

# 四吡啶[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]吩嗪的钴、镍双核配合物的合成、表征及光谱学性质研究

宋宇飞 杨 频\* 韩广业

(山西大学分子科学研究所, 太原 030006)

为了提高产率,以5,6-二胺-1,10-邻菲咯啉与1,10-邻菲咯啉-5,6-二酮反应,合成了配体四吡啶[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]吩嗪(tpphz)。以此配体为桥合成了钴(III)、镍(II)为中心金属的三种新的双核配合物。用元素分析、红外光谱、质子核磁共振、热重分析、中心金属滴定等手段对配合物进行了结构表征,并研究了其紫外和荧光光谱性质。

关键词: 四吡啶[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]吩嗪(tpphz) 钴 镍  
金属配体荷移谱

分类号: 062.6 0614.81

某些配合物体系结构中含有多个发色团和电活性中心的纳米级的分子骨架,可用于分子器件的构建,此工作引起了国际上的高度重视<sup>[1,2]</sup>。过渡金属的“树状”配合物由于其相对丰富的光化学和物理性质,已在光转换和光捕获器件方面尝试应用<sup>[3-5]</sup>。尤其对于钌、铱金属多吡啶配合物所形成的多电子转移体系广泛深入的研究,已为长程电子和能量转移以及“分子导线”方面的工作打下良好的基础。然而到目前为止,研究的体系仍以线性分子作桥的金属配合物居多,其弊端在于 $\sigma$ 键的旋转,影响芳香环部分的共平面性,从而降低了长距离的电子耦合。基于中心金属和配体可以改变,这为我们进行分子设计提供了广泛的灵活性。在以上事实和前期工作的基础上<sup>[6,7]</sup>,考虑到钴、镍与钌、铱同属于第VIII族,我们选择刚性结构较强的平面芳香环四吡啶[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]吩嗪(tpphz)为桥合成了三种新的钴、镍的多聚联吡啶类化合物 $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{tpphz})\text{Co}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)、 $[(\text{bpy})_2\text{Ni}(\text{tpphz})\text{Ni}(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2)、 $[(\text{phen})_2\text{Ni}(\text{tpphz})\text{Ni}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3),通过元素分析、IR、<sup>1</sup>H NMR、热重分析等手段对其结构进行了表征,并研究了配合物的紫外光谱和荧光光谱性质,证明这些以大环为桥的配合物显示了良好的光化学和光物理性质。

## 1 实验部分

### 1.1 合成所需试剂、药品及仪器

邻菲咯啉、溴化钠、乙酸铵、连二硫酸钠、无水硫酸钠、氯化钴、甲苯、丙酮、乙腈、乙醇、二氯甲烷均为分析纯。配合物中的C、H、N的分析由中国科学院山西煤化所PE240C元素分析仪器进行测定。红外光谱采用KBr压片法,使用SHIMADZU FTIR-8300付立叶变换红外光谱仪,在4000~400 $\text{cm}^{-1}$ 范围内摄谱。核磁谱用Bruker Am-300MHz超导核磁共振仪测定,TMS为内标,

收稿日期:2000-08-15。收修改稿日期:2000-09-18。

山西省自然科学基金资助项目(No. 29871020)。

\* 通讯联系人。

第一作者:宋宇飞,男,25岁,博士研究生;研究方向:金属有机,生物无机化学。

溶剂为 DMSO(二甲基亚砷)。HEWLETT PACKARD HP 8453ChemStation 紫外可见光谱仪, PERKIN ELMER LS50B 荧光光谱仪, 日本岛津 DT-40 型热重分析仪。

