

基于苯并呋喃-异喹啉的红光铱配合物的合成及电致发光性质

聂飞^a 黄观波^b 戴雷^b 陈少福^b
 籍少敏^a 陈嘉雄^{*,a} 霍延平^{*,a}

(^a 广东工业大学轻工化工学院 广州 510006)

(^b 广东阿格蕾雅光电材料有限公司 广东佛山 528300)

摘要 分别以 6-异丙基-1-(5-甲基苯并呋喃-7-基)异喹啉、6-环戊基-1-(5-甲基苯并呋喃-7-基)异喹啉和 6-异丁基-1-(5-甲基苯并呋喃-7-基)异喹啉为主配体, 以 3,7-二乙基-4,6-壬二酮为辅助配体, 设计合成了三个红光铱配合物. 测试了它们的光物理、热学和电化学性质, 这些配合物具有较高的光致发光量子产率以及较短的磷光寿命. 以所合成的铱配合物为客体材料, 制备了三个相同结构的有机电致发光器件. 三个器件都实现了红光发射, 峰值分别位于 637、635 和 636 nm 处. 它们的开启电压较低, 均不超过 2.8 V, 对应的最高外量子效率分别为 14.1%、13.4% 和 13.3%, 最高电流效率分别为 7.0、7.4 和 7.0 cd/A, 最高功率效率分别为 7.9、8.3 和 7.8 lm/W. 这些数据表明所合成的三个铱配合物均为性能较好的红光磷光材料.

关键词 铱配合物; 磷光寿命; 外量子效率

Synthesis and Electroluminescent Properties of Red-Emitting Iridium Complexes Based on Benzofuran-Isoquinoline

Nie, Fei^a Huang, Guanbo^b Dai, Lei^b Chen, Shaofu^b
 Ji, Shaomin^a Chen, Jiaxiong^{*,a} Huo, Yanping^{*,a}

(^a School of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

(^b Guangdong Aglaia Optoelectronic Materials Co. Ltd., Foshan, Guangdong 528300)

Abstract Three red iridium complexes were designed and synthesized by employing 6-isopropyl-1-(5-methylbenzofuran-7-yl)isoquinoline, 6-cyclopentyl-1-(5-methylbenzofuran-7-yl)isoquinoline and 6-isobutyl-1-(5-methylbenzofuran-7-yl)isoquinoline as main ligands, respectively, and 3,7-diethyl-4,6-nonedione as the auxiliary ligand. Their photophysical, thermal and electrochemical properties were investigated. These complexes have higher photoluminescence quantum yields and shorter phosphorescent lifetime. Three organic electroluminescent devices with same structure were fabrication using the iridium complexes as emitters. They all exhibited red electroluminescent emission with peak values at 637, 635 and 636 nm, respectively and showed low turn-on voltages below 2.8 V. And the highest external quantum efficiency of three devices was 14.1%, 13.4% and 13.3%, the highest current efficiency was 7.0, 7.4 and 7.0 cd/A, and the highest power efficiency was 7.9, 8.3, and 7.8 lm/W, respectively. These data indicate that the three iridium complexes can be used as efficient red phosphorescent materials.

Keywords iridium complex; phosphorescent lifetime; external quantum efficiency

有机发光二极管 (Organic Light-Emitting Diodes, OLEDs) 因具有自发光、低功耗、超轻薄、快响应和高分辨率等众多优势而受到了学术界和产业界的广泛关注^[1-11]. 发光材料对 OLED 的光色和效率起着决定性的作用, 经过几十年的发展, 发光材料的数量和种类越来越

丰富. 由于荧光材料是单线态激子跃迁发光, 致使器件的外量子效率 (EQE) 低至 5%, 严重阻碍了器件发光效率的实质性提高^[12]. 磷光材料由于贵金属的存在能发生自旋轨道耦合, 使其单线态和三线态激子都能被捕获发射磷光, 从而实现近 100% 的内量子效率, 因而受

* Corresponding authors. E-mail: jiaxchen@gdut.edu.cn; yphuo@gdut.edu.cn

Received December 28, 2021; revised January 27, 2022; published online February 17, 2022.

Project supported by the Natural Science Foundation of China (Nos. U2001222, 21975055, 21975053).

国家自然科学基金 (Nos. U2001222, 21975055, 21975053) 资助项目.

到了广泛的研究^[13-19]. 在磷光材料的研究中, 铱配合物因具有激发态寿命短、量子效率高和发光颜色可调节等优点^[20-22], 其作为电致发光器件中的发光材料受到最广泛的关注. 基于铱配合物的红光、绿光和蓝光磷光材料已初步实现商业化应用, 其中, 三(2-苯基吡啶)合铱 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ 和双(4,6-二氟苯基吡啶- N,C^2)吡啶甲酰合铱 $[\text{FIrpic}]$ 是目前 OLED 器件中常见的绿光和蓝光铱配合物^[23-24], 它们的分子结构如图 1 所示. 相对而言, 红光磷光材料的发展较缓慢, 主要原因有: (1)红光配合物的能隙比较小, 容易带来较大的非辐射跃迁过程, 从而增加了配体的设计难度; (2)红光分子的共轭程度比较高, 易导致磷光猝灭^[25]. 这给红光磷光材料的设计带来较大的挑战, 而红光磷光材料的缺乏也成为目前利用小分子做成大面积器件面临的主要问题之一. 因此, 探索高效的红光铱配合物显得尤为重要和必要.

迄今为止, 基于红光铱配合物的设计和合成已经开展了许多研究. 其中, 1-苯基异喹啉、2-苯基喹啉及其衍生物是目前制备红光铱配合物磷光材料最常用的配体. 然而, 这些配合物仍存在光致发光量子产率(PLQY)相对较低等问题. 如 Liu 等^[26]报道了两个发射波长分别为 595 和 600 nm 的氟改性苯基异喹啉基红光磷光材料, 这两个分子的 PLQY 只有 15% 和 33%, 相应器件的 EQE 仅为 5.81% 和 8.67%; 而目前最为人知的商业化红光磷光材料之一二(1-苯基异喹啉)(乙酰丙酮)合铱 $[(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})]$ (图 1), 其 PLQY 仅为 20%, 其掺杂在主体材料 4,4'- N,N' -二咔唑联苯(CBP)中制成的器件的 EQE 仅为 9.21%. 因此, 进一步设计开发出更多高效率的红光铱配合物对提高器件性能和丰富红光材料的种类具有十分重要的意义和应用价值.

