含醛基的对称/非对称 Ir(III)配合物磷光分子发光颜色调控与机理研究

田转转，郭浩然，杨晓龙，周桂江

（西安交通大学理学院，西安 710049）

摘要：利用两种取代位置不同的醛基化 2-苯基吡啶，合成含有醛基的 4 种对称/非对称结构的 Ir(III)配合物磷光分子。光物理研究结果表明，通过改变醛基取代位置及配合物结构的非对称化均能实现对磷光发光颜色的调节，其中改变醛基取代位置更为有效，可使磷光发射波长发生大约 100 nm 的改变。在此基础上，通过理论计算对这一调控策略的机理进行详细研究，结果表明，醛基接受电子能力受其所取代位置的电子特性影响，当醛基取代于缺电子位时其接受电子能力增强，可以改变配合物磷光分子中电荷转移的方向，生成更稳定的金属配体的电荷转移（metal to ligand charge transfer，MLCT）激发态造成磷光发射波长明显红移。另外，非对称结构的 Ir(III)配合物磷光分子发射波长也较对称配合物发生红移。

关键词：配位化学；磷光配合物；发光颜色调控；醛基；非对称；取代位置

中图分类号：O614.82+5　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1674-2850(2017)07-0794-09

Color tuning and mechanism for symmetric/asymmetric Ir(III) phosphorescent complexes bearing aldehyde group

TIAN Zhuanzhuan, GUO Haoran, YANG Xiaolong, ZHOU Guijiang

(*School of Science*, *Xi'an Jiaotong University*, *Xi'an* 710049, *China*)

Abstract: Employing two different 2-phenylpyridine-type ligands with aldehyde group, four symmetric/asymmetric Ir(III) phosphorescent complexes have been developed. Both changing the substitution position of the aldehyde group and asymmetric structure can tune the phosphorescence color of the Ir(III) phosphorescent complexes. Critically, changing the substitution position of the aldehyde group are much more effective in meeting the purpose, since the phosphorescent emission maxima can be shifted ca. 100 nm. Theoretical results indicate that the electron-accepting ability of the aldehyde group can be affected greatly by electronic features of its substitution position. When substituted on electron-deficient position, aldehyde group can change the orientation of the charge-transfer process to form more stabilized metal to ligand charge transfer (MLCT) states, which induce the red-shift effect in phosphorescence wavelength of the Ir(III) complexes. In addition, the phosphorescence wavelength for the asymmetric complexes exhibits red-shift effect compared with that of the symmetric analogs.

Key words: coordination chemistry; phosphorescent complex; emission color-tuning; aldehyde group; asymmetric; substitution position

0 引言

有机电致发光器件（organic light emitting diode，OLED）在新一代平板显示技术及未来固体节能照

基金项目：高等学校博士学科点专项科研基金（20130201110034）；国家自然科学基金（21572176，20902072）

作者简介：田转转（1992—），女，硕士研究生，主要研究方向：光电功能配合物材料

通信联系人：周桂江，教授，主要研究方向：光电功能配合物材料. E-mail: zhougj@mail.xjtu.edu.cn

明光源方面有着广阔的潜在应用前景[1~2]，使该领域成为国际热点研究领域之一。因此，科研工作者对于 OLED 核心发光材料的研究给予了极大关注。配合物磷光（三线态发光）材料的发现成功突破了传统荧光材料（单线态发光）激子利用率低的瓶颈[3]。新一代磷光材料通过金属离子与有机配体之间的自旋-轨道耦合效应成功地将三线态激子用于电致发光过程，实现了同时利用单线态及三线态激子发光，极大地提高了器件效率。这类材料中性能最好的当属 Ir(III)的 2-苯基吡啶类（PPY）配合物磷光材料[4~5]。

不论是新型平板显示，还是开发固体节能照明光源，均需要多种颜色的发光材料。因此，对 Ir(III)的 2-苯基吡啶类配合物磷光材料的发光颜色调控一直备受关注[4, 6]。研究表明，改变 2-苯基吡啶类有机配体的结构是最为有效调控发光颜色的手段，包括引入不同取代基、不同配位点控制及调控共轭程度等。这些调控策略中往往都伴随着较为复杂的配体合成。本课题组近期的研究结果表明，在 2-苯基吡啶类有机配体中引入醛基对该类 Ir(III)配合物磷光分子的发光颜色具有显著的调控作用[7]，并且这类有机配体非常容易制备。可以预见，这一策略在 Ir(III)配合物磷光分子的发光颜色调控方面不仅简单易行，而且行之有效，具有重要的潜力。遗憾的是，并没有详细阐述该策略的调控机理。

另外，非对称的 Ir(III)的 2-苯基吡啶类配合物磷光材料在 OLED 中也表现出很大的潜力。在异配的 Ir(III)的 2-苯基吡啶类配合物中，两个主配体采用不同结构得到非对称磷光分子，表现出非常优异的电致发光性能[8~9]。因此，本文设计合成含有醛基的对称/非对称 Ir(III)的 2-苯基吡啶类磷光配合物，通过对其光物理特性进行实验与理论研究，揭示醛基对相关磷光分子发光颜色的调控行为与机理。相关研究结果对配合物磷光材料发光颜色的调控具有重要的参考价值。

