系列 2-苯基喹啉类铱配合物的合成及电化学发光性能研究

童碧海^a 梅群波^{*,b} 李志文^c 董永平^a 张千峰^a

(^a 安徽工业大学 冶金与资源学院 分子工程与应用化学研究所 马鞍山 243002)

(^b 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院 江苏省有机电子与平板显示重点实验室 南京 210046)

(^c 庆元中学 庆元 323800)

摘要 以 4-甲氧羰基-2-苯基喹啉为环金属配体, N^N 辅助配体为解离配体合成了一系列离子型环金属铱配合物. 配合物的结构通过质谱、核磁进行了表征. 配合物 **1** 还测试了其单晶结构. 对配合物的紫外、磷光性质进行了表征, 溶液状态下为红光发射, 波长在 610~620 nm 之间, 磷光寿命在 133~496 ns 之间, 量子效率在 0.7%~16.6% 之间. 铱配合物的电化学发光与 Ru(bpy)₃²⁺ 有所不同, 发光电位比 Ru(bpy)₃²⁺ 要高, 且大部分铱配合物在正负电位都能发光, 最大发光强度是 Ru(bpy)₃²⁺ 的三倍.

关键词 环金属铱(III)配合物; 2-苯基喹啉; 电化学发光(ECL)

Investigation on the Electrochemiluminescence Properties of a Series of Cyclometalated Iridium(III) Complexes Based on 2-Phenylquinoline Derivatives

Tong, Bihai^a Mei, Qunbo^{*,b} Li, Zhiwen^c Dong, Yongping^a Zhang, Qianfeng^a

(^a College of Metallurgy and Resources, Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Maanshan 243002)

(^b Jiangsu Key Lab of Organic Electronics & Information Displays and Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications (NUPT), Nanjing 210046)

(^c Qingyuan Middle School, Qingyuan 323800)

Abstract A series of cyclometalated iridium(III) complexes ([Ir(pqcm)₂(bpy)][PF₆] (**1**), [Ir(pqcm)₂(dafo)][PF₆] (**2**), [Ir(pqcm)₂(phen)][PF₆] (**3**), [Ir(pqcm)₂(altpy)][PF₆] (**4**), [Ir(pqcm)₂(bbim)][PF₆] (**5**), [Ir(pqcm)₂(bvbbim)][PF₆] (**6**), pqcm = 2-phenyl-quinoline-4-carboxylic acid methyl ester, bpy = 2,2'-bipyridine, dafo = 4,5-diazafluoren-9-one, phen = 1,10-phenanthroline, altpy = 4'-allyloxy-2,2':6',2''-terpyridine, bbim = 2,2'-bibenzimidazole, bvbbim = 1,1'-diallyl-2,2'-bibenzimidazole) were synthesized with cyclometalated ligand of pqcm and N^N typical assistant ligands. New iridium(III) complexes were characterized by the NMR and mass spectroscopies, and the single crystal structure of complex **1** was measured, the cationic distorted octahedrally coordinated iridium(III) center was ligated by two cyclometalated pqcm ligands and one chelating bpy ligand with a negative [PF₆]⁻ counter anion. In CH₂Cl₂ solution, the iridium(III) complexes **1**, **2** and **3** displayed orange red emissions with wavelength about 610 nm, while the iridium(III) complexes **4**, **5** and **6** displayed pure red emissions with wavelength about 620 nm, which was desirable for example in organic light-emitting devices applications. The iridium(III) complexes had lifetimes between 133 ns and 496 ns, quantum efficiencies between 0.7% and 16.6%. All these iridium(III) complexes had higher quantum efficiencies than Ru(bpy)₃²⁺. The electrochemiluminescence (ECL) of cationic cyclometalated iridium complexes, immobilized on the glassy carbon electrode was investigated in neutral phosphate buffer solution (PBS). The ECL peaks were obtained when oxalate was used as co-reactant and positive initial potential scan direction was adopted. The ECL of iridium(III) complexes were different from that of Ru(bpy)₃²⁺, Iridium(III) complexes had higher ECL potential and more than three times higher ECL intensity than Ru(bpy)₃²⁺, suggesting that these synthesized iridium complexes have great application potential in ECL detection. Unlike Ru(bpy)₃²⁺, most iridium(III) complexes could not only offer intensive anodic ECL peak but also provide a cathodic ECL peak. The ECL intensities of iridium(III) complexes had almost the same sequence with the quantum efficiencies of iridium(III) complexes.