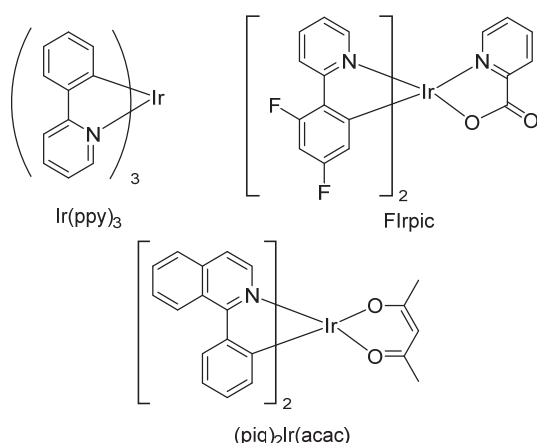


图 1 常见铱配合物磷光材料

Figure 1 Common iridium complex phosphorescent materials

为了获得高效的铱配合物红光磷光材料, 本工作中, 在 $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 基础上, 将辅助配体乙酰丙酮(acac)

换为具有更长烷基链的 3,7-二乙基-4,6-壬二酮. 3,7-二乙基-4,6-壬二酮, 更有利于增大分子间的距离, 从而降低分子间的激子淬灭. 将主配体上的苯基换成甲基取代的苯并呋喃基, 同时在异喹啉的 6 号位分别引入异丙基、环戊基和异丁基, 设计合成了三个铱配合物红光材料. 分子上烷基的引入不仅可以调节这些配合物的光物理性能, 还可进一步增大分子间的空间位阻, 降低分子间的激子淬灭. 并对它们的光物理、热稳定和电化学等性质进行了表征和分析, 最后将它们作为发光客体掺杂到主体材料 CBP 中制备成磷光器件, 并测试了其电致发光性能.

1 结果与讨论

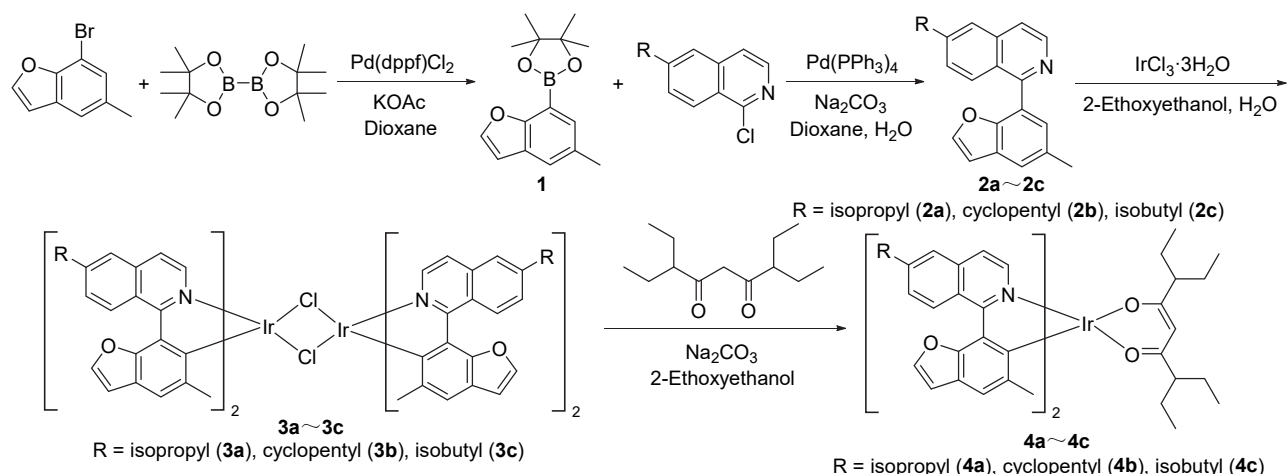
1.1 合成方法

合成目标铱配合物共分为四步. 首先用 7-溴-5-甲基苯并呋喃与联硼酸频哪醇酯通过 Miyaura 硼化反应合成 5-甲基苯并呋喃-7-基硼酸频哪酯(1), 再将其分别与 1-氯-6-异丙基异喹啉、1-氯-6-环戊基异喹啉和 1-氯-6-异丁基异喹啉通过 Suzuki 偶联反应合成主配体 6-异丙基-1-(5-甲基苯并呋喃-7-基)异喹啉(2a)、6-环戊基-1-(5-甲基苯并呋喃-7-基)异喹啉(2b)和 6-异丁基-1-(5-甲基苯并呋喃-7-基)异喹啉(2c), 然后三个主配体分别与水合三氯化铱($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)在乙二醇乙醚和水的混合溶剂中反应合成氯桥联配合物 3a、3b 和 3c, 再将它们分别与辅助配体 3,7-二乙基-4,6-壬二酮反应合成目标铱配合物 4a、4b 和 4c. 所有反应均采用简单的一锅煮法, 利用柱层析及重结晶等提纯方法获得最终产物, 中间体及终产物都通过核磁和质谱进行确认. 目标化合物的合成路线如 Scheme 1 所示.

1.2 基本物理性质

1.2.1 热稳定性及电化学性质

首先对三个铱配合物的热稳定性进行了测量. 通过热重分析(TGA, 图 2a)以及差式扫描量热分析(DSC, 图 2b)测得 4a~4c 的分解温度(T_d , 失重 5%时对应的温度)分别为 342、338 和 356 °C, 熔点 T_m 分别为 265、278 和 269 °C. 表 1 列出了具体数值. 这表明所合成的铱配合物具有良好的热稳定性, 符合制作 OLED 的实际应用要求. 图 2c 为采用循环伏安法测试得到的三个铱配合物的氧化曲线, 可以看到, 氧化曲线呈现出标准的可逆峰构型, 表明这些铱配合物的电化学稳定性较好. 高电位处的不可逆氧化峰归属于苯并呋喃的氧化峰, 与文献^[27]报道的基本一致. 配合物的最高占据分子轨道(HOMO)、最低未占分子轨道(LUMO)能级及能带带隙(E_g)列于表 1 中.