1 实验材料与仪器

1.1 实验材料

有机配体 L1 与 L2 按文献[7]的方法制备；$IrCl_3{\cdot}nH_2O$，陕西开达化工有限公司，分析纯（Ir 质量分数≥60%）；2-苯基吡啶，Aldrich，分析纯；乙酰丙酮，Acros，分析纯；无水碳酸钠、无水硫酸镁、乙二醇乙醚、正己烷、二氯甲烷及乙酸乙酯均为分析纯。

1.2 实验仪器

核磁共振（nuclear magnetic resonance，NMR）采用 Bruker Avance 400 MHz 核磁共振仪测定，其化学位移以四甲基硅烷为内标；溶液样品的紫外-可见（ultraviolet visible，UV-Vis）光谱利用 HP 8453 光谱仪测定，发射光谱采用 Edinburgh Instruments FL920 光谱仪测定；热稳定性在 NETZSCH STA 409C 热重分析仪上测定；快原子轰击质谱（fast atom bombardment mass spectrometry，FAB-MS）在 Finnigan MAT SSQ710 质谱仪上测定；激发特性采用含时密度泛函理论（time-dependent density functional theory，TD-DFT）进行研究，非金属原子采用 6-311G(d,p)基组，Ir 原子基组为包含赝势的 LanL2dz，所有计算均采用 Gaussian 09 计算软件包。

2 化合物的合成

2.1 对称配合物 C1 与 C2 的合成

对称配合物 **C1** 与 **C2** 的制备：首先，配体 L1 和 L2 分别与 $IrCl_3{\cdot}nH_2O$ 在水和乙二醇乙醚中反应得到中间体配合物，然后中间体配合物与乙酰丙酮在碱性条件下，在乙二醇乙醚中反应分别得到 **C1** 和 **C2**[4]. 粗产品用二氯甲烷与乙酸乙酯混合淋洗剂在硅胶柱上纯化，产率与结构表征数据如下。

C1：产率 61%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)：δ 9.63 (s, 2H)，8.56 (d, *J*=5.6 Hz, 2H)，8.00 (d, *J*=8.0 Hz, 2H)，7.88 (t, *J*=8.0 Hz, 2H)，7.70 (d, *J*=7.6 Hz, 2H)，7.35～7.30 (m, 4H)，6.70 (s, 2H)，5.26 (s, 1H)；FAB-MS (*m*/*z*)：656 $[M]^+$；$C_{29}H_{23}IrN_2O_4$ 元素分析理论值（%）：C 53.12，H 3.54，N 4.27；实测值（%）：C 52.98，H 3.47，N 4.15.

C2：产率 63%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)：δ 9.80 (s, 2H)，8.49 (d, *J*=5.2 Hz, 2H)，8.05 (s, 2H)，8.03 (d, *J*=9.6 Hz, 2H)，7.88 (t, *J*=6.4 Hz, 2H)，7.12 (dd, *J*=0.8, 8.0 Hz, 2H)，6.45 (d, *J*=7.6 Hz, 2H)，5.26 (s, 1H)；FAB-MS (*m*/*z*)：656 $[M]^+$；$C_{29}H_{23}IrN_2O_4$ 元素分析理论值（%）：C 53.12，H 3.54，N 4.27；实测值（%）：C 53.20，H 3.39，N 4.18.

2.2 非对称配合物 C3 与 C4 的合成

在氮气氛围下，1 当量的含醛基配体、1 当量的 2-苯基吡啶及 1 当量的 $IrCl_3 \cdot nH_2O$ 在水和乙二醇乙醚混合溶剂中，搅拌下加热至 110℃反应 18 h. 然后冷却至室温，加入去离子水，过滤收集生成的有色沉淀，并水洗沉淀 3 次，真空干燥得中间体配合物。在氮气氛围下，将所得的中间体配合物、5 倍质量的乙酰丙酮及 10 倍质量的无水碳酸钠加入乙二醇乙醚中，于 110℃反应 16 h. 反应完毕后，冷却加入去离子水，过滤收集生成的有色沉淀，并水洗沉淀 3 次，真空干燥得粗产物。然后用二氯甲烷淋洗剂在硅胶柱上纯化，产率与结构表征数据如下。

C3：产率 25%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)：δ 9.63 (s, 1H)，8.57 (d, *J*=5.2 Hz, 1H)，8.51 (d, *J*=5.6 Hz, 1H)，7.95 (d, *J*=8.0 Hz, 1H)，7.89 (d, *J*=8.0 Hz, 1H)，7.83～7.78 (m, 2H)，7.67 (d, *J*=8.0 Hz, 1H)，7.57 (d, *J*=7.6 Hz, 1H)，7.33～7.18 (m, 3H)，6.83 (t, *J*=7.2 Hz, 1H)，6.75 (s, 1H)，6.70 (t, *J*=7.2 Hz, 1H)，6.20 (d, *J*=7.6 Hz, 1H)，5.23 (s, 1H)；FAB-MS (*m*/*z*)：628 $[M]^+$；$C_{28}H_{23}IrN_2O_3$ 元素分析理论值（%）：C 53.58，H 3.69，N 4.46；实测值（%）：C 53.39，H 3.53，N 4.35.

