# 吸电子基团调控苯基喹啉类铱配合物的合成及光物理性能

常桥稳'陈祝安'冯 璐²姜 雯'晏彩先\*,'刘伟平'白福全\*,2 ('昆明贵金属研究所,昆明贵研新材料科技有限公司, 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,云南贵金属实验室有限公司,昆明 650106) ('吉林大学化学学院,理论化学研究所,长春 130023)

摘要:以2,2,6,6-四甲基庚二酮(tmd)为辅助配体,2,4-二取代基苯基-4-甲基喹啉(2,4-2R-mpq)为主配体,在主配体中苯基的2 位和4位同时引入氟(F)、甲氧基(MeO)或三氟甲基(CF<sub>3</sub>),合成出3个铱磷光配合物(2,4-2R-mpq)<sub>2</sub>Ir(tmd)(R=F (1)、MeO (2)、CF<sub>3</sub> (3))。通过元素分析、核磁共振谱和单晶X射线衍射表征了配合物的组成和分子结构。通过紫外可见吸收光谱、光致发光光谱和理论计算对配合物的光物理性能进行了研究。结果表明:3个配合物的晶体均为三斜晶系,空间群均为*P*I,呈稍微扭曲的八面体构型。配合物1、2和3在溶液状态下的发射波长分别为570、582和604 nm,溶液中量子产率分别为96%、80%和80%。在主配体中苯基的2位和4位同时引入F或MeO,配合物电子云发生聚集,而引入CF<sub>3</sub>,配合物的电子云分散。与配合物3相比,配合物1和2的发射波长发生了显著的蓝移。

关键词:铱(m)配合物;磷光材料;苯基喹啉;吸电子基团;光物理性能
中图分类号:0614.82<sup>+5</sup>
文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2023)02-0255-08
DOI:10.11862/CJIC.2022.283

## Synthesis and photophysical properties of phenylquinoline iridium complexes controlled by electron-withdrawing groups

CHANG Qiao-Wen<sup>1</sup> CHEN Zhu-An<sup>1</sup> FENG Lu<sup>2</sup> JIANG Wen<sup>1</sup>

YAN Cai-Xian<sup>\*,1</sup> LIU Wei-Ping<sup>1</sup> BAI Fu-Quan<sup>\*,2</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming Guiyan New Material Technology Co., Ltd., Yunnan Precious Metals Lab Co., Ltd., Kunming 650106, China) (<sup>2</sup>Institute of Theoretical Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

**Abstract:** To study the effect of substituents on iridium phosphorescent complexes, fluorine, methoxy, or trifluoromethyl were introduced into positions 2 and 4 of phenyl at the same time to obtain 2,4-disubstituted phenyl-4-methylquinoline (2,4-2R-mpq). Three new iridium phosphorescent complexes  $(2,4-2R-mpq)_2Ir(tmd)$  (R=F (1), MeO (2), CF<sub>3</sub> (3)) were synthesized by using 2,2,6,6-tetramethylheptanedione (tmd) as the auxiliary ligand, and 2,4-2R-mpq with the electron-withdrawing group as the main ligands. The compositions and chemical structures of the complexes were characterized by elemental analysis, NMR spectroscopy, and single-crystal X-ray diffraction. The three iridium complexes belong to the triclinic system with the  $P\overline{1}$  space group. The photophysical properties of the complexes were studied by UV - Vis absorption spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, and theory calculation. The results indicate that complexes 1, 2, and 3 with the photoluminescence quantum yields of 96%, 80%, and 80% exhibited maximum emission peaks at 570, 582, and 604 nm, respectively. When F and MeO are introduced into the 2

\*通信联系人。E-mail:ycx19860706@163.com,Baifq@jlu.edu.cn

收稿日期:2022-07-14。收修改稿日期:2022-11-15。

国家自然科学基金(No. 21861023)、中央引导地方自由探索项目(No. 202207AA110006)、云南省自然科学基金重点项目(No. 2019FA047)、云南贵金属实验室科技计划项目(No. YPML - 2022050230)、云南省创新引导与科技型企业培育计划(No.202004AR040001)和云南省金属有机分子材料与器件重点实验室(No.202205AD160053)资助。

and 4 positions of phenyl on the main ligand, the electron cloud of complexes 1 and 2 are aggregated, while the  $CF_3$  is introduced, and the electron cloud of the complex is dispersed. Compared with complex 3, the emission wavelengths of complexes 1 and 2 had a significant blue shift. Different from traditional cognition, the methoxyl group represents an electron-withdrawing group. CCDC: 2217725, 1; 2217726, 2; 2217727, 3.

