中国科学: 化学 2024 年 第 54 卷 第 8 期: 1212 ~ 1232
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 手性发光材料专刊

稀土配合物圆偏振发光性能研究进展

赵艳波, 李洁, 詹传郎*

内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 先进材料化学与器件内蒙古自治区高等学校重点实验室, 呼和浩特 010022
*通讯作者, E-mail: clzhan@imnu.edu.cn

收稿日期: 2024-03-12; 接受日期: 2024-05-14; 网络版发表日期: 2024-07-15
国家自然科学基金(编号: U23A20593, 22171151)、内蒙古自治区自然科学基金(编号: 2021MS02004)、内蒙古自治区教育厅和内蒙古师范大学(编号: 112/1004031962)资助项目

摘要 圆偏振发光不仅能直观地反映手性发光体系的激发态结构信息, 而且在3D显示、手性识别、信息存储、光电器件及生物探针等领域具有广泛的应用. 近年来, 圆偏振发光材料引起了人们越来越多的关注, 是当前发光材料领域新的研究热点. 本综述从配合物和配体角度详细介绍了提高发光量子效率的结构设计策略, 系统地总结了手性稀土发光配合物圆偏振发光性能的研究进展. 本综述探讨了创新的结构设计策略, 旨在开发性能卓越、结构稳定的手性稀土配合物, 促进圆偏振发光材料领域的发展.

关键词 手性, 稀土配合物, 圆偏振发光, 发光性能, 结构

1 引言

手性是指物体与其镜像不能重合的特征. 例如, 左手和右手互为镜像对称, 但不能重合. 手性是自然界的一种普遍现象, 如DNA的双螺旋结构、贝壳、海螺、以手性方式缠绕的植物的藤茎等. 在分子水平上, 手性用来表示两个组成相同但互为镜像对称的具有一定构型或构象的分子, 这样的两个分子结构称为对映异构体. 有机分子的手性包括点手性、轴手性和面手性. 手性配合物的一对手性对映体分别记为Λ (左旋)和Δ (右旋).

圆偏振发光是一种独特的光学现象, 其中手性非外消旋发光体系能够发射出左旋或右旋的圆偏振光. 1948年, 苏联物理学家Samoilov[1]首次观察到低温下乙酸铀酰钠($Na[UO_2(CH_3COO)_3]$)晶体的f-f电子的圆偏振发光现象. 圆偏振发光(circularly polarized luminescence, CPL)材料可以发出左手和右手圆偏振光, 在3D显示[2]、安全油墨[3]、信息存储[4]、光电器件[5]、生物探针[6]等领域表现出广泛的应用前景, 受到了科学家广泛的关注.

根据偏振特性的不同, 偏振光可以分为线偏振光、椭圆偏振光和圆偏振光三种. 产生圆偏振光有两种方法: 一是通过线偏振器和1/4波片从非偏振光中间接获得, 二是从手性发光材料中直接产生. 如图1所示, 直接从手性发光材料获得圆偏振光的方法避免了间接法中可能导致的亮度损失和复杂的器件结构. 目前最常用的直接产生圆偏振发光的方法主要包括以下三种: 第一种是将手性基元通过共价键与π共轭分子偶联, 通过合理的分子设计实现CPL; 第二种是将非手性发光团与手性体系共组装, 通过手性转移乃至放大而

引用格式: Zhao Y, Li J, Zhan C. Research progress in circularly polarized luminescence properties of rare earth complexes. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1212–1232, doi: 10.1360/SSC-2024-0036

© 2024 《中国科学》杂志社

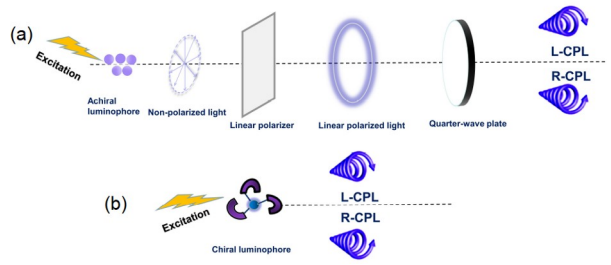


图 1　产生圆偏振光的两种方法. (a) 间接法; (b) 直接法[7] (网络版彩图)

Figure 1　Two ways to generate CPL. (a) Indirect method; (b) direct method [7] (color online).

实现CPL; 第三种是通过外部刺激如机械搅拌、手性底物/溶剂、圆偏振光照射等方式使非手性分子形成手性组装而实现CPL.

CPL反映了手性发光材料的激发态的结构信息, 其值大小一般用发光不对称因子($|g_{lum}|$)表示. 实验上, g_{lum}值的大小反映了左手圆偏振光相对于右手圆偏振光的过量程度, 可以通过式(1)计算得到

$$g_{lum}=\frac{\Delta I}{I}=\frac{2(I_L-I_R)}{(I_L+I_R)} \tag{1}$$

其中I_L和I_R分别表示左手圆偏振光(L-CPL)和右手圆偏振光(R-CPL)的发光强度. 如果手性体系发出的100%的左手圆偏振光(I_R=0)或100%的右手圆偏振光(I_L=0), 此时, g_{lum}值为最大值+2或最小值−2, 即g_{lum}值在+2和−2之间, g_{lum}=0表示体系不具有CPL性质.

在理论上, g_{lum}值大小与发光体系的电偶极跃迁距(μ)和磁偶极跃迁距(m)的大小及二者之间的夹角(θ)有关, 如式(2)所示:

$$|g_{lum}|=4\cos\theta\frac{|m||\mu|}{|m|^2+|\mu|^2} \tag{2}$$

如式(2)所示, 如$|m|=|\mu|$, 且θ=0°或180°, 则有$|g_{lum}|=2$. 也就是说, 如果手性体系的磁偶极跃迁矩与电偶极跃迁距大小相当, 且两者为平行或反平行, 则给出g_{lum}值的最大值+2或最小值−2.

大部分发光体系的光致电子跃迁中, 其$|m|$比$|\mu|$小得多, 可以忽略, 此时, g_{lum}值可以简化为如式(3)所示:

$$|g_{lum}|\approx 4\cos\theta\frac{|m|}{|\mu|} \tag{3}$$

根据式(3), $|g_{lum}|$值与$|m|$成正比, 与$|\mu|$成反比. 较小的$|\mu|$值有利于获得较高的$|g_{lum}|$, 但是较大的$|\mu|$值有利于获得较高的发光量子产率(PLQY), 这导致难以兼顾高$|g_{lum}|$值和高PLQY值. 因此, 手性发光材料面临的关键科学问题是设计制备可以兼顾高$|g_{lum}|$值和高PLQY值的高性能发光材料体系.

目前研究的圆偏振发光材料有手性有机小分子、手性聚合物、手性无机纳米材料、手性过渡金属配合物和手性稀土配合物等. 手性有机小分子发光材料具有易于分子裁剪、发光波长范围易于调控、发光效率高等特点, 但是$|g_{lum}|$值普遍较低, 一般小于10^{-3}, 而且, 聚集态下荧光淬灭严重[8~10]. 手性聚合物发光材料具有稳定性高及成膜性好等优点, 但是由于合成通常需要复杂的步骤且制备过程可能受到多种因素的影响, 导致聚合物手性性质不稳定, 以及手性单体种类有限, 这些不利因素使得基于聚合物的圆偏振发光材料进展缓慢[11]. 无机纳米材料因机械强度高及耐热性能好而受到广泛关注, 但是无机纳米材料不易诱导产生本征手性, 而通过在无机纳米粒子表面引入手性配体所获得的发光不对称因子通常较小(一般为10^{-5}~10^{-3}), 远低于稀土发光配合物[12]. 手性过渡金属配合物具有荧光量子效率高、激发态寿命长、发射波长可调等优点, 但是发光不对称因子一般小于10^{-3} [13~15].

手性稀土配合物是圆偏振发光材料中研究较早的一类. 稀土配合物具有较大的斯托克斯位移, 并且发射寿命长, 可以有效避免光散射或自淬灭[16,17]. 与前述手性发光体系相比, 手性稀土配合物具有较高的$|g_{lum}|$值, 其值一般在10^{-2}~10^{0}数量级范围, 这主要归因于镧系元素的磁偶极允许的f-f跃迁[16,18,19]. 截至目前, 具有高发光不对称因子的CPL发光体系主要来自手性稀土发光配合物, 其中Cs[Eu(+)-(hfbc)$_4$] (hfbc =七氟-丁基酰基-(+)-樟脑)在氯仿溶液中的$|g_{lum}|$值最高, 为1.38[20], 非常接近$|g_{lum}|$的最大理论值2. 近年来, 基于手性稀土发光配合物的研究取得了长足的进展. 目前, 手性稀土发光配合物的g_{lum}较高而发光量子产率较低, 但是通过进一步优化其配体及配合物结构, 有望得到同时具有高发光不对称因子和高发光量子效率的手性稀土配合物发光体系. 目前最优的手性稀土发光配合物体系在溶液中可同时实现81%的PLQY和0.2的g_{lum}值[21]. 手性稀土发光配合物的这些特点引起了科学家的广泛兴

趣[3,22~24]. 本综述详细介绍了提高发光量子产率的结构设计策略, 系统地总结了手性稀土发光配合物圆偏振发光性能的研究进展.

2 结构设计策略

稀土离子的优异光学特性来源于其未充满的4f电子层, 未充满的4f电子的不同排布产生了丰富的能级. 4f电子在这些能级间的跃迁, 可发出从紫外到红外波长范围的光子. 然而, 稀土离子的4f-4f跃迁是宇称禁阻(具有相同的角量子数: ΔJ=0), 导致4f-4f电子跃迁所引起的吸光强度很小, 难以实现高效发光[25]. 通过引入具有大吸光系数的有机发色团可以有效地吸收光子并将能量转移到Ln^{3+}离子上, 从而提高镧系配合物的发光. 该过程被称为“天线效应”(antenna effect). 稀土配合物发光过程示意图(图2): 配体受激发后到达单重激发态(S_1), 通过系间窜越(ISC)到达三重激发态(T_1), 再由三重激发态将能量传递给中心稀土离子, 中心稀土离子受激发光.

稀土元素由于其特殊的电子排布, 具有较高的配位数(6~10)和多样的配位模式, 其中常见八配位的配位多面体有正方反棱柱、十二面体等; 九配位为三帽三棱柱、单帽正方反棱柱、三帽三棱柱、双帽正方反棱柱等. 由于这些特点, 所以稀土离子和有机配体形成配合物的过程中, 配体与稀土离子可以形成各种各样的结构. 所以我们可以通过设计合成各种多齿配体或改变已有配体的官能团等方式得到结构新颖的稀土配合物.

近几十年来, 手性稀土配合物的研究取得了显著的进展. 手性稀土配合物主要由两部分组成: 一是中心稀土离子, 在形成配位键时提供空轨道; 二是手性有机配体, 它们提供孤对电子[26]. 稀土离子的种类、有机配体的性质、溶剂的极性、pH值以及反应物的比例等因素, 都会对配合物的结构和性质产生一定的影响. 其中, 稀土离子和手性有机配体的选择对配合物结构和性质有着至关重要的作用. 随着手性稀土配合物研究的深入, 学者们提出了许多设计策略, 以更好地构建性能优异的稀土发光配合物. 下文主要对提高PLQY的结构设计策略进行深入系统的论述.

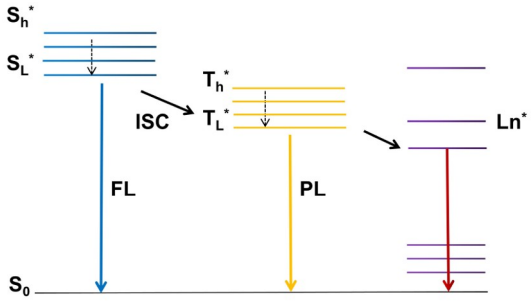


图 2 稀土配合物发光机理(网络版彩图)
Figure 2 Luminescence mechanism of rare earth complexes (color online).

2.1 配合物设计

配位数可以影响配合物的性质和结构. 例如, 配位数可以影响配合物的稳定性和热力学性质. 通常配位数越高, 配合物的稳定性越高, 热力学性质也越稳定. 此外, 配位数越高, 配合物的颜色通常越深. 因为高配位数会导致电子转移吸收峰红移, 从而呈现出深色. 配位数与配体的大小和稀土离子的半径有着紧密的联系. 稀土离子半径较大, 易于形成较高的配位数, 大多为6~12配位, Ln^{3+}离子主要以8配位和9配位为主. 当稀土离子的半径越大, 配体体积相对越小时, 更趋于形成高配位数的配合物.

发光效率与配合物的结构有很大的关系. 即在一定程度上, 配合物体系共轭平面的刚性程度越大, 配合物的结构越稳定, 配合物中稀土离子的发光效率越高.

稀土配合物的发光性质与稀土离子的4f电子排布方式及能级有密切的关系. 4f电子受$5s^25p^6$的屏蔽, 它们的能级受外界的影响较小, 但由于自旋轨道耦合常数较大, 能引起J能级分裂: 不同稀土离子中4f电子的最低激发态能级和基态能级之间的能量差不同, 致使稀土离子在发光性质上有一定的差别. 根据发光时电子跃迁的性质及发光强度, 稀土离子可分为不发光的稀土离子(La^{3+}、Lu^{3+}、Gd^{3+})、发光较弱的稀土离子(Tm^{3+}、Pr^{3+}、Ho^{3+}、Er^{3+})、发光较强的稀土离子(Sm^{3+}、Eu^{3+}、Tb^{3+}、Dy^{3+})以及f-d跃迁的稀土离子(Ce^{3+}、Sm^{2+}、Eu^{2+}、Yb^{2+}). 发光较强的稀土离子的最低激发态和基态间的f-f跃迁能量频率落在可见区, f-f电子跃迁能量适中, 且比较容易找到适合的配体, 使配体的三重态能级与它们的f-f电子跃迁能量匹配. 因此, 一般可观察到较强的发光现象.

考虑到手性配体环境中的角动量量子数(S、L、

J)、宇称、自旋轨道和晶体场微扰项, Richardson系统地将4f→4f跃迁Ln^{3+}的跃迁类型分为三类DI、DII、DIII[27]. DI型的Ln^{3+}对配体环境最敏感, 其$|g_{lum}|$最高(DI>DII>DIII). Eu^{3+}的$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$跃迁属于DI型. 表1中给出了发光较强的稀土离子(Sm^{3+}、Eu^{3+}、Tb^{3+}、Dy^{3+})最大发射峰对应跃迁的D级分类.

