Meso-四(对-酰氧基苯基)卟啉铂配合物的合成和性能

骆开均* 张黎芳 徐玲玲 谢 运 王建伟 景 凯
(四川师范大学化学与材料科学学院 成都 610068)

摘 要 合成了 meso-四(对-酰氧基苯基)卟啉铂配合物。采用 UV-Vis、^{1}H NMR、MS、光致发光光谱、DSC、热台偏光显微镜等分析测试技术对化合物的结构和性能进行了表征。结果表明,配合物在 660 nm 附近有较强的三线态发射,磷光量子效率在 0.183 ~ 0.211 之间,三线态寿命为 8.86 ~ 13.52 μs。表明在卟啉铂 meso 位上连接长链酰氧基后,能够降低三线态寿命,减少配合物分子间的相互作用。同时长链酰氧基的引入赋予配合物液晶性质。这类卟啉铂配合物有望用作有机电致发光器件和线偏振发光器件的磷光材料。

关键词 meso-四(对-酰氧基苯基)卟啉铂配合物,磷光,合成,液晶
中图分类号:O621.2 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2010)06-0684-07
DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90461

具有室温磷光特性的钯/铂卟啉在光化学、医学、生物分析、传感器、探针等领域有着广泛的应用[1~3]。卟啉化合物及其金属锌等配合物也是一种色度饱和的红光染料,可作为有机电致发光器件(OLED)的荧光染料[4,5]。近年来,人们发现基于卟啉铂磷光染料的 OLED 具有比四苯基卟啉(TPP)等卟啉化合物高得多的器件量子效率。其原因是这类磷光材料在发光过程中能利用单线态和三线态激子,突破内量子效率不大于 25% 的理论局限。1998 年 Forrest 等[6]首次将八乙基卟啉铂(PtOEP)掺杂到三(8-羟基喹啉)铝(Alq3)中制备了红光 OLED 器件,器件的外量子效率达 4%,内量子效率达 23%;彭俊彪等[7]利用咔唑取代卟啉铂(6CPt)掺杂在以笼形多面体硅氧烷(poss)封端的聚烷基芴(PFO(poss))中得到了外量子效率最大(5.68%)的红光器件;郭建华等[8]将四苯基卟啉掺杂在双(酚基吡啶)铱配合物($PePP_2$)主体材料中,获得了发射波长为 668 nm 的红光器件。但是由于这些卟啉铂配合物具有较长的三线态寿命,磷光寿命一般为 30 ~ 90 μs[6,9],导致器件在高电流密度下产生发光点饱和,三线态激子间相互猝灭,使发光效率在高电流密度下急剧下降。本文通过在四苯基卟啉中位上引入酰氧基的方法,合成了 3 种不同链长的 5,10,15,20-四(对酰氧基苯基)卟啉铂配合物。实验表明,这些配合物在室温下有较强的磷光强度。在脱气条件下,测得其磷光寿命分别为 13.52、8.86 和12.45 μs,远远小于 PtOEP 等卟啉铂的磷光寿命,同时酰氧基的引入也赋予这类卟啉铂化合物液晶性质。虽然关于卟啉及其金属锌、钴、镍等配合物的液晶材料已有许多报道[10~15],但这种既具有短寿命磷光性质,又具有液晶性质的卟啉铂配合物还未见报道。这类磷光液晶材料在液晶显示器的背光源、有机偏振发光器件、分子电子器件等方面均具有潜在的应用[16]。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

