乙炔功能化 2,2':6',2''-三联吡啶异三核铂-银(金)配合物敏化 稀土近红外发光

徐广涛 李佳 陈忠宁*

(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 福建 350002)

摘要 以二种高量子产率的异三核 PtM_2 ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$) 铂-炔-膦配合物为前驱体分别与 $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$; $\text{hfac}=\text{六氟乙酰丙酮}$) 反应得到六种 PtM_2Ln_2 异五核稀土加合物, 研究了它们在二氯甲烷溶液和固态的发光性能. 通过激发 PtM_2 发色团在可见光区的吸收, PtM_2Ln_2 稀土加合物都发射出相应稀土离子的特征近红外发光.

关键词 炔; 能量传递; 金; 近红外发光; 铂; 稀土; 银

Sensitization of NIR Lanthanide Luminescence by Heteronuclear Platinum–Silver (Gold) Complexes with Ethynyl–Functionalized 2,2':6',2''-Terpyridine

Xu, Guangtao Li, Jia Chen, Zhongning*

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

Abstract With two highly phosphorescent heterotrinnuclear complexes $[\text{PtM}_2(\text{dpmp})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{tpy})_2][(\text{ClO}_4)_2]$ (**1**, $\text{M}=\text{Ag}$; **2**, $\text{M}=\text{Au}$; $\text{dpmp}=\text{PPh}_2\text{PPhPPh}_2$) as precursors, six PtM_2Ln_2 heteropentannuclear adducts $\{[\text{PtM}_2(\text{dpmp})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{tpy})_2][\text{Ln}(\text{hfac})_3]_2\}[(\text{ClO}_4)_2]$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$) were synthesized by the reactions of PtM_2 complexes with two equiv. $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. The crystal structures of PtAg_2Nd_2 (**1Nd**) and PtAu_2Nd_2 (**2Nd**) complexes were characterized by X-ray crystallography. PtM_2 complexes **1** and **2** exhibit intense low-energy absorption and strong room-temperature phosphorescence, which qualifies them as favorable energy donors to facilitate $\text{PtM}_2\rightarrow\text{Ln}$ energy transfer in corresponding PtM_2Ln_2 heteropentannuclear adducts. The addition of $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ to dichloromethane solution of PtM_2 complexes results in a gradually deepening of the color from yellow-green to yellow, which is associated with the enhanced and red-shifted LLCT (ligand-to-ligand charge transfer) absorption bands upon formation of the PtM_2Ln_2 arrays, as indicated by the change of the UV-vis absorption spectra of **2** upon titration with $\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Upon visible light excitation at $390\text{ nm}\leq\lambda_{\text{ex}}\leq 450\text{ nm}$ which is the absorption region of PtM_2 chromophores, while the phosphorescence of PtM_2 chromophores vanishes mostly, near-infrared (NIR) luminescence from Nd^{III} , Er^{III} , or Yb^{III} centers is successfully achieved through effective sensitization from PtM_2 chromophores following $\text{PtM}_2\rightarrow\text{Ln}$ energy transfer. Titration of **2** with $\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ in dichloromethane induces rapid attenuation of the emission of PtM_2 chromophore so that the phosphorescence in visible region is mostly quenched whereas the NIR emission from Yb^{III} is remarkably enhanced upon the addition of 2 equiv. $\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, further demonstrating that energy transfer from PtM_2 sensitizers to Ln^{III} centers indeed occurs. The rates (k_{ET}) of energy transfer were estimated as $6.5\times 10^8\text{ s}^{-1}$ for **1Nd**, $4.42\times 10^8\text{ s}^{-1}$ for **1Er**, $2.83\times 10^8\text{ s}^{-1}$ for **1Yb**, $4.04\times 10^8\text{ s}^{-1}$ for **2Nd**, $1.36\times 10^8\text{ s}^{-1}$ for **2Er** and $5.44\times 10^7\text{ s}^{-1}$ for **2Yb** species. The rates of $\text{PtM}_2\rightarrow\text{Ln}$ energy transfer following $\text{PtM}_2\text{Nd}_2>\text{PtM}_2\text{Er}_2>\text{PtM}_2\text{Yb}_2$ can be rationally elucidated by spectroscopic overlapping degree between the emission spectra of PtM_2 complexes and the f-f absorption bands of Ln^{III} ions.

Keywords alkyne; energy transfer; gold; NIR luminescence; platinum; rare earth; silver

1 引言

稀土发光, 尤其是稀土近红外(NIR)发光, 因为在有机发光二极管、光通讯以及医疗诊断等方面的应用, 已经引起了人们广泛的重视^[1,2]. 然而, 如何获得较高强度的稀土近红外发光是一个挑战性难题. (1) 由于 f-f 跃

迁是宇称禁阻的, 导致稀土离子对光的吸收程度很低, 所以直接激发稀土离子所产生的近红外发光一般较弱; (2) 由于它们自身的基态与激发态的能级差比较小, 容易通过非辐射跃迁耗散能量, 从而导致自身的发光量子产率低.