Keywords: iridium(III) complexes; phosphorescent materials; phenylquinoline; electron-withdrawing group; photophysical properties

近20年来,铱磷光配合物由于表现出高的发光 效率、良好的热稳定性和发光颜色容易调控等优 势,在有机发光二极管(OLED)、电化学发光池(LEC)、 光催化反应和传感器等领域有着重要的应用,引起 了越来越多科研工作者的极大兴趣[1-10]。苯基喹啉 主配体及衍生物已经广泛应用到铱磷光配合物的 研究中[11-17]。大量研究表明:苯基喹啉类铱磷光配 合物的 HOMO 能级主要分布在主配体的苯基和 铱(III)中心上,LUMO能级主要局域在喹啉环和辅助 配体上。在苯基上引入吸电子基团,能降低 HOMO 能级,增大HOMO-LUMO能级差,发射波长蓝移;在 苯基上引入给电子基团,能提高HOMO能级,减小 HOMO-LUMO能级差,使发射波长红移。Kim等<sup>[14]</sup> 合成了系列甲基取代的苯基喹啉类铱磷光配合物, 甲基引入到苯基喹啉中苯基的3位和5位,使铱磷 光配合物的发射波长发生了红移,并显著提高了铱 磷光配合物的发光效率和外量子产率。陶鹏等[12-13] 合成大量取代苯基喹啉类铱磷光配合物,与(mpg),Ir (acac)铱磷光配合物相比较,在苯基-4-甲基喹啉主 配体中苯基的间位和对位上引入甲氧基。当甲氧 基的位置处于间位时,配合物的发射波长蓝移17 nm,而当甲氧基的位置处于对位时,配合物发射波 长则红移39 nm,甲氧基位于间位和对位的2种不同 的配合物,最大发射波长相差62 nm。另外,在苯环 上引入不同数量的氟原子,发光颜色从橙红光至红 光变化,改变氟的数量实现了铱磷光配合物在560~ 590 nm范围内调控。由此可见,通过改变取代基的 供/吸电子能力、取代点位和取代基的数量均能实现 铱磷光配合物发光颜色和发射波长的调控。

取代基的供/吸电子能力又与取代基的取代点 位息息相关。通常认为甲氧基是供电子基团,但实 际上,甲氧基具有2种相反的电子效应:供电子效应 和吸电子效应,这主要与甲氧基所处苯环的位置有 关<sup>[17]</sup>。甲氧基作为吸电子基团在苯基喹唑啉和苯基 呋喃吡啶铱磷光配合物中也有报道<sup>[18-20]</sup>。我们最近 也证实了在苯基喹啉中苯基的2位和4位,甲氧基 为吸电子基团<sup>[21]</sup>。为了进一步探究吸电子基团对铱 磷光配合物发光颜色和发射波长的影响,我们用吸 电子基团修饰苯基喹啉主配体,分别在苯基空间位 阻较小的2位和4位引入吸电子的氟、甲氧基和三 氟甲基,设计、合成出3个铱磷光配合物(2,4-2Rmpq)<sub>2</sub>Ir(tmd)(R=F (1)、MeO (2)、CF<sub>3</sub> (3),2,4-2R-mpq= 2,4-二取代基苯基-4-甲基喹啉,tmd=2,2,6,6-四甲 基庚二酮),并对其光物理性能进行了研究。

