

双(1,2-二苯基环戊二烯基)二氯化锆化合物 发光光谱行为及取代基效应

梅泽民^{1,3}, 丁红², 母瀛¹, 苏清¹

(1. 吉林大学化学学院, 超分子结构与材料教育部重点实验室,

2. 无机合成与制备国家重点实验室, 长春 130012; 3. 白城师范学院化学系, 白城 137000)

摘要 以干燥的正己烷为溶剂, 在 N_2 气保护下, 研究了金属有机化合物双(1,2-二苯基环戊二烯基)二氯化锆(2)、双(4-甲基-1,2-二苯基环戊二烯基)二氯化锆(3)和双(1,2,4-三苯基环戊二烯基)二氯化锆(4)的发光光谱行为. 研究表明, 该系列化合物具有良好的发光性能, 且荧光光谱的发射波长可通过改变环戊二烯基 4 位上的取代基 R 进行调节. 发射光波长大小顺序为 $Ph > CH_3 > H$.

关键词 紫外-可见光谱; 发射光谱; 取代基效应; 二茂锆化合物

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)05-0901-04

有关茂金属化合物的设计合成及性质研究是近十几年来国际上比较活跃的研究领域之一^[1-3]. 通过对茂金属配体的修饰, 可以有效地调控化合物的结构和性质^[4,5], 特别是配体上引入芳基后有时能引起较大的性质变化^[6-8]. 我们已设计合成了一系列双(1,2-二苯基环戊二烯基)二氯化锆配合物^[9,10], 此类化合物的配体具有特殊的共轭结构, 显示出良好的发光性能. 近年来虽然有机发光材料的研究报道很多^[11-14], 但有关茂金属化合物的发光行为的研究报道很少^[15-17].

本文通过对系列二茂锆类化合物紫外光谱和荧光光谱的测定, 发现该系列化合物具有优良的发光性能, 可以发蓝色和绿色光. 对此类化合物的紫外-可见和荧光光谱变化规律进行研究, 可为系统研究茂金属化合物发光性能与结构的关系提供重要信息.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Perkin-Elmer PE 2400 CHN 元素分析仪(美国); Alpha-Centauri 红外光谱仪(美国), KBr 压片; Varian Mercury 300 MHz 型核磁共振谱仪(美国), 溶剂 $CDCl_3$; 瓦里安公司 CARY 50 紫外光谱仪和 CARY Eclipse 荧光光谱仪. 所用试剂均为分析纯. 正己烷(天津试剂二厂)使用前经金属钠干燥.

1.2 化合物合成及光谱测试

双(1,2-二苯基环戊二烯基)二氯化锆(2)、双(4-甲基-1,2-二苯基环戊二烯基)二氯化锆(3)和双(1,2,4-三苯基环戊二烯基)二氯化锆(4)分别按文献[9,10]方法合成, 并用元素分析、红外光谱和 1H NMR 谱进行了表征. 化合物 2, 3 和 4 的紫外-可见光谱、激发和发射光谱均是以正己烷为溶剂, 在 N_2 气保护下测定. 石英样品池厚度 1 cm, 样品浓度控制在 $2.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4}$ mol/L, 测试温度为 20 $^\circ C$, 紫外光谱的吸收强度在 0.6~1.2 之间.

2 结果与讨论

2.1 取代基对化合物电子吸收光谱的影响

图 1 为化合物 2~4 的分子结构图, 表 1 列出了化合物 1~4 的紫外-可见吸收光谱波长^[18]. 由表 1

收稿日期: 2005-10-20.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20374023)和国家重点基础研究计划项目(批准号: 2002CB6134003)资助.

联系人简介: 母瀛(1958年生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事有机合成及催化方面的研究. E-mail: ymu@mail.jlu.edu.cn

可以看出,简单二氯二茂锆 $(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ (1) 的吸收峰为 333 nm, 在环戊二烯基上引入两个相邻苯基 (化合物 2), 吸收峰为 339 nm, 红移了 6 nm. 在 1,2-二苯基环戊二烯基的 4 位上引入一个甲基 (化合物 3), 吸收峰为 365 nm, 与化合物 2 相比, 吸收峰产生了强烈的红移, 波长相差 26 nm. 在 1,2-二苯基环戊二烯基的 4 位上引入苯基 (化合物 4), 吸收峰为 391 nm, 与化合物 2 相比, 红移了 52 nm, 红移波长是化合物 3 的 2 倍. 另外, 在化合物 4 的紫外-可见光谱中, 获得了一个比较特殊的信息, 即在 300 nm 处还有一个吸收峰, 而化合物 2 和 3 的没有发现此吸收峰.

