

# 基于杂原子策略热激活延迟荧光Z型链状配合物的制备、结构及光电性能研究

刘慧玲, 李佳宣, 唐贝贝, 黄家财, 渠星宇, 陈连清\*

(中南民族大学 化学与材料科学学院 & 催化转化与能源材料化学教育部重点实验室, 武汉 430074)

**摘要** 杂原子策略广泛用于调节波长和制备热激活延迟荧光材料. 通过引入不同电负性的杂原子(S、O、N), 优化了主配体和辅助配体电子云分布, 从而提高了重金属配合物的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)能级. 采用一锅溶剂热法制备了三种配体(Stz、Otz、Ntz)及其对应的配合物 $S_1^N$ 、 $S_2^N$ 、 $S_3^N$ 、 $O_1^N$ 、 $O_2^N$ 、 $O_3^N$ 、 $N_1^N$ 、 $N_2^N$ 、 $N_3^N$ . 利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振(NMR, 包括 $^1H$ 、 $^{13}C$ 、 $^{19}F$ 、 $^{31}P$ )、元素分析(EA)、质谱(MS)、X射线电子能谱(XPS)、热重分析(TGA)、紫外-可见光谱(UV)、光致发光(PL)和电化学等手段进行了表征. 单晶结构分析显示: 金属配合物表现长程有序的Z型链状结构. 其PL最大发射波长( $\lambda_{max}^{em}$ )位于470~564 nm范围内, UV最大吸收波长 $\lambda_{abs}$ 位于229~245 nm范围内, 展现了优异的发光性能, 特别是其中引入O或N杂原子的配合物, 其LUMO能级显著降低, 有利于发光波长蓝移, 这与电化学表征结果相吻合. 实验结果表明, 杂原子策略能有效调节配合物的发光波长, 为制备具有良好热稳定性良好的高效发光材料提供了有效途径.

**关键词** 杂原子策略; 热激活延迟荧光(TADF); Z型链状配合物; 光电性能; 波长调节

中图分类号 O621 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)06-0763-15

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250604

## Preparation, structure and photoelectric properties of thermally activated fluorescence-delayed Z-type chain complexes based on heteroatom strategy

LIU Huiling, LI Jiakuan, TANG Beibei, HUANG Jiakai, QU Xingyu, CHEN Lianqing\*

(School of Chemistry and Materials Science & Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China)

**Abstract** Heteroatom strategy is frequently employed in the wavelength modulation and synthesis of thermally activated fluorescence-delayed materials. By introducing heteroatoms (S, O and N) with varying electronegativity, the electron cloud distribution of both the primary and auxiliary ligand was modified, thereby the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels of the heavy metal complexes were improved. Three ligands (Stz, Otz and Ntz) and their corresponding complexes— $S_1^N$ ,  $S_2^N$ ,  $S_3^N$ ,  $O_1^N$ ,  $O_2^N$ ,  $O_3^N$ ,  $N_1^N$ ,  $N_2^N$  and  $N_3^N$  were prepared by one-pot solvothermal method and characterized by FT-IR, NMR ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$ ,  $^{31}P$ ), elemental analysis (EA), mass spectrometry (MS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, photoluminescence (PL) and electrochemical methods. Single crystal structural analysis revealed that the metal complexes exhibited a long-range ordered Z-type chain structure. The maximum photoluminescence (PL  $\lambda_{max}^{em}$ ) was observed in the range of 470-564 nm, while the UV-absorption ( $\lambda_{abs}$ ) occurred between 229-245 nm, indicating excellent luminescent performance. Particularly, the introduction of heteroatom O or N

收稿日期 2024-07-17

\* 通信作者 陈连清(1979-),男,教授,博士,研究方向:有机光电材料, E-mail: lqchen@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(52272102);湖北省青年英才开发计划资助项目(RCJH15001);湖北省杰出青年基金资助项目(2013CFA034);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CZZ24002)

lowered the LUMO energy levels of the complexes, facilitating a blue shift of the luminescence wavelength, which was consistent with the electrochemical characterization results. Experimental findings demonstrated that the heteroatom strategy effectively modulated the luminescence wavelength of the complex, providing a viable approach for developing high-efficiency luminescent materials with robust thermal stability.

**Keywords** heteroatom strategy; thermally activated delayed fluorescence (TADF); Z-type chain complexes; photoelectric properties; wavelength adjustment

杂原子效应源于杂原子和碳原子之间的电负性差异. 引入杂原子后, 在改善分子中原子的键长和晶体结构的同时, 杂原子周围的电子云密度也会发生变化, 进而影响配合物的 HOMO 和 LUMO 能级, 实现波长的调节. 例如, 含有氮原子的化合物在紫外光谱中的吸收峰会发生移动, 这是因为氮原子与周围的原子形成了不同共振结构. 杂原子策略常用于热激活延迟荧光(TADF)材料制备和波长调节<sup>[1]</sup>. 在有机共轭体系中引入杂原子, 可以作为电子给体和电子受体, 通过组合电子给体和电子受体, 可以有效改善分子内电荷转移, 实现光电性能的调控. 此外, 采用杂原子掺杂策略能有效地缩小 TADF 材料的半峰全宽(FWHM), 杂原子(N、S、O)的引入能很好地改善反系间窜越速率( $k_{\text{RISC}}$ ), 从而获得高效窄带发光二极管<sup>[2]</sup>.

表现出 TADF 的金属有机材料能 100% 利用内部量子效率, 是一种极具潜力的传统荧光和磷光材料的代替方案<sup>[3]</sup>. 大多数 TADF 分子表现出优异的发光特性, 但分子间紧密的  $\pi$ - $\pi$  堆积在聚集状态下会引起的淬灭(ACQ), 阻碍了高效发射的实现. 因此, 通过在 TADF 材料中引入杂原子来构建聚集诱导延迟荧光(AIDF)材料<sup>[4]</sup>. 重金属离子强自旋-轨道耦合效应极大地提高了激子系间窜越的概率<sup>[5]</sup>, 使这些重金属配合物能同时利用单重激发态和三重激发态能量产生磷光或 TADF<sup>[6]</sup>. LIU 等报道 2-(4,6-二氟苯基)吡啶(dFppy)为 TADF 荧光基团与磷光 Ir(III) 配合物以共价键连接, 制备出优异光物理性质的蓝绿色磷光有机发光二极管(phOLED)材料, 外量子效率(EQE)超过 20%<sup>[7]</sup>. PARK 等系统地用氧或硫原子取代 *v*-DABNA(经典蓝光材料)两个环内氮原子, 获得波长蓝移的高量子效率有机发光二极管(OLED), EQE 高达 26.9%<sup>[8]</sup>. LUO 等通过在 B/N 框架中合理引入 O 和 S 杂原子, 成功获得了四种三元硼/氮基多环杂芳烃, 发光波长由纯蓝色到黄色, EQE 达 26.7%<sup>[9]</sup>. 以下方法可以获得发光波长可调的高效稳定 OLED 材料: (1) 在共轭体系中引入杂原子, 可减小主配体共轭体系大小, 有利于降低主配体的

LUMO 能级, 保持 HOMO 能级不变, 发光波长蓝移<sup>[10]</sup>. 杂原子的存在增加了杂环周围的电子云密度, 提高了发光效率<sup>[11]</sup>. (2) 采用溶剂热一锅法合成具有 Z 型链状的重金属配合物, 增加配合物的稳定性<sup>[12]</sup>. (3) 通过引入二唑、三唑等含氮衍生物, 二炔以及含硼和磷的衍生物等杂原子集团<sup>[13]</sup>, 有效提高材料的电子传输性能, 提升电致发光器件中电子和空穴的复合几率<sup>[14]</sup>. (4) 引入不同配体场强度的辅助配体, 调节配体间的空间位阻和配体的配位场强度, 从而影响配合物发光波长<sup>[15]</sup>.

基于以上设计思路, 本文决定在保持核心刚度的同时修改供体部分, 在刚性供体核心系统性引入硫、氧或氮杂原子, 改变杂环周围的电子云密度<sup>[16]</sup>, 调节配合物的 HOMO-LUMO 能级, 提高光致发光(PL)效率和载流子传输效率<sup>[17-18]</sup>. 与传统有机 TADF 分子相比, 与金属以共价键连接后可以避免发光层分离, 抑制聚集引起的猝灭(ACQ)<sup>[19]</sup>. 以重金属铱化合物为发光核心, 杂原子掺杂刚性供体为配体, 含杂原子的二硫代碳酸二乙酯和二硫代磷酸二乙酯作为辅助配体, 设计了一系列高效发光的重金属 Z 型链状配合物材料. 经过紫外、荧光及热重检测, 验证了这些金属铱配合物具备高效发光性能, 是热稳定良好的高效发光材料.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

石油醚、水合三氯化铱、乙二醇单乙醚、正己烷、二甲基甲酰胺、氢氧化钾、碘甲烷、乙酰丙酮、对氟苯甲酸、二氯亚砷、多聚磷酸、碳酸钠、无水氯化铵、氢氧化钠、水合肼、甲苯、五硫化二磷、无水吡啶、无水乙醇、盐酸、氯化钠、乙酸乙酯、无水硫酸镁、二硫代碳酸二乙酯钠、二硫代磷酸二乙酯钾、乙二醇乙二醚、二氯甲烷. 所有试剂均从国药集团化学试剂有限公司购置, 纯度为分析纯, 使用前未进一步纯化.

傅里叶红外光谱仪(日本 IRTracer-100 型); 核

磁共振氢谱仪(德国 Bruker AVANCE III 400 M 型); X 射线光电子能谱仪(美国 VG Multilab 2000 X 型); 差示扫描量热仪(美国 Perkin-Elmer Pyris 型); 电化学工作站(中国辰华仪器 CHI660A 型); 紫外-可见光谱分光光度计(日本岛津 Perkin-Elmer Lambda-Bio35 型); 荧光光谱仪(美国 PE LS-55 型)和快原子轰击质谱仪(ZAB 3F-HF)。

晶体结构采用 SMART APEX CCD 单晶 X 射线

衍射仪测量,将  $S_3^{\wedge}N$  和  $O_3^{\wedge}N$  用惰性油粘在玻璃丝上,进行晶胞测定.采用重原子方法定位 Ir 原子,其他非氢原子则使用 SHELXL-97 程序中的全矩阵最小二乘法(Full-matrix least-squares)  $F^2$  方法进行优化.非氢原子采用各向异性热参数描述,氢原子则置于计算所得的位置,所有数据均使用 Mercury for windows 程序进行处理.金属铱配合物  $S_3^{\wedge}N$  和  $O_3^{\wedge}N$  的晶体堆积数据如表 1 所示.

