

具有双吸电子基团 D-A 型配体的 Ag(I) 发光配合物的合成与性能研究

赵雨晴^{a,b} 梁栋^b 贾吉慧^d 余荣民^{*,a,b} 卢灿忠^{*,b,c}

(^a 福州大学 化学学院 福州 350116)

(^b 中国科学院福建物质结构研究所 福州 350108)

(^c 中国科学院大学 福建学院 福州 350108)

(^d 福建理工大学 材料科学与工程学院 福州 350118)

摘要 热活化延迟荧光(TADF)材料因其在有机发光二极管(OLED)材料领域具有巨大的应用前景,受到了学术界的广泛关注。Ag(I)配合物的最外层电子排布为 d^{10} 构型, d 轨道始终处于填满状态,不存在金属中心(MC)态,因此不会发生 MC 态导致的淬灭效应,适合用来设计开发 TADF 材料。本研究中,设计合成了一个新的 D-A 型配体, 9-(4'-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-(3-(吡啶-2-基)-1*H*-吡唑-1-基)-[1,1'-联苯]-2-基)-3,6-二甲氧基-9*H*-咔唑(L)。该配体以 3,6-二甲氧基-9*H*-咔唑作为电子给体,并含有三嗪和吡啶吡唑两个缺电子基团组成的双吸电子基团电子受体。利用 L 为含氮双齿配体和双[2-(二苯基膦基)苯基]醚(POP)为含磷双齿配体,合成了离子型的 Ag(I)配合物 Ag(L)(POP)(BF₄) (**1**)。对配体 L 和配合物 **1** 进行了核磁共振氢谱、碳谱、元素分析以及 X 射线单晶衍射分析等表征。其中配合物 **1** 属于三斜晶系,空间群为 *P*-1,晶胞参数为 $a=1.30213(4)$ nm, $b=1.63383(4)$ nm, $c=1.93108(5)$ nm, $\alpha=92.941(2)^\circ$, $\beta=105.247(3)^\circ$, $\gamma=98.591(2)^\circ$, $V=3.90076(18)$ nm³。Ag⁺离子在配合物 **1** 中为四配位,并呈现出扭曲的四面体配位结构。室温下,配合物 **1** 固体在紫外灯照射下会发出强烈的绿光,光谱峰值为 490 nm,荧光寿命为 23.0 ns,延迟荧光寿命为 503.9 μ s,光致发光量子效率(PLQY)为 43.8%。对配合物 **1** 的不同温度发射光谱和寿命衰减研究表明,配合物 **1** 固体在室温下呈现出热激活延迟荧光(TADF)特性。

关键词 Ag(I)配合物; 晶体结构; 光致发光; 密度泛函理论计算; 热活化延迟荧光

Synthesis and Characterization of an Emissive Ag(I) Complex with a D-A Type Ligand Containing Two Electron-withdrawing Groups

Zhao, Yuqing^{a,b} Liang, Dong^b Jia, Jihui^d Yu, Rongmin^{*,a,b} Lu, Can-Zhong^{*,b,c}

(^a College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116)

(^b Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Fuzhou 350108)

(^c Fujian College, University of Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350108)

(^d School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Science and Technology, Fuzhou 350118)

Abstract Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials have attracted significant attention in the field of organic light-emitting diodes (OLEDs) due to their tremendous application potential. The outermost electronic configuration of the Ag(I) complex is d^{10} configuration, with d orbitals always being filled. There is no metal-centred (MC) state, therefore the quenching effect caused by the MC state does not occur. This renders it an appropriate choice for the design and development of TADF materials. In this study, we designed and synthesized a novel D-A ligand, 9-(4'-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-4-(3-(pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazole-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-2-yl)-3,6-dimethoxy-9*H*-carbazole (L). The ligand employs 3,6-dimethoxy-9*H*-carbazole as the electron donor and comprises a bis-electron-donating group comprising triazine and pyridyl pyrazole as the electron acceptor. An ionic Ag(I) complex, Ag(L)(POP)(BF₄) (**1**), was synthesised utilising L as a nitrogen-containing bidentate ligand and bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether (POP) as a phosphorus-containing bidentate ligand. The ligand L and complex **1** were characterised by ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance spectrometry, elemental analysis and X-ray single crystal diffraction analysis. The complex **1** belongs to the triclinic crystal system with space group *P*-1, with $a=1.30213(4)$ nm, $b=1.63383(4)$ nm, and $c=1.93108(5)$ nm, $\alpha=92.941(2)^\circ$, $\beta=105.247(3)^\circ$, $\gamma=98.591(2)^\circ$, $V=3.90076(18)$ nm³. The Ag⁺ ion in complex **1** is tetrahedrally coordinated with a twisted tetrahedral coordination geometry. At room temperature, complex **1** in solid form emits strong green light under UV light, with a maximum at 490 nm. The fluorescence lifetime is 23.0 ns, the

* E-mail: rongmingyu@fjirm.ac.cn; czlu@fjirm.ac.cn

Received February 21, 2024; published April 11, 2024.

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 Foundation of China (Nos. 52073286, 2021ZZ115, 2021ZR132), the Natural Science Foundation of Fujian Province (No. 2021J011073) and regional development projects in Fujian Province (No. 2021H4008), the Science and Technology Service Network Initiative from the Chinese Academy of Sciences (No. STS2023T3039).

