含双苯并咪唑基团的铱配合物的合成与发光行为的调控

杨雪斌, 芮凯, 陈文文, 曹登科*

南京大学化学化工学院, 南京 210093

*通讯作者, E-mail: dkcao@nju.edu.cn

收稿日期: 2019-06-02; 接受日期: 2019-07-16; 网络版发表日期: 2019-09-05

国家自然科学基金(编号: 21871134)资助项目

摘要 本文合成了两个含有双苯并咪唑基团的铱配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pybbiH}_2)]\text{PF}_6$ (**1**· PF_6)和 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pybbiH})]$ (**2**). 在室温条件下, 化合物**1**· PF_6 的二氯甲烷溶液表现出537 nm的磷光. 化合物**2**在二氯甲烷中不发光, 但是它的乙腈-水混合溶液表现出聚集诱导发光增强性质(发射波长为524 nm). 固态的**1**· PF_6 和**2**分别发出强的磷光(520和541 nm)与弱的磷光(534 nm). 另外, 在三乙胺与三氟乙酸的交替作用下, 化合物**1**· PF_6 和**2**的二氯甲烷溶液都表现出磷光在开的状态与关的状态之间的转换.

关键词 铱配合物, 晶体结构, 发光行为

1 引言

$[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ 型的环金属铱配合物具有出色的发光性能, 在化学传感器^[1]、有机发光二极管(OLED)^[2]、细胞成像^[3]、信息存储与安全保护^[4]等方面有广泛的应用, 因此这类化合物一直受到研究者的极大关注. 为了调控这类发光材料的结构与功能性质, 人们将含有咪唑或苯并咪唑基团的 $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ 配体引入这类化合物中. 这类配体具有两个优良的结构特性: (1) 咪唑或苯并咪唑基团中的中性 -N= 原子或去质子的 -N^- 原子可以与 $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]^+$ 单元配位, 这两种配位方式可以在酸碱的作用下相互转换. 2010年, Williams课题组^[5]报道了化合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pybz})]$ 和 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pybzH})]\text{PF}_6$ (图S1, 网络版补充材料), 其中配体pybz⁻和pybzH

的苯并咪唑单元分别通过 -N^- 原子和 -N= 原子与Ir(III)离子配位. 由于分子结构的不同, 两个化合物表现出不同的发光行为. 在二氯甲烷中, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pybz})]$ 的磷光发射波长为496和521 nm, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pybzH})]\text{PF}_6$ 的磷光发射波长为590 nm. 在酸与碱的交替作用下, 两个化合物的分子结构可以相互转换(即质子转换行为, 图S1), 导致发光行为的可逆转换. 在Williams课题组的研究工作之后, 其他含有咪唑或苯并咪唑基团的 $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ 化合物被报道, 它们的质子转换行为导致化合物的电子吸收光谱^[6]、发光强度^[7]和发光颜色^[8]发生明显的改变. (2) 在这类配体中, 咪唑或苯并咪唑单元的 -NH- 基团可以被各种有不同结构和功能性质的有机团修饰. 例如, 化合物 $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L}_2)]^+\text{PF}_6^-$ 引入了叔丁基咪唑基团(图S2)^[9], 该化合物表现出多种发

引用格式: Yang XX, Rui K, Chen WW, Cao DK. Iridium(III) complexes incorporating two benzoimidazole units: synthesis and luminescence modulation. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1416–1424, doi: 10.1360/SSC-2019-0067

光行为, 包括荧光-磷光双发射、聚集诱导的荧光发射和聚集诱导的磷光发射. Choe等^[10]制备了一系列苯并咪唑基铱配合物, 其中的咪唑单元被CH₃、C₂H₅或C₈H₁₇修饰(图S3). 他们发现, 更长的碳链能有效地减少化合物分子间的相互作用以及避免磷光的自淬灭. 另外, 一些铱配合物的咪唑或苯并咪唑单元的-NH-基团被苯基^[11]、咪唑-苄-咪唑基团^[12]、烷基链^[2d,13]修饰. 显然, 含有咪唑或苯并咪唑基团的[Ir(C[^]N)₂(N[^]N)]⁺化合物是一类有前途的发光材料. 通过改变咪唑单元的配位方式(-N=和-N⁻-配位方式)或咪唑单元上的取代基, 人们能够方便地调控这类化合物的发光行为.

