

过渡金属-稀土异核配合物发光研究进展

徐海兵^{1,2} 陈忠宁^{*2}

(¹ 中国工程物理研究院, 化工材料研究所, 新材料研发中心, 成都 621900)

(² 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)

摘要: 借助于 $d-f$ 能量传递, 利用在可见区有很强电荷跃迁吸收的过渡金属有机发色团(d -block chromophore)作为稀土离子光捕获剂是本世纪初发展起来的获得高效敏化稀土发光的一条有效途径。为此, 本文简要介绍稀土离子的相关电子特征和有机配体与稀土离子之间的能量传递简易模式; 系统介绍了目前获得敏化稀土离子(近红外)发光的研究方法; 重点介绍了 $d-f$ 能量传递方面的研究成果及其在相关领域的应用。本文最后系统地介绍了本研究组近年来利用某些功能化的炔基桥联配体设计合成系列 $d-f$ 异金属化合物在稀土发光材料方面的研究进展, 并对该领域的研究热点和发展趋势作了初步展望。

关键词: 能量传递; 敏化; 稀土; 近红外发射; $d-f$ 异金属化合物

中图分类号: O614.33; O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)10-1887-17

Progress in Luminescence Properties of Transition Metal and Lanthanide Heteronuclear Complexes

XU Hai-Bing^{1,2} CHEN Zhong-Ning^{*2}

(¹ New Materials R&D Center, Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 621900, China)

(² State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Using transition metal-organic chromophores with strong charge-transfer transitions as sensitizers for efficient lanthanide luminescence is a new approach developed during the past decade. This review article outlines briefly the relative electronic properties of lanthanide ions and the simplified energy transfer modes between organic ligands and lanthanide ions, and introduces systematically the approaches for efficient sensitized (near-infrared, NIR) lanthanide luminescence, and highlights the advances to achieve lanthanide luminescence through $d-f$ energy transfer together with the applications in various fields. Particularly, recent progresses in our group are summarized concerning the designed syntheses of a series of $d-f$ heteronuclear complexes with bifunctional acetylides as the bridging ligands for achieving lanthanide(III) luminescence. Finally, the hot topics and the research trends on lanthanide luminescence in near future are discussed.

Key words: energy transfer; sensitizer; lanthanide; near-infrared emission; $d-f$ heteronuclear complexes

1 引言

稀土离子的配位化学一直以来都成为研究的

热点^[1-2]。由于大多数稀土化合物具有线状发射光谱和顺磁性, 使之不仅在磁共振成像(magnetic resonance imaging, MRI)、生物化验(biological assays)、

收稿日期: 2011-05-21。收修改稿日期: 2011-06-30。

国家自然科学基金(No.20901077)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: czn@fjirsm.ac.cn, Tel: 0591-83792346; 会员登记号: S410800265M。

医学诊断 (medical diagnostics)、发光二极管(light emitting diodes)、光通讯(telecommunication)、光导纤维(optical fiber)、光放大器(light amplifier)和激光(laser)等方面都有着非常广泛的应用^[3-5],而且在器官深度检测和癌症检测^[6]方面,甚至生物荧光探针^[7-9]、液晶显示材料^[10]、树状结构的光捕获剂材料^[11]、以及光活性聚合物^[12]等领域也有着非常广泛的应用。由此可见稀土化合物的研究前景非常光明。

1.2 稀土离子的核外电子排布

稀土离子外层为全充满电子 $5s^25p^6$ 结构,次外层为含有未充满电子的 $4f$ 层, Ln^{III} 的发光来自三个方面的跃迁: $f-f$ 跃迁; $5d-4f$ 跃迁;电荷跃迁。根据量子力学光谱理论,只有基态和激发态自旋多重度相同的跃迁才是允许的。 Ln^{III} 的大部分电子跃迁涉及到 $4f$ 亚层电子的重新分布, $f-f$ 跃迁这种纯 f 组态内的电偶极跃迁(electric dipole transitions, ED)是宇称禁阻的,而磁偶极跃迁(magnetic dipole transitions, MD)是宇称允许的,所以在宇称禁阻未消除时,只能观察到磁偶极跃迁光谱。但是在某些情况下,这种跃迁禁阻可以通过几种机理得到弛豫。其中最重要的机理之一是振动态的耦合,当一个分子临时振动时可以使金属离子周围的几何构型发生改变,从而导致其对称性也发生改变;或者当 Ln^{III} 未处在晶格的对称中心时,由于晶体场的微扰,使组态混入不同宇称状态,宇称禁律在某种程度上被解除,因此电偶极跃迁成为可能。这时不仅可以观察到磁偶极跃迁光谱,还能观察到电偶极跃迁光谱。另一种机理是 J -耦合,以及相反的奇偶波函数的混合机理。如 $5d$ 轨道,配体轨道或是电荷跃迁态的混合。这些振动和电子态以及 $4f$ 波函数之间的耦合取决于 $4f$ 轨道和周围配体相互作用的强度。考虑到 $4f$ 轨道的屏蔽效应(shielding effect),这种混合程度以及 $f-f$ 跃迁的振动强度都很小。由于稀土离子亚层电子对 $4f$ 轨道屏蔽作用导致 Ln^{III} 宇称禁阻的 $4f-4f$ 摩尔吸收系数很低;且稀土离子的基态和激发态之间的带隙较小,能量容易通过非辐射耗散。因此,直接激发稀土离子很难获得高量子产率发光,所以,通常是采用间接激发(即被称为敏化或天线效应)来获得高荧光量子产率的稀土发光。这种敏化作用下的发光机理主要有两种:一种是能量传递机理;另一种是电荷转移机理^[13]。

1.3 配体与稀土离子的能量传递模式

对于稀土配合物来说,其总的光致发光效率

Ψ_{tot} 简单地说等于配体吸收能量的效率 Φ_{abs} ,系间窜越的效率 Φ_{isc} ,能量从配体传给稀土离子的效率 Φ_{tran} 以及稀土离子发光效率 Φ_{lum} 的乘积(图 1)^[3-4]。吸收效率 Φ_{abs} 可以通过有机配体分子的“天线效应(antenna effect)”得到很好的改善;稀土离子的“重原子效应(heavy atom effect)”也可以使 Φ_{isc} 接近 1。但是对于近红外(near-infrared, NIR)发光的稀土离子来说,后两项 Φ_{tran} 和 Φ_{lum} 要比在可见区发光的稀土离子(Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 等)小得多。

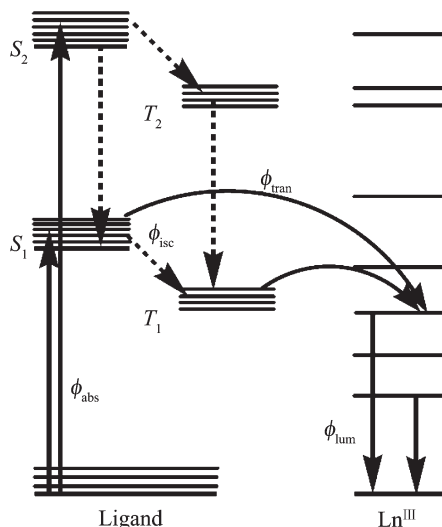


图 1 配体与稀土离子的能量传递模式

Fig.1 Energy transfer modes between organic ligand and lanthanide ion

2 敏化稀土近红外发光的研究方法

由于近红外(NIR)稀土配合物的基态和激发态之间的带隙较小,能量容易通过非辐射消散;同时由于它们的荧光寿命相对较短,应用受到限制。但是由于它们在许多领域具有非常诱人的应用前景,越来越多的化学家投入到了稀土近红外发光的研究中来。概括起来,稀土离子的近红外发射主要通过以下几种途径获得:

(1) 利用强吸收有机配体与稀土离子直接配位,有机配体的三重态能量通过“天线效应”将能量传递给稀土离子,稀土离子的激发态电子跃迁到基态,从而发出相应稀土离子的近红外发射^[14-26]。

(2) 强吸收有机阴离子配体与稀土阳离子形成离子化合物,由于有机阴离子配体的静电效应通过距离引起稀土离子的核外电子排布发生微扰,使 $f-f$ 跃迁禁阻变为跃迁允许,同时有机配体的三重态能量通过“天线效应”将能量传递给稀土离子,从而发

射出相应稀土离子的近红外发射^[27-28],即所谓的“离子协助传感(ion-association sensitizer)效应”。

(3) 由于过渡金属发色团呈现出的 MLCT 三重激发态的能级和稀土离子的跃迁吸收带能级部分重叠(图 2)。因此,利用 d 区金属有机发色团作为光捕获剂(敏化剂)并借助于 $d-f$ 能量传递($d-f$ energy transfer) 来获得镧系近红外发光成为近年来稀土近红外发光研究的热点^[29-51]。

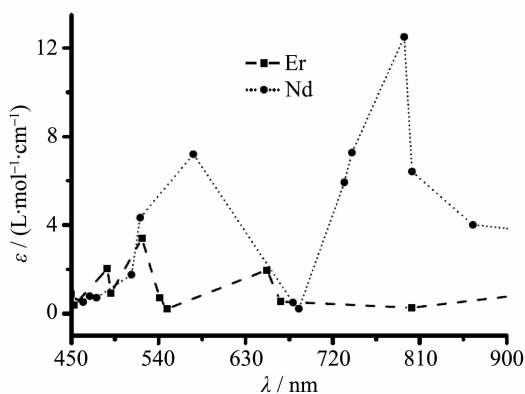


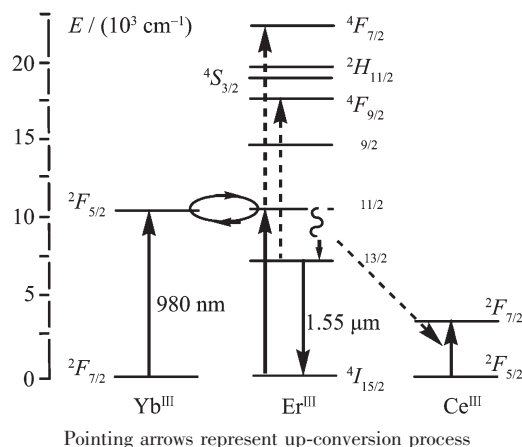
图 2 Nd^{III} 和 Er^{III} 在可见区内 $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ 中的摩尔吸收率

Fig.2 Molar absorption coefficient of Nd^{III} and Er^{III} ions in visible light region in $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$

(4) 由于稀土离子的能级比较广泛,某些稀土离子的发射带能级和特定的稀土离子的吸收带能级重合。因此,利用 f 区稀土发色团作为光敏化剂,并借助于 $f-f$ 能量传递来获得特定稀土离子近红外发光也同样成为近年来稀土近红外发光的另一个研究热点^[52-54]。

采用第一种途径获得高效稀土近红外发射通常要选用摩尔吸收系数大的配体,以提高配合物的摩尔光吸收效率;同时也要选择三重态能级与 Ln^{3+} 的发射能级匹配的配体。由于具有良好共轭性的有机配体种类繁多,且由于有机配体的可修饰性,因此采用这种方法获得稀土近红外发射的报道很多,如 8-羟基喹啉衍生物配体等^[55-58]。采用“离子协助传感效应”获得稀土近红外发射的报道很少,这是由于该体系中能量主要通过空间距离(Förster)机理来传递的,而通过双电子交换(Dexter)能量传递机理则受到限制。同样,从稀土离子的能级图(图 3)可以看出,不同稀土离子的能级有重叠,这样就导致不同稀土离子之间的能量会发生传递。不过,由于能级重叠程度不同,能量传递的方式也会不同。鉴于可以利用的过渡金属发色团种类繁多,且 $d-f$ 异金属体系还具有如下诸多优点:如 d 区金属有机发色团

在可见区有强的电荷跃迁吸收;具有较高的三重态量子效率和长寿命的三重激发态;可以同时检测过渡金属有机发色团的荧光淬灭和镧系发射激活,并借此能够获得有关 $d-f$ 能量传递速率和效率的相关信息。因此,下面就通过 $d-f$ 能量传递(具有 $^3\text{MLCT}$ 或者 $^3\text{MMLCT}$ 跃迁) 获得近红外稀土发光的研究现状和进展作简单的介绍,并对本课题组近年来在该方面的研究工作进行详细介绍。