项目受国家自然科学基金(Nos. 52073286, 2021ZZ115, 2021ZR132)、福建省自然科学基金(No. 2021J011073)、福建省区域发展项目(No. 2021H4008)以及中国科学院科技服务网络计划(No. STS2023T3039)资助。

thermally activated delayed fluorescence (TADF) lifetime is 503.9 μs , and the photoluminescence quantum yield (PLQY) is 43.8%. The steady-state emission spectra and time-dependent photoluminescent spectra of complex **1** at different temperatures demonstrate that complex **1** exhibits TADF characteristics at room temperature.

Keywords Ag(I) complex; crystal structure; photoluminescence; density functional theory calculation; thermally activated delayed fluorescence

1 引言

热活化延迟荧光材料(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)因其在光催化^[1]、发电电化学电池^[2]、有机发光二极管(OLED)^[3-5]等各个领域的应用潜力而受到广泛关注^[6-20]。TADF 材料除激发单重态(S_1)直接辐射跃迁发出荧光外,还可以利用反系间窜越(RISC)过程将最低激发三重态(T_1)激子转变成激发单重态激子,再通过 S_1 态的辐射跃迁过程发出延迟荧光。由于 TADF 材料能够最大限度地利用三重态激子,因此以这类材料为发光层的 OLED 器件理论上能实现 100%的内量子效率(IQE)。为实现 TADF 发射,应从设计 TADF 分子的层面出发,构建尽可能扭曲的给-受体(D-A)结构或给-受-给体(D-A-D)结构,最大限度地减少最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)在空间分布上的重叠,以利于化合物的 S_1 能级和 T_1 能级之间的能级差(ΔE_{ST})尽量小,并加快 RISC 过程^[21-22]。但是,这种设计方法的前提是 S_1 和 T_1 态主要由 HOMO $\rightarrow$ LUMO 跃迁组成。否则,在某些 D-A 型结构的分子中, T_1 态仅表现出局域激发(LE)特征,导致分子具有较大的 ΔE_{ST} 从而不能表现出 TADF 发射^[23-24]。为了解决这一问题,研究人员提出了配位诱导 TADF 发射的分子设计方法,利用 D-A 型有机小分子与金属配合物配位的方式调控分子的电子结构,抑制局域激发特征,实现高效的配体内的 TADF 发射^[25]。

与 d^6 、 d^8 系 Ir、Pt 配合物等贵金属磷光材料相比,Cu(I)/Ag(I)配合物具有金属储量丰富、环境友好、价格低等优点。此外,由于 Cu(I)/Ag(I)配合物的最外层电子排布为 d^{10} 构型,d 轨道始终处于填满状态,因此其金属配合物不存在金属中心(MC)态,也就不会发生 MC 态导致的淬灭效应,适合用来设计开发 TADF 材料。近年来,基于 Cu(I)/Ag(I)金属配合物的 TADF 材料受到了较为广

泛的关注^[26-29]。但大多数 Cu(I)/Ag(I)配合物的最低激发态的跃迁主要表现为金属至配体的电荷转移(MLCT)性质。MLCT 发射性质的配合物激发态结构容易由四面体构型向平面化转变,引发激发态构型畸变(姜-泰勒畸变),导致非辐射衰减,严重影响发光效率^[30]。因此,限制了 Cu(I)/Ag(I)配合物在高效 OLED 领域的发展潜力。此外,大多数的 Ag(I)配合物并不能表现出 MLCT 特征的 TADF 发射,而是表现为配体中心态发射。这是由于 Ag^+ 离子具有比 Cu^+ 离子更高的氧化势,使得相应的 Ag(I)配合物中的 Ag^+ 离子的 4d 轨道低于配体 π 轨道,配合物主要表现为配体中心态的荧光或长寿命磷光发射^[31-32]。因此,设计出表现配体中心态发射的高效 TADF 材料是具有挑战性的。

基于此,本工作主要设计了一个纯有机 D-A 型配体(L),其中 3,6-二甲氧基-9H-吡唑为电子给体,三嗪和吡啶吡唑两个缺电子基团组成的双吸电子基团作为电子受体。利用这个配体(L)与 $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ 、双[2-(二苯基膦基)苯基]醚(POP)一起构建了一个 Ag(I)配合物 **1**。298 K 下,配合物 **1** 固体表现出强烈的绿光发射,光谱峰值为 490 nm,荧光寿命为 23.0 ns,延迟荧光寿命为 503.9 μs ,PLQY 为 43.8%。光物理研究表明配合物 **1** 在室温下荧光发射具有 TADF 性质。本文详细报道了配体(L)和配合物 **1** 的晶体结构、光物理性质以及理论计算。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

通过简单的三步反应路线,合成了 D-A 型配体(L),通过 X-ray 单晶衍射分析、元素分析、核磁共振等分析手段对其结构进行确定(合成信息见实验部分,其余见支持信息)。对配合物 **1** 的晶体进行 X-ray 单晶衍射分析,所得的配合物 **1** 的晶体结构如图 1 所示。 Ag^+ 离子与配