* E-mail: czn@fjirsm.ac.cn

Received March 24, 2014; published May 28, 2014.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 91122006) and Natural Science Foundation of Fujian Province (No. 2011J01065). 项目受国家自然科学基金(No. 91122006)和福建省自然科学基金(No. 2011J01065)资助.

通常有两种方法可以实现高强度、长寿命的近红外发光。一种方法是引入生色团, 它们可以很大程度地吸收紫外-可见光, 然后将能量传递给稀土离子^[3]。另一种方法就是阻止配体以及溶剂分子的振动, 从而抑制激发态能量以非辐射形式耗散^[3]。研究发现过渡金属有机发色团作为能量给体能够高效地敏化稀土发光, 尤其是可以获得较长寿命的稀土近红外发光^[4]。作为稀土发光敏化剂, 过渡金属有机发色团具有以下几个优点: (i) 相对于有机配体, 过渡金属有机发色团对紫外-可见光的吸收不仅起源于配体内跃迁(IL), 而且可产生于金属→配体(MLCT)、配体→金属(LMCT)和配体→配体(LLCT)间的电荷转移跃迁, 由于 MLCT、LMCT 和 LLCT 跃迁能量较低, 与 Ln^{III} 的激发态能级更好地匹配, 有效地提高了金属有机发色团到稀土的能量传递效率, 从而提高了稀土敏化发光效率^[1-3]; (ii) 过渡金属重原子效应引起较快的系间窜跃速率, 使金属有机发色团三重态发光量子产率相对较高^[5]; (iii) 相对较长的三重态发光寿命有利于能量向邻近的 Ln^{III} 中心转移^[1-3]; (iv) 过渡金属有机发色团的发光猝灭以及 Ln^{III} 中心的敏化发光都很容易检测。

近年来, Pt-炔化合物由于它们的刚性结构以及多种类型的与电荷转移跃迁有关的发光性质而受到了高度重视。由于 Pt^{II} 的重原子效应引起了强烈的自旋轨道耦合, Pt-炔-膦化合物通常显示出很有趣的室温磷光^[6]。因此可以预测, 如果对有机炔配体进行适当的功能化, Pt-炔-膦砌块可以作为过渡金属有机发色团能量给体有效地敏化 Ln^{III} 离子的发光^[7]。我们采用单膦、双膦连接的 Pt-炔-膦化合物实现了近红外稀土离子敏化发光, 不过这些化合物的量子产率和发光寿命还有待提高^[7]。

最近, 我们设计合成出一系列量子产率高、发光寿命长的三膦($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPhCH}_2\text{PPh}_2$)连接的 PtAg_2 和 PtAu_2 异三核有机炔配合物^[8,9], 而且这些化合物在可见光区都有强的吸收, 已经成功实现了对 Eu^{III} 的敏化红光发射^[9]。本论文详细报道 PtAg_2 和 PtAu_2 发色团敏化稀土离子 Nd, Er, Yb 的近红外发光。

2 结果与讨论

2.1 合成

鉴于化合物 $[\text{PtM}_2(\text{dpmp})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{tpy})_2][(\text{ClO}_4)_2]$ (**1**, $\text{M}=\text{Ag}$; **2**, $\text{M}=\text{Au}$) 中三联吡啶上具有空配位点, 可以与 $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ 结构基元结合, 利用化合物 **1** 或 **2** 为前驱体与过量的 $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 在二氯甲烷中反应, 分离得到了异五核的 PtM_2Ln_2 稀土加合物 **1Ln** 或 **2Ln**。如图 1 所示, 形成异核稀土化合物后, 在二氯甲烷中的溶解性比化合物 **1**、**2** 以及 $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 呈现显著的提高, 因此稀土加合物很容易通过过滤进行分离提纯。稀土加合物在 $1655\sim 1663\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了典型的 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰, 证实了 $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ 单元与化合物 **1** 和 **2** 确实发生

整合配位。

图 1 PtM_2Ln_2 ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$; $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$) 异五核配合物的合成路线图

Figure 1 Synthetic routes to PtM_2Ln_2 ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$; $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$) heteropentanuclear complexes