在配体T_1态能级相近、配位单元与有机发色团相同时, 双核配合物的发光强度比相应的单核配合物的发光强度高, 并且具有更高对称性的配合物具有更高的PLQY. 这种增强主要归因于双核结构可以有效地抑制配体和/或溶剂中的高能振动引起的非辐射跃迁. 例如, 2012年, Yan等[28]设计并合成了一种双β-二酮配体(BTB) (图3), 将其作为主配体, 将2,2-联吡啶(bpy)、1,10-邻菲啰啉(phen)或4,7-联苯-1,10-邻菲啰啉(bath)等作为辅配体, 合成了一系列双核配合物. 该配体具有良好的柔韧性和三线态能级, 在吸光系数一致的条件下, 尽管配体BTB和BTFA具有相似的能级, 光致发光研究表明, 双核配合物$Eu_2(BTB)_3(H_2O)_2(C_2H_5OH)_2$的发光强度比单核配合物$Eu(BTFA)_3(H_2O)_2$的PLQY高1.33倍. 原因是三股螺旋的刚性限制了配体热振动而增强发光. 2015年, Yan等[29]设计并合成了β-二酮配体(BTT), 与Yb^{3+}离子配位形成β-二酮双核配合物$Yb_2(BTT)_3(DMSO)_4$, TTA配体与Yb^{3+}离子配位形成β-二酮单核配合物$Yb(TTA)_3(DMSO)$. 在单核结构中, 中心Yb(Ⅲ)离子是由三个单β-二酮配体中6个O原子和1个二甲基亚砜(DMSO)分子形成七配位构型. 然而, 在双核结构中, 其中两个Yb(III)离子被三个配体螺旋包裹, 每个Yb(III)离子由3个BTT配体的6个氧原子和DMSO分子的2个氧原子形成八配位. PLQY实验表明, 与单核配合物相比, 双核配合物的发光增强约10倍. 这种增强是由于螺旋结构有效地抑制了由于配体的高能振动引起的非辐射跃迁, 并且螺旋结构降低了溶剂进入金属中心的概率.

在稀土发光配合物中, 溶剂或水分子通常会参与配位, 溶剂中O–H基团的振动耦合会导致较低的PLQY. 通过引入辅配体取代水分子, 减少配位水分子中O–H高频振动所带来的能量损失的策略, 有利于获得高PLQY. 常用的辅配体有邻菲啰啉、联吡啶、三苯基氧化膦. 此外, 引入的辅配体可以通过参与分子内能量的吸收与传递来提高稀土离子的发光效率. 近年来发现邻菲啰啉与联吡啶的氮氧化物是优良的辅配体, 具有较好的天线效应. 例如, 2,2-联吡啶和邻菲啰啉等, 当辅配体的三重态能级高于稀土离子的最低激发态能级时, 辅配体可直接将吸收的能量传递给中心稀土离子. 辅配体也可作为能量给体, 将吸收的能量传递给能量受体即主配体, 主配体再作为能量给体将能量传递给稀土中心离子. 辅配体还可能起能量传递通道的作用, 将主配体吸收的能量传递给中心稀土离子, 提高PLQY.

表 1　Ln^{3+}的跃迁类型

Table 1　Transition types of Ln^{3+} ions

离子	发射波长(nm)	跃迁	分类
Eu^{3+}	595	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	DI
Tb^{3+}	545	$^5D_4\rightarrow{}^7F_5$	DII
Sm^{3+}	565	$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$	DII
	595	$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$	DIII
Dy^{3+}	670	$^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$	DIII

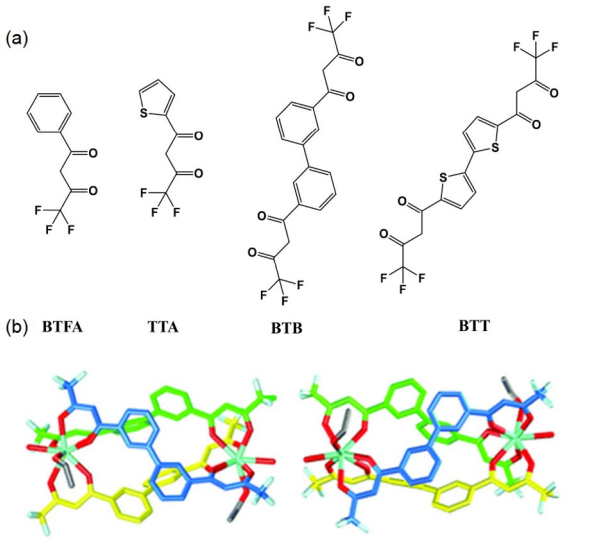


图 3　(a) 部分代表性β-二酮配体结构; (b) $Eu_2(BTB)_3(H_2O)_2(C_2H_5OH)_2$的晶体结构[28,29] (网络版彩图)

Figure 3　(a) Some representative structures of β-diketone ligands. (b) Crystal structures of $Eu_2(BTB)_3(H_2O)_2(C_2H_5OH)_2$ [28,29] (color online).

手性有机配体与稀土离子的分子内能量转移效率直接影响配合物的发光性质, 所以在设计手性有机配体时, 首要问题是提高配体和稀土离子之间的能量转移效率. 配体的三重态与稀土离子的振动能级匹配程度越高, 能量转移效率越大, 发光强度越强. 第一, 一般来说, 所设计的配体必须具有较大的共轭结构, 具有

大π键的共轭结构, 有利于能量在配体之间的传递. 第二, 配体三重态能级高于稀土离子最低激发态能级, 且能级差在2500~3500 cm^{-1}, 有利于配体向稀土离子的高效能量转移[30]. 若配体的三重态能级高于稀土离子的激发态能级太多, 由于其光谱重叠小, 不能发生有效的共振能量转移. 相反, 若配体的三重态能级与稀土离子的激发态能级的差值太小, 分子内能量转移速率与逆传能速率都将增大, 导致配体在三重激发态时通过非辐射跃迁的方式将能量转化为热能并回到基态的效率大于向稀土离子能量转移的效率, 也不能发生有效的能量传递[31]. 第三, 配体本身具有较好的吸光能力, 即配体应含有一个或多个吸光基团, 并具有高的吸光系数.

多核配合物中, 不仅稀土离子和配体可以相互作用, 而且不同中心稀土离子之间可以通过电子传递产生相互作用, 使之表现出异于单核配合物的独特性质. 稀土多核配合物的结构构筑是研究其发光性能的重要环节. 从结构角度来看, 多核配合物结构主要分为稀土多核配位笼、稀土多核多面体以及稀土杂多核等结构.

稀土离子具有较强的Lewis酸性, 有强的亲氧性及亲氮性, 配位方向性弱, 这就导致要构筑稀土多核配合物应考虑多种因素, 如配位基团的结构、配体骨架的刚柔性、多齿螯合基团的构建等.

手性双核和多核配合物通常是借助配体的大位阻效应和Ln^{3+}最大化的配位数来构建. 在双多核配合物中, 配体应具有适当的长度和刚性的间隔基, 以抑制配体在Ln^{3+}周围折叠, 形成单核配合物, 并且双多核结构可以增强配合物的稳定性. 螺旋及多面体笼状结构可以有效地抑制由于配体的高能振动引起的非辐射跃迁, 并且对中心Ln^{3+}包裹性更强, 可以降低溶剂进入金属中心的概率.

依据配体骨架结构, 配体可以分为刚性配体和柔性配体. 刚性配体的可控性更强, 更容易通过人为调控精准得到目标结构. 柔性配体是指配体中具有可以自由旋转或折叠的结构, 这类配体适应较强, 且配位多样化. 往往在自组装过程中会自动形成能量更低、结构更稳定的新型超分子结构. 所以与刚性配体相比, 柔性配体自组装形成的超分子配合物具有更加丰富的结构变化.

当配体上具有多齿配位模式时能够提供较多的配位结合位点, 这在配合物组装中更加有利于稀土多核配合物结构的构筑. 同时配体上有较多的取代位置, 能生成种类繁多的衍生配体, 有助于形成结构更加复杂的稀土多核配合物.

2.2 配体设计

不同的配位原子(如N、O、S等)由于不同的给电子能力对配位中心离子具有不同的配位能力, 因此配体种类对配合物的形成及空间结构起着重要作用. 不同配体设计策略有所差别, 下文根据配体种类进行详细的介绍.

2.2.1 β-二酮配体

β-二酮配体是目前应用最广泛的镧系配合物的光敏化配体之一. 早在20世纪60年代, 三价稀土离子的β-二酮配合物曾作为激光材料而引起人们对其的关注. β-二酮配体具有较强的螯合能力、较大的摩尔消光系数、较高的能量传递效率. β-二酮配体是由相对应的β-二酮在碱性条件下去质子化获得的, 这种配体可以酮和烯醇异构体的形式存在, 易失去一个质子并与稀土离子配位, 从而产生中性或带负电荷的配合物[32]. 最初人们通过克莱森缩合反应合成了结构比较简单的配体乙酰丙酮, 从此开始了结构不同的β-二酮配体的合成与研究. 目前对β-二酮的研究主要集中在β-二酮结构上引进新的功能取代基, 以设计合成出更加优越的β-二酮配体. β-二酮配体分为两类: 一类是单β-二酮配体, 一类是双β-二酮配体, 而双β-二酮配体又可依据间隔基团是否可以与稀土离子配位而分为含有非配位间隔基的双β-二酮配体和含有配位间隔基的双β-二酮配体.

单β-二酮配体包括烷基和芳基取代的β-二酮配体(图4). β-二酮配体结构的变化直接关系着稀土配合物的发光性能. 例如, 含芳基的β-二酮配体相比含烷基的β-二酮配体具有更高的吸光系数, 与Eu^{3+}和Sm^{3+}等配位可以给出更高的PLQY, 因为芳基的共轭结构可降低配体的单重态和三重态能级, 使其更加匹配稀土离子的激发态能级. 此外, 含有多氟烷基的β-二酮配体可以减弱C–H振动引起的非辐射跃迁并增强稀土离子的路易斯酸性, 含有支链烷基的配体能够增加配合物溶解度. 目前β-二酮稀土配合物的种类繁多, 发光效率最高的稀土配合物为$[Eu(tta)_3(DBSO)]$, 其中tta为噻吩甲

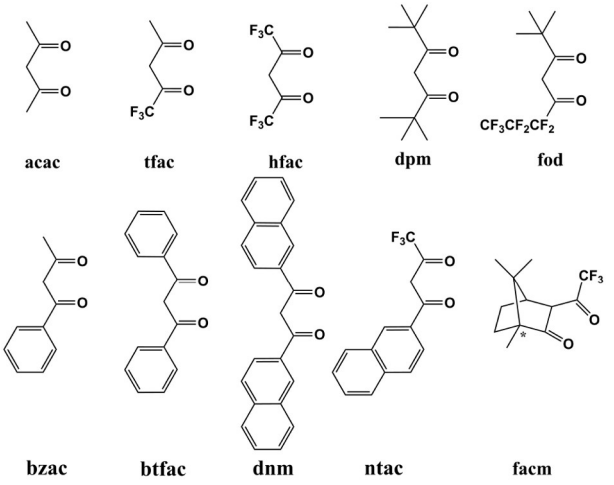


图 4　部分代表性单β-二酮配体的结构

Figure 4　Some representative structures of single β-diketone ligands.

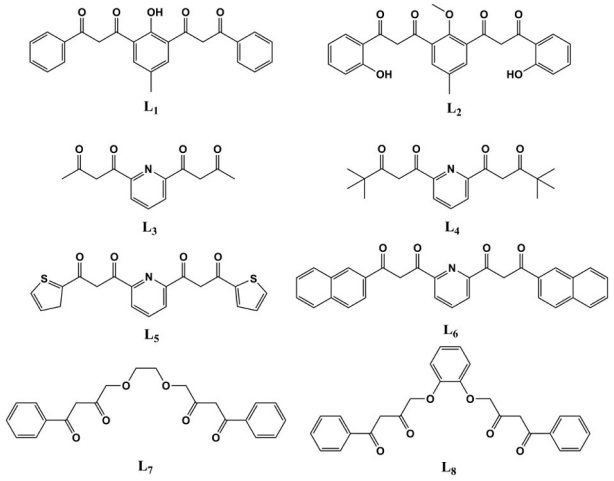


图 5　部分代表性双β-二酮配体结构

Figure 5　Some representative structures of bis-β-diketone ligands.

酰三氟丙酮, 其发光量子效率达到85%[33].

图5给出了代表性的含有配位间隔基的双β-二酮配体. 这类配体通过一个间隔基与两个单β-二酮共价偶联, 其中, 间隔基可以提供1~2个配位点与稀土离子配位, 进而得到结构多变的多核配合物.

2.2.2　羧酸配体

羧酸配体是合成稀土配合物的一类常用配体, 这类配体主要通过羧基和稀土离子配位, 羧基可以采用单齿、螯合、桥式和桥式螯合等多种形式与稀土离子配位, 更容易形成复杂多维数的拓扑结构; 同时稀土羧酸配合物还可以单核、双核或多聚方式存在, 使稀土羧酸配合物具有层状、无限链状和网状聚合等多种特殊结构. 羧酸配体从结构上可以分为脂肪族羧酸以及芳香族羧酸配体两类. 脂肪族羧酸配体中一般具有较长的烷基链, 往往具有较强的柔性, 常见的柔性羧酸类配体包括乙二酸、丁二酸、丙二酸、戊二酸以及己二酸; 相反, 芳香族羧酸配体则具有较强的刚性.

目前对羧酸配体的研究主要集中于芳香羧酸配体. 芳香羧酸配体一般能形成共轭的刚性平面, 减少能量在配体内转移时的损耗, 提高能量传递效率, 提高配合物的稳定性以及发光性能. 刚性羧酸类配体在配位的过程中, 由于配体的形状和夹角均不易发生改变, 形成的配合物结构更加稳定, 且更容易形成尺寸较大的网状结构. 常见的刚性羧酸类配体包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、均苯三甲酸以及均苯四甲酸. 芳香羧酸配体在紫外区具有较大的吸光系数, 在芳香羧酸的苯环上若连有–CH_3、–Cl、–OH、–OCH_3等助色团, 能使生色团的吸收峰向长波方向移动, 同时吸收强度增加. 此外, 当芳香环中C被S等原子代替时, 可以促进能量由最低激发单重态(S_1)到最低激发三重态(T_1)的转移, 增强光致发光.