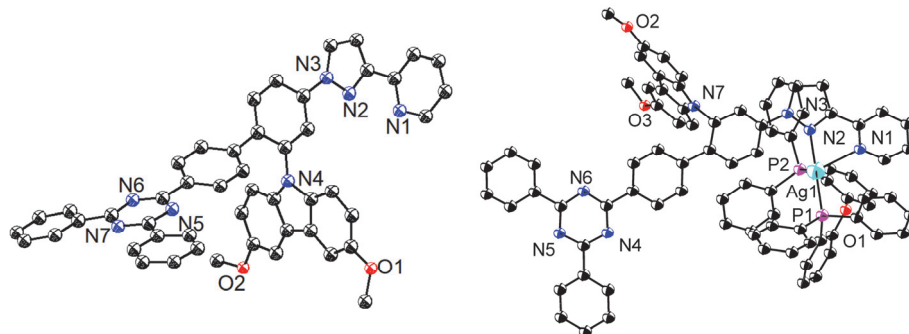


图 1 配体 L(左)和配合物 **1**(右)的 ORTEP 图

Figure 1 ORTEP diagram of ligand L (left) and complex **1** (right)

体L和双齿膦配体POP形成了四配位Ag(I)配合物**1**, 四根配位键呈扭曲的四面体结构. 配合物**1**部分的键长键角和晶体学数据如表1、支持信息表S1所示, 配合物**1**的键长和键角都在正常的范围内. 其中N—Ag—N与P—Ag—P的二面角为78.090(116)°. 给体平面与受体平面的二面角为70.795(111)°. 此外, 配合物**1**的晶体结构显示出三嗪基和与之相连接的苯环之间存在C—H⋯N分子内氢键, 其中H原子与N原子间的距离为0.251~0.253 nm. 这种分子内的C—H⋯N相互作用有助于抑制苯环的旋转, 增加分子刚性, 从而有效地抑制配合物的非辐射跃迁^[33].

表1 配合物**1**的键长(nm)和键角(°)

Table 1 Bond lengths (nm) and bond angles (°) of complex **1**

Compound		
Distance/nm	Ag1—N1	0.2452(4)
	Ag1—N2	0.2295(4)
	Ag1—P1	0.24142(13)
	Ag1—P2	0.24334(12)
Angle/(°)	P1—Ag1—P2	116.69(4)
	P1—Ag1—N1	103.55(11)
	N1—Ag1—N2	69.85(15)
	N2—Ag1—P2	111.25(11)
Dihedral angle/(°)	P1—Ag1—P1/ N1—Ag1—N2	78.090(116)

2.2 光物理性质

配体(L)和配合物**1**的紫外吸收光谱如图2(a)所示, 配体(L)和配合物**1**具有相似的吸收峰形. 根据紫外吸收光谱可知, 配合物**1**在250~350 nm左右有一个较强的吸收峰, 主要来自配体内自旋允许的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁. 350~380 nm之间有一个较弱的吸收峰, 为配合物**1**的配体内电荷转移态跃迁(ILCT). 根据紫外吸收光谱的起始吸收边, 估算出L和**1**的HOMO-LUMO能隙差(ΔE_g)分别为2.94 eV和2.87 eV.

配体(L)和配合物**1**固体在298 K和77 K下的光致发光(PL)光谱如图2(a)所示, 光物理参数见表2. 室温下, L和**1**均表现出黄绿光发射, 光谱峰值为490 nm, 宽而无结构的发射峰表明配体(L)和配合物**1**的激发态具有明显的电荷转移(CT)跃迁特征. 室温下, 配体(L)固体表现出两段寿命, 包含一个纳秒级的荧光寿命和一个微秒级的长寿命, 分别为106.0 ns和3272.4 μ s. 与Ag⁺配位后, 配合物**1**固体同样表现出两段寿命分别为23.0 ns和503.9 μ s. 显然, 与配体(L)相比, 配合物**1**的发光寿命明显变短. 此外, 根据77 K下的光致发光(PL)光谱可知, 配体(L)和配合物**1**固体表现出强烈的蓝绿光发射, 光谱峰值分别为481、505 nm和457、490 nm. 不论是配体(L)还是配合物**1**, 77 K下的发射光谱均表现出两个明显的峰结构, 说明它们在77 K下的发射并不完全为CT态发射, 有可能来自多个激发态.

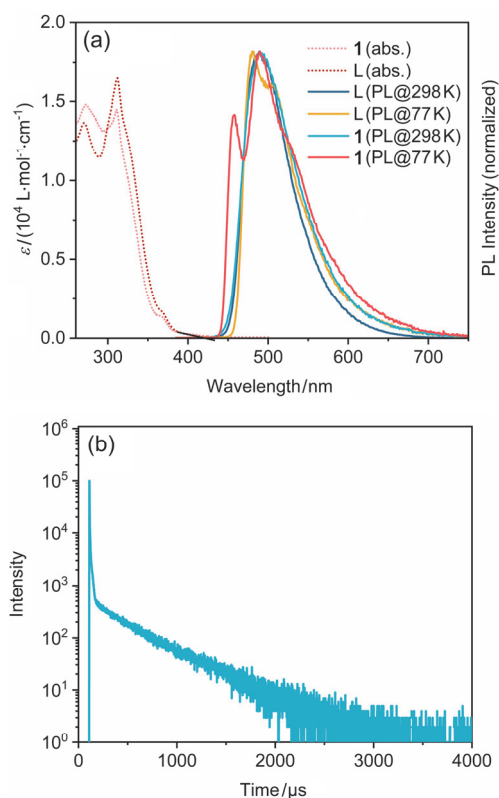


图2 (a)配体L和配合物**1**在CH₂Cl₂ (2×10⁻⁵ mol/L)溶液中的吸收光谱及其固体在298 K和77 K下的PL光谱(λ_{ex} =365 nm); (b)配合物**1**固体在298 K下的瞬态PL衰减光谱(λ_{ex} =365 nm, λ_{em} =490 nm)

