



近红外发光铬(III)配合物的分子设计与性能

潘庆君^{1,2}, 龚忠亮¹, 李仲秋¹, 钟羽武^{1,2*}

1. 北京分子科学国家研究中心, 中国科学院光化学重点实验室, 中国科学院分子科学科教融合卓越创新中心, 中国科学院化学研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: zhongyuwu@iccas.ac.cn

收稿日期: 2022-09-17; 接受日期: 2022-10-19; 网络版发表日期: 2023-01-13

国家自然科学基金(编号: 21925112, 22090021, 21872154)资助项目

摘要 高效发光非贵金属配合物的研发是降低光化学研究成本, 实现资源利用的有效途径. 其中, 近红外发光铬(III)配合物具有成为高发光量子效率和长寿命光功能材料的潜力. 近年来, 铬(III)配合物的研究取得了突破性的进展, 利用三齿大螯合角配体增强场分裂能, 实现高效自旋翻转近红外发光和相应手性配合物的圆偏振发光. 本文讨论了光功能铬(III)配合物的分子设计策略及其近红外发光性能, 并阐述了其研究现状和存在的问题. 最后, 对铬(III)配合物的发光效率的提升以及手性发光性能的优化等后续研究进行了展望.

关键词 光功能配合物, 铬(III)配合物, 近红外发光, 圆偏振发光, 手性材料

1 引言

光功能金属配合物具有丰富的电化学和光物理性质, 被广泛应用于有机发光二极管、生物成像探针、染料敏化电池、光催化以及基本的能量和电子转移过程研究等领域^[1-10]. 其中, 具有 d^6 (如Ru(II)、Ir(III)、Os(II)、Re(I)、Mo(0))^[11-13]、 d^8 (如Pt(II)、Au(III))^[14]和 d^{10} (如Cu(I))^[15-17]电子构型的配合物得到了广泛的开发和研究. 这些金属离子与合适的配体, 如2,2'-联吡啶(bpy)、2,2':6'2''-三联吡啶(tpy)等络合后, 得到的配合物具有优良的氧化还原活性和三线态金属到配体电荷转移(³MLCT)长寿命发光, 是它们取得广泛光电应用的重要原因. 然而这些金属在地壳中含量稀少, 价格昂贵. 利用地球上含量丰富的非贵金属来制备光功

能配合物对于实现可持续的光化学和光物理应用意义重大. 近年来, 具有MLCT或者配体到金属的电荷转移(LMCT)发光的非贵金属配合物被陆续报道, 如Cr(0)^[18]、Co(III)^[19]、Fe(III)^[20]等, 引起学者的广泛关注, 有望掀起非贵金属光功能配合物的制备与应用研究的热潮^[21,22].

另一方面, 具有圆偏振发光(circularly polarized luminescence, CPL)的分子及材料的开发是近期光化学研究领域的前沿方向^[23]. 当手性材料被激发后, 体系能够产生不同强度的左旋或右旋CPL, 其定量表征可以用不对称发光因子 g_{lum} 来衡量^[23,24]. 圆偏振发光材料结合了手性和发光的特性, 在光电器件、手性识别与催化、成像与显示、信息存储等领域有重要的应用价值^[23-28]. 相应地, 具有CPL特性的光功能金属配合物

引用格式: Pan QJ, Gong ZL, Li ZQ, Zhong YW. Molecular design and properties of near-infrared emitting Cr(III) complexes. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 464-473, doi: 10.1360/SSC-2022-0182

的开发也成为一个重要研究方向^[29]. 目前, CPL配合物的研究主要集中在手性三价铕Eu(III)、铱Ir(III)和二价铂Pt(II)配合物上^[29-32]. 其中, 由于Eu(III)离子具有特有的磁偶极允许、电偶极禁阻的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁, 相应配合物表现出较高的 g_{lum} , 最高达到1.41 (该数值的范围为 $-2.0 \sim +2.0$)^[33]. 相比较, 大部分手性有机或无机材料以及过渡金属配合物虽然发光效率较高, 但其 g_{lum} 要低几个数量级($10^{-4} \sim 10^{-2}$)^[34-36]. 开发高发光效率和高 g_{lum} 兼具的CPL材料成为当前光化学领域的一个重要课题.

近年来, 具有长寿命近红外(NIR)发光的三价铬Cr(III)非贵金属配合物的设计与合成引起了人们的兴趣^[37-39]. 不同于 d^6 、 d^8 配合物的MLCT或LMCT过程, Cr(III)具有 d^3 电子构型, 其配合物的发光是以金属为中心的电子跃迁过程(图1). 在八面体场(Oh)中, Cr(III)的d轨道分裂成 t_{2g} 和 e_g 轨道. 其中基态为四重 $^4A_{2g}$ 态, 具有 $(t_{2g})^3$ 电子构型^[37-39]. 通过电子吸收, 将基态中 t_{2g} 轨道中的一个电子在自旋方向不变的情况下激发跃迁到 e_g 轨道, 变成四重 $^4T_{2g}$ 或 $^4T_{1g}$ 激发态, 两者均具有 $(t_{2g})^2(e_g)^1$ 电子构型. 在紫外-可见吸收光谱中, 自旋允许的 $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ 和 $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ 跃迁表现为宽而弱的吸收带. 然而, 在Cr(III)配合物中, 很少观察到 $^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$ 发射的荧光. 这是因为发生了快速且高效的 $^4T_{2g}$ 到二重激发态的系间窜越(ISC)过程, 包括 2E_g 、 $^2T_{1g}$ 、 $^2T_{2g}$ 等二重态. 其中, 2E_g 能量最低, 和 $^4A_{2g}$ 基态相比, 两者的不同之处在于其中一个 t_{2g} 电子自旋方向相反. 三价铬配合物的主要发光性质即为 $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ 自旋翻转(spin flip)的低能量近红外发光, 属于自旋禁阻长寿命(≥ 100 ns)的磷光^[39,40]. 并且该跃迁也具有磁偶极允许、电偶极禁阻的性质, 适用于开发高发光效率和高 g_{lum} 兼具的CPL材料. 三价铬配合物的二重 $^2T_{1g}$ 和 $^2T_{2g}$ 激发态具有 $(t_{2g})^3$ 电子构型, 少数Cr(III)配合物可以表现出较弱的 $^2T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$ 或 $^2T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$ 发光^[37-40].

自20世纪70年代开始, Cr(III)光功能配合物的合成与研究就引起了学者关注, 但其发光效率很低^[41]. 最近, 通过改变配体的结构, Cr(III)配合物的发光性质得到很大的改善^[40,42], 并且在相应的圆偏振发光方面取得重要进展^[43]. 在此, 我们对近红外发光的Cr(III)配合物的分子设计及其在圆偏振发光方面取得的最新进展进行总结, 阐述其研究现状和发展的趋势, 期望对非贵金属光功能配合物的分子设计与合成提供参考.