## 1 实验部分

报

### 1.1 试 剂

四(2,4-二(甲氧基)苯基-4-甲基喹啉)二氯化铱 二聚体、四(2,4-二氟苯基-4-甲基喹啉)二氯化铱二 聚体和四(2,4-二(三氟甲基)苯基-4-甲基喹啉)二氯 化铱二聚体均由昆明贵金属研究所自制。其余试 剂包括tmd(98%,网化商城)、无水碳酸钠(AR,四川 西陇化工有限公司)、乙二醇单乙醚(AR,天津市光复 精细化工研究所)、二氯甲烷(AR,四川西陇化工有限 公司)、硅胶(200~300 目,山东烟台化学工业研 究院)。

#### 1.2 仪 器

单晶 X 射线衍射实验在 Bruker SMART APEX CCD 型单晶衍射仪上进行。核磁共振谱在 DRX-500型核磁共振仪上测试(氢谱:500 MHz,碳谱:125 MHz),以四甲基硅烷(TMS)为内标,氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>) 或二甲基亚砜(DMSO-d<sub>6</sub>)为溶剂。元素分析在 VARIO EL型元素分析仪上测定。光致发光光谱在 F-7000型荧光分光光度计上测试。紫外可见光谱 在 Varian Carry 50型紫外可见分光光度计上测试。

#### 1.3 配合物的合成与表征

(2,4-2R-mpq)<sub>2</sub>Ir(tmd)铱磷光配合物的合成路线 如图1所示。

1.3.1 (2,4-2F-mpq)<sub>2</sub>Ir(tmd) (1)的合成

称取四(2,4-二氟苯基-4-甲基喹啉)二氯化铱二 聚体(5.0g,3.40 mmol)、tmd(3.13g,17.00 mmol)和无 水碳酸钠(3.60g,34.00 mmol)置于500 mL三颈圆底



图 1 配合物 1~3的合成路线 Fig.1 Synthetic routes for complexes 1-3

烧瓶中,加入150mL乙二醇单乙醚,反复除气3次。 在氩气气氛下,加热回流反应4h。冷却,过滤,在 60℃下真空干燥。用二氯甲烷快速过柱,将二氯甲 烷浓缩至200 mL时,往旋蒸瓶中加入50 mL无水乙 醇,旋蒸除去二氯甲烷,过滤、干燥得到黄色固体 4.55 g, 收率为 83.7%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ 7.92(s, 2H), 7.90(d, J=1.2 Hz, 2H), 7.50~7.46(t, J=7.5 Hz, 2H), (ddd, J=8.3, 6.8, 1.3 Hz, 4H), 6.46~6.41(ddd, J=12.8, 9.3, 2.3 Hz, 2H), 6.09~6.06(dd, J=8.8, 2.3 Hz, 2H), 4.86(s, 1H), 2.89(s, 6H), 0.60 s, 18H)<sub>o</sub><sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 194.25, 166.86, 166.80, 163.26, 163.16,162.72,162.62,161.23,161.13,160.66,160.56, 155.36,155.30,148.23,146.77,131.31,130.36,127.19, 126.45, 125.92, 123.44, 120.71, 120.56, 118.19, 118.17, 118.06,118.04,97.49,97.27,97.06,89.21,40.59,27.69, 19.34。元素分析按 C<sub>43</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ir 的计算值(%):C, 59.10; H, 3.34; N, 3.21。 实测值(%): C, 59.12; H, 3.36: N. 3.24

