

光敏化铱配合物三线态材料*

王栋东^{1**} 董化² 雷小丽³ 于跃² 焦博² 吴朝新^{2**}

(1. 西安交通大学理学院应用化学系 西安 710049; 2. 西安交通大学电子与信息工程学院 西安 710049;
3. 西安邮电大学理学院 西安 710121)

摘要 铱配合物由于高的激发单线态到三线态的量子转化效率和可调节的三线态寿命,近年来在三线态光敏化应用领域备受瞩目。科学家们就调控铱配合物发光波长和发光量子效率已建立起有效的分子设计策略和原则,但对如何调控铱配合物的可见光吸光响应,三线态量子产率和寿命等光敏化应用要求的重要光物理参数的相关探索并不多,相应的分子设计策略和原则远未建立。本文介绍了铱配合物与光敏化过程相关的光物理特征,改进铱配合物可见光吸收性能、调控三线态量子产率和寿命的分子设计策略,综述了铱配合物近年来应用于染料敏化太阳能电池、三线态-三线态湮灭能量上转化和光裂解水制氢的研究进展,梳理了铱配合物分子结构与光敏化性能之间的部分关联关系。

关键词 铱配合物 三线态 光吸收特性 太阳能电池 能量上转化 光裂解水制氢

中图分类号:O641.4; O649.5; O614.82 文献标识码:A 文章编号:1005-281X(2015)05-0492-11

Iridium Complexes for Triplet Photosensitizer*

Wang Dongdong^{1**} Dong Hua² Lei Xiaoli³ Yu Yue² Jiao Bo² Wu Zhaoxin^{2**}

(1. Department of Applied Chemistry, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
3. School of Science, Xi'an University of Posts & Telecommunications, Xi'an 710121, China)

Abstract More concerns to iridium complexes are recently put on light-harvesting applications due to its fast spin-orbital coupling and long triplet lifetimes. The strategies and rules on how to tune the emission energy and improve emission efficiency of the iridium complexes are well established after active investigations in the past two decades. However, the knowledge on how to extend the absorption response of the iridium complexes toward lower energy of the visible region, and improve quantum yields and lifetimes of the excited triplet state by rational molecular design are still deficiency for scientists. Meanwhile, these parameters are crucial important for iridium complexes to be efficient photosensitizer. In this review, the general photophysical process of the iridium complex, the developed strategies/rules for tuning the absorption properties, triplet lifetimes and quantum yield of the iridium complexes are discussed. The relationships between the molecular structure of the iridium complexes and their photophysical characteristics related to photosensitization behavior are elucidated. Also the recent development of the dye-sensitized solar cells, triplet-triplet annihilation energy upconversion, and photoinduced hydrogen production using iridium complexes as photosensitizer are reviewed.

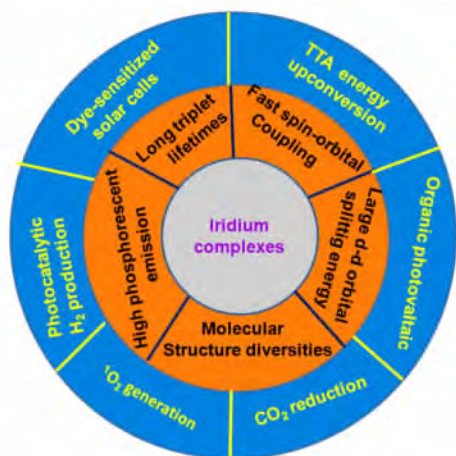
收稿: 2014年10月, 收修改稿: 2015年1月, 网络出版: 2015年5月5日

* 中央高校基本科研业务费和陕西省博士后基金资助

The work was supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities and Shaanxi Postdoctoral Science Foundation.

** Corresponding author e-mail: ddwang@mail.xjtu.edu.cn; zhaoxinwu@mail.xjtu.edu.cn

Key words iridium complexes; triplet state; light-harvesting property; solar cell; energy upconversion; photoinduced hydrogen production



Contents

- 1 Introduction
- 2 The photophysical characteristics of the iridium complexes and their regulation
 - 2.1 The photophysics of the iridium complexes
 - 2.2 The basic rules for improving absorption capacity of the iridium complexes in visible-light region
 - 2.3 The management of triplet lifetime of the iridium complex
- 3 Applications of the iridium complex
 - 3.1 Dye-sensitized solar cells
 - 3.2 Triplet-triplet annihilation energy upconversion
 - 3.3 Photoinduced hydrogen production
- 4 Conclusion

1 引言

金属铱的配合物因其具有卓越的光物理特性,近年来成为学术和产业界广泛探索研究的电光/光电转化功能材料体系。铱配合物中铱重原子效应的存在易于诱使激发的单线态通过系间窜跃转换为激发的三线态,三线态进而辐射衰减发光,从理论上可实现 100% 的磷光发射效率。因此,该类材料最引人瞩目的应用在于用作有机电致发光器件中的磷光发射材料。铱配合物又具有较长的激发三线态寿命,因而又可能是理想的三线态光敏化材料(PS, photosensitizer)。它们已在光裂解水制氢、光催化有机化学反应、三线态-三线态湮灭(TTA, triplet-triplet annihilation)能量上转化以及染料敏化太阳能电池(DSSCs, dye-sensitized solar cells)等应用领域作为化学进展, 2015, 27(5): 492~502

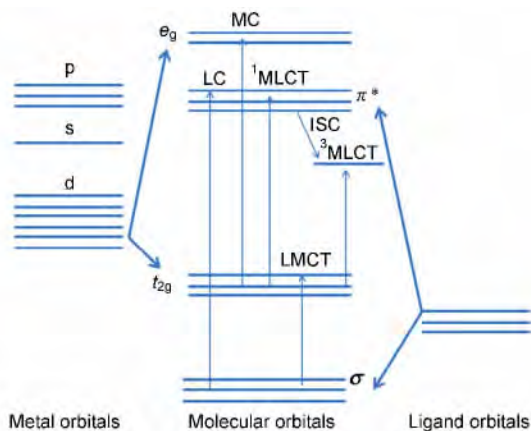
光捕获材料显示了良好的前景。经过近二十多年的发展,科学家就调控铱配合物发光波长和发光量子效率已建立起有效的分子设计策略和原则,各种高发光效率的铱配合物磷光材料被成功开发出来。可是,对于如何通过分子设计策略来调控 Ir^{III} 配合物光敏化材料的吸光特征和其他重要的光物理参数,学者们进行了有限的探索,相应的分子设计策略和原则远未建立。

鉴于铱配合物可能是极具潜力的三线态光敏化材料,有望在各光捕获领域发挥重要作用并推动相关领域的研究取得突破性进展。本文从铱配合物材料的光吸收响应特征、激发三线态量子产生效率和三线态寿命调控,以及铱配合物作为三线态光敏化材料的应用领域三个方面出发,对近年来铱配合物用作三线态光敏化材料的研究工作进行评述,以期能展示铱配合物分子结构与光敏化性能之间的部分关联关系及其在各光敏化领域的研究现状,为研究者未来设计性能更加优异的铱配合物三线态光敏化材料提供参考。