Keywords cyclometalated iridium(III) complex; 2-phenylquinoline; electrochemiluminescence (ECL)

* E-mail: iamqbmei@njupt.edu.cn

Received August 23, 2012; published November 14, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundations of China (No. 50903001).

项目受国家自然科学基金(No. 50903001)资助.

1 引言

环金属铱配合物是一种新型高效的磷光体,例如铱配合物在溶液中的光致发光效率($\Phi_{\text{PL}}[\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3]=0.4$, $\Phi_{\text{PL}}[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]=0.042$)比钌配合物要高得多^[1-3],而在固态下铱配合物的量子效率更高,本课题组前期的研究工作表明了铱配合物的内量子效率几乎能达到100%^[4].此外,环金属铱配合物还具有可以以多种电荷形式存在,且具有稳定性高、溶解性好、便于通过修饰配体来调节发光波长和效率等优点,使得这类配合物用于电化学发光的研究开始逐渐引起各国科学家的广泛兴趣^[5].青岛科技大学张书圣教授用环金属铱配合物修饰纳米金DNA探针后^[6],通过ECL检测目标DNA获得了比相应钌配合物探针高200倍的灵敏度,检测限达到 $8.2 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$,最低可以检测8个癌细胞,是DNA检测中的最好结果之一,有望在实际临床诊断中得到应用.他们将探针的高灵敏度归因于环金属铱配合物的磷光效率高和稳定性高.李梅金等^[7]通过将糖分子连接到环金属铱配体上得到水溶性铱配合物,该铱配合物表现出比 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 强得多的ECL信号,并且该探针可以用来检测抗生素,对红霉素的检测极限为 0.2 nmol/L .Schmittel等^[8]研究了冠醚型环金属铱配合物及冠醚型钌配合物的ECL,研究表明 Ba^{2+} 和 Ag^+ 对环金属铱配合物的发光有明显增强和红移的效果,而对钌配合物的发光影响不明显,通过理论计算发现在环金属铱配合物中LUMO轨道在冠醚功能配体上,激发态时与检测离子配位,而在钌配合物中HOMO轨道在冠醚功能配体上,激发态时不与检测离子配位.江南大学宋启军教授将环金属铱配合物固载到多壁碳纳米管上并用来修饰电极从而提高环金属铱配合物ECL信号的重现性和稳定性^[9].本课题组也研究过一些环金属铱配合物的化学发光性质^[10-12],结果表明,合成的离子型环金属铱配合物对色氨酸有很好的选择性识别效果,最低检测限能达到 $8.2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$,而中性铱配合物则对半胱氨酸有很好

的选择性识别效果,最低检测限能达到 $6.9 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$.这些研究工作主要集中在讨论环金属配体应用于电化学发光,很少讨论到辅助配体对电化学发光的影响.

为了研究辅助配体的刚性和活性氢对铱配合物光致发光及电化学发光性质的影响,本文以配位性能好、溶解性强的4-甲氧羰基-2-苯基喹啉为主配体,合成了一系列N^N辅助配体解离的离子型环金属铱配合物,产物结构用核磁、质谱等手段进行了表征,典型结构还用单晶衍射进行了表征,详细研究了它们的光物理性质以及电化学发光性能.

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成与表征

如图式1所示,系列离子型铱配合物通过两步反应来合成,第一步4-甲氧羰基-2-苯基喹啉主配体与三氯化铱反应生成二聚体沉淀,薄层色谱显示该中间体的纯度也较高,不需要纯化就可以进行下一步反应.二聚体在室温下就可以被各种N^N辅助配体解离,通过 NH_4PF_6 离子交换掉氯离子后降低了配合物的水溶性从而方便提纯,这个过程也同时大大增强了配合物的发光强度.最终产物的核磁共振氢谱中 δ 4.04~4.18范围6个氢的单峰为甲基酯的特征峰,表明配位反应没有破坏酯基.氢谱中的氢原子数和碳谱中碳原子数都符合目标产物结构,特别是质谱中,离子型配合物非常明显的分子离子峰,都说明得到了正确的目标产物.

