中国科学: 化学 2017 年 第 47 卷 第 6 期: 757 ~ 766
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 固体无机化学专题

# 含1,10-邻菲罗啉和1,3-双(二苯膦基)丙烷的Cu(I)配位化合物的结构及光物理性质

林森[1], 范伟伟[1], 王果[1], 崔洋哲[1], 刘建明[2], 施林熙[3], 李中峰[1], 金琼花[1*], 杨玉平[4], 张振伟[5], 刘月英[1]

1. 首都师范大学化学系, 北京 100048
2. 北京大学数学科学学院, 北京 100871
3. 中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002
4. 中国民族大学理学院, 北京 100081
5. 首都师范大学物理系, 北京太赫兹光谱与成像研究重点实验室, 教育部太赫兹光电技术重点实验室, 北京 100048
*通讯作者, E-mail: jinqh204@163.com

收稿日期: 2016-11-21; 接受日期: 2017-02-24; 网络版发表日期: 2017-05-26
国家自然科学基金(编号: 21171119, 11104360, 11204191, 81573832)、国家高技术研究发展计划(863)基金(编号: 2012AA063201)、北京市自然科学基金(编号: 2172017)、北京市教育委员会科学研究基地发展项目和国家重大科研设备发展专项基金(编号: 2012YQ14000508)资助项目

**摘要** 用1,10-邻菲罗啉(phen)和1,3-双(二苯膦基)丙烷(dppp)作为配体合成了5种配合物[Cu(dppp)(phen)]X, X=$BF_4$ (**1**)、$SO_3CF_3$ (**2**)、$NO_3$ (**3**)、SCN (**4**)、I (**5**). 在室温下, 这些配合物的固体粉末在560~600 nm都显示了良好的光物理性质. 配合物**1**~**5**的固态发射位于绿光到黄绿光光谱区域内. 配合物**5**的量子产率($\Phi_p$)较高, 约为18%, 室温下的寿命($\tau_p$)约为10.1~11.2 μs, 因此在制备发射器件上有潜在应用. 本文采用含时密度泛函理论(TD-DFT)对配合物**1**~**5**的吸收和发射光谱进行理论计算. 从单晶结构可知, 在配合物**2**中, 相邻的phen配体间存在强的π-π堆积作用, 并在空间堆积成二维网状结构.

**关键词** Cu(I)配合物, 1,10-邻菲罗啉, 1,3-双(二苯膦基)丙烷, 光物理性质, 太赫兹, 密度泛函理论计算

## 1 引言

有机发光二极器件(OLED)的研究在配位化学领域不断发展, 目前许多具有良好发光性质的配合物已被报道, 它们的发光范围覆盖了全部可见光光谱波段[1]. 由于过渡金属原子的强烈自旋-轨道耦合作用, 其与有机分子形成配位化合物时可使有机分子的发光效率显著增强. 例如, 典型的金属铱(III)和铂(II)形成的配合物能够产生较高的发光效率, 并具有较好的热稳定性. 基于这样的特点, 这些配合物能在OLED材料中得到广泛应用[2]. 但是金属配合物具有成本较高、性价比低的缺点, 因此, 开发高效、廉价的新型磷光材料作为OLED发光材料已成为全球性的研究热点. 目前, 一些科学家将研究目标转移至Cu(I)配合物的发光材料. 与铱(III)和铂(II)等金属配合物相比, Cu(I)配合物成本较低, 提取技术也较为成熟. 含

引用格式: 林森, 范伟伟, 王果, 崔洋哲, 刘建明, 施林熙, 李中峰, 金琼花, 杨玉平, 张振伟, 刘月英. 含1,10-邻菲罗啉和1,3-双(二苯膦基)丙烷的Cu(I)配位化合物的结构及光物理性质. 中国科学: 化学, 2017, 47: 757–766
Lin S, Fan W, Wang G, Cui Y, Liu J, Shi L, Li Z, Jin Q, Yang Y, Zhang Z, Liu Y. Structures and photophysical properties of copper(I) complexes bearing 1,10-phenanthroline and 1,3-bis(diphenylphosphino)propane. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 757–766, doi: 10.1360/N032016-00203

© 2017 《中国科学》杂志社 

膦配体和氮配体的混配一价铜配合物的研究已很广泛, 也有大量的Cu(I)配合物已应用于OLED器件中[3]. 2009年, 张黎明等[4]发表了一系列具有高发射波长的[Cu(N-N)(P-P)]$BF_4$配合物. 2013年, Bergmann等[5]报道了一系列中性的Cu(I)配合物, 这些配合物均具有较高的光致发光量子产率以及抗氧化性. 其中对于常见的双齿螯合含氮配体1,10-邻菲罗啉(phen), 它和金属形成的配位化合物中, phen通过分子中的低能态π*轨道从而形成四电子配体. 由于phen配体本身较大, 因此在与金属形成配合物后, 能在一定程度上阻止溶液中配合物分子与溶剂分子(或抗衡阴离子)形成五配位的激发态络合物而导致的非辐射跃迁过程, 因此避免了配合物的发光效率下降. 此外, 该配体也能够在阻止四配位一价铜配合物在激发态时的扁平化问题[6]. 因此含有Phen的四配位Cu(I)配合物通常具有良好的光物理性质[7~12].

Cu(I)配合物中存在的电子跃迁类型主要包括: 金属中心d→p(MC)电子跃迁和金属到配体π*的荷移跃迁(MLCT). 关于[Cu(N,N)(P,P)]$^{+/0}$ (N,N=phen, P,P=diphosphine)体系[13], 其最高占有轨道(HOMO)具有金属d(Cu)轨道的特点, 膦配体对该轨道也具有一定的贡献, 而最低未占据分子轨道(LUMO)基本上来源于phen配体. 因此, 对应于最低能量的三重激发态的发射本质是归因于金属到配体的荷移跃迁($^3$MLCT). MLCT跃迁的结果通常是对其几何构型的改变(配位几何的平坦化变形), 这种跃迁对应于从$d^{10}$到$d^9$的铜离子结构的改变, 这样有效地抑制了非辐射过程造成的Jahn-Teller畸变, 因此抑制了由畸变产生的激发态下配体的解离和溶剂诱导的激基配合物的形成[14,15].

