

β -二酮配体结构对铂族金属磷光配合物发光性能的影响

常桥稳^{1,2}, 崔 浩¹, 晏彩先¹, 姜 婧¹, 赵 婧¹, 叶青松¹, 余 娟¹, 刘伟平¹, 陈家林^{1*}

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 昆明理工大学 材料与工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 铂族金属磷光配合物是一类性能优异的电磷光材料, 可以通过改变配体结构调节发光颜色。

β -二酮配体是一类常用的辅助配体, 综述了 β -二酮配体结构对铂和铱磷光配合物发光性能的影响。

关键词: 有机化学; 铂族金属磷光配合物; β -二酮; 结构; 发光性能; 影响

中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)03-0088-06

The Effect of Structure of β -diketonate Ligand on the Luminous Performance of Platinum Group Metals Phosphorescent Complex

CHANG Qiaowen^{1,2}, CUI Hao¹, YAN Caixian¹, JIANG Jing¹, ZHAO Jing¹,

YE Qingsong¹, YU Juan¹, LIU Weiping¹, CHEN Jianlin^{1*}

(1. State Key Lab of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

2. Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Platinum group metals phosphorescent complex is a type of electro-phosphorescent material with outstanding luminous performance. And its emission colors can be easily tuned by changing chemical structures of ligand. β -diketonate is often used as ancillary ligand. The effect of structure of β -diketonate ligand on the luminous performance of platinum and iridium phosphorescent complex was reviewed according to literatures.

Keywords: organic chemistry; platinum group metals phosphorescent complex; β -diketonate; structure; luminous performance; effect

在磷光配合物中引入铂族金属原子(Pt、Ir、Ru、Os)后, 提高了自旋-轨道耦合, 缩短了磷光寿命, 使原有的三重态增加了某些单重态的特性, 通过系间窜越实现混合的单重态和三重态, 其内量子效率理论上可达到 100%, 电致发光效率是荧光材料的 4 倍^[1-3]。因此, 铂族金属磷光配合物是一类性能优异的电磷光材料, 成为电致发光材料领域的研究热点之一。目前, 环金属铱和铂配合物已被深入地研究, 其中基于铱配合物发光的磷光 OLED 具有最高的发光效率, 部分小分子铱磷光配合物已商业化,

并在实际中得到了应用。

铂族金属磷光配合物按照分子结构差异, 可将其分为 2 类^[4], 即: ① 具有单一环金属配体(C^N)的铂族金属配合物; ② 具有两个相同环金属配体(C^N)和一个辅助配体(LX)的铂族金属配合物。对于同配体铂族金属配合物, 调节主配体(C^N)的结构可以实现对材料的发射波长的调控。对于异配体铂族金属配合物, 既可以通过调节主配体(C^N)的结构实现对材料发射波长的调控, 也可以通过调节辅助配体的结构来实现对材料发射波长的调控。

收稿日期: 2013-12-17

基金项目: 国家院所技术开发专项(2013EG115008)、云南省院所技术开发专项(2012CF003)、云锡集团科技计划项目(2012-57A)。

第一作者: 常桥稳, 男, 高级工程师, 研究方向: 铂族金属功能配合物研究开发。E-mail: changqiaowen@126.com

*通讯作者: 陈家林, 男, 研究员, 研究方向: 贵金属材料研究开发。E-mail: cjl@ipm.com.cn

β -二酮作为 $O^{\wedge}O$ 双齿配体, 能够与铂族金属形成稳定的配合物, 从而成为一类最为常用和重要的辅助配体。调节 β -二酮的结构可以达到对铂族金属磷光材料的发射波长进行调控的目的。本文旨在重点阐述当环金属配体($C^{\wedge}N$)相同时, β -二酮配体的结构对 Pt 和 Ir 磷光配合物发光性能的影响。

1 β -二酮配体结构对铱磷光配合物发光性能的影响

$Ir(C^{\wedge}N)_2(O^{\wedge}O)$ 型铱磷光配合物既可通过改变 $C^{\wedge}N$ 配体的结构, 也可以通过改变 β -二酮配体结构实现对发射波长的调控^[5-6]。Lamansky 等^[7]报道了一组含有不同 β -二酮配体的铱配合物 (图 1), 并对其光电性能进行了研究, 发现不同结构 β -二酮配体对 $Ir(C^{\wedge}N)_2(O, O)$ 型铱配合物的磷光有很大的影响。