为了更清晰确定铱配合物的结构,配合物1还通过X-射线单晶衍射测定了其单晶结构(图1).从图中可以看出阳离子铱中心以扭曲的八面体构型被两个二齿环金属主配体和一个二齿联吡啶配体配位,对阴离子为 $[\text{PF}_6]^-$ (图中已略去).两个主配体与铱中心配位时配位的N—N原子是反式构型而C—C原子是顺式构型.Ir—C键的键长分别为2.005和2.007 Å,在文献报道^[13,14]的类似配合物的键长以内.Ir—N键的键长从2.088到

图式1 铱配合物的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of iridium(III) complexes

2.197 Å 之间,也在文献报道^[15]的类似配合物的键长以内.由于吡啶基团比苯基的反式影响要弱^[16],Ir—C 键的键长比 Ir—N 键要短.同时由于配位苯基上碳原子强的供电子和反馈键作用,使辅助配体 Ir—N 键的键长比主配体上的 Ir—N 键要长.辅助配体配位时 N(1)—Ir(1)—N(2)键角为 75.2(3)°,键角明显低于理想的 90°.配合物中 C—C、C—N 和 C—O 键的键长、键角都在正常范围之内^[17].

图 1 配合物 1 阳离子的透视图,其中选择的位移椭球绘制在 25% 的概率水平.省略了氢原子和对阴离子

Figure 1 Perspective view of the $[(pqcm)_2Ir(bpy)]^+$ cation with selected displacement ellipsoids drawn at the 25% probability level, H-atoms and anion omitted

2.2 配合物的光物理性能

从图 2(a)可以看出,6 种铱配合物的紫外-可见吸收光谱中配合物 1, 5, 6 的比较相似,其它的差别比较大,但是所有配合物的光谱可以大体分为三个区域.第一个区域是小于 320 nm 的范围,是典型的配体自旋允许的 $^1\pi-\pi^*$ 跃迁.第二个区域是 320~420 nm 区间的吸收带,根据环金属铱配合物的紫外吸收特征^[9],这可以归属为单线态金属到配体的电荷转移(1MLCT).第三个区域为高于 425 nm 的弱吸收带可以归属为自旋禁止的三线态金属到配体的电荷转移(3MLCT).

图 2(b)和图 2(c)分别为铱配合物在溶液和固态(1~6 s)下的发射光谱图.从图中可以看出溶液状态下配合物 1, 2, 3 的最大发射波长都在 610 nm 左右,是橙红光发射.而配合物 4, 5, 6 的最大发射波长在 620 nm 左右,属于纯红光发射,有望作为有机电致发光材料.相比配合物 1, 2, 3 的最大发射波长,配合物 4, 5, 6 光谱红移与辅助配体的结构有关,配合物 4, 5, 6 的辅助配体共轭芳环较多,共轭较大,因此发射光谱红移.在 77 K 时,所有配合物的光谱都比室温下的尖锐,这是由低温下分子的振动减弱,激发态能量不易耗散的原因造成的,配合物 1, 3 的发射波长蓝移,2, 4, 6 的基本不变,而 5 的发生红移(图 S1, 支持信息),表明它们的激发态性质是不同的^[18].在固体粉末状态,这些配合物的发射波长有不同程度的红移,特别是配合物 6 红移程度较大,红移了 65 nm,说明其固体状态分子间的作用力非常大, $\pi-\pi$ 堆砌非常紧密,导致发射波长显著红移.配合物 1, 3, 5 的固态发光在长波长处还出现了肩峰,这是由于磷光体的电子振动能级造成的^[19].

图 2 配合物在二氯甲烷中的紫外-可见吸收光谱(a)和在二氯甲烷(b)中以及纯固态粉末状(c)时的光致发光光谱($\lambda_{ex}=480$ nm)

Figure 2 UV absorption spectrum of complexes in CH_2Cl_2 (a) and photoluminescence spectra ($\lambda_{ex}=480$ nm) in solution (b) and in solid state (c) at room temperature

为了比较铱配合物的发光性能,对配合物在溶液状态下的发光量子产率和磷光寿命进行了测试.从表 1 可以看出配合物的量子产率差别较大,以联吡啶为辅助配体的铱配合物 1 的量子产率最高为 16.6%,以邻菲罗啉为辅助配体的铱配合物 3 的比 1 略低,为 15.7%,表明辅助配体的刚性对发光性能的影响不大;辅助配体的活性氢被烯丙基取代的铱配合物 4, 6 的发光效率差别不大

在 3.8%~3.9% 之间, 而 **5** 的量子效率为 7.4%, 表明具有活性氢的铱配合物比相应的烯丙基取代配合物有更大的发光效率. **2** 的量子产率最低, 只有 0.7%, 可能与辅助配体上吸电子羰基增加了发光分子的极性有关. **1**, **2**, **3** 的磷光寿命较长, 在 414~496 ns 之间, 而 **4**, **5**, **6** 的磷光寿命较短, 在 133~238 ns 之间.