## 1.2 合成

[Co(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sup>[8]</sup>、[Ni(bpy)<sub>2</sub>ClH<sub>2</sub>O]Cl 和 [Ni(phen)<sub>2</sub>ClH<sub>2</sub>O]Cl<sup>[9]</sup>、1, 10-邻菲咯啉-5, 6-二酮、5-硝基-1, 10-邻菲咯啉<sup>[10]</sup>、5, 6-二胺-1, 10-邻菲咯啉<sup>[11]</sup>均按照文献方法合成, 并进行了结构鉴定, 确证为目标产物。为了提高产率, 配体四吡啶[3, 2-a: 2', 3'-c: 3'', 2''-h: 2''', 3'''-j] 吩嗪(tpphz)的合成方法如下: 0.48mmol 5, 6-二胺-1, 10-邻菲咯啉加入到 0.48mmol 1, 10-邻菲咯啉-5, 6-二酮的 20mL 甲醇溶液中, 加热回流 1.5h 后, 形成一悬浮液, 热过滤得到黄色粉末, 用甲醇和乙醚大量洗涤, 真空干燥。此配体经过元素分析、<sup>1</sup>H NMR、IR、UV 等方法表征, 结果(在下文给出)与文献值<sup>[11]</sup>吻合, 表明为目标产物。

## 1.3 配合物的合成

将 0.526g [Co(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl 与 0.40g tpphz 溶于乙醇: 水 = 1: 1 的 50mL 溶剂中, 并以超声波震荡 30min, 加热回流 24h, 待反应液冷却后, 过滤, 加入过量的 30% NaClO<sub>4</sub>, 有黄色沉淀生成, 过滤得到桔黄色物质, 用冰水、乙醇洗涤配合物, 产品在丙酮和水的混合溶剂中重结晶两次, 然后过滤, 真空干燥两天得到 [(phen)<sub>2</sub>Co(tpphz)Co(phen)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O(1)。配合物 [(bpy)<sub>2</sub>Ni(tpphz)Ni(bpy)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O(2) 和 [(phen)<sub>2</sub>Ni(tpphz)Ni(phen)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O(3) 的合成按照配合物(1)的方法进行。

## 2 配合物的结构表征

### 2.1 元素分析

配合物中的 C、H、N 的分析结果如表 1 所示。将配合物进行酸解后, 金属含量由 EDTA 滴定测得, 方法参见分析化学手册。

表 1 配体、配合物的元素分析数据

Table 1 Elementary Analysis Data of the Ligand and Complexes

ligand and complexes	C	H	N	M(metal)	yield/%
tpphz	74.99 (74.91)	3.15 (2.86)	21.86 (21.59)		85
[(phen) <sub>2</sub> Co(tpphz)Co(phen) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> · 2H <sub>2</sub> O (1)	46.60 (46.85)	2.59 (2.80)	10.56 (9.96)	6.35 (6.62)	79
[(bpy) <sub>2</sub> Ni(tpphz)Ni(bpy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O (2)	47.08 (47.20)	3.43 (3.20)	12.00 (12.45)	7.19 (6.98)	82
[(phen) <sub>2</sub> Ni(tpphz)Ni(phen) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O (3)	49.98 (50.45)	3.23 (3.18)	11.33 (11.04)	6.79 (6.57)	76

( ): represents the found data

### 2.2 热重分析

日本岛津 DT-40 型热分析仪器上测定, 氩气气氛; 流速: 25mL · min<sup>-1</sup>; 升温速度: 15℃ · min<sup>-1</sup>; 走纸速度: 5mm · min<sup>-1</sup>。温度范围: 25℃ ~ 500℃。配合物(1)、(2)、(3)中水的含量的理论计算值分别为 1.94%、6.61%、6.25%。热重分析结果表明, 配合物(1)、(2)、(3)中水的失重率分别为 2.1%、6.2%、6.0%。而且配合物(1)、(2)、(3)分别在温度为 108℃、106℃、108℃以前完全失去水分子, 由此确证了配合物中含水的量并且说明这些水分子为结晶水, 而不是配位水。