值得注意的是, 目前尚未有文献报道其辅助配体含有两个苯并咪唑单元的[Ir(C[^]N)₂(N[^]N)]⁺化合物, 其中一个单元通过-N=或-N⁻-原子与Ir(III)离子配位, 另一个单元参与非配位壳层的作用, 如形成分子内或分子间的 $\pi\cdots\pi$ 堆积、发生质子化或去质子化反应、提供空间位阻等. 这类化合物的研究不仅有助于更好地理解发光行为的调控/转换机理, 而且也为苯并咪唑基铱化合物的设计与合成提供了一个新的途径. 因此, 我们设计合成了化合物[Ir(dfppy)₂(pybbiH₂)]PF₆ (**1**·PF₆)和[Ir(dfppy)₂(pybbiH)] (**2**), 如图1所示, 其中的pybbiH₂/pybbiH⁻配体含有两个苯并咪唑单元. 其中一个单元与Ir(III)离子配位, 另一个单元没有参与配位, 但是参与形成分子内的 $\pi\cdots\pi$ 堆积. 本文研究了化合物**1**·PF₆和**2**的合成与结构表征, 并讨论了这些化合物的结构与发光行为之间的关系.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

化合物pybbiH₂购自萨恩化学技术(上海)有限公司. [Ir(dfppy)₂Cl]₂的合成参考了文献报道^[14]. 其他试剂为国产分析纯试剂, 没有进一步纯化. 化合物的元素分析用PerkinElmer 240C元素分析仪(美国)测定. 红外光谱在VECTOR 22光谱仪(德国)上采用KBr压片法来测定. 核磁共振氢谱(¹H NMR)用400 MHz BRUKER型核磁共振仪(德国)测定. 热重分析用德国耐驰TG-DSC STA 449F3型同步热分析仪测定(N₂气流, 升温速率为10°C/min). 紫外-可见吸收光谱用Cary 100型紫外可见光谱仪测定. 在室温和77 K温度下的发光光谱用Hitachi F-4600型号荧光仪(日本)测定. 化合物**1**·PF₆和**2**在

CH₂Cl₂溶液中的发光量子产率以硫酸奎宁的H₂SO₄水溶液(浓度为0.5 M)为参照($\Phi=54.6\%$, $\lambda_{\text{ex}}=366\text{ nm}$)^[15]. 化合物在室温条件下的固态量子产率用HORIBA FL-3荧光光谱仪(法国)测量.

2.2 [Ir(dfppy)₂(pybbiH₂)]PF₆ (**1**·PF₆)的合成

在氩气保护下, pybbiH₂ (0.2 mmol, 0.0623 g)、[Ir(dfppy)₂Cl]₂ (0.1 mmol, 0.1216 g)、CH₂Cl₂ (12 mL)和CH₃OH (12 mL)的混合物在50°C搅拌24 h. 在减压条件下, 除去反应液中的有机溶剂. 向所得固体中加入30 mL CH₂Cl₂和20 mL饱和KPF₆水溶液, 剧烈搅拌混合物2 h, 然后用分液漏斗分出CH₂Cl₂溶液. 用MgSO₄干燥CH₂Cl₂溶液, 过滤后, 除去CH₂Cl₂得到粗产品. 利用硅胶柱纯化粗产品, 洗脱剂为CH₃OH/CH₂Cl₂ (*V/V* = 0~1.5/100), 得到黄色固体165 mg, 产率为80% (基于[Ir(dfppy)₂Cl]₂). 元素分析理论值(基于C₄₁H₂₅N₇F₁₀PIr·H₂O): C, 47.04%; H, 2.60%; N, 9.37%. 实验值: C, 47.10%; H, 2.67%; N, 9.42%. 红外光谱(KBr, cm⁻¹): 3621(w), 3357(w), 1606(s), 1576(m), 1480(m), 1429(m), 1408(m), 1296(w), 1271(w), 1244(w), 1165(w), 1102(w), 1044(w), 988(w), 849(s), 786(w), 748(m), 558(w) and 528(w). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 4.92 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 5.38 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 5.63 (t, *J*=11 Hz, 1H), 5.98 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 6.96 (t, *J*=11.6 Hz, 1H) (4.92~6.96 ppm: 总计5个H, 来自两个dfppy⁻配体), 7.06~7.42 (m, 8H), 7.80 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.92 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.97~8.06 (m, 2H), 8.13~8.18 (m, 2H), 8.35 (s, 1H), 8.56 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 8.79 (d, *J*=8.0 Hz, 1H) (7.06~8.79 ppm: 总计18个H, 7个H来自两个dfppy⁻配体, 11个H来自pybbiH₂配体), 12.55 (s, 1H, 来自未配位咪唑环上的NH)和14.98 (s, 1H, 来自配位咪唑环上的NH).