C4：产率 23%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)：δ 9.79 (s, 1H)，8.52 (d, *J*=5.2 Hz, 1H)，8.47 (d, *J*=5.6 Hz, 1H)，8.04 (s, 1H)，8.01 (d, *J*=8.0 Hz, 1H)，7.89 (d, *J*=8.0 Hz, 1H)，7.85～7.79 (m, 2H)，7.57 (d, *J*=7.6 Hz, 1H)，7.23～7.18 (m, 2H)，7.10 (d, *J*=8.0 Hz, 1H)，6.85 (t, *J*=8.0 Hz, 1H)，6.71 (t, *J*=7.6 Hz, 1H)，6.51 (d, *J*=8.0 Hz, 1H)，6.19 (d, *J*=7.6 Hz, 1H)，5.24 (s, 1H)；FAB-MS (*m*/*z*)：628 $[M]^+$；$C_{28}H_{23}IrN_2O_3$ 元素分析理论值（%）：C 53.58，H 3.69，N 4.46；实测值（%）：C 53.43，H 3.55，N 4.31.

3 结果与讨论

3.1 合成与表征

配合物合成路线如图 1 所示。对称配合物 **C1** 和 **C2** 采用经典的两步法制备，第一步反应首先制备氯桥配合物中间体，然后与乙酰丙酮在碱性条件下反应得到目标配合物。NMR、FAB-MS 及元素分析结果均很好地表征了 **C1** 和 **C2** 的化学结构。

对于非对称配合物 **C3** 和 **C4**，合成方法类似。但需要加入等物质的量的两种不同的有机配体。从反应过程来看，在生成非对称配合物的同时，还有两种对称的配合物生成，这一点也从反应结果得到印证。由于醛基极性较大，使得目标非对称配合物与两种对称副产物的极性有显著差别，因此很容易通过柱层析分离提纯。由于非对称配合物中含有两种不同的主配体，造成两个主配体上相对应的氢化学位移不同，因此，**C3** 和 **C4** 的 NMR 谱图比 **C1** 和 **C2** 复杂。FAB-MS 的结果也很好地表征了 **C3** 和 **C4** 的非对称结构。

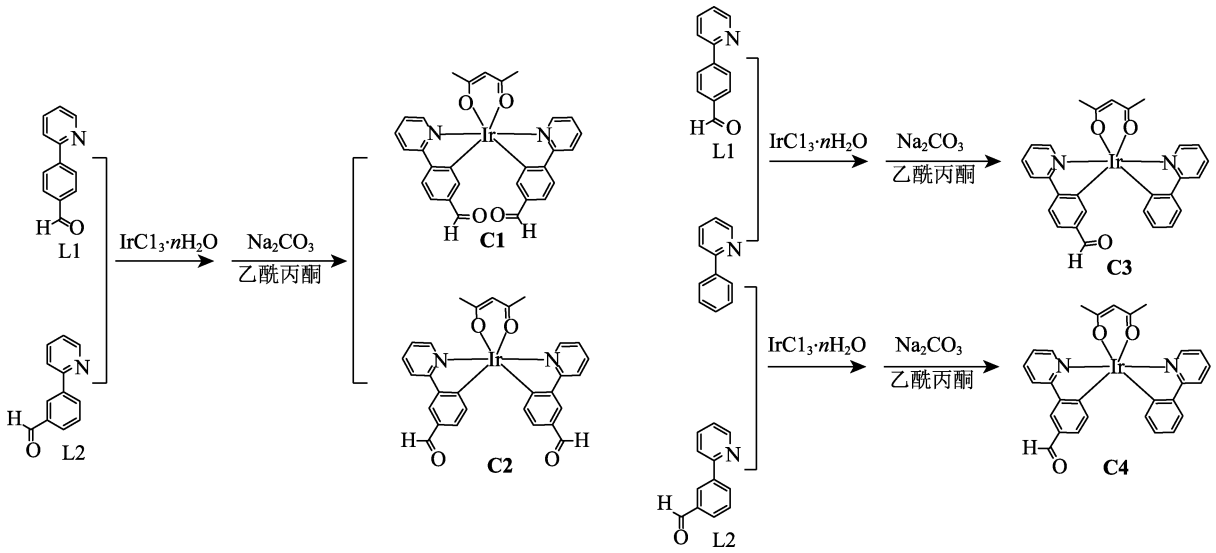


图 1 对称与非对称含醛基 Ir(III)配合物的合成路线

Fig. 1 Synthetic scheme for the symmetric and asymmetric Ir(III) complexes bearing aldehyde group