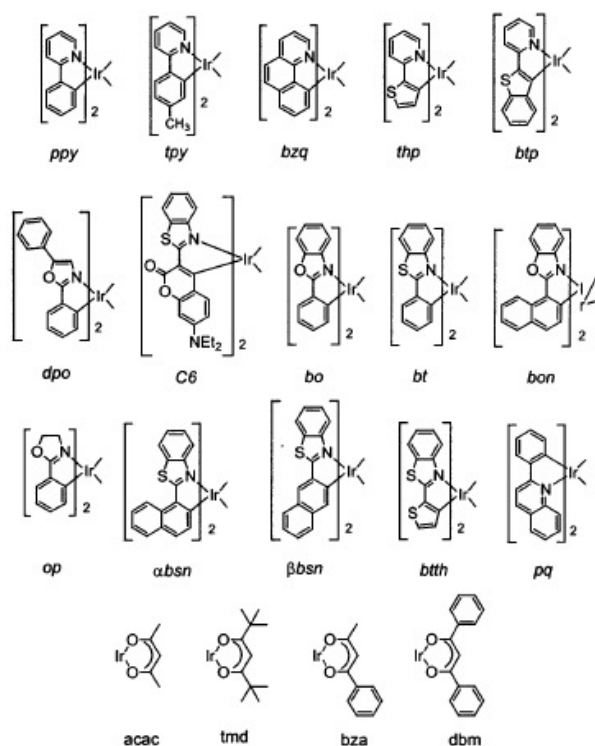


图1 $Ir(C^{\wedge}N)_2(O, O)$ 型铱磷光配合物

Fig.1 Structure of iridium phosphorescent complexes with $Ir(C^{\wedge}N)_2(O, O)$ type

当 $Ir(C^{\wedge}N)_3$ 型中的一个 $C^{\wedge}N$ 配体被 β -二酮配体取代形成 $Ir(C^{\wedge}N)_2(O, O)$ 型铱磷光配合物后, 如果 β -二酮配体 (如 acac 和 tmd) 的三重态能量高于 $C^{\wedge}N$ 配体的三重态能量, 对磷光强度、寿命、量子效率几乎没有影响, 如果 β -二酮配体 (如 bza 和 dbm) 的三重态能量低于 $C^{\wedge}N$ 配体的三重态能量, 就会发生能

量反传, 导致磷光量子效率降低, 甚至发生磷光淬灭 (如图 2 所示)。

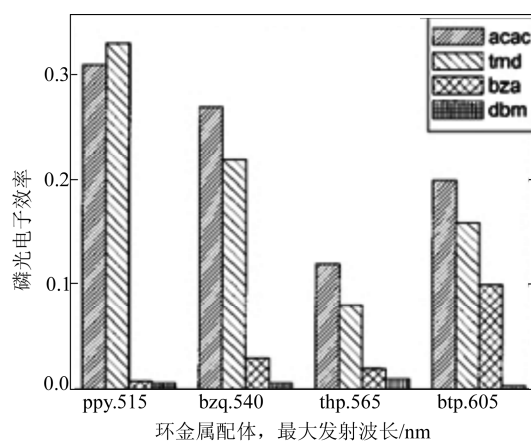


图2 溶液中 β -二酮结构不同对 $Ir(C^{\wedge}N)_2(O, O)$ 磷光效率的影响

Fig.2 The effect of β -diketonate with different structures on solution phosphorescence efficiencies of $Ir(C^{\wedge}N)_2(O, O)$

赵强等^[4]设计合成了系列含有不同 β -二酮配体的喹啉基铱配合物 (见图 3), 对于喹啉基铱配合物而言, 用 PMIP 作为 β -二酮配体取代 acac 后可以明显提高配合物的发光效率, 是由于 acac 和 PMIP 具有相似的三重态能级, 分别为 22200 和 23000 cm^{-1} , 与 acac 相比较, PMIP 更高的三重态能级确保了配合物的发射主要来自 3MLCT 跃迁, 导致更有效的磷光发射。