2.3 [Ir(dfppy)₂(pybbiH)] (**2**)的合成

在碱性溶液中, 化合物**1**·PF₆发生去质子化反应, 形成化合物**2**. 合成细节如下: 将**1**·PF₆ (0.1 mmol, 0.1029 g)、NaOH (50 mmol, 2 g)、CH₂Cl₂ (40 mL)和H₂O (10 mL)的混合物在室温条件下搅拌24 h. 分离出的CH₂Cl₂溶液用MgSO₄干燥. 真空蒸干CH₂Cl₂溶液, 得到黄色固体85 mg, 产率为97% (基于化合物**1**·PF₆). 元素分析理论值(C₄₁H₂₄N₇F₄N₇Ir): C, 55.78%; H, 2.74%;

图1 化合物pybbiH₂、dfppyH、1·PF₆和2的分子结构

Figure 1 The molecular structures of pybbiH₂, dfppyH, 1·PF₆ and 2.

N, 11.11%. 实验值: C, 55.94%; H, 2.96%; N, 11.37%. 红外光谱(KBr, cm⁻¹): 3446(w), 1604(s), 1573(m), 1558(m), 1501(w), 1477(m), 1436(w), 1403(m), 1334(w), 1293(w), 1246(w), 1162(w), 1114(w), 1102(w), 1042(w), 1025(w), 987(w), 844(w), 827(w), 785(w), 745(m), 719(w), 711(w), 568(w), 527(w). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 4.98 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 5.36 (d, *J*=10.4 Hz, 1H), 5.57 (t, *J*=10.8 Hz, 1H), 5.77 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 6.64 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 6.86 (t, *J*=10.8 Hz, 1H), 6.94 (t, *J*=7.6 Hz, 1H) (4.98~6.94 ppm: 总计7个H, 来自两个dfppy⁻配体), 7.07~7.18 (m, 4H), 7.29~7.42 (m, 3H), 7.55~7.58 (m, 2H), 7.90~7.98 (m, 2H), 8.09 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 8.15 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 8.24 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.66 (d, *J*=7.6 Hz, 1H) [7.07~8.66 ppm: 总计16个H, 5个H来自两个dfppy⁻配体, 11个H来自pybbiH⁻配体]和12.37 (s, 1H, 来自未配位咪唑环上的NH).

2.4 X射线晶体学研究

通过挥发化合物2的CHCl₃-CH₃OH溶液, 我们获得该化合物的单晶. 利用Bruker Smart Apex CCD衍射仪测定化合物的单晶数据, 所用晶体的尺寸为0.20 mm×0.16 mm×0.11 mm. CCD衍射仪使用的是石墨单色器, Mo靶K α 射线(λ =0.71073 Å). 在1.69°< θ <27.68°范围内, 收集到11518和27846 (*R*_{int}=0.0969)个衍射点. 数据通过Siemens SAINT程序来还原^[16]. 化合物的分子结构通过直接法来解出, 使用SHELXTL的全矩阵最小二乘法来精修^[17]. 非氢原子均利用各向异性热参数来精修, 然后用理论加氢法来确定氢原子的

位置. 化合物2的部分C原子和F原子表现出轻微的无序, 因此我们在结构精修中使用了ISOR和DELU命令. 另外, 因为结构中存在严重无序的溶剂分子(CH₃OH和H₂O分子), 所以我们使用了PLATON程序中的SQUEEZE命令. 在给出化合物2的分子式和晶体数据时, 没有考虑溶剂分子. 化合物2的部分键长和键角列于表1和2. 在www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif网站, 读者可以获得化合物2的完整晶体结构数据(CCDC编号: 1883867).

3 结果与讨论

3.1 化合物的光热稳定性和酸碱诱导的结构转变

我们利用核磁共振氢谱(¹H NMR)与热重分析研究了化合物1·PF₆和2的光热稳定性. 首先将两个化合物分别溶于DMSO-*d*₆中, 然后测定化合物在365 nm光(来自8 W紫外灯)照射18 h前后的¹H NMR谱图(图S6, S7). 在光辐射18 h以后, 化合物1·PF₆的¹H NMR谱图出现少量的杂质峰, 表明该化合物在光照下部分地分解. 与1·PF₆相比, 化合物2的¹H NMR谱图在光照前后没有明显改变, 表明该化合物有良好的光稳定性. 在热重分析中(图S8), 化合物1·PF₆在84~109℃的温度范围内失重1.7%, 相应于失去一个晶格水分子(理论失重值为1.7%). 热重曲线在109~166℃基本保持水平, 但是在166℃以后表现出相对快速的重量损失, 表明化合物1·PF₆的结构开始分解. 化合物2在63~200℃的温度范围内失重4.0%, 对应于该化合物的晶体样品逐渐失去晶格中的溶剂分子, 如甲醇. 在200℃以后, 化合物2的失重速度加快, 表明化合物分解. 总之, 1·PF₆和2在室