Pointing arrows represent up-conversion process

图 3 Er^{III} , Yb^{III} 和 Ce^{III} 能级跃迁图

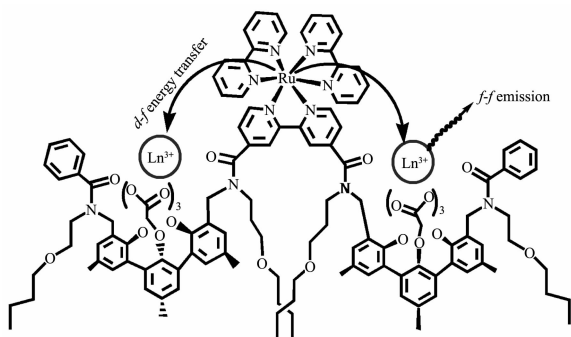
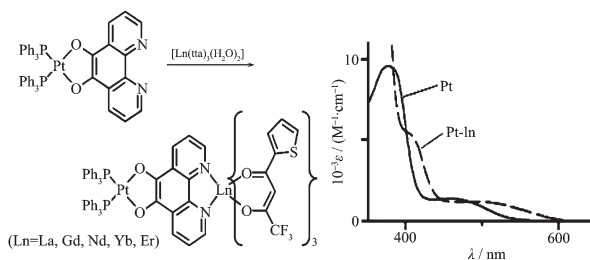
Fig.3 Energy level of Yb^{III} , Er^{III} and Ce^{III}

3 $d-f$ 能量传递

3.1 $d-f$ 能量传递研究进展

由于具有 $^3\text{MLCT}$ 跃迁的过渡金属砌块在可见区内有较强吸收,且过渡金属发色团呈现出的 $^3\text{MLCT}$ 三重激发态的能级和稀土离子的跃迁吸收带能级部分重叠,因此,可以用可见光激发过渡金属发色团,获得较强敏化稀土发射的过程即为 $d-f$ 能量传递^[29-51]。早在 2000 年,Veggel 课题组^[29]首先报道了一系列 $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Ln}^{\text{III}}$ 双金属化合物,借助于低能量的可见光激发发色团 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{bpy}=2,2'-\text{联吡啶})$ 的 MLCT 跃迁可导致 Nd^{III} 和 Yb^{III} 近红外发光,由此提出了利用 $d-f$ 能量传递激活(敏化)镧系近红外发光这个新思路(图 4)。

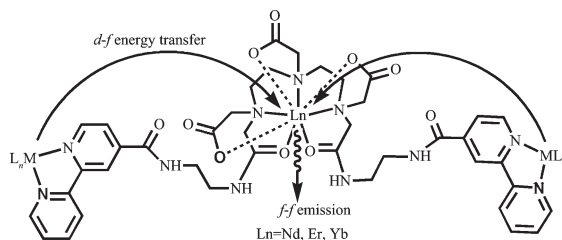
随后 Ward^[30]和 Faulkner 课题组^[33]分别利用包含双官能团的四嗪、氰根和功能性氮杂环等为桥联配体设计合成了一系列 $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Ln}^{\text{III}}$, $\text{Re}^{\text{I}}-\text{Ln}^{\text{III}}$, $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Ln}^{\text{III}}$ 等 $d-f$ 双金属配合物,用低能量可见光激发过渡金属发色团的 MLCT 跃迁,成功地激活(敏化) Ln^{III} 近红外发光。Nail 等^[30a-30c]发现在 Pt 配合物和 $\text{Pt}-\text{Ln}$ 双异核配合物的吸收光谱图(图 5)中,由于 Ln 配合物在 400 nm 以上没有吸收,作者采用 520 nm 可见光激

图 4 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}_2$ 配合物的结构及能量传递示意图Fig.4 Structure and energy transfer pathways of $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}_2$ complex图 5 PtLn 配合物的合成示意图及 Pt 和 PtLn 配合物的吸收谱图Fig.5 Synthetic routes for PtLn (left) complexes and the electronic absorption spectra of Pt subunit and PtLn complexes (right)

发 Pt-Ln 配合物, 结果观察到了稀土离子的特征发射, 说明通过激发 Pt 配合物可以间接激发稀土离子。 Pt-Ln 双异核配合物的荧光寿命在微秒级, 总的量子效率在 10^{-3} 量级。

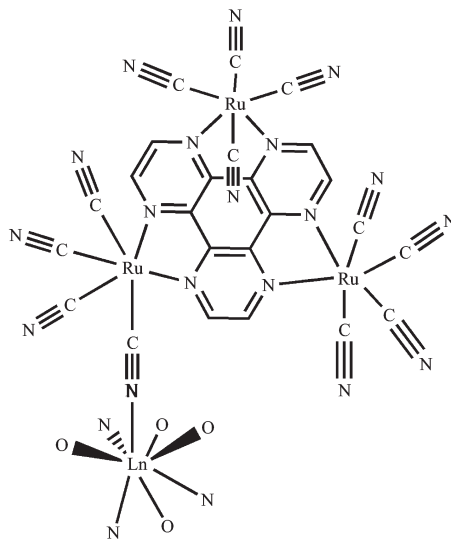
Faulkner 和合作者利用 d^6 电子构型的金属钌 (Ru^{II})、铼 (Re^{I})、锇 (Os^{II}) 和多吡啶配合物作为敏化剂, 利用共价和非共价连接异三核化合物^[33b-33c], 其中有两个共价连接到 Ln/DTPA ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$; $\text{DTPA}=\text{diethylenetriamine pentaacetic acid}$) 单元的 d -区 ($\text{Ru}^{\text{II}}, \text{Re}^{\text{I}}, \text{or Os}^{\text{II}}$) 发色团 (图 6)。DTPA 与 Ln^{III} 整合后, 由于发生能量传递, d -区发色团的发射强度减弱, 其相应的发光寿命也缩短, $d-f$ 能量转移速率却呈现出不同的变化。尽管事实上 $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ 和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy}=2, 2'$ -bipyridyl) 给体的发射峰位置相似, 且对于给定的 Ln^{III} , Re/Ln 和 Ru/Ln (给体/受体) 的光谱重叠程度也相似, 但是, Re-Ln 还是比 Ru-Ln 的能量传递速率快 2 个数量级。这个差异归因于静电效应引起的构型差异: 敏化剂 Ru^{2+} 单元和中心 Ln^{3+} 单元之间的静电斥力可能导致这些柔韧性配合物采取向两边更为拓展的构型, 从而使 $\text{Ru}\cdots\text{Ln}$ 的

距离最大化; 而这个效应并不发生在中性的 $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ 单元上, 因此 $\text{Ru}\cdots\text{Ln}$ 相对于 $\text{Re}\cdots\text{Ln}$ 的距离更远。

图 6 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}/\text{Re}^{\text{I}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ 配合物的结构及能量传递示意图Fig.6 Structure and energy transfer pathways of $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}/\text{Re}^{\text{I}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ arrays

此外, 这个工作引人注意的地方还有 $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 首次被用做敏化剂来敏化 Ln^{III} 发光, 它可以在长达 700 nm (生物组织高透明) 的波长激发敏化 Ln^{III} 发光。 Os-Ln 能量传递速率 ($K_{\text{OsNd}}=6.2\times 10^6 \text{ s}^{-1}$) 快于 Ru-Ln ($K_{\text{RuNd}}=3.8\times 10^5 \text{ s}^{-1}$) 的可能原因是由于 $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 拥有较低的 $^3\text{MLCT}$ 三重激发态能级, 能更好地与 Ln^{III} 的吸收带能级重合^[33a]。同时 $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 砌块的 MLCT 寿命比 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 砌块的短, 因而其残余发射给生物检测带来背景光干扰更容易通过时间分辨和门控检测技术来扣除。因此, 相比较而言, $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 是比 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 砌块更为合适的稀土光敏化基团。

Ward 课题组采用 CN- 和其它辅助配体如 2, 2'-联吡啶 (bpy), 1, 10-菲咯啉 (Phen) 以及 HAT (hexaazatriphenylene) 等作为桥联配体合成出系列聚合物 $[\text{RuLn}]_n$, 其不对称结构单元如图 7 所示^[30]。其

图 7 聚合物 $[\text{RuLn}]_n$ 不对称结构单元示意图Fig.7 Unsymmetric unit of $[\text{RuLn}]_n$ polymer

中 Ru^{II} 和 CN^- 配体的 C 配位, 稀土离子 Ln^{III} 则和 CN^- 配体的 N 配位形成 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-CN-Ln}^{\text{III}}$ 构型, 这种构型不仅能拓展 $d\text{-f}$ 聚合物的维数, 而且能调控 Ru^{II} 到 Ln^{III} 之间的距离约为 0.55 nm, 有利于配位网络内 $d\text{-f}$ 传递的发生。实验表明 Ru^{II} 砌块到 Nd^{III} 发射团的能量传递速率约为 $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 快于 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Yb}^{\text{III}}$ 的能量传递速率 ($K_{\text{Ru-Yb}} = 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)。类似地, 他们也研究了相同情况下的 $\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ 聚合体系, 结果发现 $\text{Os}^{\text{II}}\text{-Yb}^{\text{III}}$ 的能量传递速率 ($K_{\text{Os-Yb}} = 2.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) 远大于 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Yb}^{\text{III}}$ 体系。

该研究组采用如图 8 所示的饱和 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4$, 或 $p\text{-(C}_6\text{H}_4)_2$ 作为桥联配体的间隔体, 两边分别连接有机金属砌块和 $\text{Ln}(\text{tta})_3$ ($\text{tta} = \text{thenoyl-trifluoroacetyl acetate}$)^[59a]。实验表明能量通过共轭间隔体 $p\text{-C}_6\text{H}_4$ 的传递速率快于较短非共轭的 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 。说明 Dexter 机理, 即电子通过桥联配体轨道耦合(超电子交换) 是该类化合物的主要能量传递方式。同时, 依赖于 $\text{Ru} \cdots \text{Ln}$ 距离的通过不同有机共轭间隔体 [$p\text{-C}_6\text{H}_4$ 或 $p\text{-(C}_6\text{H}_4)_2$] 的能量传递速率进一步证实了能量通过该机理来传递。实验同时表明, 在通过大约 2.0 nm 的距离内, 依然观察到了 Ru^{II} 到 Nd^{III} 的通过 Dexter 机理的能量传递现象。

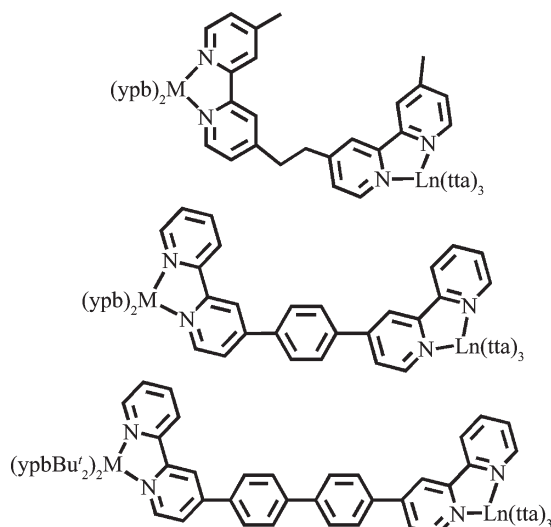


图 8 具有不同距离的 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}/\text{Os}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ 结构示意图

Fig.8 Structures of $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}/\text{Os}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ complexes with different separations between transition metals and lanthanide ions

黄春辉研究组采用新颖的四齿有机桥联配体 $\text{phen5f}(4,4,5,5,5\text{-pentafluoro-1-(1', 10'-phenanthrolin-2'-yl)-pentane-1,3-dione})$ 分别连接 $\text{Ir}(\text{III})$ 砌块和 $\text{Ln}(\text{III})$ 发色团^[60], 合成了系列如图 9 所示的化合物 $\{[(\text{dfppy})_2$

$\text{Ir}(\mu\text{-phen5f})_3\text{LnCl}\}\text{Cl}_2$ ($\text{dfppy} = 2\text{-(4', 6'-difluorophenyl)-pyridinato-N, C'}$), 简称为 Ir_3Ln 。该化合物中 $\text{Ir} \cdots \text{Ln}$ 之间的非键距离约为 0.6 nm。化合物的谱学表明该 $d\text{-f}$ 双金属体系中, 激发 $\text{Ir}(\text{III})$ 砌块的 $^3\text{MLCT}$ 跃迁, 其能量有效地传递给 $\text{Ln}(\text{III})$ 发射团。有趣的是该化合物的乙醇溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 甚至在 530 nm 的激发下都能得到很强的敏化稀土发射。