2 铱配合物材料的光物理特征和调控规则

2.1 铱配合物材料的一般光物理特征

铱配合物中由于存在金属原子与配体之间的相互作用,配合物的前线分子轨道一般包含了配体的 π 轨道、金属的原子轨道及其组合,以三(2-苯基吡啶)合铱(III) ($\text{tris}(2\text{-phenylpyridine})\text{iridium}(\text{III}), \text{Ir}(\text{ppy})_3$) 为例来说明铱配合物的光物理过程(见图 1)。铱配合物受光照激发时一般存在三类跃迁过程:(1)中心金属原子的 t_{2g} 与 e_g 轨道之间发生的跃迁过程,简称 MC (metal centered state) 态;(2)配体分子的 π 与 π^* 轨道之间的跃迁过程,简称 LC (ligand centered state) 态;(3)金属铱的 t_{2g} 轨道与配体分子的 π^* 轨道之间的跃迁过程,简称 MLCT (metal-ligand charge transfer)^[1]。根据自旋宇称规则,单线态与单线态分子轨道之间的吸收跃迁是自旋允许的,因而在吸收光谱中具有较大的摩尔消光系数,如配体的 $^1\pi-\pi^*$ 和 $^1\text{MLCT}$ 跃迁过程。单线态与三线态分子轨道之间的跃迁是自旋禁阻的,因而显示小的摩尔消光系数,如 $^3\text{MLCT}$ 跃迁过程。一般来说, $^1\pi-\pi^*$ 跃迁过程所需能量高于 $^1\text{MLCT}$ 跃迁过程,前者的跃迁吸收带出现在紫外或者可见光短波区,而后的跃迁吸收带则

图1 三(2-苯基吡啶)合铱(III)的分子轨道图^[1]Fig. 1 The molecular orbital diagram of Ir(ppy)₃^[1]

多出现在可见光长波区域。

金属铱配合物中由于铱的重原子效应促使电子自旋轨道与分子轨道之间存在强的耦合效应,能量较高的激发单线态可以系间转换到能量较低的激发三线态。³MLCT 和 ³π* 是金属铱配合物中两种典型的激发三线态,它们一般是由激发的¹MLCT 和¹π* 系间窜越而来。另外,能量较高的激发态可以通过振动弛豫过程耗散部分能量回到能量最低的激发态。最低激发态可以通过辐射跃迁回到基态,这个过程通过发光方式释放能量,由激发单线态回到基态的辐射跃迁产生的光称为荧光,具有短的激发态寿命,激发三线态回到基态的辐射跃迁产生的光称为磷光,具有长的激发态寿命。最低激发态也可以通过非辐射跃迁方式回到基态,以热能的形式耗散掉能量^[2]。

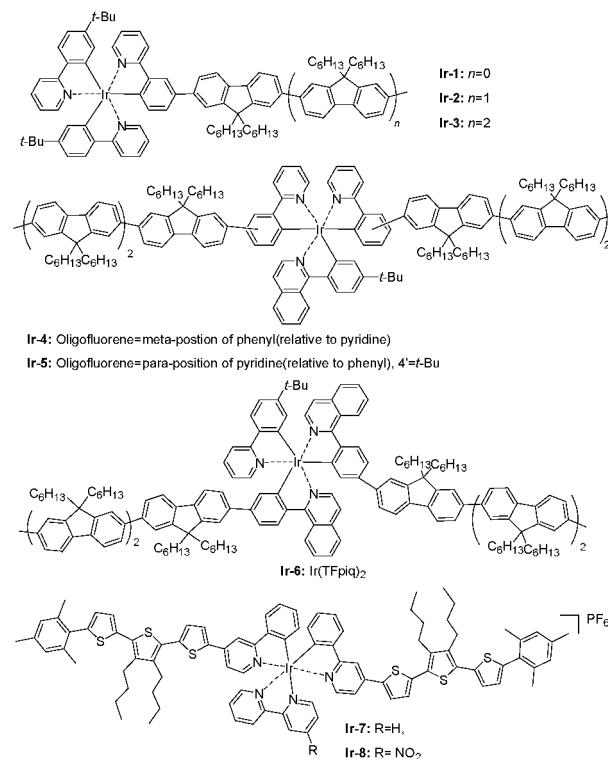
铱配合物在各种金属有机配合物中具有相对较高的三线态量子产率,也即激发单线态到三线态系间转化效率,因而在有机电致发光领域表现出高效的磷光发射,这一特征也暗示着该类材料也可能是非常高效的三线态光敏化材料。铱配合物用作有效的三线态光敏化材料,首先需要考虑解决两个方面的问题:一是扩大铱配合物在可见光长波方向的光吸收覆盖范围。地球表面的太阳光辐射能组成中大约 52%~55% 的为红外光 (>700 nm), 42%~43% 为可见光 (400~700 nm), 3%~5% 为紫外光 (<400 nm), 用于磷光发射的绝大多数铱配合物的吸收波长一般低于 450 nm, 与太阳光的红外和可见光范围只有很小的能量重叠。二是根据材料用途进一步提高铱配合物的三线态量子产率和激发态寿命。磷光发射材料中激发三线态的构成主要

是³MLCT, 其三线态寿命一般小于 1 μs, 在各种敏化应用中需要敏化剂的激发态通过扩散靠近电子给体或受体而发生电荷转移, 短的激发态寿命会导致敏化剂的能量在未靠近受体之前已经通过其他各种形式耗散掉。

2.2 铱配合物材料光吸收特性调控

磷光发射用途的铱配合物材料在可见光范围具有低的摩尔吸光系数, 其主要原因有两方面: 一是构建铱配合物采用的配体吸光一般落在紫外光区域, 如常用的苯基吡啶、联吡啶等。二是尽管由基态 S₀ 到¹MLCT 的跃迁能一般落在可见光范围, 但由于自旋禁阻而表现出弱的吸光能力^[3]。

结合光捕获基团到中心配体是延伸铱配合物材料光吸收响应的基本思路。2012 年, Yan 等^[4] 尝试将低聚的芴单元引入苯基吡啶或者苯基异喹啉配体, 构建了系列铱配合物 Ir-(1~6), 发现可见光吸收响应最强的部分主要来自低聚芴单元的¹π-π* 跃迁(最强吸收发生在 400~450 nm 附近), 并且激发产生的三线态中,³LC 和³MLCT 两类激发态并存。当低聚的芴结合到苯环的间位(相对于吡啶环)时, 由于间位取代位置较少受到金属中心的干扰,³LC

图2 光捕获基团采用单键连接到中心配体的铱配合物^[4, 5]Fig. 2 Light-harvesting group modified iridium complexes by single-bond linker^[4, 5]

占有更大比重 (**Ir-4**); 当结合到对位 (相对于吡啶环) 时, 由于存在低聚的苄单元与金属配体中心的共轭, $^3\text{MLCT}$ 激发态占有更大比重 (**Ir-5**)。同年, 日本学者 Schwartz 等^[5] 则将低聚的噻吩结构单元引入苯基吡啶配体的吡啶环的对位 (位置相对于氮原子) 结合 2,2'-联吡啶构建了两类材料 **Ir-7** 和 **Ir-8**, 同样发现可见光最强的吸收来自低聚噻吩单元的 $^1\pi-\pi^*$ 跃迁 (最强吸收发生在 400 ~ 500 nm), 并且在形成的三线态激发态中, 主要是含有低聚噻吩单元的 ^3LC 激发态。