#### 1.3.2 (2,4-2MeO-mpq)<sub>2</sub>Ir(tmd) (2)的合成

用四(2,4-二(甲氧基)苯基-4-甲基喹啉)二氯化 铱二聚体(4.90g,3.40mmol)替换四(2,4-二氟苯基-4-甲基喹啉)二氯化铱二聚体(5.0g,3.40mmol),得到红 色固体4.08g,收率为74.6%。<sup>1</sup>HNMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  8.72~8.71(d, *J*=0.7 Hz, 4H), 8.31~8.29(d, *J*= 8.9 Hz, 2H), 7.81~7.79(dd, *J*=8.2, 1.1 Hz, 2H), 7.39~ 7.33(m, 2H), 6.08~6.07(t, *J*=3.5 Hz, 2H), 5.85~5.84(d, *J*=2.3 Hz, 2H), 4.77(s, 1H), 3.99(s, 6H), 3.28(s, 6H), 2.82(s, 6H), 0.60(s, 18H)。<sup>13</sup>CNMR(125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  193.55, 169.13, 160.23, 159.79, 157.64, 148.44, 144.34, 129.22, 128.99, 127.60, 125.72, 124.35, 122.82, 121.45, 112.87, 92.25, 88.49, 55.08, 54.65, 40.48, 27.79, 19.39。 元素分析按C<sub>47</sub>H<sub>51</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ir的计算值(%): C, 62.71; H, 5.71; N, 3.11。实测值(%): C, 62.72; H, 5.69; N, 3.12。 1.3.3 (2,4-2CF<sub>3</sub>-mpq)<sub>2</sub>Ir(tmd) (3)的合成

用四(2,4-二(三氟甲基)苯基-4-甲基喹啉)二氯 化铱二聚体(6.37 g,3.40 mmol)替换四(2,4-二氟苯基 -4-甲基喹啉)二氯化铱二聚体(5.0 g,3.40 mmol),得 到红色固体 5.73 g,收率为 77.7%。<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  8.38(s,2H),7.99~7.93(m,4H),7.63(s, 2H),7.55~7.51(dd, *J*=33.6,26.2 Hz,2H),7.34~7.30 (m,2H),6.97(s,2H),4.77(s,1H),2.90(s,6H),0.59(s, 18H)。<sup>13</sup>C NMR (125 MHz,CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  194.46,166.23, 155.86,148.33,148.11,146.61,136.67,130.61,127.90, 127.65,127.45,127.22,127.12,126.68,125.26,124.33, 123.55,123.09,122.16,121.85,121.78,121.72,121.65, 117.86,88.99,40.60,27.73,19.56。元素分析按 C<sub>47</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>F<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Ir的计算值(%):C,52.08;H,3.63;N, 2.58。实测值(%):C,52.05;H,3.65;N,2.60。

#### 1.4 单晶 X 射线结构测试和解析

在室温下,将适量的3个铱()))配合物分别溶于 二氯甲烷中,加入适量的无水乙醇,过滤除去不溶 物,密封,随着二氯甲烷的缓慢挥发,分别制备得到 配合物1~3的单晶。选取大小为0.960 mm×0.250 mm×0.180 mm (1)、0.13 mm×0.11 mm×0.1 mm (2)、 0.320 mm×0.270 mm×0.230 mm (3)的配合物单晶,安 装在 Bruker APEX-II CCD型单晶X射线衍射仪上, 使用经石墨单色器化的 Mo Kα射线(λ=0.071 073 nm),以θ-ω扫描方式在设定的2θ角度范围(1.195°~ 31.547°(1)、2.277°~26.022°(2)、1.666°~25.998°(3)) 内收集衍射数据。衍射数据用SADABS程序进行经 验吸收校正,它们的晶体结构都是在Olex2上用 SHELXTL-2018程序解析和精修,对所有非氢原子 坐标及各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法 修正至收敛,氢为理论加氢。

CCDC:2217725,1;2217726,2;2217727,3°

# 2 结果与讨论

## 2.1 配合物的晶体结构

配合物1~3的晶体学数据、主要键长和键角分 别列于表1和表2中,图2给出了3个配合物的分子 结构。由表1可知3个配合物的晶体均属于三斜晶 系,空间群为*P*1。由表2中的键长和键角数据,结 合图2的分子结构,可以看出3种苯基喹啉类铱配 合物分子均呈稍微扭曲的八面体构型,中心铱(JD分 别与2个主配体2,4-2R-mpq的C原子和N原子配位 形成2个稳定五元螯合环,同时,还和tmd的2个O 原子配位形成1个稳定的六元螯合环,主配体中的2 个配位碳原子为顺式构象,2个配位氮原子则采取 反式构象。

表1	配合物1~3的晶体学数据	
----	--------------	--

Table 1	Crystallogran	hic data fo	or complexes	1-3
I abic I	Crystanograp	me uata re	n complexes	10