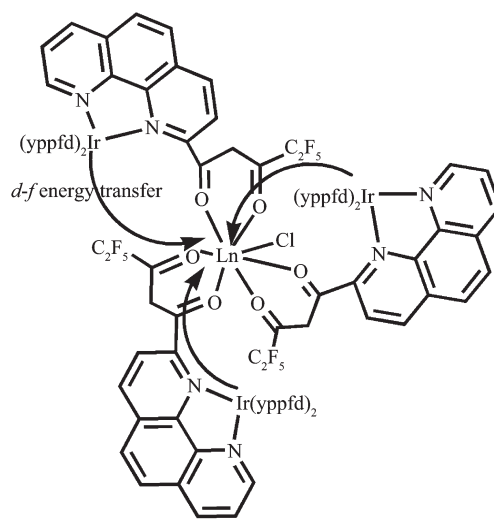


图 9 $\text{Ir}_3\text{Ln}^{\text{III}}$ 化合物结构和能量传递示意图

Fig.9 Structure and energy transfer pathways in $\text{Ir}_3\text{Ln}^{\text{III}}$ complexes

在桥联配体共轭性能不好的体系中, 双电子交换(Dexter)能量传递机理受到限制, 或者不够理想。因此, 段春迎等采用共轭性能良好的 4,4'-联吡啶桥联配体定向合成出如图 10 所示的 $d\text{-f}$ 异四核化合物。其中的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ 和 $\text{Ln}(\text{tta})_3$ 通过 4,4'-联吡啶连接得到了矩形分子^[40]。用 420 nm 激发 Ru^{II} 发色

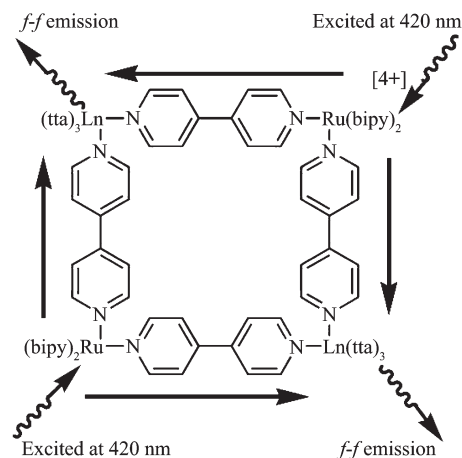


图 10 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ 结构和能量传递示意图

Fig.10 Structure and energy transfer pathways of $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ complexes

团,得到了敏化的 Nd^{III} 和 Yb^{III} 近红外发射光谱。相对于 Nd^{III} 化合物, Ru^{II} 发色团的发光淬灭程度高于 Yb^{III} 化合物,且能量传递速率比 Yb^{III} 化合物快。然而,由于稀土离子的顺磁性,使得异金属化合物的表征手段仅仅局限于元素分析,甚至连质谱都不能得到理想的丰度值,当然就更别指望用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 来表征了。尽管可以用抗磁性 La^{III} 离子和转移试剂 Eu^{III} 离子替代其它稀土离子大致确定不同稀土离子的配位环境,但是目标化合物的详细表征仍然相当困难。

环状构型的异金属稀土化合物由于能量传递途径多,而且由于化合物中异金属的距离相对较近,同时由于桥联配体的共轭性能较好, Förster 和 Dexter 能量传递机理都适合于该体系,因此,这种环状过渡金属稀土化合物是一种非常理想的 $d-f$ 能量传递模型化合物,也是稀土发光材料科学家们追求的目标化合物之一。不过遗憾的是,随后几年来一直没有类似环状稀土发光化合物的晶体结构报道。直到 2007 年英国谢菲尔大学的 Ward 课题组采用 HAT(hexaazatriphenylene)作为桥联配体报道了如图 11 所示的类似环状结构的聚合物 $[\text{RuLn}]_{\infty}$ [30e]。同年瑞士联邦理工学院的 Bünzli 教授也在他的一篇文章中提出这种小分子环状发光稀土化合物在聚合物中更容易得到 [3a]。其实,金属砌块中的某些桥联有机配体大多具有多种配位模式,当这种配体的配位模式不饱和且具有进一步配位能力时,稀土砌块就可以继续和某些前驱物配位,从而得到了相应功能的稀土化合物。通过延伸这种方法,我们于 2010 年首次得到了这种环状异金属稀土发光化合物 Zn_2Ln_2 的单晶结构 [65],有趣的是,当过渡金属砌块的

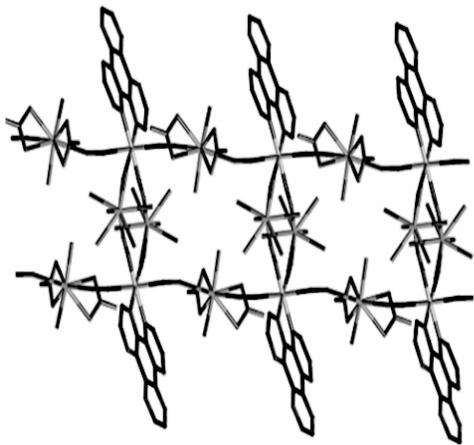


图 11 聚合物 $[\text{RuLn}]_{\infty}$ 部分结构单元示意图

Fig.11 structural units of polymer $[\text{RuLn}]_{\infty}$

残余发射和敏化稀土发射带为互补发射时,就得到了具有环状晶体结构白光发射性能的功能稀土发光材料。

Ward 课题组报道了如图 12 所示的两类化合物 [59b], A 类化合物中, $\text{Pt}\cdots\text{Ln}$ 距离约为 0.84 nm, B 类化合物约为 0.99 nm。有趣的是 B 类化合物中相邻链之间 $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ 距离约为 0.325 nm, 存在 $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ 之间的相互作用, 能量给体由单核铂化合物的 $^3\text{MLCT}$ 变成双核铂化合物的 $^3\text{MMLCT}$ 跃迁 (625 nm), 发射强度减弱顺序为 $[\text{PtGd}_2]_{\infty} > [\text{PtYb}_2]_{\infty} > [\text{PtEr}_2]_{\infty} > [\text{PtNd}_2]_{\infty}$ 。A 类化合物的能量传递速率和效率明显优于 B 类化合物。

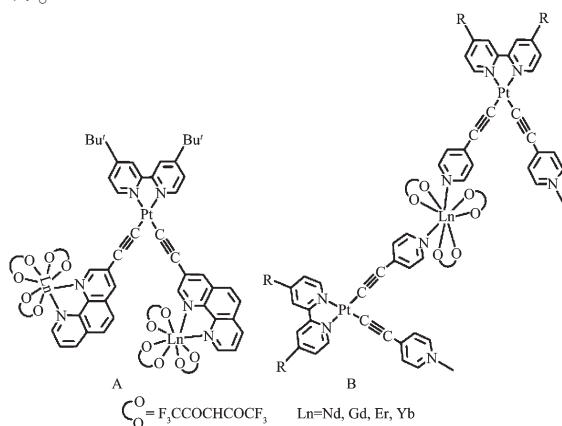


图 12 A 和 B 化合物的结构示意图

Fig.12 Structures of complexes A and B

目前在众多报道优化稀土荧光特性的文献中, 能采用低能的可见光或近红外光激发获得敏化稀土近红外发光已经成为该研究领域的一个发展趋势。Cola 课题组精心设计合成出如图 13 所示的 $d-f$ 杂化化合物 Ir_3Ln [60a]。该化合物中稀土离子采用 9 配位模式形成中性稳定性能好的稀土化合物。这样稀土离子被 3 个大体积的有机桥联配体包围, 有效地阻止了稀土离子与溶剂分子的直接配位, 因此, 提

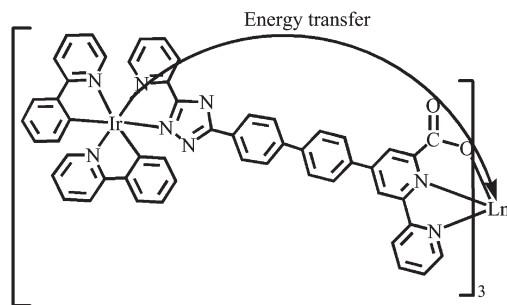


图 13 $\text{Ir}_3\text{Ln}^{\text{III}}$ 化合物结构及能量传递示意图

Fig.13 Structure and energy transfer pathways of $\text{Ir}_3\text{Ln}^{\text{III}}$ complexes

高稀土离子的近红外发射荧光量子产率。通过激发 Ir(III)砌块的 MLCT 跃迁, 获得了很强的敏化稀土近红外发射, 如当用 $\lambda_{\text{exc}}=300 \text{ nm}$ 的光激发 Ir_3Yb 化合物, 得到了荧光量子产率约为 0.7% 的 976 nm 的近红外发射, 同时 Ir(III)砌块的发射强度大大减弱($\geq 95\%$)。

3.2 $d-f$ 杂化化合物在各领域的研究进展

早在 2000 年, Beeby^[35]等用钌卟啉敏化稀土近红外发射时发现该化合物在有核酸存在情况下, 敏化稀土的发射强度显著增强, 从而开辟了过渡金属-稀土化合物在生物检测中的先例。随后 Pikramenou 和其合作者通过调节桥联配体巯基中的硫原子与有机铂砌块桥联, 组装出如图 14 所示的发夹状的 $d-f$ 异金属化合物^[38a], 实验发现, 在有 DNA 存在下, 化合物的敏化近红外稀土发射强度没有改变, 不过化合物的圆二色性谱(CD spectrum)强度明显增强。从而扩展了 $d-f$ 异金属稀土化合物在特定 DNA 序列的识别领域的应用。

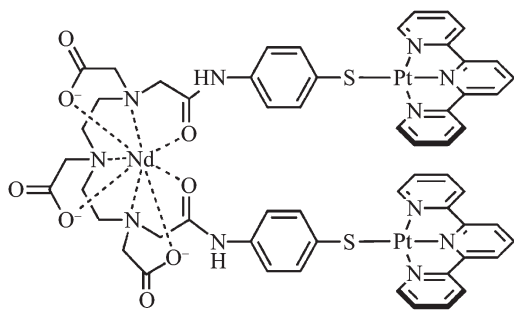


图 14 $\text{Pt}^{\text{II}}_2\text{-Nd}^{\text{III}}$ 异金属配合物的结构示意图

Fig.14 Structure of heteronuclear $\text{Pt}^{\text{II}}_2\text{-Nd}^{\text{III}}$ arrays

Gunnlaugsson^[38b]等发现对 DNA 有很强键合作用的 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 敏化稀土近红外发射时(图 15a), 由于能量传递不完全, 化合物呈现出来源于 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 残余的 $^3\text{MLCT}$ 和敏化稀土近红外双重发射。在 $\text{pH}=7.4$ 的磷酸缓冲溶液中, 用鲑精 DNA 滴定 Ru-Nd 和 Ru-Yb, 实验发现, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 残余的 $^3\text{MLCT}$ 发射带蓝移, 发射强度也比没有滴加 DNA 前大约增强 30%(图 15b), 同时发射寿命也明显变长。实验同时也发现, 随着鲑精 DNA 的滴加, Ru-Yb 在 978 nm 处的近红外发射几乎完全淬灭(图 15c), 说明 DNA 的键合阻止了 $d-f$ 能量传递过程。因此, Ru-Yb 是一种在可见区和近红外区的 DNA 双重发射探针。尽管实验也观察到了 Ru-Nd 的 $d-f$ 能量传递速率和 Ru-Yb 一样都明显减小, 但是 Ru-Yb 的 $d-f$ 能量传递速率减小得比 Ru-Nd 更多, 也许正是这个原因,

DNA 的键合并不能对 Ru-Nd 在近红外发射产生明显影响。

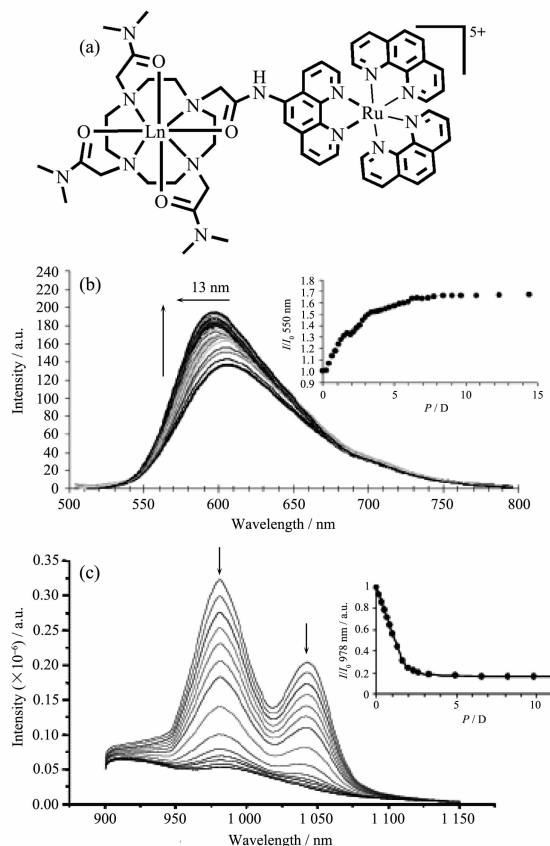


图 15 (a) $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}]^{5+}$ 配合物结构图; (b) DNA 滴定 Ru-Yb, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 残余的 $^3\text{MLCT}$ 发射带蓝移, 发射强度稍稍增强; (c) DNA 滴定 Ru-Yb, Yb^{III} 特征发射强度逐渐减弱至完全淬灭