2.2.3　邻菲啰啉配体

邻菲啰啉, 又名1,10-菲啰啉, 是重要的辅配体. 邻菲啰啉分子为共平面的14-π电子体系, 稳定性好, 是良好的电子给体, 与金属离子发生配位时能够形成反馈π键, 对于金属具有良好的配位能力. 此外, 邻菲啰啉还是一种平面刚性的双齿配体, 两个N原子可以占据金属离子中的两个邻近配位点, 能与稀土离子形成稳定的配合物.

在配位过程中, 邻菲啰啉一般具有以下作用: 它会部分甚至全部取代原本参加配位的水分子的位置, 使配位水分子中高频的O–H振动带来的能量损失减少或降低, 从而提高配合物的PLQY. 邻菲啰啉会参加分子内能量的吸收和传递: 若邻菲啰啉的三重态能级高于所选用的稀土离子的最低激发态能级时, 根据能量的传递原理, 邻菲啰啉可能会将能量直接转移给中心稀土离子; 邻菲啰啉也可能将自身吸收的能量先传递给主配体, 再由主配体传递至中心稀土离子. 这样两步能量传递, 可以使得稀土配合物的发光强度提高或发光寿命延长.

2.2.4 联萘配体

联萘是典型的轴手性分子，由于围绕连接两个萘基单元的C–C键的旋转受限而呈手性．具有轴向手性的C_2对称配体——2,2-联萘酚(BINOL)及其衍生物引起了人们的特别关注．BINOL于1926年首次被合成，自Noyori发现以来，人们一直致力于对联萘酚配体进行修饰．修饰的方法主要有两种，即通过偶联反应在联萘酚单元上修饰取代基以及在联萘酚骨架区域进行选择性修饰．目前，已经报道了多个BINOL衍生物的手性配体．例如，含磷元素修饰的联萘酚、苯环修饰的联萘酚、甲基修饰的联萘酚等，它们的结构如图6所示．

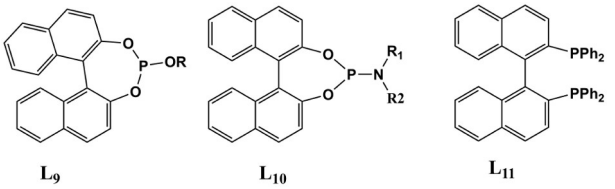


图 6 部分代表性联萘环配体结构

Figure 6 Some representative structures of binaphthyl ligands.

2.2.5 大环配体

氮杂大环配体也称为大环多胺配体，大环多胺及其衍生物是一类被较为广泛采用的配体(图7)．1,4,7-三氮杂环壬烷、Cyclen (1,4,7,10-四氮杂环十二烷)以及1,4,8,11-四氮杂环十四烷是常见的大环多胺配体(图7)，可在N原子上进行功能化，臂上连接配位基团，如羧酸酯、酰胺、次膦酸酯等．手性基团可以被引入到环内或碳中心所在的支链[34,35]，而支链上连接芳基、杂芳基等发色团又能够敏化稀土离子发光．

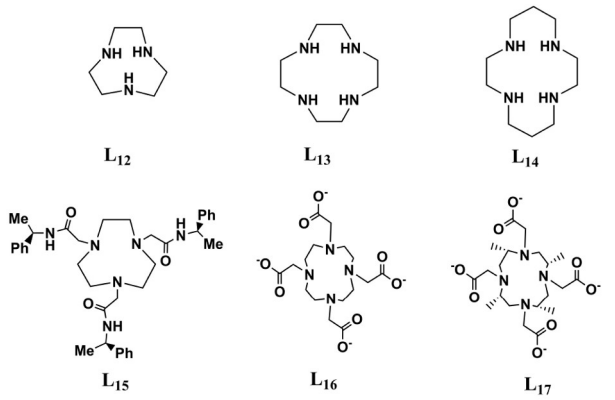


图 7 部分代表性大环多胺配体结构

Figure 7 Some representative structures of macrocyclic polyamine ligands.

3 手性稀土配合物及其发光性能

3.1 手性单核稀土配合物及其发光性能

手性单核稀土配合物由于结构简单、易于合成，有助于理解和研究手性传递机制．此外，配位可控性强，是最早得到研究的稀土配合物．

3.1.1 β-二酮类配合物

β-二酮配体作为经典配体已有一个多世纪的历史．获得具有优异CPL性能Ln(III)配合物的一个有效策略是设计两种不同配体与稀土离子共同配位．一种配体可以有效地敏化Ln(III)发光，而另一种配体可以引入手性．β-二酮配体常作为敏化配体，它们具有合适的三重态能级(T_1)，用以敏化Ln^{3+} (尤其是Eu^{3+}和Sm^{3+})的发射．调节T1态能级和引入辅配体是提高PLQY的有效方法，此外，中心不对称也会提高PLQY[19]．

2021年，Li等[36]用含氟基团的β-二酮配体和手性联吡啶配体$^{R/S}L_{18}$两个配体，合成了Eu^{3+}和Sm^{3+}的手性稀土配合物: Δ/Λ-[Ln(btfa)$_3$R/S-L_{18}] (Ln=Eu和Sm) (图8)．由于配体btfa的三重态能级与Eu^{3+}($^5D_0$)和Sm^{3+}($^4G_{5/2}$)离子的能级相匹配，在Sm^{3+}配合物中，表现出Sm^{3+}的特征发射，固态粉末的PLQY为61%，在二氯甲烷溶液中的PLQY为53% (表2)．手性联吡啶配体的引入不仅取代了Eu^{3+}和Sm^{3+}的三(β-二酮)配合物中的两个配位H_2O分子，而且导致了畸变的非中心对称结构的形成．因此，Eu^{3+}和Sm^{3+}的三(β-二酮)对映体具有比大多数其中心对称类似物更优异的光物理特性．

Di Bari等[37]设计并合成了$^{R,R/S,S}L_{19}$ (*N*,*N*′-双(2-吡啶亚甲基)-1,2-$^{(R,R/S,S)}$-环己烷)配体与2-噻吩甲酰三氟丙酮和Eu^{3+}共同配位合成了手性配合物 [$Eu^{R,R/S,S}L_{19}$(tta)$_2$(H_2O)]CF_3SO_3 (图9)．由于$^{R,R/S,S}L_2$和tta配体的高光捕获能力和有效的能量转移，配合物在甲醇溶液中在$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$跃迁处的$|g_{lum}|$为0.2, PLQY为52%. 随后，Di Bari等[38]选用了前期设计并合成的$^{R,R/S,S}L_{20}$(*N*,*N*′-二(2-吡啶基甲基)-反式-1,2-环己二胺-*N*,*N*′-二乙酸(bpcd))配体[39]和tta配体与Eu^{3+}共同配位合成了手性配合物[Eu($^{R,R/S,S}L_{20}$)(tta)]，配合物在甲醇溶液中在$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$跃迁处的$|g_{lum}|$为0.26, PLQY为26% (表2)．

表 2　手性镧系配合物的发光性能

Table 2　Luminescence properties of chiral lanthanide complexes

配合物	跃迁	溶剂	g_{lum}	PLQY (%)	文献
Δ/Λ-Sm(btfa)$_3$ $^{R/S}$-L$_{18}$	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CH_2Cl_2	0.0175	53	[36]
[Eu$^{R,R+S,S}$-L$_{19}$(tta)$_2$(H_2O)]CF_3SO_3	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CH_3OH	0.2	52	[37]
[Eu($^{R,R+S,S}$-L$_{20}$)(tta)]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CH_3OH	0.26	26	[38]
[Eu(^{R}-L$_{21}$)(D-facam)$_3$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CHCOCH	0.44	1.8	[41]
[Eu(^{S}-L$_{21}$)(D-facam)$_3$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CHCOCH	0.34	1.5	[41]
[Eu(^{R}-L$_{21}$)(hfa)$_3$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CHCOCH	0.03	53	[41]
[Eu(L$_{22}$)(D-facam)$_3$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CHCOCH	0.24	3.1	[41]
[Eu(L$_{23}$)(D-facam)$_3$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CHCOCH	0.47	0.65	[41]
[Eu($^{R/S}$-BINAPO)(L$_{24}$)$_3$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	$CHCl_3$	0.072	32	[42]
[Eu(hfa)$_3$(^{R,R}-L$_{25}$)]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CH_2Cl_2	0.08	63	[43]
[Eu(hfa)$_3$(^{R}-L$_{26}$)]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CHCH	0.012	70	[43]
Eu(±tfc)-L$_{27}$	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CHCH	1.2	13	[44]
[Sm($^{R/S}$-L$_{28}$)$_3$Na$_3$(thf)$_6$]	$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$	CHO	0.44	4	[45]
[Er(L$_{28}$)$_3$Na$_3$]	$^4I_{13/2}\rightarrow{}^6I_{15/2}$	CHO	0.47	0.58	[46]
ΔΛ-[DyL$_{29}$]	$^4D_{9/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$	MeOH	−0.41	–	[47]
[TbL$_{30}$]$^-$	$^5D_4\rightarrow{}^7F_5$	HEPES+DMSO	0.285	–	[48]
[TbL$_{31}$]$^{5-}$	$^5D_4\rightarrow{}^7F_5$	HEPES	0.241	–	[48]
[EuL$_{32c}$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	H_2O	−0.23	21.9	[49]
[EuL$_{32a}$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	$(CH_3)_2SO$	0.3	40.4	[49]
[EuL$_{33}$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	HEPES	0.298/−0.294	2.3	[50]
[EuL$_{33e}$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	HEPES	0.22	31	[50]
[TbL$_{34}$]	$^5D_4\rightarrow{}^7F_5$	CH_3OH	0.044/−0.048	59	[51]
[TbL$_{35}$]	$^5D_4\rightarrow{}^7F_5$	Tris	0.078	57	[52]
[TbL$_{36}$]	$^5D_4\rightarrow{}^7F_5$	Tris	−0.12	7.7	[52]
[Tb(L$_{37}$)$_3$]$^{3+}$	$^5D_4\rightarrow{}^7F_5$	H_2O	0.02	–	[53]
[Eu(^{RR}-L$_{38}$)$_3$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_2$	CH_3OH	0.15	6.3	[54]
[Eu($^{RR/SS}$-L$_{43}$)$_3$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CH_3OH	0.18	8	[55]
[Eu$_2$($^{R,R/S,S}$-L$_{44}$)$_3$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_0$	CH_3OH	0.23	–	[56]
[Eu$_2$($^{R,R/S,S}$-L$_{45}$)$_3$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CH_3OH	0.165/−0.207	–	[57]
[Eu$_2$(^{R,R}-L$_{48}$)$_3$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CHCN	0.27	5.8	[58]
[Eu$_2$(^{S,S}-L$_{49}$)$_3$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CHCN	0.17	2.6	[58]
[Eu$_2$(^{R,S}-L$_{51}$)$_3$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CH_3OH	0.18	–	[59]
[Eu$_2$(L$_{52}$)$_4$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CHCN	−0.146	69	[60]
[(Eu$_2$L$_{53}$)($^{R/S}$-BINAPO)$_2$]	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CHO	0.133	51	[61]
[Eu$_2$($^{R,R/S,S}$-L$_{54}$)$_3$(TOf)$_6$	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CHCN	0.1/−0.04	–	[62]
Eu$_2$(L$_{55}$)$_2$	$^5D_0\rightarrow{}^7F_2$	DMSO	–	69.31	[63]
[Eu$_4$(L$_{58}$)$_6$](OTf)$_{12}$	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CHCN	0.16	18	[64]
ΛΛΛΛ/ΔΔΔΔ-Eu$_4$(^{R}-L$_{62}$)$_4$	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CH_3CN	0.045	53	[66]
(Eu$_4$L$_{64}$)$_4$($^{R/S}$-BINAPO)$_4$	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	CH_3Cl	0.2	81	[21]
[$^{R/S}$-iPr-Pybox]$_8$Eu$_8$(L$_{66}$)$_8$	$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$	$CHCl_3$	1.25	14.5	[65]

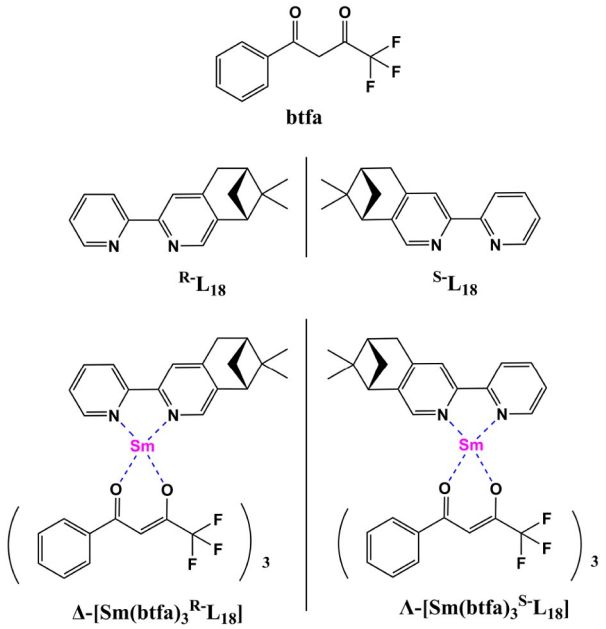


图 8 手性联吡啶配体$^{R/S}$-L_{18}及其配合物结构[36] (网络版彩图)

Figure 8 Structures of chiral bipyridine $^{R/S}$-L_{18} ligands and their complexes [36] (color online).

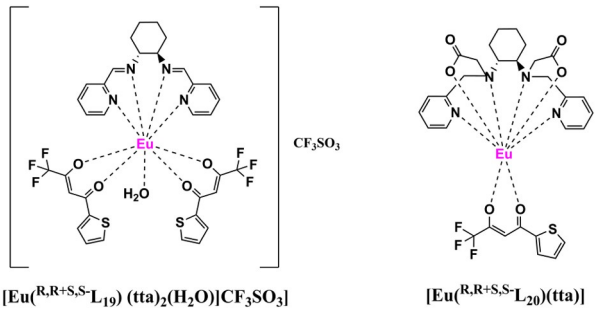


图 9 手性环己二胺配体及其配合物结构[37,38] (网络版彩图)

Figure 9 Structures of chiral cyclohexanediamine ligands and their complexes [37,38] (color online).