3.2 热稳定性、吸收与发射特性

在氮气氛围中，升温速度为 20℃/min 的条件下，测得配合物 **C1**～**C4** 质量减少至 95%时的热分解温度分别为 309，307，247，292℃，表明这些配合物具有很好的热稳定性。

含醛基的 Ir(III)磷光配合物的电子吸收光谱及发射光谱如图 2 所示。由图 2a 可以看出，各配合物均具有两个明显的吸收谱带，其中，处于 350 nm 之前的强吸收带源于有机配体的 $\pi\rightarrow\pi^*$跃迁，而 350 nm 之后的弱吸收带则源于 MLCT 单线态（^{1}MLCT）及三线态（^{3}MLCT）的吸收（如表 1 所示）。由图 2a 还可以明显看出，醛基处在 2-苯基吡啶配体中，吡啶环对位的配合物 **C1** 和 **C3** 的 MLCT 吸收带较醛基处于吡啶环间位的配合物 **C2** 和 **C4** 发生明显的红移现象。这说明配合物 **C1** 和 **C3** 较配合物 **C2** 和 **C4** 具有更低能量的 MLCT 态。相对于对称配合物，非对称配位的 MLCT 也表现出红移效应，但是要小得多（如表 1 所示）。对比这些配合物的化学结构，醛基的取代位置对相关配合物 MLCT 态的能量具有显著影响，而醛基取代数目的影响则不大。

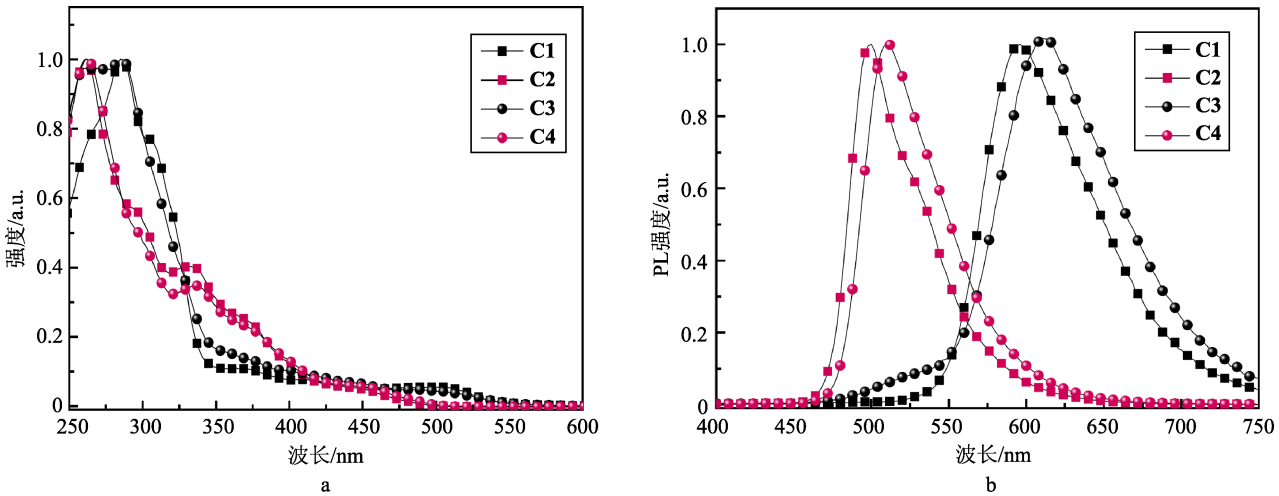


图 2 20℃时，对称与非对称 Ir(III)配合物在二氯甲烷中的 UV-Vis（a）与 PL（b）光谱

Fig. 2 UV-Vis (a) and PL (b) spectra of the symmetric and asymmetric Ir(III) complexes in CH_2Cl_2 at 20℃

表 1 对称与非对称 Ir(III)配合物的光谱数据

Tab. 1 Photophysical data for the symmetric and asymmetric Ir(III) complexes

化合物	吸收（20℃）λ_{abs}①/nm	发射（20℃）λ_{em}/nm	Φ_p②	τ_p③/μs
C1	262，285，306，368，413，443，496，514	596	0.29	0.23
C2	262，295，333，372，398，452，478	500	0.92	0.12
C3	262，285，361，377，400，419，447，482，518	612	0.17	0.21
C4	262，300，336，378，404，456，486	511	0.84	0.10

注：①在 CH_2Cl_2 中以 10^{-5} mol/L 测试；②在脱气的 CH_2Cl_2 中 *fac*-[Ir(ppy)$_3$] (Φ_p = 0.40)，λ_{ex} = 360 nm；③真空泵脱气 CH_2Cl_2 作溶剂，10^{-5} mol/L 的样品浓度下测试，且在 20℃下测试所有样品的激发波长均设置为 370 nm