表 1 化合物2的晶体结构数据与精修结果

Table 1 Crystallographic data and refinement for 2

物理量	参数
分子式	C ₄₁ H ₂₄ F ₄ N ₇ Ir
<i>M</i>	882.87
晶系	单斜晶系
空间群	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>T</i> (K)	296
<i>a</i> (Å)	22.0060(10)
<i>b</i> (Å)	43.936(2)
<i>c</i> (Å)	12.8840(6)
α (°)	
β (°)	105.0740(10)
γ (°)	
<i>V</i> (Å ³)	12028.4(10)
<i>Z</i>	12
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.463
<i>F</i> (000)	5184
GooF on <i>F</i> ²	1.024
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^{a)}	0.0521, 0.1184
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data) ^{a)}	0.0903, 0.1331
(Δρ) _{max} , (Δρ) _{min} (e Å ⁻³)	1.985, -1.190
a) $R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $, $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$	

温到150℃的范围内有良好的热稳定性。

化合物2的制备表明, 向溶液中加入碱, 如NaOH,

化合物1•PF₆能转化为2。另一方面, 逐渐加入过量的酸, 如CF₃COOH (TFA), 化合物2能转化为阳离子1⁺, 最后转化为[1H]²⁺。这些结构转化被¹H NMR谱图的变化所证实。如图S11~S13所示, 在化合物2的CD₂Cl₂溶液中加入少量三氟乙酸(TFA), 虽然所测定的¹H NMR谱图与1•PF₆的谱图不相同, 但是与含有TFA的1•PF₆的CD₂Cl₂溶液相对应的¹H NMR谱图基本相同。另外, 在TFA/NEt₃的作用下, 化合物1•PF₆和2的电子吸收光谱相互地转变(图S16), 进一步证实了两个化合物之间的结构转换。因此, 化合物1•PF₆、[1H]²⁺以及2在溶液中能够发生酸/碱-诱导的结构转换, 归因于未配位的苯基咪唑单元的质子化以及-N=配位方式和-N⁻-配位方式之间的转换。这些结构转换将导致酸碱诱导的1•PF₆与2之间或[1H]²⁺与2之间的磷光转换。

3.2 化合物2的晶体结构

化合物2结晶于单斜晶系的*P*2₁/*c*空间群。如图2所示, 它的不对称单元包含三个独立的[Ir(dfppy)₂(pybbiH)]分子。每个分子中的Ir(III)离子都表现出变形的八面体配位构型。在每个Ir(III)离子周围, 6个配位点中的4个被来自于两个不等价的环金属配体dfppy⁻上的两个吡啶氮原子和两个碳原子占据(在Ir1周围: N1, N2, C1和C12; 在Ir2周围: N3, N4, C23和C34; 在Ir3周围: N5, N6, C45和C56)。剩下的两个配位点被来自一个pybbiH⁻配体的两个氮原子占据(在Ir1周围: N7和

表 2 化合物2的部分键长(Å)

Table 2 Selected bond lengths (Å) for 2

化学键	键长 (Å)	化学键	键长 (Å)
Ir1-C1	2.012(6)	Ir3-C45	2.022(8)
Ir1-C12	2.020(6)	Ir3-C56	1.983(8)
Ir1-N1	2.051(5)	Ir3-N5	2.034(6)
Ir1-N2	2.039(5)	Ir3-N6	2.038(6)
Ir1-N7	2.239(5)	Ir3-N17	2.251(5)
Ir1-N9	2.123(5)	Ir3-N18	2.130(6)
Ir2-C23	2.006(7)	N8-C73	1.339(8)
Ir2-C34	2.016(6)	N9-C73	1.357(7)
Ir2-N3	2.048(5)	N13-C92	1.318(8)
Ir2-N4	2.030(5)	N14-C92	1.349(9)
Ir2-N12	2.251(5)	N18-C111	1.354(9)
Ir2-N14	2.127(5)	N19-C111	1.326(9)

图2 化合物2的不对称单元(网络版彩图)

Figure 2 The asymmetric unit of complex 2 (color online).

N9; 在Ir2周围: N12和N14; 在Ir3周围: N17和N18). 在化合物2的分子结构中(图2), 两个环金属配体dfppy⁻采取*C,C-cis*和*N,N-trans*的排布方式, 与化合物[Ir(dfppy)₂Cl]₂中的排布方式相同^[18]. pybbiH⁻配体的两个参与配位的氮原子分别位于dfppy⁻配体中配位碳原子的反位, 即*N,C-trans*的排布方式. 例如, 在Ir1离子周围(图2), N7位于C1的反位, N9位于C12的反位. 这种*N,C-trans*的排布方式导致Ir1-N_{pybbiH}的键长(2.123(5)~2.251(5) Å)远大于Ir-C(N)_{dfppy}的键长(1.983(8)~2.051(5) Å)^[19]. 在化合物2的分子结构中, pybbiH⁻配体的一个苯并咪唑单元与Ir(III)离子配位, 另一个苯并咪唑单元与一个dfppy⁻配体的苯环形成分子内的 $\pi\cdots\pi$ 堆积, 如图2中紫色虚线所示, 在含有Ir1、Ir2和Ir3的分子中, $\pi\cdots\pi$ 堆积的相应面心-面心距离分别为3.282(1)、3.395(1)和3.340(1) Å. 另外, 在化合物2的堆积结构中, 邻近的铱配合物分子之间只存在范德华相互作用.

