# 两种嘧啶基噻吩类磷光铱配合物的合成及表征

陈承善,张筱斌,窦少彬,陈萌森,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-嘧啶基噻吩(pymbt,L1)和2-嘧啶基苯并噻吩(pymbtp,L2)作为环金属化主配体,二(二 苯基磷酰)亚胺(Htpip)作为O^O型辅助配体,合成了两种新型磷光金属铱配合物(pymbt)2Ir(tpip)(Ir1) 和(pymbtp)2Ir(tpip)(Ir2)。通过核磁共振氢谱、质谱和元素分析对其进行了结构表征,用紫外-可见吸 收光谱和荧光发射光谱进行了光物理性质的研究。结果表明,铱配合物Ir1和Ir2在溶液中的最大发 射峰分别为563 nm和619 nm,为橙黄光和红光。在无水无氧二氯甲烷溶液中相对量子效率分别为 6.3%和10.1%,磷光寿命为0.50 μs和0.63 μs。同时采用含时密度泛函理论(TDDFT)对配合物Ir1和 Ir2 的最低能量电子跃迁进行了计算,结果与实验测得的相应光谱数据对应的趋势相符。 关键词:铱配合物;嘧啶基噻吩;二(二苯基磷酰)亚胺;晶体结构;光物理性质 中图分类号:O625 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2022)03-0007-07

# Synthesis and characterization of two pyrimidinyl thiophene-based phosphorescent iridium complexes

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

Abstract: Using 2-pyrimidinyl thiophene (pymbt, L1), 2-pyrimidinyl benzothiophene (pymbtp, L2) as the cyclometalated main ligands and tetraphenylimidodiphosphinate (Htpip) as the O^O ancillary ligand, two novel phosphorescent iridium complexes (pymbt)<sub>2</sub>Ir(tpip) (Ir1) and (pymbtp)<sub>2</sub>Ir(tpip) (Ir2) were synthesized. Their structures were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, MS and elemental analysis method. Their photophysical properties were studied by UV-Vis absorption and photoluminescence spectra. The results show that the maximum emission peaks of iridium(III) complexes Ir1 and Ir2 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution are 563 nm and 619 nm, respectively, corresponding to orange and red light emission. In anhydrous and oxygen-free CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution, the relative quantum efficiencies are 6.3% and 10.1%, respectively, and the corresponding phosphorescence lifetime is 0.50µs and 0.63 µs. The lowest energy electronic transitions of complexes Ir1 and Ir2 were calculated by time-dependent density functional theory (TDDFT), and the results are consistent with the corresponding trend in the experimental spectra.

**Key words:** irdium(III) complex; pyrimidinyl thiophene; tetraphenylimidodiphosphinate; cystal structure; photophysical properties

磷光铱(III)配合物因具有高的发光量子效率、 相对适中的磷光寿命、易调节的发光颜色、热稳定 性良好等优点,被认为是有机发光二极管(OLED) 中最有应用前景的有机过渡金属磷光材料<sup>[1]</sup>。目前 已开发了大量的三环金属化铱(III)配合物 Ir(C^N)<sub>3</sub> 和双环金属化铱(III)配合物 Ir(C^N)<sub>2</sub>(LX)<sup>[2-5]</sup>,其中 C^N 是环金属化主配体,LX 是辅助配体。这类过 渡金属配合物最为突出的特点是其具有可调节的光

收稿日期: 2022-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(22061016, 22261016)、海南省自然科学基金(220RC592, 222MS058)

第一作者:陈承善,男,本科学生。研究方向:光电功能材料的合成与应用。E-mail: 1569165028@qq.com

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

电性质,一般可以通过以下几个方面进行调节<sup>[6]</sup>: 1)改变环金属化主配体或辅助配体的类型;2)在 配体上引入给电子基或拉电子基;3)增加配体的π 共轭结构。在各类颜色的发光材料中,红光发射是 固态显示必不可少的单元色之一,但由于能隙定律 导致其具有较低的量子产率,因此开发高量子产率 的红光铱(III)配合物具有重要的意义。