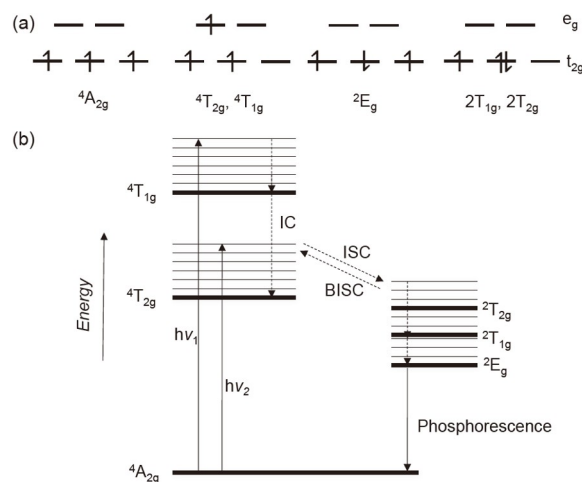


图1 (a) Oh 场下的 d^3 Cr(III)配合物的电子基态和激发态的d轨道电子分布图; (b) 相应的Jablonski能级图

Figure 1 (a) The d orbital electronic configuration for the ground and excited state of d^3 Cr(III) complex in Oh symmetry; (b) corresponding Jablonski diagram.

2 近红外发光三价铬配合物

近红外发光材料因其具有能量低、损耗小、穿透能力强等特点, 在生物医学^[44]和光学成像^[45-47]等领域具有很大的研究潜力. 近红外发光过渡金属配合物的开发也受到了广大科研人员的关注, 包括 Ru^{2+} 、 Au^{3+} 、 Pt^{2+} 、 Cu^+ 以及镧系等金属配合物^[48,49]. 其中, 常见的近红外发光配合物通常会因为 3MLCT 产生强烈的激发态畸变而降低量子效率(Φ). 而镧系金属配合物, 如 Eu^{3+} 配合物的发光性质为 $d-d$ 跃迁为主, 则不会产生强烈激发态畸变, 从而具有强又尖锐的发射带^[50,51]. 与镧系金属配合物类似, 具有 d^3 电子构型的Cr(III)配合物也具有尖锐的 $d-d$ 发射带, 具有成为高效近红外发光材料的潜力. 晶莹的红宝石就是用Cr(III)替代了 Al_2O_3 中的少量的Al(III), 从而在694 nm发射出红光^[52].

2.1 传统金属铬(III)配合物

金属Cr(III)配合物的近红外发光很早就有工作报道. 1963年, Porter和Schläfer^[53]首先研究了Cr(III)配合物 $[Cr(urea)_6]^{3+}$ (1^{3+})的发光性质, 同时观察到 4T_2 荧光(702 nm)和 2E 磷光(797 nm)发射. 随后, Flint和Palacio等^[54,55]进一步研究了不同负离子对该化合物发光性能的影响. 之后的工作中陆续报道了配合物 $[Cr(en)_3]^{3+}$ (2^{3+} ; en=1,2-ethylenediamine)、 $[Cr(bpy)_3]^{3+}$ (3^{3+} ;

bpy=2,2'-bipyridine)、 $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ (4^{3+} ; phen=1,10-phenanthroline)、 $[\text{Cr}(\text{tpy})_2]^{3+}$ (5^{3+} ; tpy=2,2',6',2''-terpyridine)和含有一个笼状六配位配体的配合物 6^{3+} (图2)^[56-59]. 其中, 配合物 1^{3+} 和 5^{3+} 的配体场分裂程度均弱于红宝石, 会产生双重态 2E_g 、 $^2T_{2g}$ 向四重态 $^4T_{2g}$ 的反向系间窜越(BISC), 然后能够通过Jahn-Teller扭曲的 $^4T_{2g}$ 发射微弱荧光, 发生化学反应, 非辐射弛豫等^[39,60,61]. 配合物 2^{3+} 、 3^{3+} 和 4^{3+} 具有扭曲八面体结构, 并且其低能量配体 π^* 轨道会参与激发态跃迁, 从而发生激发态结构畸变而消耗能量. 另外, Cr(III)配合物可以与配体中的CH、NH、OH或溶剂发生多声子非辐射弛豫, 也会消耗激发态能量使得发光量子效率降低^[39,62,63]. 因此, 这些传统的Cr(III)配合物的发光量子效率都比较低(<1%; 表1), 且金属中心容易被还原, 稳定性较差^[39].

2.2 新型近红外发光金属铬(III)配合物

近年来, 研究人员通过配体分子设计的方法来减弱反向系间窜越、激发态畸变、多声子弛豫等能量损失过程, 使得近红外发光金属铬(III)的研究取得了突破性的进展. $^2E_g \rightarrow ^4T_{2g}$ 反向系间窜越过程是Cr(III)配合物激发态一个主要失活途径. 通过调整配体结构,

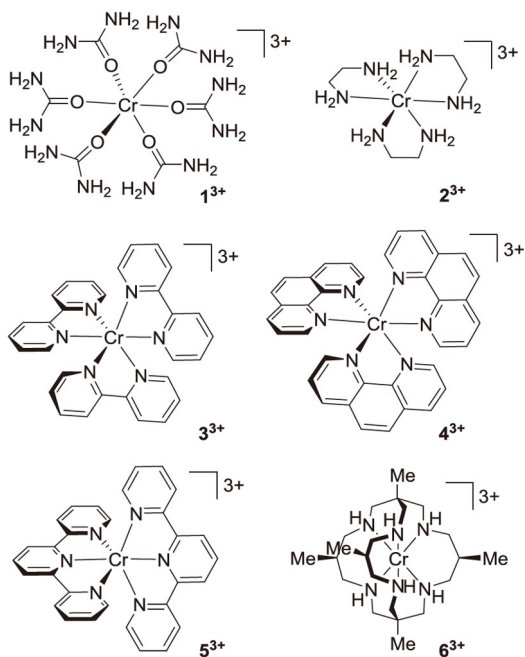


图2 传统近红外发光铬(III)配合物 1^{3+} ~ 6^{3+}

Figure 2 Conventional near-infrared emitting chromium(III) complexes 1^{3+} ~ 6^{3+} .