在 360 nm 紫外光的激发下，配合物溶液具有强烈的发射信号，配合物 **C1** 和 **C3** 的最大光致发光（photoluminescence，PL）波长分别在 596 nm 及 612 nm，而 **C2** 和 **C4** 的最大发射波长分别为 500 nm 及 511 nm. 它们较大的 Stokes 位移以及微秒数量级的寿命（如表 1 所示）充分表明这些发射属于磷光发射。从发射光谱来看（如图 2b 所示），配合物 **C1** 和 **C3** 的最大磷光发射波长相当，非对称配合物 **C3** 的最大发射波长较 **C1** 稍微红移。另外一组配合物 **C2** 和 **C4** 表现出几乎相同的磷光发射行为。值得注意的是，配合物 **C1** 和 **C3** 的最大磷光发射波长较 **C2** 和 **C4** 表现出明显的红移现象。由这一结果可明显看出，改变醛基取代位置是调控 Ir(III)的 2-苯基吡啶类磷光配合物发光颜色的重要策略。

以 Ir[(ppy)$_3$]（磷光量子产率 Φ_p 约为 0.40）为标准物，实验测得这些配合物的 Φ_p 值分别为 0.29、0.92、0.17 和 0.84. 其中，醛基处于吡啶环间位的配合物 **C2** 和 **C4** 具有更高的 Φ_p 值。这种差异一方面是由带隙规律所决定的：带隙较窄（发射波长较长）的发光分子其发光效率一般较低；另一方面是由配合物的磷光寿命不同引起的：**C2** 和 **C4** 具有更短的磷光寿命，可以减小配合物从高能级到低能级非辐射跃迁的几率，从而提高发光效率。

3.3 发光颜色调控机理

由图 2 的 PL 光谱可以看出，通过调节醛基取代位置可有效调控相关配合物的磷光发光颜色/波长。醛基从间位移到对位，磷光最大发射波长红移了将近 100 nm，发光颜色从绿光直接变成红光，调控作用非常明显。因此，理解其中的调控机理对于 Ir(III)磷光材料发光颜色调节非常重要。

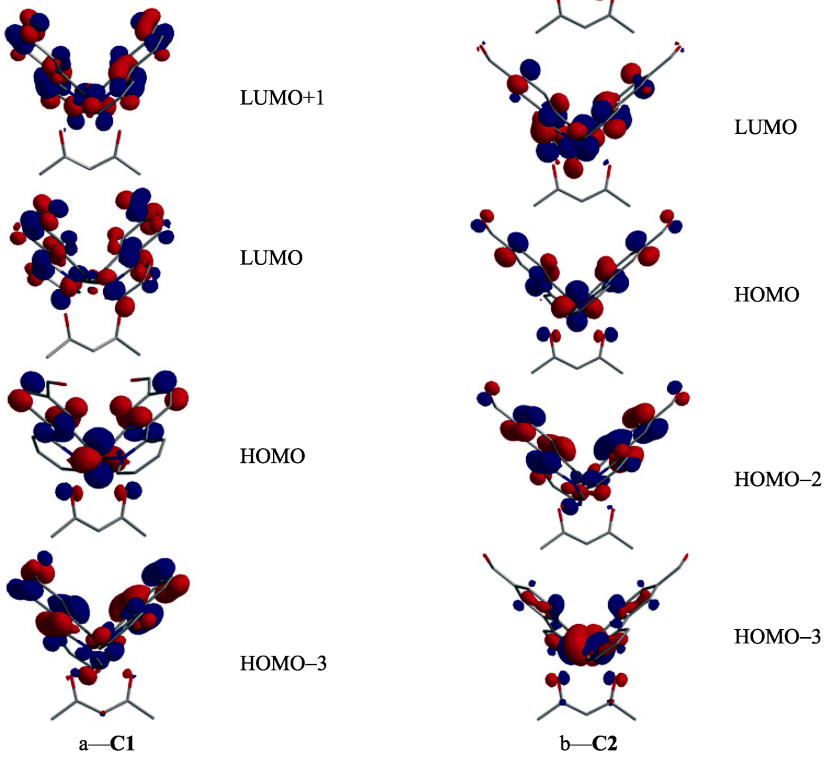
相关研究表明，Ir(III)的 2-苯基吡啶类配合物分子的磷光发射信号源于 ^{3}MLCT 激发态的辐射衰减[6, 10~12]。从 TD-DFT 的计算结果来看，这些配合物的三线态跃迁与分子轨道的最高已占据分子轨道（highest occupied molecular orbital，HOMO）→最低未占据分子轨道（lowest unoccupied molecular orbital，LUMO）跃迁关联度较大，这一点从两者间较大的 CI 值（约为 0.6）可以看出（如表 2 所示）。根据与配合物分子三线态跃迁关联度较大的所有分子轨道分布可以看出（如图 3 所示），这些配合物的三线态跃迁过程确实具有明显的 MLCT 特点。由图 2a 可明显看出，**C1** 与 **C3** 的 MLCT 吸收带较 **C2** 与 **C4** 的明显发生红移。也就是说，**C1** 与 **C3** 的 MLCT 激发态的能级要远远低于 **C2** 与 **C4** 的 MLCT 激发态的能级。因此，源于 MLCT 激发态的磷光发射波长对于 **C1** 与 **C3** 来说要比 **C2** 与 **C4** 更长，这已经被实验结果证实（如图 2b、表 1 所示）。从以上结果来看，只要弄清楚为什么 **C1** 与 **C3** 的 MLCT 激发态能级比 **C2** 与 **C4** 的显著降低，也就可以清楚解释醛基取代位置不同对于配合物发光颜色调控的机理。