目前报道的 2-苯基吡啶(ppy)是常见的构建红 光铱(III)配合物环金属化主配体的典型框架。在此 配体的基础上,Kozhevnikov 等<sup>[4]</sup>把 ppy 的苯基用噻 吩环取代得到 2-吡啶基噻吩(pybt),由于噻吩环的 富电子特性,导致基于 pybt 构建的铱(III)配合物发 光颜色相对于 ppy 的铱(III)配合物发生了显著的红 移。对于辅助配体的设计,Zhou等<sup>[7]</sup>开发了一种高 效性能的辅助配体二(二苯基磷酰)亚胺(Htpip),该 类配体具有 4 个不同空间的苯基,做到有效分离相 邻铱(III)配合物分子,抑制了分子间的自淬灭现象, 提高了配合物的发光效率。

本文以 2-吡啶基噻吩(pybt)为主配体框架,在 吡啶环上引入氮杂原子,目的是提高发光材料的性 能。另外在噻吩环上再引入苯环,增加环金属化主 配体的共轭程度,以此得到红色发光。基于以上两 个方面的考虑,设计并合成了环金属化主配体 2-嘧 啶基噻吩(pymbt)(L1)和 2-嘧啶基苯并噻吩(pymbtp) (L2),同时结合辅助配体二(二苯基磷酰)亚胺(Htpip) 进一步合成了新型磷光铱配合物(pymbt)<sub>2</sub>Ir(tpip) (Ir1)和(pymbtp)<sub>2</sub>Ir(tpip)(Ir2)。其结构经核磁共振氢 谱,质谱和元素分析进行表征,通过紫外-可见吸收 光谱和荧光发射光谱对配合物进行光物理性质的研 究,最后利用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函 理论(TDDFT)计算辅助研究其最低能量电子跃迁特 征。

# 1 实验部分

#### 1.1 试剂

2-氯嘧啶(纯度:98%)、2-噻吩硼酸(纯度:98%)、 2-苯并噻吩硼酸(纯度:98%)、1,1'-双二苯基膦二茂 铁二氯化钯(Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>,纯度:98%)、三水合氯化 铱(IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O,纯度:98%)、磷酸钾和碳酸钠均购 买于上海安耐吉化学有限公司;1,4-二氧六环、乙 二醇乙醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、甲醇等溶剂均为 国产分析纯试剂,购买于广州化学试剂厂。二(二苯 基磷酰)亚胺的钾盐(Ktpip)的合成参考文献报道的 方法<sup>[8]</sup>。

# 1.2 合成

1.2.1 环金属化主配体的合成

 2-嘧啶基噻吩(pymbt, L1)。按照文献报道 的方法合成<sup>[9]</sup>。

2) 2-嘧啶基苯并[b]噻吩(pymbtp,L2)。将 2-氯嘧啶 (300 mg, 2.62 mmol)、2-苯并噻吩硼酸 (606 mg, 3.41 mmol, 1.3 e.q)和无水 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1.10 g, 5.24 mmol, 2.0 e.q)溶解在 10 mL 无水 1,4-二氧六环中, 然后加入催化剂 Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (30 mg), 立刻抽气换 气 3 次,在氮气保护下反应加热至 100°C 并搅拌 10 h。反应完毕后,减压除掉溶剂,加入 30 mL 水和 30 mL 乙酸乙酯,分离有机相,水相再用乙酸乙酯 萃取 2 次。合并有机相,依次用饱和食盐水反洗, 无水硫酸钠干燥,除掉溶剂所得粗品用 100~200 目 硅胶粉进行柱层析分离(石油醚:乙酸乙酯=100:1 ~50:1)得到白色固体化合物 L2。

#### 1.2.2 铱配合物的合成

 1) 铱配合物 Ir1 [(pymbt)<sub>2</sub>Ir(tpip)]。将化合物 L1 (0.15 g, 0.92 mmol, 2.2 e.q)和 IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (148 mg, 0.42 mmol, 1.0 e.q)溶解于 6 mL 的乙二醇乙醚 与 3 mL 蒸馏水的混合溶剂中,抽换气三次,在氮 气保护下加热到 120℃并搅拌 6 h。冷却后抽滤得 到橙黄色的铱配合物二聚体,物料直接用于下一步。 称取二聚体(100 mg, 0.091 mmol, 1.0 e.q)和 Ktpip (104 mg, 0.22 mmol)溶解于 5 mL 的乙二醇乙醚中, 抽气换气三次,在氮气保护下加热至 120℃并搅拌 10 h。将所得产物通过柱层析分离(石油醚:二氯甲烷 =10:1~5:1)纯化得到橙红色固体 Ir1。