本课题组[16]对氮、膦配体混配Cu(I)配合物进行了较多研究, 为了进一步研究不同阴离子对[Cu(N,N)(P,P)]$^+$体系的结构、发光性能的影响, 并揭示其发光机理, 我们合成了5个单核一价铜配合物[Cu(dppp)(phen)](X) (X=$BF_4$ (**1**)、$SO_3CF_3$ (**2**)、$NO_3$ (**3**)、SCN (**4**)、I (**5**)). 本文研究了上述5个配合物的合成、结构、固态光物理性质, 并用DFT理论计算对这些配合物的发光机理进行了深入研究, 而且对这类配合物进行了太赫兹谱的研究. 配合物**1**在之前的文章中有所报道[17], 我们利用紫外光谱、发光效应以及太赫兹时域光谱的角度对它进行表征测试.

本文在极短的太赫兹辐射相干波长范围内(0.2~3 THz) (6.6~100 $cm^{-1}$)测量了配合物**1~5**的太赫兹光谱, 显示出远红外区域内分子的振动模式及亚毫米级的电磁波谱. 太赫兹光谱是表征这些配合物结构和性质的新兴的检测手段[18,19].

## 2 实验部分

### 2.1 试剂和仪器

所有的药品均商业购买, 没有进一步纯化. $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$、$[Cu(CH_3CN)_4]SO_3CF_3$和$[Cu(CH_3CN)_4]NO_3$根据参考文献进行合成[20,21]. 元素分析(C、H、N)是通过Vario EL元素分析仪(德国)测定. 红外光谱通过傅里叶360 FTIR红外光谱仪(赛默飞世尔科技电热公司, 美国), 在400~4000 $cm^{-1}$的波长采用KBr压片法测定. 核磁共振氢谱($^1$H NMR)和$^{31}$P NMR是在室温下通过Bruker DPX 600 MHz测磁共振仪(德国)测定. 荧光发射激发光谱以及寿命是通过爱丁堡FLS920稳态-瞬态光谱仪(英国)进行测定, 测试过程中使用积分球, 将测试的数据记录并积分. 激发光谱使用450 W的Xe灯激发源. 荧光寿命在适当的波长和100 Hz的频率下通过微秒闪光灯测定记录, 量子产率在室温下通过合适的角度在HORIBA JOBIN NanoLog荧光光谱仪(法国)上记录. 所用激发光是滨松R928的光电倍增管(日本). 太赫兹吸收光谱通过首都师范大学太赫兹时域光谱仪(中国)测定, 该光谱仪是基于电导转换和电光晶体检测的远红外光. 测量太赫兹的样品是通过纯化的晶体压片后制得, 并在$N_2$环境下排除水蒸气影响的前提下进行测定. 通过太赫兹时域光谱仪测定的太赫兹有效频率在0.2~3.0 THz.

### 2.2 配合物的制备

#### 2.2.1 [Cu(dppp)(phen)]$BF_4$ (**1**)的制备

将55.58 mg (0.15 mmol) $Cu(BF_4)_2$和9.53 mg (0.15 mmol) Cu混合于15 mL乙腈和5 mL二氯甲烷的混合溶液中, 搅拌约30 min. 待溶液完全由蓝色变为无色后, 将1,10-phen (39.6 mg, 0.3 mmol)、dppp (123.73 mg, 0.3 mmol)加入到该混合液中并搅拌3 h. 反应产物过滤, 滤液静置后结晶得到配合物[Cu(dppp)(phen)]$BF_4$的黄色晶体. $C_{39}H_{34}BCuF_4N_2P_2$元素分析计算值为C, 62.99; H, 4.58; N, 3.77%, 测量值为C, 62.97; H, 4.61; N, 3.76 %; 红

外光谱(KBr压片, $cm^{-1}$)为3437m, 1624w, 1510w, 1481w, 1435m, 1422m, 1162s, 1143s, 1084s, 1056s, 998w, 996w, 849m, 824w, 792w, 742s, 730m, 699s, 651w, 509s, 493w, 445w; $^{1}$H NMR数据为($CDCl_3$, 600 MHz, 298 K) $\delta$, ppm: 7.86~8.69 (m, 16H), 7.17~7.31 (m, 40H), 2.31~2.72 (m, 4H), 1.51 (m, 8H); $^{31}$P NMR数据为($CDCl_3$, 243 MHz, 298 K) $\delta$, ppm: 12.76 (s, dppp).

### 2.2.2　[Cu(dppp)(phen)]$CF_3SO_3$ (**2**)的制备

配合物**2**的合成方法同**1**. 将$Cu(BF_4)_2$换为$Cu(CF_3SO_3)_2$ (54.25 mg, 0.15 mmol). 得到黄色配合物**2**. $C_{81}H_{72}Cu_2F_6N_4O_7P_4S_2$元素分析理论值为C, 59.18; H, 4.38; N, 3.40%, 测定值为C, 59.17; H, 4.35; N, 3.44%. 红外光谱(KBr压片, $cm^{-1}$)为3480m, 3056w, 2915s, 2857m, 1625w, 1587w, 1510s, 1483s, 1435m, 1424m, 1341w, 1272s, 1222s, 1150s, 1099m, 1030s, 999w, 970w, 847s, 830w, 797s, 745s, 728s, 695s, 637s, 572m, 547w, 507s, 477s, 422w; $^{1}$H NMR数据为($CDCl_3$, 600 MHz, 298 K) $\delta$, ppm: 7.87~8.86 (m, 16H), 7.17~7.36 (m, 40H), 2.30~2.87 (m, 4H) 1.99 (m, 8H). $^{31}$P NMR数据为($CDCl_3$, 243 MHz, 298 K) $\delta$, ppm: −12.44 (s, dppp).

### 2.2.3　[Cu(dppp)(phen)]$NO_3$ (**3**)的制备

配合物**3**的合成方法同配合物**1**, 将$Cu(BF_4)_2$换为$Cu(NO_3)_2$ (28.13 mg, 0.15 mmol). 最后得到黄色晶体配合物**3.** $C_{20}H_{20}CuN_2P_2O_3$元素分析理论值为C, 52.01; H, 4.33; N, 6.07%, 测定值为C, 52.43; H, 4.05; N, 6.19%. 红外光谱(KBr压片, $cm^{-1}$)为3442m, 3049w, 2057s, 1623w, 1588w, 1481w, 1434m, 1422m, 1308w, 1097m, 1026w, 999w, 841s, 742s, 728m, 698s, 652w, 509s, 492w; $^{1}$H NMR数据为($CDCl_3$, 600 MHz, 298 K) $\delta$, ppm: 7.58~8.82 (m, 8H), 7.10~7.50 (m, 20H), 1.46 (d, 2H), 1.30 (m, 4H). $^{31}$P NMR数据为($CDCl_3$, 243 MHz, 298 K) $\delta$, ppm: 33.56 (s, dppp).