表 1 室温下铱配合物在脱气二氯甲烷中的磷光量子产率、寿命及最大发光波长

Table 1 The phosphorescence quantum efficiencies, lifetimes and wavelengths of iridium(III) complexes in degassed CH_2Cl_2 at room temperature

配合物编号	1	2	3	4	5	6
量子产率/%	16.6	0.7	15.7	3.8	7.4	3.9
磷光寿命/ns	432	496	414	196	238	133
发光波长/nm	612	612	615	624	630	620
77 K 时的发光波长/nm	607	612	612	624	648	621
纯固态的发光波长/nm	646	638	656	656	683	662

^a Using an aqueous solution of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ($\Phi=0.042$) as the standard solution^[20].

2.3 配合物的电化学发光性能

配合物的电化学发光强度随电压的变化见图 3. 从图中可以看出跟 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 只在正电位发光不同, 铱配合物 **1**, **3**, **4**, **6** 在正负电位都能发光, 而铱配合物 **2**, **5** 则在负电位才有比较明显的发光, 这能极大地拓宽铱配合物在电化学发光分析中的应用范围. $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 的最大发光电位 0.84 V, 铱配合物的最大发光电位比 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 高, 在 1.2~1.4 V 之间, 负电位在 -2.5~-1.8 V 之间. 配合物 **1**, **3** 最大的发光强度约为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 的 3 倍, 表明配合物 **1**, **3** 是两种优良的电化学发光试剂. 铱配合物发光强度跟光致发光的量子效率的次序接近, 即 $I_1 > I_3 > I_5 > I_4 > I_6 > I_2$, 说明在优化的条件下, 铱配合物电化学发光的强度由配合物的量子效率决定, 这为设计新型高效的铱配合物电化学发光试剂提供了有力支持. 配合物的电致化学发光光谱(图 S2, 支持信息)与光致发光光谱类似, 这与文献报道的现象

图 3 铱配合物修饰的玻璃碳电极的 ECL 强度随电位变化的曲线

Figure 3 $I_{\text{ECL}}-V$ curves of iridium complex modified glassy carbon electrode

一致^[21,22]. 配合物 **2** 的发光光谱的半波宽度相对其它配合物要小, 这可能跟配合物 **2** 在电极表面的固体状态有关, 因为配合物 **2** 是溶解性最小的一个配合物. 将这些铱配合物的电化学发光应用到环境中化学物质检测的工作目前正在进行中.

3 结论

本文合成了 6 个具有电化学发光性能的离子型含苯基喹啉的环金属铱配合物. 铱配合物为橙红光到纯红光的磷光体, 有作为有机电致发光材料的潜力. 研究表明, 铱配合物的电化学发光性能跟铱配合物的磷光量子效率有很大的关系, 量子产率越高, 电化学发光强度越高, 这为设计基于铱配合物的高效电化学发光试剂提供了依据. 同时铱配合物的电化学发光行为与钌配合物的有很大差异, 发光的电位高, 而且不但能在阳极发光, 在阴极也能发光, 因此环金属铱配合物作为一种新型电化学发光试剂有进一步深入研究的价值, 有望扩展在电化学发光分析方面的应用范围.

4 实验部分

4.1 离子型环金属铱配合物的合成

将 0.2 g (0.56 mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.368 g (1.4 mmol) 4-甲氧羰基-2-苯基喹啉, 9 mL 乙氧基乙醇, 3 mL 水, 放入 50 mL 圆底烧瓶中, 溶剂脱气后用 N_2 保护, 并在 120 $^\circ\text{C}$ 避光的条件下加热 24 h. 冷却后过滤, 沉淀用 95% 乙醇洗涤三次, 真空干燥, 得到深红色铱二聚体中间体 0.36 g.