表 1 配合物的晶体堆积结构数据

Tab. 1 Crystal cell stacking structure data of complexes

| Crystal Data                   | $S_3^{\wedge}N$  | $O_3^{\wedge}N$  |
|--------------------------------|--|--|
| 分子式                            | $C_{32}H_{24}F_4IrN_4PS_2O_2$                                | $C_{32}H_{24}F_4IrN_4PS_2O_4$                              |
| 分子量/(g·mol <sup>-1</sup> )     | 1016.10  | 891.84   |
| 晶系                             | Monoclinic   | Triclinic  |
| 空间群                            | $C2/c$   | $P-1$  |
| $a/\text{Å}$                   | 20.737(3)  | 11.884(2)  |
| $b/\text{Å}$                   | 14.482(2)  | 12.611(3)  |
| $c/\text{Å}$                   | 15.370(4)  | 14.567(3)  |
| $\alpha/(\text{°})$            | 90   | 77.01(3)   |
| $\beta/(\text{°})$             | 123.525(10)  | 66.69(3)   |
| $\gamma/(\text{°})$            | 90   | 62.94(3)   |
| 晶胞体积/ $\text{Å}^3$             | 3838.9(13)   | 1783.0(6)  |
| $Z$                            | 4  | 2  |
| 密度/(mg·m <sup>-3</sup> )       | 1.758  | 1.661  |
| $\mu/\text{mm}^{-1}$           | 3.802  | 3.968  |
| 温度/K                           | 296(2)   | 293(2)   |
| 波长(Mo-K $\alpha$ )/ $\text{Å}$ | 0.71073  | 0.71073  |
| 晶体尺寸/mm                        | 0.20×0.10×0.10   | 0.10×0.08×0.06   |
| $\theta/(\text{°})$            | 2.36 to 25.05  | 1.52 to 27.42  |
| 衍射指标范围                         | $-24 \leq h \leq 24, -16 \leq k \leq 17, -12 \leq l \leq 18$ | $0 \leq h \leq 15, -14 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 18$ |
| $F(000)$                       | 2016   | 872  |
| 衍射点收集                          | 9785/3380 ( $R_{\text{int}}=0.0348$ )                        | 8014/8014 ( $R_{\text{int}}=0.0000$ )                      |
| 基于 $F^2$ 的 GOF 值               | 1.033  | 1.088  |
| 残量因子 $R [I > 2\sigma(I)]$      | $R_1=0.0365, wR_2=0.0884$                                    | $R_1=0.0407, wR_2=0.1120$                                  |
| 残量因子 $R (F^2)$                 | $R_1=0.0447, wR_2=0.0944$                                    | $R_1=0.0561, wR_2=0.1212$                                  |

## 1.2 实验过程

### 1.2.1 主配体的合成

对氟苯甲酰肼的合成方法如下:首先,称取 0.05 mol 对氟苯甲酸于 50 mL 圆底烧瓶中,加入 10.00 mL  $SOCl_2$ ,搅拌回流 5.0 h.反应完全后,通过减压蒸馏除去  $SOCl_2$ ,并收集减压蒸馏得到的对氟苯甲酰氯.然后,取用 30.0 mmol 对氯苯甲酰氯加入到 27.0 mL  $CH_2Cl_2$ 中,在冰浴条件下,滴加 15 mmol 85% 水合联氨,继续搅拌 2.0 h.之后,过滤出絮状固体,进行洗涤、干燥,并通过重结晶获得前驱体对氟苯甲酰肼.

主配体 Stz、Otz、Ntz 一锅溶剂热合成步骤如图 1

所示:将 10 mmol 前驱体对氟苯甲酰肼和 30 mmol 相应的环化剂(Stz:五硫化二磷、Otz:五氧化二磷、Ntz:碳酸氢铵)放入玛瑙研钵中,仔细研磨约 0.5 h 后,转移到干燥的 50 mL 聚四氟乙烯内胆中,再加入 25 mL 甲苯.在高压反应釜加热至 140  $^{\circ}C$ ,反应 14.0 h.自然冷却至室温,过滤沉淀物并用蒸馏水洗涤,然后在 85% 乙醇中再结晶以进一步纯化,得到 Stz、Otz、Ntz.其相关物性常数及表征数据如下:

Stz:白色粉末,产率 76.6%. IR  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 3068(Ar—H), 1585(C—N), 1507, 1439(Ar—), 1231, 1143(C—F), 623(C—S—C);  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 8.02(q,  $J=5.2, 4$  H), 7.25(t,  $J=8.8, 4$  H);  $^{13}C$  NMR

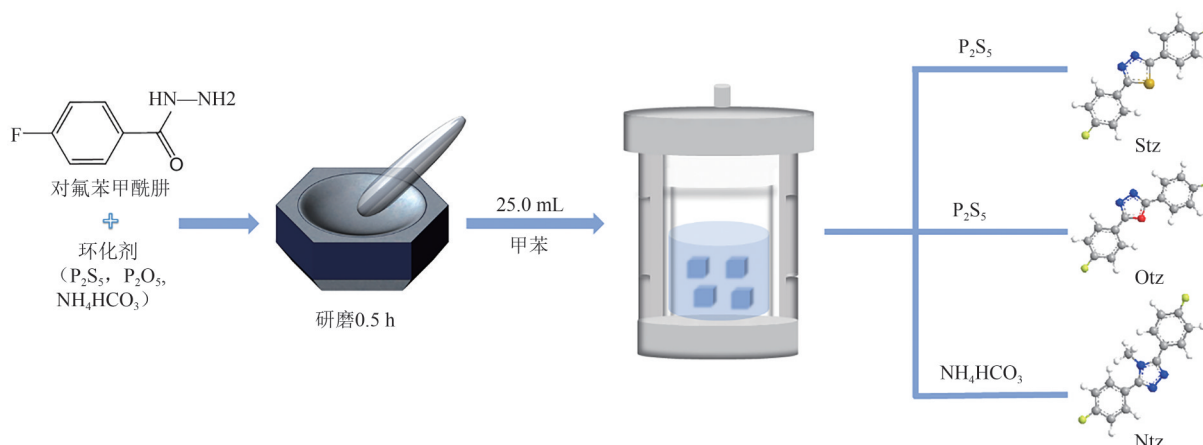


图1 主配体的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of main ligands

( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)  $\delta$ : 139.94, 129.31, 126.50, 123.22, 120.69, 109.57;  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 377 MHz)  $\delta$ : -108.09. Anal. calcd: C 61.53, H 2.58, N 10.25; found C 61.50, H 2.62, N 10.28. GC-MS ( $m/z$ ): 274 ( $\text{M}^+$ ), 153, 122, 136, 139, 107, 95.

Otz: 白色晶体, 产率 89.1%. IR  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 3071 (Ar-H), 1606 (C-N), 1494, 1352 (Ar-), 1229, 1137 (C-F), 1047 (C-O-C);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 8.09 (t,  $J=5.6$ , 4 H), 7.14 (d,  $J=8.0$ , 4 H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)  $\delta$ : 164.46, 162.13, 129.05, 121.47, 115.81;  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 377 MHz)  $\delta$ : -106.68. Anal. calcd: C 65.07, H 3.09, N 10.93; found C 65.11, H 3.19, N 10.94. GC-MS ( $m/z$ ): 258 ( $\text{M}^+$ ), 201, 136, 123, 95.

Ntz: 褐色粉末, 产率 33.5%. IR  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 3059 (Ar-H), 1533, 1484, 1363 (Ar-), 841 (C-N-C), 1615 (C-N);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 8.16 (m, 2 H), 7.77 (m, 2 H), 7.22 (t,  $J=8.4$ , 2 H), 7.14 (t,  $J=7.2$ , 2 H), 4.02 (s, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)  $\delta$ :

165.04, 164.78, 162.54, 162.31, 160.44, 154.82, 130.87, 130.78, 128.25, 128.17, 127.20, 127.17, 124.18, 124.15, 116.26, 116.04, 115.68, 115.46, 36.96;  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 377 MHz)  $\delta$ : -109.65, -112.25. Anal. calcd: C 66.43, H 4.12, N 15.51; found C 66.47, H 4.13, N 15.50. GC-MS ( $m/z$ ): 271 ( $\text{M}^+$ ), 257, 122, 136, 95.

### 1.2.2 Z型链状重金属配合物合成

一锅溶剂热合成金属铱配合物的步骤如图2所示: 称取 0.30 mmol 水合三氯化铱放入 50 mL 聚四氟乙烯内胆中, 加入 0.85 mmol 主配体、9.5 mL 乙二醇单乙醚和 3.0 mL 蒸馏水, 然后在高压反应釜中于 120 °C 反应 16 h. 反应完全后, 抽滤并洗涤析出的固体颗粒(洗涤顺序: 水、无水乙醇、正己烷), 烘干后得到固体粉末. 接着, 称取 0.1 mmol 固体粉末于 50 mL 聚四氟乙烯内胆中, 加入 0.25 mmol 辅助配体(乙酰丙酮或二硫代碳酸二乙酯钠或二硫代磷酸二乙酯钾), 1.00 mmol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 10.0 mL 乙二醇单乙醚, 于 120 °C 下反应 14 h. 待反应冷却至室温后, 抽滤并洗

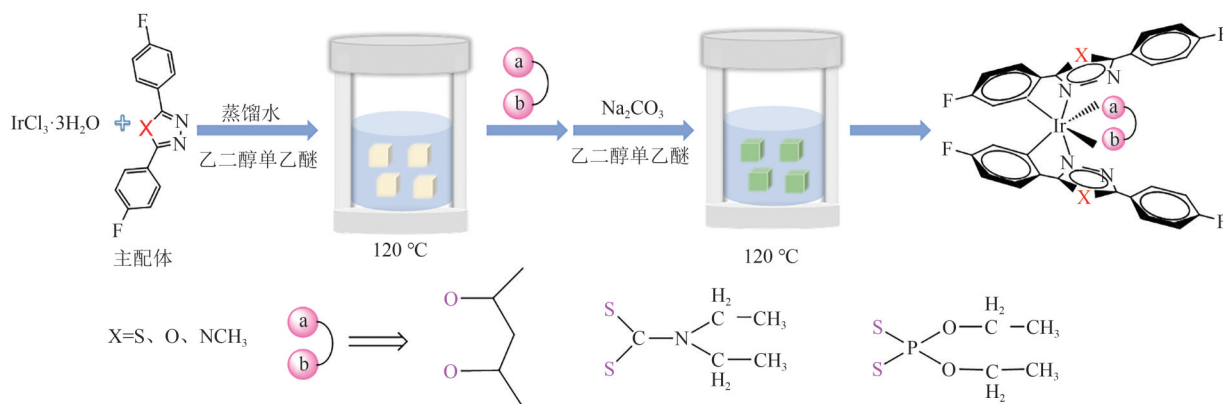


图2 一锅热合成金属铱配合物

Fig. 2 One-pot thermal synthesis of iridium complexes

涤(洗涤顺序:水、无水乙醇、正己烷),粗产品采用柱层析法分离,展开剂为氯仿/石油醚(体积比为3:1),当主配体为Stz时,得到 $S_1^{\wedge}N$ 、 $S_2^{\wedge}N$ 、 $S_3^{\wedge}N$ ;Otz时得到 $O_1^{\wedge}N$ 、 $O_2^{\wedge}N$ 、 $O_3^{\wedge}N$ ;Ntz得到 $N_1^{\wedge}N$ 、 $N_2^{\wedge}N$ 、 $N_3^{\wedge}N$ 。

$S_1^{\wedge}N$ : 红色粉末,产率60.9%。IR  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 3073 (Ar—H), 2913 (—CH<sub>3</sub>), 2865 (—CH<sub>2</sub>), 1586 (C=N), 1522, 1453, 1369 (Ar—), 1263, 1155 (C—F), 634 (C—S—C); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.04 (t,  $J=5.6$ , 4 H), 7.52 (t,  $J=5.6$ , 2 H), 7.26 (t,  $J=8.4$ , 4 H), 6.51 (t,  $J=8.4$ , 2 H), 6.15 (d,  $J=9.6$ , 2 H), 5.29 (s, 2 H), 1.94 (s, 6 H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz)  $\delta$ : 175.16, 164.83, 163.17, 132.59, 129.54, 129.47, 128.06, 126.44, 119.97, 119.73, 116.52, 116.34, 109.41, 49.21, 43.35, 12.37, 12.03; <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 377 MHz)  $\delta$ : -107.32, -108.24. Anal. calcd for C<sub>33</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Ir: C 47.15, H 2.90, N 6.63; found C 47.11, H 2.86, N 6.65. MS (FAB):  $m/z$ , 840(M<sup>+</sup>).