表 2 金属 d_π 轨道对 HOMO 与 LUMO 的贡献以及 TD-DFT 计算结果

Tab. 2 Contribution of the metal d_π orbitals to the HOMO and LUMO together with the TD-DFT calculation results

化合物	d_π 轨道对 HOMO 的贡献比例①/%	d_π 轨道对 LUMO 的贡献比例①/%	T_1 态中 CI 展开的最大系数②	T_1 态中 H→L 转移的百分含量②/%	S_1 态中 CI 展开的最大系数②	S_1 态中 H→L 转移的百分含量②/%	S_0→S_1 转移的振动力（*f*）
C1	44.75	2.29	H→L (0.630 17)	79.4	H→L (0.693 11)	96.1	0.047 3
			H-3→L+1 (0.240 67)	11.6	457.1 nm		
			534.5 nm				
C2	39.96	4.86	H→L (0.548 49)	60.2	H→L (0.692 14)	95.8	0.048 3
			H-2→L+1 (0.252 48)	12.7	405.6 nm		
			H-3→L (0.131 43)	3.5			
			470.9 nm				
C3	42.85	2.66	H→L (0.641 48)	82.3	H→L (0.685 80)	96.4	0.023 3
			H-3→L (−0.218 73)	9.6	476.6 nm		
			549.1nm				
C4	40.88	5.01	H→L (0.569 25)	64.8	H→L (0.681 32)	92.8	0.030 2
			H-3→L (0.217 42)	9.5	418.8 nm		
			H-2→L (−0.137 71)	3.8			
			478.4 nm				

注：①数据均来源于 AOMix 软件运行输出的 DFT 结果；②H→L 表示从 HOMO 转移到 LUMO；CI 表示组态相互作用



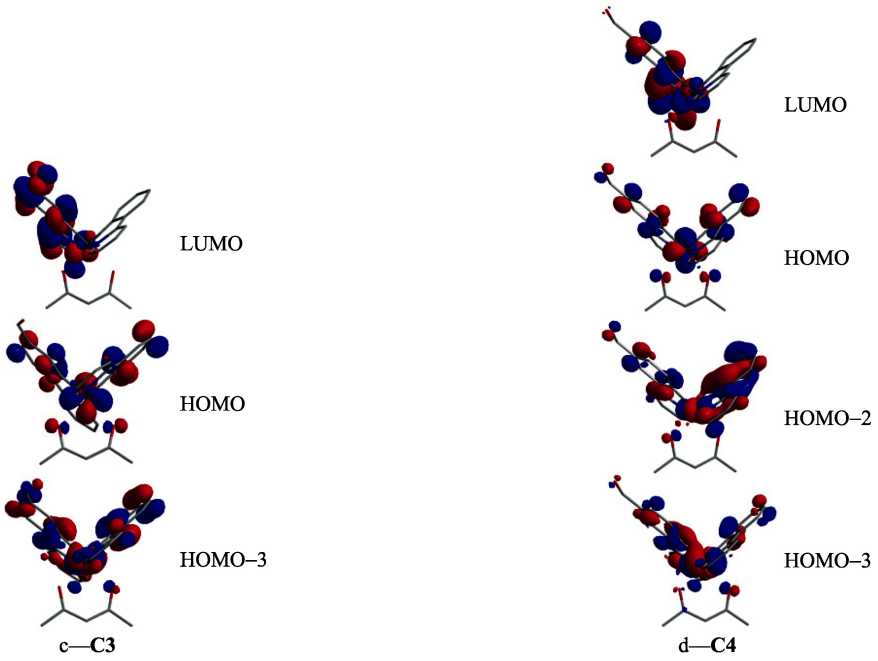


图 3　对称与非对称 Ir(III)配合物的重要分子轨道分布图

Fig. 3　Patterns of the critical molecular orbitals corresponding to the important electron transitions in these symmetric and asymmetric Ir(III) complexes