### 2.3 配体与配合物的红外光谱

如表 2 所示, 从 IR 数据可以看到, 在  $1370 \sim 1600\text{cm}^{-1}$  内, 配体与配合物体系的芳环骨架振动引起了  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动吸收峰 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ) 和  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$  的面内弯曲振动吸收峰 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$ ) 的产生。与配体 Tpphz 相比, 首先, 由于配合物含有结晶水, 在  $3420\text{cm}^{-1}$  附近出现了 O-H 键的伸缩振动 ( $\nu_{\text{O-H}}$ )。其次, 配位后, 芳环面外振动 ( $\gamma_{\text{环}}$ ) 频率发生了较大的变化。配合物 (1)、(3) 的  $\gamma_{\text{环}}$  产生的两个吸收峰较配体的  $\gamma_{\text{环}}$  产生的吸收峰的间距变宽了约  $60\text{cm}^{-1}$ 。配合物 (2) 则由于  $\gamma_{\text{环}}$  振动产生了三个吸收峰。第三, 三种配合物在  $1500\text{cm}^{-1}$  附近由于  $\text{C}=\text{N}$  伸缩振动 ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ) 产生了吸收峰, 与配体 Tpphz 相比, 振动吸收峰红移了  $60\text{cm}^{-1}$  左右, 这说明 phen 和 Tpphz 上的 N 原子参与了配位<sup>[12]</sup>。第四,  $\text{ClO}_4^-$  在  $1087\text{cm}^{-1}$  附近  $\nu_{\text{ClO}_4^-}$  有较强的振动吸收峰, 为典型的未参与配位吸收峰<sup>[13]</sup>。而且在  $624\text{cm}^{-1}$  附近产生了面外弯曲振动 ( $\delta_{\text{ClO}_4^-}$ )。

表 2 配体、配合物的红外光谱数据

Table 2 IR Data of the Ligand and Complexes

ligand and complexes	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}} + \delta_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{ClO}_4^-}$	$\gamma_{\text{ring}}$	$\delta_{\text{ClO}_4^-}$
tpphz		1585.4(m) 1471.6(m)	1560.2(m)		802.3(m)	
		1396.4(s) 1373.2(s)			738.7(s)	
$[(\text{phen})_4\text{Co}_2(\text{tpphz})](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	3415.7(s)	1596.5(w) 1495.3(w)	1519.8(m)	1087.8(s)	846.7(w)	624.9(m)
		1429.2(m) 1396.4(w)			713.6(m)	
		1373.2(w)				
$[(\text{bpy})_4\text{Ni}(\text{tpphz})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2)	3421.5(s)	1598.9(m) 1473.5(w)	1490.9(m)	1087.8(s)	817.8(m)	624.9(m)
		1442.7(m) 1396.4(w)			769.5(m)	
		1373.2(w)			734.8(m)	
$[(\text{phen})_4\text{Ni}(\text{tpphz})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3)	3419.6(s)	1597.6(w) 1490.5(m)	1517.9(m)	1089.7(s)	848.6(w)	623.0(m)
		1425.3(s) 1396.4(m)			727.1(m)	
		1373.2(w)				

### 2.4 配体与配合物的核磁氢谱

参照文献<sup>[11]</sup>, 我们对配体与配合物中的特征峰进行归属, 结果如表 3 所示, 表明所合成的配合物为目标化合物。

表 3 配体、配合物的核磁氢谱数据

Table 3  $^1\text{H}$  NMR Determination of the Ligand and Complexes

ligand and complexes	tpphz( $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$ )	$[(\text{phen})_4\text{Co}_2(\text{tpphz})](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{DMSO})$
a	10.20	4H 9.17
b	8.40	4H 7.99
c	9.45	4H 8.62
3		4H 9.14
4		4H 8.57
5		4H 7.94
6		4H 7.66
3'		4H 9.11
4'		4H 8.48
5'		4H 7.90
6'		4H 7.64

在配合物 (1) 中, 与配体相比, 由于氮原子参与配位, 对 Co 中心提供电子, 使 Co 周围的电荷密度提高, 对其周围质子起到屏蔽作用, 因而使配合物  $^1\text{H}$  NMR 谱上的氢原子的核磁位移整体向高场移动。另外, 配合物中 a, b, c 位上的氢原子相对于配体此处的氢原子的核磁位移向高

场移动,也可以从另一个角度解释,通过下文对配合物荧光光谱性质的研究,我们推断主要是 Tpphz 桥联配体参与了电子和能量的转移<sup>[11]</sup>,这就使得 Tpphz 桥联配体上的电子云密度增大,<sup>1</sup>H NMR 谱上配合物 a, b, c 位上的氢原子的核磁位移相应向高场移动。需要指出的是,配合物中的 a, b, c 位上的氢原子的化学位移次序并没有因此而改变。这一核磁结果也从侧面辅助证实了荧光光谱的推断。在配合物(1)中,a 位氢与 3 位氢同时受到中心 Co 原子的屏蔽作用和邻位氮原子的去屏蔽作用,但是与 3 位氢相比,a 位氢又受到吩嗪氮原子的去屏蔽作用,因此其化学位移较 3 位氢略高。镍的双核配合物,由于顺磁效应,故未给出数据。