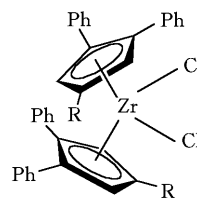


Fig 1 The structure of compounds 2, 3, 4

R = H (2); R = Me (3); R = Ph (4).

Table 1 The data of UV-Vis spectra for compounds 1, 2, 3 and 4 in hexane

Compound	/nm	/nm	Compound	/nm	/nm
$(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ (1)	333		$(4\text{-Me-}1,2\text{-Ph}_2\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ (3)	365	26
$(1,2\text{-Ph}_2\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ (2)	339	6	$(1,2,3\text{-Ph}_3\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ (4)	300, 391	52

用含时密度泛函方法 (TD-DFT) 研究了化合物 2, 3 和 4 的电子结构、电子吸收光谱, 其实验数值与理论计算数值相吻合^[18], 表 2 是理论计算得到的结果. 取代基 R 的变化对化合物的紫外-可见光谱有非常明显的影响, 并且具有一定的规律. 它们的紫外-可见光谱的吸收波长按 R = H, Me, Ph 的顺序红移. 这是因为与氢相比, 甲基 ($-\text{CH}_3$) 的给电子能力比氢强, 同时还由于环戊二烯基存在超共轭效应, 从而造成前线分子轨道的能量差减小, 紫外-可见光谱的吸收波长红移. 而当取代基为苯基时, 苯基与环戊二烯基存在一定程度的共轭效应, 电子的离域范围较大, 使得前线分子轨道的能量差进一步减小, 故其紫外-可见光谱的吸收波长红移最显著.

Table 2 The calculated results for UV spectra of compounds 2, 3, and 4 (TD, B3LYP/6-31G, 3-21G⁺ for Zr atom)

Compound	Transition orbital	Type	E^a	/nm	F^b
2	HOMO-3 to LUMO + 1	- *	3.591 9	345.17	0.014 4
3	HOMO-2 to LUMO + 1	- *	3.237 3	382.98	0.010 6
4	HOMO-2 to LUMO + 1	- *	3.202 0	387.20	0.012 8
	HOMO-1 to LUMO + 2		3.800 3	326.24	0.022 4

a. Electron transition energy (eV); b. oscillation power/ cm^{-1} .

2.2 取代基对前线分子轨道能量的影响

前线分子轨道能量与光电子能谱相联系, 而前线分子轨道能差与紫外可见光谱相联系^[19]. 通过计算得到的一些前线分子轨道能量 (图 2) 表明, 4 位上取代基的变化对化合物前线分子轨道能量的影响呈现出规律性的变化, 占据的前线分子轨道能级按取代基 R = H, CH_3 , Ph 的顺序逐渐升高, 但空的前线分子轨道能量几乎不变, 所以导致电子跃迁的能量差减小, 电子吸收光谱将随着 4 位上取代基的变化而产生红移. 图 2 是用含时密度泛函方法 (TD-DFT) 计算得到的前线轨道的能级图及跃迁示意图, 其计算结果与实验结果相符.

2.3 化合物的发射和激发光谱

表 3 列出了化合物 2, 3 和 4 在正己烷溶剂和在固态时的发射光谱的波长. 由表 3 可知, 每一种化合物的固态发射光谱波长均比在正己烷溶液中的波长长. 这可能是由于在固态时分子与分子之间的相

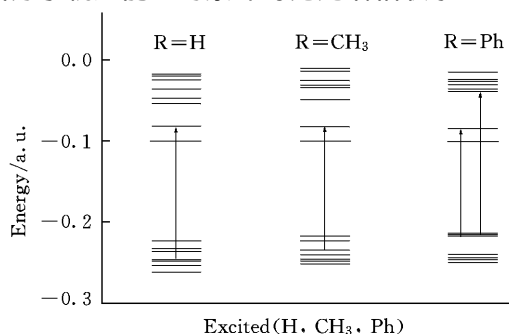


Fig 2 The energies level for frontier orbital of compounds 2, 3, 4

Table 3 The emission data for compounds 2, 3 and 4 in hexane and the solid

Compound	Medium	Emission /nm	Compound	Medium	Emission /nm
(1,2-Ph ₂ Cp) ₂ ZrCl ₂ (2)	<i>n</i> -Hexane	451	(4-Me-1,2-Ph ₂ Cp) ₂ ZrCl ₂ (3)	Solid	476
(1,2-Ph ₂ Cp) ₂ ZrCl ₂ (2)	Solid	469	(1,2,3-Ph ₃ Cp) ₂ ZrCl ₂ (4)	<i>n</i> -Hexane	495
(4-Me-1,2-Ph ₂ Cp) ₂ ZrCl ₂ (3)	<i>n</i> -Hexane	474	(1,2,3-Ph ₃ Cp) ₂ ZrCl ₂ (4)	Solid	499