2.2 晶体结构

晶体的培养是将适量的配合物 **1Ln** 或 **2Ln** 溶解于二氯甲烷溶液中, 在室温下用正庚烷进行缓慢扩散得到。每种化合物都可以长出晶体, 但是大部分质量较差, 只有化合物 **1Nd** 和 **2Nd** 的晶体适合 X-射线单晶衍射测试。这些配合物晶体结构的化学式、部分收集条件、结构精修及晶体学数据见表 S1(参见支持信息), 重要的键长和键角见表 S2(参见支持信息), 图 2 为化合物 **1Nd** 的分子结构透视图。

晶体 **1Nd**· $4\text{C}_7\text{H}_{16}$ 和 **2Nd**· $4\text{C}_7\text{H}_{16}$ 都为三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$ 。它们的配位阳离子结构都是由一个 PtM_2 单元和两个 $\text{Nd}(\text{hfac})_3$ 单元组成。每个 PtM_2 单元含有两个 MP_2 和一个 PtC_2P_2 配位单元。 M^{I} 为直线型配位模式, 化合物 **1Nd** 中 $\text{P}-\text{Ag}-\text{P}$ 的键角为 $172.02(6)^\circ$, 化合物 **2Nd** 中 $\text{P}-\text{Au}-\text{P}$ 的键角为 $175.40(6)^\circ$ 。 Pt^{II} 与两个三联吡啶的两个炔碳原子以及两个三膦配体中间的两个磷原子采取平面四方构型的配位方式, $\text{C}-\text{Pt}-\text{C}$ 和 $\text{P}-\text{Pt}-\text{P}$ 键角都为 180° 。 $\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}$ 的键角为 $\text{Pt}-\text{C}32-\text{C}33=176.0(5)^\circ$ (**1Nd**), $\text{Pt}-\text{C}33-\text{C}34=174.9(6)^\circ$ (**2Nd**), 稍微偏离线形。

$\text{Ag}-\text{P}$, $\text{Au}-\text{P}$, $\text{Pt}-\text{P}$ 和 $\text{Pt}-\text{C}$ 键长与二膦 $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ 连接的双核 $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{I}}$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$) 化合物中的相应键长相当^[10,11]。炔碳-碳键的键长为 $1.207(8)\text{ \AA}$ (**1Nd**) 和 $1.219(8)\text{ \AA}$ (**2Nd**), 显示出三键的特征。 $\text{Pt}\cdots\text{Ag}$ [$2.9319(5)\text{ \AA}$] 和 $\text{Pt}\cdots\text{Au}$ [$2.9536(6)\text{ \AA}$] 之间较短的键长表明 $\text{Pt}-\text{Ag}$, $\text{Pt}-\text{Au}$ 之间具有明显的金属间相互作用^[10,11]。 Nd^{III} 离子为九配位, 其中三个 N 原子来自一个三联吡啶配体, 六个 O 原子来自三个六氟乙酰丙酮阴离子, 配位

中心形成了变形的单帽四方反棱柱构型. $\text{Eu}^{\text{III}}-\text{N}$ 和 $\text{Eu}^{\text{III}}-\text{O}$ 平均键长分别为 2.45 Å 和 2.61 Å (**1Nd**), 2.46 Å 和 2.59 Å (**2Nd**). $\text{Pt}\cdots\text{Nd}$ 的距离分别为 14.18 Å (**1Nd**) 和 14.23 Å (**2Nd**).

图2 化合物 **1Nd** 的 ORTEP 图(椭球体的概率为 30%). 为清晰可见, 磷原子上的所有苯环以及三氟甲基上的所有氟原子被省略
Figure 2 ORTEP drawing of **1Nd** showing 30% thermal ellipsoids. Phenyl rings on the phosphorus atoms and the F atoms on the trifluoromethyl are omitted for clarity

2.3 紫外-可见吸收光谱

化合物 **1**、**2** 和 **1Ln**、**2Ln** 在二氯甲烷溶液中的吸收光谱图分别如图 S2 和 S3(参见支持信息)所示, 吸收光谱数据列于表 1. 化合物 **1**、**2** 在 230~280 nm 范围的高能吸收可以分别归属于配体 dpmp 中心以及三联吡啶炔中的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁. 在 300~350 nm 的吸收可以归因于三联吡啶炔中的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收, 同时混合有一定的金属参与的成分. 360~460 nm 之间的低能带的吸收峰可归因于 $\pi\rightarrow\pi^*(\text{C}\equiv\text{CR})$ 配体内跃迁吸收以及 $\pi(\text{C}\equiv\text{CR})\rightarrow\pi^*(\text{dpmp})$ 配体间电荷转移(LLCT)跃迁吸收, 同时伴随有 PtM_2 金属中心 $d\rightarrow p$ 的跃迁吸收^[9]. 相对于前驱化合物 **1** 和 **2**, 所有的 PtM_2Ln_2 异核配合物都在 305 nm 左右出现了来源于配体 hfac 的吸收峰^[9].