3.3 化合物1•PF₆和2的发光行为

在室温条件下, 我们测定了化合物1•PF₆和2在二氯甲烷中的发光行为($c=1\times 10^{-4}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=385$ nm). 如图3和表3所示, 化合物1•PF₆的磷光发射波长为537 nm, 量子产率为19.6%, 发光寿命为654 ns. 化合物2在CH₂Cl₂、CHCl₃、CH₃OH、C₂H₅OH、CH₃COCH₃、DMF、CH₃CN、THF、CH₃COOC₂H₅、1,4-dioxane中几乎不发光(图3与图S18), 表明苯并咪唑单元的-N⁻配位方式以及分子的振动淬灭了该化合物的磷光. 化合物1•PF₆和2的发光行为明显不同于相应的含单个苯并咪唑单元的铱配合物[Ir(dfppy)₂(pybzH)]PF₆和[Ir(dfppy)₂(pybz)]的发光行为^[20]. 后两个化合物在二氯甲烷中均表现出520 nm左右的磷光. 值得注意的是, 化合物2在二甲基亚砜(DMSO)和乙二醇

图3 化合物1•PF₆和2在不同溶剂中的发光光谱(网络版彩图)

Figure 3 The luminescence spectra of 1•PF₆ and 2 in different solvents (color online).

中表现出明显的磷光, 发射波长分别为530和520 nm (图3和图S19), 这可能是由于DMSO和乙二醇相对较高的黏度能够有效地抑制分子的振动^[21]. 与室温的磷光发射相比, 两个化合物在77 K都表现出蓝移的发射波长, 化合物1•PF₆的发射波长为492 nm和527 nm, 化合物2的发射波长为492 nm和525 nm (表3和图S20). 显著的蓝移(1•PF₆: $\Delta\lambda=45$ nm, 2: $\Delta\lambda=38$ nm)表明, 两个化合物的磷光发射具有³MLCT特征^[22].

化合物2在DMSO以及乙二醇中的发光行为暗示该化合物具有聚集诱导发光增强性质(AIEE)^[23]. 它在乙腈-水混合溶剂中的发光行为变化证明了这个推测. 如图4所示, 在水的比例从0%逐渐增加到90%的过程中, 化合物2的发光强度逐渐增大, 形成524 nm的发射峰. 这是因为加入不良溶剂水以后, 体系中形成一些单分散的纳米颗粒. 光散射动力学(DLS)分析表明, 在乙腈-水混合溶剂中($V/V=10/90$), 纳米颗粒的流体动力学尺寸平均为129 nm (图S21). 化合物2的AIEE行为主要归因于聚集诱导减弱了分子振动对磷光的淬灭.

表3 化合物 $1\cdot\text{PF}_6$ 和 2 在溶液中的光物理性质Table 3 Photophysical properties of $1\cdot\text{PF}_6$ and 2 in solution

化合物	溶剂	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	寿命 (ns)	量子产率
$1\cdot\text{PF}_6$	CH_2Cl_2 (298 K)	284, 316, 341; 499有小峰	537	654	19.6%
	EtOH-MeOH (77 K)	—	492和527	—	—
2	CH_2Cl_2 (298 K)	284, 362; 499有小峰	—	—	—
	DMSO (298 K)	—	530	—	—
	glycol (298 K)	—	520	—	—
	EtOH-MeOH (77 K)	—	492和525	—	—

图4 化合物 2 在乙腈-水混合物中的发光光谱(网络版彩图)
Figure 4 The luminescence spectra of 2 in $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ mixture (color online).