一般来说，Ir(III)的 2-苯基吡啶类配合物分子的 MLCT 激发态形成过程是伴随电子从 Ir(III)中心到配体缺电子吡啶环的跃迁[10]。然而，从 **C1**、**C3** 与磷光发射激发态形成相关的分子轨道分布可以看出（如图 3 所示），Ir(III)中心的 d_π 轨道对 **C1** 与 **C3** 的 HOMO 轨道贡献很大，而它们的 LUMO 轨道除在吡啶环的 π 反键轨道外，醛基的 π 反键轨道对 LUMO 贡献也较大。这说明 **C1** 与 **C3** 的电子在跃迁过程中除了从 Ir(III)中心跃迁至吡啶环外，主要是跃迁至具有吸电子特性的醛基（如图 3 所示）。这一电子跃迁特点也从侧面说明醛基比吡啶环具有更强的接受电子的能力。正是由于醛基更强的电子接受能力，有效地稳定了由 Ir(III)中心到醛基电子跃迁形成的 MLCT 激发态，导致其能级较低。这一结论得到紫外光谱结果的支持（如图 2a 所示）。因此，**C1** 与 **C3** 较低能级的 MLCT 激发态使得源于这些激发态的磷光发射信号波长较长。

然而，**C2** 与 **C4** 也具有吸电子的醛基，但其磷光发射波长要短得多。根据以上分析很自然地得到如下结论：**C2** 和 **C4** 中的醛基与 **C1** 和 **C3** 中的醛基接受电子能力差距很大。**C2** 与 **C4** 中醛基 π 反键轨道对于其 LUMO 轨道极小的贡献（如图 3 所示）也支持上述结论。与 **C1** 和 **C3** 不同，**C2** 和 **C4** 的 LUMO 轨道主要在吡啶环的 π 反键轨道上。这一点说明，**C2** 和 **C4** 的电子跃迁与一般的同类 Ir(III)的配合物相同，均是从 Ir(III)中心跃迁至吡啶环（如图 3 所示），这也说明 **C2** 与 **C4** 中的醛基接受电子的能力降低。显而易见，这是由于醛基取代位置的不同造成的。通过母体配合物 $Ir[(ppy)_2acac]$ 的 HOMO 分子轨道发现（如图 4 所示），**C2** 与 **C4** 中的醛基取代位置富电子，这样就通过共轭效应削弱了醛基接受电子的能力；不同的是，**C1** 与 **C3** 中的醛基取代位置缺电子，可以进一步增强醛基接受电子的能力。因此，**C2** 与 **C4** 中的醛基在与吡啶环竞争接受 Ir(III)中心转来的电子的竞争过程中处于劣势，而接受电子能力增强的 **C1** 与 **C3** 中的醛基则处于优势。因此，**C2** 与 **C4** 中的醛基不能接受电子形成能级更低的 MLCT 激发态，因

此发射波长较短。

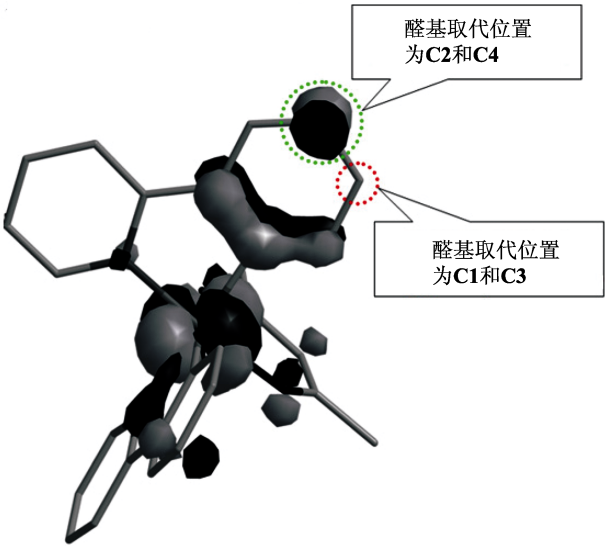


图 4 母体配合物 Ir[(ppy)$_2$acac]的 HOMO 分布及醛基取代位置的电子特性

Fig. 4 HOMO pattern of the mother complex Ir[(ppy)$_2$acac] with the indicated electronic features for the substitution position of aldehyde group

综上所述，醛基取代位置对 Ir(III)的 2-苯基吡啶类配合物分子发光颜色调节的机理如下：醛基不同取代位置会影响其电子接受能力，取代在缺电子位置上，醛基接受电子能力增强，可以改变配合物中电荷转移的方向，形成更为稳定的 MLCT 发射激发态，从而有效红移磷光发射波长（如图 5 所示）。

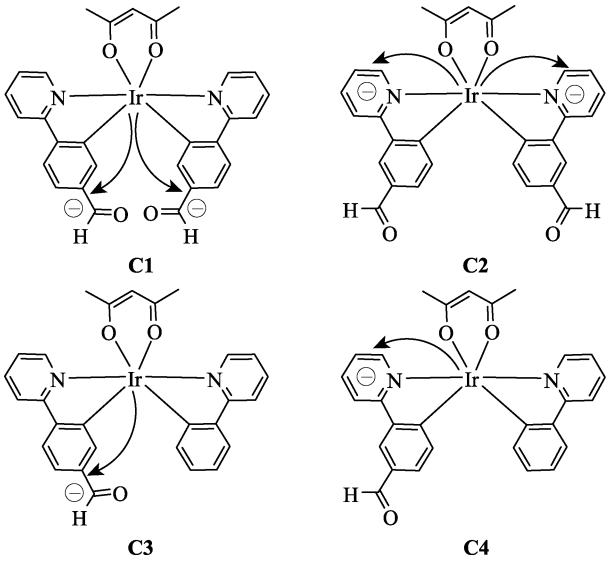


图 5 醛基及其取代位置对分子发光颜色调控的机理

Fig. 5 Mechanism involved in the emission-color tuning by the aldehyde group and its substitution position