通过 $\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 滴定 **2** 的过程(图 S4, 参见支持信息)可以看出, 在滴定过程中 330 nm 左右的吸收发

表1 化合物 **1**、**2** 和 PtM_2Ln_2 异五核配合物的紫外-可见吸收光谱数据
Table 1 UV-vis absorption spectral data of **1**, **2** and PtM_2Ln_2 heteropentannuclear complexes

Compd	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}(\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$
1	231(120559), 283(66945), 319(55914), 405(21842)
2	233(117253), 286(75463), 323(60935), 390(48511), 439(13704)
1Nd	232(138688), 287(102899), 305(105512), 329(85500), 405(36568)
1Er	231(148641), 289(129460), 300(125604), 327(97329), 402(38516)
1Yb	233(112656), 289(102126), 303(98813), 328(69981), 400(29439)
2Nd	232(118455), 288(93942), 306(103244), 328(82145), 393(43656)
2Er	233(94863), 289(94863), 300(104479), 324(77787), 392(33725)
2Yb	232(98593), 290(101694), 304(102008), 327(74394), 392(36512)

生了小幅度的红移, 并且强度明显增强. 这是因为形成 PtM_2Ln_2 化合物后升高了 HOMO 轨道能量, 因此降低了 HOMO-LUMO 能级差, 从而导致吸收红移. 形成 PtM_2Ln_2 化合物后吸收强度的明显增强与滴定中溶液的颜色随着 $\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 的加入逐渐加深相对应.

室温下, 化合物 **1**、**2**、**1Ln**、**2Ln** 在 CH_2Cl_2 中的激发和发射光谱见图 S2(参见支持信息), 图 3, 图 S5(参见支持信息). 表 2 列出了所有化合物的发光数据. 当采用 390~430 nm 范围内的光激发时, 化合物 **1** 和 **2** 在 520 nm 左右处发出很强的磷光, 在 CH_2Cl_2 溶液中的发光量子产率分别为 36.1% 和 40.8%. 这种磷光归属于 $^3[\pi\rightarrow\pi^*(\text{C}\equiv\text{CR})]^3\text{IL}$, $^3[\pi(\text{C}\equiv\text{CR})\rightarrow\pi^*(\text{dpmp})]^3\text{LLCT}$ 以及 $\text{PtM}_2^3[\text{d}\rightarrow\text{p}]$ 三重态的混合跃迁^[9].

用 390~430 nm 范围内的激发光, 无论在固态还是在二氯甲烷溶液中, 所有的 PtM_2Ln_2 异五核稀土加合物都显示了特征的 Ln^{III} 近红外发射. 由于 $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ 结构单元在 390~430 nm 范围内是没有吸收的, 由此表明在激发 PtM_2 生色团的特征吸收后, 能量从 PtM_2 中心传递到 Ln^{III} 中心, 实现了 Ln^{III} 的敏化发光. 在二氯甲烷中, 化合物 PtM_2Ln_2 中 Ln^{III} 的特征发射见图 3 和图 S5 (参见支持信息). 正如所预测的那样, 在 877 ($^4\text{F}_{3/2}\rightarrow^4\text{I}_{9/2}$), 1064 ($^4\text{F}_{3/2}\rightarrow^4\text{I}_{11/2}$) 和 1339 nm ($^4\text{F}_{3/2}\rightarrow^4\text{I}_{13/2}$) 处观测到了 Nd 的三个发射带, 在 1543 nm ($^4\text{I}_{15/2}$) 处观测到了 Er 的发射, 在 981 nm ($^2\text{F}_{5/2}\rightarrow^2\text{F}_{7/2}$) 处观测到了 Yb 的发射. 对于所有的 PtM_2Ln_2 异核化合物, PtM_2 的发色团残余的磷光发射都相当弱, 这说明 $\text{Pt}\rightarrow\text{Ln}$ 能量传递非常快 ($k_{\text{ET}}>10^8\text{ s}^{-1}$) 且很高效.