$S_2^{\wedge}N$ : 橘色粉末,产率66.6%。IR  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 3063 (Ar—H), 2934 (—CH<sub>3</sub>), 2863 (—CH<sub>2</sub>), 1597 (C=N), 1547, 1496, 1363, 1267 (Ar—), 1236, 1162 (C—F), 636 (C—S—C); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.11 (t,  $J=5.6$ , 4 H), 7.62 (q,  $J=5.2$ , 2 H), 7.19 (t,  $J=8.8$ , 4 H), 6.56 (t,  $J=8.8$ , 2 H), 6.28 (d,  $J=9.6$ , 2 H), 4.39 (m, 2 H), 4.14 (m, 2 H), 1.19 (t,  $J=5.2$ , 6 H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz)  $\delta$ : 175.16, 164.83, 163.17, 132.59, 129.54, 129.47, 128.06, 126.44, 119.97, 119.73, 116.52, 116.34, 109.41, 49.21, 43.35, 12.37, 12.03; <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 377 MHz)  $\delta$ : -107.53, -108.05. Anal. calcd for C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>N<sub>5</sub>S<sub>4</sub>F<sub>4</sub>Ir: C 44.63, H 2.86, N 7.93; found C 44.61, H 2.77, N 7.76. MS (FAB):  $m/z$ , 889(M<sup>+</sup>).

$S_3^{\wedge}N$ : 橘色粉末,产率57.8%。IR  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 3067 (Ar—H), 2928 (—CH<sub>3</sub>), 2848 (—CH<sub>2</sub>), 1586 (C=N), 1513, 1463, 1357, 1287 (Ar—), 1242, 1158 (C—F), 640 (C—S—C); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 7.99 (q,  $J=5.6$ , 4 H), 7.52 (q,  $J=5.2$ , 2 H), 7.14 (t,  $J=8.4$ , 4 H), 6.53 (t,  $J=8.8$ , 2 H), 6.18 (d,  $J=9.6$ , 2 H), 4.36 (m, 2 H), 4.08 (m, 2 H), 1.09 (t,  $J=5.2$ , 6 H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz)  $\delta$ : 166.85, 165.67, 163.16, 129.95, 129.91, 126.43, 116.47, 116.26, 30.29; <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 377 MHz)  $\delta$ : -106.68, -106.87; <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)  $\delta$ : 105.46. Anal. calcd for C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>F<sub>4</sub>N<sub>4</sub>PS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ir: C 41.57, H 2.64, N 6.08; found C 41.54, H 2.60, N 6.03. MS (FAB):  $m/z$ ,

923(M<sup>+</sup>).

$O_1^{\wedge}N$ : 绿色粉末,产率89%。IR  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 3056 (Ar—H), 2917 (—CH<sub>3</sub>), 2825 (—CH<sub>2</sub>), 1573 (C=N), 1513, 1463, 1357, 1287 (Ar—), 1242, 1158 (C—F), 1047 (C—O—C); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.27 (t,  $J=8.0$  Hz, 4H), 7.64 (t,  $J=6.4$  Hz, 2H), 7.27 (t,  $J=6.8$  Hz, 4H), 6.60 (t,  $J=7.6$ , 2H), 6.43 (d,  $J=9.6$  Hz, 2H), 5.14 (s, 1H), 1.62 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz)  $\delta$ : 175.16, 164.83, 163.17, 132.59, 129.54, 129.47, 128.06, 126.44, 119.97, 119.73, 116.52, 116.34, 109.41, 49.21, 43.35, 12.37, 12.03; <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, to HF)  $\delta$ : -106.8, -108.1. Anal. calcd for C<sub>33</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>Ir: C 49.19, H 2.63, N 6.95; found C 49.06, H 2.58, N 6.94. MS (FAB):  $m/z$ , 806(M<sup>+</sup>).

$O_2^{\wedge}N$ : 绿色粉末,产率88%。IR  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 3078 (Ar—H), 2932 (—CH<sub>3</sub>), 2829 (—CH<sub>2</sub>), 1563 (C=N), 1542, 1473, 1347, 1274 (Ar—), 1232, 1148 (C—F), 1039 (C—O—C); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.27 (t,  $J=7.6$  Hz, 4H), 7.63 (t,  $J=6.8$  Hz, 2H), 7.28 (t,  $J=6.8$  Hz, 4H), 6.66 (t,  $J=8.8$  Hz, 2H), 6.31 (d,  $J=9.6$  Hz, 2H), 3.82 (m, 2H), 3.54 (m, 2H), 1.29 (t,  $J=7.2$  Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz)  $\delta$ : 175.4, 166.9, 166.3, 162.9, 162.4, 154.2, 129.3, 129.2, 127.3, 121.6, 120.3, 119.7, 117.3, 110.3, 71.9, 66.8, 63.7, 16.7, 16.6; <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, to HF)  $\delta$ : -106.5, -107.4. Anal. calcd for C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Ir: C 46.36, H 2.83, N 8.19; found C 46.28, H 2.76, N 8.10. MS (FAB):  $m/z$ , 855(M<sup>+</sup>).

$O_3^{\wedge}N$ : 绿色粉末,产率86%。IR  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 3059 (Ar—H), 2920 (—CH<sub>3</sub>), 2851 (—CH<sub>2</sub>), 1573 (C=N), 1526, 1457, 1360, 1272 (Ar—), 1237, 1146 (C—F), 1038 (C—O—C); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.24 (t,  $J=5.2$  Hz, 4H), 7.63 (t,  $J=8.0$  Hz, 2H), 7.28 (t,  $J=7.2$  Hz, 4H), 6.70 (t,  $J=6.4$  Hz, 2H), 6.43 (d,  $J=7.6$  Hz, 2H), 4.45 (m, 2H), 4.20 (m, 2H), 1.35 (t,  $J=6.4$  Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz)  $\delta$ : 174.1, 164.1, 162.4, 161.6, 157.6, 128.3, 125.8, 120.6, 119.1, 118.8, 115.7, 115.5, 108.4, 108.3, 42.4, 42.1, 11.7, 11.4; <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, to H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)  $\delta$ : 106.5; <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, to HF)  $\delta$ : -105.4, -106.2. Anal. calcd for C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>F<sub>4</sub>N<sub>4</sub>PS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ir: C 43.09, H 2.71, N 6.28; found C 43.05, H 2.79, N 6.25. MS (FAB):  $m/z$ , 892(M<sup>+</sup>).

$N_1^{\wedge}N$ : 蓝色粉末,产率86%。IR  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 3064 (Ar—

H), 2917 ( $-\text{CH}_3$ ), 2856 ( $-\text{CH}_2$ ), 1586 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1527, 1440, 1362, 1279 (Ar—), 1235, 1161 ( $\text{C}-\text{F}$ ), 836 ( $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ );  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 8.24 (d,  $J=6.8$  Hz, 4H), 7.57 (d,  $J=7.2$  Hz, 8H), 6.83 (m, 6H), 5.12 (s, 1H), 1.36 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)  $\delta$ : 173.9, 160.8, 162.1, 161.2, 157.3, 128.2, 125.6, 120.3, 118.3, 118.6, 115.5, 115.2, 108.2, 108.0, 42.3, 41.8, 11.5, 11.2;  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , to HF)  $\delta$ : -105.3, -105.9. Anal. calcd for  $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_6\text{F}_4\text{Ir}$ : C 54.01, H 3.43, N 7.64; found C 53.96, H 3.39, N 7.68. MS (FAB):  $m/z$ , 734( $\text{M}^+$ ).

$\text{N}_2^{\wedge}\text{N}$ : 黄绿色粉末, 产率 85%. IR  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 3077 (Ar—H), 2935 ( $-\text{CH}_3$ ), 2847 ( $-\text{CH}_2$ ), 1572 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1527, 1458, 1349, 1273 (Ar—), 1237, 1142 ( $\text{C}-\text{F}$ ), 834 ( $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ );  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 8.21 (d,  $J=6.0$  Hz, 4H), 7.59 (d,  $J=6.8$  Hz, 8H), 6.84 (m, 6H), 4.51 (m, 2H), 4.22 (m, 2H), 1.35 (t,  $J=6.8$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)  $\delta$ : 173.2, 163.7, 161.9, 160.8, 157.3, 127.5, 125.2, 120.1, 118.4, 118.1, 115.1, 114.3, 107.6, 107.7, 41.7, 41.2, 11.2, 10.6.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , to HF)  $\delta$ : -106.7, -108.3. Anal. calcd for  $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{S}_2\text{F}_4\text{Ir}$ : C 50.62, H 3.60, N 8.94; found C 50.66, H 3.54, N 8.87. MS (FAB):  $m/z$ , 783( $\text{M}^+$ ).

$\text{N}_3^{\wedge}\text{N}$ : 黄绿色粉末, 产率 83%. IR  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 3066 (Ar—H), 2932 ( $-\text{CH}_3$ ), 2845 ( $-\text{CH}_2$ ), 1573 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1527, 1473, 1376, 1265 (Ar—), 1239, 1152 ( $\text{C}-\text{F}$ ), 842 ( $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ );  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 8.25 (d,  $J=5.6$  Hz, 4H), 7.58 (d,  $J=6.8$  Hz, 8H), 6.85 (m, 6H), 3.85 (m, 2H), 3.52 (m, 2H), 1.29 (t,  $J=6.8$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)  $\delta$ : 172.3, 161.9, 159.3, 158.1, 155.2, 126.2, 123.7, 118.9, 117.3, 116.6, 113.9, 113.6, 106.5, 106.2, 40.1, 39.4, 12.7, 10.5;  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , to HF)  $\delta$ : -107.5, -108.1;  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , to  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $\delta$ : 106.6. Anal. calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{F}_4\text{N}_6\text{PS}_2\text{O}_2\text{Ir}$ : C 46.88, H 3.44, N 6.83; found C 46.79, H 3.45, N 6.85. MS (FAB):  $m/z$ , 820( $\text{M}^+$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

为了表征化合物的分子结构,采用傅里叶红外

(FT-IR)对配体 Stz、Ntz 和 Otz 进行研究.如图 3 和表 2 所示,波数在 1625~1450  $\text{cm}^{-1}$  范围内的精细结构对应于苯环骨架的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动吸收峰,1610  $\text{cm}^{-1}$  附近则是五元杂环  $\text{C}=\text{N}$  伸缩振动吸收峰. $\text{C}-\text{F}$  伸缩振动吸收峰位在 1350~1100  $\text{cm}^{-1}$ ,分别对应配体 Stz 的 1371、1233 和 1139  $\text{cm}^{-1}$ ,配体 Otz 的 1355、1229 和 1137  $\text{cm}^{-1}$ ,以及配体 Ntz 的 1349、1249 和 1155  $\text{cm}^{-1}$ [20]. 配体 Stz 的  $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ 、配体 Otz 的  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  和配体 Ntz 的  $\text{C}-\text{N}-\text{C}$  伸缩振动吸收峰分别对应于五元杂环的 623、1047 和 832  $\text{cm}^{-1}$ ,这表明配体已成功合成[21].