Fig.15 Structure of $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}]^{5+}$ arrays (a); titration Ru-Yb with ss-DNA in a phosphate buffer at pH ca. 7.4, inducing blue shift and slightly enhancement of ruthenium-based $^3\text{MLCT}$ emission (b), and quenching of the sensitized Yb^{III}-based emission (c)

利用光捕获剂通过“天线效应”敏化稀土发射的功能稀土化合物中, 化合物经常呈现出来源于敏化剂的残余发射和敏化的稀土发射。通过调节敏化剂的发射性能以及控制能量传递速率和效率, 就可以充分利用这种“双重发射”光谱特性开发出具有白光发射性能的新型发光材料。例如当采用 400 nm 的光激发如图 16 所示的 $\text{Ir}^{\text{III}}_2\text{-Eu}^{\text{III}}$ 化合物, 该化合物就会同时发射出来源于 Ir^{III} 砌块的残余青光发射带和以 Eu^{III} 为中心的红光发射带, 这两种发射带刚好形成互补光, 最终导致该化合物具有白光发射性能^[9]。通过互补光获得白光发射最有效的方法并不

是上述这种方案,其一是因为与 Eu^{III} 为中心的红光发射带互补色的是青光(cyan, $\lambda \approx 480 \text{ nm}$),八羟基喹啉铝和八羟基喹啉锌等都是很好的青光发射材料,由八羟基喹啉铝/锌- Eu^{III} 杂化化合物应该都是很好的白光发射材料。其二是因为八羟基喹啉铝/锌- Eu^{III} 杂化化合物的合成步骤和成本远远低于 Ir^{III} - Eu^{III} 白光材料。因此,随后我们报道了几例合成简单、成本低廉、发光性能优良的 $\text{Al}_3\text{Eu}_2^{[65]}$, $\text{Zn}_2\text{Eu}^{[65]}$, 和 $\text{Zn}_2\text{Sm}_2^{[65]}$ 构型的白光稀土发射材料。段春迎等则采用单分子中三基色来实现功能稀土化合物中的白光发射^[63]。

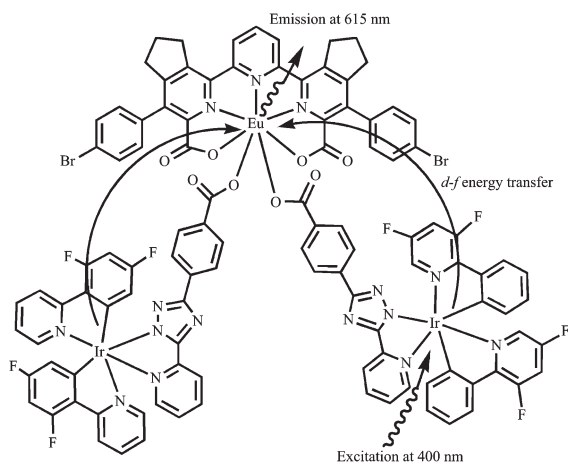


图 16 $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Eu}^{\text{III}}$ 化合物结构及能量传递示意图

Fig.16 Structure and energy transfer pathways of $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Eu}^{\text{III}}$ arrays

近红外发光稀土配合物可以用来进行荧光免疫分析,但是相对较短的荧光寿命(ns- μs)限制了它的应用。Piguet^[32]和 Bünzli^[4-5,51,57,61]利用功能化多联氮杂环配体,通过自组装方法制备了一系列 Cr^{III} - Ln^{III} 异核配合物,通过激发 Cr^{III} 发色团获得了寿命长达毫秒级的镧系近红外发光。如,Imbert 等^[32a]合成了一个 Cr^{III} - Yb^{III} 双核配合物,其合成线路及化合物的大致构型如图 17 所示。实验观察到 Yb 常温下的荧光寿命增加到 100 μs 。异核配合物能量传递的效率

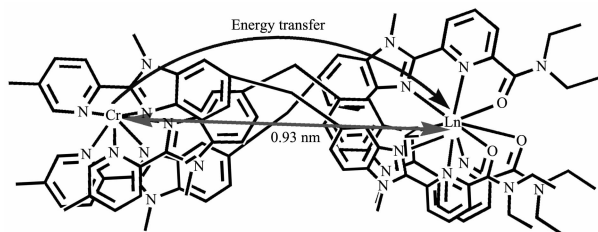


图 17 $[\text{LnCrL}_3]^{6+}$ 结构及能量传递示意图

Fig.17 Structure and energy transfer pathways of $[\text{LnCrL}_3]^{6+}$

与过渡金属(Pt, Ru 等)到稀土离子之间的距离有很大关系。能量传递效率 $\eta_{\text{ET}}^{\text{MLn}}$ 与金属间距离的关系如下:

$$\eta_{\text{ET}}^{\text{MLn}} = 1/[1 + (R_{\text{DA}}^{\text{MLn}}/R_0^{\text{MLn}})^6]$$

其中 $R_{\text{DA}}^{\text{MLn}}$ 为过渡金属 M 与稀土离子 Ln 之间的距离; R_0^{MLn} 为传递 50% 能量的“临界距离”。该化合物中 $\text{Cr}^{\text{III}} \cdots \text{Yb}^{\text{III}}$ 之间的距离为 0.93 nm, 适合于能量传递; 且该化合物的能级间隔大小也适合能量传递。因此,他们认为在这个异核配合物中,能量可以有效地从 Cr^{III} 传递到 Yb^{III} 。

Faulkner 和其合作者通过多齿氮冠醚的侧链引入 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{bpy}$ 砌块合成了如图 18 所示的 LnRe 稀土杂化化合物^[62]。化合物的内层配位水分子数目(q)通过其在 H_2O 和 D_2O 中的荧光衰减常数及公式 $q = A(k_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{D}_2\text{O}} - B)$ 求得。化合物 $[\text{YbRe}]^+$ 在溶液中的内配位水数在 0~1 之间,说明大体积的亲脂性吡啶取代基阻止了溶剂分子向 $\text{Yb}(\text{III})$ 离子中心靠近。同时,淬灭 Re^3MLCT 跃迁敏化了稀土的近红外发射。化合物 $[\text{Gd}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{I}}]^+$ 是一种潜在的双重显像剂,其在水溶液中弛豫效能高达 $8.6 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (500 MHz)。当其被用作磁共振造影剂时,其长荧光寿命允许有效扣除任何背景光。在磷酸盐缓冲液中,弛豫效能为 $3.9 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,这是由于磷酸盐阴离子和金属中心键

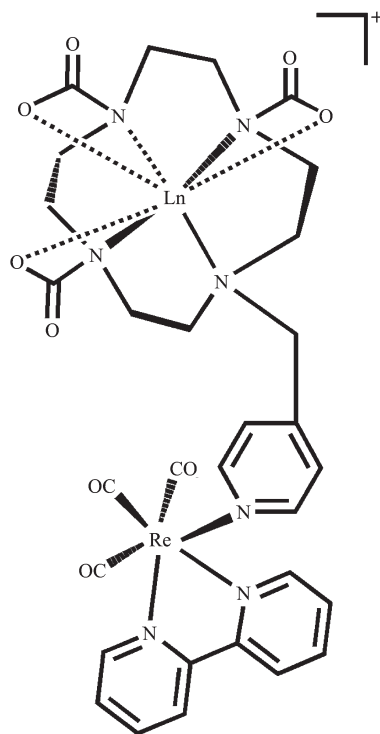


图 18 $\text{Re}^{\text{I}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ 配合物结构示意图

Fig.18 Structure of $\text{Re}^{\text{I}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ arrays

合,导致减少了内层配位水分子数。相同条件下的 GdL 配合物在水溶液中弛豫效能略低于 $[\text{Gd}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{I}}]^+$,为 $5.8 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,但是其在磷酸盐缓冲液中弛豫效能明显高于 $[\text{Gd}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{I}}]^+$,为 $4.5 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。这归咎于 $d-f$ 杂化化合物由于连有大体积的 d -block 砌块,因此它在溶液中旋转慢于 GdL 配合物。

采用掺杂的方法获得上转换发射相对容易实现^[54],而单分子化合物中实现上转换则非常不易,这是由于单分子化合物中的有机配体很容易快速淬灭上转换发射。正是由于这种原因,制备高效的有机/无机上转换材料非常具有挑战性^[54,64]。有趣的是,最近 Piguet^[65]利用功能化的多联氮杂环配体,通过自组装方法制备出 $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Er}^{\text{III}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ 异三核化合物(如图 19 所示)。采用低能近红外光激发 Cr^{III} 基团,实现单分子中双光子上转换绿光发射。

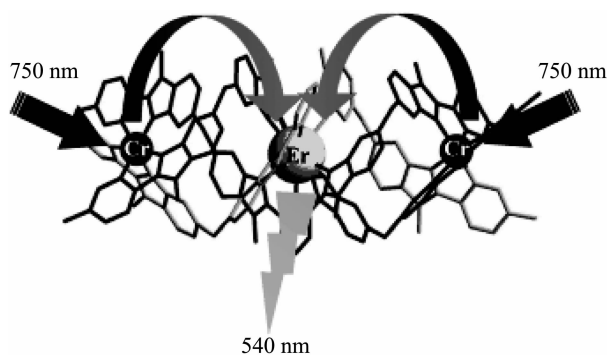


图 19 异三核 $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Er}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}$ 化合物结构和能量传递示意图

Fig.19 Structure and energy transfer pathway of trinuclear $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Er}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}$ complex

3.3 本研究组对 $d-f$ 能量传递的研究结果

为了更好地解决这些问题,组装过渡金属-镧系异核化合物,实现从过渡金属有机发色团到镧系发射团的 $d-f$ 能量传递,关键是要设计合适的包含双功能有机桥联配体,使较“软”的配位原子如 P、S、C、N 等与 d 区过渡金属配位,而较“硬”的配位原子如 O、N 等与 f 区镧系金属配位。炔基功能化的菲罗啉、联吡啶或三联吡啶作为包含双功能团的有机配体非常适合于设计合成这一系列 $d-f$ 双金属化合物。由于这些配体中的乙炔基能够与过渡金属通过 σ 键相连,而非罗啉、联吡啶或三联吡啶能够与稀土离子螯合,并且由这种桥联配体构建起来的异金属化合物的 $d-f$ 双金属原子的距离完全由炔基配体的长度调控,况且它们良好的共轭性有利于 Dexter 能量传递机理的运行,使给体能量从过渡金属发色团有效地传递给受体镧系发光团。因此,它们是一

类非常理想的组装 $d-f$ 双元件配合物的有机共轭桥联配体^[66-68]。

我们研究组利用 5-乙炔-2,2'-联吡啶和 5-乙炔-1,10'-菲罗啉双功能桥联配体和双核铂炔发射团 $\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}_4$ 分别构建了 $5d-4f$ 异金属化合物 Pt_2Ln_2 和 Pt_2Ln_4 ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}$)^[66],如图 20 所示。在 Pt_2Ln_2 构型的化合物中,这种结构很稳定的原因在于配位 H_2O (与稀土离子配位)与自由联吡啶上的 N 原子形成很强的分子内氢键。而由于 5-乙炔-1,10'-菲罗啉的刚性强于 5-乙炔-2,2'-联吡啶,因而形成预想的 Pt_2Ln_4 构型。在 Pt_2Ln_2 和 Pt_2Ln_4 化合物中, $\text{Pt}\cdots\text{Ln}$ 的距离分别为 0.88 nm 和 1.0 nm, $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ 之间的距离分别为 0.325 nm 和 0.330 nm。一旦激发铂炔分子的 $^3\text{MMLCT}$ 发射,所有的 Pt_2Ln_2 和 Pt_2Ln_4 化合物都呈现出稀土离子特征线性发射光谱。铂炔砌块的能量完全传递给稀土砌块,而自身的发射完全淬