Parameter	1	2	3
Chemical formula	$\mathrm{C}_{43}\mathrm{H}_{39}\mathrm{F}_{4}\mathrm{IrN}_{2}\mathrm{O}_{2}$	$\mathrm{C_{47}H_{51}IrN_2O_6}$	$C_{47}H_{39}F_{12}IrN_2O_2$
Formula weight	883.96	932.10	1 084.00
<i>T /</i> K	100(2)	150	100.15
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\overline{1}$	$P\overline{1}$	$P\overline{1}$
<i>a /</i> nm	1.254 3(5)	1.082 60(7)	1.105 9(4)
<i>b</i> / nm	1.765 8(7)	1.946 37(14)	1.328 8(5)
<i>c</i> / nm	1.802 0(7)	2.150 48(14)	1.617 9(6)
α / (°)	75.337(6)	114.999(3)	80.106(5)
β/(°)	72.247(6)	93.990(3)	79.109(5)
$\gamma$ / (°)	81.599(6)	91.592(3)	67.720(5)
$V / \text{nm}^3$	3.667(3)	4.088 7(5)	2.147 2(14)
Ζ	4	4	2
$D_{\rm c}  /  ({ m g}  { m \cdot}  { m cm}^{-3})$	1.601	1.514	1.677
$\mu({ m Mo}~Klpha)$ / ${ m mm^{-1}}$	3.701	3.317	3.203
<i>F</i> (000)	1 760	1 888	1 072
$\theta$ range for collection / (°)	1.195-31.547	2.277-26.022	1.666-25.998
Reflection collected	32 544	62 788	17 755
Independent reflection	12 595	14 306	8 222
Number of parameters, restraint	953, 65	1 033, 9	585, 0
$R_{ m int}$	0.060 9	0.077 0	0.031 2
$R_1, wR_2$ (all)	0.096 9, 0.209 8	0.093 7, 0.156 8	0.028 7, 0.066 9
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.082 7, 0.201 8	0.057 6, 0.156 8	0.024 8, 0.064 3
GOF on $F^2$	1.142	1.033	1.053

表2	配合物1~	3的主要键长	(nm)和键角(°)
----	-------	--------	------------

Fable 2	Selected	bond	lengths	( <b>nm</b> ) :	and a	ngles	(°)	of	com	plexes	1-	3
---------	----------	------	---------	-----------------	-------	-------	-----	----	-----	--------	----	---

		1						
Ir1-01	0.214 9(8)	Ir1—N1	0.204 9(8)	Ir1—C23	0.196 7(10)			
Ir1—02	0.211 3(7)	Ir1—N2	0.206 3(9)	Ir1—C43	0.194 9(10)			
02—Ir1—01	86.8(3)	C43—Ir1—N2	80.9(4)	C23—Ir1—N1	79.6(3)			
N1—Ir1—N2	176.9(3)	C43—Ir1—O2	175.8(3)	C23—Ir1—O1	178.2(3)			
	2							
Ir1—01	0.214 1(6)	Ir1—N1	0.206 8(7)	Ir1—C14	0.197 5(8)			
Ir1—02	0.214 9(6)	Ir1—N2	0.205 8(7)	Ir1—C32	0.199 4(9)			

259

续表2					
 01—Ir1—02	86.0(2)	C14—Ir1—N1	79.9(3)	C32—Ir1—N2	79.8(3)
 N2—Ir1—N1	176.5(3)	C14—Ir1—O1	175.5(3)	C32—Ir1—O2	174.7(3)
		3			
 Ir1-01	0.212 3(2)	Ir1—N1	0.205 0(3)	Ir1—C14	0.196 9(3)
Ir1-02	0.214 4(2)	Ir1—N2	0.207 4(3)	Ir1—C32	0.198 1(3)
01—Ir1—02	87.05(9)	C32—Ir1—N2	78.99(12)	C14—Ir1—N1	79.36(12)
 N1—Ir1—N2	177.47(10)	C14—Ir1—O2	174.08(11)	C32—Ir1—O1	179.44(11)