表2 化合物 **1**, **2** 和 PtM_2Ln_2 异五核配合物的发光数据Table 2 Luminescence data for **1**, **2** and PtM_2Ln_2 heteropentanuclear complexes

Compd	CH_2Cl_2		Solid	
	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ ($\tau_{\text{em}}/\mu\text{s}$) ^a	$\Phi_{\text{em}}^{b,c}/\%$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ ($\tau_{\text{em}}/\mu\text{s}$) ^a	$\Phi_{\text{em}}^{b,c}/\%$
1	519(4.09)	36.1	523(4.66)	4.69
2	517(2.80)	40.8	528(3.85)	10.59
1Nd	519(0.77 ns), 1064(2.71)	1.08	519(0.61), 1064(2.27)	0.91
1Er	519(1.28 ns), 1543(3.13)	0.022	519(2.2), 1543(2.14)	0.015
1Yb	519(1.77 ns), 981 (17.0)	0.85	519(1.5), 981(15.51)	0.78
2Nd	517(1.24 ns), 1064(3.34)	1.34	517(1.4), 1064(2.32)	0.93
2Er	517(3.67 ns), 1543(3.60)	0.026	517(2.9), 1543(2.12)	0.015
2Yb	517(9.2 ns), 981(19.86)	0.99	517(7.0), 981(15.99)	0.80

^a The excitation wavelength in the lifetime measurement is 375 nm. ^b The quantum yields of **1** and **2** in solid state were determined by integrating sphere, and those in degassed CH_2Cl_2 were determined relative to that of $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ ($\Phi_{\text{em}}=0.062$) in degassed acetonitrile. ^c The quantum yields of Nd^{III} , Er^{III} , Yb^{III} complexes are estimated by the equation $\Phi=\tau_{\text{obs}}/\tau_0$, in which τ_{obs} is the observed emission lifetime and τ_0 is the radiative or “natural” lifetime, viz. 0.25, 14 and 2 ms for Nd^{III} , Er^{III} and Yb^{III} , respectively^[12].

图3 室温下化合物 **1Nd** (blue), **1Er** (red)和 **1Yb** (green)在二氯甲烷溶液中的发射光谱Figure 3 Emission spectra of **1Nd** (blue), **1Er** (red) and **1Yb** (green) in dichloromethane solutions at ambient temperature

为了进一步探讨能量传递及稀土敏化发光过程,我们对化合物**2**的二氯甲烷溶液在空气中做了滴定实验.图4呈现了用393 nm光激发时,用 $\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 的二氯甲烷溶液滴定化合物**2**的二氯甲烷溶液的发光变化过程. PtAu_2 发色团的磷光发射随着 $\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 的加入而逐渐减弱直至消失,而Yb的特征发射逐渐增强,从而可以推测激发 PtM_2 生色团的特征吸收后,三重态能量从 PtM_2 转移到 Ln^{III} .

对于**1Nd**, **1Er**, **1Yb**, **2Nd**, **2Er**和**2Yb**, PtM_2 发色团残余的磷光寿命发生了很大衰减,分别为0.77, 1.13, 1.77, 1.24, 3.67和9.2 ns. 利用公式 $k_{\text{ET}}=(1/\tau-1/\tau_0)/2$ ^[13],

其中 τ 是指 PtM_2Ln_2 中 PtM_2 发色团的发光寿命, τ_0 是指参比化合物 PtM_2Gd_2 中 PtM_2 发色团的发光寿命($M=\text{Ag}$, $\tau_0=17170$ ns; $M=\text{Au}$, $\tau_0=8863$ ns), 能量传递速率常数(k_{ET})可进一步通过公式计算, $k_{\text{ET}}=(1/\tau_{\text{PtM}_2\text{Ln}}-1/\tau_{\text{PtM}_2\text{Gd}})/2=6.5\times 10^8\text{ s}^{-1}$ (**1Nd**), $4.42\times 10^8\text{ s}^{-1}$ (**1Er**), $2.83\times 10^8\text{ s}^{-1}$ (**1Yb**), $4.04\times 10^8\text{ s}^{-1}$ (**2Nd**), $1.36\times 10^8\text{ s}^{-1}$ (**2Er**), $5.44\times 10^7\text{ s}^{-1}$ (**2Yb**).

图4 用 $\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 的二氯甲烷溶液滴定化合物**2**, 显示了 PtAu_2 发色团磷光的猝灭以及Yb特征发光的逐渐增强Figure 4 Titration of **2** with $\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ in dichloromethane solution, showing the phosphorescence quenching of PtAu_2 chromophore and the emission increase of Yb center