2) 铱配合物 Ir2 [(pymbtp)<sub>2</sub>Ir(tpip)]。用与配合物 Ir1 相同的合成方法以 L2 为原料合成得到深红色固体配合物 Ir2。

# 1.3 样品表征

紫外可见吸收光谱通过 Hitachi U3900/3900H 型紫外可见分光光度计测定。荧光发射光谱通过 Hitachi F-7000 型荧光光度计测定。磷光寿命通过 Horiba-Fluoromax<sup>+</sup>一体式荧光光谱仪测定。核磁共 振波谱(<sup>1</sup>H-NMR)以氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>)作溶剂,TMS 为内标,通过 Bruker AV400 型核磁共振仪测定。质 谱分析以甲醇为溶剂,用 Bruker HCT-Agilent 1200 型质谱仪测定。元素分析由 Vario EL Cube Analyzer 仪器测定。单晶结构由 Technologies Gemini A Ultra 型单晶衍射仪测定。

#### 1.4 理论计算方法

所有量子化学计算均使用 Gaussian09 软件<sup>[10]</sup>。

所有的 DFT 计算都采用 B3LYP 泛函,其中 C、H、O、N、S、P 原子采用 6-31G\*基组,而 Ir 原子采用 LANL2DZ 基组。最高占据分子轨道(HOMO)和最低 未占据分子轨道(LUMO)能级都是基于基态下几何 优化计算得到的。

# 2 结果与讨论

## 2.1 合成路线

铱配合物 Irl 和 Ir2 的合成路线如图 1 所示。



图1 配合物 Ir1 和 Ir2 的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of complexes Ir1 and Ir2

2-氯嘧啶(1)分别与2-噻吩硼酸和2-苯并噻吩硼 酸通过 Suzuki 偶联反应合成配体 L1 和 L2, 然后在 乙二醇乙醚:水(2:1)的混合溶剂中与三氯化铱反应 得到相应的氯桥,最后氯桥与二(二苯基磷酰)亚胺 的钾盐(Ktpip)在除水的乙二醇乙醚溶液中反应,分 别得到两种新型铱(III)配合物 Ir1 和 Ir2, 产率分别 为 42.5%和 34.1%。

#### 2.2 配合物的表征

2.2.1 核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)

根据 L2、配合物 Ir1 和 Ir2 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图, 所有目标化合物的化学位移(δ/10<sup>-6</sup>)数据具体解析数 据如下:

L2:  $\delta$  8.77 (d, J = 4.9 Hz, 2H),  $\delta$  8.29 (s, 1H),  $\delta$ 7.86~7.90 (m, 2H),  $\delta$  7.36~7.42 (m, 2H),  $\delta$  7.17 (t, J = 4.9 Hz, 1H).

Ir1:  $\delta$  9.09 (d, J = 3.3 Hz, 2H),  $\delta$  8.38 (s, 2H), 7.72~7.79 (m, 5H),  $\delta$  7.47~7.51 (m, 5H),  $\delta$  7.30~7.36 (m, 5H),  $\delta$  7.14 (d, J = 6.5 Hz, 5H),  $\delta$  6.84 (t, J = 6.5 Hz, 2H),  $\delta$  6.35 (t, J = 5.6 Hz, 2H),  $\delta$  6.26 (d, J = 7.7 Hz, 2H).

Ir2:  $\delta$  8.86 (d, J = 5.7 Hz, 2H),  $\delta$  8.24 (d, J = 2.6 Hz, 2H),  $\delta$  7.76~7.81 (m, 4H),  $\delta$  7.61 (dd, J = 11.9, 7.7

Hz, 6H),  $\delta$  7.42~7.47 (m, 4H),  $\delta$  7.32~7.36 (m, 6H),  $\delta$  7.16~7.20 (m, 6H),  $\delta$  6.31 (t, *J* = 5.3 Hz, 2H),  $\delta$  6.13 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H).