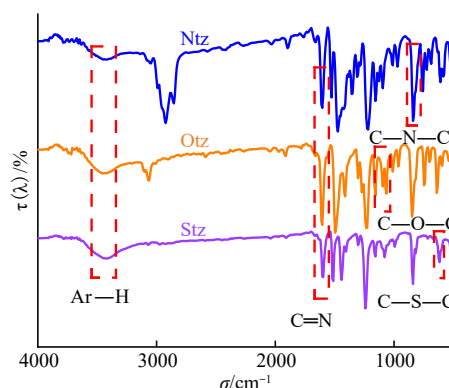


图3 配体 Stz、Otz、Ntz 红外图谱

Fig. 3 Infrared spectra of Stz, Otz, and Ntz ligands

表2 配体 Stz、Otz 及 Ntz 红外数据

Tab. 2 Infrared data of Stz, Otz, and Ntz ligands

| 化合物 | $\sigma/\text{cm}^{-1}$ |       |      | $\sigma/\text{cm}^{-1}$ |      | $\sigma/\text{cm}^{-1}$ |      |
|-----|-------------------------|-------|------|-------------------------|------|-------------------------|------|
|     | Ar—H                    | C—X—C | C=N  | Ar—                     | C—F  |                         |      |
| Stz | 3068                    | 623   | 1585 | 1507 1439               | 1371 | 1233                    | 1139 |
| Otz | 3071                    | 1047  | 1606 | 1494 1352               | 1355 | 1229                    | 1137 |
| Ntz | 3059                    | 832   | 1615 | 1533 1484               | 1349 | 1242                    | 1155 |

### 2.2 核磁共振

主配体 Stz、Otz、Ntz 的分子结构及核磁数据见图 4 和表 3. 主配体 Otz 和 Stz 含有两种不同类型的氢. 靠近吸电子基 F 的  $\text{H}_1$  约位于 7.2, 其化学位移略有增大, 靠近五元杂环  $\text{H}_2$  化学位移增加较大, 位于约 8.0, 这可能是由于五元杂环的吸电子能力大于 F 原子. 当主配体 Ntz 在 N 上的 H 被甲基取代后, 苯环上的 H 耦合裂分为 4 种不同等价质子, 这是由于邻近原子核不同的自旋取向产生的局部磁场所致.

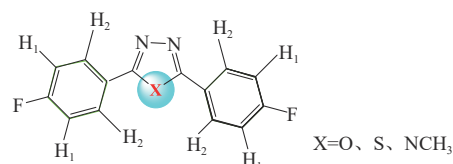


图4 配体 Stz、Otz、Ntz 的质子归属示意图

Fig. 4 Schematic diagram of proton assignment of Stz, Otz and Ntz ligands

表3 配体 Stz、Otz、Ntz 的  $^1\text{H}$  NMR 数据  
Tab. 3  $^1\text{H}$  NMR data of Stz, Otz and Ntz ligands

| 配体  | $^1\text{HNMR}$           |                | $^{19}\text{FNMR}$ |
|-----|---------------------------|----------------|--------------------|
|     | $\text{H}_1$              | $\text{H}_2$   | F                  |
| Stz | 7.25 t (8.8)              | 8.02 q (5.2)   | -108.09            |
| Otz | 7.14 t (8.0)              | 8.09 t (5.6)   | -106.68            |
| Ntz | 7.22 t (8.4), 7.14t (7.2) | 8.16 m, 7.77 m | -109.65, -112.25   |

主配体 Stz、Otz、Ntz 的分子结构及核磁数据见图5和表4.从表中可以看出,环金属化配体的  $^1\text{H}$  NMR 谱在苯环的低场区域具有非常清晰的裂分,这与主配体的质子归属相符<sup>[22]</sup>.为了清楚地归属主配体的质子,将与金属 Ir(III)配位的苯环标记为苯环A,将未与金属 Ir(III)配位的苯环标记为苯环B.苯环A上的H由于受到富电子 Ir—C 键的屏

蔽作用而向高场区域移动,苯环B上的质子相较于苯环A位于低场区域;A<sub>3</sub>处于最高场是因为它靠近具有强给电子能力的金属 Ir(III).质子 A<sub>6</sub>、B<sub>6</sub>和 B<sub>2</sub>靠近含五元杂环,由于五元杂环的杂原子(N、O、S)电负性强,反屏蔽作用大,因此质子 A<sub>5</sub>和 B<sub>5</sub>(B<sub>3</sub>)相较于质子 A<sub>6</sub>和 B<sub>6</sub>(B<sub>2</sub>)出现在较低场的区域.乙酰丙酮配体的亚甲基约在 5.20,两个二硫化物配体的亚甲基H裂分为两个多重峰,这与文献报道的基本一致.

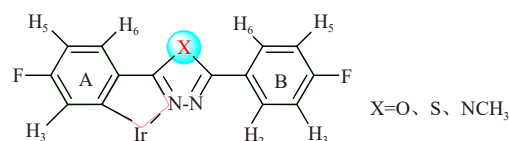


图5 配合物的质子归属示意图

Fig. 5 Schematic diagram of proton assignment of complexes

表4 配合物的  $^1\text{H}$  NMR 数据

Tab. 4  $^1\text{H}$  NMR data of complexes

| 配合物                           | 环金属化配体       |              |              |                          |                          | 辅助配体           |               |
|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------------------|----------------|---------------|
|                               | A            |              |              | B                        |                          | $\text{CH}_2$  | $\text{CH}_3$ |
|                               | $\text{H}_3$ | $\text{H}_5$ | $\text{H}_6$ | $\text{H}_3(\text{H}_5)$ | $\text{H}_2(\text{H}_6)$ |                |               |
| $\text{S}_1^{\wedge}\text{N}$ | 6.15 d(9.6)  | 6.51 t(8.4)  | 7.52 t(5.6)  | 7.26 t(8.4)              | 8.04 t(5.6)              | 5.29 s         | 1.94 s        |
| $\text{S}_2^{\wedge}\text{N}$ | 6.28 d(9.6)  | 6.56 t(8.8)  | 7.62 t(5.2)  | 7.19 t(8.8)              | 8.11 t(5.2)              | 4.39 m, 4.14 m | 1.19 t        |
| $\text{S}_3^{\wedge}\text{N}$ | 6.18 d(9.6)  | 6.53 t(8.8)  | 7.52 t(5.2)  | 7.14 t(8.4)              | 7.99 t(5.2)              | 4.36 m, 4.08 m | 1.09 t        |
| $\text{O}_1^{\wedge}\text{N}$ | 6.51 d(8.0)  | 6.60 t(7.6)  | 7.64 t(6.4)  | 7.27 t(6.8)              | 8.27 t(8.0)              | 5.14 s         | 1.62 s        |
| $\text{O}_2^{\wedge}\text{N}$ | 6.31 d(9.6)  | 6.66 t(8.8)  | 7.63 t(6.8)  | 7.28 t(6.8)              | 8.27 t(7.6)              | 3.82 m, 3.54 m | 1.29 t        |
| $\text{O}_3^{\wedge}\text{N}$ | 6.43 d(7.6)  | 6.70 t(6.4)  | 7.63 t(8.0)  | 7.28 t(7.2)              | 8.24 t(5.2)              | 4.45 m, 4.20 m | 1.35 t        |
| $\text{N}_1^{\wedge}\text{N}$ | 6.83 m       | 7.57 d(7.2)  | 7.57 d(7.2)  | 7.57 d(7.2)              | 8.24 d(6.8)              | 5.12 s         | 1.36 s        |
| $\text{N}_2^{\wedge}\text{N}$ | 6.84 m       | 7.59 d(6.8)  | 7.59 d(6.8)  | 7.59 d(6.8)              | 8.21 d(6.0)              | 4.51 m, 4.22 m | 1.35 t(6.8)   |
| $\text{N}_3^{\wedge}\text{N}$ | 6.85 m       | 7.58 d(6.8)  | 7.58 d(6.8)  | 7.58 d(6.8)              | 8.25 d(5.6)              | 3.85 m, 3.52 m | 1.29 t(6.8)   |

### 2.3 XPS分析

利用 XPS 光谱分析配合物的元素组成和价态.图6(a)展示了配合物  $\text{S}_3^{\wedge}\text{N}$  固体粉末表面的 XPS 全扫描谱图,可以看到样品表面出现了7组特征吸收峰.与各元素的 XPS 全扫描标准峰值进行对比,基本可以确定配合物中存在 C、N、O、P、S、F 和 Ir 七种元素.

由图6(b)可知, C 1s 特征吸收峰位于 285.06 eV, 与 C—C 键的结合能相对应.如图6(c)所示, O 1s 的高分辨率 XPS 谱可以拟合出结合能为 532.40 eV 和 529.60 eV 的双峰,其中强峰电子结合能 532.40 eV 与有机 C—O 键的 O 1s 的轨道结合能一致<sup>[23]</sup>.此外,如图6(d)所示,出现了明显的 N 1s 信号峰,其结合能为 400.65 eV.在图6(g)中, F 2s 的结合能在 25.46 eV 附近,与 F 的 2s 轨道一致;在图(h)中, S 2p 的结合能在 166.45 eV 和 163.30 eV 处,分别对应 S 的  $2p_{1/2}$  及  $2p_{3/2}$  轨道.

通过对 Ir 4f 的峰进行拟合,可以确定样品中 Ir 的元素化合价.可以发现 Ir 的电子结合能相差 3.00 eV,分别为 65.20 eV 和 62.20 eV,对应 Ir 元素的  $4f_{7/2}$  轨道和  $4f_{5/2}$  轨道.图6(e)中的强峰电子结合能 62.20 eV 与  $\text{IrCl}_3$  的峰位 62.7 eV 接近,说明  $\text{S}_3^{\wedge}\text{N}$  中的 Ir 元素可能以 Ir(III) 状态存在.可以看出,实验测得 XPS 各元素的吸收峰值与标准值基本吻合,均在误差范围内.

### 2.4 晶体结构

#### 2.4.1 单晶结构

金属铱配合物  $\text{S}_3^{\wedge}\text{N}$  和  $\text{O}_3^{\wedge}\text{N}$  的单晶结构及其键长和键角分别展示于图7和表5.晶体结构分析表明,金属铱配合物  $\text{S}_3^{\wedge}\text{N}$  属于单斜晶系  $C_2/c$  空间群,而金属铱配合物  $\text{O}_3^{\wedge}\text{N}$  属于三斜晶系  $P-1$  空间群.它们均由两个具有 *cis*-C, C 和 *trans*-N, N 螯合构型环金属配体以及二硫代磷酸二乙酯组成.配合物  $\text{S}_3^{\wedge}\text{N}$  和  $\text{O}_3^{\wedge}\text{N}$  均以铱金属为中心,形成高度扭曲的六配位八面体配位构型,这有利于 HOMO 和 LUMO 的分