### 2.2 配合物的光物理性能

第2期

室温条件下,在10 µmol·L<sup>-1</sup>的二氯甲烷溶液中 测试了配合物1~3的紫外可见光谱(图3)和光致发 光光谱(图4),对应的主要光物理性能参数列于表3 中。由图3可以看出,通过在苯基-4-甲基喹啉中苯 基的2位和4位引入氟、甲氧基、三氟甲基,制备得 到的3种铱磷光配合物的紫外可见吸收光谱比较相 似,在260~290 nm范围内有强的特征吸收峰,可归 属配体自旋允许<sup>1</sup>LC(<sup>1</sup> $\pi$ - $\pi$ \*)的跃迁。在 300~500 nm 范围内有较弱的吸收峰,该吸收源自金属的单重态 和三重态到配体的电荷转移(<sup>1</sup>MLCT和<sup>3</sup>MLCT)跃迁。 尽管3个铱磷光配合物具有相似的吸收特征,但吸 收峰的位置上存在较大的差异,与甲氧基取代铱磷 光配合物2相比,含氟取代基的铱磷光配合物1的 吸收峰位置发生了蓝移,含氟数量多的三氟甲基取 代后得到的铱磷光配合物3的吸收峰位置蓝移更明 显。这主要是受氟原子吸电子诱导效应的影响<sup>[11-12]</sup>。

由图4和表3可以看出,(2,4-2F-mpq)<sub>2</sub>Ir(tmd) (1)、(2,4-2MeO-mpq)<sub>2</sub>Ir(tmd) (2)和(2,4-2CF<sub>3</sub>-mpq)<sub>2</sub>Ir (tmd) (3)的发射波长分别为570、582和604 nm,除氧 溶液中的量子产率分别为96%、80%和80%。结果 表明,在苯基-4-甲基喹啉中苯基的2位和4位分别





引入氟、甲氧基和三氟甲基后,由于氟和三氟甲基 均为吸电子基团,配合物2的发射波长介于氟和三 氟甲基取代苯基喹啉类铱磷光配合物1和3中间, 也可以推断出甲氧基在这里体现出吸电子效应,为 吸电子基团。这与传统认知中甲氧基体现为供电 子基团不一致。前已述及,甲氧基表现出供电子还 是吸电子效应,主要与甲氧基所处的位置有关。

#### 2.3 配合物的理论计算分析

报

为了详细分析配合物的电子结构和光谱性质, 我们进行了详细的理论计算。全部计算是利用 Gaussian16程序中的密度泛函方法完成的。在根据 报道和泛函选择分析基础上,从配合物的解析结构 出发,最终采用B3LYP/LanL2TZ的方法优化了3个 配合物的基态构型,并得到了它们的分子轨道分布 特征(图5)。3个配合物具有相似的电子云分布特 征,其HOMO主要定域于主配体的苯环和中心金属



图 5 铱磷光配合物 1~3的 HOMO-LUMO 能级图 Fig.5 HOMO-LUMO energy level diagram for iridium phosphorescent complexes 1-3



Table 3	Photophysical	performance	parameters	of complexes	1-3
---------	---------------	-------------	------------	--------------	-----

Complex	$\lambda_{ m abs}$ / nm	$\lambda_{_{ m ex}}$ / nm	$\lambda_{_{ m em}}$ / nm	FWHM / nm	$\Phi_{ m PL}$
$(2,4-2F-mpq)_2$ Ir(tmd) (1)	272, 332, 448	273	570	77	0.96
$(2,4\text{-}2\text{MeO-mpq})_2\text{Ir}(\text{tmd})~(\textbf{2})$	286, 368, 460	275	582	74	0.80
$(2,4\text{-}2\text{CF}_3\text{-}\text{mpq})_2\text{Ir}(\text{tmd})~(\textbf{3})$	263, 324, 460	277	604	79	0.80