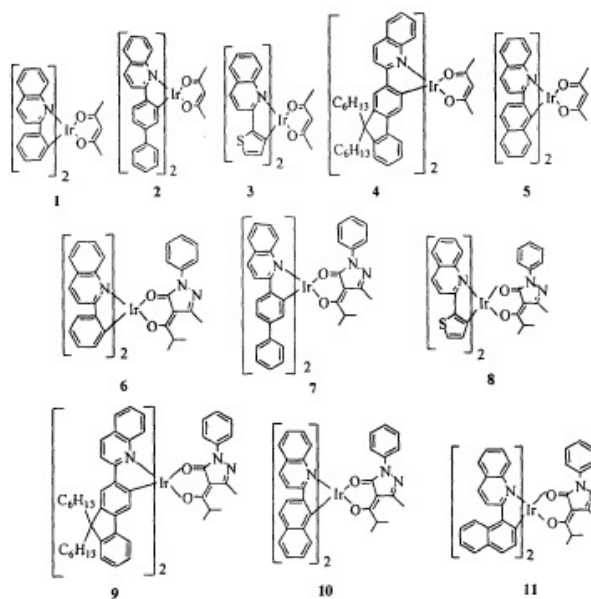


图3 含 acac 和 PMIP 的喹啉基铱配合物

Fig.3 Iridium complexes with quinoline as main ligand, acac and PMIP as auxiliary ligand

该课题组还进一步合成系列含有不同 β -二酮配体的苯基吡啶基铱配合物(见图4),测量了 β -二酮配体的单重态能级和三重态能级,研究了 β -二酮配体对配合物激发态性质的影响。当 β -二酮配体具有高的三重态能级,激发态由配合物 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{O},\text{O})$ 中 Ir(ppy)_2 部分来控制, β -二酮配体对配合物的激发态没有贡献,而 β -二酮配体具有较低的重态能级时, β -二酮配体取代了ppy配体控制配合物的激发态,从而在溶液观察不到磷光发射。但有趣的是所有配合物在固态下都具有较强的发射,于是他们提出了聚集态引起的磷光发射(AIPE),提出了聚集引起的磷光发射的机理,认为这种固态增强磷光发射(EPESS)是 π - π 堆积引起的。对此,You等^[8]认为EPESS现象是由辅助配体的旋转引起的。

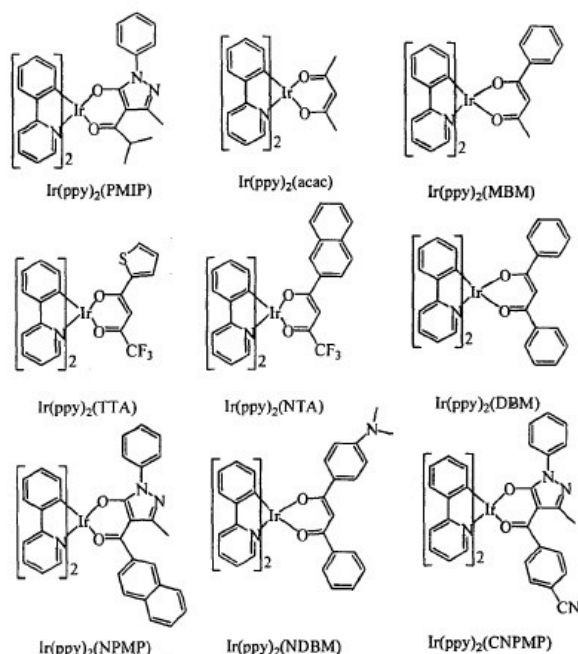


图4 含不同 β -二酮配体的苯基吡啶基铱配合物
Fig.4 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{O}^{\wedge}\text{O})$ with different β -diketonate ligands

为了进一步了解EPESS是由 π - π 堆积引起的还是辅助配体的旋转引起的,Huang等^[9]合成了3个具有不同旋转程度的铱配合物 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{HAP})$ 、 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{AT})$ 和 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{BA})$ (见图5),发现刚性基团HAP中,没有旋转部分,也具有固态增强磷光发射。因此,受抑制的分子内旋转不是铱配合物固态增强磷光的必要条件。

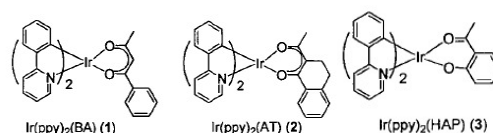


图5 三个具有不同旋转程度 β -二酮配体的铱配合物
Fig.5 Iridium phosphorescent complexes containing β -diketonate ligands with different rotation degree

