铱(Ir^{III})-稀土(Ln^{III})异核配合物发光性能研究

禹钢, 卞祖强*, 刘志伟, 黄春辉

北京分子科学国家实验室; 稀土材料化学及应用国家重点实验室; 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: bianzq@pku.edu.cn

收稿日期: 2013-10-11; 接受日期: 2013-10-31; 网络版发表日期: 2014-01-15

doi: 10.1360/N032013-00044

摘要 稀土离子(Ln^{III})丰富的 4f 电子跃迁能级, 使稀土发光材料获得重要而广泛的应用. 稀土配合物中天线基团的引入, 弥补了稀土离子 f-f 跃迁禁阻而导致吸收较低的不足. 而具有三重态吸收的过渡金属配合物作为天线基团, 更使稀土离子的激发窗口红移. 相关研究具有重要的理论意义和实际应用价值. 本文主要综述近年来有关铱(Ir^{III})-稀土(Ln^{III})异核发光配合物方面的研究进展.

关键词

稀土发光
异核配合物
传能机理

1 引言

稀土发光材料具有窄带发射、大 Stokes 位移和长寿命等独特的性质, 在分析传感、免疫测定、生物成像、有机发光二极管和光通讯等领域具有广泛的应用^[1-7]. 其中 Eu^{III} 能发出主峰位于 613 nm 附近的红光, 而 Tb^{III} 的发射则是主峰位于 548 nm 左右的绿光, 可以用于生物检测和电致发光. 而 Nd^{III} 、 Yb^{III} 和 Er^{III} 等能发出近红外光, 能够应用于激光、通信及生物成像领域.

由于稀土离子的特征 f-f 跃迁是宇称禁阻, 其水合离子吸收系数一般均很低, 消光系数仅为 0.5~3 L/(mol cm)^[8]. 一般稀土配合物中, 具有 $\pi-\pi^*$ 跃迁的有机配体分子在紫外光区有着较强的吸收, 可以通过配体分子吸收能量后从单重态直接传递给稀土中心离子, 也可以先通过系间窜越由单重态转换为三重态后再传递到稀土离子的激发态能级. 当稀土离子从激发态回到基态时, 以辐射跃迁的形式释放光子得到其特征发射. 配体分子对中心稀土离子的敏化效应也称“天线”效应. 配体分子的能级在很大程度上决定了其能否有效敏化稀土离子. 一般认为, 其三重态能级需比稀土离子的最低激发态高 2000~5000

cm^{-1} . 有关可见区发光的 Eu^{III} 和 Tb^{III} 配合物的研究, 文献报道最多. 敏化 Eu^{III} 和 Tb^{III} 的有机配体的吸收大多位于紫外区, 激发能量较高, 在生物检测中应用会损伤机体. 利用具有三重态吸收的过渡金属配合物作为天线基团, 可使激发窗口红移, 降低激发能量. 而对于红外发射的稀土离子, 其激发态能级普遍偏低, 能级匹配的有机配体较少, 选用过渡金属配合物长波长的金属到配体的电荷转移($^3\text{MLCT}$)吸收, 有可能更好地向其传递能量, 提高发光效率. 2000 年, van Veggel 等^[9]首次提出用过渡金属配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 及二茂铁作为敏化 Nd^{III} 和 Yb^{III} 的配体, 并且通过时间分辨光谱技术验证了天线分子中 $^3\text{MLCT}$ 态的存在, 进而证明了能量从三重态传能到稀土离子. 此后, 先后有 Ru^{II} 、 Os^{II} 、 Fe^{II} 、 Pt^{II} 、 Au^{I} 、 Pd^{II} 、 Re^{I} 、 Cr^{III} 、 Co^{III} 、 Zn^{II} 和 Ir^{III} 等过渡金属的配合物作为配体, 通过桥连基团与稀土离子配位并实现传能^[10, 11]. 2007 年, Ziessel 等^[12]将炔基取代的三联吡啶作为桥连配体得到了 $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Eu}^{\text{III}}$ 双金属配合物, 利用铂配合物的 $^3\text{MLCT}$ 吸收, 可以将激发窗口红移至 460 nm, 并且总量子效率可达到 38%.

