# 两种黄绿光铱配合物的合成及光物理性质研究

张筱斌, 窦少彬, 钮智刚, 李高楠\* (海南师范大学 化学与化工学院, 海口 571158)

摘 要:以2-苯基-6-(三氟甲基)-苯并噻唑和5,7-二氟-2-苯基苯并噻唑为主配体,分别与辅助配体三 苯基膦合成了两种新型的环金属铱配合物(Ir1和Ir2)。用核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)和质谱(MS)进行表 征并确认其结构。用紫外吸收光谱以及荧光发射光谱研究了它们的光物理性质,Ir1和Ir2的最大 发射波长分别为548和546nm,发黄绿光,相对量子产率为41.1%和69.2%,荧光寿命分别为0.65 和0.66μs。密度泛函理论(DFT)计算表明紫外最大吸收峰和荧光发射峰均归因于 MLCT/ILCT 跃迁。 关键词:铱配合物;苯并噻唑;光物理性质;密度泛函理论 中图分类号:0625 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2022)01-0022-05

#### Synthesis and photophysical properties of two yellow-green iridium complexes

ZHANG Xiao-bin, DOU Shao-bin, NIU Zhi-gang, LI Gao-nan<sup>\*</sup> (College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158)

Abstract: Two novel cyclometallic iridium complexes (Ir1 and Ir2) were synthesized using 2-phenyl-6-(trifluoromethyl)-benzo[d]thiazole/5,7-difluoro-2-phenylbenzo[d]thiazole as main ligands and triphenylphosphine as an auxiliary ligand. Their chemical structures were characterized by nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum (<sup>1</sup>H-NMR) and mass spectrometry (MS). Their photophysical properties were studied by ultraviolet absorption spectroscopy and fluorescence emission spectroscopy. Complexes Ir1 and Ir2 emit yellow-green photoluminescence, and the maximum emission wavelengths are 548 and 546 nm, respectively. Their relative quantum yields are 41.1/69.2% and fluorescence lifetimes are 0.65/0.66 μs, respectively. Density functional theory (DFT) calculations indicated that maximal absorption wavelengths and fluorescence emission peaks were attributed to MLCT/ILCT transitions.

Key words: iridium complexes; benzothiazole; photophysical properties; DFT

有机发光二极管(OLEDs)由于其重量轻、对比 度高、视角宽、能效高以及在设计上表现出良好的 通用性等优点,目前在固体照明和平板显示器领域, 被认为是最有吸引力和发展潜力的技术<sup>[1-2]</sup>。重金属 配合物可以同时捕获单重态和三重态激子,从而实 现 100%的理论内量子效率<sup>[3-4]</sup>,因此对于开发有机 发光二极管(OLEDs)具有至关重要的推动作用<sup>[5]</sup>。其 中铱配合物具有较强的发光特性、较高的量子效率、 相对较长的激发态寿命,以及良好的热稳定性、光 化学稳定性等优点,因而备受人们关注,成为了 OLEDs 领域内的热门研究对象<sup>[6-8]</sup>。

据大量文献报道, 噻唑类铱配合物是典型橘黄 色铱配合物, 通过引入拉电子基能够有效的提高该 类型配合物的量子产率<sup>[9-11]</sup>。基于此,本文分别以 2-苯基-6-(三氟甲基)-苯并噻唑(L1)和 5,7-二氟-2-苯 基苯并噻唑(L2)为主配体, 三苯基膦为辅助配体, 合成了两种新型的铱配合物,并对它们进行了结构 表征以及光物理性质测试。

收稿日期: 2021-05-18

基金项目:国家自然科学基金(22061016);海南省自然科学基金(220RC592);海南师范大学研究生创新科研项目(hsyx2021-75)

第一作者:张筱斌,男,硕士研究生。研究方向:光电功能材料。E-mail: 1925594032@qq.com

<sup>\*</sup>通信作者:李高楠,女,博士,副教授。研究方向:光电功能材料。E-mail: ligaonan2008@163.com

## 1 实验

#### 1.1 实验材料及仪器

三氯化铱(IrCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)购自安耐吉化学。实验用 2-氨基-4,6-二氟苯硫酚、2-氨基-5-(三氟甲基)苯硫 醇、三苯基膦、四丁基溴化铵、苯甲酸、乙二醇乙 醚、乙酸乙酯、石油醚、二氯甲烷均为市售分析纯 试剂。