表1 近红外发光铬(III)配合物的光物理数据^{a)}

Table 1 Photophysics of conventional NIR luminescent Cr(III) complexes^{a)}

化合物	λ_{emi} (nm)	Φ (%)	τ (μs)	反应条件	文献
$1(\text{ClO}_4)_3$	702/797	NR	NR	rt, MeOH/EG/ H ₂ O	[53]
$2(\text{ClO}_4)_3$	670	0.0065	1.85	rt, H ₂ O/HCl	[39,57]
$3(\text{ClO}_4)_3$	728	0.089	63	rt, H ₂ O/HCl	[39,57]
$4(\text{ClO}_4)_3$	770	0.15	270	rt, H ₂ O/HCl	[39,57]
$5(\text{ClO}_4)_3$	770	<0.001	<30	rt, H ₂ O/HCl	[39,57]
$6(\text{Cl})_3$	670	NR	235	rt, H ₂ O/EG	[39]
$7(\text{BF}_4)_3$	775	11.0	898	rt, H ₂ O	[64]
$7(\text{BF}_4)_3$	775	12.1	899	rt, CH ₃ CN	[64]
$\text{D}_{18}\text{-}7(\text{BF}_4)_3$	778	30.1	2300	rt, CD ₃ CN	[65]
$8(\text{ClO}_4)_3$	782	6.3	770	rt, H ₂ O/HClO ₄	[66]
$9(\text{OTf})_3$	742	NR	23	rt, CH ₃ CN	[67]
$10(\text{PF}_6)_3$	771	0.06	1002	rt, CH ₃ CN	[68]
$11(\text{PF}_6)_2$ (OTf)	774	0.14	980	rt, CH ₃ CN	[68]
$12(\text{BF}_4)_3$	748	5.4	2800	rt, H ₂ O/HClO ₄	[69]
$13(\text{OTf})_3$	709	15.8	1550	rt, H ₂ O/HClO ₄	[70]
$14(\text{PF}_6)_3$	1067	NR	1.4/6.3	77 K, CH ₃ CN	[71]
$15(\text{PF}_6)_3$	948	NR	8.0	rt, CH ₃ CN	[72]

a) NR: 未见报道, EG: 乙二醇

增加 2E_g 和 $^4T_{2g}$ 之间的能隙, 可以减弱反向系间窜越过程. 由于 $^4T_{2g}$ 的能量会随着配体场分裂能 Δ_o 的强度增加而增加, 而 2E_g 和 $^2T_{1g}$ 的能量基本与 Δ_o 无关, 因此可以设计一种提供强场分裂能的配体, 来增大 2E_g 和 $^4T_{2g}$ 之间的间隙, 有利于得到高发光量子效率的近红外发光的Cr(III)配合物.

Heinze课题组^[64]于2015年报道了能够实现强而长寿命近红外发射的Cr(III)配合物 $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ (7^{3+} ; ddpd=*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dipyridine-2-ylpyridine-2,6-diamine; 图3). 配合物 7^{3+} 在775 nm处有强而尖锐的发光, 为 $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ 自旋翻转跃迁发光. 在CH₃CN和H₂O中的发光量子产率分别为12.1%和11.0%, 发光寿命分别为899和898 μs . 当溶剂中存在氧气时, 配合物 7^{3+} 的寿命急剧降低, 符合其磷光发射属性(图3b中插图). 之前报道的 $[\text{Cr}(\text{tpy})_2]^{3+}$ (5^{3+})配合物具有较小程度的金属-配体轨道重叠以及较小的五元环N-Cr-N螯合角(79°). 相比较, 将N-CH₃单元插入tpy之间得到的ddpd配体与Cr(III)配位后, 形成接近90°的六元环N-Cr-N螯合角.

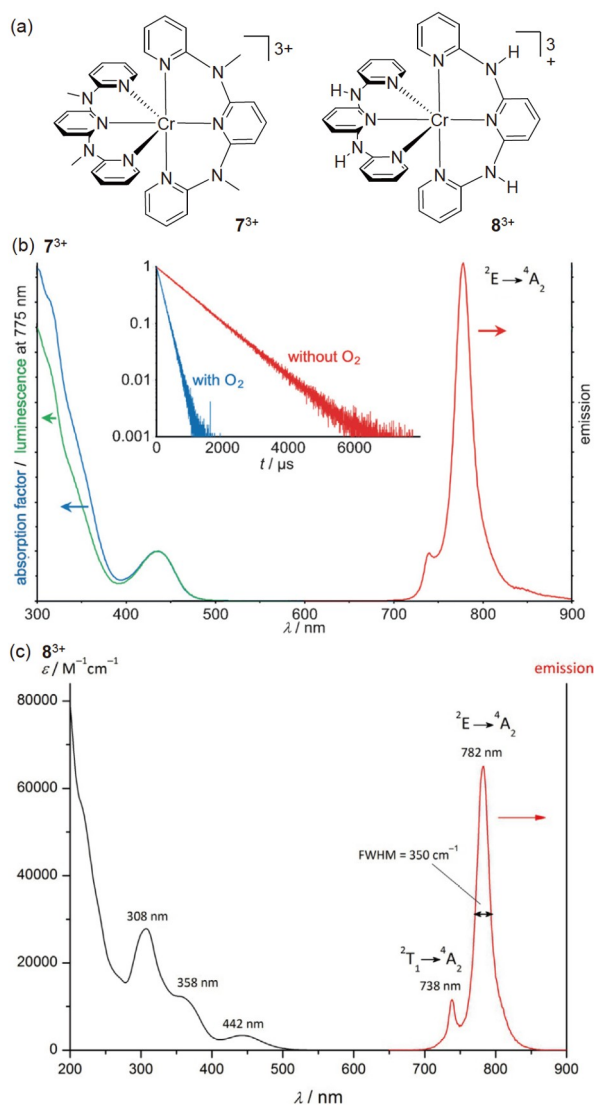


图3 近红外发光铬(III)配合物 7^{3+} 和 8^{3+} . (a) 7^{3+} 和 8^{3+} 的分子结构; (b) $7(\text{BF}_4)_3$ 的吸收、激发、发射光谱和在有氧或无氧条件下发射衰减曲线^[64]; (c) $8(\text{ClO}_4)_3$ 的吸收、发射光谱^[66] (网络版彩图)

Figure 3 Near-infrared emitting chromium(III) complexes 7^{3+} and 8^{3+} . (a) Molecular structures of two complexes. (b) Absorption, excitation, and emission spectra of $7(\text{BF}_4)_3$ and the emission decay curve in H_2O with or without O_2 ^[64]. (c) Absorption and emission spectra of $8(\text{ClO}_4)_3$ in 0.1 M aq. HClO_4 ^[66] (color online).