### 2.2.4　[Cu(dppp)(phen)]SCN (**4**)的制备

配合物**4**的合成方法同配合物**1**, 利用0.2 mmol的CuSCN (24.33 mg, 0.2 mmol), dppp (82.50 mg, 0.2 mmol)和1,10-phen (39.65 mg, 0.2 mmol)反应得到黄色的晶体. $C_{40}H_{34}CuN_3P_2S$元素分析理论值为C, 67.26; H, 4.76; N, 5.88%, 测定值为C, 67.13; H, 4.81; N, 5.69%; 红外光谱(KBr压片, $cm^{-1}$)数据为3442m, 3049w, 2057s, 1623w, 1588w, 1481w, 1434m, 1422m, 1308w, 1097m, 1026w, 999w, 841s, 742s, 728m, 698s, 652w, 509s, 492w; $^{1}$H NMR数据为($CDCl_3$, 600 MHz, 298 K) $\delta$, ppm: 7.58~8.80 (m, 8H), 7.10~7.52 (m, 20H), 1.49 (d, 2H), 1.15 (m, 4H); $^{31}$P NMR数据为($CDCl_3$, 243 MHz, 298 K) $\delta$, ppm: 33.24 (s, dppp).

### 2.2.5　[Cu(dppp)(phen)]I (**5**)的制备

室温下, 向10 mL乙腈中加入CuI (57.16 mg, 0.3 mmol)、dppp (123.74 mg, 0.3 mmol)、1,10-phen (59.47 mg, 0.3 mmol)搅拌, 4 h后过滤. 得到的黄色滤液在室温下挥发, 几天后从溶液中析出黄色块状晶体[Cu(dppp)(phen)]I. $C_{39}H_{34}CuIN_2P_2$元素分析计算值为C, 59.81; H, 4.37; N, 3.58%; 测量值为C, 60.49; H, 4.47; N, 3.82%. 红外光谱(KBr压片, $cm^{-1}$)为3041m, 1621s, 1479s, 1433s, 1095s, 997s, 846s, 793s, 509s, 1508m; $^{1}$H NMR数据为($CDCl_3$, 600 MHz, 298 K) $\delta$, ppm: 7.90~8.96 (m, 8H), 7.10~7.53 (m, 20H), 1.45 (d, 2H), 1.26 (m, 4H). $^{31}$P NMR数据为($CDCl_3$, 243 MHz, 298 K) $\delta$, ppm: −19.54 (s, dppp).

### 2.3　X射线单晶测试

配合物**1~5**晶体的原始数据都是在Bruker SMART-X衍射仪(德国)收集. 室温下, 采用石墨单色器Mo Kα射线($\lambda$=0.71073 Å), 以$\omega$扫描方式收集独立衍射点. 在解出配合物的结构之前已对收集的数据进行半经验吸收矫正, 并且在SHELEX-97程序上采用全矩阵最小二乘法差值傅里叶技术对除H原子外的所有原子的坐标及各向异性热参数进行修正, 修正因子为$F^2$[22,23]. 首先在电子密度云中找到所有的氢原子, 然后将它们放置在计位点上, 再调整细化模型, 使其位移参数尽可能与原始结构中键合的氢原子参数一致. 晶体学数据和结构精修数据见表1 (配合物**1~5**的CCDC号分别是1060907、1060908、1060909、1060910、1060911).

## 3　结果与讨论

### 3.1　配合物1~5的合成

配合物**1~5**通过铜盐和phen配体反应并加入dppp配体(图1)合成的. 其中, 配合物**1~3**的合成方法是: 先将$CuX_2$ (X=$BF_4$、$SO_3CF_3$、$NO_3$)和Cu单质在$CH_3CN$和$CH_2Cl_2$的混合溶液中反应. 当溶液由蓝色变为无色时,

**表 1** 配合物**1**~**5**的晶体数据

| 配合物 | 分子式 | 分子质量 | 晶系 | 空间群 | *a* (Å) | *b* (Å) | *c* (Å) | *β* (°) | *V* (Å$^3$) | *Z* | 密度 (g cm$^{-3}$) | *μ* (mm$^{-1}$) | *T* (K) | $R^{a)}$ | $\omega R_2^{b)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | $C_{39}H_{34}BCuF_4N_2P_2$ | 742.97 | 单斜晶系 | *Cc* | 16.5632 (18) | 12.9652 (13) | 32.995 (3) | 90.1520 (10) | 7085.6 (12) | 8 | 1.393 | 0.759 | 298(2) | 0.0464 | 0.1016 |
| **2** | $C_{81}H_{72}Cu_2F_6N_4O_7P_4S_2$ | 1642.51 | 单斜晶系 | *P*2(1)/c | 25.68 (2) | 16.6660 (14) | 18.9851 (17) | 100.5940 (10) | 7987(8) | 4 | 1.366 | 0.734 | 298(2) | 0.2357 | 0.5846 |
| **3** | $C_{20}H_{20}CuN_2O_3P_2$ | 461.86 | 单斜晶系 | *P*2(1)/c | 10.4293 (4) | 32.4198 (14) | 10.2460 (4) | 96.702(2) | 3440.7(2) | 8 | 1.783 | 1.483 | 296(2) | 0.0596 | 0.1222 |
| **4** | $C_{40}H_{34}CuN_3P_2S$ | 714.24P-2(1)/c | 单斜晶系 | *P*2(1)/c | 10.4325 (10) | 32.106 (3) | 10.5122 (11) | 96.4820 (10) | 3498.5(6) | 4 | 1.356 | 0.809 | 298(2) | 0.0876 | 0.1204 |
| **5** | $C_{39}H_{34}CuIN_2P_2$ | 783.06 | 单斜晶系 | *Cc* | 16.2339 (16) | 13.1181 (12) | 32.825 (3) | 90.2670 (10) | 6990.3 (11) | 8 | 1.488 | 1.630 | 298(2) | 0.0485 | 0.1075 |

a) $R=\sum(||F_o|-|F_c||)/\sum|F_o|$; b) $\omega R_2=[\sum(\omega|F_o|^2-|F_c|^2)^2/\sum\omega|F_o|^2]^{1/2}$

