

## 光致发光主客体配合物 $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的谱学研究

李 丹\*

(汕头大学化学系 汕头 515063)

支志明

(香港大学化学系 香港)

**摘要** 光致发光配合物 $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$  (PNP = 2,6-双二苯基膦吡啶)具有一个空腔,作为一个主体配合物,当客体分子尺寸和性质特点匹配时,主客体分子相互作用,主体配合物光致发光性能和谱学性质发生变化.利用电子吸收光谱、 $^{31}\text{P}$ 核磁共振波谱、发射光谱等方法,对不同客体分子存在下,配合物光物理性质改变情况作了深入的讨论.

**关键词** 主客体配合物,光致发光,超分子

## Spectroscopic Study on a Photoluminescent Host – Guest Complex $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$

LI Dan\*

(Department of Chemistry, Shantou University, Shantou, 515063)

CHE Chi – Ming

(Department of Chemistry, The University of Hong Kong, Hong Kong)

**Abstract** The photoluminescent complex  $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$ , PNP = 2,6-bis(diphenylphosphino)pyridine, which has an open cavity, can serve as a host – complex. When the size and character of the host match with those of the guest, the host and the guest may bind to each other. The changes in the photophysical properties of the complex caused by different guest molecules are explored by using electronic absorption,  $^{31}\text{P}$  NMR and emission spectrometry.

**Keywords** host – guest complex, photoluminescence, supramolecule

$d^{10}$  (次外层电子)金属配合物光谱学、光化学的研究已受到日益广泛的重视,由桥联膦配体组成的多核金(I)配合物的光物理、光化学更是备受关注<sup>[1~3]</sup>.很多金(I)配合物在室温下就能显示出光致发光的特性,研究表明<sup>[3]</sup>,发光有的来自金属中心的  $nd^9(n+1)s^1$  电子激发态(特别存在于具有 Au – Au 金属相互作用的体系,MC),有的来自金属 – 配

体电荷迁移 (MLCT) 过程,也有的来自配体本身 (IL),这些激发态能发生在基态无法进行的反应,例如可以利用其作为某些有机变换反应的光催化剂等<sup>[4]</sup>.

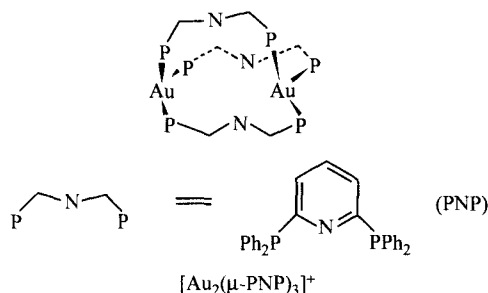
基于冠醚与穴状分子等大环有机化合物的超分子化学的研究十分迅速,并有了较为系统的研究<sup>[5]</sup>,相比之下,具有空腔的可作为主体配合物的例子就

\* E-mail: dli@stu.edu.cn

收稿日期:2000-03-31,修回日期:2000-05-29,定稿日期:2000-06-25,国家自然科学基金(29901004)、广东省博士启动基金(974008)和汕头大学“211工程”学科建设资助项目

(Received March 31, 2000. Revised May 29, 2000. Accepted June 25, 2000)

鲜见报道. 本文报道一个具有空腔的发光金(I)-膦配合物  $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$ , (PNP = 2,6-双二苯基膦吡啶), 加入外来的小分子/离子, 通过主客体分子间尺寸及性质特点的匹配, 接受客体分子, 并与客体分子发生相互作用, 实现分子自组装, 这种自组装的过程, 是分子几何尺寸、形状或相互作用的识别过程, 通过分子识别, 自组装体系具有独特的功能.



## 1 实验部分

### 1.1 试剂

三苯基膦  $\text{PPh}_3$  (Merk)、三氟甲基磺酸银  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  (Aldrich)、二水醋酸锌  $\text{ZnAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich)、高氯酸锂  $\text{LiClO}_4$  (BDH) 为市售直接使用. 三氟乙酸  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (Aldrich) 经蒸馏后使用. 光物理化学测量的溶剂都经过提纯.

配合物  $\text{AuPPh}_3\text{Cl}$ <sup>[6]</sup>,  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)$ <sup>[7]</sup> 由文献方法制备. 配体 2,6-双二苯基膦吡啶 (PNP) 和配合物  $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$  的合成已在前文<sup>[8]</sup> 报道.