$\text{PtM}_2\rightarrow\text{Ln}$ 能量传递速率遵从这样的顺序: $\text{PtM}_2\text{Eu}_2>\text{PtM}_2\text{Nd}_2>\text{PtM}_2\text{Er}_2>\text{PtM}_2\text{Yb}_2$, 这种顺序与 PtM_2 的发射光谱和 Ln 的 f-f 吸收光谱重叠程度相对应^[14]. Eu^{III} 在大约 520 nm (${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{D}_1$) 处正好有一个吸收峰, 与 PtM_2 发色团的发射光谱正好重叠 (ca. 520 nm), 因此 $\text{PtM}_2\rightarrow\text{Eu}$ 能量传递敏化效率最高, 传递速率最快^[9]. 对于 Nd^{III} 而言, 它在 $15400\sim 20000\text{ cm}^{-1}$ (650~500 nm) 范围有三个 f-f 吸收能级, 与 PtM_2 的发射光谱较好地重叠 (ca. 520 nm). Er^{III} 离子在 18500 cm^{-1} (540 nm) 处只有一个吸收 (${}^4\text{S}_{3/2}$), 因而与 PtM_2 的发射光谱 (ca. 520 nm) 就不能很好地重叠了. 而 Yb^{III} 离子唯一的 f-f 跃迁吸收在大约 980 nm (10240 cm^{-1}) 处, 只能和 PtM_2 的发射光谱中非常弱的区域重叠. 因此根据 PtM_2 的发射光谱和 Ln 的 f-f 跃迁吸收光谱重叠程度可以合理地解释 PtM_2Ln_2 系列化合物的能量传递速率为 $\text{PtM}_2\text{Eu}_2>\text{PtM}_2\text{Nd}_2>\text{PtM}_2\text{Er}_2>\text{PtM}_2\text{Yb}_2$.

3 结论

利用两个具有高磷光量子产率的异三核的 PtM_2 ($M=\text{Ag}, \text{Au}$) 配合物 $[\text{PtM}_2(\text{dpmp})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{tpy})_2][(\text{ClO}_4)_2]$ ($M=\text{Ag}, \text{Au}$) 为生色团, 使稀土离子 Ln^{III} ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$) 进一步与 PtM_2 配合物中的 2,2':6',2"-三联吡啶配位获得了六个异五核的 PtM_2Ln_2 加合物. 当激发 PtM_2 的 $\pi\rightarrow\pi^*$ ($\text{C}\equiv\text{CR}$) 配体内跃迁吸收、 $\pi(\text{C}\equiv\text{CR})\rightarrow\pi^*(\text{dpmp})$ 配体间的跃迁吸收以及 PtM_2 金属中心的 $d\rightarrow p$ 的跃迁吸

收时, 能量从 PtM_2 中心的三重态转移到 Ln^{III} , 成功地敏化了稀土近红外发光. $\text{PtM}_2 \rightarrow \text{Ln}$ 能量传递速率为 $\text{PtM}_2\text{Nd}_2 > \text{PtM}_2\text{Er}_2 > \text{PtM}_2\text{Yb}_2$, 这与 PtM_2 的发射光谱和 Ln 的 f-f 吸收光谱重叠程度相对应.

4 实验部分

4.1 试剂和仪器

二氯甲烷(CH_2Cl_2)是用氢化钙(CaH_2)在氩气气氛中回流数小时后蒸出; 化合物 $[\text{PtM}_2(\text{dpmp})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-tpy})_2][(\text{ClO}_4)_2]$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$) 和 $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Yb}, \text{Er}$) 是参照文献方法^[9,15]合成的. 反应所用的溶剂在使用前都进行了干燥、蒸馏和去空气处理, 光谱测量所用的溶剂是光谱纯级别. 所有的实验操作都是使用 Schlenk 瓶在真空线系统中进行的.

紫外-可见吸收光谱的测试在 Perkin-Elmer Lambda 25 紫外-可见光谱仪上进行; 红外光谱在 Magna750 FT-IR 光谱仪上使用 KBr 压片测试. C, H, N 的元素分析在 Perkin-Elmer model 240C 元素分析仪上进行. 电喷雾质谱在 Finnigan LCQ 质谱仪上利用二氯甲烷-甲醇混合溶剂作为流动相测试. ^1H 和 ^{31}P 的核磁共振谱在 Bruker Avance III (400 MHz) 核磁共振仪上利用 SiMe_4 作为内标, 85% H_3PO_4 作为外标测量. 激发、发射光谱、寿命以及发光滴定过程都是在 Edinburgh FLS920 荧光光谱仪上进行.

4.2 化合物的合成

$[\text{PtM}_2(\text{dpmp})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{tpy})_2\{\text{Ln}(\text{hfac})_3\}_2][(\text{ClO}_4)_2]$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$; $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$). 向 $[\text{PtM}_2(\text{dpmp})_2(\text{C}\equiv\text{C}_6\text{H}_4\text{tpy})_2][(\text{ClO}_4)_2]$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$) 的二氯甲烷中加入 2.2 当量的 $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, 室温下反应 2 h, 过滤, 弃去沉淀, 浓缩滤液, 然后向滤液中加入正庚烷, 析出黄绿色到橙色产物. 通过在浓缩的二氯甲烷溶液上层慢慢滴加正庚烷扩散得到块状晶体. 产率: 70%~85%.