对于主配体 L2,  $\delta$  8.77 的双重峰为嘧啶环 3,5 位碳原子上面的氢原子,  $\delta$ =8.29 的单峰是噻吩环 3 位碳原子上面的氢原子。配合物 Ir1 的谱图  $\delta$  8.38 所含的 2 个氢原子以及  $\delta$  9.09 所含的 2 个氢原子分 别归属于环金属化主配体嘧啶环 3 位和 5 位碳原子 上面的氢原子。值得注意的是,配位氮原子旁边的 碳原子(3 位)对应化学位移小于未参与配位氮原子 旁边的碳原子(5 位)上面的氢原子,这是由于参与配 位的氮原子电子云密度降低导致的。同样的现象也 出现在配合物 Ir2 的谱图,即嘧啶环 3 位和 5 位碳 原子上面分别对应 $\delta$  8.86 和 8.24 所含的2 个氢原子。 <sup>1</sup>H-NMR 谱图内的氢原子数目(30 H 和 34 H)与配合 物 Ir1 和 Ir2 结构特征是相符的。

#### 2.2.2 高分辨质谱

目标化合物 Ir1 和 Ir2 的理论相对分子质量分别 为 931.095 和 1031.126。根据获取的高分辨质谱图, 测得的 Ir1 和 Ir2 样品的最强质子峰为 932.103 和 1032.132,均为配合物的相对分子质量加一个氢原 子的质量([M+H]<sup>+</sup>峰)。

9

Ir1: 分子式(C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>IrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), 各元素质量分数计算值为C 51.60%、H 3.25%、N 7.52%; 测定值分别为: C 51.54%、H 3.32%、N 7.54%。

Ir2: 分子式(C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>IrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), 各元素质量分数计算值为C 55.91%、H 3.32%、N 6.79%; 测定值分别为: C 55.94%、H 3.29%、N 6.84%。

两个样品中 C、H、N 含量的实验值与计算值 基本一致,进一步可判断出产物为目标化合物。

#### 2.3 配合物 Ir1 单晶结构分析

通过二氯甲烷和甲醇混合溶剂缓慢挥发的方法 成功得到铱(III)配合物 Ir1 的单晶(实际工作中未获 得 Ir2 样品),其椭球结构如图 2 所示。晶体的相关 结构参数、主要的键长和键角数据分别列于表 1 和 表 2。

从图 2 可知,中心铱是六配位形式,配位的 C、 N和O形成一个扭曲的八面体的空间构型,配位原 子分别采用 cis-O,O, cis-C,C和 trans-N,N配位方式, 与大多数金属铱配合物配位方式相同。

配合物 Ir1 的晶体属于单斜晶系, P21/n 的空间 群(表 1)。由表 2 可知, Ir-C 键和 Ir-N 键的键长分 别在 0.1973(4)~0.1984(4) nm 和 0.2035(3)~ 0.2048(3) nm 范围内,这与先前报道的铱(III)配合物的数值一 致<sup>[11]</sup>。值得注意的是, Ir1 中 Ir-O 的键长(0.2173(2) nm 和 0.2219(2) nm)稍微长于晶体数据库报道的平 均值 0.2088 nm,这可能是因于碳原子强的反式作 用<sup>[2]</sup>。此外,铱中心周围的 C-Ir-N, C-Ir-O 和 O-Ir-O键角与文献报道类似结构的铱(III)配合物中 的数据相差不大<sup>[12]</sup>。此晶体数据已收录在剑桥晶体 数据库, CCDC 号为 2149952。



Fig.2 Single crystal structure diagram of complex Ir1

#### 表1 Ir1 的晶体结构参数

Tab.1 Crystallographic data for complex Ir1

项目	数据
化学式	$C_{40}H_{31}IrN_5O_2P_2S_2\\$
分子量	931.96
晶系	单斜(Monoclinic)
空间群	$P2_1/n$
Ζ	4
a/nm	1.41949(4)
<i>b</i> /nm	1.69795(5)
<i>c</i> /nm	1.57022(5)
α/(°)	90.00
β/(°)	96.343(3)
γ/(°)	90.00
V/nm <sup>3</sup>	3761.39(19)
$D_c/g \cdot cm^{-3}$	1.646
h	$-17 \leq h \leq 16$
k	$-21 \leq k \leq 18$
l	-19≤ <i>l</i> ≤13
GOF on $(F^2)$	1.039
<i>F</i> (000)	1844
$R_{int}$	0.0331
最终R指数[I>2o(1)]	$R_1 = 0.0302^*, wR_2 = 0.0539^{**}$