3.1.2 膦氧类配合物

很早人们就发现膦氧基团(P=O)能与Ln^{3+}相互作用, 提高Ln^{3+}配合物的发光. 因为P=O基团具有很强的配位能力, P=O基团的加入增加了配体的π共轭, 常用作辅配体来形成稳定的镧系配合物. 其中, 含有P=O基团的三苯基膦氧(TPPO)是一类代表性的配体, 它可以通过抑制Eu^{3+}的非辐射跃迁来提高其配体的辐射跃迁. 利用含有低振动的P=O基团与β-二酮组合作为配体与Eu^{3+}、Tb^{3+}形成配合物, 降低了由振动弛豫引起的非辐射跃迁, 从而使Ln^{3+}配合物具有更高的PLQY以及长的荧光寿命[40].

例如, 2009年, Hasegawa等[41]采用含有更大共轭的P=O基团$^{R/S}$-L_{21}((2,2′-双(二苯膦氧基)-1,10-联萘)BINAPO))和L_{22}((2,2′-双(二苯膦氧基)-联苯)BIPHEPO))来代替L_{23}((三苯基氧膦(TPPO))配体, 与3-三氟乙酰基-d-樟脑(D-facam)和1,1,1,5,5,5-六氟戊烷-2,4-二酮(hfa)合成了一系列Eu^{3+}配合物[Eu($^{R/S}$-L_{21})(D-facam)$_3$]、[Eu(^{R}-L_{21})(hfa)$_3$]、[Eu(L_{22})(D-facam)$_3$]、[Eu(L_{23})(D-facam)$_3$] (图10a). 这些Eu^{3+}配合物在$^5D_0\rightarrow{}^7F_2$电偶极跃迁处的发射强度随着配合物几何对称性的降低而下降(图10b), 而在611 nm ($^5D_0\rightarrow{}^7F_1$磁偶极)跃迁处的发射强度几乎无变化, 这主要归因于磁偶极跃迁对外界环境的变化相对不敏感. 含有更大共轭的P=O基团会提高发光量子产率. 在这些配合物中, [Eu(^{R}-L_{21})(D-facam)$_3$]、[Eu(^{S}-L_{21})(D-facam)$_3$]、[Eu(L_{22})(D-facam)$_3$]和[Eu(L_{23})(D-facam)$_3$]在$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$跃迁处的$|g_{lum}|$分别为0.44、0.34、0.24和0.47, 总PLQY分别为1.8%、1.5%、3.1%和0.65%. 而[Eu(^{R}-L_{21})(hfa)$_3$]的$|g_{lum}|$仅为0.03, 但PLQY高达53% (表2), 这是因为配体D-facam中C–H键的高频振动弛豫导致的非辐射跃迁, 而配体中若含有C–F键, 反而会抑制配合物的非辐射跃迁.

2018年, Yan等[42]通过手性辅配体$^{R/S}$-BINAPO (2,2′-双-(二苯磷氧基)-1,1′-联萘)诱导非手性配体L_{24} (三[4-(4,4,4-三氟-1,3-二氧代丁基)-苯甲酰胺基乙胺)与Eu^{3+}形成的配合物而合成得到了一对纯手性螺旋体[Eu($^{R/S}$-BINAPO)(L_{24})$_3$] (图11). 其螺旋体表现出强的CPL信号, 信号来源于Eu^{3+}在氯仿中的$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$跃迁, $|g_{lum}|$为0.072, PLQY为32% (表2).

2020年, Hasegawa等[43]设计合成了点手性的P=O配体与Eu^{3+}形成的配合物[Eu(hfa)$_3$($^{R,R-}$$L_{25}$)]、[Eu(hfa)$_3$(^{R}-$L_{26}$)]、[Eu(hfa)$_3$($^{S,S-}$$L_{25}$)]和[Eu(hfa)$_3$(^{S}-$L_{26}$)] (图12). [Eu(hfa)$_3$($^{R,R-}$$L_{25}$)]具有较高的PLQY (二氯甲烷中的PLQY=55%, 固体的PLQY=63%)和较大的g_{lum}值(g_{lum}=0.08). [Eu(hfa)$_3$($^{R,R-}$$L_{25}$)]与已报道的[Eu(hfa)$_3$(^{R}-BINAPO)] ($g_{lum}$=0.014)相比, 前者具有较高的PLQY和较大的g_{lum}值(表2)[41]. 有机配体中存在π-π*跃迁以及从hfa配体到Eu^{3+}中心的配体到金属电荷转移(LMCT)跃迁是提高Eu^{3+}配合物的g_{lum}值的关键.

Hasegawa等[44]设计合成了含有两个甲氧基的大体积膦氧配体L_{27}(tmpo)(三(2,6-二甲氧基苯基)), 与

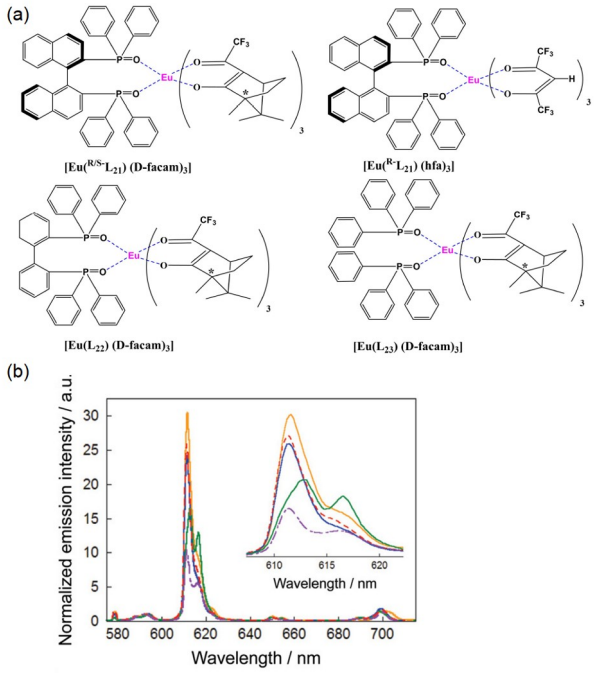


图 10　(a) 含P=O配体$L_{21\text{-}23}$的配合物结构; (b) [Eu(L_{22})(D-facam)$_3$] (橙)、[Eu(^{R}-L_{21})(D-facam)$_3$] (红)、[Eu(^{S}-L_{21})(D-facam)$_3$] (蓝)、[Eu(L_{23})(D-facam)$_3$] (绿)和[Eu(^{R}-L_{21})(hfa)$_3$] (紫)发射光谱(丙酮)[41] (网络版彩图)

Figure 10　(a) The structures of complexes containing P=O ligands $L_{21\text{-}23}$. (b) Emission spectrum of [Eu(L_{22})(D-facam)$_3$] (orange), [Eu(^{R}-L_{21})(D-facam)$_3$] (red), [Eu(^{S}-L_{21})(D-facam)$_3$] (blue), [Eu(L_{23})(D-facam)$_3$] (green) and [Eu(^{R}-L_{21})(hfa)$_3$] (purple) (acetone) [41] (color online).

(±)-3-(三氟乙酰基)樟脑(±tfc)组合, 合成了手性Eu^{3+}发光玻璃Eu(±tfc)-L_{27} (图13), 此发光玻璃的g_{lum}值为1.2 , PLQY为13% (表2). 大体积配体与Eu^{3+}离子形成弱配位, 这种弱的协同作用可增强CPL. 通过光谱分析, 确定Eu(±tfc)-tmpo强晶体场的特征性对称配位结构是产生较大的g_{lum}的关键.

2020年, Ung等[45]设计并合成了镧系配合物[Ln($^{R/S}$-L_{28})$_3$Na$_3$(thf)$_6$] (Ln=La, Sm, Tb, Dy) (图14). 这些配合物是由对映体纯的[$^{R/S}$-L_{28}]配体、Ln(otf)$_3$和六当量的双(三甲基硅基)酰胺钠在四氢呋喃(THF)溶液中合成. 中心Ln^{3+}为六配位, 形成扭曲的三角反棱柱几何构型. Sm、Tb和Dy配合物的PLQY分别为4%、26%和17%. 此外, Sm配合物在603 nm处的g_{lum}为0.44 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$), Tb配合物在542nm处的$g_{lum}$为0.32 ($^5D_4\rightarrow{}^7F_5$), Dy配合物在756 nm处的$g_{lum}$为0.33 ($^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$) (表2). 2022年, Ung等[46]进一步将CPL信号扩展到近红外区, 成功合成了一系列近红外发光的

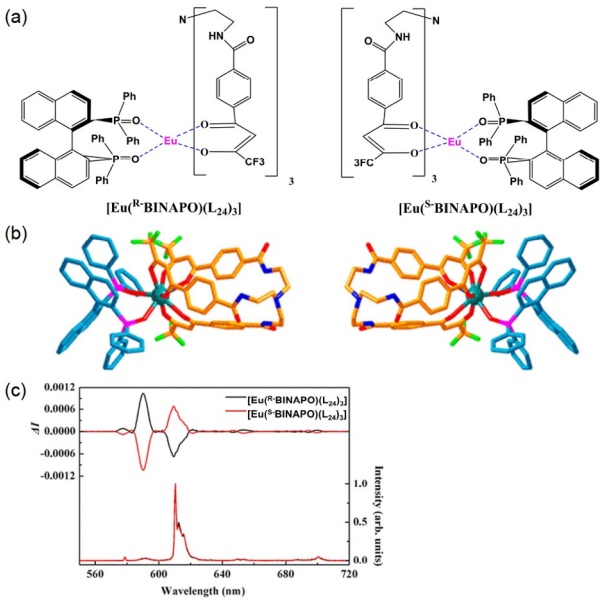


图 11　(a) 含P=O配体L_{24}的配合物结构; (b) 含P=O配体L_{24}配合物的晶体结构; (c) 含^{R}-P=O配体L_{24}的配合物(黑线)和含^{S}-P=O配体L_{24}的配合物(红线)在氯仿(Λ_{ex}=350 nm, 1.0×10^{-5} M)中的发光光谱(下曲线, 右轴)和CPL光谱(上曲线, 左轴)[42] (网络版彩图)

Figure 11　(a) Structures of complexes containing P=O based ligands L_{24}. (b) Crystal structures of complexes containing P=O based ligands L_{24}. (c) Luminescence (lower curve, right axis) and CPL spectra (upper curves, left axis) of complexes containing ^{R}-P=O (black lines) and ^{S}-P=O (red lines) in $CHCl_3$ (Λ_{ex}=350 nm, 1.0×10^{-5} M) [42] (color online).

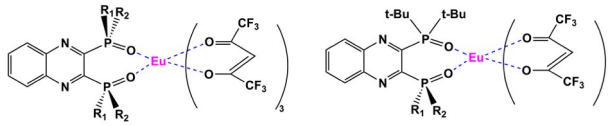


图 12　含P=O配体L_{25}和L_{26}的配合物结构[43](网络版彩图)

Figure 12　Structures of complexes containing P=O based ligands L_{25} and L_{26} [43] (color online).

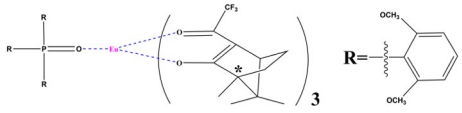


图 13　含P=O配体L_{27}配合物的结构[44](网络版彩图)

Figure 13　Structures of complexes containing P=O based ligands L_{27} [44] (color online).

镧系配合物[Ln(L_{28})$_3$Na$_3$] (Ln=Er, Yb, Tb, Nd). 通过天线效应和二元醇配体的刚性, 有效克服了近红外区域

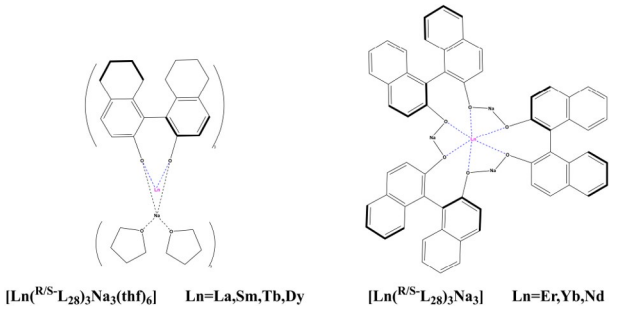


图 14 联二萘酚(BINOL)配体L_{28}配合物的结构[45,46] (网络版彩图)

Figure 14 Structures of complexes with BINOL based ligands L_{28} [45,46] (color online).

中镧系离子配合物中C–H振动导致的发光淬灭. Er^{3+}、Yb^{3+}和Nd^{3+}配合物的PLQY分别为0.58%、17%和9.3%. Er^{3+}配合物在1540 nm处, g_{lum}为0.47 ($^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$), Yb^{3+}配合物在975 nm处, g_{lum}为0.17 ($^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$), Nd^{3+}配合物在900 nm处, g_{lum}为0.04 ($^4F_{3/2}\rightarrow{}^4F_{9/2}$) (表2).

3.1.3 大环类配合物

四氮杂环烷烃, 特别是1,4,7,10-四氮杂环十二烷(DOTA)衍生物可以形成非常稳定的镧系配合物. 然而, DOTA衍生物的镧系配合物可能以两对立体异构体的形式存在, 由于环反转(ring inversion) (λ或δ)和乙酸臂(acetate arm)旋转(Λ或Δ), 导致在溶液中形成4个动态的可互相转换的几何结构[67]. 因此, 想要提高CPL性能, 精确控制单手性异构体的形成是关键.

20多年前, Parker等[47]将手性芳香酰胺侧臂偶联到DOTA的N位上合成了配体L_{29}和L_{30}, 与Eu^{3+}配位合成了基于DOTA的C_4对称手性四酰胺配体系列镧系配合物(Ln^{3+}=Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Yb^{3+}) (图15). 对映体纯的镧系配合物在220~320 K的温度范围内不发生Δ/Λ相互转化, 在激光激发下, Dy^{3+}配合物ΔΛ-[DyL_{29}]在657和667 nm处$^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$跃迁的$g_{lum}$值为+0.35和−0.41 (表2). 镧系三价稀土离子配合物虽然g_{lum}值较大, 但一般只在非极性溶剂中稳定, 对水敏感. 高光学纯度的出现主要是由于手性中心的引入影响了侧壁的旋转方向, 导致单一螺旋结构的形成, 从而使分子具有较高的光学纯度[68,69].