图式 1 目标化合物的合成路线和结构

Scheme 1 Synthetic pathway and structures of target compounds

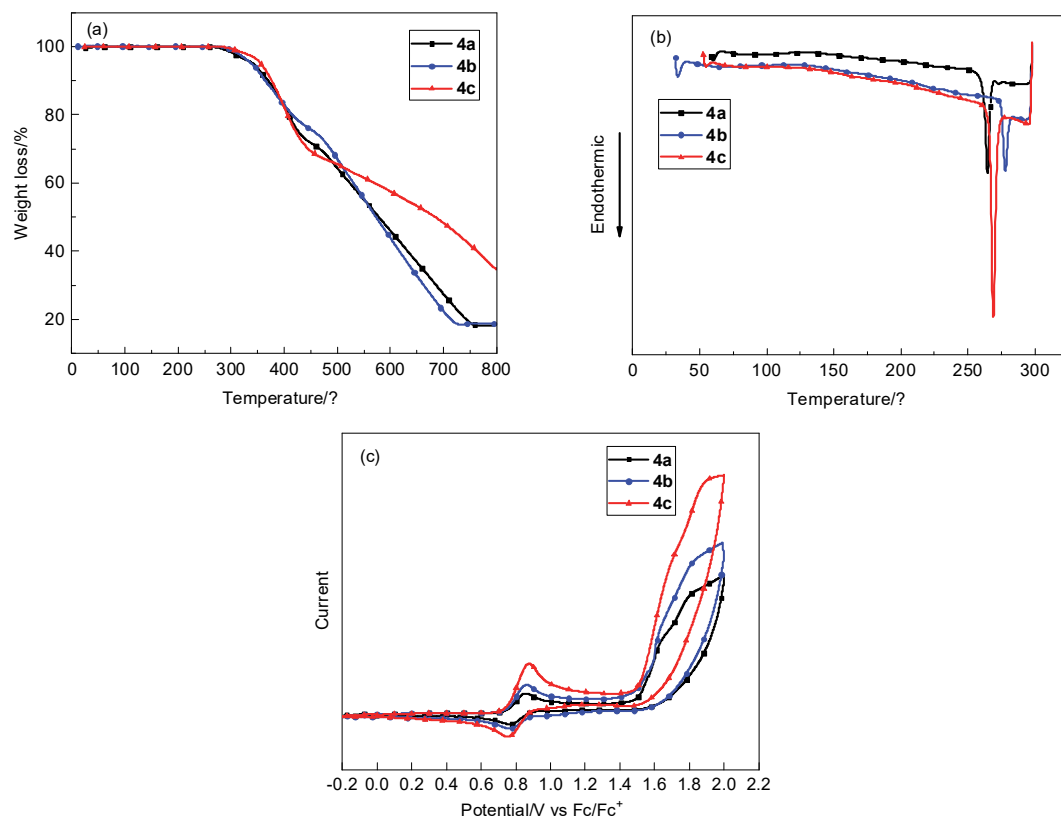


图 2 配合物 4a~4c 的 TGA 曲线(a)、DSC 曲线(b)、氧化曲线(c)

Figure 2 TGA curves (a), DSC curves (b) and oxidation curves (c) of complexes 4a~4c

表 1 配合物 4a~4c 的光物理和电化学数据

Table 1 Photophysical and electrochemical data of complexes 4a~4c

Complex	λ_{em}^a/nm	λ_{em}^b/nm	PLQY/%	τ/ns	$T_d/^{\circ}C$	$T_m/^{\circ}C$	HOMO/eV	LUMO/eV	E_g/eV
4a	624	626	78	658.18	342	265	-4.98	-3.03	1.95
4b	627	625	73	573.77	338	278	-4.98	-3.03	1.95
4c	628	625	70	766.61	356	269	-4.98	-3.03	1.95

^a Measured in dichloromethane solution; ^b Measured in thin film state.

1.2.2 光物理性质

图 3 为铱配合物 4a~4c 在二氯甲烷溶液中的紫外

可见吸收谱图和室温发射光谱图。三个铱配合物的吸收光谱基本重合, 均有五个特征吸收峰, 并且都具有典型

的磷光金属配合物的吸收特点, 低于 350 nm 的强吸收为自旋允许的以主配体为中心(LC)的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 高于 350 nm 的弱吸收为单线态特征的金属-配体的电荷转移跃迁和配体-配体的电荷转移跃迁, 以及三线态特征的金属-配体的电荷转移跃迁和配体-配体的电荷转移跃迁. 发射光谱图中, 显示峰值分别为 624、627 和 628 nm 的红光发射.

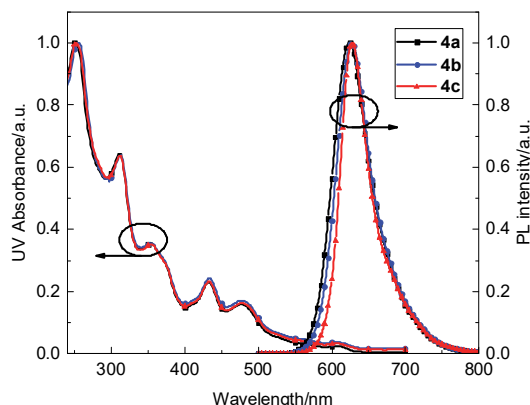


图3 配合物 4a~4c 的紫外-可见吸收谱图和室温发射光谱图
Figure 3 UV-Vis absorption spectra and PL spectra at room temperature of complexes 4a~4c