在以上诸多 d 区元素中, 铱配合物的三重态能级可以通过配体的修饰容易地进行调节^[13], 在作为天

线分子敏化稀土发光中具有独特的优势. 以基于 Ir^{III} 配合物敏化的稀土离子种类最为广泛, 从红外发射离子一直覆盖到可见发射离子. 本文主要对近年来 Ir^{III} - Ln^{III} 异核发光配合物的研究进行简单综述.

2 Ir^{III} - Eu^{III} 异核配合物

稀土元素中, Tb^{III} 和 Eu^{III} 分别作为可见光区的绿光和红光发射中心应用最为广泛, 其最低激发态能级分别为 $^5\text{D}_4$ (20400 cm^{-1}) 和 $^5\text{D}_0$ (17500 cm^{-1}), 所需配体的激发能级较高. 而发近红外光的稀土离子 (Nd^{III} 、 Yb^{III} 和 Er^{III}) 所需的激发态相对较低, 具有桥连结构的过渡金属配合物的三重态能级普遍不高, 所以 d-f 体系最初以红外发光研究为主. 2004 年, De Cola 等^[14]引入三唑吡啶为配体, 合成了蓝光发射的配合物 **1** (图 1), 在能级上为敏化 Eu^{III} 的发射打下了基础. 后来, 他们在化合物 **1** 的辅助配体苯环上修饰上一个可以和铕离子配位的羧基, 合成了铱配合物 **1a** (图 1), 其发射为蓝光区的 460 和 491 nm 双峰. 当形成 Ir_2Eu 形式的多核配合物时, 得到了同时具有铱配合物配体的蓝光和 Eu^{III} 特征发射的红光混合而成的白光发射的三核配合物 **2** (图 1). 通过比较 **1a** 和 **2** 的稳态光谱, 得出 Ir^{III} 中心到 Eu^{III} 中心的传能效率为 38%, 总发射量子产率为 7%^[15]. 由配合物光物理性质可知, 该体系中 Ir^{III} 中心到 Eu^{III} 中心的传能不够彻

底. 导致部分传能的原因是 Ir^{III} 配合物的最低三重态能级(T_1)不够高还是其他缘故仍有待进一步探讨. 但这一开创性的工作为异核多金属体系敏化 Eu^{III} 开辟了新的途径.

2008 年, 本课题组^[16]报道了一种新颖的 $\text{N}^{\wedge}\text{N}, \text{O}^{\wedge}\text{O}$ 型桥连配体 1-五氟乙基-3-(2-邻菲罗啉)-1,3-二酮, 及其铱配合物 **3** 和 Ir^{III} - Eu^{III} 双金属多核化合物 **4** 和 **5** (图 2). **4** 和 **5** 均能发出纯正的铕离子特征红光. 类似于其他铱配合物, 配合物 **3** 具有很强的 MLCT 跃迁吸收, 其与 Eu^{III} 形成的 3:1 多核配合物 **4** 的溶液($1 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$)激发谱能够延伸至 530 nm 附近(图 2). 尽管与 **1a** 相比, 配合物 **3** 的激发态能级并不高, 甚至略低, 但低温下的光谱滴定研究表明, 随着 Eu^{III} 浓度的增加, 可以观察到来自 Ir^{III} 中心的发射明显减弱, 而 Eu^{III} 的特征红光逐渐增强, 配合物 **3** 能够向铕离子有效传能. Ir^{III} - Eu^{III} 双金属多核化合物 **4** 的晶体结构数据表明, 利用新颖的四齿桥连配体, 将 Ir^{III} 中心和 Eu^{III} 中心连接, 可以使两者空间距离拉得很近($\approx 6\text{ \AA}$), 有利于能量传递. 所合成的配合物 **5**, 发光量子产率达到 17.7%.