上述思路并未达到使得铱配合物材料的光吸收响应延伸到可见光更长波方向的目的, 而是仅在 400 ~ 500 nm 有明显吸收增强, 其原因在于光捕获基团与中心配体采用单键连接时并未使它们之间建立有效的共轭, 重原子效应仍不能延伸到光捕获基团, $^1\pi^*$ 到 $^3\pi^*$ 的系间窜越效率较低。研究表明采用炔键连接时可有效建立起光捕获基团与中心配体的共轭, 从而实现各种光物理过程的有效调控。赵建章课题组发展了系列采用炔键将光捕获基团连接到中心配体的铱配合物 **Ir-(9 ~ 18)**^[6~9], 所有配合物都具有较好的可见光吸收响应特征, 其中部分配合物显示出具有全可见光吸收覆盖的能力。他们^[7] 发现采用硼二吡咯亚甲基染料作为光捕获基团时, 对应铱配合物的光物理特征依赖于光捕获基团与炔

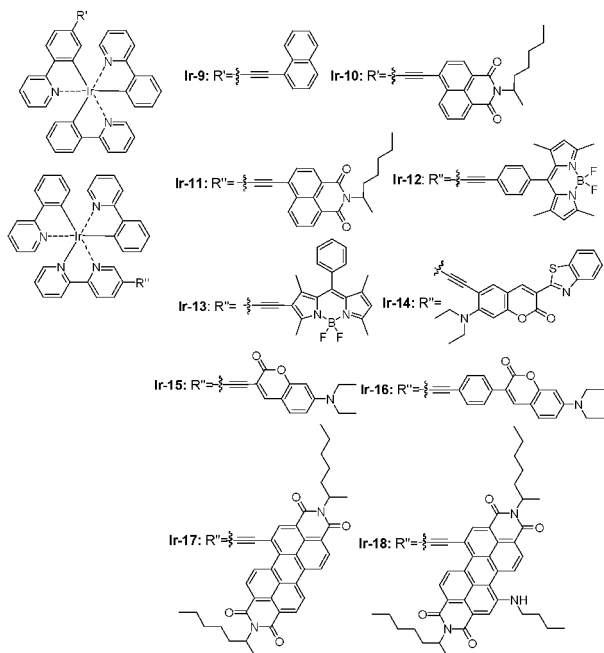


图3 光捕获基团通过共价三键连接到中心配体的铱配合物^[6~9]

Fig. 3 Light-harvesting group modified iridium complexes by using acetylene bond as linker^[6~9]

键连接的位置。如果采用苯环与炔键连接 (**Ir-12**), 其最大吸收峰出现在 499 nm, 室温和 77 K 时只观察到含硼二吡咯亚甲基配体发射的荧光峰 (514 nm), 没有观察到磷光发射峰; 如果采用吡咯核与炔键连接 (**Ir-13**), 则最大吸收峰红移到了 527 nm, 室温时观察到较强的荧光发射 553 nm, 但是在 77 K 时观察到显著强的磷光发射峰 (742 nm)。这种现象说明后者连接时, 光捕获基团与中心配体之间建立了有效共轭, Ir 的重原子效应通过有效的共轭作用到了光捕获基团, 因而在 77 K 时才显示出强的磷光发射。引入花二酰胺光捕获基团到配合物的系列材料显示了最宽的可见光吸收覆盖^[8], 结构 **Ir-18** 的吸光覆盖可达到 800 nm, 最强可见光吸收峰出现在 699 nm, 主要是来自含花二酰胺配体的 $^1\pi-\pi^*$ 跃迁吸收。

设计具有强光捕获能力的配体, 与金属铱原子直接相连是调控铱配合物光吸收响应和其他光物理参数的重要分子设计思路。赵建章课题组合并二胺与香豆素结构单元设计了新的香豆素二胺配体, 构建了系列铱配合物 **Ir-(19 ~ 21)**^[10] 材料中 **Ir-20** 的

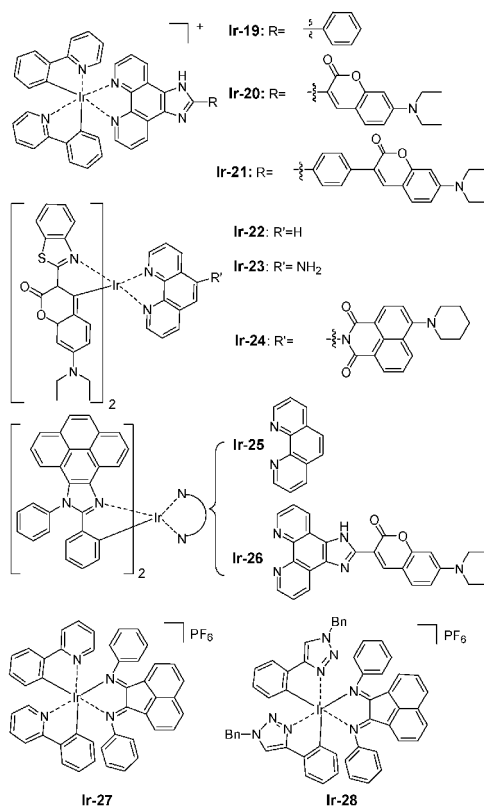


图4 基于较强光捕获能力的复杂结构为配体的铱配合物^[10~13]

Fig. 4 Iridium complexes based on designed complex ligand^[10~13]

香豆素二胺配体比 **Ir-21** 的少了中间苯环,但是实验结果却显示 **Ir-20** 的最强吸收峰比 **Ir-21** 的红移 48 nm,说明香豆素二胺配体中间苯环的存在部分阻断了二胺单元与香豆素单元的共轭。**Ir-20** 的最强吸收峰出现在 466 nm,主要来自二胺配体的 $^1\pi-\pi^*$ 跃迁吸收,激发三线态中主要是二胺配体的 3LC 。后来,该课题组又构建了以苯并噻二唑取代的香豆素为 C^N 配体的系列铱配合物 **Ir-(22 ~ 24)**^[11] 和以 9,10-二苯基苊并咪唑为 C^N 配体的铱配合物 **Ir-25** 和 **Ir-26**^[12],其中的 **Ir-24** 和 **Ir-26** 的最强吸收峰出现在 484 和 466 nm,并且在激发三线态中,主要是配体的 3LC 。Hasan 等^[13]采用二(芳基-亚氨基)苊为二胺配体,构建了两类铱配合物 **Ir-27** 和 **Ir-28**,**Ir-27** 的吸收拖尾可以延伸到 800 nm,其中较强吸收范围出现在 550 nm 以下,理论计算表明大于 500 nm 的低能吸收带主要来自于 **Ir** ($d\pi$)到 $^*\pi_{C^*N}$ 的 MLCT 跃迁和 π_{C^*N} 到 $^*\pi_{N^*N}$ 的 LLCT (ligand-to-ligand charge transfer) 跃迁过程。将 **Ir-27** 吸附到 TiO₂ 表面,发现其光捕获能力是钌基染料 N3 (*cis*-dithiocyanatobis(*N,N'*-2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium) 的 105%。