采用溶液旋涂的方式将合成的三个铱配合物材料以质量分数为 3% 的掺杂浓度掺杂在 CBP 中制成薄膜, 测量了它们室温下的磷光光谱(图 4a)、PLQY 值和磷光寿命(τ , 发光衰减曲线如图 4b), 相关数据见表 1. 从磷光光谱中可以计算出配合物 4a~4c 的三线态能级均为 1.98 eV. 从表 1 中数据可见, 配合物 4a~4c 在薄膜状态下的 PLQY 值分别为 78%、73% 和 70%, 这些数据要高于目前报道的许多铱配合物红光磷光材料, 4b 和 4c 的 PLQY 值要略低于 4a, 原因可能是环戊基和异丁基的扭曲程度要高于异丙基, 导致发光效率降低. 通过测量三个材料的光致发光瞬态衰减可知, 三个铱配合物均具有较短的磷光寿命值(范围在 570~770 ns 之间), 这比大部分文献报道的铱配合物的磷光寿命要短更多, 这些短的磷光寿命有利于减少三线态湮灭(TTA), 从而有利于降低激子的损失. 以上量子产率和寿命数据表明, 铱配合物 4a~4c 属于优异的磷光发光材料.

1.3 电致发光性质

为了研究所合成的铱配合物在 OLED 中的应用潜

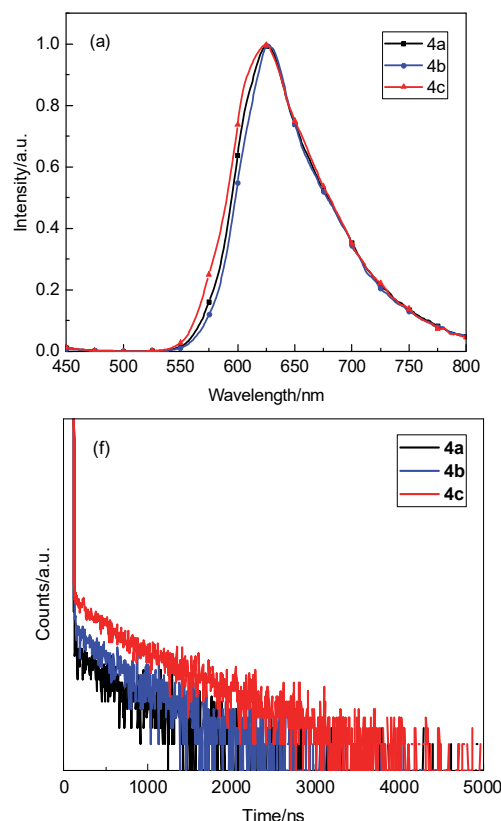


图4 配合物 4a~4c 的室温磷光光谱图(a)及发光衰减曲线(b)
Figure 4 Phosphorescent spectra at room temperature (a) and luminescent decay curves (b) of complexes 4a~4c

力, 将配合物 4a~4c 作为发光材料以质量分数为 5% 的掺杂浓度掺杂于主体材料 CBP 中作为发光层(EML), 以蒸镀成膜的方式制备了多层结构的 OLED 器件. 其中氧化铟锡(ITO)为阳极, 2,3,6,7,10,11-六氟基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲(HATCN)为空穴注入层, 4,4'-环己基二[N,N'-二(4-甲基苯基)苯胺](TAPC)为空穴传输层, 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯/8-羟基喹啉锂(TPBi:Liq)为电子传输层, Yb(金属铯)为电子注入层, Ag(金属银)为阴极. 配合物 4a~4c 所对应的器件为 Devices 1~3. 器件中所用材料的化学结构和器件的能级图如图 5 所示, 表 2 给出了 Devices 1~3 的电致发光数据.

图 6a 为三个器件在 1000 cd/m² 的亮度下的电致发光光谱图, 从图中可以看到, 三个器件均呈现红色发光, 发射峰分别位于 637、635 和 636 nm 处, 与相应配合物在二氯甲烷溶液中测得的发射相比, 峰值均发生了 10

表2 Device 1~3 的电致发光数据
Table 2 Electroluminescent data of device 1~3

Device	EL($\lambda_{\max}$)/nm	V_{on} /V	EQE _{max} ^a /EQE ₁₀₀₀ ^b /%	CE _{max} ^a /CE ₁₀₀₀ ^b /(cd·A ⁻¹)	PE _{max} ^a /PE ₁₀₀₀ ^b /(lm·W ⁻¹)
1	637	<2.4	14.1/7.0	7.0/3.8	7.9/2.0
2	635	2.6~2.8	13.4/6.3	7.4/4.1	8.3/2.1
3	636	2.6~2.8	13.3/6.8	7.0/4.0	7.8/1.9

^a Maximum EQE, CE, and PE; ^b EQE, CE, and PE at 1000cd/m².