### 1.2 仪器及测量

紫外可见吸收光谱、发射光谱分别在 Milton Roy Spectronic 3000 二极管阵列光谱仪和 Spex Fluorolog-2 光谱仪上测量.  $^{31}\text{P}$  核磁共振谱的记录在 Jeol 270MHz 的 FT-NMR 波谱仪上完成, 化学位移相对于  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . 发射光谱测量的溶液经至少四个“液氮-冻结-抽空-融化”过程进行脱气, 消除溶解氧的猝灭效应.

测定激发态寿命采用的激光源为 Quanta-Ray DCR-3 脉冲 Nd-YAG 激光器发出的脉冲激光 (355nm, 8ns)<sup>[4]</sup>. 量子产率的测量依照 Demar 和 Crosby 的方法<sup>[9]</sup> 进行: 采用硫酸喹宁 ( $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸溶液) 作为标准, 其量子产率为 0.546 (激发波长 200~390nm).

## 2 结果与讨论

### 2.1 $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 及配体 PNP 的光物理性质

2.1.1  $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$  及配体 PNP 的电子吸收光谱 室温下配体 2,6-双二苯基膦吡啶和配合物  $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$  在乙腈和二氯甲烷溶液的紫外可见吸收光谱较为相似, 图 1 给出了乙腈溶液两个化合物的吸收曲线. 配体 PNP 在 258nm 有一强吸收同时在约 300nm 处有一肩峰, 258nm 处的吸收来自  $l \rightarrow a_\pi$  跃迁 (沿用 Kutal<sup>[10]</sup> 的记法),  $l$  代表膦的孤对电子 (lone-pair electron),  $a_\pi$  是苯环的反键空轨道, 类似的跃迁常见于三苯基膦及其配合物中 ( $\lambda_{\text{max}} \approx 260\text{nm}$ )<sup>[11]</sup>. 文献[12]报道吡啶  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁位于  $\lambda_{\text{max}} = 252\text{nm}$  处, 对应的摩尔吸光系数  $\epsilon_{\text{max}} \approx 2.0 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (石油醚中), 这一跃迁很可能为  $l \rightarrow a_\pi$  跃迁所覆盖, 在图 1 的曲线中并未出现. 在 300nm 处的肩峰, 可能是由  $l \rightarrow \pi^*$  ( $\pi^*$  表示吡啶的  $\pi$  反键轨道) 跃迁所引起的. 配合物  $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$  的吸收光谱曲线与配体的极为相似, 表明配合物的吸收来自配体.

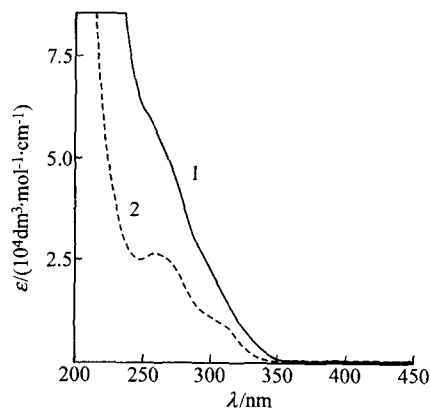


图 1 室温下乙腈中  $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$  (1) 和 PNP (2) 的紫外可见吸收光谱

2.1.2  $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$  及配体 PNP 的光物理性质 图 2 给出了配体 PNP 室温下的发射光谱曲线 (激发波长 300nm, 乙腈溶液), 其谱峰位于 525nm 处, 激发态寿命经测量为  $0.3\mu\text{s}$ , 表明激发态为三重态. 由于三苯基膦的发射光谱峰位于 480nm 处<sup>[11]</sup>, 因此可排除激发态为  $^3(l \rightarrow a_\pi)$ . 525nm 的发射可能来自  $^3(l \rightarrow \pi^*)$ . 配合物  $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$  的发射光谱 (图 3) 几乎与配体一致, 表明发射来自配体, 并且受金属配位的影响甚微.