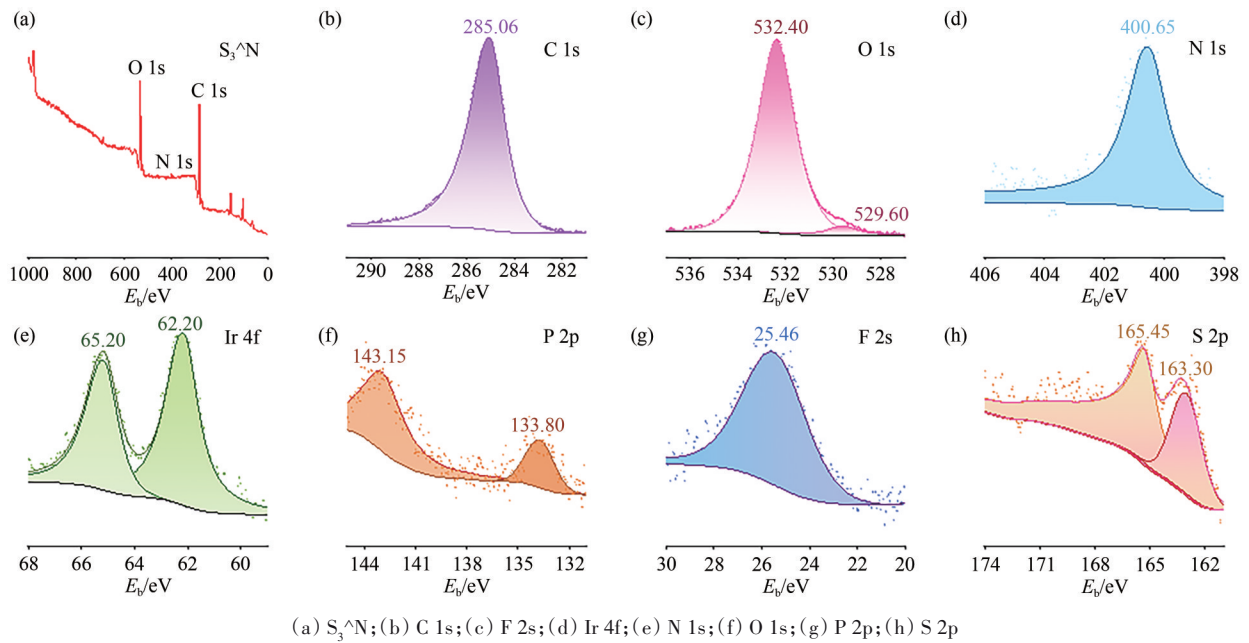
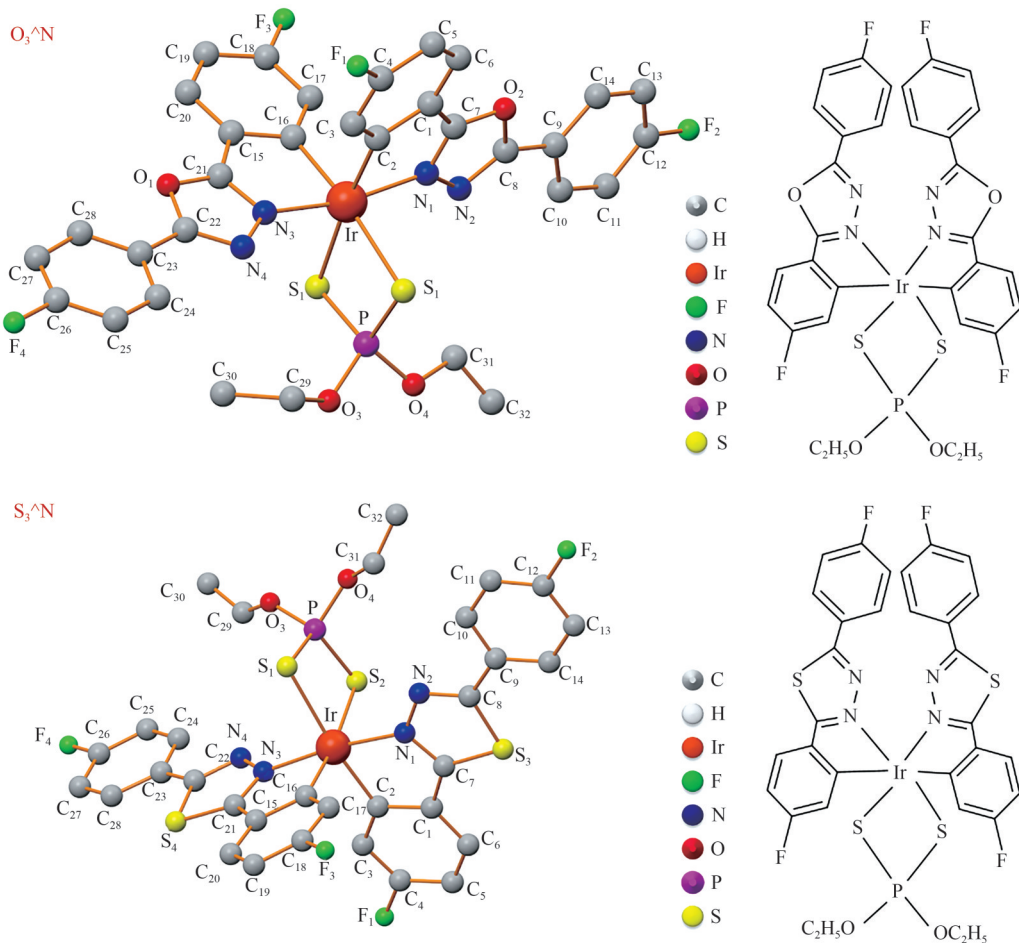
(a)  $S_3^N$ ; (b) C 1s; (c) F 2s; (d) Ir 4f; (e) N 1s; (f) O 1s; (g) P 2p; (h) S 2p图 6 配合物  $S_3^N$  的 XPS 谱图Fig. 6 XPS Spectra of  $S_3^N$  Complex

图 7 配合物的单晶图

Fig. 7 Single crystal diagrams of complexes

离<sup>[24]</sup>. 两种配合物的 C—Ir—S, N—Ir—S, C—Ir—N 的键角均有两组相同值.  $S_3^N$ 、 $O_3^N$  的 Ir—S 键长为

2.493(20) (Å) 和 2.489(22) (Å), 具有相似性, 说明两个硫原子平均极化, 整体为 -1 价.

表5 金属铱配合物 $S_3^{\wedge}N$ 和 $O_3^{\wedge}N$ 的键长和键角

| 键长键角      | 化合物                     |                         |
|-----------|-------------------------|-------------------------|
|           | $S_3^{\wedge}N$         | $O_3^{\wedge}N$         |
| Ir—C(Å)   | 2.023(69)               | 2.018(60)               |
| Ir—N(Å)   | 2.029(44)               | 2.043(54)               |
| Ir—S(Å)   | 2.493(20)               | 2.489(22)               |
| C—Ir—C(Å) | 91.70(3)                | 91.57(262)              |
| N—Ir—N(Å) | 172.55(209)             | 168.99(217)             |
| C—Ir—S(Å) | 94.08(182), 173.23(187) | 95.10(179), 174.59(211) |
| N—Ir—S(Å) | 89.37(148), 96.33(149)  | 90.34(142), 98.85(166)  |
| C—Ir—N(Å) | 79.60(238), 95.16(238)  | 79.48(260), 92.53(254)  |

#### 2.4.2 分子堆积

图8展示了 $S_3^{\wedge}N$ 和 $O_3^{\wedge}N$ 的分子堆积图.金属铱配合物表现出长程有序的Z型链状排列,具有多个分子间 $\pi-\pi$ 相互作用和氢键. $S_3^{\wedge}N$ 配合物受体苯环与苯环之间的平面间距为3.3990(129) Å,而 $O_3^{\wedge}N$ 配合物受体1,3,4-噻二唑/苯环与苯环之间的平面间距为3.2675(103) Å/3.3504(99) Å. $O_3^{\wedge}N$ 配合物受体间距更短, $\pi-\pi$ 相互作用更强,因此会出现相对红移的现象,这与图10的结论是一致的.此外, $S_3^{\wedge}N$ 配合物还存在 $C_2-H_2 \cdots F_1$ 非经典氢键,间距为2.5401(46) Å.因此, $S_3^{\wedge}N$ 配合物和 $O_3^{\wedge}N$ 配合物在晶态下可以形成纵横交错的氢键和连续的多重 $\pi-\pi$ 相互作用的净框架,这将极大地促进电荷跳跃和分子结构刚化,从而同时带来快速的电荷传输和高荧光效率<sup>[25]</sup>.

#### 2.5 热重分析

采用热重分析(TGA)对配合物的热稳定性进行了表征,结果如图9所示.在260 °C以内,三种配合物在氩气氛围下质量未发生明显变化,表明在这个温度范围内配合物能够稳定存在.超过260 °C,重量开始降低,这表明配合物在较高的温度下开始发生玻璃化转变.由于小分子发光材料在制备电致发光器件时,通常采用真空蒸镀的办法,因此具有较高的玻璃化转变温度有利于提高发光器件的稳定性,这表明制备的配合物具有较高的稳定性<sup>[26]</sup>.观察到三种配合物在300 °C以上时,质量才开始出现变化,这表明配合物在较高温度才开始分解,说明配合物具有较高的热稳定性.

#### 2.6 电化学分析

应用循环伏安法检测金属铱配合物的电化学性质,结果如图10和表6所示.根据氧化和还原过程的起始(onset)电势,运用LEEuw的经验计算公式<sup>[27]</sup>,估算了这些金属铱配合物的HOMO和LUMO能级:

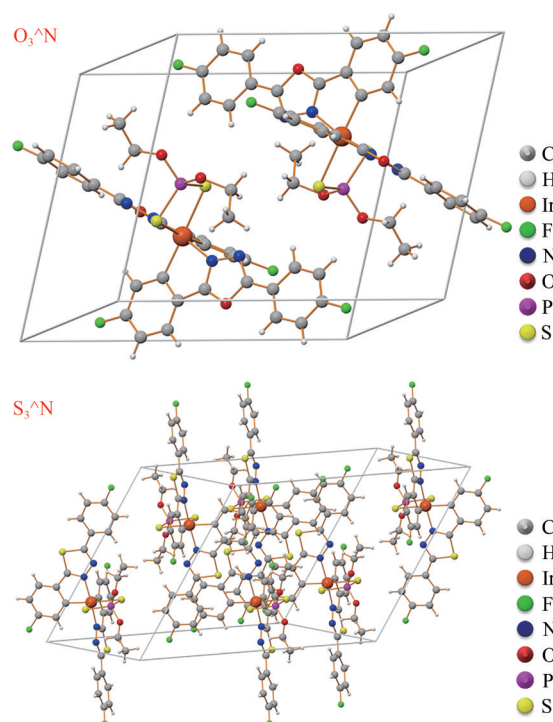
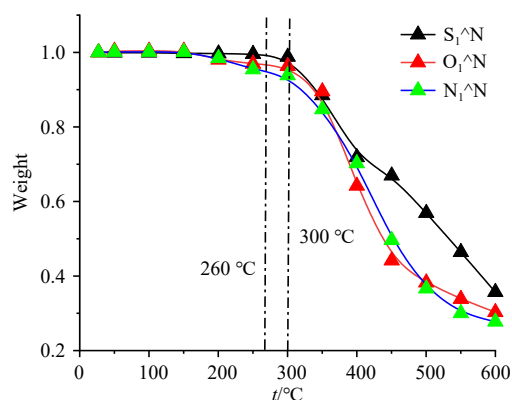


图8 配合物的分子堆积图

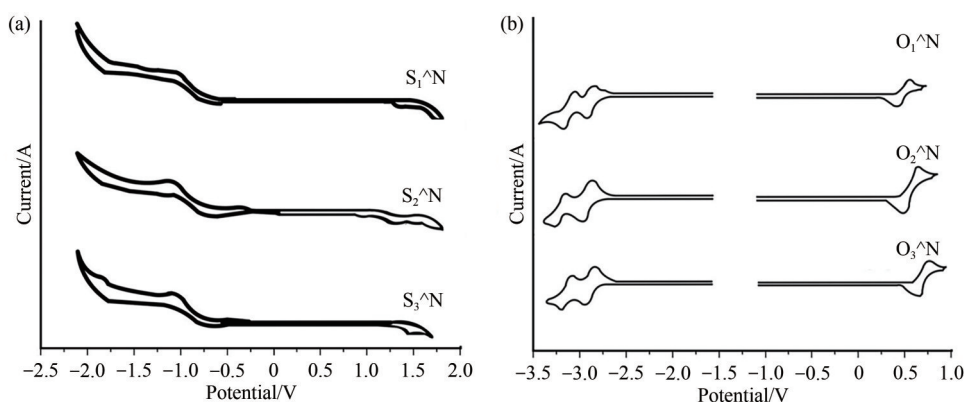
Fig. 8 Molecular stacking diagrams of complexes