2.3 铱配合物材料激发三线态寿命调控

铱配合物的激发三线态一般包含 3MLCT 和 3LC 两种,前者由于重金属 Ir 原子的参与,自旋-轨道耦合效应较强,一般具有相对较短的寿命,后者由于受 Ir 原子的干扰相对较弱,具有更长的三线态寿命,可长达数微秒。例如 **Ir-4** 中, 3MLCT 的寿命为 2.4 μs ,而 3LC 的寿命则为 2.3 ms。通过恰当的分子结构设计和调控,转换激发三线态中 3MLCT 为 3LC 是延长铱配合物激发三线态寿命的重要策略。事实上,之前结合光捕获基团到中心配体以拓宽铱配合物可见光吸收响应的分子策略在改进材料吸收响应的同时,也可明显延长激发三线态的寿命。如:**Ir-13**,**14**和**17**的激发三线态主要是 3LC ,其寿命依次为 87.2, 65.9 和 22.3 μs 。**Ir-20**和**21**的激发三线态主要是二胺配体的 3LC 态,相应的寿命依次 75.5 和 73.6 μs 。

日本学者 Takizawa 等^[14]对以 2-吡啶苯并噻吩为 C^N 配体,2,2'-联吡啶为 N^N 配体的铱配合物 (**Ir-(29 ~ 32)**) 进行研究时,发现采用给电子特性的甲基和甲氧基对 N^N 配体进行取代修饰,可将铱配合物的三线态寿命由 0.273 μs (**Ir-29**) 提高到 3.90 μs (**Ir-31**)。他们认为更强的给电子特性取代 N^N 配体使非辐射的 3MC 能量升高,增加了与吡啶苯并噻吩配体 3LC 态的能差,部分抑制了发射态 3LC 通

过 3MC 态的能量损失。

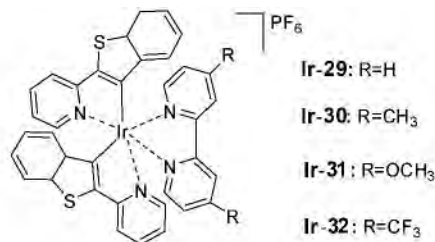


图5 简单取代修饰调节铱配合物寿命的分子结构式^[14]

Fig. 5 Iridium complexes with controlling excited states by simple substituting modification^[14]

3 铱配合物材料的应用

目前,铱配合物作为光捕获材料已经在各个应用领域有所涉及,包括 DSSCs、TTA 能量上转化、光裂解水制氢以及光敏化单线态 O₂ 产生^[15,16]等。本文主要评述铱配合物光敏化材料在前三个应用领域的研究。

3.1 铱配合物材料在 DSSCs 领域的应用

铱配合物材料除了具备 100% 磷光发射内量子效率之外,还具有长的激发三线态寿命和高的三线态生成量子效率,大的 d 轨道分裂能,可产生 MLCT 和 LLCT 激发态等特征,这些特征与 DSSCs 中对染料敏化剂的要求相吻合,因此它们是极具潜力的 DSSCs 用途的光敏化材料,有望在 DSSCs 领域发挥重要作用并推动太阳能电池技术突破性发展。

2006 年,Mayo 等^[17]首次将以苯基吡啶为 C^N 配体,2,2'-联吡啶-4,4'-二甲酸/2,2'-联喹啉-4,4'-二甲酸为 N^N 配体的混配铱配合物用于染料太阳能电池的敏化剂 (**Ir-33**,**34**),发现 LLCT 主要贡献于电流的产生,由于铱配合物在 400 nm 以上弱的光吸收,基于 **Ir-34** 的 DSSCs 只提供了 0.65% 的能量转化效率,短路电流密度 J_{sc} 和开路电压 V_{oc} 也只有 2.24 mA/cm² 和 0.438 V。随后华东理工大学田禾小组合成了数个以苯基吡啶/苯基异喹啉为 C^N 配体,2,2'-联吡啶-4,4'-二甲酸/吡啶-2,5-二甲酸为辅助配体的铱配合物 **Ir-(35 ~ 37)**^[18]。这些配合物应用于 DSSCs,基于 **Ir-36** 的电池实现了 2.86% 的能量转化效率, J_{sc} 达到了 9.59 mA/cm²,但是 V_{oc} 只有 0.552 V。2011 年,日本学者 Shinpuku 等合成了系列基于三联吡啶为配体的铱配合物 (**Ir-(38 ~ 41)**)^[19],其中基于 **Ir-41** 的电池性能最佳,效率为 2.16%, J_{sc} 和 V_{oc} 分别为 8.23 mA/cm² 和 0.456 V。

南京大学的于震涛和邹志刚小组,意大利学者 Dragonetti 等也分别尝试将合成铱配合物 **Ir-(42 ~**

46)^[20] 和 **Ir-47, 48**^[21] 用于 DSSCs, 但是电池性能很不理想, 能量转化效率不到 1%。

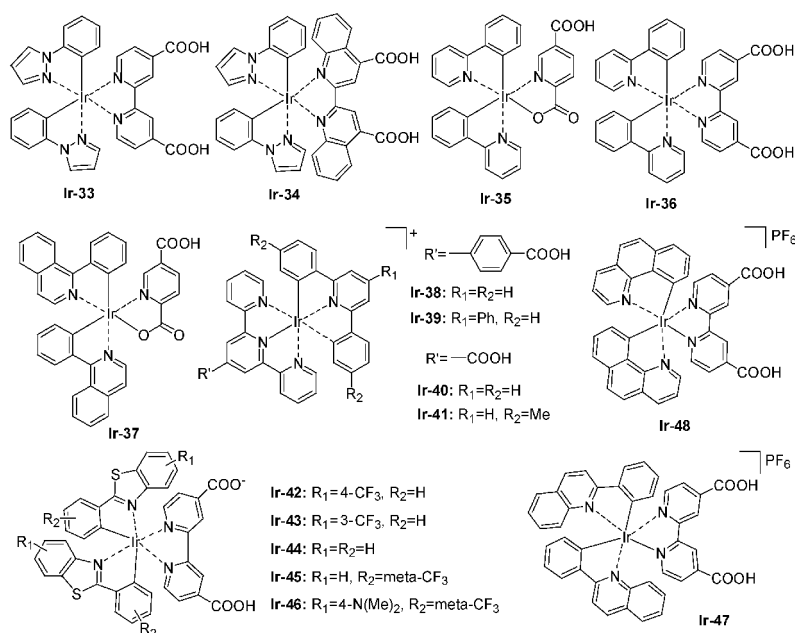


图 6 用于 DSSCs 表征的部分铱配合物^[22-24]

Fig. 6 Iridium complexes used for DSSCs application^[22-24]