表征使用的仪器有核磁共振仪(NMR, Bruker AV 400 型),质谱仪(MS, Esquire HCT-Agilent 1200

型),单晶衍射仪(XRD, Technologies Gemini A Ultra 型),紫外分光光度计(Hitachi U-3900 型),荧光分光 光度计(Hitachi F-7000 型),荧光光谱仪(Horiba FluoroMax<sup>+</sup>型)。理论计算采用 Gassian09 程序<sup>[12]</sup>。

# 1.2 合成路线

铱配合物 Ir1 和 Ir2 的合成路线如图 1 所示。 用两种邻氨基苯硫酚和苯甲酸在亚磷酸三苯酯和四 丁基溴化铵中合成配体 L1 和 L2; 然后分别用 L1 和 L2 两种配体在乙二醇乙醚:水(2:1)的混合溶剂中 合成得到氯桥;最后氯桥与三苯基膦在二氯甲烷溶 液中反应,得到两种新型铱配合物 Ir1 和 Ir2。



图 1 铱配合物 Ir1 和 Ir2 的合成路线



## 1.3 合成操作

1.3.1 2-苯基-6-(三氟甲基)-苯并噻唑(L1)配体

将 2-氨基-5-(三氟甲基)-苯硫醇(1.19 g, 6.14 mmol)、苯甲酸(0.50 g, 2.60 mmol)、四丁基溴化铵 (1.32 g, 4.09 mmol)和亚磷酸三苯酯(1.27 g, 4.09 mmol),混合于 50 mL 圆底烧瓶中,抽换气三次, 在氮气保护下加热至 120℃,搅拌 1~2 h。冷却后加 入甲醇,析出固体,抽滤,得到白色固体 L1 (0.82 g, 产率 72.8%)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/10<sup>-6</sup>: 8.20~8.10 (m, 4H), 7.73 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.53~7.51 (m, 3H); MS 结果为: *m*/*z* = 280.0399。 1.3.2 5,7-二氟-2-苯基苯并噻唑(L2)配体

参考文献[13], 采用与 L1 类似的方法把 2-氨基 -5-(三氟甲基)-苯硫醇换成 2-氨基-4,6-二氟苯硫醇, 得到白色固体 L2 (0.71 g, 产率 71.2%)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ <sup>1</sup>0<sup>-6</sup>: 8.08~8.06 (m, 2H), 7.60~7.49 (m, 4H), 6.93 (dt,  $J_1 = 9.2$  Hz,  $J_2 = 2.0$  Hz, 1H); m/z = 248.04 [M+H]<sup>+</sup>。

### 1.3.3 铱配合物(Ir1)的合成

将化合物(L1) (0.30 g, 1.07 mmol)和 IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (0.16 g, 0.54 mmol)溶解于 6 mL 乙二醇乙醚与 3 mL 水的混合溶剂中, 抽换气 3 次, 在氮气保护下加热 到 120℃, 搅拌 6 h。冷却后抽滤得到橙红色的铱配 合物二聚体。称取二聚体(0.30 g, 0.21 mmol)和亚磷 酸三苯酯(0.11 g, 0.41 mmol)溶解于 15 mL 的二氯 甲烷中, 抽换气 3 次, 在氮气保护下, 室温搅拌 6 h。 将所得产物通过柱层析纯化得到橙红色固体 Ir1 (0.12 g, 产率 29.2%)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ 10<sup>-6</sup>: 9.63 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.76 (d, J= 7.6 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.62 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.41 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 25.1 Hz, 9H), 7.01~6.88 (m, 9H), 6.76~6.67 (m, 2H), 6.35 (d, J = 7.9 Hz, 1H); m/z=1011.1006 [M-Cl]<sup>+</sup>。

## 1.3.4 铱配合物(Ir2)的合成

用与配合物 Ir1 相同的合成方法合成了配合物 Ir2 (0.13 g, 产率 32.3%)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta/10^{-6}$ : 9.24~9.20 (m, 1H), 7.73 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.68 (dd, J = 7.7, 1.0 Hz, 1H), 7.26~7.08 (m, 9H), 7.08~6.87 (m, 9H), 6.83~6.74 (m, 3H), 6.72~6.67 (m, 1H), 6.35 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 5.97 (dd, J = 7.5, 4.7 Hz, 1H); m/z = 947.0887 [M-Cl]<sup>+</sup>.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 晶体结构分析