#### 表 2 配合物 Ir1 选定的键长和键角

Tab.2 Selected bond lengths and angles for complex Ir1

键名	键长/nm	键名	键角/(°)
Ir1-O1	0.2173(2)	C8-Ir1-N1	80.85(15)
Ir1-O2	0.2219(2)	C8-Ir1-N3	93.25(14)
Ir1-N1	0.2048(3)	C8-Ir1-O2	88.90(11)
Ir1-N3	0.2035(3)	N3-Ir1-N1	173.42(11)
Ir1-C8	0.1973(4)	N3-Ir1-O1	89.78(12)
Ir1-C16	0.1984(4)	O1-Ir1-O2	91.53(9)
键名	键角/(°)	C16-Ir1-N1	97.7(15)
N1-Ir1-O1	91.81(10)	C16-Ir1-N3	80.49(16)
N1-Ir1-O2	88.90(11)	C16-Ir1-O2	91.11(12)
C8-Ir1-C16	94.47(14)		

# 2.4 光物理性质的研究

铱配合物 Ir1 和 Ir2 在除氧的二氯甲烷溶液中的 紫外-可见光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 3。



# 图 3 配合物 Ir1 和 Ir2 的紫外-可见吸收光谱(a)和荧光发射光谱(b)

#### 表 3 配合物 Ir1 和 Ir2 的光物理数据

Tah '	3	Photo	nhv	sical	data	of	comp	lexes	Ir1	and Ir2
1 u.o.,	<i>,</i>	1 moto	piry	orour	uuuu	O1	comp.	10/100	11 1	und n2

配合物	吸收波长(λabc)/nm	发射波长( $\lambda_{em}$ )/nm	寿命(τ)/µs	相对量子产率( $\Phi_{em}$ )/%
Ir1	225, 297, 338, 414, 470	563, 603(sh)	0.50	6.3
Ir2	226, 291, 315, 348, 401, 495	619, 676(sh)	0.63	10.1

该系列铱配合物的紫外吸收光谱(图 3(a))在 220和350nm处呈现强的吸收带,归属于自旋允许 的以配体为中心(LC)的 π-π\*电子跃迁。在大概350 nm之后呈现出较弱的吸收带,这些峰归属于金属 向配体的电荷转移(MLCT)和配体内部的电荷转移 (ILCT或LLCT)跃迁<sup>[13]</sup>。对比最大吸收带可知,配 合物 Ir2 相对于 Ir1 发生了明显的红移现象(470 nm→495 nm,如表3所列),这是由于铱配合物 Ir2 的主配体引入共轭苯环从而导致其 HOMO 轨道能 级升高和 LUMO 轨道能级降低所引起的 *E*g 能隙减 小造成的(见图 4)。

对于荧光发射光谱, 铱配合物 Ir1 和 Ir2 在二氯 甲烷溶液中的最大发射峰(图 3(b))分别为 563 和 619 nm, 对应橙黄光和红光, 两个铱配合物在光谱中产 生的红移现象是与紫外光谱的是一致的。铱配合物 Ir1 和 Ir2 的磷光寿命都在微秒级(0.50 和 0.63 μs), 短的磷光寿命可以提高自旋态的混合并且抑制三重 态激子的湮灭, 也表明它们具有三线态特征<sup>[2]</sup>。此 外, 以典型磷光 *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> 为标准(*Φ*em=97%)<sup>[14]</sup>, 在室温二氯甲烷溶液中测定了这两个铱配合物的相 对量子效率(*Φ*em: Ir1=6.3%、Ir2=10.1%), 可以看出, 配合物 Ir2 的量子效率高于 Ir1, 说明在环金属化主 配体 L1 的噻吩环上增大 π 共轭体系可以导致量子 效率明显的提高,这一实验结果与文献中报道的结 果一致<sup>[15]</sup>。进一步根据 DFT 理论计算结果(见表 4) 来看, Ir2 的 HOMO 轨道里的金属 d 轨道成分相对 于 Ir1 减小了(37.23%→23.89%),而对应的配体 π 成分增加了(58.26%→73.53%)。金属的 d-d 跃迁是 非辐射的主要通道<sup>[16]</sup>;而配体的 π-π\*跃迁主要影响 辐射跃迁速率<sup>[17]</sup>。所以, Ir2 的磷光发射过程中非 辐射跃迁减少,辐射跃迁增多,量子效率相对于 Ir1 是增大的。