0.05 g (0.03 mmol) 铱二聚体, 0.02 g (0.11 mmol) 2,2-联吡啶, 5 mL 二氯甲烷, 室温下搅拌 6 h, 然后加入 10 倍当量的 NH_4PF_6 饱和甲醇溶液, 室温下再搅拌 6 h, 减压下蒸除溶剂, 超声下剩余物用甲醇浸渍, 过滤, 沉淀用二氯甲烷/乙酸乙酯(2/1, V/V)在硅胶上柱层析. 收集红色部分, 蒸除溶剂, 得 **1** 的红色固体 0.058 g, 收率 86%. 其他离子型铱配合物的合成方法与 **1** 类似.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 4.15 (s, 6H), 6.55 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.87 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.02 (t, $J=9.1$ Hz, 1H), 7.22 (t, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.32~7.35 (m, 2H), 7.39~7.47 (m, 3H), 7.85 (t, $J=8.3$ Hz, 3H), 7.98 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.11 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 8.24 (d, $J=9.8$ Hz, 1H), 8.41 (d, $J=8.2$ Hz, 3H), 8.58 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 8.65 (s, 1H), 7.71 (d, $J=5.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 53.41, 121.09, 121.10, 121.15, 121.16, 121.17, 123.70, 123.79, 123.80, 124.32, 125.01, 134.75, 134.76, 136.93, 137.00, 144.96, 148.15, 149.14, 149.15, 149.21, 149.23, 149.24, 149.26, 156.14, 165.33; MS ((+)-ESI) m/z : 873 (calcd 873 for $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ir}$ $\{[\text{Ir}(\text{pqcm})_2(\text{bpy})]\}^+$, $[\text{M}^+]$).

得 **2** 的红色固体 0.062 g, 收率 89%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 8.83 (s, 2H), 8.35 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 8.21 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 8.03 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 7.75 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 7.52 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.20~7.26 (m, 4H), 6.91 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 6.62 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.07 (s, 6H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 169.65, 165.80, 164.56, 155.37, 150.58, 147.66, 146.02, 145.04, 139.67, 135.42, 135.31, 131.71, 131.28, 130.74, 130.37, 128.56, 128.24, 126.85, 126.08, 125.70, 124.12, 124.07, 118.75, 53.83; MS ((+)-ESI) m/z : 899 (calcd 899 for $\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_5\text{Ir} \{[\text{Ir}(\text{pqcm})_2(\text{dafo})]\}^+$, $[\text{M}^+]$).

得 **3** 的红色固体 0.058 g, 收率 83%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 4.11 (s, 6H), 6.66 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 6.80 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 6.88 (t, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.21~7.28 (m, 4H), 7.34 (d, $J=9.4$ Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.90 (dd, $J=8.7$, 5.6 Hz, 2H), 8.19 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.43 (dd, $J=8.6$, 4.8 Hz, 4H), 8.50 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 8.71 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 53.39, 119.08, 123.68, 124.17, 124.51, 126.68, 127.69, 128.02, 128.07, 128.95, 130.74, 130.94, 131.47, 135.14, 138.12, 139.12, 145.17, 146.34, 148.05, 148.29, 150.46, 165.28, 169.73; MS ((+)-ESI) m/z : 897 (calcd 897 for $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ir} \{[\text{Ir}(\text{pqcm})_2(\text{phen})]\}^+$, $[\text{M}^+]$).

得 **4** 的红色固体 0.059 g, 收率 77%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.90 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 8.70 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 8.63 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.37 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 8.20 (s, 1H), 8.05 (d, $J=5.2$ Hz, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.87 (d, $J=6.4$ Hz, 1H), 7.52~7.64 (m, 4H), 7.44 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.23 (s, 1H), 6.86~7.12 (m, 4H), 6.79 (s, 1H), 6.65~6.79 (m, 3H), 6.52 (t, $J=6.8$ Hz, 1H), 6.10 (dd, $J=8.0$, 20.4 Hz, 2H), 5.92~6.02 (m, 1H), 5.40 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 5.30 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 4.69~4.80 (m, 2H), 4.20 (s, 3H), 4.18 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 166.75, 165.55, 162.22, 148.53, 148.19, 147.85, 147.52, 140.25, 135.22, 132.91, 132.32, 131.66, 131.01, 130.46, 128.51, 128.11, 127.11, 126.74, 125.81, 125.03, 124.02, 123.29, 123.07, 121.70, 118.87, 118.73, 118.53, 116.13, 110.82, 70.04, 60.35, 53.36, 53.23; MS ((+)-ESI) m/z : 1007 (calcd 1006 for $\text{C}_{52}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{N}_5\text{Ir} \{[\text{Ir}(\text{pqcm})_2(\text{altpy})]\}^+$, $[\text{M}^+]$).