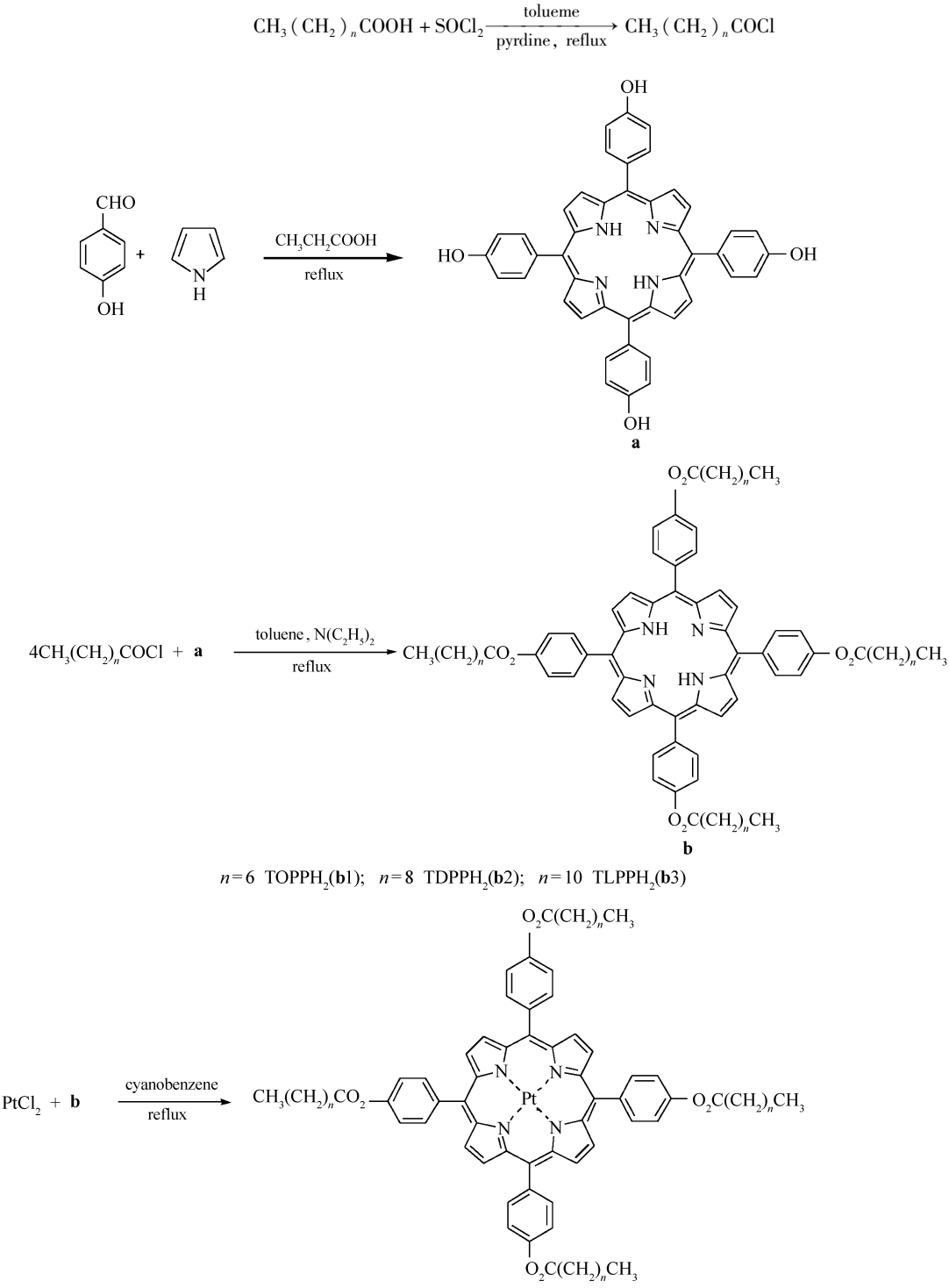
Perkin Elmer LS5 型荧光/磷光分光光度仪(美国 PE 公司);UV-4802S 型双光束紫外分光光度计(上海优浦科学仪器有限公司);Bracker Varian Unity-Plus400 型核磁共振仪(美国 Varian 公司);CARLO ERBA 1106 型元素分析仪(意大利 Carlo-Erba 公司);P. E DSC-7 型热分析仪(美国 PE 公司);F12 pols Leitz Laborlux 型热台偏光显微镜(带摄像装置)(德国徕卡公司);FINNIGAN-LCQ^{DECA} MS 型质谱仪(美国 Thermo 公司);Edinburgh FLS-920 型稳态/瞬态荧光光谱仪(英国 Edinburgh 公司),微秒 Xe 灯。所用试剂均为分析纯。无水甲苯的处理:在甲苯中加入金属钠片和少量二苯甲酮作指示剂然后加热回流,直

2009-07-13 收稿,2009-09-23 修回
国家自然科学基金(20472060)和四川省科技厅应用基础(07JY029-015)资助项目
通讯联系人:骆开均,男,教授; E-mail:有机功能材料; 研究方向:luo-k-j007@163.com

至溶液变成深蓝色后常压蒸馏,得到无水甲苯。配合物量子效率的测定采用四苯基卟啉锌(分析纯,百灵威公司)作参考物。

1.2　四(对-酰氧基苯基)卟啉及其铂配合物的合成

合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1　Syntheses of meso-tetrakis (4-*n*-acyloxylphenyl) porphyrins and their platinum(Ⅱ) complexes