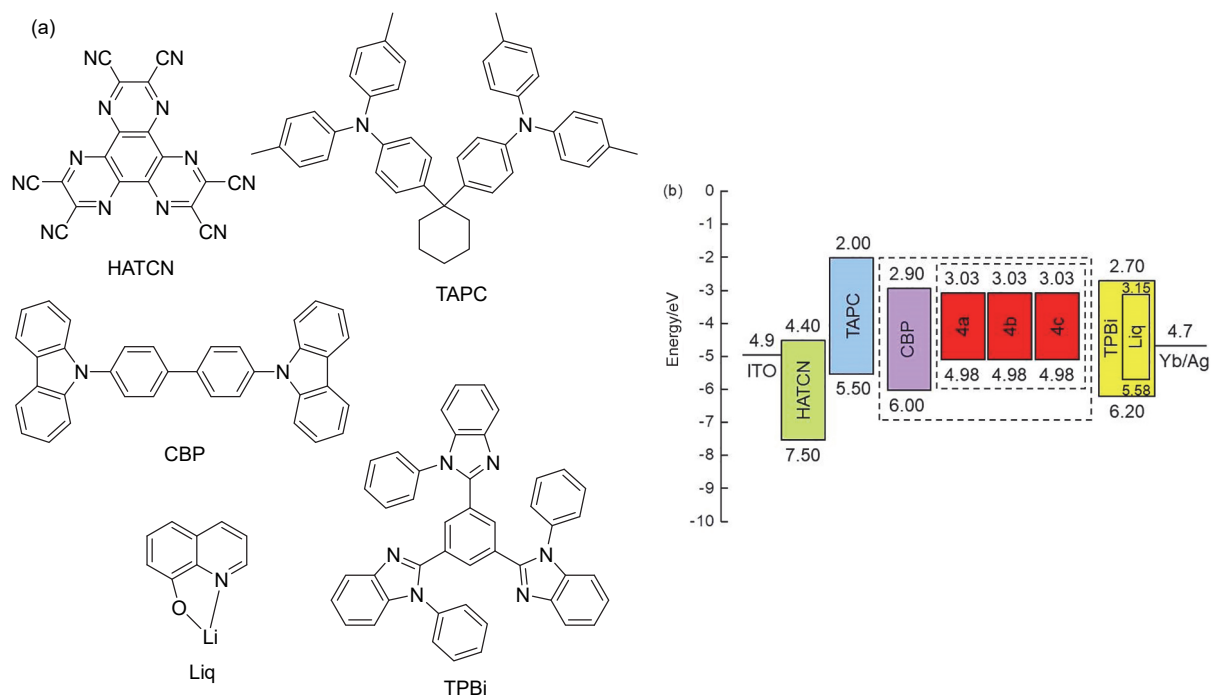
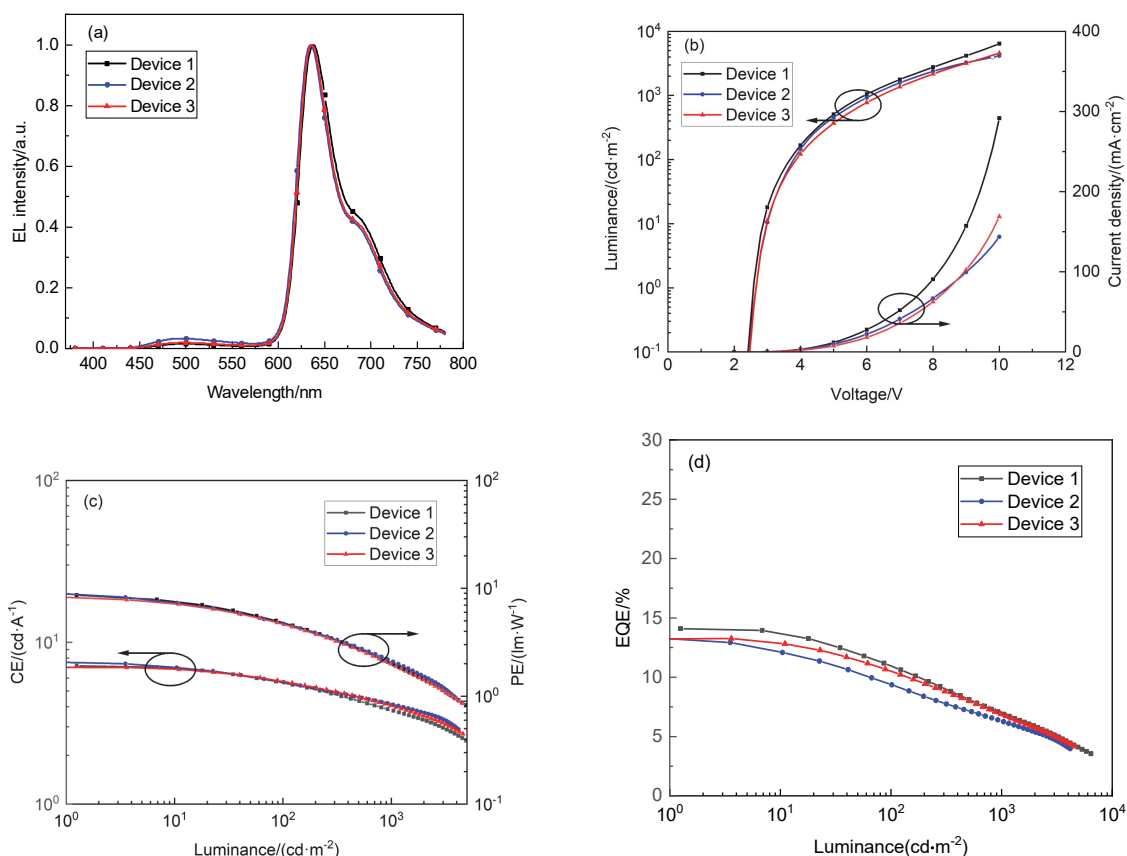


图5 器件中所用材料的化学结构(a)及器件的能级图(b)

Figure 5 Chemical structure of materials used in the device (a) and energy level diagram of the device (b)

图6 Devices 1~3 的电致发光光谱图(a)、电流密度-电压-亮度($J-V-L$)曲线(b)、电流效率-亮度-功率效率(CE-L-PE)曲线(c)及外量子效率-亮度(EQE-L)曲线(d)Figure 6 Electroluminescence spectra (a), current density-voltage-luminance ($J-V-L$) curves (b), current efficiency-luminance-power efficiency (CE-L-PE) curves (c) and external quantum efficiency-luminance (EQE-L) curves (d) of devices 1~3

nm 左右的红移,这主要是因为电致发光器件中产生了更强的 π - π 堆积,所以发生了红移.另外器件在 500 nm 左右有很小的发射峰,为 TPBi 的发射.器件 Devices 1~3 的电流密度-电压-亮度(J - V - L)曲线如图 6b 所示,其中 Device 1 的开启电压最低,不到 2.4 V, Devices 2~3 次之,但也都在 2.6~2.8 V 的低电压范围内.三个器件的电流效率(CE)和功率效率(PE)随亮度的变化曲线如图 6c 所示,最高 CE 分别为 7.0、7.4 和 7.0 cd/A,最高 PE 分别为 7.9、8.3 和 7.8 lm/W.三个器件的 EQE 随亮度的变化曲线如图 6d 所示,最高 EQE 分别为 14.1%、13.4% 和 13.3%,高于目前报道的许多铱配合物红光磷光 OLED.在实用化的亮度 1000 cd/m² 下, EQE 分别为 7.0%、6.3%和 6.8%, CE 分别为 3.8、4.1 和 4.0 cd/A, PE 分别为 2.0、2.1 和 1.9 lm/W.