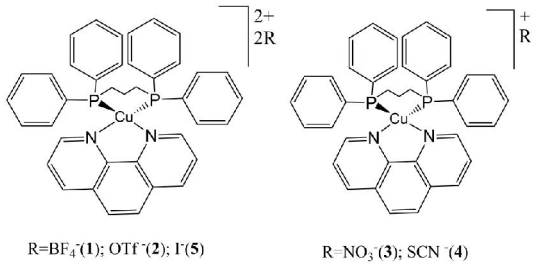



**图 1** 配合物**1**~**5**的分子结构图

再加入dppp和phen两种配体. 让phen配体和铜盐CuX (X=SCN、I)在溶液中反应, 再加入稍过量的dppp配体, 在二甲基甲酰胺(DMF)和$CH_2Cl_2$混合溶剂中得到配合物**4**, 在DMF和$CH_3CN$的混合溶剂中得到配合物**5**. 配合物的合成流程图如图2所示. 所有配合物的晶体学数据和结构精修数据见表1, 部分键长键角数据见表S1 (网络版补充材料)中.

### 3.2 X射线单晶衍射测试

配合物**2**的分子结构图如图3(a)所示, 配合物**1**、**3**、**4**、**5**的分子结构图如图4所示. 如图3(a)所示, 铜原子处于一个被dppp和phen螯合的高度扭曲四面体环境中. 这5个配合物中铜原子周围的配位几何构型基本相似($N_2P_2$配位模式). 对于配合物**2**的扭曲变形主要来源于两种配体的螯合咬角(P(1)–Cu(1)–P(2) 99.9 (1)°和 N(1)−Cu(1)−N(2) 80.4(7)°). 两个phen配体平面之间的平均距离为3.721 Å (图3(a)). 通过测定晶体结构显示在分子中phen配体的苯环平面与相邻分子间的苯环平面形成的π-π堆积结构, 使得 $[Cu(phen)(dppp)]^+$ 阳离子行成二聚体的结构排布, 这和已报道的 $[Cu(phen)(POP)]BF_4$[24] 和 $[Cu(dmpp)(dppp)]PF_6$ 的分子堆积类似[25]. 而在配合物**1**、**3**、**4**、**5**的分子结构中不存在这样的π-π堆积作用. 在这些配合物中Cu–N和Cu–P的键长分别在2.036 (2)~2.153 (2) Å和2.238 (6)~2.256 (4) Å, 这与报道的二亚胺以及双膦配体配位的一价铜配合物的键长一致[26]. 值得注意的是, 配合物**2**分子中通过两种不同的氢键而形成了二维的网状结构, 其拓扑图如图3(b)所示.

### 3.3 发光特性

在室温下, 测试了几个配合物在$CH_2Cl_2$溶剂中的紫外吸收光谱(图5). 这些配合物在404~410 nm波长下显示出了紫外吸收($\varepsilon$=3500~14000 mol$^{-1}$ dm$^3$ cm$^{-1}$), 这