互作用使得分子中 LUMO 和 HOMO 的能量差减小所致^[20,21]。化合物 2, 3 和 4 溶液的激发和发射光谱见图 3~图 5。化合物 4 的激发光谱与电子吸收光谱极为相似, 有两个峰。而化合物 2 和 3 的激发光谱只有一个峰。化合物 2, 3 和 4 在室温下的发射光由蓝到绿。根据文献报道^[16,17], 这种现象可以解释为由 (4-R-1,2-二苯基环戊二烯基) 氯化锆化合物中配体 (4-R-1,2-二苯基环戊二烯基) Zr 的配体金属电荷迁移跃迁造成的。理论计算结果支持这个观点。

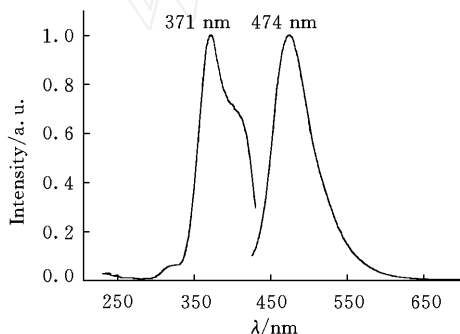


Fig. 4 Excitation and emission spectra of compound 3 in hexane

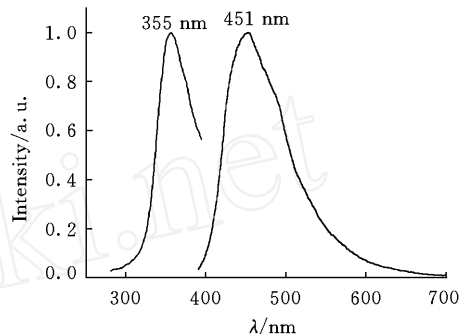


Fig. 3 Excitation and emission spectra of compound 2 in hexane

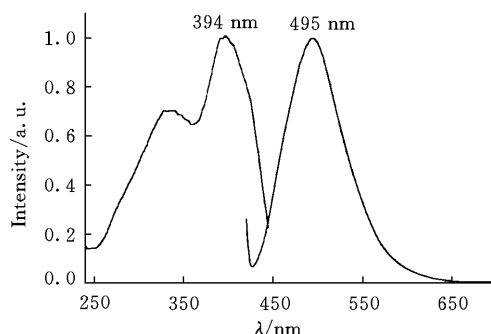


Fig. 5 Excitation and emission spectra of compound 4 in hexane

表 4 是用含时密度泛函方法 (TD-DFT) 对化合物 2, 3 和 4 进行分子轨道计算得到的前线分子轨道中 Cl, Zr 和 4-R-1,2-Ph₂ (C₅H₂) 的组成百分比^[18]。计算结果表明, 在化合物 2, 3 和 4 中的前线分子轨道中, 占有轨道中的主要成分是由配体提供的, 空轨道中的主要成分是由金属 Zr 提供的, 因此, 发射应该是配体到金属的电荷跃迁, 即 LMCT

Table 4 Energies and percentage compositions for the frontier orbitals of compounds 2, 3 and 4

Compound	Molecular orbital	Energy/eV	Composition (%)		
			Cl	Zr	4-R-1,2-Ph ₂ (C ₅ H ₂)
2	HOMO (152)	-0.222 24	12.1	11.0	76.9
	LUMO (153)	-0.081 82	1.0	92.4	6.6
3	HOMO (192)	-0.213 08	14.1	15.6	70.3
	LUMO (193)	-0.084 07	1.1	93.3	5.6
4	HOMO (160)	-0.216 53	12.1	13.2	74.7
	LUMO (161)	-0.081 90	2.4	81.5	16.1

2.4 取代基对化合物发射光谱的影响

从表 3 可以看出, 取代基 R 的变化对化合物发射光谱的影响非常明显, 它们的发射峰的波长按 R = H, Me, Ph 的顺序红移。由于甲基和氢相比, 甲基是一个比氢更好的给体, 且具有超共轭效应, 有利于 (4-R-1,2-Ph₂Cp) Zr 的配体金属电荷迁移跃迁, 故化合物 3 比化合物 2 的发射波长红移得更为明显。化合物 4 的发射波长与化合物 3 相比, 进一步红移, 这是由于化合物 4 的配体环戊二烯基环上有 3 个苯环, 3 个苯环与环戊二烯基环之间存在共轭效应, 因而形成了较大的共轭体系, 更有利于 (4-R-1,2-Ph₂Cp) Zr 的配体金属电荷迁移跃迁, 所以化合物 4 的发射光谱波长与化合物 3 相比发生了进一步红移。