我们还测定了化合物 $1\cdot\text{PF}_6$ 和 2 在室温条件下的固态发光行为(图5)。 $1\cdot\text{PF}_6$ 表现出强的磷光,发射波长为520和541 nm,量子产率为17.4%。虽然化合物 2 在二氯甲烷溶液中不发光,但是它的固态样品表现出534 nm的磷光,量子产率为1.0%,归因于分子的固态堆积较高程度地限制了分子的振动,减少了磷光的淬灭。这一实验结果与化合物 2 的AIEE行为是一致的。

考虑到化合物 $1\cdot\text{PF}_6$ 和 2 都可以发生酸/碱诱导的结构转变(图6),我们在室温条件下研究了TFA和 NEt_3 对两个化合物在二氯甲烷中发光行为的影响。如图7所示,在加入等当量的 NEt_3 以后,化合物 $1\cdot\text{PF}_6$ 表现出磷光的淬灭,接着加入等当量的TFA,溶液恢复了最初的磷光状态。加入过量的TFA,溶液的发光强度高过最初的强度,这是因为所形成的 $[\text{1H}]^{2+}$ 比 $1\cdot\text{PF}_6$ 有更强的磷光(图S22)。上述磷光强度的变化伴随着 NEt_3 /TFA诱导的结构转变。如图6(a)所示, NEt_3 诱导配离子 1^+ 转变

图5 在室温条件下,化合物 $1\cdot\text{PF}_6$ 和 2 的固态发光光谱和在365 nm光照射下的发光照片(网络版彩图)
Figure 5 Solid-state luminescence spectra of $1\cdot\text{PF}_6$ and 2 at room temperature, and the photographs under 365 nm light (color online).

为 2 , TFA诱导 2 转变为 1^+ ,过量的TFA导致 $[\text{1H}]^{2+}$ 的形成。对于化合物 2 ,如图8所示,在加入TFA以后,它的二氯甲烷溶液表现出显著提高的磷光,用 NEt_3 中和溶液中的TFA以后,溶液的磷光发生淬灭。这一磷光的变化过程伴随着图6(b)所示的结构转变,即TFA诱导 2 转变为 1^+ ,进一步转变为 $[\text{1H}]^{2+}$, NEt_3 诱导 $[\text{1H}]^{2+}$ 转变为 2 。

化合物 $1\cdot\text{PF}_6$ 和 2 的二氯甲烷溶液可以用作墨水书写一些表现出酸/碱-诱导的磷光转变行为的符号。如图9所示,用 $1\cdot\text{PF}_6$ 的二氯甲烷溶液($c=1\times 10^{-3}$ M)在一张滤纸上书写字母“Ir”,用化合物 2 的二氯甲烷溶液书写数字“3”。在365 nm的光照射下,字母“Ir”发出强的黄色磷光,但是在遇到 NEt_3 蒸气时,它的磷光被淬灭,归因于 NEt_3 诱导化合物 1^+ 转变为 2 (图6(a))。相反,数字“3”在遇到TFA蒸气时,从弱发光状态转变为强发光状态,这是由于TFA诱导化合物 2 转变为 $[\text{1H}]^{2+}$ (图6(b))。两个化合物的酸碱诱导的磷光转换行为在防

图 6 TFA/ NEt_3 诱导化合物 $1 \cdot \text{PF}_6$ 、 2 以及 $[1\text{H}]^{2+}$ 之间的结构转换(网络版彩图)

Figure 6 TFA/ NEt_3 -induced structural transitions among $1 \cdot \text{PF}_6$, 2 and $[1\text{H}]^{2+}$ (color online).

图 7 加入 NEt_3 和 TFA 以后, $1 \cdot \text{PF}_6$ 的二氯甲烷溶液的发光行为变化(网络版彩图)

Figure 7 Luminescence changes of $1 \cdot \text{PF}_6$ in CH_2Cl_2 upon adding NEt_3 and TFA (color online).

图 8 加入 TFA 和 NEt_3 以后, 2 的二氯甲烷溶液的发光行为变化(网络版彩图)

Figure 8 Luminescence changes of 2 in CH_2Cl_2 upon adding TFA and NEt_3 (color online).

图 9 在365 nm光照射下, 用 1^+ 与 2 的二氯甲烷溶液分别书写的符号“Ir”和“3”表现出 NEt_3 / TFA 蒸气诱导的磷光转变(网络版彩图)

Figure 9 Under 365 nm light, the characters Ir and 3 written with the CH_2Cl_2 solutions of $1 \cdot \text{PF}_6$ and 2 , reveal NEt_3 / TFA vapor-induced luminescence switching (color online).

伪、显示、酸碱检测等方面有潜在应用价值^[24].