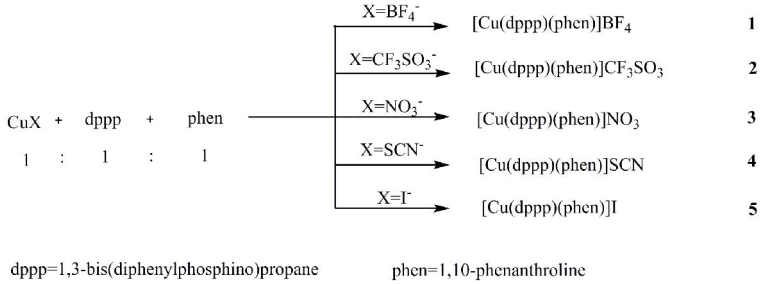



**图 2** 配合物**1**~**5**的合成路线图

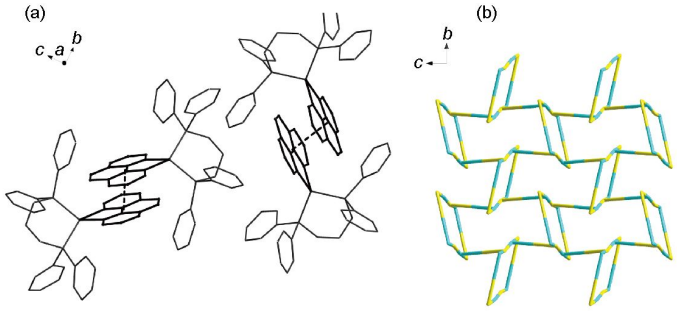



**图 3**　(a) 配合物**2**的分子结构图; (b) 配合物**2**的拓扑图(网络版彩图)

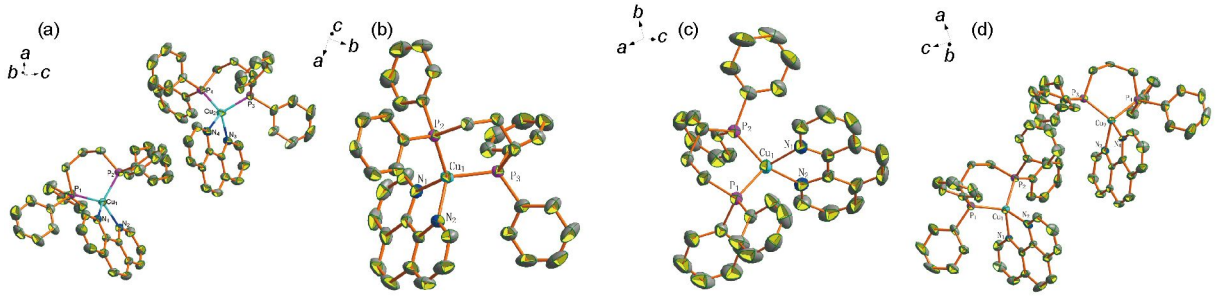



**图 4**　配合物**1** (a), **3** (b), **4** (c), **5** (d)的分子结构图(网络版彩图)

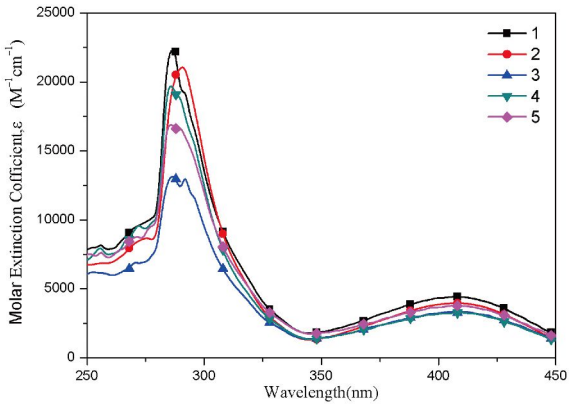



**图 5**　配合物**1**~**5**的紫外吸收光谱(网络版彩图)

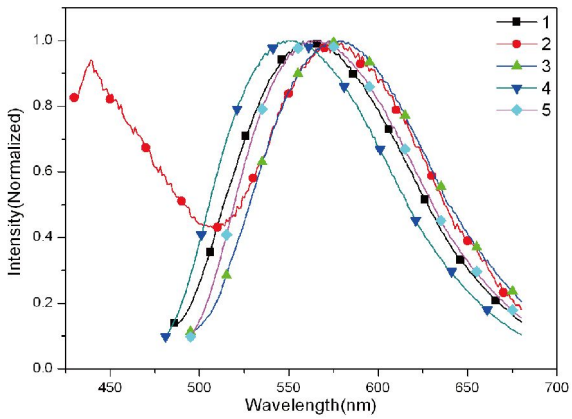



**图 6**　配合物**1**~**5**的荧光发射光谱图(网络版彩图)

归属于配合物中金属到配体之间的MLCT荷移跃迁[27]. 在紫外吸收波段也可能是混杂有一些配体内的ILCT (π-π*)荷移跃迁[28~32]. 在[Cu(phen)dppp]$^+$形成的配合物中, 在280~290 nm波长附近检测到一定高能量的吸收($\varepsilon$=10$^4$ mol$^{-1}$ dm$^3$ cm$^{-1}$). 总的来讲, 这几个配合物在300和400 nm附近的吸收都基本相似, 因此说明这些配合物中不同的阴离子对其分子轨道能量没有影响.

在286 nm的激发波长下, 配合物**1**~**5**显示了绿光范围内的固态发射光谱, 其发射光谱图如图6所示. 与配合物**1** (565 nm)和配合物**5** (566 nm)的发射波长相比, 配合物**2**的发射波长发生了红移, 这可能是因为在配合物**2**中由于π-π堆积作用或其分子之间的相互作用形成的二维拓扑结构促进了低能量的MLCT跃迁[33]. 配合物**2**中显示了蓝光光谱范围内的发射($\lambda$=431 nm), 表明其分子中存在有配体内部的(π-π*)跃迁[34]. 然而与配合物**3**的发射峰(576 nm)相比, 配合物**4**的发射峰(552 nm)位置却发生了蓝移. 这可能是因为在配合物**4**中存在更低能量的基态轨道, 或更高能量的激发态轨

道, 使得配合物**4**的分子中电子跃迁产生的能级差较大. 因此, 可以将配合物**1~5**应用于绿光发光器件. 结合本课题组[35]之前的发表成果, 也可以通过调控不同的抗衡阴离子, 在分子内部产生不同强弱的氢键, 进而改变氮配体的电子结构, 从而实现配合物从绿光到黄光的发光.

### 3.4 TD-DFT计算

为了揭示所报道的一系列一价铜配合物的发光机理, 本文对这些配合物做了含时密度泛函理论的理论计算. 在计算时, 基于密度泛函中的B3LYP杂化密度泛函和6-31G**基组对结构中的阳离子进行优化. 由于所有的阳离子均相同, 因此进行了相同的优化, 仅将化合物**1**的优化结果列于表2中. 对于紫外吸收, 进行单线态基态几何优化, 对于磷光发射, 进行第一激发三重态几何优化. 配合物**1**的前沿分子轨道与低能态的电子吸收和发射跃迁如图7所示. 关于配合物**1**的TD-DFT研究图像如图7所示, 计算结果见表2和3. 关于其他配合物的TD-DFT计算结果见表S2.

通过TD-DFT计算, 将吸收和磷光光谱结果进一步合理化计算. 配合物**1**是配合物**1~5**的典型代表. 从图7、表2和3可知, HOMO轨道的贡献来源于Cu(3d) (20%)、phen (14%)和dppp (66%). 然而LUMO+6轨道基本上集中于dppp (85%). 因此, 在286.49 nm处从HOMO到LUMO+6轨道电子跃迁归因于$^{1}$MLCT/$^{1}$LLCT (Cu(3d)/phen→dppp), 与实验实际测量的286 nm基本吻合.

配合物**1**的发射特性的研究是利用TD-DFT/B3LYP/6-31G**方法进行计算的. 对于其发射光谱, 配合物**1**的HOMO-1轨道主要由Cu(3d) (20%)、dppp (46%)和phen(34%)组成, 然而LUMO轨道主要由Cu(3d) (6%), dppp (27%) and phen (67%)贡献(表3). 因此, 计算出的配合物**1**中低能态发射表明$^{3}$MLCT轨道的跃迁混杂有一些$^{3}$LLCT/$^{3}$ILCT的特点, 从LUMO到HOMO-1轨道跃迁是在506.88 nm, 其数据结果见表2.

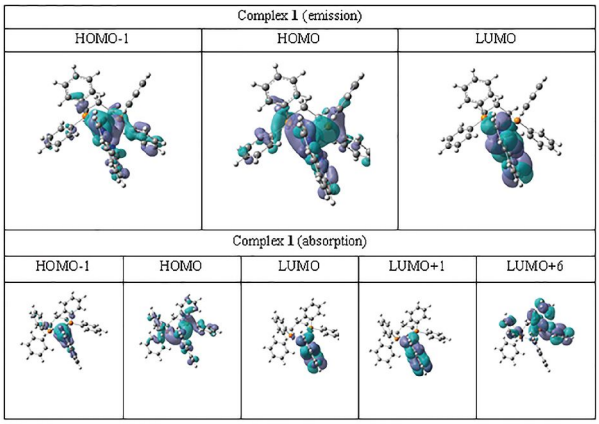



**图 7** 配合物**1**的TD-DFT轨道图(网络版彩图)

**表 2** 配合物**1**通过TD-DFT计算的吸收和发射状态的跃迁

| 配合物 | 状态 | 跃迁 | *E* (nm) (eV) | 振子强度 (O.S.) | 分配 | 测量值(nm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 吸收 | HOMO→LUMO+6 (0.6462) | 286.49 (4.33) | 0.1064 | $^{1}$MLCT | 286 |
| | 发射 | LUMO→HOMO-1 (0.6664) | 506.88 (2.45) | 0.0000 | $^{3}$IL/$^{3}$MLCT | 565 |