前述<sup>1</sup>H-NMR 数据和 MS 数据已经确认了合成 产物即为目标化合物。为进一步分析其晶体结构, 将配合物 Ir1 溶解在二氯甲烷和甲醇的混合溶剂 中,采用溶剂挥发法得到单晶。在室温(293K)下进 行了单晶 XRD 测试。分析得到的晶体学数据列于 表1,晶体结构如图2 所示。

根据单晶 XRD 结果,该配合物是针状晶体,属于三斜晶系,空间群为 Pī。Ir1 的配位环境是以 铱为中心的六面体几何构型。根据键长测定结果, 金属 Ir 与主配体上的 C 原子和 N 原子的配位键长

#### 表1 配合物 Ir1 的晶体学数据

Tab. 1 Crystallographic data for complex Ir1

项目	数据			
化学式	C46H29ClF6IrN2PS2			
分子量	1046.49			
晶系	三斜(triclinic)			
空间群	P1			
Ζ	2			
a/nm	0.99748(4)			
<i>b</i> /nm	1.17234(5)			
<i>c</i> /nm	1.89759(8)			
α/(°)	104.286(3)			
β/(°)	100.348(3)			
γ/(°)	100.326(4)			
V/nm <sup>3</sup>	2.05642(15)			
$D_c/g \cdot cm^{-3}$	1.690			
h	$h$ $-12 \leq h \leq 12$			
k	$k$ $-14 \leq k \leq 14$			
l	$-21 \leq l \leq 23$			
GOF on $(F^2)$	1.030			
F(000)	1028			
Rint	0.0489			
最终 R 指数*[I>2o(I)]	$R_1 = 0.0379, wR_2 = 0.0620$			
R 指数(all data)	$R_1=0.0539, wR_2=0.0690$			

\* $\dot{E}: R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|; \quad wR_2 = [\Sigma w (F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w (F_0^2)]^{1/2}$ 



图 2 配合物 Ir1 的晶体结构图 Fig.2 Crystal structure of complex Ir1

分别为 Ir1-N1=0.2070(4) nm, Ir1-C1=0.2022(5) nm, Ir1-N2=0.2077(3) nm, Ir1-C15=0.2055(4) nm; 与辅 助配体上的 P 原子的配位键长为 Ir1-P1=0.2455(11) nm; 与 Cl 原子的配位键长为 Ir1-C11=0.2491(11) nm。由此可见, Ir 与主配体上原子的配位键键长要 比与辅助配体以及 Cl 原子的短。根据键角测定计算 结果可知,该配合物的主要键角中 C15-Ir1-P1 和 C1-Ir1-Cl1 分别为 175.25(14)°和 176.00(11)°, 近 180°。其它的键角, ZN1-Ir1-Cl1=99.21(11)°、ZN1-Ir1-P1=88.87(9)°、 ∠C1-Ir1-P1=94.82(10)°、 ∠C1-Ir1-N2=92.63(17)°、 ∠N2-Ir1-Cl1=87.00(10)°、 ∠C1-Ir1-C15=89.22(16)°、 ∠C15-Ir1-Cl1=86.79(13)°、 ∠C15-Ir1-N1=89.35(16)°,都接近于直角 90°,而且所有键 角与报道的类似 Ir 配合物相近<sup>[14]</sup>。结构分析得到的 Ir1 晶体学数据已收录在剑桥晶体学数据中心(No. CCDC 2083030)。

#### 2.2 光谱学表征

铱配合物 Ir1 和 Ir2 常温下在二氯甲烷溶液中 的紫外吸收光谱和荧光发射光谱如图 3 所示,相应 的光物理数据列于表 2。由图 3 可见,两个化合物 的吸收光谱和发射光谱谱图十分相似。对于紫外吸 收光谱(图 3(a)),小于 350 nm 的吸收带归属于配体 为中心的 π-π\*跃迁; 350~500 nm 之间的弱吸收带归 属于金属-配体的<sup>1</sup>MLCT 跃迁和配体内部的<sup>1</sup>ILCT 跃迁。在荧光发射光谱(图 3(b))中, Ir1 的最大发射 波长是 548 nm, Ir2 的发射波长是 546 nm, 两种配 合物发光颜色都属于黄绿色发光。 经测试,以 fac-Ir(ppy)3 作为参考标准(Φem=0.4)<sup>[15]</sup>, Ir1 和 Ir2 的相对量子产率分别是 41.1%和 69.2%,并且引入 了2个F原子的配合物Ir2的量子产率有显著提高。 这可能是因为 C-F 键不仅可以有效降低非辐射失活 速率进而提高材料的发光效率,而且还可以在空间 上改变分子堆积并降低自猝灭行为[16]。