为了系统研究桥连配体的三重态能级对铱配合物配体敏化稀土发光效率的影响, 本课题组^[17]设计合成了系列具有吡啶酮结构的桥连配体, 在合成出相应金属铱配合物的基础上, 合成出铱-铕双金属配位化合物 **6a~e** (图 3), 探讨不同桥连配体对铱-铕

图 1 化合物 **1**、**1a** 和 **2** 的分子结构^[14, 15]

通过测定相应桥连配体与过量 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合的 77 K 磷光光谱, 得到了配体三重态能级的大小变化顺序为 $6b > 6a > 6c > 6d > 6e$, 且均大于 Eu^{III} 的 $^5\text{D}_0$ 能级(17500 cm^{-1}). 当检测其相应的 Ir^{III} 配合物的常温发射光谱及低温磷光光谱时发现, $6a\sim d$ 的发射光谱和低温磷光发射峰位和形状基本类似, 均为 $(\text{dfppy})_2\text{Ir}^+$ 的 $^3\text{MLCT}$ 跃迁的特征发射, 这说明桥连配体未参与 CT 过程. 而 $6e$ 的低温磷光光谱中未见 $(\text{dfppy})_2\text{Ir}^+$ 的 $^3\text{MLCT}$ 跃迁的特征发射峰, 而是源自桥连配体的三重态发射. 这说明其能量已传给桥连配体. 比较 Ir^{III} 配合物的常温发射光谱可以发现, 桥连配体的 T_1 能级高时荧光强度也高, 这说明当桥连配体三重态能级接近或低于 $^3\text{MLCT}$ 能级时, $(\text{dfppy})_2\text{Ir}^+$

的激发态能量会部分通过桥连配体耗散. 观察该系列 Ir^{III} - Eu^{III} 双金属多核化合物的低温发射光谱时发现, **6a~d** 均能同时得到 Ir^{III} 配体和 Eu^{III} 的发射, 只有 **6e** 得到了纯的 Eu^{III} 特征发射. 这归功于 **6e** 的 T_1 能级恰好介于 $^3\text{MLCT}_2$ 与 Eu^{III} $^5\text{D}_0$ 能级之间, 而其他桥连配体的 T_1 比 $^3\text{MLCT}_2$ 高, 于是无法有效接受 $^3\text{MLCT}_2$ 的传能. 然而这个体系在常温下无法观察到明显的 Eu^{III} 特征发射, 而仅能观察到强烈的 Ir^{III} 中心的磷光发射.

由于吡啶酮结构的桥连配体所构建的 Ir^{III} - Eu^{III} 双金属配合物的发光性质较差, 上述研究只能在低温下进行, 而且其传能过程的机理也只是定性描述. 为深入研究桥连配体的三重态能级对铱配合物配体敏化稀土发光效率的影响, 提高发光效率, 本课题组在 2008 年的工作基础上, 又设计合成了一系列含联吡啶的 β -二酮衍生物桥连配体, 其在 **3** 的桥连配体基础上将邻菲罗啉改为 2,2'-联吡啶并改变氟代数目 (**7a~d**, 图 4)^[18]. 其相应的 Ir^{III} - Eu^{III} 双金属配合物与 Eu^{III} 盐可以形成 3:1 配比的双金属配合物 **8a~d** (分别对应 **7a~d**), 这些配合物的溶液均能在室温下呈现 Eu^{III} 的特征发射, 其量子产率呈现 $8\text{a} < 8\text{b} < 8\text{c} < 8\text{d}$ 的规律, 最高达 35%. 通过时间分辨光谱可以清楚看到这些异核化合物的 Ir^{III} 中心的三重态发射转换为 Eu^{III} 的发射过程(图 5(a)). 其相应的 Gd^{III} 配合物的时

间分辨光谱中仅能观察到三重态发射谱, 且峰位按 **8a~d** 的顺序蓝移. 因此, 我们建立了从 T_1 到 Eu^{III} 激发态的传能模型, 其中同时考虑了 Eu^{III} 的 $^5\text{D}_1$ 和 $^5\text{D}_0$ 到 T_1 的反传(图 5(b)). 通过计算可以分别得到一系列传能速率常数, 并可计算出传能效率约为 90%, 且按 **8a~d** 顺序依次增大, 而反传系数则依次降低. 其本征量子效率可以与其寿命很好地对应. 这进一步证明了桥连配体三重态能级对于传能效率具有关键性影响.