基于烯基吡啶配体的铱配合物比基于芳基吡啶配体的铱配合物具有更宽的可见光吸收响应^[22-24], 我们注意到这一现象, 设计合成了系列吡啶取代 5, 5-二甲基环己-2-烯酮为配体的铱配合物 **Ir-49, 50**^[25] 理论计算表明两种材料的 HOMO (highest occupied molecular orbital) 能级近乎完全分布在金属 Ir^{III} 和吡啶取代的环己烯酮单元, 而 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 则主要分布在吡啶-2, 4'-二羧酸或 4, 4'-联吡啶二甲酸单元, 吸收测试显示采用吡啶甲酸为辅助配体的 **Ir-49** 比采用二胺配体的 **Ir-50** 具有更宽的可见光吸收范围, 相应的 **Ir-49** 用于电池后提供了更好的性能, V_{oc} 达到 0.645 V, 能量转化效率为 1.03%。我们在研究丙二腈亚甲叉取代基对 Ir(ppy)₂(pic) [吡啶甲酸(二(2-苯基吡啶)铱)]的苯基吡啶取代修饰时发现该取代连接在苯环的 5-位(相对于吡啶环 **Ir-51**)时可以在 400 ~ 500 nm 显著提高铱配合物的光吸收性能^[26]。于是我们合成了含有 anchoring 基团的结构 **Ir-52** 和 **53**^[27] 遗憾的是它们应用于 DSSCs 后未能提供良好的光伏性能, 只得到了 0.2% 的能量转化效率。我们考虑 **Ir-51, 52** 的 LUMO 主要离域在苯基吡啶配体, 这样的轨道电子分布在激发态时不利于电荷有效转移到 TiO₂ 纳米颗粒表面, 因而未能实现良好的

光伏性能。接着我们把给电子特性的二苯胺引入苯基吡啶配体合成了铱配合物 **Ir-54**^[28], 考虑通过引入给电子特性的修饰基团以延伸可见光吸收响应, 并且调节铱配合物材料的 HOMO 轨道电子云完全落在二苯胺修饰的苯基吡啶配体部分和 LUMO 轨道电子云落在吡啶-2, 4'-二羧酸部分, 以利于激子分离产生的电子通过含有 anchoring 基团配体顺利注入到电池的 TiO₂ 纳米薄膜中, 理论计算结果证实了我们的考虑。基于 **Ir-54** 的 DSSCs 提供了 2.51% 的能量转化效率和 7.51 mA/cm² 短路电流密度。值得一提的是该器件提供了与钌基染料 N719 (di-tetrabutylammonium *cis*-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)) 相同的开路电压(0.68 V), 是目前基于铱配合物敏化材料 DSSCs 器件开路电压最高的结果。

目前已研究的基于铱配合物的 DSSCs 最高的转化效率小于 3%, 未能展示所期望的性能参数, 因而相关的研究工作也非常少。如此低的电池转化效率可能是铱配合物在 DSSCs 领域的研究未能像在有机电致发光领域那样得到广泛和深入研究的主要原因。应用于 DSSCs 的铱配合物的吸光响应主要落在 < 500 nm 范围, 与太阳光的红外和可见光范围只有很小的能量交叠, 导致该类材料未能有效地

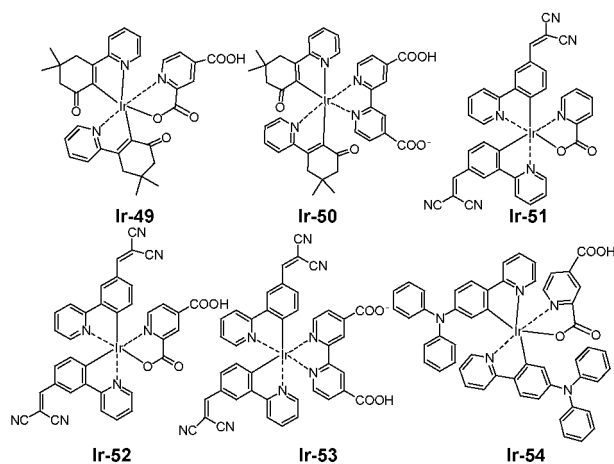


图7 本课题组开发的用于 DSSCs 的部分铱配合物^[27, 28]

Fig. 7 Iridium complexes for DSSCs application developed by authors^[27, 28]

捕获太阳光能。相信进一步改进铱配合物材料可见光吸收响应范围,发展适合 DSSCs 用途的铱配合物,将有望实现 DSSCs 电池效率获得突破性进展。

表1 基于铱配合物材料的 DSSCs 电池的性能参数

Table 1 The cell parameters of DSSCs based on the iridium complexes

dyes	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	eff. (%)	ref
Ir-33	1.99	-380	0.66	0.5	17
Ir-34	2.24	-438	0.67	0.65	17
Ir-35	6.31	548	0.53	1.84	18
Ir-36	9.59	552	0.54	2.86	18
Ir-37	6.53	478	0.55	1.72	18
Ir-38	5.63	395	0.51	1.14	19
Ir-39	3.87	366	0.47	0.67	19
Ir-40	4.66	404	0.57	1.07	19
Ir-41	8.23	456	0.58	2.16	19
Ir-44	3.72	500	0.74	1.39	20
Ir-46	3.015	489	0.74	1.09	20
Ir-47	0.6	471	0.68	0.2	21
Ir-48	0.8	517	0.65	0.3	21
Ir-50	2.1	645	0.66	1.03	25
Ir-51	1.8	626	0.68	0.83	25
Ir-54	7.51	682	0.491	2.51	28

3.2 铱配合物材料在 TTA 能量上转化领域的应用

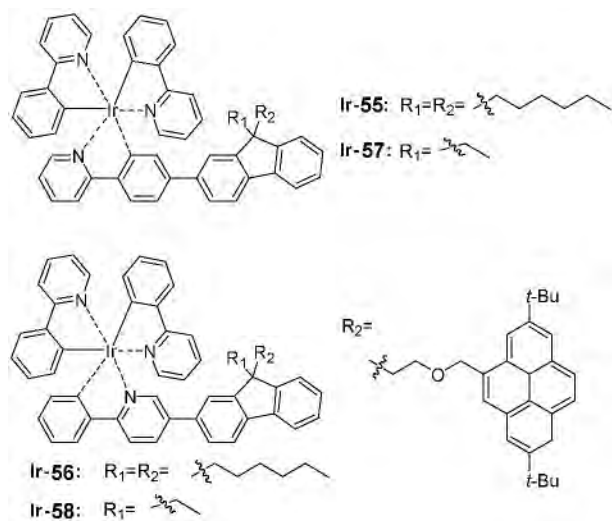
TTA 上转化的机制要求光敏化剂 PS 和受体材料混合在一起,PS 吸收光能激发后,通过 Dexter 能量传递方式,即三线态-三线态能量转移 (triplet-triplet energy transfer, TTET) 把能量传递给受体,处于激发态的两个三线态受体分子之间发生碰撞产生一个能量更高的处于激发单线态的受体和一个处于基态的受体,激发态的受体辐射衰减发射出比激发

光能量更高的光。PS 在 TTA 过程中至关重要,这样的机制也要求 PS 具有宽范围的可见光吸收响应、高效的单线态到三线态的系间转化效率和长的激发态寿命。

铱配合物材料在有机电致发光领域是高效的磷光发射材料就是因其具有近乎 100% 的单线态到三线态的系间转化效率^[29~32],因而它们也可能是理想的 TTA 上转化光敏化材料。铱配合物用于三线态-三线态能量上转化的研究工作最早始于 2006 年, Castellano 等^[33]把有机电致发光领域广泛使用的绿色磷光材料 Ir(ppy)₃ 用作敏化剂,苊和 3,8-二叔丁基苊 (DBP) 用作受体,采用波长 450 nm 的光激发时在 360~420 nm 观察到上转化发光,但转化效率只有 1% 左右。