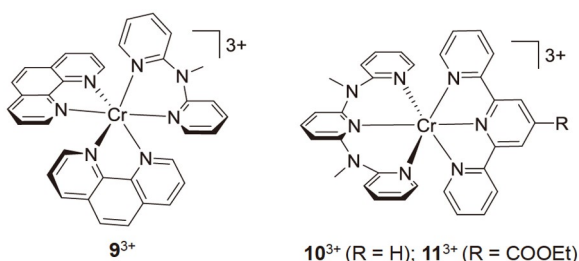
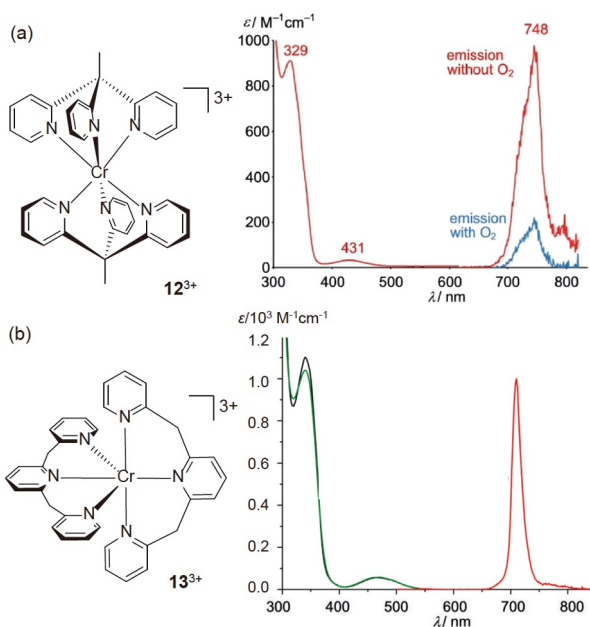
另外, ddpd 更好的电子供体和轨道重叠特性提供了更强的配体场分裂能, 有效地增加了配合物 7^{3+} 的 ${}^2\text{E}_g$ - ${}^4\text{T}_{2g}$ 能隙, 减弱了反向系间窜越过程, 使得该配合物具有优秀的近红外发光性能. 由于 ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ 跃迁对环境十分敏感, 配合物 7^{3+} 发射的强度和波长可以随着温度和压力的变化发生明显的变化, 表现出在传感方面的潜

力^[73,74]. 此外, 将配合物 7^{3+} 的 dppd 配体的氢原子进行部分氘代来降低C-H非辐射损耗, 得到的 $\text{D}_{18}\text{-}7(\text{BF}_4)_3$ 在 CD_3CN 中表现出 $\Phi=30.1\%$ 、 $\tau=2.3\text{ ms}$ 的优异发光性能^[65].

进一步地, Heinze课题组^[66]用氢原子代替了配合物 7^{3+} 中的甲基基团, 合成了配合物 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{tpda})_2]^{3+}$ (8^{3+} ; $\text{H}_2\text{tpda}=2,6\text{-bis}(2\text{-pyridylamino})\text{pyridine}$), 在782 nm处有尖锐的发射, $\Phi=6.3\%$, $\tau=770\text{ }\mu\text{s}$ (图3c). 配合物 8^{3+} 中的四个N-H基团具有弱酸性($\text{p}K_a=8.8$), 经去质子化后可以淬灭发光. 另外, 在晶体或者溶液状态中, N-H基团与 ClO_4^- 负离子存在氢键作用, 可以部分降低氧气与化合物的碰撞概率, 并相应降低其对发光的淬灭程度.

在图2所示的传统Cr(III)配合物中, $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ (4^{3+})的发光性能相对较好. 为了优化其性能, Piguet课题组^[67]利用异质配体的方法(配合物中含有几个不同结构的配体), 制备了一系列近红外发光配合物 $[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{N-N}')_2]^{3+}$. 通过调节配合物的电子和几何特征实现了对 ${}^2\text{E}_g$ 和 ${}^4\text{T}_{2g}$ 能级的调控. 其中, 配合物 $[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{dpma})]^{3+}$ (9^{3+} ; $\text{dpma}=\text{di}(\text{pyrid-2-yl})(\text{methyl})\text{amine}$; 图4)中五元和六元螯合环的共存导致化合物的三角对称性发生了偏离, 拓宽了近红外发射光谱的半峰宽, 发光寿命为23 μs . 另外, 含有 ddpd 配体的异质双(三齿)Cr(III)配合物 $[\text{Cr}(\text{ddpd})(\text{tpy})]^{3+}$ (10^{3+})和 $[\text{Cr}(\text{ddpd})(\text{tpy-COOEt})]^{3+}$ (11^{3+})分别具有1 ms和980 μs 的发光寿命以及0.06%和0.14%的发光量子效率, 比 4^{3+} 的发光寿命显著延长^[68]. 该研究表明, 使用异质配体的方法可以明显改变光功能配合物的发光性能, 为新的配合物的设计提供一个思路.

基于 $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ (7^{3+})的突破性进展, Heinze课题组^[69]进一步报道了长寿命近红外发光配合物 $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ (12^{3+} ; $\text{tpe}=1,1,1\text{-tris}(\text{pyrid-2-yl})\text{ethane}$; 图5a). tpe 配体由2-乙基吡啶和2-氟吡啶反应制备得到. 配合物 12^{3+} 在748 nm处有强而尖锐的发射带, 在 HClO_4 水溶液中 $\Phi=5.4\%$ (纯水中 $\Phi=3.2\%$), τ 长达2800 μs ; 在氘代溶剂 $\text{D}_2\text{O}/\text{DClO}_4$ 中, $\Phi=8.2\%$, $\tau=4500\text{ }\mu\text{s}$. 高氯酸的存在可以增强发光效率, 可能是起到保护配合物分子免受溶剂分子的影响. 由于 tpe 配体独特的 C_3 对称刚性结构, 使得 12^{3+} 分子中两个反式配位吡啶基团有较大的螯合角, 从而提供大的配体场分裂能($\Delta_o=23200\text{ cm}^{-1}$), 使配合物具有长的发光寿命. 此外, 12^{3+} 中反式配位的吡啶共面取向, 有利于配体的电荷离域和激发态还原过程, 在

图4 异质配体铬(III)配合物 9^{3+} ~ 11^{3+} Figure 4 Heteroleptic Cr(III) complexes 9^{3+} – 11^{3+} .图5 (a) 铬(III)配合物 12^{3+} 结构及 $12(\text{BF}_4)_3$ 在 $\text{D}_2\text{O}/\text{DClO}_4$ 中的吸收、发射光谱^[69]; (b) 铬(III)配合物 13^{3+} 及 $13(\text{OTf})_3$ 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{HClO}_4$ 中吸收、发射光谱^[70](网络版彩图)Figure 5 (a) Cr(III) complex **12**³⁺ and the absorption and emission spectra of **12**(BF₄)₃ in D₂O/DClO₄ [69]; (b) Cr(III) complex **13**³⁺ and the absorption and emission spectra of **13**(OTf)₃ in H₂O/HClO₄ [70] (color online).