1.2.1　四(对-酰氧基苯基)卟啉的合成　四(对-羟基)苯基卟啉(化合物 **a**)的合成按照文献[17]方法

合成,产率 26%。

正癸酰氯的合成:称取癸酸 9.03 g 溶于 25 mL 无水甲苯中,加入 4.03 mL 吡啶,滴加9 mL $SOCl_2$,加热回流。3 h 后停止反应,过滤,用甲苯洗涤,蒸去过量的甲苯及 $SOCl_2$,即可得到癸酰氯,产率 85%。采用同样的合成方法得到正辛酰氯(产率 80%)和正十二烷基酰氯(产率 78%)。

四(对-正癸酰氧基苯基)卟啉($TDPPH_2$,化合物 **b**2):在三颈瓶中将 0.31 g 四(对-羟基)苯基卟啉溶于 15 mL 无水甲苯中,滴入 1 mL 三乙胺。滴加经 10 mL 无水甲苯稀释的 0.5 g 正癸酰氯(0.5 h 内加完),N_2气保护,加热回流 8 h,蒸去溶剂、三乙胺及过量的癸酰氯。以硅胶为固定相,V(石油醚):V(乙酸乙酯) =4.5∶1 混合溶液为淋洗剂进行柱层析,蒸去溶剂后得到的粗品,以硅胶为固定相,V(氯仿):V(石油醚):V(乙酸乙酯) =5∶1∶0.1 混合液为淋洗剂进行二次层析。蒸去溶剂,80 ℃下真空干燥 24 h,得 0.22 g 紫色固体 $TDPPH_2$,产率 37%。

采用同样方法制备得到四(对-正辛酰氧基苯基)卟啉($TOPPH_2$,化合物 **b**1)和四(对-正十二烷基酰氧基苯基)卟啉($TLPPH_2$,化合物 **b**3),产率均为 45%。

1.2.2 *四(对-酰氧基苯基)卟啉铂的合成* 四(对-正癸酰氧基)苯基卟啉铂 (TDPPPt,化合物 **c**2) 的合成方法参照文献[18,19],将 11.9 mg $PtCl_2$加入至 12 mL 苯氰中,加热回流 5 h,生成 $Pt(PhCN)_2Cl_2$,冷却后加入 39.6 mg $TDPPH_2$,继续回流 2 h,得暗棕色溶液。将溶液减压蒸馏至干,所得的固体物质进行柱层析,以硅胶为固定相,用 V(三氯甲烷):V(石油醚) =5∶1 的混合液作淋洗液,收集橙色谱带,所得溶液除去溶剂,80 ℃真空干燥 24 h,即得 38.7 mg TDPPPt,产率 85%,mp 218 ℃(清亮点)。

采用同样合成方法得四(对-正辛酰氧基苯基)卟啉铂(TOPPPt,化合物 **c**1)和四(对-正十二烷基酰氧基苯基)卟啉(TLPPPt,化合物 **c**3),产率分别为 89% 和 87%,mp 分别为 225 ℃(清亮点)和 164 ℃(清亮点)。

1.3 液晶性质的测定

利用差示扫描量热法(DSC)确定卟啉化合物的相转变温度,升温速率为 10 ℃/min,样品测试在 N_2气下进行,并通过带有摄影装置的热台偏光显微镜得到液晶的光学织构。

1.4 光物理性质的测定

1.4.1 *溶液紫外可见光谱和光致发光的测定* 将样品溶解在二氯甲烷中,摩尔浓度为 10 μmol/L,分别测试它们的紫外-可见光谱和光致发光光谱。

1.4.2 *固体薄膜* 固体薄膜采用通用型聚苯乙烯(齐鲁石化公司,型号:7535)作主体材料。将聚苯乙烯(PS)和样品溶解在二氯甲烷中,用匀胶机甩胶成膜,在 60 ℃下真空干燥 5 h 除去溶剂,配合物在 PS 中的质量分数为 10%。

1.4.3 *样品的脱气处理* CH_2Cl_2用无水氯化钙干燥 24 h 后蒸馏;THF 加入金属钠和少量二苯甲酮后加热回流至溶液变成深蓝色,然后蒸馏。将配合物分别溶解在二氯甲烷和四氢呋喃中,摩尔浓度为 10 μmol/L。样品在测试前通入高纯 Ar 气(99.999%),鼓泡 1.5 h 以除去溶液中的 O_2 气。

2 结果与讨论

2.1 化合物的表征

化合物 **b**1:^{1}H NMR($CDCl_3$,400 MHz),δ_H:8.78(8H,s,β-pyrrole),7.49 ~ 8.22(16H,m,Ar—H),2.73 ~ 2.82(8H,m,$OOCCH_2$),1.26 ~ 1.95(40H,m,$(CH_2)_n$),0.89 ~ 0.93(12H,s,CH_3),-2.83(2H,s,N—H);MS(ESI) m/z:1 183.6(M +1)。