1Nd ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Ln}=\text{Nd}$). Anal. calcd for $\text{C}_{140}\text{H}_{92}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{Nd}_2\text{F}_{36}\text{N}_6\text{O}_{20}\text{P}_6\text{Pt}$: C 44.04, H 2.43, N 2.20; found C 43.89, H 2.48, N 2.11. IR (KBr) ν : 2093 m ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1655 s ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} .

1Er ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Ln}=\text{Er}$). Anal. calcd for $\text{C}_{140}\text{H}_{92}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{Er}_2\text{F}_{36}\text{N}_6\text{O}_{20}\text{P}_6\text{Pt}$: C 43.51, H 2.40, N 2.17; found C 43.87, H 2.45, N 2.16. IR (KBr) ν : 2095 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1655 s ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} .

1Yb ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Ln}=\text{Yb}$). Anal. calcd for $\text{C}_{140}\text{H}_{92}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{Yb}_2\text{F}_{36}\text{N}_6\text{O}_{20}\text{P}_6\text{Pt}$: C 43.38, H 2.39, N 2.17; found C 43.16, H 2.41, N 2.16. IR (KBr) ν : 2105 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1654 s ($\text{C}=\text{O}$).

2Nd ($\text{M}=\text{Au}, \text{Ln}=\text{Nd}$). Anal. calcd for $\text{C}_{140}\text{H}_{92}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{Nd}_2\text{F}_{36}\text{N}_6\text{O}_{20}\text{P}_6\text{Pt}$: C 42.07, H 2.32, N 2.10; found C 42.48, H 2.34, N 2.07. IR (KBr) ν : 2093 m ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1655 s ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} .

2Er ($\text{M}=\text{Au}, \text{Ln}=\text{Er}$). Anal. calcd for $\text{C}_{140}\text{H}_{92}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{Er}_2\text{F}_{36}\text{N}_6\text{O}_{20}\text{P}_6\text{Pt}\cdot\text{C}_7\text{H}_{16}$: C 42.62, H 2.63, N 2.03, found C 42.97, H 2.82, N 2.01. IR (KBr) ν : 2103 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1655 s ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} .

2Yb ($\text{M}=\text{Au}, \text{Ln}=\text{Yb}$). Anal. calcd for $\text{C}_{140}\text{H}_{92}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{Yb}_2\text{F}_{36}\text{N}_6\text{O}_{20}\text{P}_6\text{Pt}\cdot 2\text{C}_7\text{H}_{16}$: C 43.48, H 2.94, N 1.98; found C 43.46, H 2.83, N 1.96. IR (KBr) ν : 2105 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1654 s ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} .

4.3 晶体结构解析

化合物 **1Nd** 和 **2Nd** 的晶体通过正庚烷在二氯甲烷溶液上层扩散得到. 晶体与母液封在玻璃管中, 在 Saturn 724 上测试. 测试利用石墨单色化的波长为 0.71073 Å Mo-K α 辐射线在室温下进行, 测试过程使用 ω 扫描技术. 晶体数据的还原和吸收校正使用 CrystalClear 软件包. 结构解析通过重原子法进行. 重原子的位置通过 E-map 图确定, 其它非氢原子位置的确定是根据随后不断进行的最小二乘法从傅立叶图上确定. 除了一些严重无序的原子外, 大部分原子使用各向异性法精修, 而氢原子则进行理论加成, 各向同性精修. 结构的精修根据 F^2 通过全矩阵最小二乘法利用 SHELXTL-97^[16]程序包进行. 晶体衍射较弱, 因此精修结果不是十分理想. 所有一 CF_3 基团通过固定 C—F 的距离在 1.31 Å 进行限制性精修, 每一对对应的 F 原子占有率各为 0.50. 残余电子密度是由无序的溶剂分子引起的, 通过 Platon 软件中的 Squeeze 命令进行了处理^[17].