**表 3** B3LYP/6-31G**下配合物**1**的部分分子轨道杂化(%)以及阳离子优化结构的吸收和发射跃迁TD-DFT计算

| | 轨道 | 能量(eV) | MO贡献(%) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cu (3d) | P–P | N–N |
| 吸收 | LUMO+6 | −2.71 | 5 | 85 | 10 |
| | LUMO+1 | −4.46 | 2 | 14 | 84 |
| | LUMO | −4.57 | 6 | 26 | 68 |
| | HOMO | −7.70 | 20 | 66 | 14 |
| | HOMO-1 | −8.27 | 25 | 31 | 44 |
| 发射 | LUMO | −4.76 | 6 | 27 | 67 |
| | HOMO | −6.86 | 15 | 51 | 34 |
| | HOMO-1 | −8.46 | 20 | 46 | 34 |

而固态的发射测量值(565 nm)应该归因于后者.

在室温下, 这些配合物**1**~**5**的固态发射寿命经测定分别为11.2、10.6、10.7、10.1和10.9 μs. 配合物**4**的寿命很短, 显示出了一种很强的金属中心自旋轨道耦合贡献. 配合物**1**~**5**的量子产率分别是8%、4%、9%、3%和18%. 为了弄清楚配合物**5**有相对较高的量子产率$\Phi_{PL}$, 根据$\tau_{ave}$和$\Phi_{PL}$计算出了辐射衰变率($k_r$). 发现配合物**5**的辐射衰变率$k_r$比配合物**1**~**4**都相对较大, 因而造成了PL量子效率较小程度的提高. 配合物**1**~**5**的$k_r$值均在$10^3$~$10^4$, 属于典型的铜MLCT轨道的激发状态[36]. 与配合物[$(PPh_3)_2$Cu(PyrTet)]和[(DPEPHos)Cu(PyrTet)]相比[15], 配合物**1**~**5**具有近似的量子产率和寿命(表4).

### 3.5　配合物1~5的太赫兹光谱

室温下, 利用太赫兹时域光谱在6.6~100 $cm^{-1}$ (0.2~3.0 THz)的区域测定了配合物**1**~**5**的吸收光谱. 在太赫兹范围内, 各种化学键如氢键、偶极子的旋转、范德华力(VDW)、低频的晶格震动和其他模式都与太赫兹中的化学键有密切联系[37]. 检测到的太赫兹脉冲信号, 可能在通过了样品材料后, 被样品材料吸收或散射, 从而减弱后表现出来的.

在室温下, 将配合物**1**~**5**、铜盐CuX以及相关的dppp和phen配体的太赫兹光谱都进行了测定(图8~10). 这几个化合物的太赫兹光谱的峰值如下: 0.23、0.35、0.53、0.70、0.82、0.99和1.29 THz (配合物 **1**); 0.23、0.35、0.53、0.64、0.82、1.11和1.29 THz (配合物**2**); 0.23、0.35、0.47、0.76、0.88、1.05和1.35 THz (配合物**3**); 0.23、0.35、0.47、0.64、0.76、0.93、1.05、1.23和1.35 THz (配合物**4**); 0.23、0.35、0.53、0.82、0.94和1.29 THz (配合物**5**) (图8). 虽然晶体结构和观察到的光谱没有明确的相关性, 但可以利用观察到的样品的太赫兹光谱做一些试探性的研究. 将生成物的太赫兹光谱与反应物的太赫兹光谱进行比较, 可以发现, 许多含氮配体和CuX的吸收峰在反应后都消失了或发生了移动, 在新生成的配合物的太赫兹光谱图中还会出现一些新的特征峰. 结果表明, 配合物**1**~**5**在0.23~1.35 THz波段内的吸收峰相似, 主要是因为他们具有相似的化学结构. 但是, 由于配合物**1**~**5**含有一系列不同的抗衡阴离子, 因此它们的THz吸收光谱也有少许不同的地方. 结果表明, 配体的种类, 配合物的结构和不同的阴离子对太赫兹光谱都具有一定影响[38,39]. 因此, 太赫兹光谱是一种用来区别和确定有机-

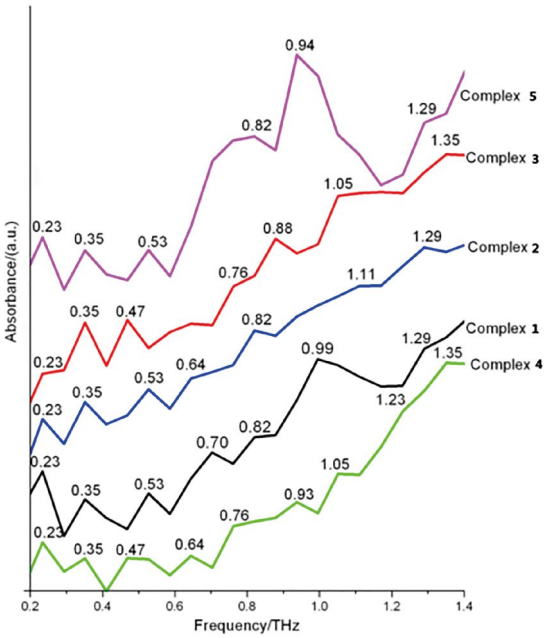



**图 8**　配合物**1**~**5**的太赫兹光谱图(网络版彩图)

**表 4**　配合物**1**~**5**的光物理性质

| 配合物 | 吸收 [a] | 发射 [b] | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\lambda_{max}$ (nm) ($\varepsilon$ [$10^4$ $M^{-1}cm^{-1}$]) | $\lambda_{max}$ (nm) | $\Phi_{em}$±0.05 | $\tau_{ave}$ [c] (μs) | $k_r$ ($s^{-1}$) |
| **1** | 286 (2.25) | 565 | 0.08 | 11.2 | $7.1\times10^3$ |
| **2** | 290 (2.11) | 575 | 0.04 | 10.6 | $3.8\times10^3$ |
| **3** | 292 (1.35) | 576 | 0.09 | 10.7 | $8.4\times10^3$ |
| **4** | 286 (1.99) | 552 | 0.03 | 10.1 | $3.0\times10^3$ |
| **5** | 286 (1.70) | 566 | 0.18 | 10.9 | $1.7\times10^4$ |

a) $CH_2Cl_2$, $10^{-5}$ M条件下测定; b) 固体状态下测定; c) PL寿命是由两部分组成, 为了简单起见, 使用加权平均寿命($\tau_{ave}$)和计算方程$\tau_{ave}=\sum A_i\tau_i/\sum A_i$ ($A_i$是寿命的指前因子)