铱(III)上,LUMO能级主要定域于主配体的喹啉环上。 但取代基对电子云分布有一定的影响,CF<sub>3</sub>取代使 得配合物3的电子云较分散,发光波长会向长波方 向移动;F和MeO取代后,配合物的电子云聚集,发 光向短波方向移动。三氟甲基取代后配合物的发 射波长大于氟和甲氧基取代后配合物的发射波长, 这与光致发光光谱获得的发射波长的变化趋势是 一致的。

## 3 结 论

以2,2,6,6-四甲基庚二酮(tmd)为辅助配体,2, 4-二取代基苯基-4-喹啉(2,4-2R-mpg)为主配体,在 主配体苯基的2位和4位同时引入氟(F)、甲氧基 (MeO)或三氟甲基(CF<sub>3</sub>),成功合成出3个吸电子基团 修饰的苯基喹啉类铱磷光配合物(2,4-2R-mpq),Ir (tmd)(R=F、MeO、CF<sub>3</sub>)。利用X射线单晶衍射仪测定 了3个配合物的晶体结构,晶体均属于三斜晶系,空 间群为Pī。光物理性能研究结果表明:3个铱())配 合物具有相似的吸收特征,不同的吸电子基团导致 了吸收峰位置不同,含氟取代基吸收峰位置发生蓝 移,含氟数量越多,蓝移越明显。吸电子基团对配 合物的电子云分布有一定影响,CF,取代使得配合 物的电子云较分散,发光波长向长波方向移动,而F 和MeO取代后,配合物的电子云聚集,发光向短波 方向移动。(2,4-2F-mpg),Ir(tmd)、(2,4-2MeO-mpg),Ir (tmd)和(2,4-2CF<sub>3</sub>-mpg),Ir(tmd)的发射波长分别为 570、582和604 nm,除氧溶液中的量子产率分别为 96%、80%和80%,有作为有机电致发光材料的应用 潜力。

#### 参考文献:

- [1]Tsujimura T. OLED Displays: Fundamentals and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012:5-30
- [2]Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes. Appl. Phys. Lett., 1987,51(12):913-915
- [3]Reineke S, Linder F, Schwartz G, Seidler Nico, Walzer K, Lüssem B, Leo K. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. *Nature*, 2009,459(7244):234-238
- [4]姚远,肖静,谭静芳,王健,朱梅,殷照洋,曹立凤.多层结构的阴极 修饰层对有机电致发光器件的性能改善.光谱学与光谱分析, 2019,39(11):3383-3387

YAO Y, XIAO J, TAN J F, WANG J, ZHU M, YIN Z Y, CAO L F. Improved performance with a hybrid cathodic interfacial layer in OLEDs. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2019**,**39**(11):3383-3387

- [5]刘志伟,卞祖强,黄春辉.金属配合物的电致发光.北京:科学出版 社, 2019:78-96
  - LIU Z W, BIAN Z Q, HUANG C H. The electroluminescence of metal complexes. Beijing: Science Press, **2019**:78-96
- [6]王莹, 韦传东, 葛国平, 王邃, 梁云霄. 离子型嘧啶铱(m)配合物的合成、晶体结构及发光性能. 无机化学学报, **2018,34**(2):346-352 WANG Y, WEI C D, GE G P, WANG S, LIANG Y X. Synthesis, crystal structures and photophysical properties of ionic iridium(m) pyrimidine complexes. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2018,34**(2):346-352
- [7]廖浩森,甘君仪,夏昕,胡永旭,谢冬冬,张东煜,李晓.基于不同辅助配体的氟代二苯基苯并咪唑铱配合物的合成及溶液加工型电致发光器件.无机化学学报,2022,38(3):399-406
- LIAO H S, GAN J Y, XIA X, HU Y X, XIE D D, ZHANG D Y, LI X. Synthesis of fluorinated diphenylbenzimidazole iridium complexes based on different auxiliary ligands and solution-processed electroluminescent devices. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2022,38**(3):399-406
- [8]陈熳,王雪梅,何禹享,杨建,王松,童碧海.含三氟乙酰苯基喹啉 配体的铱配合物的合成及其电致发光性能.无机化学学报,2015, 31(12):2285-2290
- CHEN M, WANG X M, HE Y H, YANG J, WANG S, TONG B H. Synthesis and electroluminescence properties of iridium complex based on trifluoroacetylphenyl quinolone ligand. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2015,31**(12):2285-2290
- [9]周永慧, 徐秋蕾, 刘晨璐, 徐晶晶. 三个绿光铱())) 配合物的合成和 光电性质. 无机化学学报, **2020,36**(7):1267-1274