图9 配合物 $S_1^{\wedge}N$ 、 $O_1^{\wedge}N$ 、 $N_1^{\wedge}N$ 的TGA谱图Fig. 9 TGA spectra of  $S_1^{\wedge}N$ ,  $O_1^{\wedge}N$ ,  $N_1^{\wedge}N$  complexes

$$\text{HOMO} = -([E_{\text{onset}}]_{\text{ox}} + 4.8) \text{ eV}$$

$$\text{LUMO} = -([E_{\text{onset}}]_{\text{red}} + 4.8) \text{ eV}$$

根据文献报道,HOMO轨道是由配体中芳环和铱轨道混杂后形成的,与辅助配体的配体场强弱有关;LUMO轨道是由主配体中五元含氮杂环的轨道构成的.根据这一原理结合图表分析,当金属铱配合物拥有相同的配体( $Stz$ 或 $Otz$ )时,它们的还原电位变化很小,LUMO轨道能级基本保持不变;而HOMO轨道能级随着辅助配体的配体场强度有规律地变化.如图9(b)中 $O_1^{\wedge}N$ 为例,用二硫代碳酸二乙酯、二硫代磷酸二乙酯取代乙酰丙酮作辅助配体,配合物 $O_2^{\wedge}N$ 和 $O_3^{\wedge}N$ 轨道能级各自额外降低了0.05 V和0.10 V,这是因为二硫代碳酸二乙酯、二硫代磷酸二



(a) Stz 系列金属铱配合物; (b) Otz 系列金属铱配合物

图 10 具有杂原子 O、N 的铱配合物循环伏安曲线

Fig. 10 Cyclic voltammograms of iridium complexes with heteroatoms O and N

表 6 金属铱配合物的电化学性质数据

Tab. 6 Electrochemical property data of iridium complexes

| 化合物             | $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}/\text{V}$ | $E_{\text{onset}}^{\text{red}}/\text{V}$ | HOMO/eV <sup>d</sup> | LUMO/eV <sup>e</sup> | $\Delta E/\text{V}^c$ |
|-----------------|---|--|----------------------|----------------------|-----------------------|
| $S_1^{\wedge}N$ | 0.65                                    | -1.44                                    | -5.45                | -3.36                | 2.09                  |
| $S_2^{\wedge}N$ | 0.72                                    | -1.43                                    | -5.52                | -3.37                | 2.15                  |
| $S_3^{\wedge}N$ | 0.74                                    | 1.45                                     | -5.54                | -3.35                | 2.19                  |
| $O_1^{\wedge}N$ | 0.66                                    | -1.76                                    | -5.46                | -3.04                | 2.42                  |
| $O_2^{\wedge}N$ | 0.71                                    | -1.77                                    | -5.51                | -3.03                | 2.48                  |
| $O_3^{\wedge}N$ | 0.76                                    | -1.75                                    | -5.56                | -3.05                | 2.51                  |

乙酯的配体场强度比乙酰丙酮大. 辅助配体的场强越大, 越能稳定 HOMO 轨道. 因此, 用二硫代碳酸二乙酯、二硫代磷酸二乙酯取代乙酰丙酮作辅助配体, 可以获得更高的氧化电位和更低的 HOMO 轨道能级, 同理对于图 9(a) 中的  $S_1^{\wedge}N$ 、 $S_2^{\wedge}N$ 、 $S_3^{\wedge}N$  也是如此. 当杂原子引入主配体时, 能一定程度上减小主配体的共轭体系大小, 有效增加主配体的 LUMO 能级, 提高配合物的发射能级. 以图中的  $O_1^{\wedge}N$  与  $S_1^{\wedge}N$  为例, 辅助配体相同, 引入杂原子不同,  $S_1^{\wedge}N$  相比于  $O_1^{\wedge}N$  的 LUMO 更低, 这可能是因为硫的供电子性大于氧<sup>[28]</sup>.

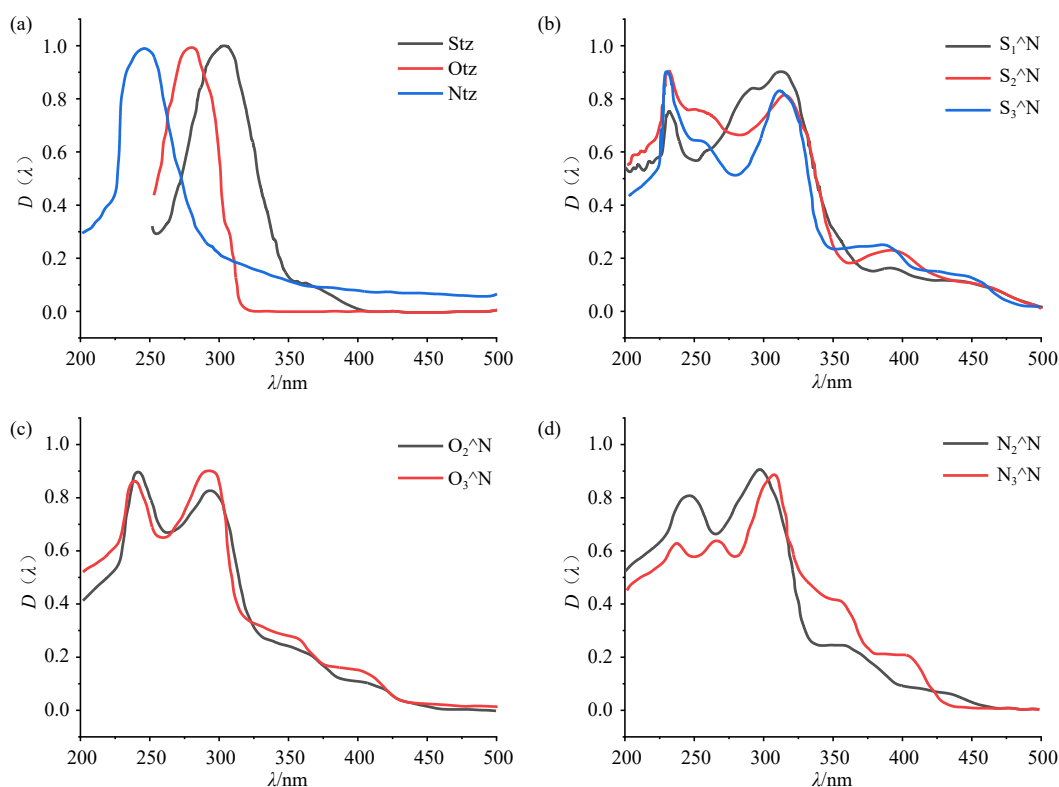
## 2.7 紫外-可见吸收光谱

三种配体及其九种金属铱配合物的紫外可见光谱及数据见图 11 及表 7. 这些化合物在  $1.41 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙酸乙酯中溶解. 图 10(a) 显示, 配体 Stz、Otz 和 Ntz 的紫外吸收波峰分别为 302、283 和 246 nm. 观察到杂原子供电性的不同导致了最大吸收峰的不同, 呈现出规律性变化, 即杂原子的供电子性顺序为  $S > O > N$ , 这与电分析结果一致. 从图 10(b) 中可以发现辅助配体二硫代碳酸二乙酯和二硫代磷酸二乙酯的强吸收带相较于辅助配体乙酰丙酮向短波方向移动. 从图 10(c) 中可以发现配合物  $O_2^{\wedge}N$  和  $O_3^{\wedge}N$  的紫外吸收曲线大致重合, 由此可看出辅助配体二硫代碳酸二乙酯和二硫代磷酸二乙酯对于主配体的

影响是基本相似的. 从图 10(d) 中可以发现  $N_1^{\wedge}N$ 、 $N_2^{\wedge}N$  吸收峰波峰相差不大, 但  $N_3^{\wedge}N$  吸收峰强度略强于  $N_2^{\wedge}N$ <sup>[29]</sup>.

铱配合物在二氯甲烷溶液的吸收光谱如图 10 所示. 实验中将重量比为 5% 的铱配合物掺杂在 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯) 薄膜中, 得到了吸收光谱. 发现无论是二氯甲烷溶液还是 PMMA 薄膜, 铱配合物展现出类似的吸收性质. 铱配合物溶液和薄膜的吸收光谱数据总结在表 7 中.

与主配体的紫外-可见吸收相比较, 可以发现配合物  $S_1^{\wedge}N$  在波长为 227 nm 和 308 nm 两处有强吸收带, 配合物  $S_3^{\wedge}N$  在波长为 225 nm 和 307 nm 两处有强吸收带, 配合物  $S_2^{\wedge}N$  在波长为 228 nm 和 309 nm 两处有强吸收带; 配合物  $O_2^{\wedge}N$  在波长为 244 nm 和 293 nm 两处有强吸收带, 配合物  $O_3^{\wedge}N$  在波长为 241 nm 和 296 nm 两处有强吸收带; 由于 CN 配体的  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收, 配合物  $N_2^{\wedge}N$  在波长为 245 nm 和 297 nm 两处有强吸收带, 配合物  $N_3^{\wedge}N$  在波长为 236 nm 和 304 nm 两处有强吸收带, 其形状和消光系数均与对应的 CN 配体相似. 由于 <sup>1</sup>MLCT (单重态金属到配体电荷转移) 的吸收, 配合物  $S_1^{\wedge}N$ 、 $S_2^{\wedge}N$ 、 $S_3^{\wedge}N$ 、 $O_2^{\wedge}N$ 、 $O_3^{\wedge}N$ 、 $N_2^{\wedge}N$ 、 $N_3^{\wedge}N$  在 320 nm 到 400 nm 出现了较弱的吸收带. 对于铱配合物来说, 在 320 nm 到 400 nm 的范围内, 产生了自旋允许的 <sup>1</sup>MLCT 吸收带和自旋禁阻的 <sup>3</sup>MLCT 吸收带. 由于重金属铱原子强的自旋轨道耦合作用, 使得通常自旋禁阻的 <sup>3</sup>MLCT 跃迁成为可能. 和 <sup>1</sup>MLCT 相当强度的 <sup>3</sup>MLCT 和 <sup>3</sup> $\pi-\pi^*$  三重激发态跃迁吸收使得配合物  $S_1^{\wedge}N$ 、 $S_2^{\wedge}N$ 、 $S_3^{\wedge}N$ 、 $O_2^{\wedge}N$ 、 $O_3^{\wedge}N$ 、 $N_2^{\wedge}N$ 、 $N_3^{\wedge}N$  的吸收光谱也在 400 nm 到 470 nm 出现了较弱的吸收带. 高强的重金属铱原子引发的自旋轨道耦合使得原本禁阻三重激发态吸收强度与单重激发态吸收强度相当<sup>[30]</sup>.



(a) 配体;(b) Stz系列金属铈配合物;(c) Otz系列金属铈配合物;(d) Ntz系列金属铈配合物

图11 配体Stz、Otz、Ntz及其对应的配合物的紫外-可见吸收图谱

Fig. 11 UV-Vis absorption spectra of Stz, Otz, Ntz ligands and their corresponding complexes

表7 配体及配合物的光物理性质

Tab. 7 Photophysical properties of ligands and complexes

| 配体/配合物                      | UV-Vis $\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ (log) |                    | PL $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ |                 |
|-----------------------------|---|--------------------|-------------------------------------|-----------------|
|                             | 溶液 <sup>①</sup>                               | 薄膜 <sup>②</sup>    | 溶液 <sup>①</sup>                     | 薄膜 <sup>②</sup> |
| Stz                         | 302(3.8)                                      | 303                | 375                                 | 377             |
| Otz                         | 283(3.7)                                      | 286                | 345                                 | 348             |
| Ntz                         | 246(3.8)                                      | 247                | 326                                 | 328             |
| S <sub>1</sub> <sup>N</sup> | 227(3.7), 256(3.6), 308(3.9), 389(3.5)        | 229, 258, 309, 391 | 564                                 | 567             |
| S <sub>2</sub> <sup>N</sup> | 228(3.7), 257(3.6), 315(3.8)                  | 230, 259, 318      | 563                                 | 565             |
| S <sub>3</sub> <sup>N</sup> | 225(3.8), 253(3.7), 307(3.8),                 | 227, 254, 309      | 565                                 | 568             |
| O <sub>2</sub> <sup>N</sup> | 244(3.7), 293(3.9)                            | 245, 296           | 480, 515                            | 482, 517        |
| O <sub>3</sub> <sup>N</sup> | 241(3.9), 296(4.0)                            | 243, 298           | 478, 513                            | 479, 515        |
| N <sub>2</sub> <sup>N</sup> | 245(3.9), 297(3.2)                            | 248, 298           | 496, 537                            | 498, 539        |
| N <sub>3</sub> <sup>N</sup> | 236(3.8), 268(4.0), 304(3.6)                  | 238, 269, 306      | 491, 531                            | 494, 533        |

① 298 K的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液.