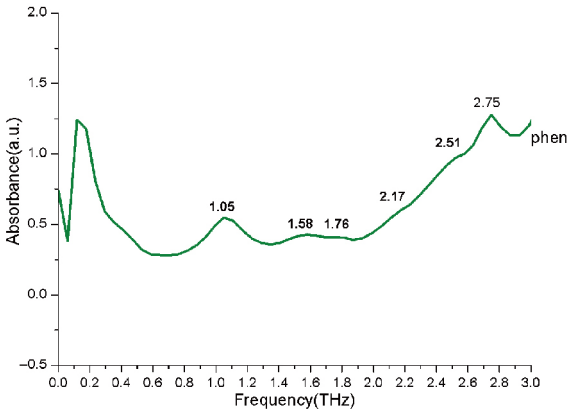



**图 9** phen的太赫兹光谱图(网络版彩图)

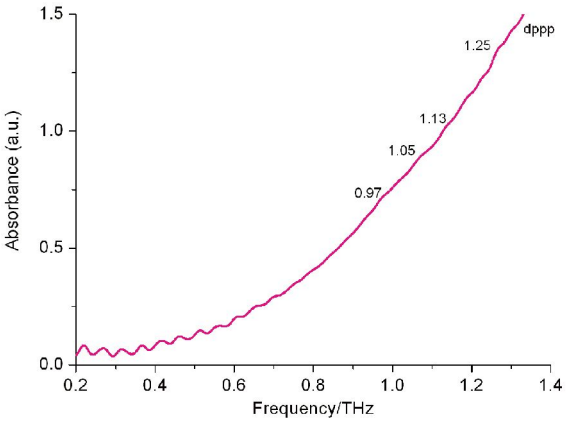



**图 10** dppp的太赫兹光谱图(网络版彩图)

铜配合物微小差别的很灵敏的方法. 所以, 太赫兹光谱也是一种未来可以用作表征配合物结构的有效手段. 显然, 太赫兹波段光谱作为一种新型的表征手段, 可以为金属配位化合物提供许多化学与物理信息, 这些方面对于未来对配合物结构表征及其功能的探究方面都很有帮助[40,41]. 目前, 对于无机-有机配位化合物还没有足够的太赫兹信息, 但我们将利用已知的氮、膦配体形成的有机-金属配合物开展更深入的研究工作.

## 4 结论

本课题组合成了一系列新的含有1,10-邻菲罗啉和双膦配体的一价铜配合物, 并对其结构进行了表征. 在配合物[Cu(dppp)(phen)]X (X=$BF_4$ (**1**)、$SO_3CF_3$ (**2**)、$NO_3$ (**3**)、SCN (**4**)、I (**5**))中, 一价铜均处于扭曲的变形四面体环境中, 其中配合物**2**分子中显示了良好的π-π堆积作用, 形成了二维的网状结构. 配合物**1**~**5**在绿光光谱范围内显示了固态发射. 由于具有不同的抗衡阴离子, 使得配合物**1**~**5**的发射峰、量子产率和寿命均有所不同. 利用太赫兹光谱对配合物进行表征, 能够初步得出配合物分子与太赫兹光谱间的关系. 太赫兹光谱作为一种新型的表征手段, 对于未来在解释和预测化学反应的发生以及探究物质的结构和性能的关系等方面都将有一定的帮助.

## 补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.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


1 Femoni C, Muzzioli S, Palazzi A, Stagni S, Zacchini S, Monti F, Accorsi G, Bolognesi M, Armaroli N, Massi M, Valenti G, Marcaccio M. *Dalton Trans*, 2013, 42: 997–1010
2 Manbeck GF, Brennessel WW, Eisenberg R. *Inorg Chem*, 2011, 50: 3431–3441
3 Chen JL, Cao XF, Wang JY, He LH, Liu ZY, Wen HR, Chen ZN. *Inorg Chem*, 2013, 52: 9727–9740
4 Zhang L, Li B, Su Z. *Langmuir*, 2009, 25: 2068–2074
5 Bergmann L, Friedrichs J, Mydlak M, Baumann T, Nieger M, Bräse S. *Chem Commun*, 2013, 49: 6501–6503
6 Everly RM, McMillin DR. *Photochem Photobiol*, 1989, 50: 711–716
7 Tsuge K. *Chem Lett*, 2013, 42: 204–208
8 Abd-El Aziz AS, Carraher CE Jr., Harvey PD, Pittman CU, Zeldin M. Luminescent oligomeric and polymeric copper coordination compounds assembled by thioether ligands. In: Knorr M, Guyon F, eds. *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements: Photophysics and Photochemistry of Metal-Containing Polymers, Volume 10*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010
9 Harvey PD, Knorr M. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 808–826