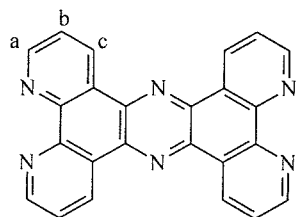


图 1 配体 tpphz

Fig. 1 Tpphz

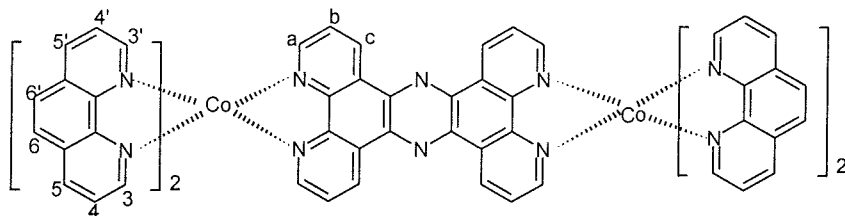


图 2 钴的双核配合物

Fig. 2  $[(\text{phen})_2\text{Co}(\text{tpphz})\text{Co}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

### 3 配合物的光谱学性质研究

#### 3.1 配合物的紫外吸收光谱

在乙腈中分别测定  $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  配体 Tpphz(测定时以乙腈为溶剂,并滴加 3 滴三氟乙酸)和配合物  $[(\text{phen})_4\text{Co}_2(\text{tpphz})](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)、 $[(\text{bpy})_4\text{Ni}_2(\text{tpphz})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2)、 $[(\text{phen})_4\text{Ni}_2(\text{tpphz})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3)的紫外可见光谱,其峰位如表 4 所示。

表 4 配体、配合物的紫外吸收光谱数据

Table 4 UV Absorption Data of the Ligand and the Complexes

ligand and complexes	absorption					
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(10^{-3} \text{ } \epsilon/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}))$					
tpphz	249(25.53)	278(37.96)	313(23.70)	369(11.53)	390(17.01)	
$[(\text{phen})_4\text{Co}_2(\text{tpphz})](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	232(128.46)	256(112.82)	262(115.58)	281(160.13)	362(31.60)	
$[(\text{bpy})_4\text{Ni}_2(\text{tpphz})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2)	371(27.48)	382(46.42)	245(68.58)	281(116.91)	308(76.06)	346(14.71)
$[(\text{phen})_4\text{Ni}_2(\text{tpphz})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3)	375(20.80)	385(38.04)	232(127.85)	272(183.93)	345(18.83)	364(30.10)
			374(24.81)	384(49.22)		

从图 3 中可以看到,三种配合物在 385nm 左右的谱带为  $\text{Ni}^{2+}(\text{d}\pi)$  或  $\text{Co}^{3+}(\text{d}\pi)$  - 配体( $\pi^*$ )之间的跃迁所致<sup>[14]</sup>,我们指认为三种目标化合物的 MLCT 谱带,它与 Tpphz 配体的  $n-\pi^*$  跃迁(390nm)的吸收峰位置接近,目标配合物的 MLCT 带并未由于 Tpphz 这样好的一个  $\pi$  电子受体而发生红移<sup>[11]</sup>。我们认为,主要是 Tpphz 这一桥联配体参与了配合物的 MLCT 谱带的产生,故而使得配体和配合物的在此处峰位较为接近。340~380nm 范围内的其它吸收峰,经过与配体 Tpphz 的吸收光谱比较后,被指认为配体的 IL(intraligand)跃迁,即配体 Tpphz 的  $\pi-\pi^*$  或  $n-\pi^*$  跃迁<sup>[12]</sup>。在低于 340nm 出现的较强的电子吸收谱带则被归属为 phen 或 bpy 和