得 **5** 的暗红色固体 0.050 g, 收率 68%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 4.04 (s, 6H), 6.42 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.46 (t, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 6.93~7.04 (m, 4H), 7.10 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.32~7.35 (m, 2H), 7.28 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 8.10 (d, $J=9.1$ Hz, 2H), 8.19 (d, $J=9.6$ Hz, 2H), 8.36 (d, $J=9.6$ Hz, 2H), 8.56 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 52.97, 115.87, 115.89, 115.94, 116.01, 118.09, 122.20,

122.72, 124.17, 125.68, 126.20, 127.06, 127.64, 129.68, 130.62, 135.38, 136.77, 140.15, 141.42, 147.47, 148.58, 151.70, 165.83, 170.74; MS ((+)-ESI) m/z : 951 (calcd 951 for $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_6\text{Ir} \{[\text{Ir}(\text{pqcm})_2(\text{bbim})]\}^+$, $[\text{M}^+]$).

得 **6** 的红色固体 0.066 g, 收率 85%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.53 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.33 (s, 2H), 7.97 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.45 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.35~7.39 (m, 4H), 7.24 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.14 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 7.06 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.92 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 6.63 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.54 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 5.48~5.52 (m, 2H), 5.02 (d, $J=18.4$ Hz, 2H), 4.93 (d, $J=10.4$ Hz, 2H), 4.71 (d, $J=18.4$ Hz, 2H), 4.36 (d, $J=17.2$ Hz, 2H), 4.13 (s, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 170.16, 165.29, 147.63, 147.00, 146.39, 145.25, 138.85, 137.61, 136.08, 134.37, 131.40, 131.21, 130.54, 128.19, 126.59, 126.56, 126.36, 125.53, 124.18, 123.17, 117.91, 117.80, 117.63, 113.55, 60.35, 53.20, 49.16; MS ((+)-ESI) m/z : 1032 (calcd 1031 for $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{N}_6\text{Ir} \{[\text{Ir}(\text{pqcm})_2(\text{bvbbim})]\}^+$, $[\text{M}^+]$).

4.2 电化学发光性能测试

将 2 mg 铱配合物超声溶于 10 mL DMF 溶液中, 然后将其中 10 μL 溶液涂布在玻碳电极表面, 自然晾干后得到铱配合物修饰工作电极. 铂盘电极作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极. 工作溶液由含 1.0×10^{-3} mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 0.1 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl、pH 值为 7.0 的 0.1 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲液(PBS)组成. 测量时 10 mL 工作溶液加入到电解池中. 在工作电极上加上正的起始扫描电压(100 mV/s), 产生 ECL 信号, 信号由西安瑞迈 MPI-E 型电致化学发光检测仪收集.

References

- [1] Kim, J. I.; Shim, I. S.; Kim, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1614.
- [2] Zhao, Q.; Huang, C. H.; Li, F. Y. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2508.
- [3] Zhao, Q.; Li, F. Y.; Huang, C. H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3007.
- [4] Tong, B. H.; Mei, Q. B.; Wang, S. J. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1636.
- [5] Zanarini, S.; Rampazzo, E.; Bonacchi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14208.
- [6] Li, C. X.; Lin, J.; Guo, Y. S.; Zhang, S. S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4442.
- [7] Li, M. J.; Jiao, P. C.; Lin, M.; He, W. W.; Chen, G. N.; Chen, X. *Analyst* **2011**, *136*, 205.
- [8] Lin, H. W.; Cinar, M. E.; Schmitt, M. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5130.
- [9] Sun, S. Q.; Song, Q. J.; He, F. Y. *Chin. Chem. Lett.* **2008**, *19*, 1509.
- [10] Wu, F. H.; Tong, B. H.; Zhang, Q. F. *Anal. Sci.* **2011**, *27*, 529.
- [11] Dong, Y. P.; Shi, M. J.; Tong, B. H. *Luminescence* **2012**, *27*, 414.
- [12] Dong, Y. P.; Huang, L.; Tong, B. H. *Luminescence* **2012**, *27*, 262.
- [13] Tong, B. H.; Qiang, J. Y.; Xu, Y. Q. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*(12), 1937.
- [14] Lee, S. J.; Park, K. M.; Yang, K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1030.
- [15] Chen, L. Q.; Yang, C. L.; Qin, J. G. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4207.

- [16] Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J. *Concepts and Models in Inorganic Chemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, **1994**.
- [17] Graf, M.; Thesen, M.; Krüger, H. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 701.
- [18] Zhao, Q.; Liu, S. J.; Shi, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6152.
- [19] Jeon, S. O.; Jang, S. E.; Son, H. S. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1436.
- [20] Van-Houten, J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4853.
- [21] Bruce, D.; Richter, M. M. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 1340.
- [22] Muegge, B. D.; Richter, M. M. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 73.

(Cheng, B.; Lu, Z.)