2 结论

设计合成了新型的红光磷光铱配合物,通过质谱与核磁氢谱、碳谱对它们的结构进行了表征,并研究了它们的光物理、热稳定、电化学及电致发光性质.基于异丙基的铱配合物的 PLQY 值高达 78%,三个配合物材料的磷光寿命值在 570~770 ns 之间.Devices 1~3 具有较低的开启电压和较高的 EQE,其中基于异丙基的 Device 1 表现出更低的开启电压(<2.4 V)和更高的 EQE (14.1%).三个配合物材料的量子产率和外量子效率要优于经典的(piq)₂Ir(acac)材料,这就表明,设计的红光磷光铱配合物具有较好的潜在应用价值.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR 和 ¹³C NMR 采用 OXFORD AS-400 和 Mercury-Plus 400 型核磁共振仪;质谱采用岛津 LCMS-2020 液质联用仪;高分辨质谱采用 Agilent 6545 Q-TOF 液质联用仪;吸收光谱和室温发射光谱分别采用 TU-1810PC 紫外可见光谱仪和 F-2700 荧光光谱仪;室温磷光光谱、光致发光量子产率和磷光寿命采用爱丁堡 FLS980 稳态/瞬态荧光光谱仪;TGA 采用岛津 TGA-50 热重分析仪;DSC 采用岛津 DSC-60 差示扫描量热仪;电化学测试采用武汉科思特仪器公司生产的 CS300 电化学工作站;器件的测试采用美国 Photo Research 公司生产的 PR655 分光扫描式亮度色度计和美国 Keithley 公司生产的 K2400 数字源表组成的测试系统.

3.2 合成

3.2.1 5-甲基苯并咪唑-7-基硼酸频哪酯(1)的合成

分别取 30.00 g (1.00 equiv., 142.14 mmol) 7-溴-5-甲基苯并咪唑、72.19 g (2.0 equiv., 284.29 mmol)联硼酸频

哪醇酯、10.40 g (0.1 equiv., 14.21 mmol) [1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钯(II)、27.90 g (2.0 equiv., 284.29 mmol)乙酸钾和 375 mL 1,4-二氧六环于 1 L 单口瓶中,氮气保护下,升温至 100 °C,恒温反应 3 h 后冷却至室温,浓缩后用二氯甲烷进行快速柱层析,加水萃取,分离有机相并将其浓缩,加正己烷重结晶得到 19.15 g 白色粉末,产率 52.19%. m.p. 90 °C; ¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.69 (d, J =2.1 Hz, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.49 (s, 1H), 6.68 (d, J =2.2 Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 1.41 (s, 12H); ESI-MS m/z : 539.25 [2M+Na]⁺; ESI-HRMS calcd for C₁₅H₁₉BO₃ 258.1427, found 259.1502.

3.2.2 主配体的合成

以 6-异丙基-1-(5-甲基苯并咪唑-7-基)异喹啉(2a)的合成为例:分别取 17.00 g (1.0 equiv., 82.65 mmol) 1-氯-6-异丙基异喹啉、23.47 g (1.1 equiv., 90.92 mmol) 5-甲基苯并咪唑-7-基硼酸频哪酯(1)、4.78 g (0.05 equiv., 4.13 mmol)四(三苯基膦)钯、17.52 g (2.0 equiv., 165.30 mmol)无水碳酸钠和 340 mL 1,4-二氧六环/水(V : V =3:1)于 1 L 单口瓶中,氮气保护下,升温至 90 °C,恒温反应 3 h 后冷却至室温,浓缩,二氯甲烷/水萃取,分离有机相再经过柱层析法提纯,得到 21.48 g 浅黄色油状物,产率 86.23%,纯度 99.53%. ¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.64 (d, J =5.7 Hz, 1H), 7.76 (d, J =8.8 Hz, 1H), 7.73~7.63 (m, 2H), 7.58~7.48 (m, 2H), 7.40 (dd, J =8.8, 1.6 Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 6.79 (d, J =2.1 Hz, 1H), 3.18~3.02 (m, 1H), 2.53 (s, 3H), 1.35 (d, J =6.9 Hz, 7H); ¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 144.61, 144.53, 144.49, 144.42, 143.51, 143.48, 141.73, 141.71, 128.57, 128.13, 126.95, 126.52, 126.32, 123.99, 123.57, 122.42, 121.32, 120.98, 119.69, 107.46, 107.30, 33.89, 24.43, 24.38, 24.34, 23.19, 23.15, 23.10, 22.13, 22.09; ESI-MS m/z : 302.10 [M+H]⁺; ESI-HRMS calcd for C₂₁H₁₉NO 301.1467, found 302.1535.

6-环戊基-1-(5-甲基苯并咪唑-7-基)异喹啉(2b): 15.80 g, 浅黄色油状物,产率 71.52%,纯度 99.93%. ¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.63 (d, J =5.7 Hz, 1H), 7.79~7.69 (m, 2H), 7.65 (d, J =5.8 Hz, 1H), 7.59~7.48 (m, 2H), 7.46~7.38 (m, 1H), 7.36 (s, 1H), 6.78 (d, J =2.2 Hz, 1H), 3.27~3.12 (m, 1H), 2.53 (s, 3H), 2.14 (d, J =15.1 Hz, 2H), 2.00~1.44 (m, 8H); ¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 156.67, 151.29, 149.06, 145.51, 142.63, 137.01, 132.66, 128.29, 127.76, 127.69, 127.40, 126.24, 123.90, 123.63, 121.77, 120.42, 106.51, 46.23, 34.50, 25.77, 21.42; ESI-MS m/z : 328.10 [M+H]⁺; ESI-HRMS calcd for C₂₃H₂₁NO 327.1623, found 328.1692.