Tpphz 的  $\pi$ - $\pi^*$  跃迁。

### 3.2 配合物的荧光光谱

室温下, 配体和配合物在浓度为  $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 溶剂为乙腈中进行测定。分别固定激发和发射波长, 扫描相应的发射和激发光谱, 测定了相同浓度 ( $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 下配体和配合物的荧光光谱, 示于图 4(目标配合物) 和图 5(配体)。每一图谱左半部分为激发光谱, 右半部分为发射光谱。Tpphz 在测定时, 滴加 3 滴三氟乙酸。  $\lambda_{\text{max}}$  = maximum emission wavelength,  $\lambda_{\text{irr}}$  = maximum irradiation wavelength, 其峰位如表 5 所示。

表 5 配体、配合物的荧光光谱数据

Table 5 Luminescence Data of the Ligand and Complexes

ligand and complexes	slit(Ex)/slit(Em)/nm	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{irr}}/\text{nm}$
tpphz	2.5/2.5	411.0	274.4
[Co(phen) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	5.0/5.0	394.6	307.0
[(phen) <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> (tpphz)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> · 2H <sub>2</sub> O	5.0/5.0	413.4	318.0
[(bpy) <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> (tpphz)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	5.0/5.0	410.0	316.0
(phen) <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> (tpphz)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	5.0/5.0	407.0	310.0

由图 4 和图 5 比较可以看出, 目标配合物的荧光光谱包含了 M(bpy)<sub>2</sub> 或 M(phen)<sub>2</sub> 以及 Tpphz 的贡献。以配合物 (1) 为例, 其激发光谱在 250nm 和 300nm 附近产生的谱峰, 在 Tpphz 和 Co(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> 的激发谱中邻近的位置同样存在。同时比较图 4 和图 5 的发射光谱也可以看到, 配合物 (1) 在 350nm 产生的谱峰体现了 Co(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> 的贡献, 而在 410nm 附近的峰则是由 Tpphz 和 Co(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> 相互作用的结果, 配合物与配体的峰位也较为接近。另外, 仍以配合物 (1) 为例, 观察图谱中峰的强度不难看出, 相同浓度下 ( $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 配合物 (1)

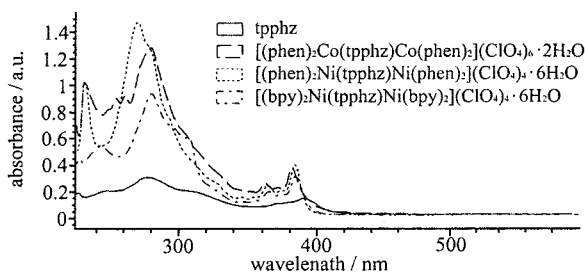


图 3 配体、配合物的紫外吸收图谱

Fig. 3 UV Spectra of the ligand and complexes

$\lambda_{\text{max}}$  = maximum emission wavelength,

$\lambda_{\text{irr}}$  = maximum irradiation wavelength, 其峰位如表 5 所示。

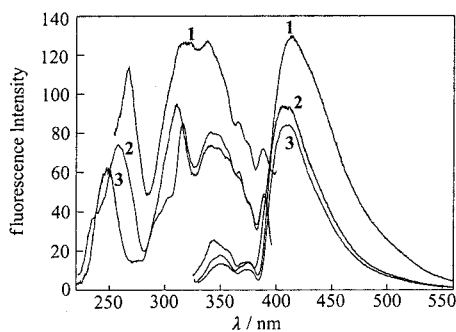


图 4 目标化合物的荧光光谱

Fig. 4 Luminescence spectra of targeted compounds (1), (2), (3) see Table 1

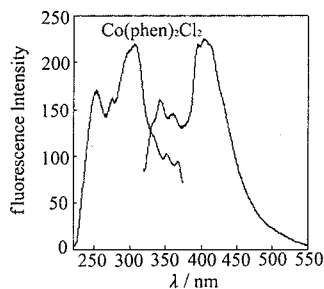
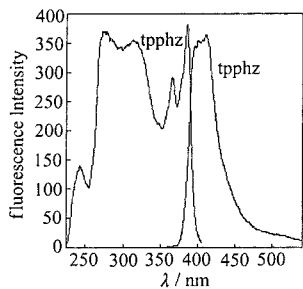


图 5 配体的荧光光谱

Fig. 5 Luminescence spectra of tpphz and [Co(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