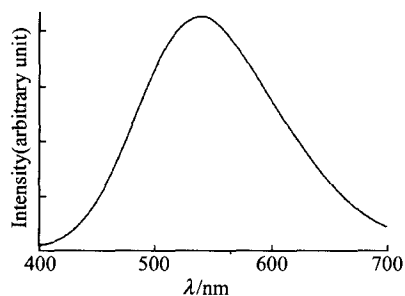


图2 PNP在乙腈中的发射光谱(激发波长 300nm)

配合物 $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 在不同溶剂的光物理性质列于表1. 配合物在不同溶剂的发射光谱峰能量并没有大的改变,但在二氯甲烷中,激发态寿命明显减小,这是由于二氯甲烷的猝灭效应所致,卤代烃对 $\text{Au}(\text{I})$ -膦配合物的激发态有猝灭效应,并发生光化学反应的情况十分普遍<sup>[4]</sup>.

表1 室温下溶剂对 $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 光物理性质的影响

Solvent	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}/\text{nm}$	$\tau/\mu\text{s}^*$	$\Phi^{\text{em}}^*$
Acetonitrile	525	1.5	$1.8 \times 10^{-3}$
Dichloromethane	520	0.1	$4.6 \times 10^{-3}$
Methanol	520	1.3	$1.3 \times 10^{-3}$

\*  $\tau$ —emission lifetime,  $\Phi^{\text{em}}$ —emission quantum yield

## 2.2 客体分子对空腔主体配合物 $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 谱学性质的影响

我们已报道<sup>[8]</sup>了配合物 $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的晶体结构,在该结构中,两个金属 $\text{Au} \cdots \text{Au}$ 的距离达486.6pm,不可能存在金属间的作用力,配合物中存在一个空腔,配体的吡啶氮处于空腔之中,这一Lewis碱一方面能与酸作用,另一方面能与外来金属离子进一步络合,因此该空腔对其它的离子具有较强的包合作用.这种包合作用(分子间作用力)将可能引起配合物光物理性质的改变.

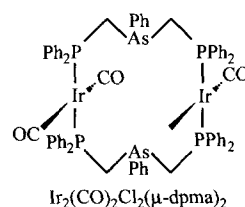
2.2.1  $^{31}\text{P}$ 核磁共振谱 表2总结了配合物 $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 在未加入及加入其它分子(约10倍于配合物的量)后 $^{31}\text{P}$ 核磁共振谱的化学位移值.所有的NMR谱图都只出现一个单峰,表明所加入的分子或者与配合物不发生作用,或者对称地发生作用.

对于加入 $\text{Cu}(\text{I})$ ,  $\text{Ag}(\text{I})$ 和 $\text{H}^+$ 等分子/离子, $^{31}\text{P}$ 化学位移值有较明显的改变,由40.5分别增大至44.9,50.6和43.5,且均为单峰,表明离子已对称地与配合物发生作用,参照Balch<sup>[13]</sup>曾报道类似的主体配合物 $\text{Ir}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dpma})_2$ ,在加入过量的 $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Tl}^+$ 离子后,这些离子进入dpma空腔,

导致 $^{31}\text{P}$ 化学位移由18.6分别改变至26.9,24.4和20.6,对于配合物 $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 体系,不排除 $\text{Cu}(\text{I})$ ,  $\text{Ag}(\text{I})$ 和 $\text{H}^+$ 等有进入配合物的空腔的可能.

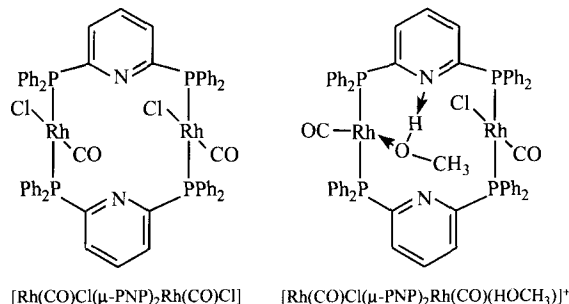
表2 室温下二氯甲烷中加入不同分子对 $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的 $^{31}\text{P}$  NMR化学位移的影响

molecules	Chemical shift $\delta$
—	40.5
$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)$	44.9
$\text{AgCF}_3\text{SO}_3$	50.6
$\text{CF}_3\text{COOH}$	43.5
$\text{LiClO}_4$	40.7
$\text{ZnAc}_2$	40.5
$\text{CH}_3\text{OH}$	41.6



加入过量的 $\text{Li}^+$ 未使化学位移发生改变,表明 $\text{Li}^+$ 的存在对配合物结构没有影响,可能是由于 $\text{Li}^+$ 直径较小,不能为配合物空腔所包含的缘故.比 $\text{Li}^+$ 更小的 $\text{H}^+$ 却能使化学位移增大(43.5),说明酸碱作用使吡啶氮质子化.醋酸锌的加入对配合物的化学位移没有造成影响,表明 $\text{Zn}^{2+}$ 离子并未与配合物发生作用.