化合物 **b**2:^{1}H NMR($CDCl_3$,400 MHz),δ_H:8.78(8H,s,β-pyrrole),7.48 ~ 8.22(16H,m,Ar—H),2.73 ~ 2.77(8H,m,$OOCCH_2$),1.26 ~ 1.94(56H,m,$(CH_2)_n$),0.89 ~ 0.92,(12H,s,CH_3),-2.83(2H,s,N—H);MS(ESI) m/z:1 295.7(M +1)。

化合物 **b**3:^{1}H NMR($CDCl_3$,400 MHz),δ_H:8.78(8H,s,β-pyrrole),7.25 ~ 8.16(16H,m,Ar—H),2.71 ~ 2.78(8H,m,$OOCCH_2$),1.26 ~ 1.97(72H,m,$(CH_2)_n$),0.88 ~ 0.90(12H,s,CH_3),-2.83(2H,s,N—H);MS(ESI) m/z:1 407.9(M +1)。

化合物 **c1**:^{1}H NMR($CDCl_3$,400 MHz),δ_H:8.78(8H,s,β-pyrrole),7.24 ~ 8.11(16H,m,Ar—H),2.72 ~ 2.77(8H,m,$OOCCH_2$),1.25 ~ 1.93(40H,m,$(CH_2)_n$),0.92 ~ 0.95(12H,s,CH_3);MS(ESI) m/z:1 376.6(M + 1);$C_{76}H_{84}N_4O_8Pt$ 元素分析值(实测值)/%:C 66.29(66.53),H 6.15(6.11),N 4.07(4.03)。

化合物 **c2**:^{1}H NMR($CDCl_3$,400 MHz),δ_H:8.78(8H,s,β-pyrrole),7.26 ~ 8.15(16H,m,Ar—H),2.72 ~ 2.76(8H,m,$OOCCH_2$),1.25 ~ 1.94(56H,m,$(CH_2)_n$);0.89 ~ 0.93(12H,s,CH_3);MS(ESI) m/z:1 488.7(M + 1);$C_{84}H_{100}N_4O_8Pt$ 元素分析值(实测值)/%:C 67.76(67.16),H 6.77(6.53),N 3.76(3.71)。

化合物 **c3**:^{1}H NMR($CDCl_3$,400 MHz),δ_H:8.78(8H,s,β-pyrrole),8.11 ~ 8.15(16H,m,Ar—H),2.71 ~ 2.76(8H,m,$OOCCH_2$),1.25 ~ 1.92(72H,m,$(CH_2)_n$),0.88 ~ 0.90(12H,s,CH_3);MS(ESI) m/z:1 600.7(M + 1);$C_{92}H_{116}N_4O_8Pt$ 元素分析值(实测值)/%:C 68.96(68.42),H 7.30(7.18),N 3.50(3.46)。

2.2　配合物的^{1}H NMR 解析

由卟啉自由碱与配合物^{1}H NMR 图谱相比较可知,δ_H -2.83 左右的峰为吡咯环上 N—H 键上的2 个 H 所致,生成铂卟啉配合物后,由于卟啉孔穴 N—H 键上的 H 被 Pt 取代,所以 δ_H -2.83 处的峰消失,这表明卟啉自由碱与 Pt^{2+} 配位生成了卟啉铂配合物。

2.3　配合物光物理性质

2.3.1　*配合物的 UV-Vis 吸收光谱*　合成的卟啉配体及其铂配合物在 CH_2Cl_2 中的紫外-可见吸收光谱数据见表 1 和图 1(图 1 只给出了 $TDPPH_2$ 和 TDPPPt 的吸收光谱)。卟啉配体 Soret 带在 420 nm 左右,Soret 带源于 $A_{1s}\rightarrow{}^1B'_{3u}$ 跃迁。Q 带有 4 个峰,其最大吸收峰分别在 515、550、590 和 645 nm 左右,且强度依次减弱,属于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁。形成铂配合物后,Soret 带蓝移至 399 nm。Q 带吸收峰的个数减少为 2 个,其最大吸收分别蓝移至 509 和 539 nm。Q 带吸收峰的减少是由于卟啉配体属于 D_{2h} 点群,配合物则属于 C_{4h} 点群。生成配合物后,卟啉环中心被金属离子占据,卟啉大环上 4 个 N 原子均与中心金属离子配位,而使金属卟啉分子对称性提高,能级靠近,这是大多数卟啉化合物的共同特性。由于填充 d 电子的 e_g(dπ)金属轨道与卟啉环 e_g(LUMO)轨道相互作用,使卟啉环的 e_g(LUMO)轨道能级升高,其 Q 带与 Soret 带的吸收阈值发生蓝移。电子光谱的变化表明,金属离子与卟啉配位生成了金属卟啉配合物。