本课题组^[19]针对环金属配体的变化对 Ir^{III} 中心到 Eu^{III} 中心传能的影响进行了初步探究, 合成了不同环金属配体 dfppy 和 ppy 的铱配合物配体 **9a** 和 **9b** (图 6). 其中, **9a** 比 **9b** 有着更高的三重激发态. 化合物 **9a** 中 Ir^{III} 中心基团在可见光区的发射被猝灭, 能观察到 Eu^{III} 的特征发射峰, 而 **9b** 则观察不到 Eu^{III} 的特征发射. 这说明铱配合物配体的能级够高时才能将能量有效传至桥连配体, 从而进一步实现敏化稀土中心的发射.

Ward 课题组^[20]一直致力于 d-f 双金属体系的结构与传能关系研究. 2010 年他们报道了一种通过 2,2'-联吡啶衍生物 **10a** (图 7)作为桥连配体的 Ir^{III} - Eu^{III} 及 Ir^{III} - Nd^{III} / Yb^{III} 双金属体系, 同时采用具有非共轭桥连配体的 **10b** (图 7)作为对比, 结果发现, **10b** 虽然能降低金属间的距离, 但由于共轭体系被破坏, 而无法实

图 4 化合物 **7a~d** 及 **8d** 的分子结构^[18]

图5 8d在乙醇(1×10^{-4} mol/L)中的时间分辨光谱(a)和三重态能级传能示意图(b)^[18]

图6 化合物9a和9b的分子结构^[19]

现双金属之间的有效传能. 这一工作从结构上提出了传能的条件.

之后, 该课题组^[21]对于该体系的配体进行了更深入的研究, 设计了一系列基于吡啶苯基和 2,2'-联吡啶衍生物的 Ir^{III} - Eu^{III} 双金属配合物 **11** (图 7), 其最高传能效率达 90%. 他们发现, 能量传递的程度与分子内 Ir^{III} - Eu^{III} 距离及构象刚性等均有一定关系. 晶体结构研究表明, 该系列中大部分异核化合物的给、受体能通过配体芳香基团形成 π - π 堆积, 若不能堆积, 则 Ir^{III} 中心到 Eu^{III} 的传能效率会显著降低. 在 Ir^{III} - Eu^{III} 和 Ir^{III} - Gd^{III} 化合物的溶液中发现了指数量衰减动力学结果, 作者认为, 溶液状态中很可能存在不同的构象异构体. 通过给体/受体光谱重叠积分计算, 综合考虑 Förster 和 Dexter 传能机理的条件, 得出在此系列异核化合物中, 给、受体的距离决定了 Förster 传能不可能实现; 而若受 π 堆积影响, 桥连配体上出现电子耦合, 只有 Dexter 传能可能实现. Eu^{III} 的 $^5\text{D}_1$ 能级作为初始能量受体从基态具有 $\Delta J = 1$ 的特点, 正是 Dexter 光诱导能量传递所支持的, 所以, 对于 Ir^{III} - Eu^{III} 双核化合物, Dexter 传能很可能是主导传能方式. 此外, 在一系列化合物中, 利用 Ir^{III} 中心的蓝

光发射和 Eu^{III} 中心的红光发射得到了色坐标为(0.34, 0.32)的白光异核 Ir^{III} - Eu^{III} 化合物.

3 Ir^{III} - Yb^{III} 、 Nd^{III} 和 Er^{III} 等的红外发光

De Cola 课题组^[22]于 2008 年率先报道了 Ir^{III} 配合物敏化稀土红外发光的双金属体系 Ir_3Yb (**12**, 图 8). 通过选择性的 MLCT 态的激发, 铱配合物的激发态能够有效向稀土离子的激发态能级传能($\geq 95\%$), 得到了 976 nm 的 Yb^{III} 离子特征发射, 量子产率可达 0.7% (激发波长 300 nm). 他们认为, 3 个三齿配体能够紧密排列在 Yb^{III} 中心的配位球中, 使中心离子远离溶剂分子, 降低溶剂分子对发光中心的猝灭作用.