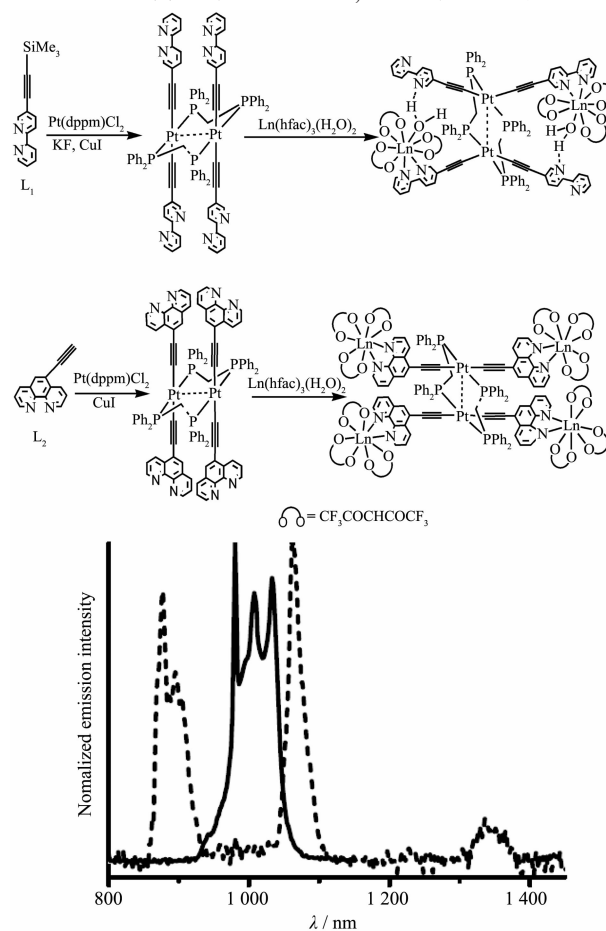


图 20 Pt_2Ln_2 和 Pt_2Ln_4 配合物的合成线路图及 Pt_2Ln_4 发射谱图

Fig.20 Synthetic routes for Pt_2Ln_2 and Pt_2Ln_4 complexes together with the emission spectra of Pt_2Ln_4 complexes in dichloromethane

灭。由于 $d-f$ 能量有效传递既与 Pt^{II} 和 Ln^{III} 的距离有关,也和 d -block 能量给体发射峰与 f -block 的能量受体的吸收光谱重叠程度有关。该体系中 Pt^{II} 和 Ln^{III} 之间的距离较短 ($<1.05 \text{ nm}$),同时由于桥联配体 $\text{bpyC}\equiv\text{C}$ 或 $\text{phenC}\equiv\text{C}$ 具有良好的共轭性,因而 Dexter 和 Förster 能量传递机理都可以用来解释这些 Pt-Ln 双金属化合物体系。

有趣的是,他们还发现通过选择适当的实验条件,可以成功地合成出顺式单核化合物 $\text{cis-Pt}(\text{dppm-P,P})(\text{C}\equiv\text{CPhtpy})_2$ 和面对面的双核化合物 $\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{C}\equiv\text{CPhtpy})_4$ (见图 21)^[67]。两种化合物在室温下,无论在固态还是在溶液中,都表现出很强的长寿命的磷光,前者来源于 $^3\text{ILCT}[\pi\text{-}\pi^*(\text{C}\equiv\text{CPhtpy})]$ 和 $^3\text{MLCT}[d(\text{Pt})\rightarrow\pi^*(\text{C}\equiv\text{CPhtpy})]$ 跃迁,后者则来源于 $^3\text{MMLCT}[d_\sigma(\text{Pt})\rightarrow P_\sigma(\text{Pt})/\pi^*(\text{C}\equiv\text{CPhtpy})]$ 跃迁。在极稀的二氯甲烷溶液中,顺式单核化合物在 650 nm 处还呈现了一个更低能量的发射,它可能来自于反式的单核化合物 $\text{Pt}(\text{dppm-P})_2(\text{C}\equiv\text{CPhtpy})_2$ 的 $^3\text{MLCT}[d(\text{Pt})\rightarrow\pi^*(\text{C}\equiv\text{CPhtpy})]$ 跃迁。通过激发基于 Pt^{II} 发色团的 $^3\text{MLCT}$ 或 $^3\text{MMLCT}$ 吸收带,实现了 $\text{Pt}^{\text{II}}\rightarrow\text{Ln}^{\text{III}}$ 的 $d-f$ 能量传递,以及在相对较低的激发能量下敏化出 PtLn_2 和 Pt_2Ln_4 化合物中的稀土发射。

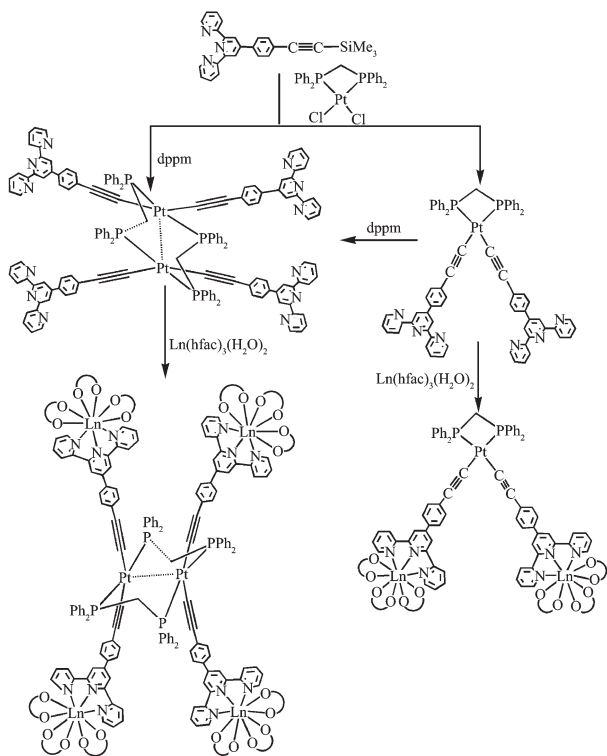


图 21 PtLn_2 和 Pt_2Ln_4 配合物的合成示意图

Fig.21 Synthetic routes of PtLn_2 and Pt_2Ln_4 complexes

理论上,单个分子中含有的稀土砌块越多,化合物近红外发射的荧光量子产率就越高。为了得到高荧光量子产率的稀土近红外发光化合物,他们采用 $\text{Pt}(\text{bpyC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{bpyC}\equiv\text{C})_2$ 替代 5-乙炔-2,2'-联吡啶,然后与 $\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}_4$ 反应生成 $\text{Pt}_6(\mu\text{-dppm})_2(\text{C}\equiv\text{CPhpy})_{12}$,进而由 $\text{Pt}(\text{bpyC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{bpyC}\equiv\text{C})_2$ 和 $\text{Pt}_6(\mu\text{-dppm})_2(\text{C}\equiv\text{CPhpy})_{12}$ 分别与稀土砌块螯合,得到了系列 Pt_6Ln_6 和 PtLn_2 化合物^[66]。 Pt_6Ln_6 异多核化合物中不同过渡金属砌块的发射能量 ($^3\text{MLCT}$ 和 $^3\text{MMLCT}$) 传递给稀土砌块的距离不同,从而导致不同的 $d-f$ 能量传递速率和效率(见图 22)。通过对比模型化合物 PtLn_2 的 $d-f$ 能量传递速率和效率,可以确定 $^3\text{MLCT}$ 到稀土之间的能量传递完全,几乎没有观察到残余的 $^3\text{MLCT}$ 发射带。而在滴定实验和光谱测量中都观察到了 Pt_6Ln_6 在可见区的残余发射,说明 $^3\text{MMLCT}$ 到稀土之间的能量传递不完全。这是由于在 Pt_6Ln_6 化合物中, $\text{Pt}\cdots\text{Ln}$ 短程距离约为 $0.841\sim 0.880 \text{ nm}$ ($^3\text{MLCTLn}$),长程距离约为 $1.05\sim 1.67 \text{ nm}$ ($^3\text{MMLCTLn}$)。由此可以计算出长程 $d-f$ 能量传递的速率为 $K_{\text{Pt}_6\text{Nd}_6}=6.1\times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $K_{\text{Pt}_6\text{Yb}_6}=1.1\times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。 $K_{\text{Pt}_6\text{Nd}_6}$ 大于 $K_{\text{Pt}_6\text{Yb}_6}$ 是由于 $^3\text{MMLCT}$ 发射带与 Nd^{3+} 离子的吸收

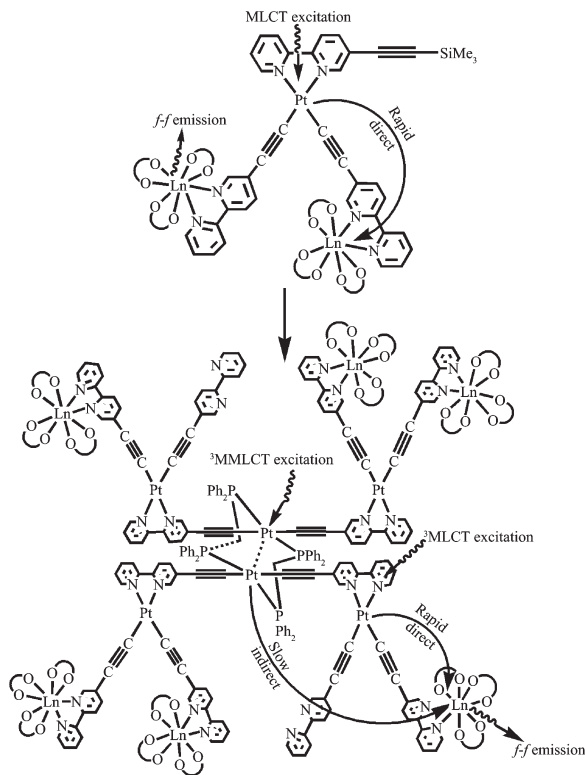


图 22 Pt_6Ln_6 配合物结构和能量传递示意图

Fig.22 Structure and energy transfer pathways of Pt_6Ln_6 arrays

带比 Yb^{3+} 离子的重合度更好。这是由于 Nd^{3+} 离子在 $11\,000\sim 20\,000\text{ cm}^{-1}$ ($910\sim 500\text{ nm}$) 处都有吸收。而 Yb^{3+} 离子只是在 980 nm ($10\,240\text{ cm}^{-1}$) 处有单一吸收带,它只是和 $^3\text{MLCT}$ 发射带的拖尾发射带有极小的重叠。

稀土配合物被广泛应用于荧光免疫分析。然而,敏化剂作为能量给体将能量传递给稀土离子,获得增强的近红外发射的同时,自身残余发射带通常会给生物检测带来背景光的干扰,因而需要使用昂贵的时间分辨和门控检测技术来扣除。采用较长荧光寿命(毫秒)的稀土配合物或者采用极短荧光寿命($<10\text{ ns}$)的敏化基团获得强近红外发射的稀土杂化化合物都可有效地扣除残余背景光。实验表明, $d-f$ 能量传递的速率和效率与有机桥联接体的长度、共轭性以及成键特征有关,因此有必要系统研究 $d-f$ 能量传递的速率和效率与外围环境的关系。

为了更深入地理解 $d-f$ 能量传递速率和效率与有机桥联接体长度的关系,他们选用功能化的联吡啶或三联吡啶乙炔桥联接体,通过在乙炔和 2,2'-联吡啶/2,2':6',2''-三联吡啶之间插入亚苯基和乙炔基调节过渡金属发射团和稀土发色团之间的距离,制备出了系列过渡金属和稀土之间具有不同距离的 $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}_2$ 双金属化合物(见图 23)^[66a]。

实验表明,在双金属化合物中的桥联接体的共轭性和成键性能相似的情况下, $d-f$ 能量传递的速率和效率可以通过桥联接体的长度来调控,如当能量通过 $\text{Pt-C}\equiv\text{Cbpv-Ln}$ ($\text{Pt}\cdots\text{Ln}=0.86\text{ nm}$) 或 $\text{Pt-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{tpy-Ln}$ ($\text{Pt}\cdots\text{Ln}=1.41\text{ nm}$) 来传递时,尽管 $\text{Pt}^{\text{II}}\cdots\text{Ln}^{\text{III}}$ 距离长约 1.4 nm ,通过 $d-f$ 能量传递将 d -block 有机金属给体的能量完全传递给稀土离子,从而获得增强的稀土离子近红外发射,而自身荧光完全淬灭。但是当 Pt-Ln 能量传递通过 $\text{Pt-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{Cbpv-Ln}$ ($\text{Pt}\cdots\text{Ln}=1.49\text{ nm}$) 来传递时,由于 Pt 与 Ln 之间的距离较长, Pt 发射团的能量不能完全传递给稀土砌块,因而,发射谱图中还出现了没有淬灭的 Pt 砌块的残余发射峰。滴定实验同样可以证实以上这些结论。实验表明,采用稀土前驱物滴定过渡金属砌块时,当稀土前驱物和过渡金属砌块的物质的量数达到 $2.2:1$,生成前面两种化合物时($\text{Pt}\cdots\text{Ln}\leq 1.41\text{ nm}$),过渡金属砌块的残余发射带几乎完全消失(如图 24a),而生成最后一种化合物时($\text{Pt}\cdots\text{Ln}=1.49\text{ nm}$),过渡金属砌块的残余发射带不能完全淬灭(如图 24b)。由于 Pt 砌块的 $^3\text{MLCT}$ 发射带和稀土