表 1　配体和配合物的紫外-可见和光致发光光谱数据

Table 1　UV-Vis absorption and fluorescence data of porphyrins and corresponding complexes

Sample	λ_{max}/nm($10^5\varepsilon$/($cm^{-1}\cdot mo^{-1}\cdot L$))					λ_{em}/nm	
	Soret band		Q band				
$TOPPH_2$	427(2.43)	514(0.213)	549(0.040)	590(0.029)	645(0.019)	652	708
$TDPPH_2$	419(2.61)	515(0.118)	552(0.051)	590(0.037)	645(0.026)	646	708
$TLPPH_2$	424(1.94)	515(0.310)	550(0.049)	590(0.024)	645(0.021)	650	709
TOPPPt	399(2.15)	509(0.401)	539(0.061)			661	758
TDPPPt	399(1.62)	510(0.255)	539(0.054)			653	755
TLPPPt	399(1.28)	509(0.207)	539(0.037)			657	768

2.3.2　*配合物的 PL 发射光谱*　室温下测试配合物在 CH_2Cl_2 溶液中的光致发光(PL)光谱见表 1,配体 $TDPPH_2$ 和配合物 TDPPPt 的 PL 光谱见图 2。图中可见,卟啉配体 $TOPPH_2$、$TDPPH_2$ 和 $TLPPH_2$ 的 PL 光谱分别在 650 nm 左右出现最大峰,在 708 nm 左右出现强度较弱的发射峰,这是卟啉分子第一激发单线态 S_1 到基态 S_0 的荧光发射峰,分别对应于卟啉分子在 Q 带的吸收。形成配合物后,TOPPPt、TDPPPt 和 TLPPPt 最大发射峰分别在 661、653 和657 nm处,此外,在 758、755 和 768 nm 处出现 1 个强度极弱的发射峰(见表 1),这些发射峰归属于配合物 Q 带激发三线态的发光。与卟啉自由碱相比,分别红移了 9、7、7 nm 和 50、47、59 nm。造成这种红移现象主要原因:1)Q 带的激发三线态能量比相应的激发单线态能量要低一些[20];2)卟啉环 meso 位上酰氧基中 O 原子上的给电子效应使得卟啉环的共轭效应有一定程度的增强,进一步降低了激发态能量。另外,从表 1 中可见,随着酰氧基碳链长度的增加,吸收和发射波

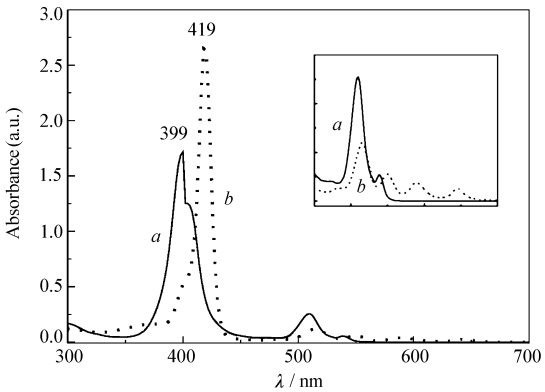


图1 TDPPPt(*a*)和TDPPH$_2$(*b*)在二氯甲烷(10 μmol/L)中的紫外-可见吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of (*a*) TDPPPt and (*b*) TDPPH$_2$ in CH_2Cl_2 solution (10 μmol/L)

Inset: expanded spectra in the region of 450 to 700 nm

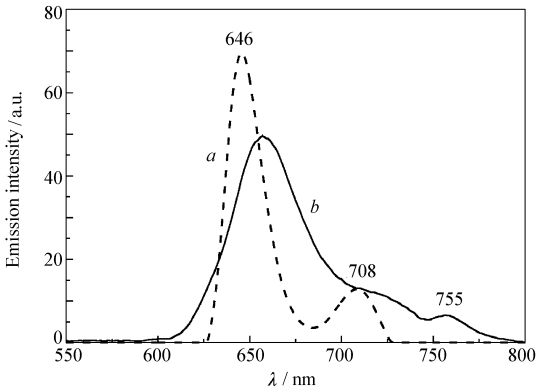


图2 TDPPH$_2$(*a*)和TDPPPt(*b*)在二氯甲烷(10 μmol/L)中的光致发光光谱(λ_{ex} = 410 nm)

Fig. 2 Photoluminescence spectra of (*a*) TDPPH$_2$ and (*b*) TDPPPt in CH_2Cl_2 solution (10 μmol/L, λ_{ex} = 410 nm)