同年, 本课题组^[23]报道了以 1-五氟乙基-3-(2-邻菲罗啉)-1,3-二酮为桥连配体的 Ir_2Ln 红外异核配合物 **13** (图 8). 环金属配体由敏化铱离子发光用的 dfppy 改变为能级稍低的 ppy, 以利于更好地能级匹配. 其中, Ir_2Yb 在固态和乙腈溶液的寿命分别为 17.9 和 22.1 μs , 对应的发光量子产率约为 1%.

2009 年, 本课题组^[24]报道了同样以 1-五氟乙基-3-(2-邻菲罗啉)-1,3-二酮为桥连配体、以苯三唑衍生物为环金属配体的 Ir^{III} - Yb^{III} 红外发光体系 **14** (图 8). 其 Ir^{III} 配合物低温磷光发射在 507 nm 处, 能级足够敏化 Yb^{III} , 但所得到的 1:1 配合物的红外发光效率较低. 主要原因是参与内配位的乙醇和水分子能够强烈猝灭红外发射.

2010 年, 本课题组^[25]在 Ir^{III} - Ln^{III} 双金属配合物光致发光研究的基础上, 进一步开展了其电致发光性能的研究, 将稀土红外发光配合物 $\text{Nd}(\text{PMIP})_3$ 和金属铱配合物通过共蒸的方法制成红外有机电致发光

图7 化合物 10a、10b 和 11 的分子结构^[20]

图8 化合物 12~14 的分子结构

图9 化合物 15a 和 15b 的分子结构

器件发光层. 由于金属铱配合物与铈配合物之间有效的能量传递, 由 **15a** (图 9)与电子和空穴传输层制成的多层器件最大辐射达 $6.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (主发射波长为 1060 nm), 最大外量子效率为 0.3%.

2012 年, Ward 课题组^[26]对基于氰基苯基吡啶的铱配合物配体敏化红外稀土离子进行了研究. 他们以研究其结构为主, 发现在 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CN})_2]^-$ 与 $(\text{PPN})^+$ 的盐中加入稀土盐时能形成 Ir-CN-Ln 桥, 可以形成 $\text{Ir}_2\text{Ln}_2(\mu\text{-CN})_4$ 的正方形组装结构或以三核结构 Ir-CN-Ln-NC-Ir 为单元的线性组装结构. 在这些组装体中, $\text{Ir}_2\text{Eu}_2(\text{CN})_4$ 和 $\text{Ir}_2\text{Nd}_2(\text{CN})_4$ 中 Ir^{III} 原本的发射均被充分猝灭, 原因是其能量会传递给更低能态的 f-f

图 10 化合物 16 的分子结构^[27]

跃迁的稀土离子。

Pope 课题组^[27]在 2012 年报道了一系列二吡啶并 [3,2-a:2',3'-c] 夹二氮蒽衍生物作为桥连配体的 Ir^{III}-Yb^{III} 异核水溶性化合物 16 (图 10)。此化合物能在 400 nm 激发下同时得到发色团吩嗪(dppz)位于 550 nm 的发射和 Yb^{III} 位于 950~1050 nm 的发射。通过 Ir^{III}-Gd^{III} 化合物和 Ir^{III}-Yb^{III} 的发射寿命不难发现, 室温条件下铱配合物配体的三重态未能被 Yb^{III} 猝灭, 说明 Ir^{III} 到 Yb^{III} 的三重态传能并未在这个体系中有效实现。