Figure 2 (a) Absorption spectra of complex **1** in CH₂Cl₂ (2×10⁻⁵ mol/L) solution and the PL spectra at 298 and 77 K in solid state (λ_{ex} =365 nm); (b) transient PL decay spectra at 298 K for complex **1** (λ_{ex} =365 nm, λ_{em} =490 nm)

表2 298 K下配体(L)和配合物**1**固体的光物理数据

Table 2 Photophysical data for ligand (L) and complex **1** in solid state at 298 K

Compound	298 K					
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\Phi_{\text{PL}}/\%$	$\Phi_{\text{F}}^a/\%$	$\Phi_{\text{TADF}}^a/\%$	$\tau_{\text{F}}/\text{ns}$	$\tau_{\text{TADF}}/\mu\text{s}$
L	490	17.3	17.0	0.3	106.0	3272.4
1	490	43.8	5.2	38.6	23.0	503.9

^a The fluorescence (Φ_{F}) and TADF (Φ_{TADF}) portions (%) estimated from transient PL decay curves and Φ_{PL} .

为了深入探究配合物**1**的发射性质, 我们测量了配合物**1**固体在298 K和77 K下不同延迟时间的时间分辨光致发光光谱, 如图3所示. 298 K下配合物**1**在不同的延迟时间下的荧光光谱是一致的, 光谱峰值均为490 nm, 进一步验证了配合物**1**室温下的发射来自同一个态, 即S₁态, 表明配合物**1**固体在室温下的发射是TADF. 77 K下配合物**1**的时间分辨荧光光谱则显示出多态发射的性质, T₁态表现出CT+LE态的跃迁特征. 当延迟时间处于1 ms到100 ms时间段时, 受限于发射信号较弱, 难以测试出精细的光谱, 因此更高能级发射的时间分辨荧光光谱未能精确测量出来. 根据298 K下荧

光光谱的起始波长, 估算出配合物 **1** 的 S_1 态能级高度为 2.76 eV. 根据 77 K 下磷光光谱的起始波长, 估算出配合物 **1** 的 T_1 态能级高度为 2.59 eV. 因此, 配合物 **1** 的 ΔE_{ST} 值为 0.17 eV.

此外, 配体(L)和配合物 **1** 在除氧的 CH_2Cl_2 溶液中表现出强烈的黄光发射, 发射光谱同样表现为无振动结构发射峰, 为明显的 CT 态发射. 根据溶液态的寿命衰减曲线可知(支持信息图 S8 和 S9), 配体(L)的溶液态寿命为 2.6 ms, 配合物 **1** 的溶液态延迟荧光寿命为 5.15 μs .

2.3 理论计算

为了深入地研究配体(L)和配合物 **1** 分子的轨道和激发态性质, 我们通过密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)理论对其进行了理论计算. 计算所得到的前线轨道 HOMO-1 到 LUMO+1 的电子云分布如图 4 所示. 结果表明, 配体(L)的 HOMO 主要分布在甲氧基咔唑基团上, LUMO 主要分布在三嗪环上, 少部

分分布在苯基吡啶联吡唑上. 配合物 **1** 的 HOMO 分布与配体(L)类似, 但 LUMO 分布与配体(L)恰恰相反, 主要分布在苯基吡啶联吡唑上, 少部分分布在三嗪环上. 由于它们给受体平面之间的夹角分别为 61.5° 和 64.8° , LUMO 和 HOMO 在空间上仅有微小的重叠, 导致配体(L)和配合物 **1** 具有小的 ΔE_{ST} . 利用 TD-DFT 理论计算得到的 S_1 能级高度分别为 2.823 eV 和 2.785 eV, T_1 能级高度分别为 2.673 eV 和 2.662 eV, 因此 ΔE_{ST} 分别为 0.150 eV 和 0.123 eV, 这与前面实验估算得到结果基本相符. 小的 ΔE_{ST} 有利于激子从 T_1 态到 S_1 态的反系间穿越(RISC)过程, 从而实现高效的 TADF 发射.

为了进一步深入研究配体(L)和配合物 **1** 的电子结构, 对其进行了自然跃迁轨道(NTO)分析. 配体(L)和配合物 **1** 的电子和空穴分布如支持信息图 S12 所示, 配体(L)和配合物 **1** 的 S_1 态和 T_1 态的电子主要分布在三嗪环和苯基吡啶联吡唑上, S_1 态的空穴主要分布在甲氧基咔

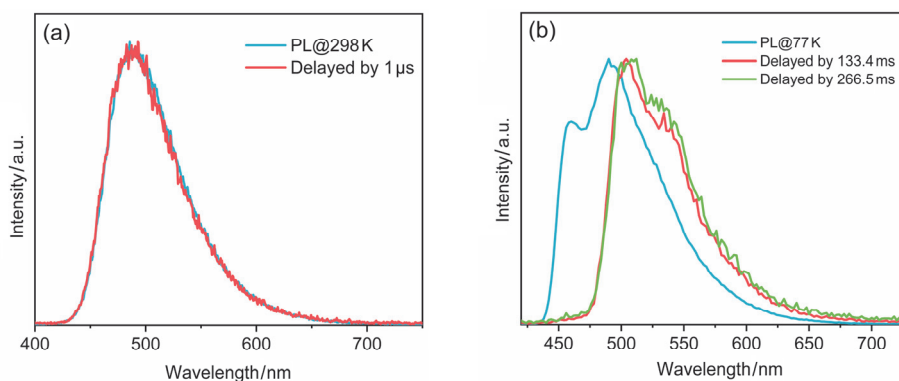


图3 (a)配合物 **1** 在 298 K 下的时间分辨荧光光谱($\lambda_{Ex}=365$ nm, $\lambda_{Em}=490$ nm); (b)配合物 **1** 在 77 K 下的时间分辨荧光光谱($\lambda_{Ex}=365$ nm, $\lambda_{Em}=530$ nm)