10 Vitale M. *Coordin Chem Rev*, 2001, 219-221: 3–16
11 Ford PC, Cariati E, Bourassa J. *Chem Rev*, 1999, 99: 3625–3648
12 (a) Nitsch J, Kleeberg C, Fröhlich R, Steffen A. *Dalton Trans*, 2015, 44: 6944–6960; (b) Buckner MT, Matthews TG, Lytle FE, McMillin DR. *J Am Chem Soc*, 1979, 101: 5846–5848; (c) Blaskie MW, McMillin DR. *Inorg Chem*, 1980, 19: 3519–3522; (d) Song D, Jia WL, Wu G, Wang S. *Dalton Trans*, 2005, 93: 433–438; (e) Chou CH, Yeh WY, Lee GH, Peng SM. *Inorg Chim Acta*, 2006, 359: 4139–4143; (f) Saito K, Arai T, Takahashi N, Tsukuda T, Tsubomura T. *Dalton Trans*, 2006, 98: 4444–4448; (g) Wong E, Li J, Seward C, Wang S. *Dalton Trans*, 2009, 20: 1776–1785; (h) Wei F, Fang L, Huang Y. *Inorg Chim Acta*, 2010, 363: 2600–2605; (i) Crestani MG, Manbeck GF, Brennessel WW, McCormick TM, Eisenberg R. *Inorg Chem*, 2011, 50: 7172–7188
13 Felder D, Nierengarten JF, Barigelletti F, Ventura B, Armaroli N. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 6291–6299
14 Iwamura M, Takeuchi S, Tahara T. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 5248–5256
15 Kaeser A, Mohankumar M, Mohanraj J, Monti F, Holler M, Cid JJ, Moudam O, Nierengarten I, Karmazin-Brelot L, Duhayon C, Delavaux-Nicot B, Armaroli N, Nierengarten JF. *Inorg Chem*, 2013, 52: 12140–12151
16 Qiu QM, Huang X, Zhao YH, Liu M, Jin QH, Li ZF, Zhang ZW, Zhang CL, Meng QX. *Polyhedron*, 2014, 83: 16–23
17 Parrott EPJ, Zeitler JA, Friščić T, Pepper M, Jones W, Day GM, Gladden LF. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 1452–1460
18 Walther M, Fischer B, Schall M, Helm H, Jepsen PU. *Chem Phys Lett*, 2000, 332: 389–395
19 Cuttell DG, Kuang SM, Fanwick PE, McMillin DR, Walton RA. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 6–7
20 Tsubomura T, Kimura K, Nishikawa M, Tsukuda T. *Dalton Trans*, 2015, 44: 7554–7562
21 Kuang SM, Cuttell DG, McMillin DR, Fanwick PE, Walton RA. *Inorg Chem*, 2002, 41: 3313–3322
22 Saha G, Sarkar KK, Mondal TK, Sinha C. *Inorg Chim Acta*, 2012, 387: 240–247
23 Chen JL, Cao XF, Gu W, Su BT, Zhang F, Wen HR, Hong R. *Inorg Chem Commun*, 2012, 15: 65–68
24 Armaroli N, Accorsi G, Holler M, Moudam O, Nierengarten JF, Zhou Z, Wegh RT, Welter R. *Adv Mater*, 2006, 18: 1313–1316
25 McCusker CE, Castellano FN. *Inorg Chem*, 2013, 52: 8114–8120
26 Miller MT, Gantzel PK, Karpishin TB. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 4292–4293
27 Green O, Gandhi BA, Burstyn JN. *Inorg Chem*, 2009, 48: 5704–5714
28 Fraser MG, van der Salm H, Cameron SA, Blackman AG, Gordon KC. *Inorg Chem*, 2013, 52: 2980–2992
29 Li JB, Fan WW, Min-Liu WW, Xiao YL, Jin QH, Li ZF. *J Mol Struct*, 2015, 1085: 235–241
30 Fan WW, Li ZF, Li JB, Yang YP, Yuan Y, Tang HQ, Gao LX, Jin QH, Zhang ZW, Zhang CL. *J Mol Struct*, 2015, 1099: 351–358
31 Wada A, Zhang Q, Yasuda T, Takasu I, Enomoto S, Adachi C. *Chem Commun*, 2012, 48: 5340–5342
32 Riesgo EC, Hu YZ, Bouvier F, Thummel RP, Scaltrito DV, Meyer GJ. *Inorg Chem*, 2001, 40: 3413–3422
33 Xu S, Wang J, Xia H, Zhao F, Wang Y. *J Mol Model*, 2015, 21: 22
34 Qiu QM, Liu M, Li ZF, Jin QH, Huang X, Zhang ZW, Zhang CL, Meng QX. *J Mol Struct*, 2014, 1062: 125–132
35 Yang YS, Liu M, Yang YP, Jin QH, Li ZF, Xue XN, Zhang ZJ, Zheng WJ. *Polyhedron*, 2015, 93: 66–75
36 Yang L, Zhao G, Li W, Liu Y, Shi X, Jia X, Zhao K, Lu X, Xu Y, Xie D, Wu J, Chen J. *Spectrochim Acta Part A*, 2009, 73: 884–891
37 Hathaway BJ, Holah DG, Postlethwaite JD. *J Chem Soc*, 1961, 3215–3218
38 Parish EJ, Qin H, Lipshutz BH, Petersen TB. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd, 2007
39 Sheldrick GM. SHELXS-97 and SHELXL-97, software for crystal structure analysis. siemens analytical X-ray instruments Ins. Madison: Wisconsin, 1997
40 Sheldrick GM. SHELXTL NT Version 5.1. Program for solution and refinement of crystal structures. Göttingen: University of Göttingen, 1997
41 Qiu QM, Liu M, Li ZF, Jin QH, Huang X, Zhang ZW, Zhang CL, Meng QX. *J Mol Struct*, 2014, 1062: 125–132

# Structures and photophysical properties of copper(I) complexes bearing 1,10-phenanthroline and 1,3-bis(diphenylphosphino)propane

Sen Lin[1], Weiwei Fan[1], Guo Wang[1], Yangzhe Cui[1], Jianming Liu[2], Linxi Shi[3], Zhongfeng Li[1], Qionghua Jin[1*], Yuping Yang[4], Zhenwei Zhang[5], Yueying Liu[1]

[1] *Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China*
[2] *School of Mathematical Sciences, Peking University, Beijing 100871, China*
[3] *State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China*
[4] *School of Science, Minzu University of China, Beijing 100081, China*
[5] *Beijing Key Laboratory for Terahertz Spectroscopy and Imaging, Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China*
**Corresponding author (email: jinqh204@163.com)*

**Abstract:** In this work, five [Cu(dppp)(phen)]X complexes (X=$BF_4$ (**1**), $SO_3CF_3$ (**2**), $NO_3$ (**3**), SCN (**4**), I (**5**)) have been synthesized from 1,10-phenanthroline (phen) and 1,3-bis(diphenylphosphino)propane (dppp) ligands, which show strong phosphorescence between 560–600 nm in the solid state at room temperature. Complexes **1**–**5** show a broad solid state emission in the green region of the spectrum. As commendable emitter, complex **5** exhibits extraordinary quantum yield ($\Phi_p$) as high as 18% with lifetime ($\tau_p$) of 10.1–11.2 μs at room temperature. Time-dependent density functional theory calculation (TD-DFT) was performed on complexes **1**~**5** to rationalize their experimental absorption and emission spectra. Complex **2** displays a favorable π-π stacking and can be simplified as two-dimensional topology.

**Keywords:** copper(I) complexes, 1,10-phenanthroline, 1,3-bis(diphenylphosphino)propane, photophysical properties, terahertz (THz), TD-DFT calculation

**doi:** 10.1360/N032016-00203