2011 年至今,赵建章课题组合成了近二十种具有长寿命的三线态铱配合物 Ir-(9~26),其中的 Ir-20 和 Ir-21 的激发三线态寿命为 75.5 和 73.6 μs,三线态能级为 2.06 eV,高于受体 9,10-二苯基蒽 (DPA) 的 (1.77 eV),满足 TTA 转化的条件,采用 445 nm 的激发波长,分别实现了 21.3% 和 23.4% 的量子转化效率^[10]。采用同样的受体,CH₂Cl₂ 作溶剂,用 473 nm 的波长激发, Ir-14 (τ = 65.9 μs) 作为敏化剂时实现了 22.8% 的转化效率^[9], Ir-26 (τ = 73.9 μs) 实现了 23.7% 转化效率^[12]。他们在研究中发现:(1) 高的磷光发射效率并不一定能提供高的上转化效率,如 Ir-23 和 Ir-24 具有相似的吸收光谱,虽然前者磷光发射效率 (46.0%) 高于后者 (4.3%),但上转化效率前者却 (12.7%) 低于后者 (19.3%)^[11]。(2) 铱配合物三线态光敏化材料不一定必须发射室温磷光,但必须激发能使三线态有效布居。如 Ir-20 和 Ir-21 的磷光发射效率分别只有 0.006% 和 0.007%,但是它们仍然实现了上述高的上转化效率,他们认为能量传递过程中其他本来可能进行非辐射跃迁的能量也被利用并贡献于能量的上转化过程。

2014 年,赵达慧和马玉国等考虑到 TTA 过程中敏化剂与受体发生分子间能量传递时由于扩散路径过长会导致激发态能量的损失,设计合成了系列含有苊类悬挂受体的铱配合物 Ir-(55~58)^[34],他们观察到了含苊悬挂受体的铱配合物 Ir-57, 58 中存在两种寿命,短的寿命只有数十纳秒,是来自³MLCT 激发态的,长的寿命达 2 μs,是来自苊受体的³LC 态。采用 DBP 作受体,利用 Xe 灯为光源,450 nm 的激发波长,观察到含有苊类受体荧光核的 Ir-57

图8 含有茈类悬挂基团的铱配合物^[34]Fig. 8 Iridium complexes covalently tethered with a pyrene annihilator^[34]

(4.1%) 和 Ir-58(3.2%) 的上转化效率明显高于不含茈类受体 Ir-55 (0.26%) 和 Ir-56 (0.54%) 的。他们认为通过饱和单键在铱配合物中引入茈类受体, 可以使得产生的激发三线态能迅速地传递给分子内的茈受体, 茈受体具有较长的寿命因而有充分的时间把能量传递给溶液中的茈受体, 从而抑制³MLCT 激发态寿命过短导致的辐射失活和其他非辐射失活。

TTA 上转化由于是由低的能量态转化为高的能量态, 在太阳能电池、光催化和生物成像等领域有很好的应用前景。相对于正在发展的其他三线态光敏化材料体系如 Ru(II) 和 Pt(II) 基化合物和 C60 修饰的有机分子材料等, 铱配合物具有相对更高的三线态量子产率, 预期会有更加广阔的发展前景。

3.3 铱配合物材料在光裂解水制氢领域的应用

典型的光催化氢产生体系包含三类物质: 牺牲反应剂(SR, sacrificial reactant)、光敏化剂(PS) 和水还原催化剂(WRC, water reduction catalyst) 这些物质悬浮在有机溶剂。在光激发下 PS 受激变成激发态, 然后从 SR 处获得一个电子, 变成激发态阴离子, 继而转移电子给 WRC, 产生氢气。在这样的系统中, PS 和 WRC 的恰当搭配对体系产氢效果至关重要, 因而 PS 是光解水制氢体系研究的重要内容之一。高效的光敏化剂要求具有宽覆盖范围的可见光吸收特征、长的激发态寿命和推动分子间电子转移的有效驱动力。

化学进展, 2015, 27(5): 492~502

表2 基于铱配合物材料为光敏化剂的能量上转化效率

Table 2 The upconversion efficiency based on the iridium complexes as PS

dyes	λ_{abs}	λ_{em}	Φ	τ [μ s]	Φ_{uc} [%]	accept.	ref
Ir-9	363	571	0.186	6.94	7.1	DPA	6
Ir-10	291/402	640	0.014	9.30	14.1	DPA	6
Ir-11	404	627	0.003	16.45	0	DPA	6
Ir-12	499	514	1.8	23.7	2.8	perylene	7
Ir-13	527	553/742	0.3/0.03	87.2	0.6	perylene	7
Ir-14	473	607	18.2	65.9	22.8	DPA	9
Ir-15	487	645	6.5	34.8	9.8	DPA	9
Ir-16	437	640	1.1	2.7	9.3	DPA	9
Ir-20	466	603	0.006	75.5	21.3	DPA	10
Ir-21	418	608	0.007	73.6	23.4	DPA	10
Ir-22	267	568	44.3	1.2	0	DPA	11
Ir-23	484	586	46.3	54.5	12.7	DPA	11
Ir-24	486	592	4.3	7.6	19.3	DPA	11
Ir-25	403	569	7.6	56.1	0	DPA	12
Ir-26	466	607	3.4	73.9	23.7	DPA	12
Ir-55	400	550	0.81	3.8	0.26	DBP	34
Ir-56	400	561	0.92	2.3	0.54	DBP	34
Ir-57	400	553	0.19	2000	4.1	DBP	34
Ir-58	400	562	0.59	1000	3.2	DBP	34

铱配合物用于该领域的研究工作最早起始于2005年, Bernhard 课题组的 Goldsmith 等首次采用组合化学的方法筛选出了6种铱配合物(Ir-(59~64)) 用于光裂解水制氢实验^[35] 这些铱配合物材料具有390~1924 ns 的激发三线态寿命, 采用 PS/Co(II)/TEOA(三乙胺醇) 催化系统, 用带宽为20 nm, 发射波长为465 nm 的二极管照射反应系统, 结果显示铱配合物材料为敏化剂的系统产氢量和 TON(turnover number) 是 Ru(bpy)₃²⁺ 系统的8倍多, TON 大于9000, 明显高于钌基配合物。该工作并未观察到产氢量与铱配合物材料激发三线态寿命之间的依赖关系, 他们认为相对钌基材料, 铱配合物材料具有更好的敏化效果的主要原因在于其具有相对更高的 HOMO 与 LUMO 轨道能量, 因而, 具有更大的电子转移反应驱动力。