#### 2.5 理论计算

利用 Gaussian 09 软件对配合物 Ir1 和 Ir2 进行 了 DFT 和 TDDFT 计算,它们的 HOMO 和 LUMO 能级及轨道片段电子云贡献情况如图4和表4所示, 表 5 总结了 TDDFT 计算最低单重态的主要电子跃 迁情况。

从图 4 和表 4 可以看出,分子中 HOMO 轨道 电子云主要分布在铱原子 d 轨道(37.23%和 23.89%) 和环金属化主配体 C^N 上(58.26%和 73.53%),而 LUMO 轨道电子云则主要集中在环金属化主配体 C^N 上(96.56 和 95.46%),辅助配体 tpip 分布极少。 因此所有配合物的最低能量自旋允许电子跃迁 (HOMO→LUMO,表 5)都应归属于金属到配体电荷 转移(MLCT)与部分配体到配体电荷转移(ILCT),理

Fig.3 UV-Vis absorption (a) and emission spectra (b) of complexes Ir1 and Ir2





#### 表4 配合物 Ir1 和 Ir2 的前线分子轨道能级及片段贡献率

Tab.4 Frontier orbital energies and fragment contribution percentages for complexes Ir1 and Ir2

1	0	1			
配合物	前线 轨道	轨道 能级/eV	金属 铱/%	环金属化 配体/%	辅助配 体/%
In1	LUMO	-3.200	2.44	96.56	1.00
111	HOMO	-5.968	37.23	58.26	4.51
Ir2	LUMO	-3.260	3.08	95.46	1.46
	HOMO	-5.782	23.89	73.53	2.58

#### 表5 配合物 Ir1 和 Ir2 最低单重态主要电子跃迁贡献和特征

Tab.5 Contributions, transition characters and oscillator strengths

of the lowest singlet states for complexes Ir1 and Ir2

	8	1	
配合物	主要轨道贡献	跃迁特征	强度
Ir1	HOMO→LUMO(98%)	MLCT/ILCT	0.0228
Ir2	HOMO→LUMO(98%)	MLCT/ILCT	0.0198

论上验证了实验紫外吸收光谱最大吸收波长的跃迁 类型。另外,通过理论计算的 HOMO/LUMO 能级 值,可以得到配合物 Ir1 和 Ir2 的能隙值(*E*g)分别为 2.768 eV 和 2.522 eV。由此可见,Ir1 的能隙大于 Ir2, 进一步解释了在光谱中 Ir2 相对于 Ir1 的红移现象。

# 3 结论

1) 以 2-氯嘧啶作为起始原料, 与 2-噻吩硼酸 及 2-苯并噻吩硼酸通过 Suzuki 偶联反应得到两种环 金属化主配体 2-嘧啶基噻吩(L1)和 2-嘧啶基苯并噻 吩(L2),进一步与三氯化铱、辅助配体二(二苯基磷 酰)亚胺的钾盐反应,合成了两种新型磷光金属铱配 合 物 [(pymbt)<sub>2</sub>Ir(tpip)] (Ir1) (产率 42.5%)和 [(pymbtp)<sub>2</sub>Ir(tpip)] (Ir2) (产率 34.1%)。

2) 采用溶剂挥发法获得配合物 Ir1 的晶体。 XRD 表征结果表明, Ir1 为单斜晶系, P2<sub>1</sub>/n 的空间 群,中心铱是六配位形式,配位的 C、N 和 O 形成 一个扭曲的八面体空间构型。经核磁共振氢谱,质 谱和元素分析确认所得产物为目标配合物 Ir1 和 Ir2。

3) 用紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱对两 个配合物的光物理性质进行了研究。铱配合物 Ir1 和 Ir2 在溶液中的最大发射峰分别为 563 nm 和 619 nm,为橙黄光和红光。结合紫外吸收和理论计算结 果可知,荧光发射来源于 <sup>3</sup>MLCT/<sup>3</sup>ILCT 的混合跃 迁。同时测定了两个铱配合物的相对量子效率,与 配合物 Ir1 相比,配合物 Ir2 的量子效率高于 Ir1, 是由于 Ir2 的主配体在 2-嘧啶基噻吩结构的噻吩环 上增大了 π 共轭体系造成其 HOMO 轨道里金属 d 轨道成分增多和主配体的 π 轨道成分减少所造成 的。本研究结果为设计合成高效的红色磷光铱配合 物发光材料提供了有意义的实验和理论依据。