Figure 3 (a) Time-resolved PL spectra of complex **1** in different time ranges at 298 K ($\lambda_{Ex}=365$ nm, $\lambda_{Em}=490$ nm); (b) time-resolved PL spectra of complex **1** in different time ranges at 77 K ($\lambda_{Ex}=365$ nm, $\lambda_{Em}=530$ nm)

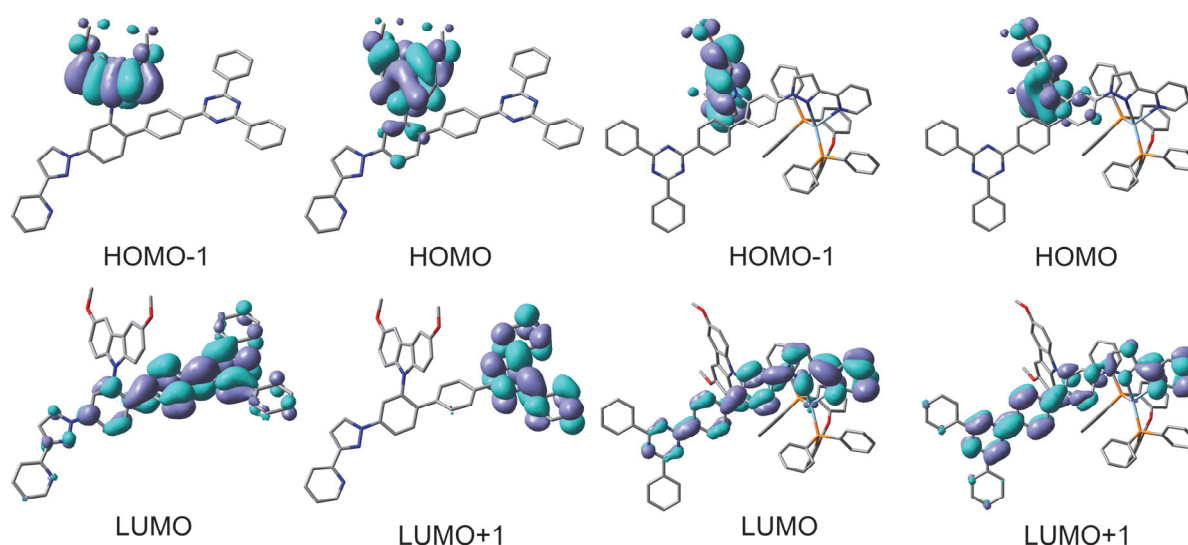


图4 配体 L(左)和配合物 **1**(右)的 HOMO-1、HOMO、LUMO 和 LUMO+1 电子云分布

Figure 4 HOMO-1, HOMO, LUMO and LUMO+1 electron cloud distribution of ligand L (left) and complex **1** (right)

唑基团上, T_1 态的空穴主要分布在甲氧基咔唑基团和三嗪环上. 配体(L)和配合物 **1** 的 S_1 态和 T_1 态的跃迁成分均以 HOMO $\rightarrow$ LUMO 跃迁为主. 其中, 配体(L)的 S_1 态的 HOMO $\rightarrow$ LUMO 跃迁占比为 97.80%, T_1 态的 HOMO $\rightarrow$ LUMO 跃迁占比为 39.75%, 配合物 **1** 的 S_1 态的 HOMO $\rightarrow$ LUMO 跃迁占比为 97.44%, T_1 态的 HOMO $\rightarrow$ LUMO 跃迁占比为 64.32%, 相关的计算结果如支持信息表 S3 所示.

2.4 电化学性质

配体(L)和配合物 **1** 在无氧的二氯甲烷溶液(浓度为 2×10^{-4} mol/L)中的循环伏安(CV)曲线如支持信息图 S3 所示, 它们均表现出可逆的电化学氧化过程. 根据曲线的初始氧化峰的起始边, 估算出配体(L)和配合物 **1** 的 HOMO 能级为 -5.37 eV 和 -5.30 eV.

2.5 热稳定性

热稳定性是衡量发光材料的重要指标. 因此, 我们对配体(L)和配合物 **1** 做了热重分析并研究了其热稳定性. 测试开始前, 将样品放置于真空烘箱 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h, 然后在 METTLER TOLEDO TGA/DSC 1 STAR $^{\circ}$ 上进行样品的热重分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)分析, 氮气下加热速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 所得热重曲线如支持信息图 S2 所示. 配体(L)和配合物 **1** 具有良好的热稳定性, 其热分解温度(95% (w))为 465 $^{\circ}\text{C}$ 和 368 $^{\circ}\text{C}$.