光催化反应中有潜在应用。

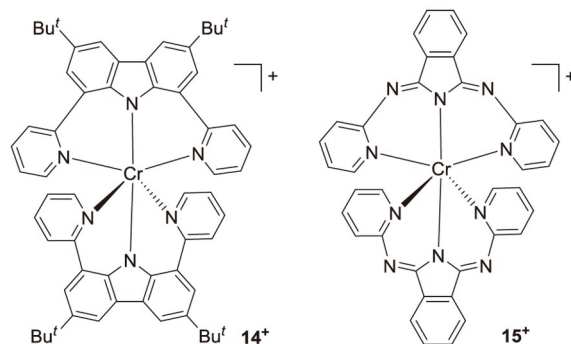
近期, Heinze课题组^[70]使用量子化学计算预测作为辅助, 又报道了新的近红外发光配合物[Cr(bpmp)₂]³⁺ (**13**³⁺; bpmp=2,6-bis(2-pyridylmethyl)pyridine; 图5b)^[75]。配合物**13**³⁺在709 nm处有强而尖锐的发射, 在纯水中, $\Phi=12.3\%$, $\tau=1360\ \mu\text{s}$; 在H₂O/HClO₄中, $\Phi=15.8\%$, $\tau=1550\ \mu\text{s}$ 。bpmp配体是使用CH₂桥取代了ddpd配体中NMe基团设计得到。在保持了原有的三齿连接和六元螯合环下, **13**³⁺的[CrN₆]八面体构型具有更合适的Cr–N

轨道重叠、大的配体场分裂能和高能量激发的四重态能级。此外, 他们研究了**13**³⁺的发光量子效率和寿命与抗衡负离子的关系。在溶液状态, 抗衡负离子对发光性能影响较小。但在固体状态, 当抗衡负离子是BF₄[−]、ClO₄[−]、PF₆[−]和OTf[−]时, 发光量子效率分别为0.5%、1.7%、2.0%和7.1%, 寿命从36 μs 到几百 μs , 表明抗衡负离子对分子的堆积和固态发光性质有重要影响。

上述讨论的Cr(III)配合物的发射波长(λ_{emi})都在700~800 nm范围内。为了探索进一步延长发光波长的可能性, Wenger等^[71]报道了含有咪唑氮负离子配体的配合物**14**⁺, 期待配体的共轭效应能使配合物的发光红移(图6)。遗憾的是, 配合物**14**⁺在室温不发光。但在77 K条件下, 能检测到该化合物在1067 nm有非常弱的近红外发光, 具有双指数衰减寿命(1.4和6.3 μs)。此类激发态可能是²E_g和²LMCT的混合态。最近, Pope等^[72]报道了另一结构类似的Cr(III)配合物**15**⁺, 使用双亚胺异吡啶结构代替了**14**⁺中的咪唑基团。相比较, 配合物**15**⁺的发光性能有所提高, 在室温条件下, 检测到948 nm发射峰, 寿命为8.0 μs , 但发光效率依然很低(无法定量估算)。近红外二区(>1000 nm)的Cr(III)配合物的开发有待于进一步的研究。

3 圆偏振发光三价铬配合物

自1967年Emeis和Oosterhoff测得反式 β -萘满酮溶液的CPL以来^[76], 手性发光材料的研究越来越受到科研人员的广泛关注。常见的CPL活性材料包括有机小分子、高分子、金属配合物、无机材料等^[23–36]。Cr(III)拥有和Eu(III)类似的电偶极禁阻、磁偶极允许的d–d发光, 有望制备得到高 g_{lum} 和优良发光效率的近红

图6 铬(III)配合物 14^+ 和 15^+ Figure 6 Cr(III) complexes **14**⁺ and **15**⁺.

外CPL材料. 最近关于具有大螯合角的高效近红外发光的Cr(III)配合物的报道, 为开发高性能Cr(III) CPL材料提供重要基础.

3.1 传统圆偏振发光金属铬(III)配合物

早在1977年, 手性配合物(+)-[Cr(en)₃]Cl₃((+)-**2**³⁺)就被分离得到^[77]. 之后的工作对(-)-**2**³⁺和(+)-**2**³⁺的 g_{lum} 进行测试, 分别为-0.046和+0.028 ($\lambda_{\text{emi}}=672$ nm), 但其发光效率很低(表2)^[78,79]. 后来, 陆续报道了一些手性Cr(III)配合物, 但其 g_{lum} 和发光效率都比较低^[80-83]. 其中有代表性的化合物包括*A-fac*-[Cr(L-ala)₃](**16**; L-ala: L-丙氨酸; 图7)和*Δ-fac*-[Cr(D-ala)₃](**17**; D-ala: D-丙氨酸), 分别由[Cr(NH₃)₆](NO₃)₃和相应的手性氨基酸反应得到^[82]. 这两个Cr(III)配合物都是中性化合物(配体提供负电荷), 其 g_{lum} 分别为-0.021 ($\lambda_{\text{emi}}=705$ nm)和+0.024. 这些早期的工作受限于当时合成的Cr(III)配合物发光效率都很低. 另外, 当时CPL测试仪器的不足也影响了其进展, 但这种现状在近几年得到了很大改善.

3.2 新型圆偏振发光金属铬(III)配合物

在Cr(III)光功能配合物的研究中, Heinze课题组报道的长寿命、高量子效率的化合物[Cr(ddpd)₂]³⁺ (**7**³⁺)为CPL活性Cr(III)配合物的合成带来了新的机遇. 受此启发, Piguet等^[84]在2019年报道了基于大螯合角配体dqp(2,6-di(quinolin-8-yl)pyridine)的Cr(III)配合物[Cr(dqp)₂]³⁺ (**18**³⁺; 图8). 在配合物**18**³⁺中, dqp配体具有三齿螯合刚性结构. 由于其喹啉单元的扭曲, 可以形成(*PP*)-和(*MM*)-异构体, 两者通过Sephadex SP-C25离子交换树脂并结合手性淋洗剂进行色谱拆分. 其中, (*PP*)-**18**³⁺表现出高不对称因子 $g_{\text{lum}}=+0.20$ (749 nm)、较好发光量子效率 $\Phi=5.1\%$ 以及长达1.2 ms的发光寿命. 另外, 在728 nm处表现出和749 nm处信号相反的圆偏振发光($g_{\text{lum}}=-0.1$), 两者分别对应于²T_{1g}→⁴A_{2g}和²E_g→⁴A_{2g}跃迁. 此外, (*MM*)-**18**³⁺具有和(*PP*)-异构体镜面对称的 g_{lum} 谱图.

在进一步工作中, Piguet课题组^[85]尝试通过改变取代基的方法对[Cr(dqp)₂]³⁺ (**18**³⁺)的CPL性质进行优化. 为此, 合成了在dqp配体的吡啶单元上含有OCH₃、Br、C≡CH取代基的配合物**19**³⁺、**20**³⁺、**21**³⁺ (图9), 并通过手性固定相半制备高效液相色谱(HPLC)进行拆分, 分别得到相应的(*PP*)-和(*MM*)-异构体. 这些手性化

合物的发光效率可以提高到10%以上, 不对称因子和**18**³⁺基本持平(表2).