在 415nm 处的荧光强度比相应位置处配体 Tpphz 的荧光强度要弱。这是由于双核配合物属于  $\pi^* - d$  发光型, 配体轨函与金属轨函之间相互作用较强, 致使二者电子和能量发生转移, 所以荧光强度减弱<sup>[11]</sup>。有研究表明, Ru 的双核多吡啶配合物中, 从作为能量中心的金属 Ru 到其周围的“能量转移”过程实际是金属 Ru 之间的电子转移<sup>[15]</sup>。这样就把能量转移和电子转移统一起来。根据实验结果, 我们推断, 在所合成的目标配合物中, 也存在类似现象, 主要是桥联配体 Tpphz 参与了电子和能量转移过程。这一点有待于进一步的实验论证。配合物(2)、(3)的荧光光谱解释同(1)类似。

### 参 考 文 献

- [1] Serroni S., Denti G., Campagna S. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, **31**, 1493.
- [2] Serroni S., Denti G., Campagna S. et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 944.
- [3] Balzani V., Juris A., Venturi M. et al *Chem. Rev.*, **1996**, **96**, 759.
- [4] Campagna S., Denti G., Serroni S. et al *Chem. Eur. J.*, **1995**, **1**, 211.
- [5] Cleary R. L., Byrom K. J., Bardwell D. et al *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 2601.
- [6] (a) Jin L., Yang P. *Polyhedron.*, **1997**, **16**, 3395;  
(b) LIU Chang-Lin(刘长林), YU Si-Wang(余四旺), XU Hui-Bi(徐辉碧) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**, 374;  
(c) LIU Jing-Gang(刘劲刚), JI Liang-Nian(计亮年) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**, 195.
- [7] (a) Jin L. *Dissertation*(博士论文), Nanjin University, **1997**;  
(b) JING Bing-Wen(敬炳文), WU Tao(吴 韬), ZHANG Man-Hua(张曼华) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities.)*, **2000**, **21**, 395.
- [8] Grassini-Strazza G., Isola S. *J. Chromatogr.*, **1978**, **154**, 127.
- [9] Harris C. M., Mckenzik E. D. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, **29**, 1047.
- [10] Amonyal E., Homsy A., Chambron J. C. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 1841.
- [11] Bolger J., Gourdon A., Ishow D. et al *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 2937.
- [12] Jin L., Yang P. *J. Inorg. Biochemistry.*, **1997**, **68**, 79.
- [13] Weckender A. E., Kvausc R. A. *Inorg. Chem.*, **1965**, **4**, 404.
- [14] He X. F., Wang L., Chen H. et al *Polyhedron.*, **1998**, **17**, 3161.
- [15] Ishow E., Gourdon A., Launay J. P. et al *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 3603.

# Synthesis, Characterization and Spectroscopic Properties of Dinuclear Cobalt or Nickel Complexes with Tetrapyrido [3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine (Tpphz) as a Bridge

SONG Yu-Fei YANG Pin\* HAN Guang-Ye

(*Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006*)

Systems containing multifold chromophoric and electroactive centers can be applied as the construction of molecular devices, which include nanometric and well-designed molecular architectures. Owing to the relatively rich photochemical and photophysical properties, transitional metal dendrimers have been tried to apply in the photoconversion and light-harvesting devices. Especially for the Os, Ru complexes, there are many studies on their multi-electron transfer system, which have put solid base for the long-distance electron and energy transfer. But most of the systems studied up to now are linear molecules. The main drawback of these system is the possible rotation around the  $\sigma$ -bonds which decreases the long-distance electron coupling by loss of coplanarity of aromatic parts. Molecule design can be flexible because of the possible adjustment of central metal and the ligand. Based on the above facts and many experiments, three new dinuclear complexes [(phen)<sub>2</sub>Co(tpphz)Co(phen)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O, (tpphz = [3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]) [(bpy)<sub>2</sub>Ni(tpphz)Ni(bpy)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, [(phen)<sub>2</sub>Ni(tpphz)Ni(phen)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O were synthesized, and characterized by elemental analysis, IR, <sup>1</sup>H NMR, and their UV and luminescence spectroscopic properties were studied. The following studies on their long distance charge and energy transfer are in progress.

**Keywords:** tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine(Tpphz) cobalt  
nickel metal-ligand charge transfer