2019年, Law等[48]将手性芳香侧臂接到DOTA的C位上合成了配体L_{31}, 并与镧系离子配位, 合成了水溶性手性DOTA稀土配合物(图15). $[TbL_{30}]^-$和$[TbL_{31}]^{5-}$

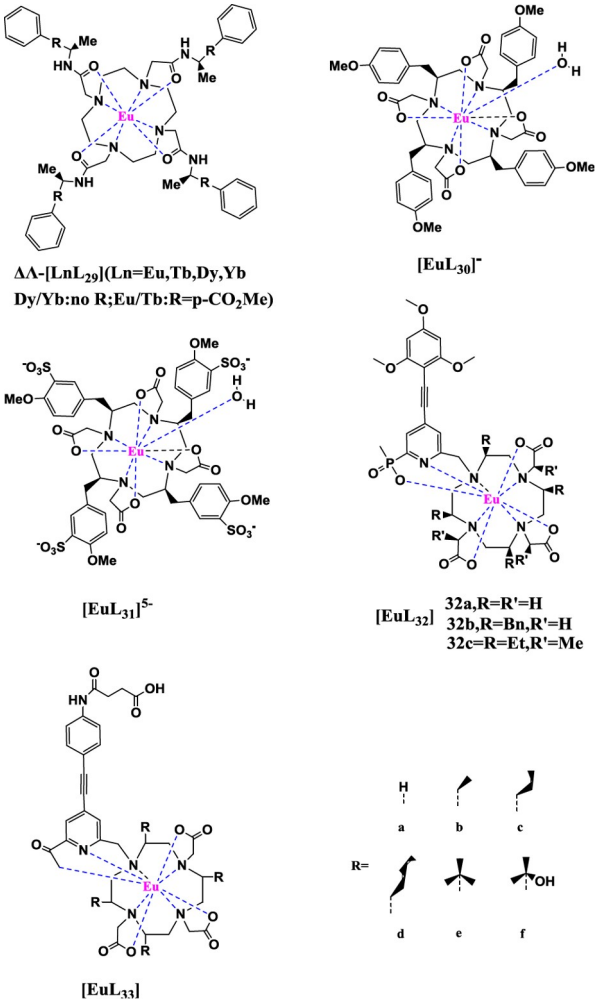


图 15 几个代表性的四氮杂环烷烃配合物的结构[47~50] (网络版彩图)

Figure 15 Structures of several complexes with cyclens as the ligands [47~50] (color online).

在缓冲溶液中的g_{lum}分别为0.285和0.241 (表2), 是手性Tb配合物中最高的化合物之一. 配合物$[EuL_{31}]^{5-}$具有扭曲四方反棱柱(TSAP)异构体, 且表现出良好的水溶性和高达93%的TSAP异构体.

2016年, Law等[49]在DOTA的N位上引入敏化基团, 将手性侧臂连接到DOTA的C位上合成了配体L_{32}, 与Eu^{3+}配位形成了高刚性、高稳定性和高发光强度的单核稀土配合物(图15). 配合物在放置9个月后或在90℃下加热12 h后耐消旋化; 高稳定性和光学纯的配合物还表现出较好的CPL性质: 在水溶液中, 由具有手性中心和手性侧臂的配体形成的配合物[EuL_{32c}]在589 nm处$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ (ΔJ=1)跃迁g_{lum}值为−0.23, PLQY为21.9%;

而在DMSO中，由仅具有手性中心的配体形成的配合物[EuL$_{32a}$]在591 nm跃迁处g_{lum}值为+0.3，PLQY为40.4% (表2). 在这类配合物中，配合物的刚性结构有利于保证镧系三价稀土离子发光中心免受振动能量损失和溶剂分子的配位，而手性取代基的体积增大导致其水溶性变差. 通过对手性取代基的修饰，可以调节配合物的稳定性和水溶性.

手性在生物系统中普遍存在，但其中许多作用和功能仍未确定. 鉴于此，显然需要设计和开发能够在生物环境中发挥作用的灵敏性的手性光学探针. Law等[50]将手性单元连接到DOTA的C位上合成了配体L$_{33}$，与Eu^{3+}配位形成一系列高发射强度和具有磁响应的Eu^{3+}配合物[EuL$_{33}$] (图15)，其中[EuL$_{33e}$]的g_{lum}=0.24，PLQY=31% (表2)，并在外磁场的诱导下，显示出CPL发光增强(g_{lum}增大了近20%). 另外, 材料具有良好的稳定性和水溶性，其在生物传感器方面有巨大的应用潜力.

3.1.4　羧酸类配合物

2003年，Raymond等[51]将2-羟基间苯二甲酸的一侧通过乙胺基与乙二胺共价偶联，另一侧与手性苯乙胺偶联，设计合成了手性配体L$_{34}$及稀土配合物[$Ln^{R/S}$-L$_{34}$] (Ln=Eu, Sm, Tb, Dy) (图16). 在甲醇中，Tb^{3+}配合物具有高发光量子效率(PLQY=59%)，其ΔJ=1跃迁处的g_{lum}值(+0.044，−0.048)较低. 与此相比，Eu^{3+}配合物的PLQY较低，为2.3%，但表现出较高的g_{lum}值，为+0.298和−0.294). 基于配体L$_{34}$，该课题组[70]报道了手性Sm^{3+}配合物, 在565和597 nm处的$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ (ΔJ=1)和$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$ (ΔJ=0)跃迁的g_{lum}值分别为−0.027和−0.028 (表2). 随后，Raymond等[52]还将2-羟基间苯二甲酸与手性二氨基环己烷偶联并合成了配体L$_{35}$以及通过手性2-氨基丁烷与乙二胺偶联合成了配体L$_{36}$及配合物[TbL$_{35}$]和[TbL$_{36}$] (图16). 在pH为7.4的缓冲液中，[TbL$_{35}$]和[TbL$_{36}$]均表现出CPL活性，$^5D_4\rightarrow{}^7F_5$和$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$跃迁的g_{lum}值分别为+0.078和−0.12 (表2). 此类配体因为可以提供更大的空间位阻，能以更有效的方式保护Ln^{3+}离子免受水配位的影响.

3.1.5　吡啶类配合物

2,6-吡啶二酰胺(pdc)是受到关注的三齿配体之一，一方面它们很容易通过简单而成熟的方法(如酰胺偶联)进行功能化，另一方面它们对Ln^{3+}离子的配位可预测. 在大多数情况下，三个pdc配体与一个镧系离子配位，得到9配位的$[Ln(pdc)_3]^{3+}$，其具有N_3O_6配位球和三帽三棱柱几何构型. 但是该配体的能级和稀土铕离子的最低激发态能级不匹配，导致了这类铕稀土配合物的PLQY较低.

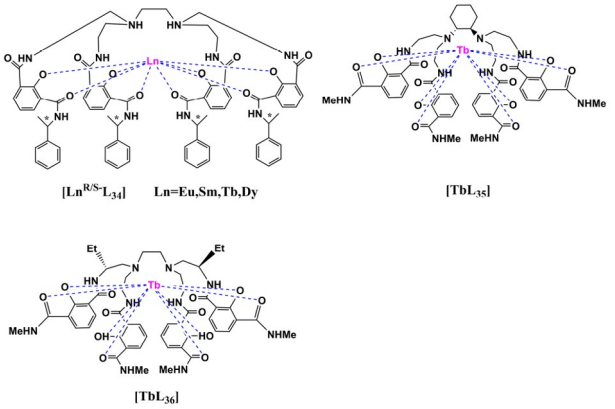


图 16　基于2-羟基间苯二甲酸衍生物的手性配体及其配合物的结构(网络版彩图)

Figure 16　Structures of complexes containing 2-hydroxyisophthalic acid based ligands (color online).

2001年，Muller和Bünzli等[53]报道了第一个基于pdc的镧系配合物$[Ln(L_{37})_3]^{3+}$ (Ln=La, Pr, Eu, Tb, Lu). 在过去的10年中，Gunnlaugsson等[54]开发了一系列2,6-吡啶二酰胺类配体. 第一个手性pdc配体是$^{RR/SS}$-L$_{38}$，偶联有两个手性萘乙胺基团(图17). $[Ln(L_{38})_3]^{3+}$ (Ln=Eu, Tb，Sm和Nd)配合物中配位的吡啶环和萘之间的分子内π-π作用形成了一个紧凑的、类似于球形的配体球. [Eu(^{SS}-L$_{38}$)$_3$]和[Eu(^{RR}-L$_{38}$)$_3$]的PLQY较低, 分别为0.08和0.063，[Eu(^{RR}-L$_{38}$)$_3$]在619和600 nm处的g_{lum}分别为0.15和0.06. 而[Sm(SS-L$_{38}$)$_3$]和[Sm(^{RR}-L$_{38}$)$_3$]的g_{lum}值较大，分别为0.28 (600 nm)和0.50 (560 nm) (表2).

Gunnlaugsson等[58]研究了萘取代基位置异构对配位形成的影响. 配体($^{RR/SS}$-L$_{39}$)与配体($^{RR/SS}$-L$_{38}$)相同, 均形成预期的三配体稀土配合物(图17)，但是配合物[Eu($^{RR/SS}$-L$_{39}$)$_3$]$^{3+}$没有形成致密的配体球. 原因是配体L$_{38}$形成的配合物中2-萘基的方向远离了配合物，且不存在π-π作用. 此例子说明在设计稀土配合物时，配体的结构设计的重要性，即使配体结构的细微变化也会显著改变配合物的结构及其手性传递与放大效果.

2015年, Leigh等[71]报道了利用镧系稀土离子为模

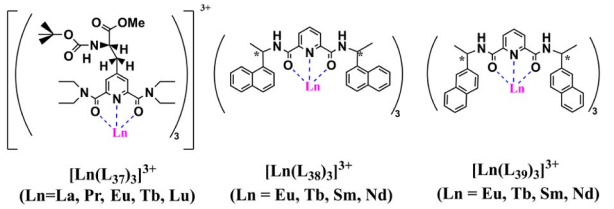


图 17 2,6-吡啶二酰胺配体的结构[53,54,58] (网络版彩图)
Figure 17 Structures of 2,6-pyridinediamide based ligands [53,54,58] (color online).

板合成手性三叶草结的策略: 从手性配体L_{40}出发, 将(^{RR}-L_{40})与$Ln(CF_3SO_3)_3$以3:1的化学计量比在CH_3CN中反应生成Λ-[Ln(^{RR}-L_{40})$_3$]$(CF_3SO_3)_3$中间体. 然后, Λ-[Ln(^{RR}-L_{40})$_3$]$(CF_3SO_3)_3$与第二代Hoveyda-Grubbs催化剂在CH_2Cl_2/CH_3NO_2 (体积比=3:1)的混合溶剂中原位聚合, 使与稀土离子配位的三个手性配体形成三叶草结, 最后在DMSO中用四乙基氟化铵脱去稀土离子得到无稀土离子配位的三叶草结(图18).

3.2 手性双核稀土配合物及其发光性能

近年来, 手性双核稀土配合物一直是研究者关注的焦点. 配体的设计合成是制备这类配合物的关键, 需要考虑配体的配位端基的种类及其与间隔基的偶联方式以及间隔基的长度、刚性和形状等因素, 以抑制配体在Ln^{3+}周围发生折叠而形成单核配合物. 双核稀土配合物大多数形成螺旋结构, 螺旋结构自身具有手性, 当手性配体与稀土离子通过自组装方式形成螺旋体后会进一步放大手性信号.

2,6-吡啶二酰胺及其衍生物是一类很好的稀土离子的螯合配体和生色团. 2007年, Muller等[55]以2,6-吡啶二酰胺和手性苯乙胺缩合, 合成了一对对映体纯的手性三齿配体$^{RR/SS}$-L_{43}. 该配体和Eu^{3+}按照3:1的比例形成手性单核稀土配合物(图19). 此配合物一直被应用于圆偏振荧光仪器校正的标准物. 其$|g_{lum}|$值为0.18. 此后展开了对2,6-吡啶二羧酸类配体的研究, 相继报道了一系列线性C_2对称的手性配体, 该类配体与稀土离子可以形成双稀土核螺旋结构.

2009年, Gunnlaugsson等[56]设计并合成了以4,4′-二氨基二苯甲烷作为间隔基、两个萘乙胺修饰的配体$^{R,R/S,S}$-L_{44}. 该配体与稀土离子通过自组装的方式在乙腈中形成对映体纯的双核三股螺旋体$[Eu_2(L_{44})_3]$ (图20), 其g_{lum}可达到0.23 (表2). 这是所报道的第一个具有

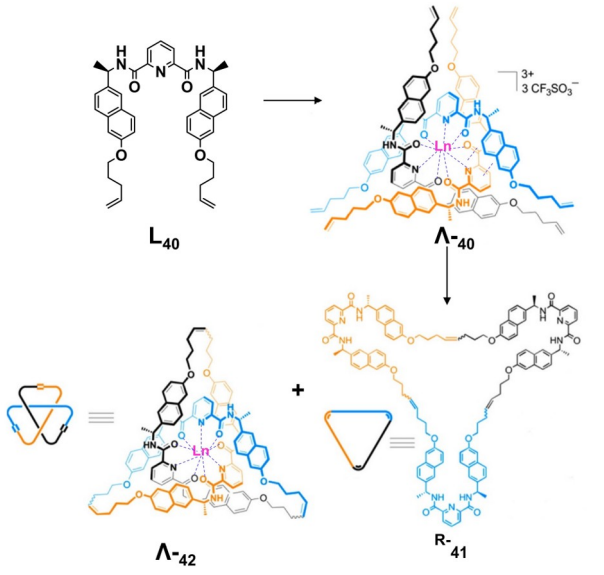


图 18 以镧系配合物为模板合成环状配体及手性稀土配合物的路线的示意图[71](网络版彩图)
Figure 18 Scheme of strategy to cyclic chiral ligand and chiral complexes [71] (color online).

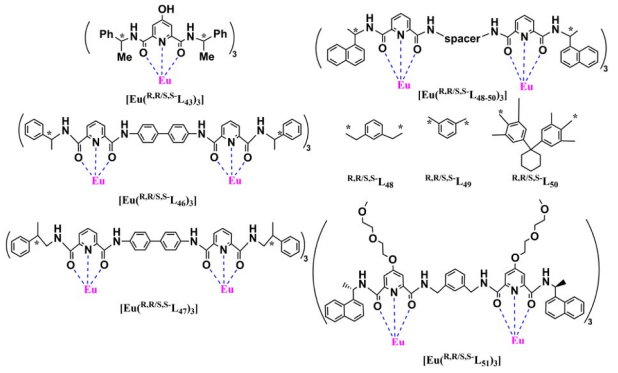


图 19 几个典型的双-(2,6-吡啶二酰胺)基配体的结构[55,58,59,72](网络版彩图)
Figure 19 Structures of 2,6-Pyridinediamide ligands with different spacers [55,58,59,72] (color online).