## 参考文献:

- LI T Y, WU J, WU Z G, et al. Rational design of phosphorescent iridium(III) complexes for emission color tunability and their applications in OLEDs[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 374: 55-92.
- [2] 钮智刚. 几种新型铱配合物设计、合成及光电性能研究
  [D]. 南京:南京大学, 2019.
  NIU Z G. Design, synthesis and phtoelectric properties of several iridium(III) complexes[D]. Nanjing: Nanjing University, 2019.
- [3] 王姿奥, 刘学, 陈祝安, 等. 一种离子型铱磷光配合物的合成及表征[J]. 贵金属, 2021, 42(3): 31-36.
  WANG Z A, LIU X, CHEN Z A, et al. Synthesis and characterization of an ionic iridium phosphorescent complex[J]. Precious Metals, 2021, 42(3): 31-36.

- [4] KOZHEVNIKOV D N, KOZHEVNIKOV V N, SHAFI-KOV M Z, et al. Phosphorescence vs fluorescence in cyclometalated platinum(II) and iridium(III) complexes of (oligo)thienylpyridines[J]. Inorganic Chemistry, 2011, 50(8): 3804-3815.
- [5] 晏彩先,晏廷玺,姜婧,等.Ir(mpiq)2(tmd)的合成、表征及光物理性能研究[J]. 贵金属, 2020, 41(4): 8-14.
  YAN C X, YAN T X, JIANG J, et al. Study on synthesis, characterization and light-physical property of Ir(mpiq)2 (tmd)[J]. Precious Metals, 2020, 41(4): 8-14.
- [6] ZHANG H Y, WANG H T, TANNER K, et al. New phosphorescent iridium(III) dipyrrinato complexes: Synthesis, emission properties and their deep red to nearinfrared OLEDs[J]. Dalton Transactions, 2021, 50(30): 10629-10639.
- [7] ZHOU Y H, XU Q L, HAN H B, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off based on iridium complexes containing pinene sterically hindered spacer[J]. Advanced Optical Materials, 2016, 4(11): 1726-1731.
- [8] ZHU Y C, ZHOU L, LI H Y, et al. Highly efficient green and blue-green phosphorescent OLEDs based on iridium complexes with the tetraphenylimidodiphosphinate ligand [J]. Advanced Materials, 2011, 23(35): 4041-4046.
- [9] BILLINGSLEY K, BUCHWALD S L, Highly efficient monophosphine-based catalyst for the palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of heteroaryl halides and heteroaryl boronic acids and esters[J]. Journal of American Chemical Society, 2007, 129(11): 3358-3366.
- [10] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision A.01[CP]. Gaussian, Inc: Wallingford, CT, 2009.

- [11] HAN H B, CUI R Z, JING Y M, et al. Highly efficient orange-red electroluminescence of iridium complexes with good electron mobility[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(32): 8150-8159.
- [12] LAMANSKY S, DJUROVICH P, MURPHY D, et al. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes[J]. Inorganic Chemistry, 2001, 40(7): 1704-1711.
- [13] DAI J, ZHOU K, LI M, et al. Iridium (III) complexes with enhanced film amorphism as guests for efficient orange solution-processed single-layer PhOLEDs with low efficiency roll-off[J]. Dalton Transactions, 2013, 42(29): 10559-10571.
- [14] MA X F, LUO X F, YAN Z P, et al. Syntheses, crystal structures, and photoluminescence of a series of iridium(III) complexes containing the pentafluorosulfanyl group[J]. Organometallics, 2019, 38: 3553-3559.
- [15] NIU Z G, YAN L P, WU L, et al. Iridium(III) complexes adopting thienylpyridine derivatives for yellow-to-deep red OLEDs with low efficiency roll-off[J]. Dyes and Pigments, 2019, 162: 863-871.
- [16] SORIANO-DÍAZ I, ORTÍ E, GIUSSANI A. On the importance of ligand-centered excited states in the emission of cyclometalated Ir(III) complexes[J]. Inorganic Chemistry. 2021, 60: 13222-13232.
- [17] LENTZ C, MARCÉLIS L, TROIAN-GAUTIER L, et al. Excited-state behavior and photoinduced electron transfer of pH-sensitive Ir(III) complexes with cyclometallation (C/N<sup>-</sup>) ratios between 0/6 and 3/3[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 2021, 405: 112957.

13