含有二胺配体的铱配合物在光敏化过程中倾向于发生 Ir-N(N^N) 键断裂而导致老化。试图解决这一问题, Park 等设计合成了系列三苯基硅(TPS) 修饰的阳离子铱配合物 Ir-(65~68)^[36] 实验证明采用 TPS 修饰 N^N 配体显著改进了铱配合物的光稳定性, 而修饰 C^N 配体却对材料光稳定性和光敏化活性几乎没有影响。采用 K₂PtCl₄/三乙胺光解还原水体系, Ir-65, 66 的 TON 值分别高达17 000 和10 000 相同条件下不含 TPS 修饰的结构和 TPS 取代在 C^N 配体的结构(Ir-67, 68) 则只有几百, 说明

•499•

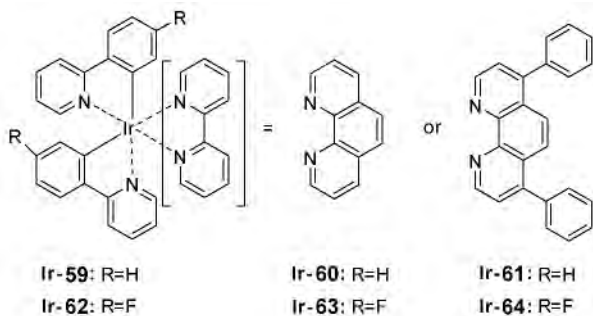
图9 组合法筛选的几种铱配合物^[35]

Fig.9 Iridium complexes obtained using combinatorial techniques^[35]

了 Ir-N(N) 键断裂是导致铱配合物光老化的主要原因。于振涛和邹志刚课题组相继发展了阴离子的苯基脒基衍生物为 N⁻N 配体的电中性铱配合物 Ir-69, 70^[37] 和基于吡啶噻吩和苯基苯并噻唑为 C⁻N 配体的电中性混配铱配合物 Ir-(71~74)^[38] 这些中性的铱配合物显示了相对更好的光稳定性。他们发现 Ir-69, 70 只在 Co 的 WRC 体系才能产氢, 在 K₂PtCl₄ 体系没有观察到产氢现象, 说明了激发态的 PS 是通过氧化途径被淬灭的, 而 Ir-(71~74) 系列材料加入 Co 催化剂可以使系统的催化活性得到再生。

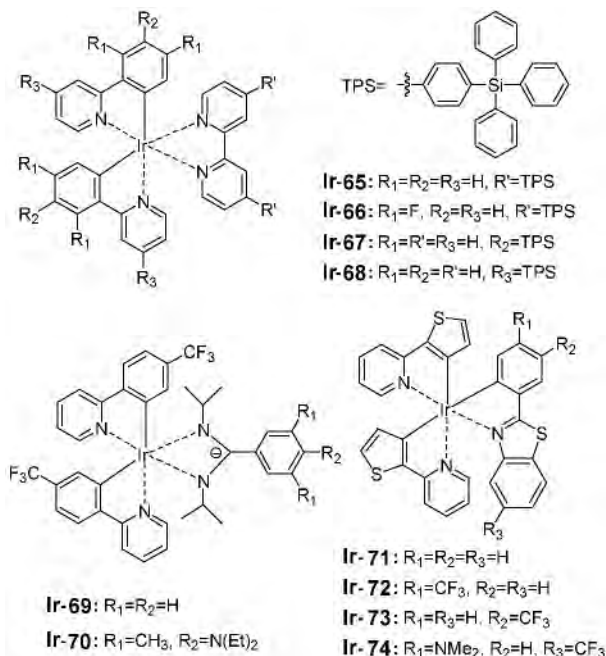
图10 TPS 修饰的铱配合物^[36-38]

Fig.10 Iridium complexes modified with TPS substituent^[36-38]

在三组分解水制氢体系中, 激发态的 PS 分子需要通过扩散过程靠近 WRC 在这个过程中激发态的

PS 易于通过辐射衰减或者其他形式损失能量。为了克服这一问题, Jasimuddin 等发展了系列将铱配合物 PS 与 Co 化合物 WRC 集成到一起的 Ir-Co 复合物 (Ir-75~78)^[39] 这样分子内的电子转移过程代替了多组份体系中的 PS 与 WRC 之间的扩散依赖的电子转移, 实验结果显示 Ir-Co 复合物产氢效果显著优于三组份催化体系。与此相同的思路, Bernhard 课题组随后则合成了系列含有吡啶悬挂基团的铱配合物 (Ir-(79~82))^[40] 其目的是通过吡啶悬挂基使得铱配合物吸附在 K₂PtCl₄ 金属表面 (WRC) 以使激发态的 PS 尽快转移电子给 WRC, 降低其在溶液中的停留时间, 抑制配体与金属化学键断裂导致的老化。实验结果表明含有悬挂基吡啶的铱配合物 Ir-80 和 81 的产氢量明显优于不含悬挂基团的 Ir-79 和含有苯基悬挂基的 Ir-82 (至少四倍), 说明了吡啶结构可以通过 N 原子与金属发生相互作用, 而苯基则不能。

尽管铱配合物材料在光裂解水产氢领域显示了比钌基化合物更好的敏化结果, 具有更高的结构和光化学稳定性, 但是铱配合物材料的可见光吸收覆盖范围主要发生在 500 nm 以下, 因此, 改进其可见

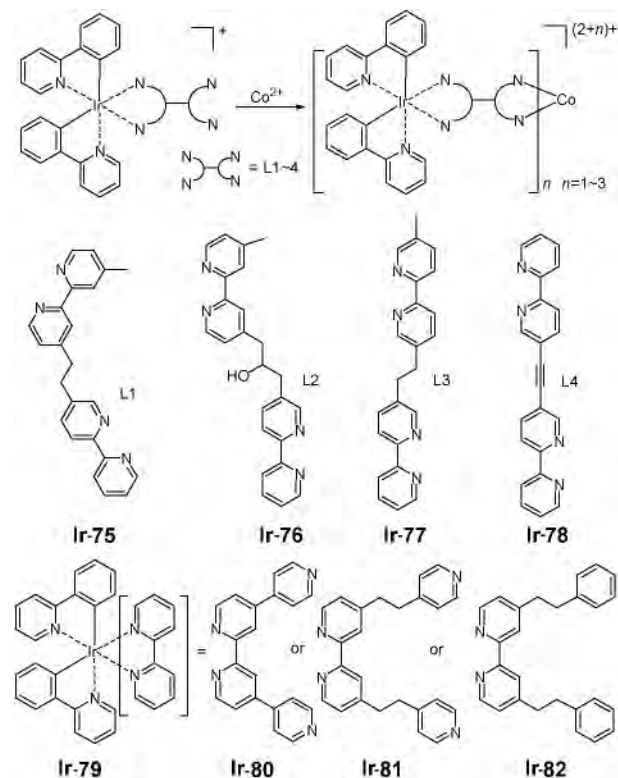
图11 Ir-Co 复合物和含有吡啶悬挂基团的铱配合物^[39,40]

Fig.11 The Ir-Co complexes and iridium complexes with pendant pyridyl moieties^[39,40]

光吸收响应是未来研究需要考虑的重要方面。另外,铱配合物作为光敏化剂连续工作几十小时容易发生金属-N 化学键的断裂,进而导致金属的溶剂化,从而失去光敏化活性,显然改进催化剂寿命也是未来研究的重要方面。相信这些重要的问题能够进一步得到解决,更加高效的产氢系统将会被研究出来。