② PMMA薄膜(5%重量比).

## 2.8 荧光光谱分析

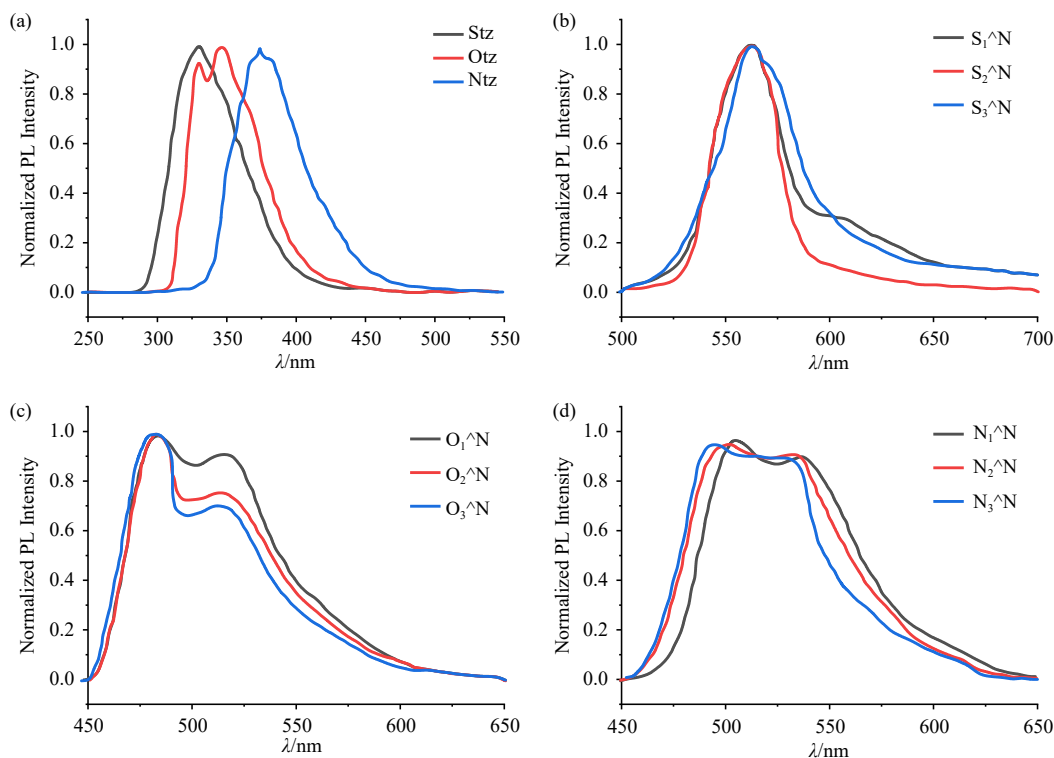
主配体及金属铈配合物的荧光谱图如图12所示.主配体及金属铈配合物的荧光谱图测定均是采用将铈配合物掺杂到PMMA薄膜中进行测定的方法.从图12(a)中可以看出,在对应激发波长的激发下,主配体Stz得到了峰值为375 nm的荧光谱图,Otz和Ntz分别得到了峰值为345 nm和326 nm的荧光图;由12(b)中不难发现,在室温下用紫外灯对PMMA薄膜中的

S<sub>1</sub><sup>N</sup>,S<sub>2</sub><sup>N</sup>及S<sub>3</sub><sup>N</sup>进行照射时,它们均发出高强度黄光.其中S<sub>1</sub><sup>N</sup>、S<sub>2</sub><sup>N</sup>、S<sub>3</sub><sup>N</sup>的峰值分别在564、563、565 nm;从图12(c)能看出用紫外灯照射室温下PMMA薄膜中的O<sub>1</sub><sup>N</sup>、O<sub>2</sub><sup>N</sup>、O<sub>3</sub><sup>N</sup>时,得到了峰值在483、480、478 nm的荧光光谱图,配合物发出强烈的绿色-蓝色荧光;从图12(d)能看出相同室温条件下用紫外灯照射PMMA薄膜中的N<sub>1</sub><sup>N</sup>、N<sub>2</sub><sup>N</sup>、N<sub>3</sub><sup>N</sup>时,三个配合物也均是发出强烈的绿色-蓝色荧光且整体相较于于

$O_1^{\wedge}N$ 、 $O_2^{\wedge}N$ 、 $O_3^{\wedge}N$  的绿色-蓝色荧光略有蓝移。

通过对图 12(b)、(c)、(d) 分析发现在同一辅助配体的情况下, 将五元杂环的 S 换为 O, 对应的配合物发射波长均发生了蓝移, 荧光也从黄色到绿-蓝色。进一步用 N-CH<sub>3</sub> 替换五元杂环中的 O, 配合物发

射波长进一步蓝移, 荧光也整体更偏蓝光。这是由于从配体 Stz 到 Otz 再到 Ntz 其 HOMO 轨道能级逐渐降低而 LUMO 轨道能级几乎保持不变。配合物的 HOMO-LUMO 能级差逐步增加, 使得配合物的发射波长能够出现蓝移。



(a) 配体; (b) Stz 系列金属铱配合物; (c) Otz 系列金属铱配合物; (d) Ntz 系列金属铱配合物

图 12 配体 Stz、Otz、Ntz 及其对应配合物在二氯甲烷溶液中的荧光光谱图

Fig. 12 Fluorescence spectra of Stz, Otz, Ntz ligands, and their corresponding complexes in dichloromethane solution

通常情况下, 金属铱配合物的磷光发射主要来自于两种三重激发态的混合<sup>[31]</sup>:  $^3LC$  (配体为中心的  $^3\pi-\pi^*$  三重激发态) 和  $^3MLCT$  (金属到配体电荷转移  $MLCT$  三重激发态); 则三重激发态的波函数可以描述为:

$$\Phi_i = a\Phi(^3LC) + b\Phi(^3MLCT), \quad (1)$$

其中:  $a$  和  $b$  是归一化系数;  $\Phi(^3LC)$  和  $\Phi(^3MLCT)$  分别是  $^3LC$  (配体为中心的  $^3\pi-\pi^*$  三重激发态) 和  $^3MLCT$  (金属到配体电荷转移  $MLCT$  三重激发态) 的波函数<sup>[32]</sup>。

从该方程式中可以看出, 金属铱(III)配合物的磷光发射主要由两个方面组成, 若  $a > b$ , 其磷光发射主要来自配体为中心的  $^3\pi-\pi^*$  三重激发态<sup>[33]</sup>; 若  $b > a$ , 则最低三重激发态主要由  $^3MLCT$  (金属到配体电荷转移带  $MLCT$  三重激发态) 构成<sup>[34]</sup>。

最低三重激发态到底以哪种为主可以通过铱(III)配合物的发射光谱的形状来判断: 若发射光谱显现了好的电子振动过程, 则磷光发射主要来自配

体为中心的  $^3\pi-\pi^*$  三重激发态, 即  $^3LC$  三线态; 反之, 若发射光谱宽而无特征, 磷光发射主要来自  $^3MLCT$  三重激发态。铱配合物的发射光谱都显现了好的电子振动态, 说明了它们的磷光发射主要来自配体为中心的  $^3\pi-\pi^*$  三重激发态, 表明了这些铱配合物的激发态与主配体<sup>[35]</sup>。

## 2.9 发光波长调节策略

为了更容易理解, 本文运用了适当的整合配体 (主配体和辅助配体) 来调节配合物的发射能量的基本思路, 并以典型的铱配合物磷光体乙酰丙酮酸二(2-苯基吡啶)合铱为策略核心。通过对配合物的主配体和辅助配体进行有目的的化学修饰与分子设计, 以达到调节发光波长的目的。

### 2.9.1 共轭体系大小

如图 13 所示, 当扩展五元杂环的共轭体系 (如苯环-噁唑; 苯环-咪唑), 铱配合物的发射波长显著地红移; 且苯并噁唑的波长相对苯噁唑明显发生红

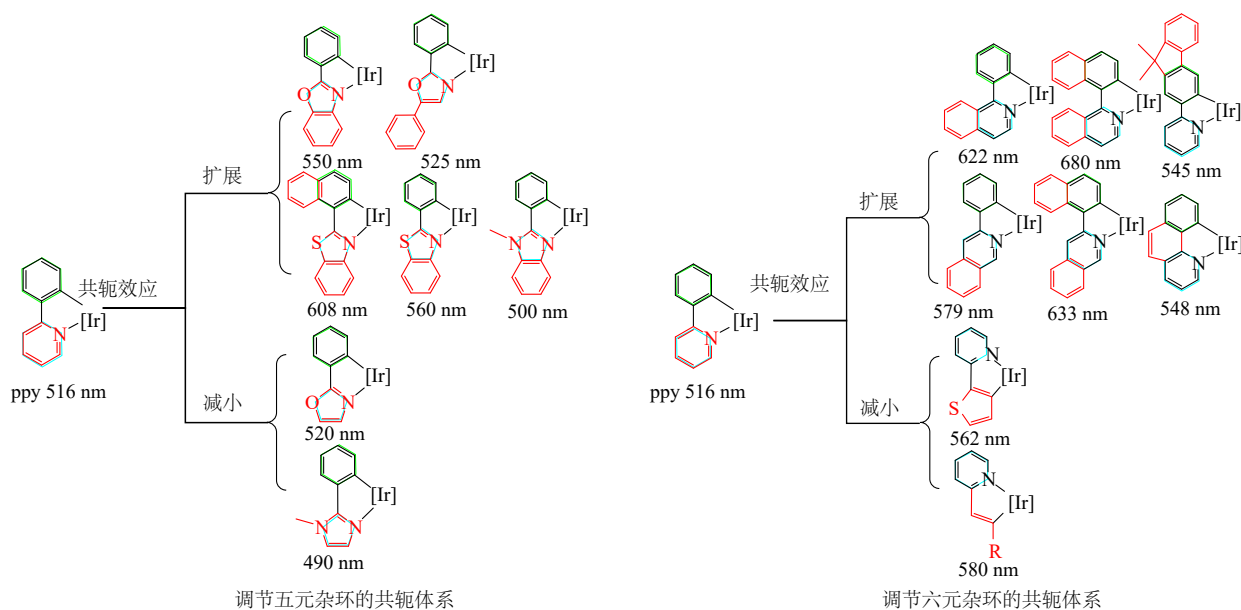


图13 共轭体系大小

Fig. 13 Size of conjugated system

移.当减小苯环的共轭体系(如苯环-吡啶-烯),铱配合物的发射波长均蓝移.无论是五元杂环、六元杂环还是苯环,其波长都随着共轭体系的增大而出现明显的红移,这可能是因为共轭体系能共享电子,降低分子的电子能量.减小苯环的吡啶环体系(吡啶环-噁唑环;吡啶环-噻唑环),铱配合物的发射波长稍微地红移;若是吡啶环-咪唑环,铱配合物的发射波长终于发生了蓝移,这表明只有用其他的含氮杂环取代吡啶环才有可能获得有效的蓝光发射.

### 2.9.2 主配体杂原子效应

含氮吡唑或含氮卡宾取代主配体中的吡啶环,能够有效增加主配体的LUMO能级,导致波长蓝移,从而提高配合物的发射能级(如图14所示).在五元

杂环内,引入杂原子(N、O),无论是在邻位还是对位,都能有效降低LUMO能级,使波长发生变化.根据这个结论,可以设计出行之有效的波长调节策略.