高度稳定性的同手性双核三股螺旋体. 次年, 他们又在二苯甲烷的间位接入手性2,6-吡啶二甲酰胺, 合成了另一对手性双三齿配体$^{R,R/S,S}$-L_{45}[57]. 经研究发现, 在配体$^{R,R/S,S}$-L_{44}中两个二吡啶-2,6-二甲酰胺配位单元之间的4,4-亚甲基二苯基间隔基极大地影响了螺旋体的形成和形状, 该螺旋体存在三个芳基间隔基组成的大的空腔. [$Eu_2$$^{RR/SS}$-$L_{45}$]与[$Eu_2$$^{RR/SS}$-$L_{44}$]相比具有更高的产率和稳定性, 其$g_{lum}$分别为−0.207和+0.165 (表2). 因为

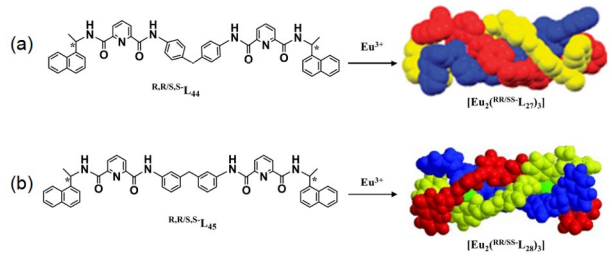


图 20　(a, b)具有不同结构的双(吡啶二酰胺)类配体的结构[56,57](网络版彩图)

Figure 20　(a, b) Structures of bis-(2,6-Pyridinediamide) ligands with different spacers [56,57] (color online).

配合物的中心空腔“被挤压”, 导致两个Eu^{3+}离子结合更紧密, 所以配合物具有更高的稳定性.

配体中的点手性基团距离配位单元的远近会影响组装体的立体选择性. 2015年, Law等[72]对手性胺基团进行了改变, 合成了两对对映体纯的配体L_{46}和L_{47}. 结果证明, 双核稀土配合物的螺旋结构对配体中结构的微小变化非常敏感, L_{46}生成具有单一手性的P或M的双核三股螺旋体, L_{47}生成1.0:1.1比例的P和M的非对映异构体的混合物.

间隔基位阻也会影响双核镧系稀土离子组装体的结构与发光性能. 2018年, Gunnlaugsson等[58]研究了$[Eu_2(^{R,R}\text{-}L_{49})_3]$和$[Eu_2(^{S,S}\text{-}L_{50})_3]$ (图19)螺旋体在乙腈溶液中的g_{lum}和PLQY. 乙腈溶液中$[Eu_2(^{R,R}\text{-}L_{49})_3]$和$[Eu_2(^{S,S}\text{-}L_{50})_3]$的$g_{lum}$分别为0.27和0.17, 当把体积较小的间隔基的配体$^{S,S}\text{-}L_{48}$换成体积较大的间隔基的配体$^{S,S}\text{-}L_{50}$时, PLQY从5.8%降至2.6% (表2), 这说明间隔基的结构可以明显影响双核稀土配合物的PLQY.

2020年, Gunnlaugsson等[59]继续对吡啶酰胺配体进行修饰, 在吡啶基团的对位引入亲水的烷氧长链基团合成了配体L_{51} (图19). 烷氧长链的引入既可以提高其在质子溶剂中的溶解度, 也可以潜在地用于形成依赖于溶剂分子结构和极性的多层级自组装. 该螺旋体在CH_3CN、CH_3OH和CH_3OH:H_2O(75:25)溶液中有着不同的g_{lum}, 分别为0.17、0.18和0.20 (表2). 扫描电子显微镜表明, 该螺旋体在不同溶液中的自组装方式不同, 在乙腈溶液中形成薄膜, 在甲醇体系以及甲醇和水的混合体系中, 形成了单分散的球形聚集体.

迄今为止, 常用的产生手性环境的途径主要有两种: 一是在配体结构中引入手性基团, 二是在配合物中引入手性辅配体来控制配合物的螺旋方向使其具有单一手性. 双β-二酮配体常用的引入手性的方法是在配体中引入手性间隔基. β-二酮是敏化稀土离子发光的优秀配体, 可用于设计合成高发光效率的稀土配合物. β-二酮作为配体, 具有较强的配位能力, 在较宽的波长范围内出现强的π→π*跃迁吸收峰, 其结构中的两个氧原子与稀土离子配位, 能够获得良好的发光稀土配合物材料. β-二酮的1、3位置的取代可以改变吸收波长并调控其三重态能级从而使其与稀土离子的最低激发态能级更加匹配. 近年来的研究结果表明, β-二酮双核稀土配合物较单核配合物具有更高的稳定性和发光效率.

2019年, Yan等[60]采用简单的手性1,2-丙二醇为间隔基合成了双核四螺旋配合物$[Ln_2(L_{52})_4]$ (图21). 通过光谱分析和密度泛函理论(DFT)计算, 证实了双(β-二酮)配体的间隔基中含有点手性可以成功地控制单手性螺旋结构的形成. 与三螺旋结构相比, 四螺旋结构不仅有利于提高螺旋的刚性, 而且引入第四个配体, 减少了由于溶剂或水分子中C–H、N–H或O–H高频振动引起的非辐射跃迁. 此外, 结合β-二酮的螺旋手性和高效的敏化能力, 四螺旋结构表现出更高的PLQY, 可高达68% (表2).

2021年, Yan等[61]合成了一种含有手性的双β-二酮稀土配合物$[(Eu_2L_{53})(^{R/S}\text{-BINAPO})_2]$ (图22). 其中, 双β-二酮配体和$^{R/S}$-BINAPO与稀土离子自组装形成螺旋体结构. 每个Eu^{3+}中心与三个β-二酮配体上的6个O原子和$^{R/S}$-BINAPO分子的2个O原子配位, 通过手性辅配体诱导成功合成了一对具有极好圆CPL特性的对映体纯的三螺旋配合物, 该配合物具有高的PLQY (PLQY=51%) (表2).

通过以上配合物可以看出, β-二酮配体与稀土离子参与配位时, 氧碳和碳碳键之间的共轭体系仍然存在, 使其形成稳定的六元环结构. 由于空间效应的影响, 一般中心稀土离子周围与三个β-二酮配体螯合, 因此溶剂分子或者水分子会影响配合物的发光[73], 因此, 在三β-二酮配合物中引入辅配体或者合成四β-二酮型阴离子配合物, 使中心稀土离子的配位达到饱和, 这有利于提升PLQY和稳定性.

2020年, Li等[62]以具有光致变色效应的二苯并呋喃乙烯为间隔基和两个手性2,6-吡啶二酰胺为配位单元设计合成了手性配体$^{RR/SS}\text{-}L_{54}$及具有手性、发光和光刺激响应特性的一对手性铕三链螺旋配合物

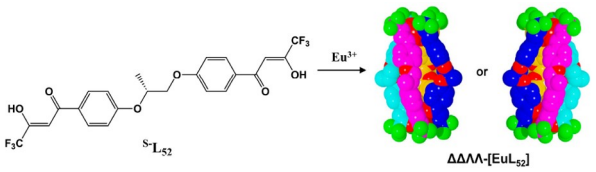


图 21 以手性1,2-丙二醇为间隔基的双β-二酮基手性配体及配合物的结构[60] (网络版彩图)

Figure 21 Structures of bis-β-diketone ligand with chiral 2-methyl-ethyl-1,2-oxyl as the spacer and its complexes [60] (color online).

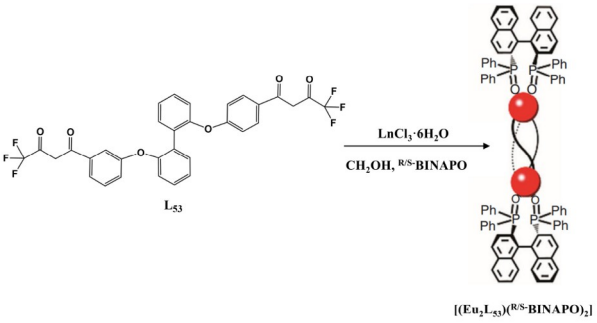


图 22 以2,2′-联苯二酚为间隔基的双β-二酮基手性配体及配合物的结构[61] (网络版彩图)

Figure 22 Structures of bis-β-diketone ligand with 2,2′-bisphenolyl as the spacer and complex [61] (color online).

$[Eu_2(^{R,R/S,S}L_{54})_3(TOf)_6$ (图23). 螺旋体中每个Eu^{3+}离子与三个$^{R,R/S,S}L_{54}$配体中三个2,6-吡啶二酰胺基团的3个N原子和6个O原子形成九配位. 通过综合光谱特征并结合Sparkle/RM1模型的半经验几何优化, 证实了修饰在配体末端的R/S-1-苯乙胺成功地控制了螺旋化合物的立体选择性自组装. 在紫外光和可见光的交替照射下, 二芳基乙烯表现出在无色开环态和粉红色闭环态之间可逆变化. 这种光致变色过程引起了配体构象和电子结构的变化, 从而导致了光响应光学(吸收与发光)和手性光学(CD和CPL)开关特性的出现, 在589 nm处, $[Eu_2(L_{54})_3(TOf)_6$三链螺旋体的最高g_{lum}分别为0.10和0.04 ($^5D_0\rightarrow{}^5F_1$) (表2).

2021年, Sun等[63]设计了由两个2,6-二-(1,2,4-三唑)-吡啶螯合臂通过二苯并呋喃生色团桥连而形成的双三齿配体L_{55} (图24), 并研究了其与Ln^{3+}(Ln^{3+}=La^{3+}和Eu^{3+})离子的去质子化自组装, 得到了在水中稳定和发明亮红光的$Eu_2(L_{55})_2$大环. 利用Ln^{3+}中心上可利用的开放配位位点, $Eu_2(L_{55})_2$可以进一步与额外的手性辅配体进行后合成修饰, 得到具有手性双稀土配合物. $Eu_2(L_{55})_2$在DMSO中的PLQY为69.31% (表2).

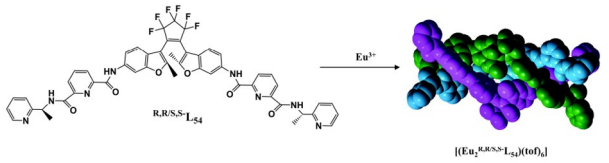


图 23 具有光致变色效应的二-(2,6-吡啶二酰胺)配体$^{R,R/S,S}L_{54}$及配合物的结构[62] (网络版彩图)

Figure 23 Structures of bis-pyridine dicarboxylic amide based $^{R,R/S,S}L_{54}$ ligand and its complex [62] (color online).

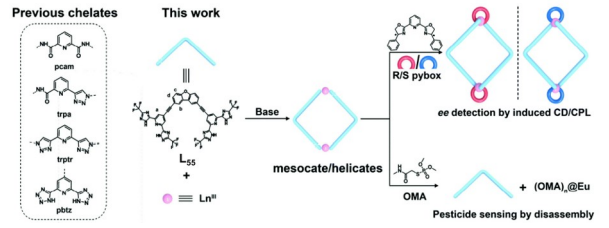


图 24 配体L_{55}及配合物的结构[63](网络版彩图)

Figure 24 Structures of ligand L_{55} and its complex [63] (color online).

3.3 手性多核稀土发光配合物及其发光性能研究

手性多核配合物与结构较为简单的单核配合物相比, 表现出可以和桥联基、端基配体部分相互作用的特性, 同时多核配合物中稀土中心离子之间也可能存在一定的电子传递作用. 此外, 多核配合物对Ln^{3+}的配位环境、配体刚性和结构变化较为敏感, 因此合理设计和合成手性多核稀土发光配合物较为困难. 但是, 手性多核配合物通常具有较高的PLQY, 这可能得益于配体对中心Ln^{3+}具有高效的敏化效率, 并且, 它们独特的刚性结构可以有效地避免振动弛豫. 多核配合物相较于单核配合物有其独特的性质, 如在手性光学传感、污染处理、医学及生物模型等领域具有较好的应用[74~76].

以稀土离子作为多面体的顶点, 配体连接稀土离子作为多面体的棱或面, 通过配位键组装成稀土配位金属笼. 目前, 稀土配位笼的结构具体包括稀土四面体配位笼、稀土八面体配位笼、稀土十二面体配位笼、稀土十六面体配位笼等. 深入理解稀土分子笼的组装机理对分子笼的制备至关重要. 然而, 目前大部分的研究工作都集中在稀土有机分子笼的合成及其功能探索, 关于组装机制的研究相对滞后, 仍处于起步阶段. 实现稀土配位分子笼的精准合成需要综合考虑稀土离子半径、配体的结构、稀土离子与配体的化学计

量比、对称性匹配和浓度等因素的影响.

2015年, Sun等[77]报道了手性铕四面体笼的立体选择性自组装. 基于吡啶-2,6-二酰胺设计并合成了具有双配位模式的三齿配体L_{56}和具有三配位模式的三齿配体L_{57}. 通过自组装的方式构筑了拓扑结构为四面体的手性四核镧系配合物$Eu_4(L_{56})_6$和$Eu_4(L_{57})_4$ (图25). 配体的手性在自组装过程中进行传递, 在金属顶点形成ΔΔΔΔ或ΛΛΛΛ的金属立体构型. 通过相关实验证明了在配合物形成过程中存在严格的立体选择性. 当把两种不同对称性的配体混合在一起时, 在自组装过程中会出现有倾向性的自分类现象.

2017年, Law等[64]以5,10-蒽醌为刚性间隔基、以2,6-吡啶二酰胺为配位单位及以手性苯乙胺、手性2-丁胺及手性2-甲基苯乙胺为手性单元设计合成了三个刚性的手性双三齿配体L_{58}-L_{60}, 并将它们与Eu^{3+}自组装形成Eu_4L_{58}四面体笼结构(图26). 四面体笼的g_{lum}值最高为0.16, PLQY在16%~18%之间(表2). 与$[Eu_4(L_{58})_6](OTf)_{12}$相比, $[Eu_4(L_{59})_6](OTf)_{12}$和$[Eu_4(L_{60})_6](OTf)_{12}$的CPL信号减弱, 其原因是, $^{RR/SS-}L_{58}$仅形成一个非对映体四面体笼, 而$^{RR/SS-}L_{59}$或$^{RR/SS-}L_{60}$形成两个非对映体, 导致相反的CD和CPL信号, 因此CPL光学性质较弱. L_{58}配体具有较强的手性诱导能力和良好的超分子立体选择性.