4 结论

我们合成了两个新的铱配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pyb-biH}_2)]\text{PF}_6$ ($1 \cdot \text{PF}_6$)和 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pybbiH})]$ (2), 其中的 pybbiH_2 与 pybbiH^- 配体含有两个苯并咪唑单元. 核磁图谱和晶体结构表明, 一个苯并咪唑单元在化合物

1•PF₆中采用–N=配位方式与Ir(III)离子配位, 在化合物**2**中采用–N[–]配位方式, 另一个不配位的苯并咪唑单元参与形成分子内的 $\pi\cdots\pi$ 堆积, 因此化合物**1**•PF₆和**2**具有不同的发光行为. 在室温条件下的二氯甲烷中, **1**•PF₆表现出发射波长为537 nm的磷光, 量子产率为19.6%, 发光寿命为654 ns, **2**却是不发光的. 在乙腈-水混合溶液中, 化合物**2**表现出聚集诱导发光增强性质(发射波长为524 nm), 这是因为分子内的 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用减少了分子振动对磷光的淬灭. 在固态条件下, 化合物**1**•PF₆的发射波长为520和541 nm, **2**的发射波长为534 nm. 值得注意的是, **1**•PF₆的发光量子产率(17.4%)

远远大于**2**的量子产率(1.0%), 这归因于两个化合物有不同的分子结构与堆积结构. 另外, 因为**1**•PF₆和**2**中的苯并咪唑单元在酸碱的作用下发生配位方式的转变以及质子化反应, 所以两个化合物的二氯甲烷溶液以及用溶液在滤纸上书写的符号表现出NEt₃/TFA诱导的磷光在开与关之间的转换. 本研究表明, 在含有两个苯并咪唑单元的铱配合物中, 除了–N=与–N[–]配位方式之间的转换, 可以利用苯并咪唑单元参与的非配位壳层的作用, 如形成分子内的 $\pi\cdots\pi$ 堆积、发生质子化或去质子化反应、提供空间位阻等, 有效地调控化合物的发光行为.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- (a) Wang M, Leung KH, Lin S, Chan DSH, Kwong DWJ, Leung CH, Ma DL. *Sci Rep*, 2014, 4: 6794; (b) Zhang KY, Zhang J, Liu Y, Liu S, Zhang P, Zhao Q, Tang Y, Huang W. *Chem Sci*, 2015, 6: 301–307; (c) Ma DL, Lin S, Wang W, Yang C, Leung CH. *Chem Sci*, 2017, 8: 878–889
- (a) Tao P, Li WL, Zhang J, Guo S, Zhao Q, Wang H, Wei B, Liu SJ, Zhou XH, Yu Q, Xu BS, Huang W. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 881–894; (b) Ma D, Zhang C, Liu R, Qiu Y, Duan L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 29814–29823; (c) Miao Y, Tao P, Wang K, Li H, Zhao B, Gao L, Wang H, Xu B, Zhao Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 37873–37882; (d) Martínez-Alonso M, Cerdá J, Momblona C, Pertegás A, Junquera-Hernández JM, Heras A, Rodríguez AM, Espino G, Bolink H, Ortí E. *Inorg Chem*, 2017, 56: 10298–10310; (e) Ma D, Tsuboi T, Qiu Y, Duan L. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603253
- (a) Baggaley E, Weinstein JA, Williams JAG. *Coordin Chem Rev*, 2012, 256: 1762–1785; (b) Lo KKW, Zhang KY. *RSC Adv*, 2012, 2: 12069–12083; (c) He L, Li Y, Tan CP, Ye RR, Chen MH, Cao JJ, Ji LN, Mao ZW. *Chem Sci*, 2015, 6: 5409–5418
- (a) Sun H, Liu S, Lin W, Zhang K Y, Lv W, Huang X, Huo F, Yang H, Jenkins G, Zhao Q, Huang W. *Nat Commun*, 2014, 5: 3601; (b) Zhang KY, Chen X, Sun G, Zhang T, Liu S, Zhao Q, Huang W. *Adv Mater*, 2016, 28: 7137–7142; (c) Jiang Y, Li G, Che W, Liu Y, Xu B, Shan G, Zhu D, Su Z, Bryce MR. *Chem Commun*, 2017, 53: 3022–3025
- Murphy L, Congreve A, Pålsson LO, Williams JAG. *Chem Commun*, 2010, 46: 8743–8745
- Henwood AF, Hu Y, Sajjad MT, K. V. V. Thalluri G, Ghosh SS, Cordes DB, Slawin AMZ, Samuel IDW, Robertson N, Zysman-Colman E. *Chem Eur J*, 2015, 21: 19128–19135
- (a) Hallett AJ, Ward BD, Kariuki BM, Pope SJA. *J Organomet Chem*, 2010, 695: 2401–2409; (b) Cao DK, Hu JS, Li MQ, Gong DP, Li XX, Ward MD. *Dalton Trans*, 2015, 44: 21008–21015; (c) Gong DP, Gao TB, Cao DK, Ward MD. *Dalton Trans*, 2017, 46: 275–286
- Rommel SA, Sorsche D, Rockstroh N, Heinemann FW, Kübel J, Wächter M, Dietzek B, Rau S. *Eur J Inorg Chem*, 2015, 2015: 3730–3739
- Song Z, Liu R, Li Y, Shi H, Hu J, Cai X, Zhu H. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 2553–2559
- Sunesh CD, Mathai G, Choe Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 17416–17425
- (a) He L, Qiao J, Duan L, Dong G, Zhang D, Wang L, Qiu Y. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2950–2960; (b) Qiu K, Ouyang M, Liu Y, Huang H, Liu C, Chen Y, Ji L, Chao H. *J Mater Chem B*, 2017, 5: 5488–5498
- Xu W, Liu S, Sun H, Zhao X, Zhao Q, Sun S, Cheng S, Ma T, Zhou L, Huang W. *J Mater Chem*, 2011, 21: 7572–7581
- (a) Han Y, Cao HT, Sun HZ, Shan GG, Wu Y, Su ZM, Liao Y. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 2341–2349; (b) Yellol J, Pérez SA, Yellol G, Zajac J, Donaire A, Viguera G, Novohradsky V, Janiak C, Brabec V, Ruiz J. *Chem Commun*, 2016, 52: 14165–14168; (c) Martínez-Alonso M, Cerdá J, Momblona C, Pertegás A, Junquera-Hernández JM, Heras A, Rodríguez AM, Espino G, Bolink H, Ortí E. *Inorg Chem*, 2017, 56: 10298–10310