4 Ir^{III}-Tb^{III} 的光致发光

由于 Tb^{III} 的激发态能级高达 20400 cm⁻¹, 所以, 能敏化 Tb^{III} 发光的配体需要具有很高的三重态能级。能够得到纯 Tb^{III} 发光的 Ir^{III}-Tb^{III} 双金属体系至今尚未见报道。Ward 课题组^[28]尝试采用 2,2'-联吡啶的衍生物作为桥连配体合成了具有高激发态的 Ir^{III} 配合物 17a~d (图 11)。其中由于 17a 和 17c 的激发态能级为 22000 cm⁻¹, 因此能被明显猝灭发出 Tb^{III} 的特征峰, 而能级偏低的 17b 和 17d 则仅能观察到较弱的 Tb^{III} 发射。但是根据文献[8]可知, 当激发态能级差超过 1700 cm⁻¹ 时才能有效阻止热激活的能量反传, 17a 和 17c 的 T₁ 仍不够高, 所以未能得到纯的 Tb^{III} 发射。到 2012 年, 他们又报道了类似上述体系的 Ir^{III}-Eu^{III} 及 Ir^{III}-Tb^{III} 配合物 18 (图 11)^[29]的双光子激发性质。该体系在 780 nm 激发下能通过双光子激发, 同时发 Ir^{III} 中心的蓝光和敏化后的稀土发射。通过时间分辨选通检测, 可以分别检测出短寿命的 Ir^{III} 中心的蓝光发射和长寿命的稀土红(Eu^{III})、绿(Tb^{III})光发射。

图 11 化合物 17a~d 及 18 的分子结构^[18, 19]

5 总结与展望

对于稀土配合物, 通过三重态能级传递的传能总效率可以通过公式表示^[30]:

$$\Phi_{Ln}^L = \eta_{isc} \eta_{EnT} \Phi_{Ln} \quad (1)$$

式中 η_{isc} 为系间窜越系数, η_{EnT} 为传能效率, Φ_{Ln} 为稀土离子的本征效率。对于 Ir^{III}-Ln^{III} 异核化合物, 由于 η_{isc} 源自 Ir^{III} 中心配合物的三重态跃迁, 因此其重原子效应使得 $\eta_{isc} \approx 100\%$ 。

在文献[9]中, van Veggel 等通过下式来表示 Ir^{III}-Ln^{III} 异核化合物的能量传递速率:

$$k_{EnT} = 1/\tau_q - 1/\tau_u \quad (2)$$

式中 τ_q 和 τ_u 分别为 d-f 体系中 d 体系的三重态(一般为 ³MLCT)寿命和 d 未被猝灭的寿命(如 d-Gd 化合物的发射寿命)。

传能效率 η_{EnT} 用式(3)表示为:

$$\eta_{EnT} = 1 - \tau_q / \tau_u \quad (3)$$

式(1)中, 本征效率 Φ_{Ln} 表征辐射跃迁与非辐射跃迁竞争的优势^[31]:

$$\Phi_{Ln} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (4)$$

式中 k_{nr} 主要包括稀土离子对敏化源的能量回传、电子转移猝灭, 最重要的是基质振动, 其中 O-H 键振动是稀土离子发光严重猝灭的主要原因^[32]. 对于 $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ 双金属体系, 能量回传的避免是提高传能效率的重要因素.

本征效率可以通过发光寿命来求算, 如下:

$$\Phi_{\text{Ln}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{r}}} \quad (5)$$

式中 $\tau_{\text{r}} = 1/k_{\text{r}}$. 根据定义可知, 本征寿命不受传能过程的影响^[33], 与配位环境的相关性更大.

在 $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ 异核体系中, Ir^{III} 中心的能级、桥连配体的能级与 Ln^{III} 的激发态能级需要匹配, 在避免能

量回传的同时能有效将 Ir^{III} 的 MLCT 跃迁激发态能量通过桥连配体传到 Ln^{III} 的激发态. 在结构上, 桥连配体在具有良好的共轭性时有利于传能效率的提高, 合适的距离和良好的共轭体系能保证 Dexter 传能的顺利实现. 中心配位饱和度高时, 能避免溶剂分子猝灭发光中心的激发态, 从而也能在一定程度上提高发光效率. 这对于红外发光稀土离子的效应更明显.

d-f 异核组装化合物近十年来已经得到了深入研究. 其中关于 Ir-Ln 体系的报道数量较少, 但对于稀土的敏化具有最广泛的涉及. 这类研究对于稀土离子的天线基团设计具有很好的启示意义.