6-异丁基-1-(5-甲基苯并呋喃-7-基)异喹啉(**2c**): 12.30 g, 浅黄色油状物, 产率 79.85%, 纯度 99.61%. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.65 (d, $J=5.7$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 7.69~7.60 (m, 2H), 7.57~7.49 (m, 2H), 7.41~7.35 (m, 1H), 7.31 (dd, $J=8.7, 1.6$ Hz, 1H), 6.78 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 2.67 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.53 (s, 3H), 2.00 (dt, $J=13.5, 6.8$ Hz, 1H), 0.96 (d, $J=6.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 156.74, 144.55, 144.50, 144.43, 144.38, 143.43, 143.41, 141.65, 141.63, 136.88, 132.63, 130.14, 128.57, 128.50, 128.29, 128.22, 126.96, 126.68, 126.59, 125.43, 125.37, 125.32, 123.54, 122.58, 122.53, 121.17, 121.12, 121.05, 120.96, 119.49, 107.44, 107.41, 107.31, 107.28, 45.68, 44.47, 30.72, 29.45, 23.20, 22.07, 22.04, 21.96, 21.92, 20.67; ESI-MS m/z : 316.10 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}$ 315.1623, found 316.1693.

3.2.3 氯桥桥配合物的合成

以配合物 **3a** 的合成为例: 向 500 mL 单口瓶中加入 12.53 g (3.5 equiv., 41.59 mmol) 6-异丙基-1-(5-甲基苯并呋喃-7-基)异喹啉(**2a**)、4.19 g (1.0 equiv., 11.88 mmol) 水合三氯化铱及 168 mL 乙二醇乙醚/水($V:V=3:1$), 氮气保护下, 升温至 80 $^{\circ}\text{C}$, 回流 24 h, 反应混合物冷却至室温, 浓缩后用二氯甲烷/正己烷($V:V=1:2$)混合溶剂进行快速柱层析, 浓缩后用二氯甲烷/水萃取, 分离有机相并将其浓缩, 得到 6.56 g 暗红色油状物, 直接投入下一步反应. 采用相同操作步骤得到配合物 6.52 g 暗红色油状物 **3b** 和 5.98 g 暗红色油状物 **3c**. 所得氯桥桥配合物的反应只做简单处理, 直接投入下一步反应.

3.2.4 铱配合物的合成

以铱配合物 **4a** 的合成为例: 向 250 mL 单口瓶中加入 6.56 g (1.0 equiv., 3.96 mmol) 配合物 **3a**、4.20 g (5.0 equiv., 19.80 mmol) 3,7-二乙基-4,6-壬二酮、4.20 g (10.0 equiv., 39.59 mmol) 无水碳酸钠及 66 mL 乙二醇乙醚, 氮气保护下, 升温至 50 $^{\circ}\text{C}$, 回流 24 h, 反应混合物冷却至室温, 加 132 mL 甲醇连续搅拌 1 h, 抽滤, 滤饼用二氯甲烷进行快速柱层析, 加水萃取, 分离有机相并将其浓缩, 再用 N,N -二甲基甲酰胺/甲醇的混合溶剂重结晶两次, 200 $^{\circ}\text{C}$ 高真空条件下烘 2 h, 得到 772 mg 红色粉末, 总产率 9.71%, 纯度 98.57%. m.p. 265 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.87 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 8.21 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.53 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.66 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 4.76 (s, 1H), 3.14 (p, $J=6.7$ Hz, 2H), 1.55 (d, $J=2.9$ Hz, 8H), 1.40 (dd, $J=6.9, 2.7$ Hz, 11H), 1.33~1.12 (m, 3H), 1.06 (dt, $J=13.5, 6.5$ Hz, 2H),

0.75 (dd, $J=16.9, 9.6$ Hz, 4H), 0.45 (t, $J=7.4$ Hz, 6H), -0.20 (t, $J=7.4$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 189.84, 167.79, 151.85, 151.59, 148.92, 142.09, 141.05, 140.29, 137.87, 132.78, 130.15, 125.61, 125.10, 122.83, 122.55, 122.14, 117.74, 106.86, 100.63, 77.48, 77.16, 76.84, 55.26, 34.56, 26.32, 24.73, 23.84, 11.93, 11.32; ESI-MS m/z : 1005.45 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{59}\text{IrN}_2\text{O}_4$ 1004.4104, found 1004.4109.

铱配合物 **4b**: 965 mg, 红色粉末, 总产率 12.34%, 纯度 98.73%. m.p. 278 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.86 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.20 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 7.60 (s, 2H), 7.54 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 7.01 (s, 2H), 6.66 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 4.76 (s, 1H), 3.32~3.16 (m, 2H), 2.19 (s, 4H), 1.84 (d, $J=51.8$ Hz, 11H), 1.63~1.39 (m, 9H), 1.38~0.91 (m, 5H), 0.75 (dd, $J=16.5, 8.4$ Hz, 4H), 0.45 (t, $J=7.4$ Hz, 6H), -0.19 (t, $J=7.4$ Hz, 5H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 189.82, 151.85, 149.49, 142.09, 141.06, 140.28, 137.75, 130.04, 125.59, 125.53, 122.85, 122.81, 122.53, 117.66, 106.85, 100.64, 55.25, 46.23, 34.61, 34.56, 26.42, 26.21, 25.89, 25.88, 24.72, 11.94, 11.36; ESI-MS m/z : 1057.50 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{59}\text{H}_{63}\text{IrN}_2\text{O}_4$ 1056.4417, found 1056.4415.