参 考 文 献

- [1] Ishiyama T , Mizuta T , Miyoshi K *et al.* Organometallics[J], 2003, **22**(5): 1096—1105
- [2] DENG Xiao-Bin (邓小斌) , XU Shan-Sheng (徐善生) , WANG Bai-Quan (王佰全) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(11): 2089—2092
- [3] LU Chang-Kun (刘长坤) , JIN Guo-Xin (金国新). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2001, **22**(7): 1233—1236
- [4] Grimmer N. E , Coville N. J. , de Koning C. B. . J. Molecular Catalysis A: Chem. [J], 2002, **188**: 105—113
- [5] Scholz J. , Hadi G , Hasan A. , Thiele K. H. *et al.* J. Organometallic Chem. [J], 2001, **626**: 243—259
- [6] Repo T. , Jaany G , Hakala K. *et al.* J. Organometallic Chem. [J], 1997, **549**: 177—186
- [7] Coates G. W. , Waymouth R. M. . Science[J], 1995, **267**: 217—219
- [8] Kinura K , Takaishi K , Matsukawa T. *et al.* Chem. Letter[J], 1998, 571—572
- [9] Zhang F , Mu Y. , Zhao L. G. *et al.* J. Org. Chem. [J], 2000, **613**: 68—76
- [10] Zhang F , Mu Y. , Wang J. H. *et al.* Polyhedron[J], 2000, **19**: 1941—1947
- [11] Jia Wen-Li , Song Da-tong , Wang Suning. J. Org. Chem. [J], 2003, **68**: 701—705
- [12] Wang Qin , Cynthia Pagba , Piotr Piotrowiak *et al.* J. Am. Chem. Soc [J], 2004, **126**: 7015—7018
- [13] Yang Wenyu , Hartmut Schmider , Wu Qingguo *et al.* Inorg. Chem. [J], 2000, **39**: 2397—2404
- [14] Chang Ku-Hsien , Huang Chiung-Cheng , Liu Yi-Hung *et al.* J. Chem. Soc. Dalton Trans [J], 2004: 1731—1738
- [15] Ulrich Wieser , Frank Schaper , Hans-Herbert Brintzinger *et al.* Organometallics[J], 2002, **21**: 541—545
- [16] Yam Vivian Wing-Wah , Qi Gui-Zhong , Cheung Kung-Kai. J. Chem. Soc. Dalton Trans [J], 1998, 1819—1823
- [17] Yam Vivian Wing-Wah , Qi Gui-Zhong , Cheung Kung-Kai. Organometallics[J], 1998, **17**: 5448—5453
- [18] Mei Ze-Min , Zhao Bao-Zhong , Gao Wei *et al.* Journal of Molecular Structure[J], 2005, **738**: 45—49
- [19] Wieser U. , Schaper F. , Brintzinger H. H. *et al.* Organometallics[J], 2002, **21**: 541—545
- [20] Jia W. L. , Liu Q. D. , Wang R. *et al.* Organometallics[J], 2003, **22**: 4070—4078
- [21] Jia W. L. , Liu Q. D. , Song D. T. *et al.* Organometallics[J], 2003, **22**: 321—327

Luminescence Properties and Substituent Effect of Bis(4-R-1, 2-diphenylcyclopentadienyl) Zirconium Dichloride Compounds

MEI Ze-Min^{1,3}, DENG Hong², MU Ying^{1*}, SU Qing¹

(1. Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials of Ministry of Education,

2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Changchun 130012, China;

3. Department of Chemistry, Baicheng Normal College, Baicheng 137000, China)

Abstract The electronic absorption and luminescence behavior of a number of bis(4-R-1, 2-diphenylcyclopentadienyl) zirconium dichloride complexes (4-R-1, 2-Ph₂Cp)₂ZrCl₂ [R = H (**2**), Me (**3**), Ph (**4**)] in anhydrous *n*-hexane were studied under an atmosphere of nitrogen. The research results showed that the electronic absorption and luminescence behavior of these compounds can be tuned by the variation of the substituents on the cyclopentadienyl groups. The absorption and emission wavelength of these complexes decreases in an order of R = Ph > CH₃ > H. As a result, complex **2** is a blue color emitter, while complex **4** is a green color emitter.

Keywords UV-Vis spectroscopy; Emission spectroscopy; Substituent effect; Zirconocene

(Ed : S, D)