表2 圆偏振发光铬(III)配合物的光物理参数^{a)}

Table 2 Photophysics data of CPL-active Cr(III) complexes^{a)}

化合物	Φ (%)	τ (μs)	g_{lum} (λ_{emi} (nm))	文献
(-)- 2 (Cl) ₃	NR	NR	-0.046 (671)	[43,79]
(+)- 2 (Cl) ₃	0.0065	NR	+0.028 (672)	[43,79]
16	NR	NR	-0.021 (705)	[43,82]
17	NR	NR	+0.024 (705)	[43,82]
(<i>PP</i>)- 18 (PF ₆) ₃	5.1	1200	+0.20 (749); -0.1 (728)	[84]
(<i>PP</i>)- 19 ^{3+b)}	17	1350	+0.18 (756); -0.08 (723)	[85]
(<i>PP</i>)- 20 ^{3+b)}	14	1230	+0.19 (751); -0.07 (721)	[85]
(<i>PP</i>)- 21 ^{3+b)}	15	1330	+0.17 (753); -0.06 (722)	[85]
(<i>PP</i>)- 7 ^{3+b)}	12.1	NR	+0.093 (775)	[86]

a) NR=未见报道. b) 在拆分过程中使用了大量CF₃COOH, 得到的配合物的抗衡负离子可能是CF₃COO⁻

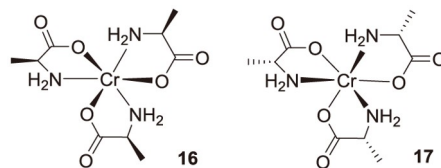


图7 手性铬(III)配合物**16**和**17**

Figure 7 Chiral Cr(III) complexes **16** and **17**.

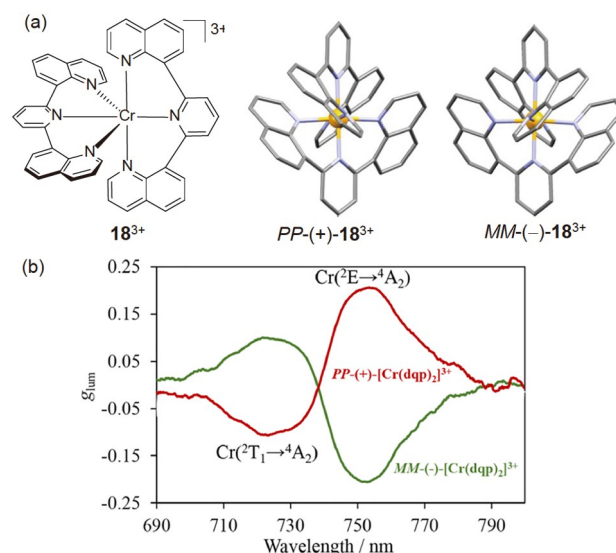
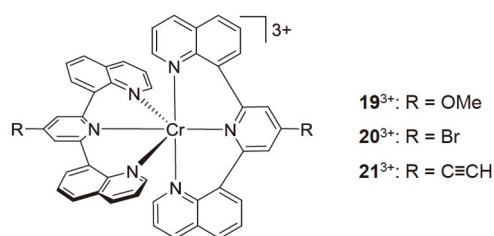


图8 圆偏振发光铬(III)配合物**18**³⁺. (a) 结构式及(*PP*)-和(*MM*)-**18**³⁺手性异构体. (b) g_{lum} 谱图^[84] (网络版彩图)

Figure 8 Circularly polarized luminescent Cr(III) complexes **18**³⁺. (a) Chemical structures of **18**³⁺ and (*PP*)- and (*MM*)-isomers; (b) g_{lum} spectra ^[84] (color online).

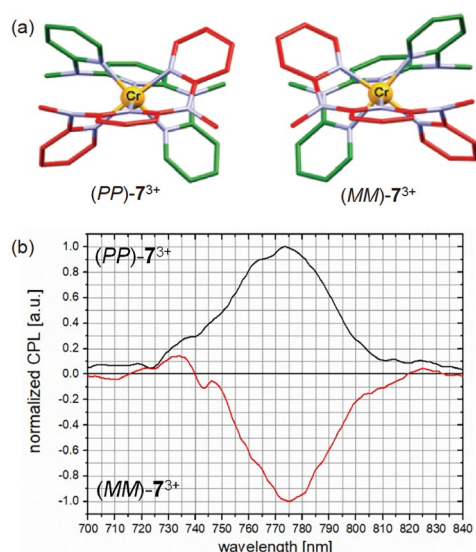
图9 圆偏振发光铬(III)配合物19³⁺~21³⁺Figure 9 Circularly polarized luminescent Cr(III) complexes 19³⁺~21³⁺.

考虑到[Cr(dqp)₂]³⁺ (18³⁺)能进行拆分得到(*PP*)和(*MM*)手性异构体, [Cr(ddpd)₂]³⁺ (7³⁺)应该也可以进行类似的尝试. 研究发现, 7³⁺的拆分要比18³⁺更加困难^[86]. Seitz等^[86]通过高度优化的手性HPLC成功将7³⁺进行拆分得到少量的(*PP*)和(*MM*)对映异构体. 虽然该配合物中的ddpd配体有较大的柔性, 但得到的配合物的手性构型仍具有较好的稳定性. (*PP*)-7³⁺在775 nm附近处具有发射峰, Φ=12.1%, g_{lum}=+0.093. (*MM*)-7³⁺也呈现出镜像对称的CPL谱图(图10).

4 总结与展望

金属铬作为非贵金属, 近年来其光功能配合物的设计与合成实现了突破性进展. 利用三齿大螯合角配体增强场分裂能, 扩大Cr(III)配合物²E_g和⁴T_{2g}之间的能隙, 实现高效²E_g→⁴A_{2g}自旋翻转近红外发光(700~800 nm), 量子效率可超过10%, 同时发光寿命可达ms数量级. 进一步通过手性拆分, 得到手性纯的Cr(III)配合物, 实现兼具较高发光不对称因子(g_{lum}~0.2)和量子效率以及长寿命的近红外圆偏振发光. 这些化合物在生物成像、光学传感、分子上转换、有机光催化等领域有重要的潜在应用, 同时也为其他非贵金属光功能配合物和圆偏振发光材料的研发提供有益的参考.

在今后工作中, 关于Cr(III)光功配合物的研究可重点关注以下几点方向. 首先, 配体的分子结构对配合物发光效率的提升有决定性作用. 具有刚性的三齿大螯合角配体的使用被证实是一种提升Cr(III)配合物发光效率的有效方法. 其次, 在本文中所讨论的配合物中, 绝大部分工作使用了基于含氮类(如吡啶、喹啉)螯合配体, 而在有机化学中经常使用的其他类型配体, 如含磷配体(包括PN和PC等类型)或卡宾配体, 还未被

图10 圆偏振发光铬(III)配合物7³⁺. (a) (*PP*)-和(*MM*)-7³⁺手性异构体结构式. (b) CPL谱图^[86] (网络版彩图)Figure 10 Circularly polarized luminescent Cr(III) complex 7³⁺. (a) Structures of (*MM*)- and (*PP*)-7³⁺ chiral isomers; (b) CPL spectra ^[86] (color online).

用于Cr(III)配合物的设计与合成中. 这些配体与Cr(III)的结合有可能为配合物带来性能的提升, 包括发光效率的改善.