铱配合物 **4c**: 2.99 g, 红色粉末, 总产率 26.00%, 纯度 99.08%. m.p. 269 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.86 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.21 (d, $J=6.3$ Hz, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.46 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 7.01 (s, 2H), 6.66 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 4.77 (s, 1H), 2.71 (t, $J=6.7$ Hz, 4H), 2.16~2.00 (m, 2H), 1.62~1.45 (m, 9H), 1.34~1.10 (m, 3H), 1.09~0.95 (m, 12H), 0.86~0.69 (m, 4H), 0.45 (t, $J=7.4$ Hz, 6H), -0.18 (t, $J=7.4$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 189.86, 167.84, 151.86, 148.89, 144.66, 142.10, 141.04, 140.26, 137.62, 129.92, 127.18, 125.51, 125.11, 122.85, 122.61, 117.57, 106.86, 100.62, 55.19, 45.77, 30.18, 26.40, 26.15, 24.77, 22.73, 22.59, 11.94, 11.41; ESI-MS m/z : 1033.50 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{57}\text{H}_{63}\text{IrN}_2\text{O}_4$ 1032.4417, found 1032.4424.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **1**, **2a~2c** 和 **4a~4c** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Qiu, Z. P.; Tan, J. H.; Cai, N.; Wang, K.; Ji, S. M.; Huo, Y. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 679 (in Chinese).

- (邱志鹏, 谭继华, 蔡宁, 王凯, 籍少敏, 霍延平, 有机化学, **2019**, 39, 679.)
- [2] Kang, S.; Jung, H.; Lee, H.; Park, S.; Kim, J.; Park, J. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 14709.
- [3] Li, G.; Zheng, J.; Klimes, K.; Zhu, Z. Q.; Wu, J.; Zhu, H.; Li, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 40320.
- [4] Liang, Z.-P.; Tang, R.; Qiu, Y.-C.; Wang, Y.; Lu, H.; Wu, Z.-G. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 1401 (in Chinese).
(梁志鹏, 唐瑞, 邱雨晨, 王阳, 陆洪彬, 吴正光, 化学学报, **2021**, 79, 1401.)
- [5] Mao, X.; Xie, F.; Wang, X.; Wang, Q.; Qiu, Z.; Elsegood, M. R. J.; Bai, J.; Feng, X.; Redshaw, C.; Huo, Y.; Hu, J. Y.; Chen, Q. *Chin. J. Chem.* **2021**, 39, 2154.
- [6] Sun, N.; Jiang, C.; Li, Q.; Tan, D.; Bi, S.; Song, J. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2020**, 31, 20688.
- [7] Tian, Q. S.; Yuan, S.; Shen, W. S.; Zhang, Y. L.; Wang, X. Q.; Kong, F. C.; Liao, L. S. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, 8, 2000556.
- [8] Vadagaonkar, K. S.; Yang, C.-J.; Zeng, W.-H.; Chen, J.-H.; Patil, B. N.; Chetti, P.; Chen, L.-Y.; Chaskar, A. C. *Dyes Pigm.* **2019**, 160, 301.
- [9] Wei, Q.; Fei, N.; Islam, A.; Lei, T.; Hong, L.; Peng, R.; Fan, X.; Chen, L.; Gao, P.; Ge, Z. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, 6, 1800512.
- [10] Yang, X.; Jiao, B.; Dang, J. S.; Sun, Y.; Wu, Y.; Zhou, G.; Wong, W. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 10227.
- [11] Zhao, J.-H.; Hu, Y.-X.; Lu, H.-Y.; Lü, Y.-L.; Li, X. *Org. Electron.* **2017**, 41, 56.
- [12] Tan, J. H.; Huo, Y. P.; Cai, N.; Ji, S. M.; Li, Z. Z.; Zhang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 2457 (in Chinese).
(谭继华, 霍延平, 蔡宁, 籍少敏, 李宗植, 张力, 有机化学, **2017**, 37, 2457.)
- [13] Lepeltier, M.; Dumur, F.; Wantz, G.; Vila, N.; Mbomekallé, I.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Mayer, C. R. *J. Lumin.* **2013**, 143, 145.
- [14] Liang, B.; Jiang, C.; Chen, Z.; Zhang, X.; Shi, H.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1281.
- [15] Ouyang, X.; Chen, D.; Zeng, S.; Zhang, X.; Su, S.; Ge, Z. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 23005.
- [16] Thamilarasan, V.; Jayamani, A.; Manisankar, P.; Kim, Y.-I.; Sengottuvelan, N. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 408, 240.
- [17] Ulbricht, C.; Beyer, B.; Friebe, C.; Winter, A.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4418.
- [18] Yang, X.; Guo, H.; Liu, B.; Zhao, J.; Zhou, G.; Wu, Z.; Wong, W. Y. *Adv. Sci.* **2018**, 5, 1701067.
- [19] Yang, X.; Zhou, G.; Wong, W. Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 8484.
- [20] Laskar, I. R.; Hsu, S.-F.; Chen, T.-M. *Polyhedron* **2005**, 24, 189.
- [21] Tobita, S.; Yoshihara, T. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2016**, 33, 39.
- [22] Sun, Y.; Yang, X.; Feng, Z.; Liu, B.; Zhong, D.; Zhang, J.; Zhou, G.; Wu, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 26152.
- [23] Wang, D. Q. *M.S. Thesis*, Yunnan Normal University, Yunnan, **2019** (in Chinese).
(王登强, 硕士论文, 云南师范大学, 云南, **2019**.)
- [24] Zhuang, J.; Li, W.; Su, W.; Liu, Y.; Shen, Q.; Liao, L.; Zhou, M. *Org. Electron.* **2013**, 14, 2596.
- [25] Wang, X. *M.S. Thesis*, Dalian University of Technology, Dalian, **2011** (in Chinese).
(王馨, 硕士论文, 大连理工大学, 大连, **2011**.)
- [26] Su, Y. J.; Huang, H. L.; Li, C. L.; Chien, C. H.; Tao, Y. T.; Chou, P. T.; Datta, S.; Liu, R. S. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 884.
- [27] Lips, S.; Frontana-Urbe, B. A.; Dorr, M.; Schollmeyer, D.; Franke, R.; Waldvogel, S. R. *Chem.-Eur. J.* **2018**, 24, 6057.

(Zhao, C.)