2022年, Sun等[74]以均三嗪为中心、以2,6-吡啶二酰胺衍生物为配位单位设计合成了三脚架型配体L_{61}, 并将它们与Eu^{3+}通过客体驱动自组装和手性客体感应的方法获得了$Eu_4(L_{61})_4$型的四面体笼(图27), 并利用四面体笼实现了对非手性客体的1-芘醛(G1)1-羟基芘(G2)芘(G3)菲(G4)2-苯并噻吩(G5)苯并噻吩(G6)苊烯(G7)和萘(G8)的封装(图27). 与此同时, 该课题组利用配位笼$Eu_4(L_{61})_4$对手性化合物$^{R/S-}$2,2′,3,3′-四氢-1,1′-螺双[茚]-7,7′-二醇($^{R/S-}$SPOL)和$^{R/S-}$[1,1′-联萘]-2,2′-二醇($^{R/S-}$BINOL)进行了封装. 结果显示, 四面体笼$Eu_4(L_{61})_4$对客体分子封装能力顺序为G1>G3>G2>G4>G5>G6>G7>G8>$^{R/S-}$SPOL=$^{R/S-}$BINOL.

2023年, Sun等[66]设计并合成了一对手性光学纯的稀土有机四面体ΛΛΛΛ-$Eu_4(^{R-}L_{62})_4$和ΔΔΔΔ-$Eu_4(^{R-}L_{62})_4$ (图28), 该手性稀土四面体展示出优异的圆偏振发光(CPL)性能, PLQY=53%, g_{lum}=0.045 (表2). 此外, 在手性配体$^{R-}L_{60}$和非手性配体L_{63}^{ac}与La^{3+}离子混组装过程中, 观察到非线性的手性放大现象.

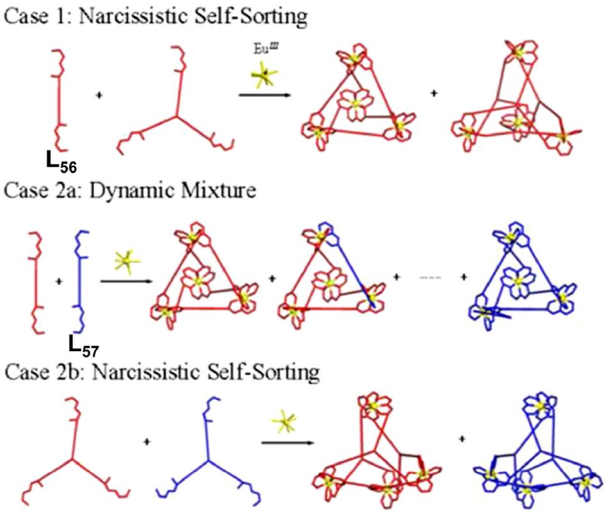


图 25　$L_{56\text{-}57}$配体及配合物的结构[77] (网络版彩图)

Figure 25　Structures of $L_{56\text{-}57}$ ligands and complexes [77] (color online).

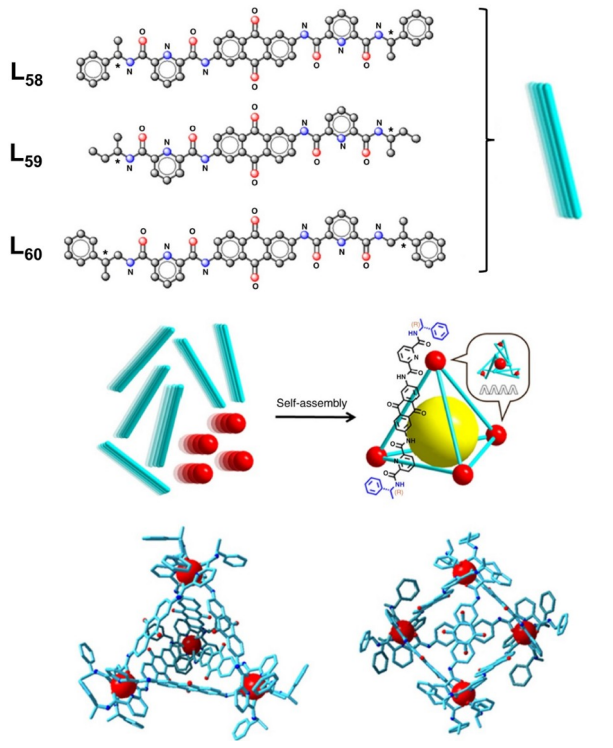


图 26　$L_{58\text{-}60}$配体及配合物的结构[64](网络版彩图)

Figure 26　Structures of $L_{58\text{-}60}$ ligands and complexes [64] (color online).

$Ln_4(^{R-}L_{62})_4$ (Ln=La^{III}、Pr^{III}和Eu^{III})四面体立体控制自组装的动力学研究表明, Ln离子半径越大, 组装速率越快.

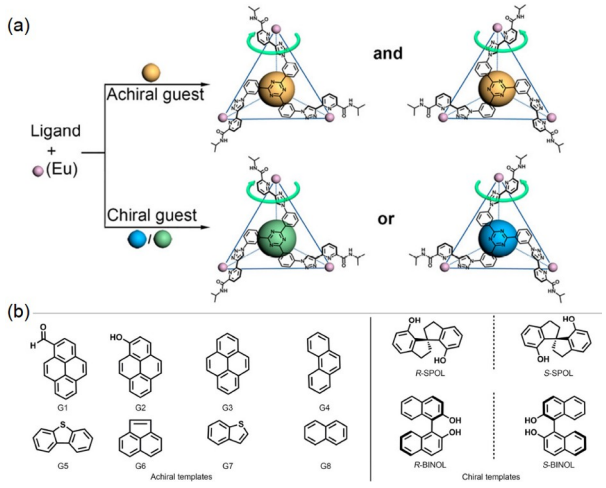


图 27 (a, b) L_{61}配体及配合物的结构[74] (网络版彩图)
Figure 27 (a, b) Structures of L_{61} ligand and complexes [74] (color online).

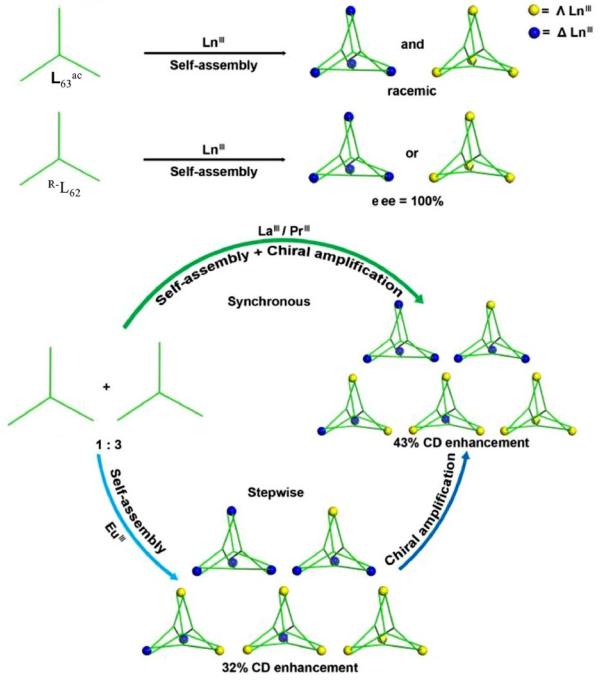


图 28 $L_{62\text{-}63}$配体及配合物的结构[66](网络版彩图)
Figure 28 Structures of $L_{62\text{-}63}$ ligands and complexes [66] (color online).

2019年, Yan等[21]以三苯胺为刚性间隔基、以β-二酮为端基配位单元, 设计合成了配体L_{63}, 并将L_{64}与Eu^{3+}配位合成四面体笼$(Eu_4L_{64})_4$ (图29), 然后引入手性中性配体$^{R/S}$-BINAPO, 得到了一对对映体纯的$(Eu_4L_{64})_4(^{R/S}\text{-BINAPO})_4$四面体笼. 在配合物中, 三个β-二酮单元的6个O原子和1个BINAPO分子的两个P=O原子与一个Eu^{3+}离子配位, 形成八配位配合物. 在$CHCl_3$中四面体笼发出非常强的红光. 四面体笼显示出较强的CPL信号和高的PLQY, 其g_{lum}达到0.2, PLQY高达0.81, 用非手性的DPEPO辅配体替换手性辅配体BINAPO后, 得到$(Eu_4L_{64})_4(DPEPO)_4$四面体笼, 四面体笼的手性得到保持, PLQY为68%. 这是迄今为止所报道的手性稀土配合物PLQY的最高值.

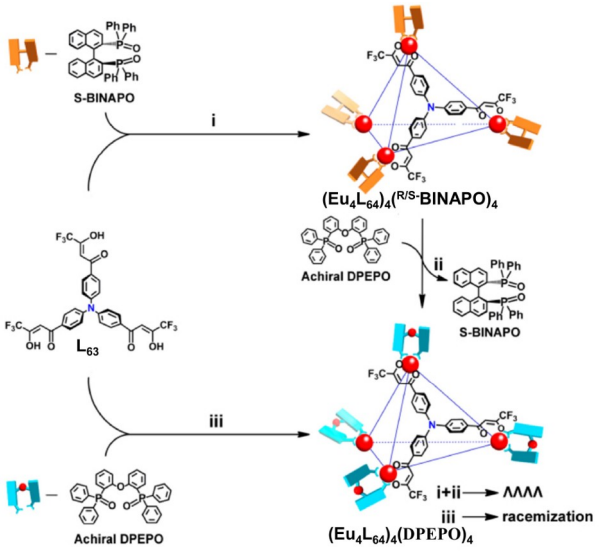


图 29 L_{64}配体及配合物的结构[21] (网络版彩图)
Figure 29 Structures of L_{64} ligands and complexes [21] (color online).

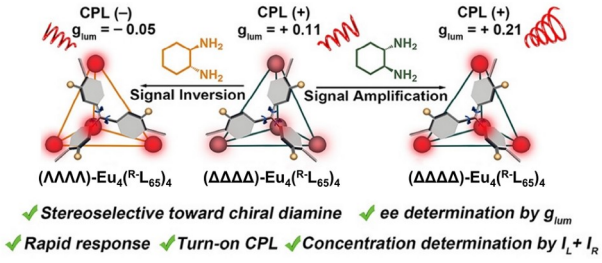


图 30 L_{65}配体及配合物的结构[78](网络版彩图)
Figure 30 Structures of L_{65} ligands and complexes [78] (color online).

2022年, Li等[78]成功开发了一种基于镧系四面体$Eu_4(^{R}L_{65})_4$的CPL传感器, 该传感器发光总强度对浓度依赖性较强, g_{lum}对手性二胺构型敏感. 研究其机理发现, NH_2手性基团的加入提高了配体的T_1态能级, 增强了发光量子产率; NH_2与–OH氢键相互作用, 在R构型二胺的刺激下, 四面体笼的构型发生反转, 使得传感器

对手性二胺具有对映选择性. 通过结合超分子手性和微妙而适度的超分子相互作用, 手性多核配合物可以作为手性光学传感器的首选候选者(图30).

2020年, Kawai等[65]设计并合成了以苯环为间隔基含有三个β-二酮敏化单元的L_{66}配体, 与Ln(Ⅲ)配位, 合成了手性四面体笼(ΔΔΔΔ)-[$Ln_4(L_{64})_4$]和(ΛΛΛΛ)-[$Ln_4(L_{66})_4$] (图31). 在此基础上, 引入手性配体$^{R/S\text{-}i}$Pr-Pybox , 合成了D_4对称手性八核环状Ln^{3+}螺旋配合物[$^{R/S\text{-}i}$Pr-Pybox]$_8Ln_8(L_{66})_8$ (其中Ln=Eu或Tb). 形成的螺旋结构表现出Eu^{3+}或Tb^{3+}离子的特征f-f发光. 在氯仿中, Eu^{3+}配合物的g_{lum}为1.25, PLQY为0.145, Tb^{3+}配合物的g_{lum}为0.25, PLQY为0.0013 (表2).

4　总结与展望

综上所述, 手性稀土发光配合物具有窄的发射峰、大的斯托克斯位移、长的激发态寿命、高发光不对称因子值等优点. 按中心稀土离子个数可分为手性单核、双核和多核稀土发光配合物. 与单核配合物相比, 手性双、多核配合物通常具有较高的PLQY, 这可能得益于配体对中心Ln^{3+}具有高效的敏化效率, 并且, 它们独特的刚性结构可以有效地避免振动弛豫; 按配体的种类可分为手性β-二酮配合物、手性吡啶类配合物、手性大环配合物等, 在不同类型的手性稀土发光配合物中, 基于β-二酮配体和吡啶二酰胺配体的手性稀土发光配合物显示出更为优异的圆偏振发光性能, 并且通过取代基的改变还可以实现其圆偏振发光性能的调控. 进一步地, 设计配体及配合物结构能够构筑具有高不对称因子和高PLQY的圆偏振发光材料.

尽管圆偏振发光有诸多应用前景, 但目前受困于制备双高的圆偏振发光材料, 这在很大程度上限制了该领域的发展. 现阶段圆偏振发光领域的研究主要集中在手性分子材料的构筑、调控以及组装研究. 手性稀土发光配合物作为有前景的圆偏振发光材料, 其相关报道日益增多. 手性稀土发光配合物虽然可以有效地解决发光不对称因子低的不足, 但目前依然存在体系少、PLQY低、构效关系研究不足等问题.

因此, 基于手性稀土发光配合物构筑圆偏振发光材料的研究在如下方面将是未来该领域发展的重点和难点.

(1) 构筑兼具高PLQY和高发光不对称因子的新型手性稀土发光配合物. 目前报道的手性稀土配合物中大部分的PLQY仍然较低, 获得高PLQY的稀土配合物是一个巨大的挑战. 在提高PLQY方面, 需要设计能级匹配、敏化效率高的配体结构, 可以通过增加配体多齿配位位点和引入辅助配体等策略来实现. 在不对称因子方面, g_{lum}值一般在0.01~1之间. 虽然目前报道的稀土配合物具有较大的g_{lum}值, 但离实际应用所需要的g_{lum}值(一般地应>1)仍有不少差距. 在提高g_{lum}方面, 要与螺旋手性、分子几何形状和空间位阻以及配体场微扰调控等各因素之间关联起来.