Fig.3 UV-Vis (a) and FL (b) spectra of iridium complexes Ir1 and Ir2 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution

#### 表 2 配合物 Ir1 和 Ir2 的光物理数据

#### Tab.2 Photophysical data of complexes Ir1 and Ir2

配合物	吸收波长(λabs/nm)及吸光系数(ε/(10-4 cm-1 (L/mol))	发射波长(λem)/nm	相对量子产率( $\Phi_{em}$ )/%	寿命(τ)/µs
Ir1	292 (7.00), 326 (7.84), 386 (2.29), 432 (1.91)	548	41.1	0.65
Ir2	327 (8.10), 387 (2.07), 433 (1.70)	546	69.2	0.66

#### 2.3 理论计算

采用 Gassian09 程序<sup>[12]</sup>对配合物进行了理论计 算研究,使用了 B3LYP 方法在 6-31G 基组上对它 们进行了结构优化,随后利用密度泛函理论(DFT) 计算了它们的紫外吸收和荧光发射性质。计算的分 子前线轨道(HOMO 和 LUMO)如图 4 所示, 计算的 自旋允许的电子跃迁列于表 3。由图 4 可知, 配合 物 Ir1 和 Ir2 的 HOMO 轨道都主要分布在金属 Ir 和 C^N 主配体上, LUMO 轨道主要分布在环金属 C^N 主配体上。计算结果表明, Ir1 和 Ir2 的紫外 光谱中最低能量跃迁来自 HOMO→LUMO (表 3 中 S1),因此可归因于 MLCT 和 ILCT 跃迁,进一步证 实了紫外吸收光谱的实验结果。为了深入研究这些 配合物的荧光发射光谱,计算了最低三重态激发态, 它们的跃迁类型同样为 HOMO→LUMO (表 3 中 T1)。这些结果证实了 Ir1 和 Ir2 的激发态为金属-配体/配体内部的电荷转移(<sup>3</sup>MLCT/<sup>3</sup>ILCT),与荧光 光谱中观察到的振动结构一致。



图 4 DFT 计算的配合物 Ir1 和 Ir2 的前线分子轨道能级图 Fig.4 The frontier molecular orbital energy level diagram of

complexes Ir1 and Ir2 by DFT calculation

#### 表 3 配合物 Ir1 和 Ir2 最低单重态和三重激发态的主要电子跃迁贡献和特征

Tab.3 Main contributions and transition characters the lowest singlet and triplet excited states of complexes Ir1 and Ir2

配合物	激发态	主要轨道贡献(>20%)	跃迁特征	强度
Ir1	S1	HOMO $\rightarrow$ LUMO (94%)	MLCT/ILCT	0.1135
	T1	HOMO $\rightarrow$ LUMO (58%)	<sup>3</sup> MLCT/ <sup>3</sup> ILCT	0
Ir2	S1	HOMO $\rightarrow$ LUMO (87%)	MLCT/ILCT	0.0936
	T1	HOMO $\rightarrow$ LUMO (63%)	<sup>3</sup> MLCT/ <sup>3</sup> ILCT	0

# 3 结论

1) 以氟取代的氨基苯硫酚和苯甲酸为原料合成出两种氟取代的苯并噻唑类主配体,再与三氯化铱合成相应的氯桥,最后通过与三苯基膦配位合成出配合物 Ir1 和 Ir2,产率约 30%。<sup>1</sup>H-NMR 和 MS表征结果表明合成产物为目标化合物,配合物 Ir1的分子结构经单晶 XRD 分析得到确认。