References

- [1] (a) Bünzli, J. C. G.; Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 1048. (b) Eliseeva, S. V.; Bünzli, J. C. G. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 189.
- [2] (a) Chen, F. F.; Chen, Z. Q.; Bian, Z. Q.; Huang, C. H. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 991. (b) Xu, H.-B.; Chen, Z.-N. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2011**, 27, 1887. (徐海兵, 陈忠宁, 无机化学学报, **2011**, 27, 1887.) (c) Wei, H.-B.; Bian, M.-Y.; Liu, Z.-W.; Bian, Z.-Q.; Huang, C.-H. *Scientia Sinica Chimica* **2012**, 42, 1364. (卫慧波, 卞梦颖, 刘志伟, 卞祖强, 黄春辉, 中国科学, **2012**, 42, 1364.) (d) Wang, X.; Han, Y.-D.; Hao, S.-Q.; Yu, J.-H.; Xu, R.-R. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1496. (王曦, 韩义德, 郝素琴, 于吉红, 徐如人, 化学学报, **2012**, 70, 1496.) (e) Guo, C.; Li, M.-G. *Acta Chim. Sinica* **2014**, 72, 215. (郭畅, 李茂国, 化学学报, **2014**, 72, 215.) (f) Yue, D.; Li, C.-Y.; Lu, W.; Zhang, X.-Y.; Chang, J.-Z.; Wang, Z.-L. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1812. (岳丹, 李春阳, 鲁伟, 张新磊, 常加忠, 王振领, 化学学报, **2012**, 70, 1812.)
- [3] Ward, M.-D. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1663
- [4] (a) Tart, N.-M.; Sykes, D.; Sazanovich, I.; Tidmarsh, I. S.; Ward, M. D. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, 9, 886. (b) Tropiano, M.; Record, C. J.; Morris, E.; Rai, H. S.; Allain, C. M.; Faulkner, S. *Organometallics* **2012**, 31, 5673. (c) Riis-Johannessen, T.; Dupont, N.; Canard, G.; Bernardinelli, G.; Hauser, A.; Piguet, C. *Dalton Trans.* **2008**, 3661. (d) Kennedy, F.; Shavaleev, N. M.; Koullourou, T.; Bell, Z. R.; Jeffery, J. C.; Faulkner, S.; Ward, M. D. *Dalton Trans.* **2007**, 1492. (e) Kadjane, P.; Platas-Iglesias, C.; Ziessel, R.; Charbonnière, L. J. *Dalton Trans.* **2009**, 5688.
- [5] (a) Haskins-Glusac, K.; Ghiviriga, I.; Abboud, K. A.; Schanze, K. S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4969. (b) Baldo, M.; O'Brien, D.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M.; Forrest, S. *Nature* **1998**, 395, 151. (c) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 5048.
- [6] (a) Lanoë, P. H.; Le Bozec, H.; Williams, J. G.; Fillaut, J. L.; Guerschais, V. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 707. (b) Guo, F.; Kim, Y. G.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S. *Chem. Commun.* **2006**, 1887. (c) Ma, D.

- L.; Shum, T. Y. T.; Zhang, F.; Che, C. M.; Yang, M. *Chem. Commun.* **2005**, 4675. (d) Tao, C. H.; Zhu, N.; Yam, V. W. W. *Chem.-A Eur. J.* **2005**, *11*, 1647. (e) Silverman, E. E.; Cardolaccia, T.; Zhao, X.; Kim, K. Y.; Haskins-Glusac, K.; Schanze, K. S. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1491.
- [7] (a) Li, X. L.; Dai, F. R.; Zhang, L. Y.; Zhu, Y. M.; Peng, Q.; Chen, Z.-N. *Organometallics* **2007**, *26*, 4483. (b) Xu, H.-B.; Zhang, L.-Y.; Ni, J.; Chao, H.-Y.; Chen, Z.-N. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10744.
- [8] Zhang, L. Y.; Xu, L. J.; Zhang, X.; Wang, J. Y.; Li, J.; Chen, Z. N. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5167.
- [9] Li, J.; Wang, J.-Y.; Chen, Z.-N. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3661.
- [10] Leung, S. Y. L.; Lam, W. H.; Zhu, N.; Yam, V. W. W. *Organometallics* **2010**, *29*, 5558.
- [11] (a) Wei, Q.-H.; Yin, G.-Q.; Ma, Z.; Shi, L.-X.; Chen, Z.-N. *Chem. Commun.* **2003**, 2188. (b) Yin, G.-Q.; Wei, Q.-H.; Zhang, L.-Y.; Chen, Z.-N. *Organometallics* **2006**, *25*, 580.
- [12] (a) Klink, S. I.; Grave, L.; Reinhoudt, D. N.; van Veggel, F. C.; Werts, M. H.; Geurts, F. A.; Hofstraat, J. W. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5457; (b) Hebbink, G. A.; Reinhoudt, D. N.; van Veggel, F. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4101.
- [13] Xu, H.-B.; Zhang, L.-Y.; Chen, X.-M.; Li, X.-L.; Chen, Z.-N. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *9*, 569.
- [14] (a) Imbert, D.; Cantuel, M.; Bünzli, J.-C. G.; Bernardinelli, G.; Piguet, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15698. (b) Klink, S. I.; Keizer, H.; van Veggel, F. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4319.
- [15] Hasegawa, Y.; Kimura, Y.; Murakoshi, K.; Wada, Y.; Kim, J.-H.; Nakashima, N.; Yamanaka, T.; Yanagida, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10201.
- [16] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [17] Sluis, P. D. V.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 194.

(Cheng, B.)