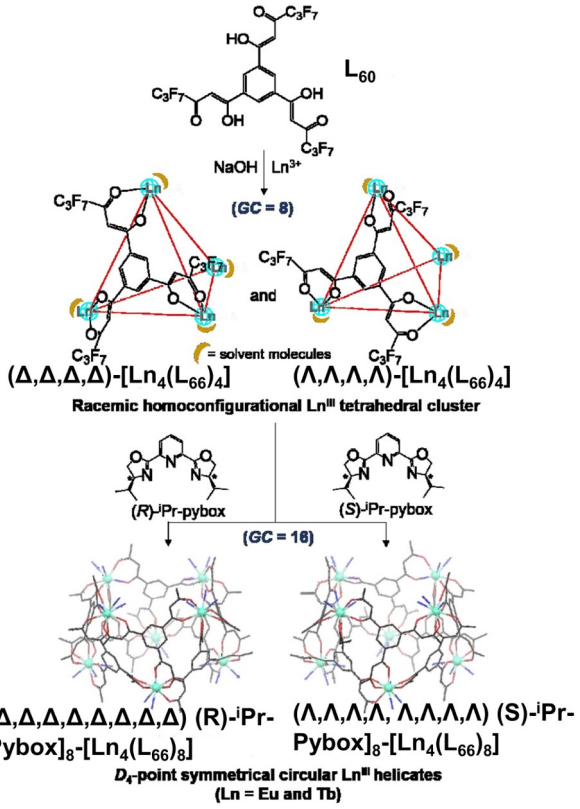


图 31　L_{66}配体及配合物的结构[65](网络版彩图)

Figure 31　Structures of L_{66} ligand and complexes [65] (color online).

(2) 提高手性稀土发光配合物发光强度, 减小极易被水淬灭的影响, 这将增加其在识别传感、生物探针等领域的应用.

(3) 稀土发光配合物的PLQY较低, 这限制了以它们为发光材料制备的有机发光二极管(OLED)的亮度和效率, 不利于在高性能显示和照明领域的应用. 可以考虑优化器件结构, 例如选择合适的主体材料、空穴

和电子传输材料、引入界面层等.

因此, 挑战与机遇并存, 可以预期, 基于手性稀土发光配合物的圆偏振发光性质的探索具有重要的意义和广阔的应用前景.

参考文献

1 Samoilov B N. *J Exp Theor Phys*, 1948, 18: 1030–1040
2 Long G, Sabatini R, Saidaminov MI, Lakhwani G, Rasmita A, Liu X, Sargent EH, Gao W. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 423–439
3 MacKenzie LE, Pal R. *Nat Rev Chem*, 2020, 5: 109–124
4 Sherson JF, Krauter H, Olsson RK, Julsgaard B, Hammerer K, Cirac I, Polzik ES. *Nature*, 2006, 443: 557–560
5 Han J, Guo S, Lu H, Liu S, Zhao Q, Huang W. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1800538
6 Moein MM, Tran TA. *J Chromatography A*, 2020, 1632: 461611
7 Deng Y, Wang M, Zhuang Y, Liu S, Huang W, Zhao Q. *Light Sci Appl*, 2021, 10: 76
8 Liang X, Liu T, Yan Z, Zhou Y, Su J, Luo X, Wu Z, Wang Y, Zheng Y, Zuo J. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 17220–17225
9 Ma Z, Winands T, Liang N, Meng D, Jiang W, Doltsinis NL, Wang Z. *Sci China Chem*, 2020, 63: 208–214
10 Jiang Z, Wang X, Ma J, Liu Z. *Sci China Chem*, 2019, 62: 355–362
11 Yang J, Chi Z, Zhu W, Tang BZ, Li Z. *Sci China Chem*, 2019, 62: 1090–1098
12 Sang Y, Han J, Zhao T, Duan P, Liu M. *Adv Mater*, 2020, 32: 1900110
13 Tam AYY, Yam VWW. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 1540
14 Yersin H, Rausch AF, Czerwieniec R, Hofbeck T, Fischer T. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 2622–2652
15 Gong ZL, Zhong YW. *Sci China Chem*, 2021, 64: 788–799
16 Pandya S, Yu J, Parker D. *Dalton Trans*, 2006, 2757
17 Zinna F, Giovanella U, Bari LD. *Adv Mater*, 2015, 27: 1791–1795
18 Carr R, Evans NH, Parker D. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7673
19 Zinna F, Di Bari L. *Chirality*, 2014, 27: 1–13
20 Lunkley JL, Shirotani D, Yamanari K, Kaizaki S, Muller G. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13814–13815
21 Zhou Y, Li H, Zhu T, Gao T, Yan P. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 19634–19643
22 Zhang Y, Yu S, Han B, Zhou Y, Zhang X, Gao X, Tang Z. *Matter*, 2022, 5: 837–875
23 Gong ZL, Zhu X, Zhou Z, Zhang SW, Yang D, Zhao B, Zhang YP, Deng J, Cheng Y, Zheng YX, Zang SQ, Kuang H, Duan P, Yuan M, Chen CF, Zhao YS, Zhong YW, Tang BZ, Liu M. *Sci China Chem*, 2021, 64: 2060–2104
24 Luo XY, Pan M. *Coord Chem Rev*, 2022, 468: 214640
25 Steinberg IZ, Ehrenberg B. *J Chem Phys*, 1974, 61: 3382–3386
26 Bozoklu G, Gateau C, Imbert D, Pécaut J, Robeyns K, Filinchuk Y, Memon F, Muller G, Mazzanti M. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8372–8375
27 Richardson FS. *Inorg Chem*, 1980, 19: 2806–2812
28 Li HF, Yan PF, Chen P, Wang Y, Xu H, Li GM. *Dalton Trans*, 2012, 41: 900–907
29 Li B, Li H, Chen P, Sun W, Wang C, Gao T, Yan P. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 30510–30517
30 Zhao C, Liu Q, Chen W, Tian G, Xu L. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16: s356–s360
31 Nehra K, Dalal A, Hooda A, Bhagwan S, Saini RK, Mari B, Kumar S, Singh D. *J Mol Struct*, 2022, 1249
32 Harada T, Tsumatori H, Nishiyama K, Yuasa J, Hasegawa Y, Kawai T. *Inorg Chem*, 2012, 51: 6476–6485
33 Malta OL, Brito HF, Menezes JFS, Gonçalves e Silva FR, de Mello Donegá C, Alves S Jr.. *Chem Phys Lett*, 1998, 282: 233–238
34 Brittain HG, Desreux JF. *Inorg Chem*, 1984, 23: 4459–4466
35 Aime S, Botta M, Fasano M, Marques MPM, Geraldes CFGC, Pubanz D, Merbach AE. *Inorg Chem*, 1997, 36: 2059–2068
36 Cui M, Wang AL, Gao CL, Zhou L, Wu T, Fang S, Xiao HP, Li FC, Li XL. *Dalton Trans*, 2021, 50: 1007–1018
37 Leonzio M, Bettinelli M, Arrico L, Monari M, Di Bari L, Piccinelli F. *Inorg Chem*, 2018, 57: 10257–10264
38 Ruggieri S, Mizzoni S, Nardon C, Cavalli E, Sissa C, Anselmi M, Cozzi PG, Gualandi A, Sanadar M, Melchior A, Zinna F, Willis OG, Di Bari L, Piccinelli F. *Inorg Chem*, 2023, 62: 8812–8822

39 Leonzio M, Melchior A, Faura G, Tolazzi M, Zinna F, Di Bari L, Piccinelli F. *Inorg Chem*, 2017, 56: 4413–4421
40 Wada S, Kitagawa Y, Nakanishi T, Gon M, Tanaka K, Fushimi K, Chujo Y, Hasegawa Y. *Sci Rep*, 2018, 8: 16395
41 Harada T, Nakano Y, Fujiki M, Naito M, Kawai T, Hasegawa Y. *Inorg Chem*, 2009, 48: 11242–11250
42 Liu D, Zhou Y, Zhang Y, Li H, Chen P, Sun W, Gao T, Yan P. *Inorg Chem*, 2018, 57: 8332–8337
43 Tsurui M, Kitagawa Y, Fushimi K, Gon M, Tanaka K, Hasegawa Y. *Dalton Trans*, 2020, 49: 5352–5361
44 Kitagawa Y, Wada S, Islam MDJ, Saita K, Gon M, Fushimi K, Tanaka K, Maeda S, Hasegawa Y. *Commun Chem*, 2020, 3: 119
45 Deng M, Schley ND, Ung G. *Chem Commun*, 2020, 56: 14813–14816
46 Mukthar NFM, Schley ND, Ung G. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 6148–6153
47 Dickens RS, Howard JAK, Maupin CL, Moloney JM, Parker D, Peacock RD, Riehl JP, Siligardi G. *New J Chem*, 1998, 22: 891–899
48 Dai L, Zhang J, Chen Y, Mackenzie LE, Pal R, Law GL. *Inorg Chem*, 2019, 58: 12506–12510
49 Dai L, Lo WS, Coates ID, Pal R, Law GL. *Inorg Chem*, 2016, 55: 9065–9070
50 Zhang J, Dai L, Webster AM, Chan WTK, Mackenzie LE, Pal R, Cobb SL, Law G. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 60: 1004–1010
51 Petoud S, Cohen SM, Bünzli JCG, Raymond KN. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13324–13325
52 Seitz M, Moore EG, Ingram AJ, Muller G, Raymond KN. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 15468–15470
53 Muller G, Schmidt B, Jiricek J, Hopfgartner G, Riehl JP, Bünzli JCG, Piguet C. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2001, 1: 2655–2662
54 Leonard JP, Jensen P, McCabe T, O'Brien JE, Peacock RD, Kruger PE, Gunnlaugsson T. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10986–10987
55 Bonsall SD, Houcheime M, Straus DA, Muller G. *Chem Commun*, 2007, 1: 3676–3678
56 Stomeo F, Lincheneau C, Leonard JP, O'Brien JE, Peacock RD, McCoy CP, Gunnlaugsson T. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9636–9637
57 Lincheneau C, Peacock R, Gunnlaugsson T. *Chem-An Asian J*, 2010, 5: 500–504
58 Kotova O, Kitchen JA, Lincheneau C, Peacock RD, Gunnlaugsson T. *Chem Eur J*, 2013, 19: 16181–16186
59 Barry DE, Kitchen JA, Pandurangan K, Savyasachi AJ, Peacock RD, Gunnlaugsson T. *Inorg Chem*, 2020, 59: 2646–2650
60 Zhou Y, Yao Y, Cheng Z, Gao T, Li H, Yan P. *Inorg Chem*, 2020, 59: 12850–12857
61 Bi S, Zhou YY, Yao Y, Cheng ZY, Gao T, Yan PF, Li HF. *Aust J Chem*, 2021, 74: 145–150
62 Zhang J, Zhou Y, Yao Y, Cheng Z, Gao T, Li H, Yan P. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 6788–6796
63 Cheng K, Bai QX, Hu SJ, Guo XQ, Zhou LP, Xie TZ, Sun QF. *Dalton Trans*, 2021, 50: 5759–5764
64 Yeung CT, Yim KH, Wong HY, Pal R, Lo WS, Yan SC, Yee-Man Wong M, Yufit D, Smiles DE, McCormick LJ, Teat SJ, Shuh DK, Wong WT, Law GL. *Nat Commun*, 2017, 8: 1128
65 Tan YB, Okayasu Y, Katao S, Nishikawa Y, Asanoma F, Yamada M, Yuasa J, Kawai T. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 17653–17661
66 Hu S, Guo X, Zhou L, Cai L, Tian C, Sun Q. *Chin J Chem*, 2023, 41: 797–804
67 Aime S, Barge A, Bruce JI, Botta M, Howard JAK, Moloney JM, Parker D, de Sousa AS, Woods M. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 5762–5771
68 Lama M, Mamula O, Kottas G , Rizzo F, De Cola L, Nakamura A, Kuroda R, Stoeckli-Evans H. *Chem Eur J*, 2007, 13: 7358–7373
69 Lama M, Mamula O, Kottas GS, De Cola L, Stoeckli-Evans H, Shova S. *Inorg Chem*, 2008, 47: 8000–8015
70 Petoud S, Muller G, Moore EG, Xu J, Sokolnicki J, Riehl JP, Le UN, Cohen SM, Raymond KN. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 77–83
71 Zhang G, Gil-Ramírez G, Markevicius A, Browne C, Vitorica-Yrezabal IJ, Leigh DA. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10437–10442
72 Yeung CT, Chan WTK, Yan SC, Yu KL, Yim KH, Wong WT, Law GL. *Chem Commun*, 2015, 51: 592–595
73 Zhang Z, Zhou Y, Gao T, Yan P, Zou X, Li H. *Dalton Trans*, 2021, 50: 4604–4612
74 Hu SJ, Guo XQ, Zhou LP, Yan DN, Cheng PM, Cai LX, Li XZ, Sun QF. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 4244–4253
75 Wang Z, Zhou LP, Zhao TH, Cai LX, Guo XQ, Duan PF, Sun QF. *Inorg Chem*, 2018, 57: 7982–7992
76 Guo XQ, Zhou LP, Hu SJ, Cai LX, Cheng PM, Sun QF. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 6202–6210
77 Yan LL, Tan CH, Zhang GL, Zhou LP, Bünzli JC, Sun QF. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 8550–8555
78 Li W, Zhou Y, Gao T, Li J, Yin S, Huang W, Li Y, Ma Q, Yao Z, Yan P, Li H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 55979–55988

Research progress in circularly polarized luminescence properties of rare earth complexes

Yanbo Zhao, Jie Li, Chuanlang Zhan*

Key Laboratory of Advanced Materials Chemistry and Devices (AMCDlab) of the Department of Education of Inner Mongolia Autonomous Region, College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China
**Corresponding author (email: clzhan@iccas.ac.cn)*

Abstract: Circularly polarized luminescence (CPL) reflects the excited state structure information of chiral luminescent systems and has shown a wide range of applications such as in the fields of 3D display, chiral recognition, information storage, optoelectronic devices and biological probes. In recent years, CPL materials have attracted more and more attention and become a new research focus in the field of luminescent materials. This review introduces the structural design strategies to improve the luminescence asymmetry factor and luminescence quantum efficiency from the perspective of ligands and complexes, and systematically summarizes the research progress of CPL properties of chiral rare- earth luminescent complexes. This review provides readers with some structural design strategies to construct chiral lanthanide complexes with better performance and more stable structures, promoting the development of circularly polarized luminescent materials.

Keywords: chirality, rare earth complexes, circularly polarized luminescence, luminescence property, structure

doi: 10.1360/SSC-2024-0036