3 结论

本工作中, 成功设计合成了一种含有双吸电子基团的 D-A 型配体(L), 并制备了离子型 Ag(I)配合物 Ag(L)(POP)(BF $_4$) (**1**). 室温下, 配体(L)和配合物 **1** 固体表现出强烈的绿光发射, 光谱峰值为 490 nm, 寿命分别为 3272.4 μs 和 503.9 μs , PLQY 为 17.3%和 43.8%. 在发光波长不变的前提下, 配合物 **1** 的寿命与配体(L)相比明显缩短. 同时, 配合物 **1** 在不同温度下的发射光谱以及寿命衰减表明, 其室温下呈现出 TADF 特性.

4 实验部分

4.1 试剂与测试仪器

本工作中使用到的实验试剂均为市售的分析纯, 部分试剂按照标准方法干燥后使用. 核磁共振数据由 Bruker-BioSpin 厂家提供的型号为 AVANCE III 的 400 M 超导核磁共振谱仪和 JEOL 厂家提供的型号为 ECZ600R 的 600 M 超导核磁共振谱仪测得, 其中以二甲亚砜(DMSO)和 CDCl $_3$ 为溶剂, 以四甲基硅烷(TMS)为内标. 采用 Elementar Vario EL III 元素分析仪对目标分子进行元素分析测定. 紫外吸收光谱由 Perkin Elmer 公司提供的型号为 Lambda 365 的 UV/VIS 可见分光光度计测得, 以二氯甲烷为溶剂, 浓度为 2×10^{-5} mol/L. 光致发光光谱由 Edinbrugh Instruments 公司提供的型号为 FLS1000

的紫外-近红外稳态瞬态荧光光谱仪测定. 光致发光量子产率是由 Edinbrugh Instruments 公司提供的带有积分球的荧光光谱仪(型号为 FLS1000)测定, 所选的激发波长为其最佳激发波长. 瞬态光谱是由 Edinbrugh Instruments 公司提供的型号为 FLS1000 的紫外-近红外稳态瞬态荧光光谱仪测定. 短寿命(<50 μs)的激发光源为 EPL-375 激光器, 长寿命激发光源为微秒灯. 时间分辨荧光光谱由 Edinbrugh Instruments 公司提供的型号为 LP980 的激光闪光光解光谱仪测定, 激发光源为 OPO 激光器.

4.2 电化学性质测试

本工作中采用 CHI1604E 电化学工作站对配体(L)和配合物 **1** 的氧化还原性质进行循环伏安曲线测试测量. 采用三电极体系, 其中玻碳电极为工作电极, Ag/AgNO $_3$ 电极为参比电极, 铂丝为辅助电极. 所用溶剂为二氯甲烷溶液, 样品浓度为 2 mmol/L, 支持电解质为 0.1 mol/L 的四丁基六氟磷酸铵, 二茂铁为内标物质, 在室温氮气环境下进行测试, 扫描速度为 100 mV/s.

4.3 热力学性质测试

本工作中采用梅特勒-托利多公司提供的 TGA/DSC 1 STAR $^{\circ}$ 仪器对配体(L)和配合物 **1** 进行热重分析, 测试温度范围为 $30 \sim 800$ $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试过程始终在保持氮气气氛下.

4.4 晶体结构测试

本工作中采用 Rigaku 公司提供的型号为 Synergy Custom (Metal Jet)的液态金属喷射光源单晶衍射仪对配体(L)和配合物 **1** 进行单晶参数的测定和衍射数据的收集. 收集到的单晶数据通过 SHELXL-97 程序进行解析, 所有非氢原子通过 Fourier 合成及差值电子密度函数修正, 氢原子坐标由差值电子密度函数结合几何分析获得. 所有非氢原子坐标、各向异性温度因子和氢原子坐标及各向同性温度因子经最小二乘法修正至收敛.

4.5 理论计算

理论计算使用 GAUSSIAN 09 软件包. 密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)计算均采用 FBE0 泛函. 原始的输入数据是单晶结构数据, 其中 C、H、N、P、O 原子均采用 6-31G*基组, Ag 采用 LANL2DZ 基组描述. 分子结构及前线轨道分布图采用 Gaussian 程序自带的可视化软件 GaussView 中进行显示. Multiwfn 3.8_dev 程序^[34]被用来做分子轨道成分分析.

4.6 配体的合成

4.6.1 9-(2-溴-5-氟苯基)-3,6-二甲氧基-9H-咔唑的合成

在氮气气氛下, 将 3,6-二甲氧基-9H-咔唑(10 mmol, 2.27 g)、1-溴-2,4-二氟苯(12 mmol, 2.32 g)、碳酸铯(15 mmol, 4.89 g)加入到 250 mL 的 schleck 瓶中, 然后加入 50 mL 的 N,N -二甲基乙酰胺溶液, 将混合物在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下

搅拌反应 12 h, 冷却到室温后, 用饱和食盐水和二氯甲烷萃取三次, 有机相加入无水硫酸钠干燥, 过柱, 得到黄色油状物质。

4.6.2 9-(2-溴-5-(3-(吡啶-2-基)-1*H*-吡唑-1-基)苯基)-3,6-二甲氧基-9*H*-咔唑

在氮气气氛下, 将上述黄色油状物质、2-(1*H*-吡唑-3-基)吡啶(10 mmol, 1.45 g)、碳酸铯(10 mmol, 4.35 g)加入到 100 mL 的 schleck 瓶中, 然后加入 30 mL 的 *N,N*-二甲基乙酰胺溶液, 将混合物在 150 °C 下搅拌反应 12 h, 冷却到室温后, 用饱和食盐水和二氯甲烷萃取三次, 有机相加入无水硫酸钠干燥, 过柱, 得到白色固体(2.36 g, 45%)。