ZHOU Y H, XU Q L, LIU C L, XU J J. Synthesis and opto-electronic property of three green iridium(III) complexes. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020,36**(7):1267-1274

- [10]Ruben D C, Enrique O, Henk J B. Luminescent Ionic Transition-Metal Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells. Angew. Chem. Int. Ed., 2012,51(33):8178-8211
- [11]Fang K H, Wu L L, Huang Y T, Yang C H, Sun I W. Color tuning of iridium complexes-Part I: Substituted phenylisoquinoline-based iridium complexes as the triplet emitter. *Inorg. Chim. Acta*, 2006,359(2): 441-450
- [12]陶鹏.高效磷光铱(III)配合物的设计、合成、激发态调控及光电应用研究.太原:太原理工大学,2017:41-79

TAO P. Design, synthesis, and excited states tuning of highly efficient iridium (III) complexes for applications in optoelectronics. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, **2017**:41-79

- [13]Tao P, Li W L, Zhang J, Guo S, Zhao Q, Wang H, Wei B, Liu S J, Zhou X H, Yu Q, Xu B S, Huang W. Facile synthesis of highly efficient lepidine-based phosphorescent iridium(III) complexes for yellow and white organic light-emitting diodes. *Adv. Funct. Mater.*, 2016,26 (6):881-894
- [14]Kim D H, Cho N S, Oh H Y, Yang J H, Jeon W S, Park J S, Min C S, Kwon J H. Highly efficient red phosphorescent dopants in organic light-emitting devices. *Adv. Mater.*, **2011**,**23**(24):2721-2726
- [15]Universal Display Corporation, Kwong R, Ma B, Xia C J, Alleyne B, Brooks J. Phosphorescent materials: WO2008/109824A2. 2008-09-12.

- [16]Zhuang J Y, Li W F, Su W M, Liu Y, Shen Q, Liao L S, Zhou M. Highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes using a homoleptic iridium(III) complex as a sky-blue dopant. Org. Electron., 2013,14(10):2596-2601
- [17]Hammett L P. The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives. J. Am. Chem. Soc., 1937,59(1):96-103
- [18]田侯汝.基于苯基喹唑啉配体的红色磷光铱配合物的合成及电 致发光性质研究.大连:大连理工大学, 2021:43-47 TIAN H R. Synthesis and electroluminescence properties of red phosphorescent iridium complex based on phenyquinazoline ligands. Dalian: Dalian University of Technology, 2021:43-47
- [19]Yan Z M, Wang Y P, Ding J Q, Wang Y, Wang L X. Methoxyl modification in furo[3,2-c]pyridine based iridium complexes towards highly

efficient green- and orange-emitting electrophosphorescent devices. J. Mater. Chem. C, **2017**,**5**(46):12221-12227

报

- [20]Tian H R, Liu D, Li J Y, Ma M Y, Lan Y, Wei W K, Niu R, Song K. Pure red phosphorescent iridium (III) complexes containing phenylquinazoline ligands for highly efficient organic light-emitting diodes. New J. Chem., 2021,45(25):11253-11260
- [21]常桥稳,陈祝安,王姿奥,姜婧,余娟,刘伟平,晏彩先,陈力.基于 苯基喹啉配体修饰的铱磷光配合物及其高效纯红光有机电致发 光器件.发光学报,2022,43(10):1583-1591
  CHANG Q W, CHEN Z A, WANG Z A, JIANG J, YU J, LIU W P, YAN C X, CHEN L. Iridium phosphorescent complexes based on the

modified phenylquinoline ligand and their high-efficiency pure red organic electroluminescent device. *Chinese Journal of Luminescence*, **2022.43**(10):1583-1591