致谢 本工作得到国家高技术研究发展计划(2011AA03A407)和国家自然科学基金(90922004, 21201011, 21371012)支持, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Sabbatini N, Guardigli M, Lehn JM. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. *Coordin Chem Rev*, 1993, 123: 201–228
- 2 Kido J, Nagai K, Okamoto Y. Organic electroluminescent devices using lanthanide complexes. *J Alloy Compd*, 1993, 192: 30–33
- 3 Bünzli JCG, Piguet C. Lanthanide-containing molecular and supramolecular polymetallic functional assemblies. *Chem Rev*, 2002, 102: 1897–1928
- 4 Kido J, Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chem Rev*, 2002, 102: 2357–2368
- 5 dos Santos CMG, Harte AJ, Quinn SJ, Gunnlaugsson T. Recent developments in the field of supramolecular lanthanide luminescent sensors and self-assemblies. *Coordin Chem Rev*, 2008, 252: 2512–2527
- 6 Eliseeva SV, Bünzli JCG. Rare earths: Jewels for functional materials of the future. *New J Chem*, 2011, 35: 1165–1176
- 7 Katkova MA, Bochkarev MN. New trends in design of electroluminescent rare earth metallo-complexes for OLEDs. *Dalton T*, 2010, 39: 6599–6612
- 8 Parker D. Luminescent lanthanide sensors for pH, $p\text{O}_2$ and selected anions. *Coordin Chem Rev*, 2000, 205: 109–130
- 9 Klink SI, Keizer H, van Veggel FCJM. Transition metal complexes as photosensitizers for near-infrared lanthanide luminescence. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 4319–4321
- 10 Ward MD. Transition-metal sensitised near-infrared luminescence from lanthanides in d-f heteronuclear arrays. *Coordin Chem Rev*, 2007, 251: 1663–1677
- 11 Chen FF, Chen ZQ, Bian ZQ, Huang CH. Sensitized luminescence from lanthanides in d-f bimetallic complexes. *Coordin Chem Rev*, 2010, 254: 991–1010
- 12 Ziessel R, Diring S, Kadjane P, Charbonniere L, Retailleau P, Philouze C. Highly efficient blue photoexcitation of europium in a bimetallic Pt-Eu complex. *Chem-Asian J*, 2007, 2: 975–982
- 13 Lowry MS, Bernhard S. Synthetically tailored excited states: Phosphorescent, cyclometalated iridium(III) complexes and their applications. *Chem-Eur J*, 2006, 12: 7970–7977
- 14 Coppo P, Plummer EA, De Cola L. Tuning iridium(III) phenylpyridine complexes in the “almost blue” region. *Chem Commun*, 2004: 1774–1775
- 15 Coppo P, Duati M, Kozhevnikov VN, Hofstraat JW, de Cola L. White-light emission from an assembly comprising luminescent iridium and europium complexes. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 1806–1810
- 16 Chen FF, Bian ZQ, Liu ZW, Nie DB, Chen ZQ, Huang CH. Highly efficient sensitized red emission from europium(III) in Ir-Eu bimetallic