4.6.3 9-(4'-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-(3-(吡啶-2-基)-1*H*-吡唑-1-基)-[1,1'-联苯]-2-基)-3,6-二甲氧基-9*H*-咔唑(L)

在氮气气氛下, 往 120 °C 下干燥 1 h 的 schleck 瓶中加入 9-(2-溴-5-(3-(吡啶-2-基)-1*H*-吡唑-1-基)苯基)-3,6-二甲氧基-9*H*-咔唑(4 mmol, 2.1 g)、2,4-二苯基-6-[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基]-1,3,5-三嗪(4.2 mmol, 1.83 g)、四(三苯基膦)钼(0.2 mmol, 0.23 g)、碳酸钾(8 mmol, 1.1 g)和 40 mL 超干的四氢呋喃, 搅拌 5 min 后, 加入除氧的去离子水 3 mL, 在 85 °C 下搅拌反应 12 h, 冷却到室温后, 减压除去溶剂, 过柱, 得到黄绿色固体(2.11 g, 76%)。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.84 (d, *J*=3.8 Hz, 1H), 8.67 (d, *J*=7.6 Hz, 4H), 8.63 (s, 1H), 8.45 (d, *J*=7.6 Hz, 2H), 8.35 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 8.19 (s, 1H), 8.09 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 8.00 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.86 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.76 (d, *J*=3.1 Hz, 2H), 7.69 (t, *J*=7.4 Hz, 2H), 7.61 (t, *J*=7.7 Hz, 4H), 7.37 (dd, *J*=12.7, 6.9 Hz, 3H), 7.16 (d, *J*=3.4 Hz, 1H), 7.11 (dd, *J*=9.3, 3.1 Hz, 2H), 6.94 (dd, *J*=8.6, 3.2 Hz, 2H), 3.82 (d, *J*=3.1 Hz, 6H)。¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 171.59, 171.05, 154.06, 153.83, 151.72, 149.51, 142.27, 140.83, 138.21, 136.87, 136.60, 136.58, 136.23, 135.29, 132.70, 132.60, 129.12, 129.02, 128.71, 128.35, 128.09, 123.71, 123.09, 120.62, 120.27, 118.84, 115.36, 110.85, 107.32, 103.07, 56.09。Anal. calcd for C₄₉H₃₅N₇O₂: C 78.07, H 4.68, N 13.01; found C 77.71, H 4.76, N 13.02。

4.7 配合物的合成

在室温下将 0.1 mmol [Ag(CH₃CN)₄](BF₄)与 0.1 mmol 双(2-二苯基膦苯基)醚(POP)混合, 加入 5 mL CH₂Cl₂, 搅拌 30 min, 然后加入 0.1 mmol 配体, 室温下持续搅拌 1 h。反应完成后过滤得到澄清溶液, 然后缓慢加入无水乙醚, 静置约一个星期即可得到配合物 1 的晶体(67%, 99.6 mg)。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.84 (d, *J*=2.6 Hz, 1H), 8.71~8.63 (m, 5H), 8.44 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 8.29 (dd, *J*=8.5, 2.4 Hz, 1H), 8.14 (d, *J*=2.4

Hz, 1H), 8.11 (d, *J*=7.9 Hz, 1H), 7.90 (t, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.75 (d, *J*=2.6 Hz, 3H), 7.70~7.66 (m, 2H), 7.60 (t, *J*=7.6 Hz, 4H), 7.47 (dt, *J*=14.8, 7.2 Hz, 12H), 7.41 (dd, *J*=7.4, 4.9 Hz, 1H), 7.37 (q, *J*=6.3 Hz, 8H), 7.32~7.27 (m, 4H), 7.23 (d, *J*=2.5 Hz, 1H), 7.10 (t, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.05 (d, *J*=8.9 Hz, 2H), 6.93 (dd, *J*=8.8, 2.6 Hz, 2H), 6.85 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.76 (dt, *J*=8.1, 3.9 Hz, 2H), 3.81 (s, 6H)。Anal. calcd for C₈₅H₆₃AgBF₄N₇O₃P₂: C 68.65, H 4.27, N 6.59; found C 68.40, H 4.33, N 6.65。