在配合物中加入 $\text{CH}_3\text{OH}$ ,化学位移有所改变. Balch<sup>[14]</sup>在其类似的空腔配合物 $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\mu\text{-PNP})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ 中加入 $\text{CH}_3\text{OH}$ 后分离出配合物 $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\mu\text{-PNP})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{HOCH}_3)]^+$ ,这一情形与我们的空腔配合物极为相似, $\text{CH}_3\text{OH}$ 分子与配合物存在分子间作用,导致化学位移变化.我们曾试图分离加入 $\text{CH}_3\text{OH}$ 后的配合物,但未能成功.



2.2.2 配合物发光性质 客体分子的作用使配合物 $[\text{Au}_2(\mu\text{-PNP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的光致发光性能发生了较大的改变,这可能是由于发光体在包合后环境改

变所致. 碱金属离子使冠醚化合物的荧光增强, 质子化对穴状配体光谱学与光物理性质产生影响的研究在文献中已见报道<sup>[4]</sup>.

表 3 室温下二氯甲烷中加入不同分子对  
[Au<sub>2</sub>(μ-PNP)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的光物理性质的影响

Molecule	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}/\text{nm}$	$\tau/\mu\text{s}$	$\Phi^{\text{em}}$
—	520	0.1	$4.6 \times 10^{-3}$
CF <sub>3</sub> COOH	500	0.1	$1.7 \times 10^{-3}$
LiClO <sub>4</sub>	510	0.1	$3.9 \times 10^{-3}$
AuPPh <sub>3</sub> Cl	500	0.1	$3.2 \times 10^{-3}$
AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	546	0.9	$9.1 \times 10^{-3}$
[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](ClO <sub>4</sub> )	570	0.4	$2.3 \times 10^{-2}$

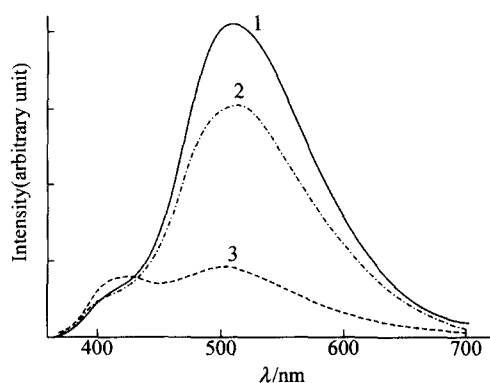


图 3a [Au<sub>2</sub>(μ-PNP)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )  
在未加入(1)和加入  $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
CF<sub>3</sub>COOH(3)或 LiClO<sub>4</sub>(2)的发射光谱  
激发波长 300nm

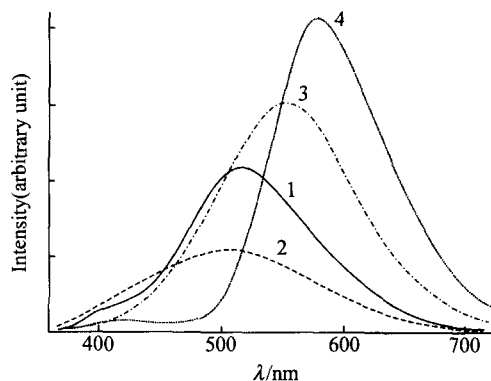


图 3b [Au<sub>2</sub>(μ-PNP)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )  
在未加入(1)和加入  $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
AuPPh<sub>3</sub>Cl(2), AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>(3)或  
[Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)(4)的发射光谱  
激发波长 300nm

配合物[Au<sub>2</sub>(μ-PNP)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 在加入不同分子前后光物理性质的数据列于表 3. 加入 10 倍于配合物量的 CF<sub>3</sub>COOH, LiClO<sub>4</sub>, AuPPh<sub>3</sub>Cl, AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 和

[Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>) 前后配合物的发射光谱如图 3a, 3b 所示.