长仅有少量的位移,说明碳链长度的变化对吸收和发射光谱影响较小。为了进一步考察在卟啉 meso 位上引入长链酰氧基后配合物分子之间的相互作用,本文测试了配合物 TLPPPt 在 $CHCl_2$溶液和 PS 薄膜中的 Q 带的 PL 光谱(图3)。结果发现,二者的 PL 光谱基本一致,强度最大的发射波长均出现在657 nm 处,TLPPPt 在 PS 薄膜的 PL 光谱仅在 635 nm 处出现1个肩峰,在 725 nm 处的峰强度稍有增强,没有发现由于分子激基缔合物(excimer)产生的光谱明显红移现象,表明在卟啉中位上引入长链的酰氧基后增加了分子尺寸和空间位阻,有助于降低配合物在主体材料中的相互作用。

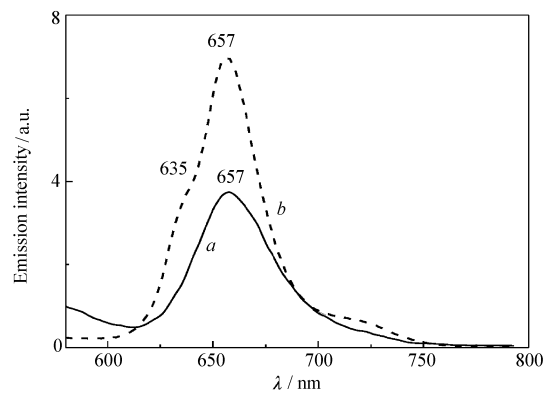


图3 TLPPPt 在二氯甲烷溶液和聚苯乙烯固体薄膜中的光致发光光谱

Fig. 3 PL spectra of TLPPPt in CH_2Cl_2 solution and in PS film

a. TLPPPt; *b*. TLPPPt film

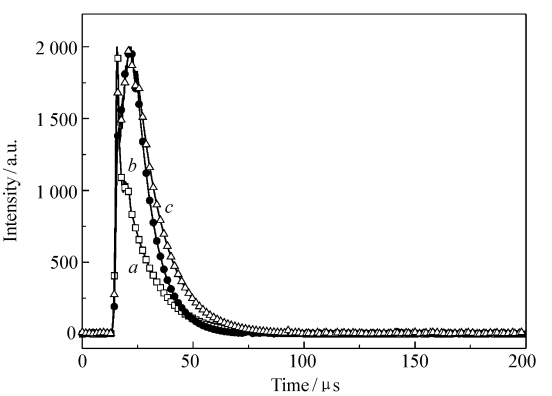


图4 配合物 TDPPPt(*a*)、TOPPPt(*b*)和 TLPPPt(*c*)磷光衰减曲线图

Fig. 4 Phosphorescence decay profiles of (*a*) TDPPPt, (*b*) TOPPPt and (*c*) TLPPPt in degassed CH_2Cl_2 solution (10 μmol/L)

2.3.3 *配合物的磷光寿命和外量子效率* 卟啉铂配合物在室温下具有较强的磷光,这是因为引入 Pt 原子后提高了自旋和轨道的耦合,缩短了磷光寿命,使原有的三线态增加了某些单线态的特性,增加了系间窜跃的能力,从而使禁阻的辐射弛豫有效发生,磷光得以顺利发射。金属卟啉铂类分子的室温磷光寿命一般在微秒级范围内,并且均有较高的 PL 量子效率。本文对所合成的配合物的室温磷光寿命进行了测试,将配合物溶解在二氯甲烷中,摩尔浓度为 10 μmol/L,测试前溶液先经过脱气处理以消除 O_2 气对溶液的淬灭作用,磷光衰减曲线见图4。图中可见,3个不同碳链的卟啉配合物均呈现指数衰减特征,配合物的磷光寿命为:τ_{TOPPPt} = 13.52 μs, τ_{TDPPPt} = 8.86 μs, τ_{TLPPPt} = 12.45 μs。磷光寿命达到微秒级,与 PtOEP 等卟啉铂配合物相比较,室温磷光寿命有所降低。其原因可能是由于分子受激时,酰氧基中 O 原