References

- [1] Lu, J.; Pattengale, B.; Liu, Q.; Yang, S.; Shi, W.; Li, S.; Huang, J.; Zhang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13719.
- [2] Lundberg, P.; Lindh, E. M.; Tang, S.; Edman, L. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, *9*, 28810.
- [3] Tang, X.; Cui, L.-S.; Li, H.-C.; Gillett, A. J.; Auras, F.; Qu, Y.-K.; Zhong, C.; Jones, S. T. E.; Jiang, Z.-Q.; Friend, R. H.; Liao, L.-S. *Nature Mater.* **2020**, *19*, 1332.
- [4] Hamze, R.; Peltier, J. L.; Sylvinson, D.; Jung, M.; Cardenas, J.; Haiges, R.; Soleilhavoup, M.; Jazzar, R.; Djurovich, P. I.; Bertrand, G.; Thompson, M. E. *Science* **2019**, *363*, 601.
- [5] Yuan, P.; Zhang, H.; Zhou, Y.; He, T.; Malola, S.; Gutiérrez-Arzaluz, L.; Li, Y.; Deng, G.; Dong, C.; Huang, R.; Song, X.; Teo, B. K.; Mohammed, O. F.; Häkkinen, H.; Bakr, O. M.; Zheng, N. *Aggregate* **2024**, *5*, e475.
- [6] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234.
- [7] Zhang, Q.; Li, J.; Shizu, K.; Huang, S.; Hirata, S.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14706.
- [8] Leidl, M. J.; Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16032.
- [9] Zhang, Q.; Li, B.; Huang, S.; Nomura, H.; Tanaka, H.; Adachi, C. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 326.
- [10] Im, Y.; Kim, M.; Cho, Y. J.; Seo, J.-A.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1946.
- [11] Cai, X.; Su, S. J. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802558.
- [12] Huang, W.; Einzinger, M.; Zhu, T.; Chae, H. S.; Jeon, S.; Ihn, S.-G.; Sim, M.; Kim, S.; Su, M.; Teverovskiy, G.; Wu, T.; Van Voorhis, T.; Swager, T. M.; Baldo, M. A.; Buchwald, S. L. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 1462.
- [13] Wu, T.-L.; Huang, M.-J.; Lin, C.-C.; Huang, P.-Y.; Chou, T.-Y.; Chen-Cheng, R.-W.; Lin, H.-W.; Liu, R.-S.; Cheng, C.-H. *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 235.
- [14] Shi, S.; Jung, M. C.; Coburn, C.; Tadde, A.; Sylvinson, M. R. D.; Djurovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3576.
- [15] Cai, X. B.; Liang, D.; Yang, M.; Wu, X. Y.; Lu, C. Z.; Yu, R. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 8970.
- [16] Liang, D.; Jia, J.-H.; Cai, X.-B.; Zhao, Y.-Q.; Wang, Z.-Q.; Lu, C.-Z. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9*, 6561.
- [17] Zhou, T.; Qian, Y.; Wang, H.-J.; Feng, Q.-Y.; Xie, L.-H.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 557 (in Chinese). (周涛, 钱越, 王宏伟, 冯全友, 解令海, 黄维, 化学学报, **2021**, *79*, 557.)
- [18] Wang, Y.-F.; Li, M.; Chen, C.-F. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 588 (in Chinese). (王银凤, 李猛, 陈传峰, 化学学报, **2023**, *81*, 588.)
- [19] Ge, F.-J.; Zhang, K.-Z.; Cao, Q.-P.; Xu, H.; Zhou, T.; Zhang, W.-H.; Ban, X.-X.; Zhang, X.-B.; Li, N.; Zhu, P. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 1157 (in Chinese). (葛凤洁, 张开志, 曹清鹏, 徐慧, 周涛, 张文浩, 班鑫鑫, 张晓波, 李娜, 朱鹏, 化学学报, **2023**, *81*, 1157.)
- [20] Liu, Z.-Y.; Rao, J.-F.; Zhu, S.-J.; Wang, B.-Y.; Yu, F.; Feng, Q.-Y.; Xie, L.-H. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 820 (in Chinese). (刘振宇, 饶俊峰, 祝守加, 王兵洋, 余帆, 冯全友, 解令海, 化学学报, **2023**, *81*, 820.)
- [21] Artem'ev, A. V.; Shafikov, M. Z.; Schinabeck, A.; Antonova, O. V.; Berezin, A. S.; Bagryanskaya, I. Y.; Plusnin, P. E.; Yersin, H. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 3168.
- [22] Sujith, S.; Nam, E. B.; Lee, J.; Lee, S. U.; Lee, M. H. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 3456.
- [23] Kim, D.; Coropceanu, V.; Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*,

- 17895.
- [24] Kim, D.; Zhu, L.; Brédas, J.-L. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2604.
- [25] Jia, J.-H.; Liang, D.; Yu, R.; Chen, X.-L.; Meng, L.; Chang, J.-F.; Liao, J.-Z.; Yang, M.; Li, X.-N.; Lu, C.-Z. *Chem. Mater.* **2019**, *32*, 620.
- [26] Yersin, H.; Czerwieniec, R.; Shafikov, M. Z.; Suleymanova, A. F. *Chemphyschem* **2017**, *18*, 3508.
- [27] Schinabeck, A.; Chen, J.; Kang, L.; Teng, T.; Homeier, H. H. H.; Suleymanova, A. F.; Shafikov, M. Z.; Yu, R.; Lu, C.-Z.; Yersin, H. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 4392.
- [28] Chen, J.; Teng, T.; Kang, L.; Chen, X. L.; Wu, X. Y.; Yu, R.; Lu, C. Z. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9528.
- [29] Volz, D.; Chen, Y.; Wallesch, M.; Liu, R.; Flechon, C.; Zink, D. M.; Friedrichs, J.; Flugge, H.; Steininger, R.; Gottlicher, J.; Heske, C.; Weinhardt, L.; Brase, S.; So, F.; Baumann, T. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2538.
- [30] Everly, R. M.; McMillin, D. R. *Photochem. Photobiol.* **2008**, *50*, 711.
- [31] Hsu, C. W.; Lin, C. C.; Chung, M. W.; Chi, Y.; Lee, G. H.; Chou, P. T.; Chang, C. H.; Chen, P. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12085.
- [32] Shafikov, M. Z.; Czerwieniec, R.; Yersin, H. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 2802.
- [33] Li, Z.; Yang, D.; Han, C.; Zhao, B.; Wang, H.; Man, Y.; Ma, P.; Chang, P.; Ma, D.; Xu, H. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2021**, *60*, 14846.
- [34] Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580.

(Cheng, B.)