配合物[Au<sub>2</sub>(μ-PNP)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 在 CF<sub>3</sub>COOH 的存在下, 虽然激发态寿命没有大的变化, 但发射峰能量有所位移, 量子产率和发射峰强度(表 3, 图 3a)明显减小, 表明 H<sup>+</sup> 的加入与原配合物发生作用, 从而影响其光物理性质. 而加入 LiClO<sub>4</sub> 后, 无论发射峰位置、强度, 还是激发态寿命、量子产率变化不大, 因此 Li<sup>+</sup> 的加入不影响配合物结构和性质. 这些与前面<sup>31</sup>P 核磁共振谱的结论是吻合的.

而在加入 AuPPh<sub>3</sub>Cl 后, 虽然  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$  有所变化(图 3b), 但激发态寿命及量子产率(表 3)变化不大, 不难想象, AuPPh<sub>3</sub>Cl 分子较为庞大, 即使是 Au<sup>+</sup> 离子直径也较大, 难以被配合物所包含是意料中的. 我们不排除由于 AuPPh<sub>3</sub>Cl 存在, AuPPh<sub>3</sub>Cl 与原配合物[Au<sub>2</sub>(μ-PNP)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 相互作用引起发射光谱谱峰能量有所改变的可能.

对于加入 AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 和[Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>) 的情况, 配合物[Au<sub>2</sub>(μ-PNP)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 发射峰的能量明显红移(表 3, 图 3b), 激发态寿命及量子产率也相应改变, AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 和[Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>) 与主体配合物发生了明显的作用, 进一步验证了前面<sup>31</sup>P 核磁共振谱的结论. 值得一提的是加入[Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>) 后, 体系的量子产率明显地提高, 并且发射能量由 520nm 明显红移至 570nm, 我们推测, 主客体分子相互作用的结果, 形成 Cu(I) 与 PNP 配体中吡啶氮的作用, 导致光照下形成 MLCT(Cu→PNP) 激发态, 这在 Cu(I) - 吡啶衍生物的配合物体系中十分普遍<sup>[15,16]</sup>.

### 3 结论

配合物[Au<sub>2</sub>(μ-PNP)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 中存在一个空腔, 可以作为主体分子, 当加入 CF<sub>3</sub>COOH, AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 和[Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>) 等客体分子时, 主客体分子发生相互作用, 主体配合物[Au<sub>2</sub>(μ-PNP)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的光致发光性能发生较大的改变, 特别是在[Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>) 的存在下, 主客体系的发光量子产率明显提高, 通过这种分子识别的自组装过程, 自组装体系具有独特的功能.

由于不同的客体与主体的相互作用不同, 使自组装体系的光物理性质各异, 因此该配合物可以作为客体分子的检测探针或传感器.

## References

- 1 W. H. Chan, T. C. W. Mak, C. M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2275.
- 2 H. Xiao, Y. X. Weng, W. T. Wong, T. C. W. Mak, C. M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 221.
- 3 V. W. Yam, *Comm. Inorg. Chem.*, **1997**, 62.
- 4 D. Li, C. M. Che, H. L. Kwong, V. W. W. Yam, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 3325.
- 5 V. Balzani, F. Scandola, "Supramolecular Photochemistry", Ellis Horwood, London, **1991**, p. 267.
- 6 M. I. Bruce, B. K. Nicholson, O. B. Shawkataly, *Inorg. Synth.*, **1989**, 26, 324.
- 7 G. J. Kubas, *Inorg. Synth.*, **1979**, 19, 90.
- 8 S. J. Shieh, D. Li, S. M. Peng, C. M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 195.
- 9 J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 991.
- 10 C. Kotal, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 99, 213.
- 11 D. Li, K. E. Yang, S. W. Huang, Q. Z. Jiang, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **1996**, 16, 10 (in Chinese).
- 12 W. Fresenius, J. F. K. Huber, E. Pungor, "Table of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds", Springer - Verlag, New York, **1989**, p. U130.
- 13 A. L. Balch, M. M. Olmstead, D. E. Oram, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 4021.
- 14 F. E. Wood, J. Hvorslef, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6986.
- 15 D. R. McMillin, J. R. Kirchhoff, V. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, 64, 83.
- 16 K. R. Kyle, C. K. Ryu, J. A. DiBenedetto, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 2954.

(Ed. CHENG Biao)

(ZHENG Guo - Cheng)