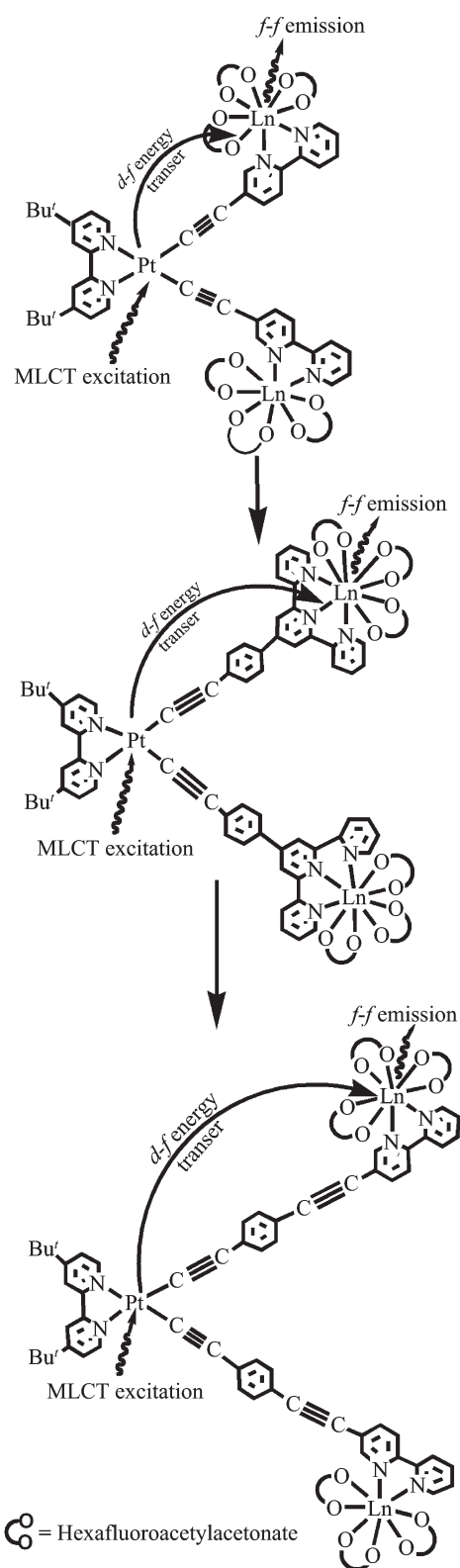


图 23 具有不同长度桥联接体的 PtLn_2 化合物的结构和能量传递示意图

Fig.23 Structures and energy transfer pathways of PtLn_2 arrays with different bridging ligands between Pt^{2+} and Ln^{3+} ions

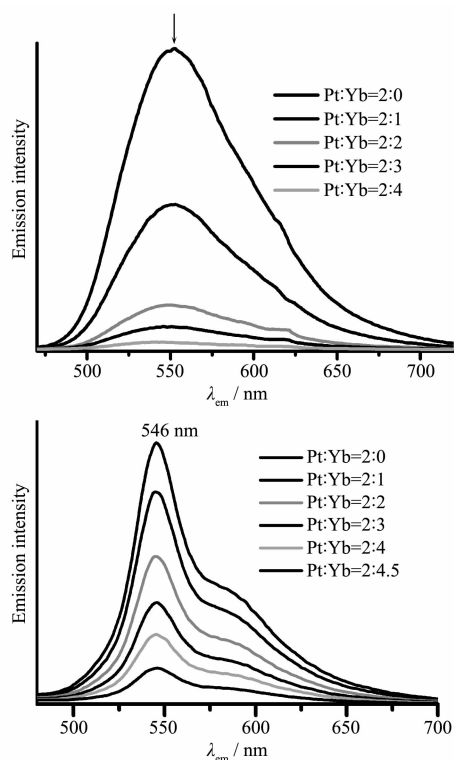


图 24 $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 滴定铂炔砌块导致 $^3\text{MLCT}$ 发射完全或部分淬灭

Fig.24 Titration of Pt^{II} chromophore with $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ in dichloromethane solution, showing the quenching or attenuating of the $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{acetylide})_2$ -based emission

离子的吸收带光谱重叠程度不同,通过 $\text{Pt}-\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_4\text{C} \equiv \text{Cbpy}-\text{Ln}$ ($\text{Pt} \cdots \text{Ln} = 1.49 \text{ nm}$) 来传递的 $\text{Pt}-\text{Ln}$ 能量传递速率按照如下规律 $k_{\text{ET}}(\text{PtEr}_2) > k_{\text{ET}}(\text{PtNd}_2) > k_{\text{ET}}(\text{PtYb}_2)$ 依次减小。

不过实验表明即使 $\text{Pt}-\text{Ln}$ 距离小于 1.5 nm ,但是由于桥联配体成键性能不同,过渡金属发色团也不能将能量完全传递给稀土砌块。如果在同一个化合物中同时存在两种不同有机桥联配体时,由于不同有机桥联配体中稀土离子与过渡金属发色团的连接方式不同,能量传递的途径也就不同,从而导致能量传递的速率和效率不同。他们通过采用 5-乙炔-2,2'-联吡啶($\text{HC} \equiv \text{Cbpy}$)和(5-(2,2'-联吡啶))丁二炔($\text{bpyC} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{Cbpy}$)两种有机桥联配体来设计合成出 PtLn_3 构型的稀土化合物(见图 25)^[66]。通过模型化合物 PtLn_2 可以证实,在 PtLn_3 化合物中当能量通过 $\text{Pt}-\text{C} \equiv \text{Cbpy}-\text{Ln}$ ($\text{Pt} \cdots \text{Ln} = 0.86 \text{ nm}$) 来传递时,铂砌块的能量完全传递给稀土离子,自身残余发射峰完全淬灭。而当能量通过 $\text{Pt}-\text{bpyC} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{Cbpy}-\text{Ln}$ ($\text{Pt} \cdots \text{Ln} = 1.33 \text{ nm}$) 来传递时,尽管过渡金属和稀土之

间的距离小于 1.5 nm ,但由于能量传递途径不同,过渡金属发色团发射态能量还是不能完全传递给稀土砌块,导致发射谱图中观察到铂砌块残余的 MLCT 发射峰。

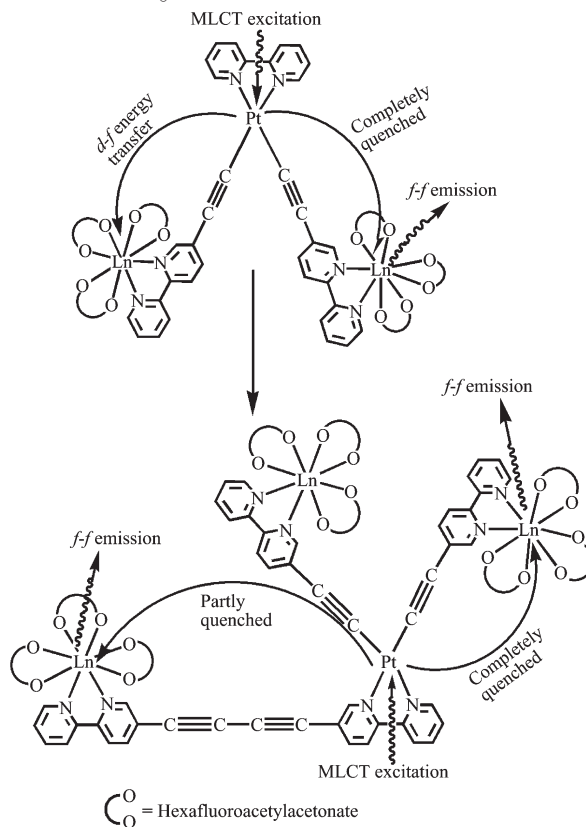


图 25 $\text{Pt}-\text{Ln}$ 化合物的结构和能量传递示意图

Fig.25 Structures and energy transfer pathways of $\text{Pt}-\text{Ln}$ arrays

采用功能化的有机炔配体作为桥联基团分别连接过渡金属和稀土砌块可以定向合成出不同过渡金属和稀土比例的稀土功能化合物。如前所述,我们已经得到了 PtLn_2 , PtLn_3 , Pt_2Ln_2 , Pt_2Ln_4 和 Pt_6Ln_6 构型的化合物,为了继续拓展该类化合物,我们依照同样的方法也得到了 $\text{PtLn}^{[66]}$ 和 $\text{Pt}_2\text{Ln}^{[68]}$ (图 26a)构型的化合物。实验发现,二氯甲烷溶液中,用 $\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 滴定 Pt^{II} 砌块或者反过来滴定,可分别导致来源于铂砌块的 $^3\text{MLCT}$ 发射峰完全淬灭和来源于敏化的 Yb^{III} 特征发射强度逐渐增强(图 26b)。

铂炔化合物中 Pt^{II} 中心通常以平面正方形形式存在,因此,该类化合物通常存在顺式(*cis*-)和反式(*trans*-configuration)两种构型。因此只要通过精心设计合成出预想的顺式或反式构型,就可以对具有特定立体化学构型的铂炔化合物进行研究。通常顺式构型的化合物在光照或热驱使下容易变成构型更

稳定的反式构型。由于不同构型的化合物在不同领域分别有不同的应用而需要被深入地研究。铂炔化合物中 Pt^{II} 中心可以将收集到的光子定量地传递给外围的稀土发射器,因此,铂炔发射团是非常有效的近紫外光捕获剂。

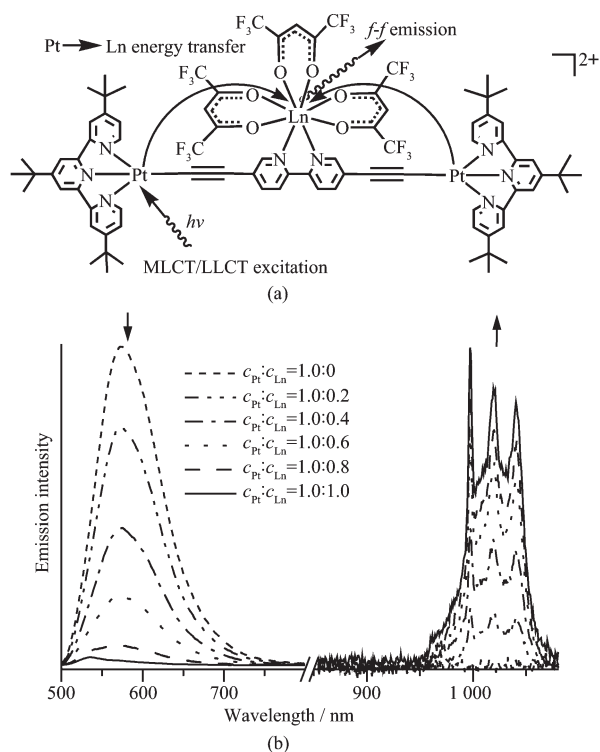


图 26 (a) $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ 配合物的结构和能量传递示意图; (b) 二氯甲烷溶液中,用 $\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 滴定 Pt^{II} 砌块形成 PtLn 配合物,导致 $^3\text{MLCT}$ 发射完全淬灭和 Yb^{III} 特征发射增强

Fig.26 (a) Structure and energy transfer pathways of $\text{Pt}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}$ arrays; (b) Titration of Pt^{II} precursor with $\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ in dichloromethane, showing the quenching of Pt^{II} -based emission and the increase of Yb -centered emission, respectively