目前关于近红外二区的Cr(III)光功配合物的探索还未能取得比较成功的结果. 是否能够通过拓展配体的共轭结构来较大程度延长其近红外发光波长有待进一步验证. 另外, 一个可以尝试的方案是在配合物中引入给体和受体单元, 通过给-受体电荷转移延长发射波长至近红外二区^[44-47]. 此外, 抗衡负离子对超分子体系和聚集态材料的发光性能有重要的影响. 目前, 离子型Cr(III)配合物的抗衡负离子与发光性能的构效关系缺乏系统性研究. 不同课题组报道的配合物使用了多种不同的抗衡负离子, 这为它们之间的性能比较增加了难度.

关于手性Cr(III)配合物的制备, 目前报道的工作以色谱柱手性拆分为主, 制备成本较高, 放大量制备比较困难, 迫切需要开发新的手段来合成高效近红外发光的手性Cr(III)配合物. 一方面, 可以尝试在配体中引入手性基元, 调控配合物的手性发光性质. 另一方面, 由于大部分Cr(III)配合物都是离子型化合物, 可以使用手性抗衡负离子的方法, 得到圆偏振发光. 手性Cr(III)配合物的²E_g→⁴A_{2g}自旋翻转发光具有磁偶极允

许、电偶极禁阻的性质, 其 g_{lum} 比大部分手性有机或无机材料要大. 为了进一步提高 g_{lum} , 可以尝试自组装的方法, 得到手性组装结构, 进行手性放大. 这种方法在其他有机或无机手性分子材料的研究中已被多次使

用^[23–29].

我们深信, 随着对Cr(III)光功能配合物研究的逐步深入, 高发光量子效率、长寿命、高不对称发光因子的非贵金属配合物将在众多光化学领域发挥重要作用.

参考文献

- Baldo MA, Thompson ME, Forrest SR. *Nature*, 2000, 403: 750–753
- Li A, Turro C, Kodanko JJ. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1415–1421
- Mari C, Pierroz V, Ferrari S, Gasser G. *Chem Sci*, 2015, 6: 2660–2686
- Hagfeldt A, Grätzel M. *Acc Chem Res*, 2000, 33: 269–277
- Zhang KY, Yu Q, Wei H, Liu S, Zhao Q, Huang W. *Chem Rev*, 2018, 118: 1770–1839
- Li R, Gong ZL, Zhu Q, Sun MJ, Che Y, Yao J, Zhong YW. *Sci China Chem*, 2022, 65: 328–338
- Zhong YW. *Chin J Chemtemp*, 2021, 39: 543–549
- Skubi KL, Blum TR, Yoon TP. *Chem Rev*, 2016, 116: 10035–10074
- Balzani V, Ceroni P, Credi A, Venturi M. *Coord Chem Rev*, 2021, 433: 213758
- Eryazici I, Moorefield CN, Newkome GR. *Chem Rev*, 2008, 108: 1834–1895
- Herr P, Glaser F, Büldt LA, Larsen CB, Wenger OS. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 14394–14402
- Büldt LA, Wenger OS. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5676–5682
- Büldt LA, Guo X, Prescimone A, Wenger OS. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 11247–11250
- Yam VW, Wong KMC. *Chem Commun*, 2011, 47: 11579–11592
- Hamze R, Peltier JL, Sylvinson D, Jung M, Cardenas J, Haiges R, Soleilhavoup M, Jazzar R, Djurovich PI, Bertrand G, Thompson ME. *Science*, 2019, 363: 601–606
- Hossain A, Bhattacharyya A, Reiser O. *Science*, 2019, 364: eaav9713
- Zhang Y, Schulz M, Wächtler M, Karnahl M, Dietzek B. *Coord Chem Rev*, 2018, 356: 127–146
- Büldt LA, Guo X, Vogel R, Prescimone A, Wenger OS. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 985–992
- Pal AK, Li C, Hanan GS, Zysman-Colman E. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 8027–8031
- Kjær KS, Kaul N, Prakash O, Chábera P, Rosemann NW, Honarfar A, Gordivska O, Fredin LA, Bergquist KE, Häggström L, Ericsson T, Lindh L, Yartsev A, Styring S, Huang P, Uhlig J, Bendix J, Strand D, Sundström V, Persson P, Lomoth R, Wärnmark K. *Science*, 2019, 363: 249–253
- Wenger OS. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 13522–13533
- Förster C, Heinze K. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 1057–1070
- 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
- Riehl JP, Richardson FS. *Chem Rev*, 1986, 86: 1–16
- Han J, Guo S, Lu H, Liu S, Zhao Q, Huang W. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1800538
- Sang Y, Han J, Zhao T, Duan P, Liu M. *Adv Mater*, 2020, 32: 1900110
- Greenfield JL, Wade J, Brandt JR, Shi X, Penfold TJ, Fuchter MJ. *Chem Sci*, 2021, 12: 8589–8602
- Pop F, Zigon N, Avarvari N. *Chem Rev*, 2019, 119: 8435–8478
- Gong ZL, Li ZQ, Zhong YW. *Aggregate*, 2022, 3: e177
- Gong J, Zhang X. *Coord Chem Rev*, 2022, 453: 214329
- Luo XY, Pan M. *Coord Chem Rev*, 2022, 468: 214640
- OuYang J, Crassous J. *Coord Chem Rev*, 2018, 376: 533–547
- Zinna F, Giovanella U, Di Bari L. *Adv Mater*, 2015, 27: 1791–1795
- Kumar J, Nakashima T, Kawai T. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 3445–3452
- Sánchez-Carnerero EM, Agarrabeitia AR, Moreno F, Maroto BL, Muller G, Ortiz MJ, de la Moya S. *Chem Eur J*, 2015, 21: 13488–13500