### 2.9.3 辅助配体杂原子效应

Thompson等人的研究表明,配位场较强的辅助配体能够稳定配合物的HOMO轨道能级,致使配合物发光波长蓝移.如图15所示,通过引入三唑、四唑等二氮配体,二炔以及含硼和磷的衍生物,可以有效地降低配合物的HOMO能级,从而实现配合物发射波长向短波方向的移动.

## 3 结语

本文采用杂原子策略,通过一锅溶剂热法成功制备一系列热稳定性优异的Z型链状金属铱配合物.主配体和辅助配体的结构修饰有效地限制了铱(III)配合物的分子内旋转和振动,提高了电荷转移速率和荧光效率.此外,在主配体引入杂原子O、N可显著提高五元杂环铱(III)配合物LUMO能级,产生蓝光发射,而引入杂原子S产生绿光发射.辅助配体的配体场强度也能有效影响五元杂环铱(III)配合物HOMO能级,实现波长调节.光致发光波长随杂原子供电性呈现出规律性变化,即杂原子的供电子性越强,波长越红移.因此,通过适当的杂原子引入以及主配体、辅助配体的选择,可以实现波长的调节.这些研究结果可为有机光电材料的分子设计以及利用杂原子策略以获得重 $\pi$ 共轭、刚性分子结

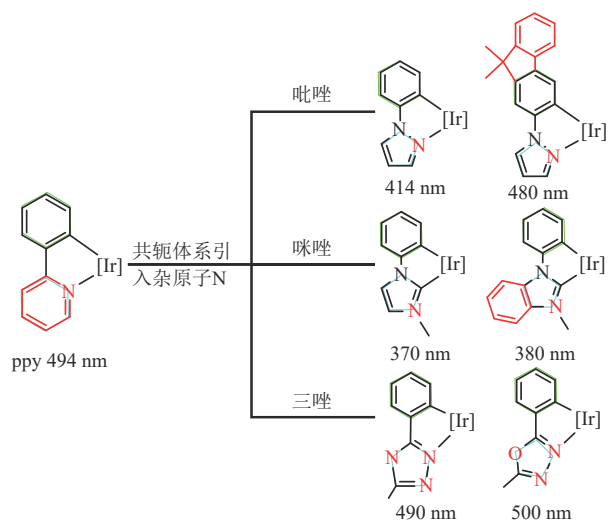


图14 主配体杂原子效应

Fig. 14 Heteroatom effect of main ligand

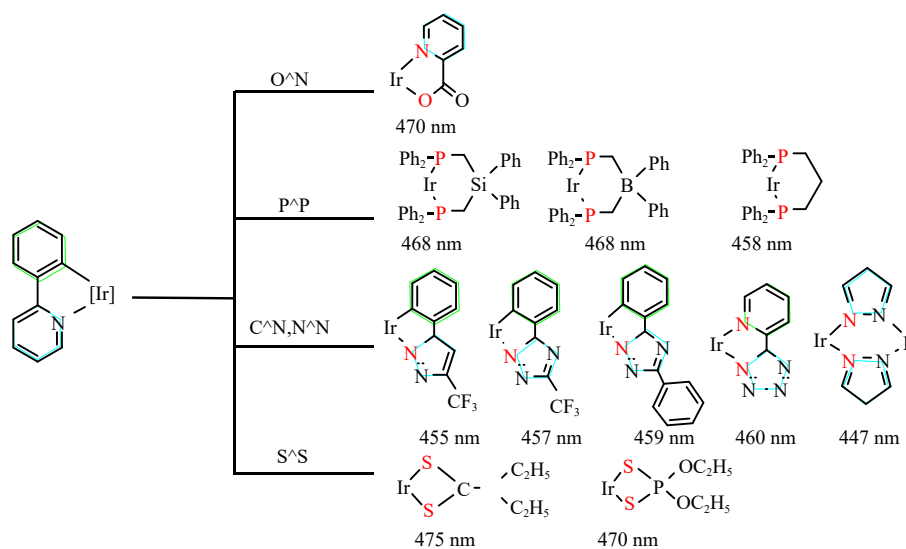


图 15 辅助配体杂原子效应

Fig. 15 auxiliary ligand heteroatom effect

构和先进光电性能提供了新的前景.

#### 参 考 文 献

- [1] HUANG F, FAN X C, CHENG Y C, et al. Combining carbazole building blocks and  $\nu$ -DABNA heteroatom alignment for a double boron-embedded MR-TADF emitter with improved performance [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2023, 62(32): e202306413.
- [2] CAI M, AUFRAY M, ZHANG D, et al. Enhancing spin-orbital coupling in deep-blue/blue TADF emitters by minimizing the distance from the heteroatoms in donors to acceptors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 127591.
- [3] XIE F M, AN Z D, XIE M, et al. Tert-Butyl substituted hetero-donor TADF compounds for efficient solution-processed non-doped blue OLEDs [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(17): 5769-5776.
- [4] MA Z, WANG Y, LIU Y, et al. Constructing high-efficiency aggregation-induced delayed fluorescence molecules and OLEDs applying C-H...N hydrogen bond manipulation strategy [J]. *Dyes and Pigments*, 2023, 215: 111298.
- [5] DING S, LIANG Z, GO D, et al. Observation of the orbital rashba-edelstein magnetoresistance [J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(6): 067201.
- [6] SUN H, ZHANG Q, MENG L, et al. Thermal control over phosphorescence or thermally activated delayed fluorescence in a metal-organic framework [J]. *Chemical Science*, 2024, 15(23): 8905-8912.
- [7] LIU Y, XIE Y, CHENG Y, et al. High-efficiency emissive dendritic phosphorescent iridium (III) complex with thermally activated delayed fluorescence molecules as functional light-harvesting moieties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140747.
- [8] PARK I S, YANG M, SHIBATA H, et al. Achieving ultimate narrowband and ultrapure blue organic light-emitting diodes based on polycyclo-heteraborin multi-resonance delayed-fluorescence emitters [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(9): e2107951.
- [9] LUO X F, NI H X, LV A Q, et al. High-efficiency and narrowband OLEDs from blue to yellow with ternary boron/nitrogen-based polycyclic heteroaromatic emitters [J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(16): 2200504.
- [10] WU C, SHI K, LI S, et al. Design strategies of iridium (III) complexes for highly efficient saturated blue phosphorescent OLEDs with improved lifetime [J]. *EnergyChem*, 2024, 6(2): 100120.
- [11] CORRÊA SANTOS D, DE FÁTIMA VIEIRA MARQUES M. Blue light polymeric emitters for the development of OLED devices [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(16): 12529-12565.
- [12] BORKAR R L, SATHIYENDIRAN M. Self-assembly of tetrahonium Z-shaped metallocupramolecule [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2024, 1007: 123025.
- [13] BAEK S H, PARK J Y, WOO S J, et al. Synergistic enhancement of emitting dipole orientation between Pt-based phosphorescent sensitizers and Boron-based multi-resonance fluorescent emitters for high-performance phosphor-sensitized fluorescent organic light-emitting diodes [J]. *Small Structures*, 2024: 2300564.
- [14] PARK J, LIM J, LEE J Y. A silane-based host material with improved electron transport properties for

- phosphorescent OLEDs with high efficiency and low efficiency roll-off [J]. *Science China Materials*, 2023, 66(5): 1997-2003.
- [15] YAN W, LI Y, HUO P, et al. Fine tuning the steric hindrance of the Eu (ii) tris (pyrazolyl) borate complex for a blue organic light-emitting diode [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(26): 9834-9840.
- [16] SU N, LI S, YANG K, et al. High efficiency electroluminescence of orange-red iridium (III) complexes for OLEDs with an EQE over 30% [J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 195: 109733.
- [17] YAO H, YUAN L, PEI L, et al. Phosphorescent Pt (ii) acetylacetonate complexes bearing 9-(pyrimidin-2-yl)-9H-carbazole ligand: Syntheses, photophysical properties and OLED applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(47): 16679-16688.
- [18] KATERIS N, XU R, WANG H. HOMO-LUMO energy gaps of complexes of transition metals with single and multi-ring aromatics [J]. *Combustion and Flame*, 2023, 257: 112513.
- [19] ZENG L, WANG X Y, LI N, et al. Low-power, non-coherent light-triggered two-photon absorption *via* extending the lifetime of the transition state [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 511: 215868.
- [20] 韩浩然,刘欣,许泽军,等.水性超支化聚氨酯丙烯酸酯乳液的合成与性能[J].*中南民族大学学报(自然科学版)*,2024,43(3):289-294.
- [21] 陈连清,雷金澍,王川川,等.荧光吡唑酰胺二唑类衍生物的合成、表征及抗菌活性研究[J].*中南民族大学学报(自然科学版)*,2022,41(5):513-520.
- [22] ZHENG Y, HUO J, XIAO S, et al. Synthesis, photoluminescence and electroluminescence properties of a new blue emitter containing carbazole, acridine and diphenyl sulfone units [J]. *Organic Electronics*, 2022, 101: 106411.
- [23] 张洋洋,崔丽丽,刘科,等.基于果糖和多巴胺的碳点制备及性能[J].*中南民族大学学报(自然科学版)*, 2024,43(3):319-325.
- [24] HAN T, ZHANG Y, ZHANG X Y, et al. Orange to red iridium (iii) complexes possessing good electron mobility with a pyrimidine-4-carboxylic acid ligand for high-performance solution-processed OLEDs with an EQE over 31% [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(6): 1819-1827.
- [25] CHEN Z, GU Q, LI M, et al. Extended  $\Pi$ -conjugation toward efficient orange purely organic phosphorescence OLEDs [J]. *Advanced Optical Materials*, 2024, 12(12): 2302503.
- [26] CHEN A, DENG M, LU Z, et al. Ultrafine iridium nanoparticles prepared without a surfactant for the acidic oxygen evolution reaction [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7(20): 4900-4907.
- [27] DE LEEUW D M, SIMENON M M J, BROWN A R, et al. Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices [J]. *Synthetic Metals*, 1997, 87(1): 53-59.
- [28] GÓRSKI K, NOWORYTA K, MECH-PISKORZ J. Influence of the heteroatom introduction on the physicochemical properties of 5-heterotruxenes containing nitrogen, oxygen and sulfur atom [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(69): 42363-42377.
- [29] GUO J, ZHANG Z, WU P, et al. Co-deposited copper (I) complexes integrating phosphorescence and TADF properties for highly efficient OLEDs [J]. *Journal of Luminescence*, 2021, 239: 118354.
- [30] PAN X, KHANAL D R, KWON O, et al. Magneto-optical studies of organic electroluminescent materials having fast reverse intersystem crossing [J]. *Physical Review Applied*, 2024, 21(3): 034057.
- [31] LI G, ZHENG J, ZHAO X, et al. Tuning the excited state of tetradentate Pd (II) complexes for highly efficient deep-blue phosphorescent materials [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(18): 13502-13516.
- [32] QI Y, CHEN C, ZHENG C, et al. Heteroatom-bridged heterofluorenes: A theoretical study on molecular structures and optoelectronic properties [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(6): 3675-3682.
- [33] WU Q, ZHOU W, DENG F, et al. HOMO/LUMO Energy level tuning of bithiophenimide and its homopolymer by heteroatom relative position engineering [J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(6): 226.
- [34] DUAN K, ZHU Y, LIU Z, et al. A wide-bandgap, high-mobility electron-transporting material containing a 9, 9'-spirobithioxanthene skeleton [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132215.
- [35] 李襄宏,胡玉梅.一种绿色磷光铱配合物的合成、表征及发光性质[J].*中南民族大学学报(自然科学版)*, 2010,29(3):6-9.