我们采用 *cis*-和 *trans*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 与 5-乙炔-2,2'-联吡啶 ($\text{HC}\equiv\text{Cbpy}$) 反应得到相应构型的 *cis*-和 *trans*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{Cbpy})_2$, 然后与 $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}$) 在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexane 中反应生成相应构型的 *cis*-和 *trans*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\{(\text{C}\equiv\text{Cbpy})\text{Ln}(\text{hfac})_3\}_2$ (见图 27)^[66a]。这两种异构铂炔化合物室温溶液荧光呈现出低能的 $[\pi\rightarrow\pi^*(\text{C}\equiv\text{Cbpy})](^3\text{ILCT})$ 和 $[d_\pi(\text{Pt})\rightarrow\pi^*(\text{C}\equiv\text{Cbpy})](^3\text{MLCT})$ 三重激发态荧光以及来自于以配体为中心的三重态高能跃迁。当用 $360\text{ nm}<\lambda_{\text{ex}}<450\text{ nm}$ 光激发三重态的铂炔发射团,由于激发态的铂

炔发射团将能量传递给稀土中心,也得到了相应的稀土近红外发射。同时,来自于配体的高能发射强度也会明显减弱,但是没有淬灭完全。实验表明,铂炔化合物作为稀土发射敏化剂其 Pt^{II} 中心的顺式或反式构型对稀土发射并没有很明显的影

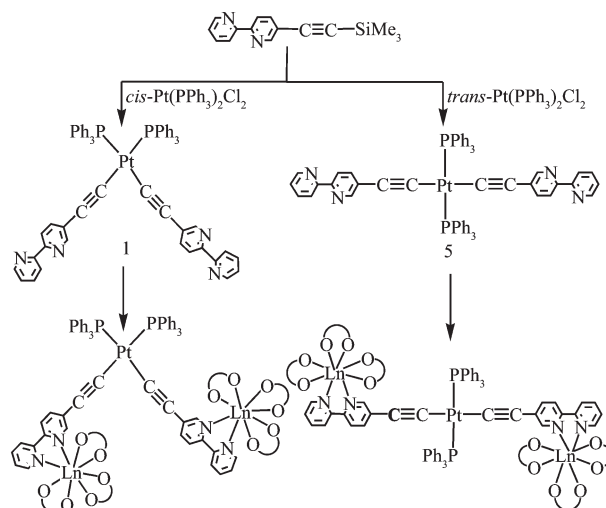


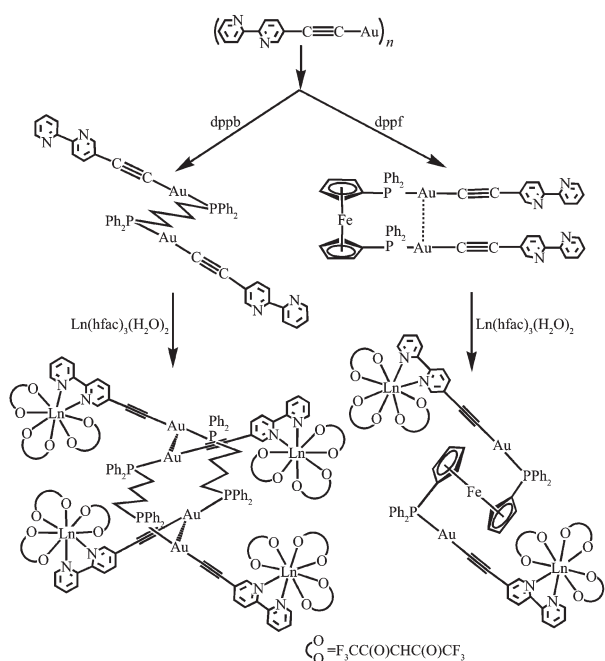
图 27 顺、反式 $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ 化合物的合成线路图

Fig.27 Synthetic routes for *cis*- and *trans*-configurational $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ arrays

虽然铂炔化合物作为稀土敏化剂其 Pt^{II} 中心的构型对稀土发射没有很明显的影,但是在铂炔化合物中引入稀土砌块,增大了化合物的空间位阻效应,因此, PtLn_2 化合物相对于前驱物铂炔化合物理论上会发生明显的构型变化。尽管 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\{(\text{C}\equiv\text{Cbpy})\text{Ln}(\text{hfac})_3\}_2$ 和 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{Cbpy})_2$ 的构型没有发生改变,但是,我们相信这只是特例,并不是普遍情况。

由于一价炔金化合物具有多变的拓扑结构和复杂的荧光和光化学性能而被广泛研究。同时含膦配体炔金化合物结构的柔性以及引入稀土砌块的空间位阻效应,必将导致生成的 $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ 化合物可能具有及其丰富的构型转化。因此,他们采用双膦配体如 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n=2\sim6$) 或 1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocene (dppf) 解聚 $(\text{bpyC}\equiv\text{CAu})_n$ 聚合物,得到相应的 $(\text{bpyC}\equiv\text{CAu})_2\{\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}$ 或 $(\text{bpyC}\equiv\text{CAu})_2(\mu\text{-dppf})$ 化合物,然后与 $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}$) 在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexane 中反应生成相应 $\{(\text{AuC}\equiv\text{Cbpy})_2(\mu\text{-dppb})\}_2\{\text{Ln}(\text{hfac})_3\}_4$ 或 $\{(\mu\text{-dppf})(\text{AuC}\equiv\text{Cbpy})_2\}\{\text{Ln}(\text{hfac})_3\}_2$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Yb}$) 化合物 (见图 28)^[66c]。

有趣的是,反式构型没有 Au-Au 键相互作用的

图 28 $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ 化合物的合成示意图Fig.28 Synthetic routes for $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ arrays

双核 $(\text{bpyC}\equiv\text{CAu})_2(\mu\text{-dppb})$ 前驱物与 $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 反应生成顺式构型的具有 Au-Au 键相互作用的异八核稀土化合物 $\{(\text{AuC}\equiv\text{Cbpy})_2(\mu\text{-dppb})\}_2[\text{Ln}(\text{hfac})_3]_4$ 。而顺式构型具有 Au-Au 键相互作用的双核前驱物 $(\text{bpyC}\equiv\text{CAu})_2(\mu\text{-dppf})$ 与 $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 反应,由于引入稀土砌块的空间位阻效应,生成反式构型的没有 Au-Au 键相互作用的异四核稀土化合物 $(\text{AuC}\equiv\text{Cbpy})_2(\mu\text{-dppf})[\text{Ln}(\text{hfac})_3]_2$ 。双核块金化合物固态和溶液都有很强的荧光。室温下,高能发射来源于配体内的电荷跃迁 $^1(\pi\rightarrow\pi^*)$,低能发射则来源于 $^3(\pi\rightarrow\pi^*)$ 三重激发态同时混有 $^3\text{MMLCT}(\text{AuAu})\rightarrow(\text{C}\equiv\text{Cbpy})$ 激发态跃迁。当用 $\lambda_{\text{ex}}>350\text{ nm}$ 光激发三重态的金块发射团,由于激发态的金块发射团将能量传递给稀土中心,也得到了相应敏化的稀土离子近红外发射。

4 结束语

如上所述,通过改性修饰的有机配体敏化稀土发射达到激发窗口红移至可见区的事例依然较少。而采用具有金属到配体的电荷跃迁($^3\text{MLCT}$)砌块敏化稀土发射很容易将激发窗口红移到可见区。因此,通过剪裁过渡金属砌块的物理化学性能便可以调控稀土化合物的光物理性能。目前,含 Ru^{II} , Os^{II} (Fe^{II}), Pt^{II} (Au^{I}), Pd^{II} , Re^{I} , Cr^{III} , Co^{III} , Zn^{II} , Al^{III} ,和 Ir^{III}

砌块都被作为光捕获剂敏化稀土发射而被广泛研究。如,对含 Ru^{II} / Os^{II} / Re^{I} / Ir^{III} - Ln^{III} 而言,能量给体是金属砌块的 $^3\text{MLCT}$ 三重激发态;对 Pt^{II} - Ln^{III} 构型而言,能量给体则是金属砌块的 $^3\text{MLCT}$ 和 $^3\text{MMLCT}$ (金属到金属配体的电荷跃迁)激发态。对 Cr^{III} - Ln^{III} 而言,能量给体则是 $\text{Cr}^2(\text{E})$ 激发态。而对 Al^{III} / Zn^{II} - Ln^{III} 而言,能量给体通常来源于配体的 ^3LC 或 ^1LC (配体内部三重态或单一态电荷跃迁)激发态(限于篇幅限制,本文没做讨论和描述)。

虽然镧系金属诱导的近红外发射在光电器件的制备包括激光材料,放大器和发光二极管等领域已经有很多相关的文献报道,甚至某些产品技术已经达到了工业化程度。而在生物医学分析领域的研究还处在初级阶段^[69-71]。然而,即使如此,文献报道的近红外稀土离子的荧光发射的总量子产率都不太令人满意。尤其是在克服由于 C-H 振动所导致稀土离子发射能量通过非辐射跃迁而消散还没有可行的实用方法^[3]。另外,通过共价键连接过渡金属和稀土离子之间的能量传递研究得非常广泛,而研究通过非共价键(氢键乃至 $\pi\text{-}\pi$ 堆积)连接过渡金属和稀土离子之间的能量传递却非常少^[34]。

多功能探针分子在多重显影成像应用(如双重检测磁共振成像乃至X-射线荧光到细胞成像技术)中具有非常重要的研究意义。具有不同颜色的不同比率发射强度的探针在分析同一生物样品的不同检测信号中可以同时获得高灵敏度和高清晰度的双重检测效果。通常由同一个分子输出不同的信号,可以得到相对稳定和定位传输的理想检测效果。由于稀土离子在广泛的发射区域内(从可见到近红外光谱区域)具有窄带发射,同时也具有较大的斯托克斯位移以及相对较长的发射寿命,使得异金属稀土化合物成为探针研究对象的首选^[2c,3c]。然而,由于稀土离子极其相似的配位选择性以及镧系收缩特性,控制合成异金属稀土 $f\text{-}f'$ 化合物非常困难^[52,72-73]。即便如此,目前已经能够得到的所有异金属稀土化合物的荧光量子产率都非常低,这是因为这些异金属稀土化合物都是通过有机配体作为光敏剂敏化稀土发射,由于大部分有机配体三重态能级和稀土离子能级不匹配,导致通过有机配体作为光捕获剂敏化出的稀土发射量子产率非常低($<1\%$),使得目前研究双重稀土荧光探针又陷于发射效率低的研究瓶颈^[52,72-73]。因此,同时提高两种稀土离子的荧光量子产率,使得这类化合物成为真正意义上的双重

荧光探针分子必将成为今后的研究热点。

参考文献:

- [1] (a)Parker D, Dickins R S, Puschmann H, et al. *Chem. Rev.*, **2002**,**102**:1977-2010
(b)Parker D. *Chem. Soc. Rev.*, **2004**,**33**:156-165
(c)ZHOU Xian-Ju(周贤菊), ZHAO Liang(赵亮), LUO Bin(罗斌). *J. Chongqing Univ. Posts Telecommunications(Chongqing Youdian Daxue Xuebao)*, **2007**,**19**:1-4
- [2] (a)Gunnlaugsson T, Stomeo F. *Org. Biomol. Chem.*, **2007**,**5**:1999-2009
(b)Gunnlaugsson T, Leonard J P. *Chem. Commun.*, **2005**:3114-3131
(c)Louie A. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**:3146-3195
- [3] (a)Comby S, Bünzli J C G. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Chapter 235, Vol.37*. Elsevier, **2007**:217-470
(b)Bünzli J C G, Piguet C. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**,**34**:1048-1077
(c)Bünzli J C G. *Acc. Chem. Res.*, **2006**,**39**:53-61
(d)Eliseeva S V, Bünzli J C G. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**,**39**:189-227
(e)Bünzli J C G. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**:2729-2755
- [4] (a)Hasegawa Y, Wada Y, Yanagida S. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2004**,**5**:183-202
(b)Kuriki K, Okamoto Y K. *Chem. Rev.*, **2002**,**102**:2347-2356
(c)Faulkner S, Pope S J A, Burton-Pye B P. *Appl. Spectr. Rev.*, **2005**,**40**:1-31
(d)Kaizaki S. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**,**250**:1804-1818
(e)Ward M D. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**,**251**:1663-1677
- [5] (a)de Bettencourt-Dias A. *Dalton Trans.*, **2007**:2229-2241
(b)Dssing A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**:1425-1434
(c)Haas K L, Franz K J. *Chem. Rev.*, **2009**,**109**:4921-4960
(d)Auzel F. *Chem. Rev.*, **2004**,**104**:139-174
- [6] Moody T D, Sessler J L. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2001**,**5**:134-142
- [7] (a)Lis S, Elbanowski M, Makowska B, et al. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **2002**,**150**:233-247
(b)Yu M X, Li F Y, Chen Z G, et al. *Anal. Chem.*, **2009**,**81**:930-935
- [8] Faulkner S, Matthews J L. *Comprehensive Coordination Chemistry (II), Vol.9: Application of Coordination Complexes*. Amsterdam: Elsevier, **2003**:913-944
- [9] (a)Tsukube H, Shinoda S. *Chem. Rev.*, **2002**,**102**:2389-2403
(b)Tsukube H, Shinoda S, Tamiaki H. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**,**226**:227-234
- [10]Mitsuishi M, Kikuchi S, Miyashita T, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**:2875-2879
- [11](a)Kawa M, Takahagi T. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**:2282-2286
(b)Sudan C, Ceroni P, Vicinelli V, et al. *Dalton Trans.*, **2004**:1597-1600
(c)Vicinelli V, Ceroni P, Maestri M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:6461-6468
- [12](a)Smirnov V A, Sudhadolski G A, Philippova O E, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**:7621-7626
(b)Smirnov V A, Philippova O E, Sudhadolski G A, et al. *Macromolecules*, **1998**,**31**:1162-1167
- [13]HUANG Chun-Hui(黄春辉), LI Fu-You(李富友), HUANG Wei(黄维). *Introduction to Organic Light-Emitting Materials and Devices(有机电致发光材料与器件导论)*. Shanghai: Science Press, **2006**.
- [14](a)Latva M, Takalo H, Mukkala V M, et al. *J. Lumin.*, **1997**,**75**:149-169
(b)Ly T Q, Woollins J D. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**,**176**:451-481
- [15](a)Charbonnière L, Mameri S, Kadjane P, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:3748-3762
(b)Mato-Iglesias M, Rodriguez-Blas T, Platas-Iglesias C, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**:1507-1518
- [16](a)Magennis S W, Parsons S, Pikramenou Z. *Chem. Eur. J.*, **2002**,**8**:5761-5771
(b)Magennis S W, Parsons S, Corval A, et al. *Chem. Commun.*, **1999**:61-62
- [17]Foley T J, Harrison B S, Knefely A S, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:5023-5032
- [18](a)Hasegawa Y, Ohkubo T, Sogabe K, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**,**39**:357-360
(b)Yanagida S, Hasegawa Y, Murakoshi K, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**,**171**:461-480
- [19]Zheng Y, Lin J, Liang Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**:2615-2619
- [20]Mancino G, Ferguson A J, Beeby A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:524-525
- [21]Archer R D, Chen H Y, Thompson L C. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**:2089-2095
- [22]Gutierrez F, Tedeschi C, Maron L, et al. *Dalton Trans.*, **2004**:1334-1347
- [23](a)Jocher C J, Moore E G, Pierce J D, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:7951-7953
(b)Petoud S, Muller G, Moore E G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:77-83
(c)Zhang J, Petoud S. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**:1264-1272
- [24](a)Zhang J, Badger P D, Geib S J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:2508-2512

- (b)Petoud S, Cohen S M, Bünzli J C G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:13324-13325
- (c)Pierre V C, Botta M, Raymond K N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:504-505
- [25]Manseki K, Yanagida S. *Chem. Commun.*, **2007**:1242-1244
- [26](a)Xu H B, Li X F, Yan D. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**,**11**: 1187-1189
- (b)XU Hai-Bing, XIE Zai-Lai, ZHANG Li-Yi, et al. *Chinese J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **2009**,**28**:1470-1474
- [27]Wang H, Qian G, Wang M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:8084-8088
- [28]Xu H B, Chao H Y. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**,**10**:1129-1131
- [29]Klink S I, Keizer H, van Veggel F C J M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**:4319-4321
- [30](a)Shavaleev N M, Moorcraft L P, Pope S J A, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:1134-1135
- (b)Shavaleev N M, Moorcraft L P, Pope S J A, et al. *Chem. Eur. J.*, **2003**,**9**:5283-5291
- (c)Shavaleev N M, Accorsi G, Virgili D, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**:61-72
- (d)Davies G M, Pope S J A, Adams H, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**:4656-4665
- (e)Herrera J M, Pope S J A, Meijer A J H M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:11491-11504
- (f)Miller T A, Jeffery J C, Ward M D, et al. *Dalton Trans.*, **2004**:1524-1526
- (g)Baca S G, Adams H, Ward M D. *CrystEngComm.*, **2006**, **8**:635-639
- (h)Baca S G, Adams H, Sykes D, et al. *Dalton Trans.*, **2007**: 2419-2430
- (i)Herrera J M, Baca S G, Adams H, et al. *Polyhedron*, **2006**,**25**:869-875
- (j)Herrera J M, Pope S J A, Adams H, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:3895-3904
- (k)Herrera J M, Ward M D, Adams H, et al. *Chem. Commun.*, **2006**:1851-1853
- (l)Adams H, Alsindi W Z, Davies G M, et al. *Dalton Trans.*, **2006**:39-50
- (m)Baca S G, Adams H, Grange C S, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:9779-9789
- (n)Baca S G, Pope S J A, Adams H, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:3736-3747
- [31]Coppo P, Duati M, Kozhevnikov V N, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:1806-1810
- [32](a)Imbert D, Cantuel M, Bünzli J C G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:15698-15699
- (b)Torelli S, Delahaye S, Hauser A, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**,**10**:3503-3516
- (c)Cantuel M, Bernardinelli G, Imbert D, et al. *Dalton Trans.*, **2002**:1929-1940
- [33](a)Pope S J A, Coe B J, Faulkner S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:9490-9491
- (b)Pope S J A, Coe B J, Faulkner S, et al. *Dalton Trans.*, **2005**:1482-1490
- (c)Pope S J A, Coe B J, Faulkner S. *Chem. Commun.*, **2004**: 1550-1551
- [34]Rawashdeh-Omary M A, Larochelle C L, Patterson H H. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**:4527-4534
- [35]Beeby A, Dickins R S, FitzGerald S, et al. *Chem. Commun.*, **2000**:1183-1184
- [36](a)Chen F F, Bian Z Q, Liu Z W, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:2507-2513
- (b)Chen F F, Bian Z Q, Lou B, et al. *Dalton Trans.*, **2008**: 5577-5583
- (c)Chen F F, Chen Z Q, Bian Z Q, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**,**254**:991-1010
- [37]Sanada T, Suzuki T, Yoshida T, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**:4712-4717
- [38](a)Glover P B, Ashton P R, Childs L J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:9918-9919
- (b)Nonat A M, Quinn S J, Gunnlaugsson T. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**:4646-4648
- (c)Nonat A M, Allain C, Faulkner S, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:8449-8456
- [39]Beer P D, Szemes F, Passaniti P, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:3965-3975
- [40]Guo D, Duan C Y, Lu F, et al. *Chem. Commun.*, **2004**:1486-1487
- [41]Subhan M A, Nakata H, Suzuki T, et al. *J. Lumin.*, **2003**, **101**:307-315
- [42]Klink S I, Keizer H, Hofstraath H W, et al. *Synth. Met.*, **2002**,**127**:213-216
- [43]Shen Y R, Riedener T, Bray K L. *Phys. Rev. B*, **2000**,**61**: 11460-1147
- [44]Gamelin D R, Güdel H U. *Acc. Chem. Res.*, **2000**,**33**:235-242
- [45]Gerner P, Wenger O S, Valiente R, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:4534-4542
- [46]Heer S, Petermann K, Güdel H U. *J. Lumin.*, **2003**,**102-103**: 144-150
- [47]Piguet C, Bünzli J C G. *Chem. Soc. Rev.*, **1999**,**28**:347-358
- [48]Jiang F L, Wong W K, Zhu X J, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**:3365-3374
- [49]Sakamoto M, Manseki K, Okawa H. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**,**219-221**:379-414

- [50] Hanaoka K, Kikuchi K, Kojima H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:2996-2999
- [51] Rodriguez-Cortinas R, Avecilla F, Platas-Iglesias C, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**:5336-5349
- [52] Faulkner S, Pope S J A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:10526-10527
- [53] Comby S, Scopelliti R, Imbert D. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:3158-3160
- [54] Song L, Wang Q, Tang D, et al. *New J. Chem.*, **2007**,**31**:506-511
- [55] (a) Albercht M, Osetska O, Frohlich R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:14178-14179
(b) Albrecht M, Osetska O, Klankermayer J, et al. *Chem. Commun.*, **2007**:1834-1836
- [56] (a) Imbert D, Comby S, Chauvin A S, et al. *Chem. Commun.*, **2005**:1432-1434
(b) Xu H B, Li J, Zhang L Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**:4101-4108
(c) Xu H B, Li J, Shi L X, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**:5549-5556
- [57] (a) Sénéchal-David K, Pope S J A, Quinn S, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:10040-10042
(b) Lazarides T, Adams H, Sykes D, et al. *Dalton Trans.*, **2008**:691-698
- [58] (a) Curry R J, Gillin W P. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,**75**:1830-1832
(b) Khreis O M, Curry R J, Somerton M, et al. *J. Appl. Phys.*, **2000**,**88**:777-780
- [59] (a) Lazarides T, Sykes D, Faulkner S, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**:9389-9399
(b) Ronson T K, Lazarides T, Adams H, et al. *Chem. Eur. J.*, **2006**,**12**:9299-9313
- [60] (a) Mehlstübl M, Kottas G S, Colella S, et al. *Dalton Trans.*, **2008**:2385-2388
(b) Kottas G S, Mehlstübl M, Frhlich R, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**:3465-3468
- [61] Torelli S, Imbert D, Cantuel M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2005**,**11**:3228-3242
- [62] Koullourou T, Natrajan L S, Bhavsar H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:2178-2179
- [63] He G, Guo D, He C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,**48**:6132-6135
- [64] (a) Wang F, Banerjee D, Liu Y, et al. *Analyst*, **2010**,**135**:1839-1854
(b) Wang F, Han Y, Lim C S, et al. *Nature*, **2010**,**463**:1061-1065
(c) Mader H S, Kele P, Saleh S M, et al. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2010**,**14**:582-596
- [65] Aboshyan-Sorgho L, Besnard C, Pattison P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**,**50**:4108-4112
- [66] (a) Xu H B, Chen X M, Li X L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**:569-576
(b) Xu H B, Ni J, Chen K J, et al. *Organometallics*, **2008**,**27**:5665-5671
(c) Xu H B, Zhang L Y, Shi L X, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:10744-10752
(d) Xu H B, Zhang L Y, Chen Z H, et al. *Dalton Trans.*, **2008**:4664-4670
(e) Xu H B, Zhang L Y, Xie Z L, et al. *Chem. Commun.*, **2007**:2744-2746
(f) Xu H B, Shi L X, Ma E, et al. *Chem. Commun.*, **2006**:1601-1603
(h) Xu H B, Zhang L Y, Chen Z H. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**,**360**:163-169
(i) Xu H B, Zhong Y T, Zhang W X, et al. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**:5676-5682
(j) Xu H B, Wen H M, Chen Z H, et al. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**:1948-1953
(k) Xu H B, Chen X M, Zhang Q S, et al. *Chem. Commun.*, **2009**:7318-7320
(l) Chen K J, Xu H B, Zhang L Y, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**,**12**:744-746
- [67] (a) Li X L, Shi L X, Zhang L Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**6**:10892-10900
(b) Li X L, Dai F R, Zhang L Y, et al. *Organometallics*, **2007**,**26**:4483-4490
- [68] (a) Chen Z N, Fan Y, Ni J. *Dalton Trans.*, **2008**:573-581
(b) Chen Z N, Xu H B. *Rare Earth Coordination: Fundamentals and Application*, Chap. 12 (Eds.: Huang C H), Wiley, **2010**: 473-527
(c) Ni J, Zhang L Y, Chen Z N. *J. Organomet. Chem.*, **2009**,**694**:339-345
- [69] Werner E J, Datta A, Jocher C J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**:8568-8580
- [70] YU Kai-Chao (俞开潮), WANG Guo-Pin (王国平), DING Shang-Wu (丁尚武), et al. *Chinese J. Magn. Reson. (Bopuxue Zazhi)*, **2004**,**21**:505-525
- [71] (a) Placidi M P, Villaraza A J L, Natrajan L S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:9916-9917
(b) Natrajan L S, Villaraza A J L, Kenwright A M, et al. *Chem. Commun.*, **2009**:6020-6022
- [72] Floquet S, Borkovec M, Bernardinelli G, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**,**10**:1091-1105
- [73] Lewis D J, Glover P B, Solomons M C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:1033-1043