containing cyclometalated platinum(II) complex and ferrocene donor. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 833–839
- 18 Rehm D, Weller A. Kinetics of fluorescence quenching by electron and H-atom transfer. *Isr J Chem*, 1970, 8: 259–271

Photoinduced electron transfer in a dinuclear platinum(II)-viologen dyad

WANG GeXia, SHI XiaoYan, FENG Ke, XING LingBao, ZHANG LiPing, TUNG ChenHo & WU LiZhu

Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China,

A novel dinuclear platinum (II) dyad **1** $\{[\text{MV}^{2+}(4\text{-CH}_2\text{PhN}^+\text{N}^+\text{NPtCl})_2]^{2+}\cdot 4\text{PF}_6^-\}$ with terpyridyl platinum(II) chromophore and viologen acceptor was synthesized in this work. Spectroscopic and electrochemical studies demonstrated the photoinduced electron transfer process taking place in the dyad. Time decay profiles at 400 and 600 nm for viologen radical cation gave the rate constants for charge separation $k_{\text{CS}} > 1.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ and charge recombination $k_{\text{CR}} = 2.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, respectively. The lifetime for the charge separated state is up to 479 μs in MeOH/CH₃CN at room temperature.

photoinduced electron transfer, charge separation, terpyridyl platinum(II) complex, viologen radical cation