- 36 Tanaka H, Inoue Y, Mori T. *ChemPhotoChem*, 2018, 2: 386–402
- 37 Forster LS. *Chem Rev*, 1990, 90: 331–353
- 38 Wagenknecht PS, Ford PC. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 591–616
- 39 Otto S, Dorn M, Förster C, Bauer M, Seitz M, Heinze K. *Coord Chem Rev*, 2018, 359: 102–111
- 40 Jiménez JR, Doistau B, Poncet M, Piguet C. *Coord Chem Rev*, 2021, 434: 213750
- 41 Jamieson MA, Serpone N, Hoffman MZ. *Coord Chem Rev*, 1981, 39: 121–179
- 42 Kitzmann WR, Ramanan C, Naumann R, Heinze K. *Dalton Trans*, 2022, 51: 6519–6525
- 43 Poncet M, Benchohra A, Jiménez J, Piguet C. *ChemPhotoChem*, 2021, 5: 880–892
- 44 Wang T, Wang S, Liu Z, He Z, Yu P, Zhao M, Zhang H, Lu L, Wang Z, Wang Z, Zhang W, Fan Y, Sun C, Zhao D, Liu W, Bünzli JCG, Zhang F. *Nat Mater*, 2021, 20: 1571–1578
- 45 Hong G, Antaris AL, Dai H. *Nat Biomed Eng*, 2017, 1: 0010
- 46 Smith AM, Mancini MC, Nie S. *Nat Nanotech*, 2009, 4: 710–711
- 47 Zamberlan F, Turyanska L, Patanè A, Liu Z, Williams HEL, Fay MW, Clarke PA, Imamura Y, Jin T, Bradshaw TD, Thomas NR, Grabowska AM. *J Mater Chem B*, 2018, 6: 550–555
- 48 Xiang H, Cheng J, Ma X, Zhou X, Chruma JJ. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 6128–6185
- 49 Zhang Y, Wang Y, Song J, Qu J, Li B, Zhu W, Wong WY. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1800466
- 50 Bünzli JCG, Charbonnière LJ, Ziessel RF. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2000, 29: 1917–1923
- 51 Wahsner J, Seitz M. *Inorg Chem*, 2015, 54: 10841–10848
- 52 Esposti CD, Bizzocchi L. *J Chem Educ*, 2007 84: 1316–1318
- 53 Porter GB, Schläfer HL. *Z für Physikalische Chem*, 1963, 37: 109–114
- 54 Flint CD, Palacio DJD. *J Chem Soc Faraday Trans 2*, 1979, 75: 1159–1167
- 55 Flint CD, Palacio DJD. *J Chem Soc Faraday Trans 2*, 1980, 76: 82–87
- 56 Kirk AD, Scandola MAR. *J Phys Chem*, 1982, 86: 4141–4143
- 57 Serpone N, Jamieson MA, Henry MS, Hoffman MZ, Bolletta F, Maestri M. *J Am Chem Soc*, 1979, 101: 2907–2916
- 58 Kirk AD, Porter GB. *J Phys Chem*, 1980, 84: 887–891
- 59 Brown KN, Geue RJ, Sargeson AM, Moran G, Ralph SF, Riesen H. *Chem Commun*, 1998, 34: 2291–2292
- 60 Büldt LA, Wenger OS. *Chem Sci*, 2017, 8: 7359–7367
- 61 Ford PC. *Chem Sci*, 2016, 7: 2964–2986
- 62 Monguzzi A, Milani A, Lodi L, Trioni MI, Tubino R, Castiglioni C. *New J Chem*, 2009, 33: 1542–1548
- 63 Horrocks WDW Jr, Sudnick DR. *J Am Chem Soc*, 1979, 101: 334–340
- 64 Otto S, Grabolle M, Förster C, Kreitner C, Resch-Genger U, Heinze K. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11572–11576
- 65 Wang C, Otto S, Dorn M, Kreidt E, Lebon J, Sršan L, Di Martino-Fumo P, Gerhards M, Resch-Genger U, Seitz M, Heinze K. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 1112–1116
- 66 Otto S, Förster C, Wang C, Resch-Genger U, Heinze K. *Chem Eur J*, 2018, 24: 12555–12563
- 67 Doistau B, Collet G, Bolomey EA, Sadat-Noorbakhsh V, Besnard C, Piguet C. *Inorg Chem*, 2018, 57: 14362–14373
- 68 Jiménez JR, Doistau B, Besnard C, Piguet C. *Chem Commun*, 2018, 54: 13228–13231
- 69 Treiling S, Wang C, Förster C, Reichenauer F, Kalmbach J, Boden P, Harris JP, Carrella LM, Rentschler E, Resch-Genger U, Reber C, Seitz M, Gerhards M, Heinze K. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 18075–18085
- 70 Reichenauer F, Wang C, Förster C, Boden P, Ugur N, Báez-Cruz R, Kalmbach J, Carrella LM, Rentschler E, Ramanan C, Niedner-Schatteburg G, Gerhards M, Seitz M, Resch-Genger U, Heinze K. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 11843–11855
- 71 Sinha N, Jiménez JR, Pfund B, Prescimone A, Piguet C, Wenger OS. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 23722–23728
- 72 Sawicka N, Craze CJ, Horton PN, Coles SJ, Richards E, Pope SJA. *Chem Commun*, 2022, 58: 5733–5736
- 73 Otto S, Scholz N, Behnke T, Resch-Genger U, Heinze K. *Chem Eur J*, 2017, 23: 12131–12135
- 74 Otto S, Harris JP, Heinze K, Reber C. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 11069–11073
- 75 Reinen D, Atanasov M, Köhler P, Babel D. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 2703–2754
- 76 Emeis CA, Oosterhoff LJ. *Chem Phys Lett*, 1967, 1: 129–132

- 77 Whuler A, Brouty C, Spinat P, Herpin P. *Acta Crystallogr Sect B*, 1977, 33: 2877–2885
- 78 Kaizaki S, Hidaka J, Shimura Y. *Inorg Chem*, 1973, 12: 142–150
- 79 Hilmes GL, Brittain HG, Richardson FS. *Inorg Chem*, 1977, 16: 528–533
- 80 Hua X, Larsson K, Neal TJ, Wyllie GRA, Shang M, Graham Lappin A. *Inorg Chem Commun*, 2001, 4: 635–639
- 81 Herren M, Horikoshi H, Morita M. *Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol Sect A*, 1996, 285: 573–578
- 82 Tsubomura T, Ohkouchi I, Morita M. *Bull Chem Soc Japan*, 1991, 64: 2341–2348
- 83 Cantuel M, Bernardinelli G, Muller G, Riehl JP, Piguet C. *Inorg Chem*, 2004, 43: 1840–1849
- 84 Jiménez JR, Doistau B, Cruz CM, Besnard C, Cuerva JM, Campaña AG, Piguet C. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 13244–13252
- 85 Jiménez JR, Poncet M, Míguez-Lago S, Grass S, Lacour J, Besnard C, Cuerva JM, Campaña AG, Piguet C. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 10095–10102
- 86 Dee C, Zinna F, Kitzmann WR, Pescitelli G, Heinze K, Di Bari L, Seitz M. *Chem Commun*, 2019, 55: 13078–13081

Molecular design and properties of near-infrared emitting Cr(III) complexes

Qing-Jun Pan^{1,2}, Zhong-Liang Gong¹, Zhong-Qiu Li¹, Yu-Wu Zhong^{1,2*}

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Photochemistry, CAS Research/Education Center for Excellence in Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: zhongyuwu@iccas.ac.cn)

Abstract: The development of highly-emissive nonprecious metal complexes is an effective strategy toward low-cost photochemistry and efficient utilization of natural resources. Among them, near-infrared emitting Cr(III) complexes possess the potential as an excellent photofunctional material with high emission quantum yield and long lifetime. In recent years, significant development has been made in the development of photofunctional Cr(III) complexes by the use of tridentate ligands with a large bite angle. In this manner, highly-efficient spin-flip near-infrared emission and circularly polarized luminescence of chiral Cr(III) complexes have been achieved. The molecular design and near-infrared emissions of these Cr(III) complexes are discussed in this review, together with their current research state and remaining issues. Finally, potential strategies to improve the luminescent properties of achiral and chiral Cr(III) complexes are proposed.

Keywords: photofunctional metal complexes, chromium(III) complexes, near-infrared emission, circularly polarized luminescence, chiral materials

doi: 10.1360/SSC-2022-0182