- complexes by ³MLCT energy transfer. *Inorg Chem*, 2008, 47: 2507–2513
- 17 Jiang WL, Lou B, Wang JQ, Lv H, Bian ZQ, Huang CH. The influence of triplet energy levels of bridging ligands on energy transfer processes in Ir(III)/Eu(III) dyads. *Dalton T*, 2011, 40: 11410–11418
- 18 Yu G, Xing YD, Chen FF, Han RM, Wang JQ, Bian ZQ, Fu LM, Liu ZW, Ai XC, Zhang JP, Huang CH. Energy-transfer mechanisms in Ir(III)-Eu(III) bimetallic complexes. *ChemPlusChem*, 2013, 78: 852–859
- 19 Lian P, Wei HB, Zheng C, Nie YF, Bian J, Bian ZQ, Huang CH. Synthesis, characteristics and photoluminescent properties of novel Ir-Eu heteronuclear complexes containing 2-carboxyl-pyrimidine as a bridging ligand. *Dalton T*, 2011, 40: 5476–5482
- 20 Tart NM, Sykes D, Sazanovich I, Tidmarsh IS, Ward MD. Iridium(III) luminophores as energy donors for sensitised emission from lanthanides in the visible and near-infrared regions. *Photoch Photobio Sci*, 2010, 9: 886–889
- 21 Sykes D, Tidmarsh IS, Barbieri A, Sazanovich IV, Weinstein JA, Ward MD. d → f energy transfer in a series of Ir(III)/Eu(III) dyads: Energy-transfer mechanisms and white-light emission. *Inorg Chem*, 2011, 50: 11323–11339
- 22 Mehlstaubl M, Kottas GS, Colella S, De Cola L. Sensitized near-infrared emission from ytterbium(III) via direct energy transfer from iridium(III) in a heterometallic neutral complex. *Dalton T*, 2008, 18: 2385–2388
- 23 Chen FF, Bian ZQ, Lou B, Ma E, Liu ZW, Nie DB, Chen ZQ, Bian J, Chen ZN, Huang CH. Sensitized near-infrared emission from lanthanides using an iridium complex as a ligand in heteronuclear Ir(2)Ln arrays. *Dalton T*, 2008, 41: 5577–5583
- 24 Li D, Chen FF, Bian ZQ, Liu ZW, Zhao YL, Huang CH. Sensitized near-infrared emission of Yb^{III} from an Ir^{III}-Yb^{III} bimetallic complex. *Polyhedron*, 2009, 28: 897–902
- 25 Chen ZQ, Ding F, Bian ZQ, Huang CH. Efficient near-infrared organic light-emitting diodes based on multimetallic assemblies of lanthanides and iridium complexes. *Org Electron*, 2010, 11: 369–376
- 26 Ali NM, MacLeod VL, Jennison P, Sazanovich IV, Hunter CA, Weinstein JA, Ward MD. Luminescent cyanometallates based on phenylpyridine-Ir(III) units: Solvatochromism, metalochromism, and energy-transfer in Ir/Ln and Ir/Re complexes. *Dalton T*, 2012, 41: 2408–2419
- 27 Jones JE, Jenkins RL, Hicks RS, Hallett AJ, Pope SJA. Water-soluble, luminescent iridium(III)-ytterbium(III) complexes using dipyrro[3,2-a:2',3'-c] phenazine derivatives as bridging units. *Dalton T*, 2012, 41: 10372–10381
- 28 Sykes D, Ward MD. Visible-light sensitisation of Tb(III) luminescence using a blue-emitting Ir(III) complex as energy-donor. *Chem Commun*, 2011, 47: 2279–2281
- 29 Edkins RM, Sykes D, Beeby A, Ward MD. Combined two-photon excitation and d → f energy-transfer in Ir/lanthanide dyads with time-gated selection from a two-component emission spectrum. *Chem Commun*, 2012, 48: 9977–9979
- 30 Gscheidner KA, Bunzli JCG, Pecharsky VK, Elsevier BV. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Optical Spectroscopy*. Oxford: Pergamon Press, 2007
- 31 Werts MHV, Jukes RTF, Verhoeven JW. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4: 1542–1548
- 32 Horrocks WD, Sudnick DR. Lanthanide ion probes of structure in biology laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water-molecules. *J Am Chem Soc*, 1979, 101: 334–340
- 33 Verhoeven JW. Glossary of terms used in photochemistry. *Pure Appl Chem*, 1996, 68: 2223–2286

Photoluminescence and energy transfer mechanism of Ir^{III} - Ln^{III} heteronuclear complexes

YU Gang, BIAN ZuQiang*, LIU ZhiWei, HUANG ChunHui

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences; State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications; College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding author (email: bianzq@pku.edu.cn)

Abstract: Lanthanide luminescent complexes have attracted considerable interests in broad fields due to the rich photophysical properties of 4f electron transition levels. Introduction of antenna groups for the lanthanide complexes can cover the shortage of low absorption coefficient due to inhibition of f-f transition. Among which, d-block triplet complexes have been proved to be good antennas as they also improve emission efficiency and extend excitation windows of lanthanide complexes. In this paper, we mainly focused on the research progress of Ir^{III} - Ln^{III} heteronuclear complexes, based on their important theoretical significance and great application value.

Keywords: lanthanide photoluminescence, heteronuclear complex, energy transfer mechanism