子上的孤对电子所产生的 n-π^* 跃迁会增强分子在激发态的系间窜跃(ISC)能力,这种作用使得配合物的磷光寿命进一步降低。本文用四苯基卟啉锌(Φ_F = 0.03)作为参考物质[20],测定了所合成的卟啉配合物在四氢呋喃(THF)溶液中的外量子效率。外量子效率公式:$\Phi_S = \Phi_R(I_S/I_R)(A_R/A_S)(n^{2S}/n^{2R})$,式中,$\Phi_S$、$\Phi_R$分别为样品和参考物的量子效率,$I_S$、$I_R$分别为样品和参考物的发射强度(以积分面积计),$A_S$和$A_R$分别为样品和参考物在激发波长处的吸光度,$n_S$和 n_R分别为样品和参考物溶液的折光系数,所有测试均在室温下进行。配合物 TOPPPt、TDPPPt 和 TLPPPt 在 THF 溶液中的量子效率分别为 0.211、0.183 和 0.204。

2.4　配合物的液晶性

许多研究结果表明[13~16,21],在卟啉 meso 位引入长链酰氧基后,卟啉配合物大都具有液晶性质。对样品的 DSC 和偏光显微镜分析证明,所合成的卟啉铂配合物均有液晶性质。各配合物液晶相的相变温度及相变焓列于表2。由表2 可知,各配合物均具有双变液晶性。在升温过程中,随着碳链的增长,相变起始温度降低(从 52.93 ℃降至 22.51 ℃),清亮点减小(从 225.60 ℃降至 164.73 ℃),相区宽度逐渐变窄(从 172.67 ℃降至 142.22 ℃)。在降温过程中,各配合物的液晶性有相同的变化规律。配合物的光学织构见图 5。另外,从化合物的相变温度可以看出,TOPPPt 有 2 个双折射的中间相,而 TDPPPt 和 TLPPPt 只有 1 个液晶相态。各配合物的相转变焓类似于盘状液晶[22]。

表 2　配合物的相变温度和相应的热焓值

Table 2　Phase transition temperature and corresponding enthalpy for complexes

Sample	Mesophase, transition temperature and enthalpy change	
	heating[a] t/℃ / ΔH/(kJ·mol^{-1})	cooling[b] t/℃ / ΔH/(kJ·mol^{-1})
TOPPPt	C $\frac{52.9}{3.28}$ D_1 $\frac{152.1}{20.10}$ D_2 $\frac{225.6}{4.27}$ I	C $\frac{45.9}{-5.77}$ D_1 $\frac{76.5}{-7.57}$ D_2 $\frac{214.1}{-12.86}$ I
TDPPPt	C $\frac{46.2}{8.73}$ D $\frac{218.2}{32.29}$ I	C $\frac{35.1}{-10.79}$ D $\frac{192.3}{-31.47}$ I
TLPPPt	C $\frac{22.5}{25.68}$ D $\frac{164.7}{4.80}$ I	C $\frac{6.7}{-18.50}$ D $\frac{127.2}{-8.44}$ I

C: Crystal state; D: Discotic phase; I: Isotropic liquid; *a*. data were obtained by DSC under nitrogen at heating rate of 10 ℃/min; *b*. data were obtained by DSC under nitrogen at cooling rate of 10 ℃/min.

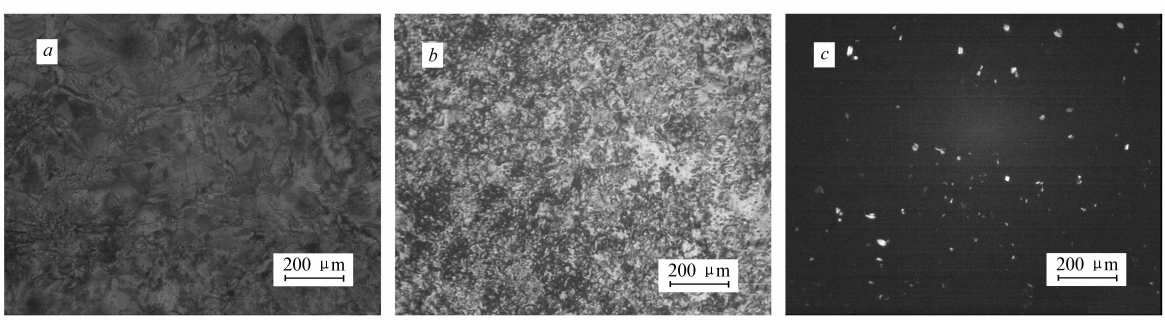


图 5　TOPPPt(*a*)、TDPPPt(*b*)和 TLPPPt(*c*)的偏光显微织构图

Fig. 5　Photomicrographs of (*a*) TOPPPt, (*b*) TDPPPt and (*c*) TLPPPt

Optical textures of (*a*), (*b*) and (*c*) were obtained on heating to 206, 101 and 25 ℃, respectively