- 14 Kappaun S, Eder S, Sax S, Mereiter K, List EJW, Slugovc C. *Eur J Inorg Chem*, 2007, 26: 4207–4215
- 15 (a) Crosby GA, Demas JN. *J Phys Chem*, 1971, 75: 991–1024; (b) Brouwer AM. *Pure Appl Chem*, 2011, 83: 2213–2228
- 16 SAINT. Program for Data Extraction and Reduction, Siemens Analytical X-ray Instruments. Version 4.0. Madison: Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. 1994–1996
- 17 (a) SHELXTL. Reference Manual, version 5.0. Siemens Industrial Automation, Analytical Instruments. Madison, 1997; (b) Sheldrick GM. *Acta Crystlogr A Found Crystlogr*, 2008, 64: 112–122
- 18 Andreiadis ES, Imbert D, Pecaut J, Calborean A, Ciofini I, Adamo C, Demadrille R, Mazzanti M. *Inorg Chem*, 2011, 50: 8197–8206
- 19 Marchi E, Sinisi R, Bergamini G, Tragni M, Monari M, Bandini M, Ceroni P. *Chem Eur J*, 2012, 18: 8765–8773
- 20 Qu ZZ, Gao TB, Wen J, Rui K, Ma H, Cao DK. *Dalton Trans*, 2018, 47: 9779–9786
- 21 (a) Sunesh CD, Choe Y. *Mater Chem Phys*, 2015, 156: 206–213; (b) Psai JY, Walters RW, Barone M. Organic light emitting materials and devices. US Patent, 0091738, 2004-05-13
- 22 Alam P, Karanam M, Bandyopadhyay D, Choudhury AR, Laskar IR. *Eur J Inorg Chem*, 2014, 2014: 3710–3719
- 23 (a) Kessler F, Costa RD, Di Censo D, Scopelliti R, Orti E, Bolink HJ, Meier S, Sarfert W, Grätzel M, Nazeeruddin MK, Baranoff E. *Dalton Trans*, 2012, 41: 180–191; (b) Yi S, Kim JH, Cho YJ, Lee J, Choi TS, Cho DW, Pac C, Han WS, Son HJ, Kang SO. *Inorg Chem*, 2016, 55: 3324–3331
- 24 Qiao D, Wang JY, Zhang LY, Dai FR, Chen ZN. *Dalton Trans*, 2019, 105

Iridium(III) complexes incorporating two benzoimidazole units: synthesis and luminescence modulation

Xue-Xiao Yang, Kai Rui, Wen-Wen Chen, Deng-Ke Cao*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China

*Corresponding author (email: dkcao@nju.edu.cn)

Abstract: Two iridium(III) complexes $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pybbiH}_2)]\text{PF}_6$ (**1**•**PF**₆) and $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pybbiH})]$ (**2**) have been synthesized, in which each pybbiH₂/pybbiH[−] ligand contains two benzoimidazole units. At room temperature, **1**•**PF**₆ in CH₂Cl₂ reveals an emission at 537 nm. Complex **2** is non-luminescent in CH₂Cl₂, but shows aggregation-induced emission enhancement (AIEE) at 524 nm in CH₃CN–H₂O mixture. In solid state, strong emissions were observed for **1**•**PF**₆ (520 and 541 nm), while weak emission at 534 nm for **2**. Additionally, complexes **1**•**PF**₆ and **2** in CH₂Cl₂ reveal NEt₃/TFA-induced luminescence switching between on state and off state.

Keywords: iridium complex, crystal structure, luminescence behavior

doi: [10.1360/SSC-2019-0067](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0067)