2) 紫外可见吸收光谱和荧光发射光谱测试表 明 2 种配合物光谱性质接近, **Ir1** 和 **Ir2** 的最大发射 光谱波长分别为 548 和 546 nm,均为发黄绿光的铱 配合物,相对量子产率分别为 41.1%和 69.2%,荧 光寿命分别为 0.65 和 0.66 μs。密度泛函理论(DFT) 计算结果表明,紫外最大吸收峰和荧光发射峰均归 因于 MLCT/ILCT 跃迁。

## 参考文献:

- [1] 彭慧, 吴磊, 陈颜, 等. 氨基酸类铱(III)配合物的合成、 表征及对汞离子的识别[J]. 贵金属, 2019, 40(4): 7-10.
  PENG H, WU L, CHEN Y, et al. Synthesis, charaerization and Hg<sup>2+</sup> recognition property of iridium(III) complex containing L-serine ligan[J]. Precious Metals, 2019, 40(4): 7-10.
- [2] KUO H H, ZHU Z L, LEE C S, et al. Bis-tridentate Iridium(III) phosphors with very high photostability and fabrication of blue-emitting OLEDs[J]. Advanced Science, 2018, 5(9): 1800846-1800852.
- [3] HUA Y X, XIAA X, HEA W Z, et al. Novel Ir(III) complexes ligated with 2-(2, 6-difluoropyridin-3-yl) benzo[d] thiazole for highly efficient OLEDs with mild efficiency roll-of[J]. Dyes and Pigments, 2019, 166: 254-259.
- [4] KUO H H, CHEN Y T, DEVEREUX L R, et al. Bistridentate Ir(III) metal phosphors for efficient deep-blue organic light-emitting diodes[J]. Advanced Materials, 2017, 29(33): 1702464-1702470.
- [5] WANG R, LIU D, REN H, et al. Homoleptic triscyclometalated iridium complexes with 2-phenylbenzothiazole ligands for highly efficient orange OLEDs[J]. Journal of Materials. Chemistry, 2011, 21(39): 15494-15500.
- [6] WILKINSON A J, PUSCHMANN H, JUDITH A K, et al. Luminescent complexes of Iridium(III) containing

N^C^N-coordinating terdentate ligands[J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(21): 8685-8699.

- [7] GNANASEKARAN P, YUAN Y, LEE C S, et al. Realization of highly efficient red phosphorescence from bis tridentate iridium(III) phosphors[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(16): 10944-10954.
- [8] ZHAO K, WANG D, WANG H, Phosphine-assisted bisbenzothienyl iridium(III) complexes: Synthesis, structures and photophysical properties[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2014, 47: 131-133.
- [9] FAN C, ZHU L, JIANG B, et al. High power efficiency yellow phosphorescent OLEDs by using new iridium complexes with halogen-substituted 2-phenylbenzo[d] thiazole ligands[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(37): 19134-19141.
- [10] JING D K, XU H-R, YANG X H, et al. New yellow/ orange-emitting heteroleptic iridium(III) complexes with 5,7-difluoro-2-phenylbenzothiazole ligand[J]. Journal of Chemical Research, 2020, 44(1/2): 67-71.
- [11] HU Y X, XIA X, HE W Z, et al. Recent developments in benzothiazole-based iridium(III) complexes for application in OLEDs as electrophosphorescent emitters[J]. Organic Electronics, 2019, 66: 126-135.
- [12] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision A. 01[CP]. Gaussian, Inc: Wallingford, CT, 2009.
- [13] NIU Z G, CHEN J, TAN P, et al. Efficient yellow electroluminescence of four iridium(III) complexes with benzo[d]thiazole derivatives as main ligands[J]. Dalton Transactions, 2018, 47(24): 8032-8040.
- [14] YANG X H, ZUO Z C, TAO Z W, et al. Highly efficient yellow-emitting iridium(III) complexes based on fluorinated 2-(biphenyl-4-yl)-2H-indazole ligands: Syntheses, structures, properties, and density functional theory calculations[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2020, 67(1): 80-87.
- [15] KING K A, SPELLANE P J, WATTS R J. Excited-state properties of a triply ortho-metalated iridium(III) complex
  [J]. Journal of the American Chemical Society, 1985, 107(5): 1431-1432.
- [16] XU Z M, LI H X, YOUNG D J, Exogenous photosensitizer-, metal-, and base-free visible-lightpromoted C-H thiolation via reverse hydrogen atom transfer[J]. Organic Letters, 2019, 21(1): 237-241.