由图 2b 可以看出，非对称结构较对称结构的配合物磷光发射波长出现大约 100 nm 的红移现象。从分子的轨道分布来看，非对称配合物 **C3** 与 **C4** 的 LUMO 主要集中于含有醛基的主配体上（如图 3 所示）。**C3** 中醛基的 π 反键轨道与 **C4** 中含醛基主配体吡啶环的 π 反键轨道对它们的 LUMO 均有重要贡献（如图 3 所示）。而在对称配合物 **C1** 和 **C2** 中，两个主配体的相关部分均对 LUMO 有贡献（如图 3 所示）。这说明在对称配合物 **C1** 和 **C2** 中，两个主配体的缺电子部分均接受由 Ir(III)中心激发来的电子，相互竞

争，显然这一特性对电子跃迁产生一定程度的限制，从而提高 MLCT 激发态的能级。在非对称配合物 **C3** 和 **C4** 中，由于电子跃迁主要指向一个主配体，不存在主配体之间的干扰作用，有利于电子跃迁，所以 MLCT 激发态的能级要低些。

4 结论

通过在 2-苯基吡啶的苯环上引入醛基并改变其取代位置可以有效调控 Ir(III)的 2-苯基吡啶类配合物分子的磷光发光颜色。将醛基由吡啶环的间位移至对位，相应配合物的磷光发射波长红移了近 100 nm，发光颜色从绿色直接变成红色。理论研究表明，这一有效的调控策略是由于醛基取代位置的电子云密度不同，造成醛基接受电子能力发生改变。当醛基取代于缺电子位时其接受电子能力增强，从而改变了配合物磷光分子中电荷转移方向，生成更低能级的 MLCT 激发态造成磷光发射波长红移。另外，非对称结构的配合物磷光分子发射波长也较对称配合物发生红移。对这一发光颜色调控策略系统的理论分析，为 Ir(III)的 2-苯基吡啶类配合物分子磷光发光颜色的调节提供了新思路。

[参考文献] (References)

[1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51: 913-915.

[2] SUN Y, GIEBINK N C, KANNO H, et al. Management of singlet and triplet excitons forefficient white organic light-emitting devices[J]. Nature, 2006, 440(7086): 908-912.

[3] BALDO M A, O'BRIEN D F, YOU Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission fromorganic electroluminescent devices[J]. Nature, 1998, 395(6698): 151-154.

[4] ZHOU G, WONG W Y, YANG X. New design tactics in OLEDs using functionalized 2-phenylpyridine-type cyclometalates of iridium(III) and platinum(II)[J]. Chemistry: An Asian Journal, 2011, 6(7): 1706-1727.

[5] YANG X L, ZHOU G J, WONG W Y. Functionalization of phosphorescent emitters and their host materials by main-group elements for phosphorescent organic light-emitting devices[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(23): 8484-8575.

[6] ZHOU G J, HO C L, WONG W Y, et al. Manipulating charge-transfer character with electron-withdrawing main-group moieties for the color tuning of iridium electrophosphors[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(3): 499-511.

[7] WANG D D, WU Y, JIAO B, et al. Wide tuning of emission color of iridium(III) complexes from green to deep red via dicyanovinyl substituent effect on 2-phenylpyridine ligands[J]. Organic Electronics, 2013, 14: 2233-2242.

[8] XU X, YANG X, DANG J, et al. Trifunctional Ir(III) ppy-type asymmetric phosphorescent emitters with ambipolar features for highly efficient electroluminescent devices[J]. Chemical Communications, 2014, 50(19): 2473-2476.

[9] XU X, YANG X, WU Y, et al. Tris-Heteroleptic cyclometalated iridium(III) complexes with ambipolar or electron injection/transport features for highly efficient electrophosphorescent devices[J]. Chemistry: An Asian Journal, 2015, 10(1): 252-262.

[10] LIU D, REN H, DENG L, et al. Synthesis and electrophosphorescence of iridium complexes containing benzothiazole-based ligands[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(11): 4937-4944.

[11] DENG L, ZHANG T, WANG R, et al. Diphenylphosphorylpyridine-functionalized iridium complexes for high-efficiency monochromic and white organic light-emitting diodes[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 15910-15918.

[12] YANG C L, ZHANG X W, YOU H, et al. Tuning the energy level and photophysical and electroluminescent properties of heavy metal complexes by controlling the ligation of the metal with the carbon of the carbazole unit[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(4): 651-661.