参　考　文　献

1　Vanderkooi J M, Wright W W, Erecinska M. *Biol Chem*[J], 1990, **29**: 5 332

2　Papkovsky D B, Riordan T O, Soinif A. *Biol Chem Soc Trans*[J], 2000, **28**: 74

3　De Hass R R J. *Histochem Cytochem*[J], 1999, **47**: 183

4　Burrows P E, Forrest S R, Sibley S P. *Appl Phys Lett*[J], 1996, **69**: 2 959

5　Virgili T, Lidzey D G, Bradley D D C. *Adv Mater*[J], 2000, **12**(1): 58

6 Baldo M A, O'Brien D F, Forrest S. *Nature*[J], 1998, **395**: 151
7 XIE Yu-Qing(谢玉卿), GUO Jian-Hua(郭建华), PENG Jun-Biao(彭俊彪), CAO Yong(曹镛), WANG Rui(王锐). *Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2005, **54**(7): 3 424
8 GUO Jian-Hua(郭建华), WU Ying(吴英), YE Kai-Qi(叶开其), SUN Ying-Hui(孙迎辉), WANG Rui(王锐). *J Mol Sci*(分子科学学报)[J], 2005, **25**(1): 1
9 Kvitha Jakka, Chang S-Y, Chi Yue. *Adv Funct Mater*[J], 2005, **15**(2): 223
10 Goodby J W, Robison P S, Teo B K. *Mol Cryst Liq Cryst Lett*[J], 1980, **56**: 303
11 Shimizu Y, Miya M, Nagata A. *Chem Lett*[J], 1991, **21**(1): 25
12 Kubota S, Koyama T, Hanabusa K P. JP 01 056 709[P], 1989
13 Bruce D W, Wali M A, Wang Q M. *J Chem Soc Chem Common*[J], 1994: 2 089
14 Liu W, Shi Y H, Shi T S. *Liq Cryst*[J], 2003, **30**(11): 1 255
15 LIU Wei(柳巍), SHI Yu-Hua(师宇华), WANG Yin-Jie(王银杰), SHI Tong-Shun(师同顺), ZHANG Wan-Jin(张万金). *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**: 200
16 Aldred M P, Contoret A E A, Farrar S R. *Adv Mater*[J], 2005, **17**: 1 368
17 SHI Tong-Shun(师同顺), LIU Wei(柳巍). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 1998, **15**: 73
18 Xiao D, Mo Y Y, Wang K M. *J Hunan Univ*[J], 2004, **31**: 24
19 Aladr A D, Longo F R, Finarell J D. *J Org Chem*[J], 1967, **32**: 476
20 Lai S W, Hou Y J, Chu C M. *Inorg Chem*[J], 2004, **43**: 3 724
21 NING Jing-Heng(宁静恒), ZHAO Hong-Bin(赵鸿斌), ZHOU Ning(周宁), GU Zheng(顾铮), LI Chun-Qing(李纯清). *Chinese J Org Chem*(有机化学)[J], 2005, **25**(11): 1 381
22 Greegg B A, Fox M A, Bard A. *J Am Chem Soc*[J], 1989, **111**: 3 024

Synthesis and Properties of meso-Tetrakis(4-*n*-acyloxylphenyl) Porphyrin Platinum(Ⅱ) Complexes

LUO Kai-Jun*, ZHANG Li-Fang, XU Ling-Ling, XIE Yun, WANG Jian-Wei, JING Kai
(*College of Chemistry and Materials, Sichuan Normal University, Chengdu* 610068)

Abstract Three meso-tetrakis(4-*n*-acyloxylphenyl) porphyrins and their platinum(Ⅱ) complexes were synthesized. The structures of the compounds and photophysical properties were characterized by ^{1}H NMR, MS, UV-Vis and photoluminescence(PL) spectroscopies. Differential scanning calorimetry(DSC) and polarizing microscope were used to probe liquid properties of the complexes. Strong triplet emission peaks at around 660 nm were observed with phosphorescence quantum efficiencies(0.183 ~ 0.211) in THF solution and triplet lifetime (8.86 ~ 13.52 μs) in degassed CH_2Cl_2 solution. The results show that the attached acyloxy of the long carbon chains at the meso-positions of tetrakis(4-hydroxylphenyl) porphyrin can reduce phosphorescent lifetime and aggregation between molecules. Further, these complexes reveal characteristic of liquid crystal for long carbon chain acyloxy at the meso-positions of porphyrin complexes. It is possible that these new complexes can be used as applicable phosphorescent emitters in organic light emitter devices (OLEDs) and polarized luminescent devices.

Keywords meso-tetrakis(*n*-acyloxylphenyl) porphyrin complex, phosphorescence, synthesis, liquid crystal