4 结论

铱配合物由于金属 Ir 的重原子效应,具有高的单线态到三线态系间转化效率和相对长的激发态寿命,高的³MC 态,这些重要的光物理特性正好吻合了三线态光敏化材料所要求具备的特性,因而今后有望在光敏化材料应用领域发挥重要作用并推动相关领域研究工作的重大突破。铱配合物应用于光捕获领域的研究工作处于起始阶段,要实现其在该应用领域预期的性能,还有诸多挑战性的问题有待解决。

目前应用于光敏化领域的铱配合物有中性的铱配合物和阳离子型的铱配合物,其中以阳离子型的铱配合物研究工作居多,阳离子型的铱配合物光敏化材料未来研究需要重点解决的问题有:(1)发展新的铱配合物分子设计和结构修饰概念,促使铱配合物的光吸收覆盖到全可见光谱范围,特别是增强可见光低能区域的摩尔吸收系数。(2)提高铱配合物光敏化材料的工作寿命。目前绝大多数高效的铱配合物光敏化材料是基于二胺配体的阳离子配合物,在光敏化过程中 Ir-N 的断裂是这类材料中导致老化的主要原因,寻求新的与金属铱有更高结合能的二胺配体的替代物也许是解决该问题的一个思路。(3)深入理解铱配合物在每类应用领域起敏化作用的微观机制,才能更好地指导铱配合物分子设计和结构修饰。

参考文献

- [1] Baranoff E, Yum J H, Graetzel M, Nazeeruddin M K. *J. Organomet. Chem.*, 2009, 694: 2661.
- [2] You Y, Nam W. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41: 7061.
- [3] Zhao J Z, Wu W H, Sun J F, Guo S. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42: 5323.
- [4] Yan Q F, Fan Y P, Zhao D H. *Macromolecules*, 2012, 45: 133.
- [5] Schwartz K R, Chitta R, Bohnsack J N, Ceckanowicz D J, Miro P, Cramer C J, Mann K R. *Inorg. Chem.*, 2012, 51: 5082.
- [6] Sun J F, Wu W H, Zhao J Z. *Chem. Eur. J.*, 2012, 18: 8100.
- [7] Sun J F, Zhong F F, Yi X Y, Zhao J Z. *Inorg. Chem.*, 2013, 52: 6299.
- [8] Sun J F, Zhong F F, Zhao J Z. *Dalton Trans.*, 2013, 42: 9595.
- [9] Yi X Y, Zhang C S, Guo S, Ma J, Zhao J Z. *Dalton Trans.*, 2014, 43: 1672.
- [10] Sun J F, Wu W H, Guo H M, Zhao J Z. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011: 3165.
- [11] Ma L H, Guo H M, Li Q T, Guo S, Zhao J Z. *Dalton Trans.*, 2012, 41: 10680.
- [12] Yi X Y, Yang P, Huang D D, Zhao J Z. *Dyes Pigment.*, 2013, 96: 104.
- [13] Hasan K, Zysman-Colman E. *Inorg. Chem.*, 2012, 51: 12560.
- [14] Takizawa S Y, Shimada K, Sato Y, Murata S. *Inorg. Chem.*, 2014, 53: 2983.
- [15] Gao R M, Ho D G, Hernandez B, Selke M, Murphy D, Djurovich P I, Thompson M E. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 14828.
- [16] Djurovich P I, Murphy D, Thompson M E, Hernandez B, Gao R, Hunt P L, Selke M. *Dalton Trans.*, 2007, 3763.
- [17] Mayo E I, Kilsa K, Tirrell T, Djurovich P I, Tamayo A, Thompson M E, Lewis N S, Gray H B. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2006, 5: 871.
- [18] Ning Z J, Zhang Q, Wu W J, Tian H. *J. Organomet. Chem.*, 2009, 694: 2705.
- [19] Shinpuku Y, Inui F, Nakai M, Nakabayashi Y. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2011, 222: 203.
- [20] Yuan Y J, Zhang J Y, Yu Z T, Feng J Y, Luo W J, Ye J H, Zou Z G. *Inorg. Chem.*, 2012, 51: 4123.
- [21] Dragonetti C, Valore A, Colombo A, Righetto S, Trifiletti V. *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 388: 163.
- [22] Paulose B, Rayabarapu D K, Duan J P, Cheng C H. *Adv. Mater.*, 2004, 16: 2003.
- [23] Rayabarapu D K, Paulose B, Duan J P, Cheng C H. *Adv. Mater.*, 2005, 17: 349.
- [24] Kang D M, Kang J W, Park J W, Jung S O, Lee S H, Park H D, Kim Y H, Shin S C, Kim J J, Kwon S K. *Adv. Mater.*, 2008, 20: 2003.
- [25] Wang D D, Wu Y, Dong H, Qin Z X, Zhao D, Yu Y, Zhou G J, Jiao B, Wu Z X, Gao M, Wang G. *Org. Electron.*, 2013, 14: 3297.
- [26] Wang D D, Wu Y, Jiao B, Dong H, Zhou G J, Wang G, Wu Z X. *Org. Electron.*, 2013, 14: 2233.
- [27] Wang D D, Dong H, Zhang X Y, Wu Y, Shen S H, Jiao B, Wu Z X, Gao M, Wang G. *Sci. China Chem.*, 2014, doi: 10.1007/s11426-014-5212-x.
- [28] Wang D D, Dong H, Wu Y, Yu Y, Zhou G J, Li L, Wu Z X, Gao M, Wang G. *J. Organomet. Chem.*, 2015, 775: 55.
- [29] Baldo M A, Lamansky S, Burrows P E, Thompson M E, Forrest S R. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75: 4.
- [30] Lamansky S, Djurovich P, Murphy D, Abdel-Razzaq F, Lee H E, Adachi C, Burrows P E, Forrest S R, Thompson M E. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 4304.

- [31] Hay P J. *J. Phys. Chem. A* ,2002 ,106: 1634.
- [32] Tang K C ,Liu K L ,Chen I C. *Chem. Phys. Lett.* ,2004 ,386: 437.
- [33] Zhao W , Castellano F N. *J. Phys. Chem. A* , 2006 , 110: 11440.
- [34] Peng J , Jiang X P , Guo X Y , Zhao D H , Ma Y G. *Chem. Commun.* ,2014 ,50: 3.
- [35] Goldsmith J I , Hudson W R , Lowry M S , Anderson T H , Bernhard S. *J. Am. Chem. Soc.* ,2005 ,127: 7502.
- [36] Whang D R , Sakai K , Park S Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* , 2013 ,52: 11612.
- [37] Yu Z T , Yuan Y J , Cai J G , Zou Z G. *Chem. Eur. J.* ,2013 , 19: 1303.
- [38] Yuan Y J , Yu Z T , Gao H L , Zou Z G , Zheng C , Huang W. *Chem. Eur. J.* ,2013 ,19: 6340.
- [39] Jasimuddin S , Yamada T , Fukuju K , Otsuki J , Sakai K. *Chem. Commun.* ,2010 ,46: 8466.
- [40] DiSalle B F , Bernhard S. *J. Am. Chem. Soc.* ,2011 ,133: 11819.