武华周等^[10]设计合成了系列含大位阻基团的铱配合物(见图6),研究了大位阻基团对铱配合物EPESS性质的影响,发现当将大位阻基团引入环金属化配体,消除了 π - π 堆积,含大位阻基团的铱配合物在固态下不发光。因此,对具有EPESS活性的 $\text{Ir(C}^{\wedge}\text{N)}_2(\text{O},\text{O})$ 而言,受抑制的旋转不是配合物发光的必要条件,分子间的 π - π 堆积相互作用才是EPESS的重要原因。

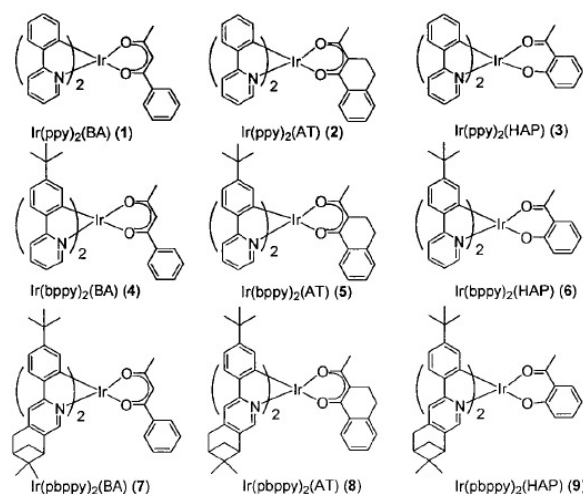


图6 含大位阻基团的铱磷光配合物
Fig.6 Iridium phosphorescent complexes containing large sterically group

在磷光器件中,由于磷光的寿命较荧光长,导致浓度淬灭。为了减小浓度淬灭,通常是将配合物掺杂到主体材料中制成掺杂器件,掺杂工艺复杂,容易产生相分离,缩短寿命,掺杂还会使发光波长蓝移,对红光器件的开发不利。针对这样的情况,Huang等^[11-14]将含有载流子传输能力功能团的 β -二酮引入到铱配合物中(见图7),提高了材料的载流子传输能力,使配合物在器件中能够有效地分离电荷,减少激子的湮灭,从而开发出高效率的非掺杂电致磷光器件。

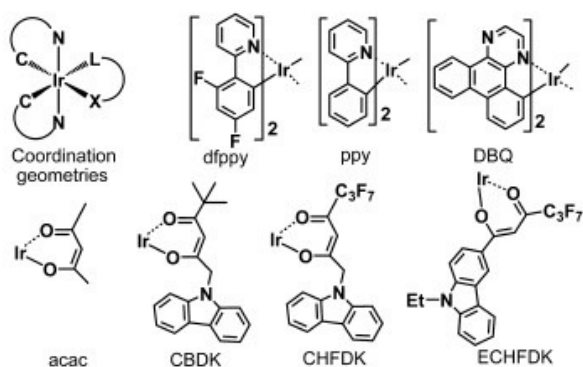
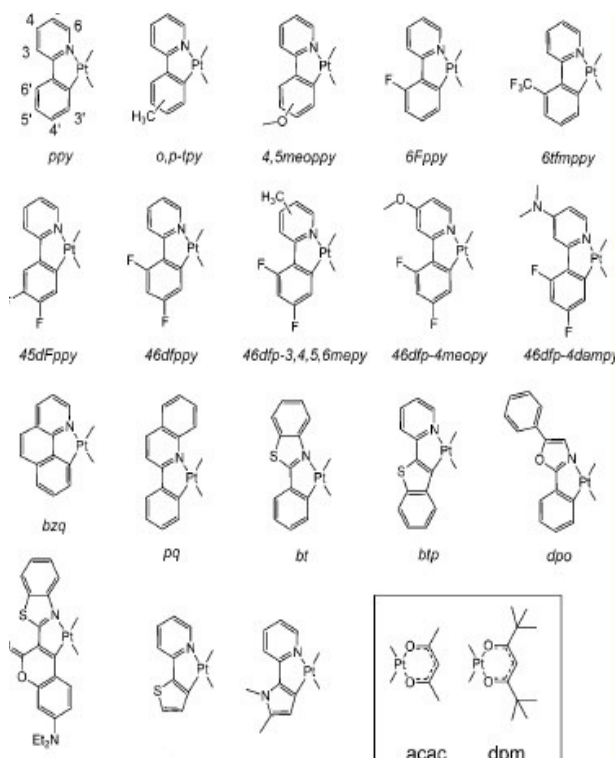
图7 含载流子基团的 β -二酮铱磷光配合物

Fig.7 Iridium phosphorescent complexes containing carrier transporting groups

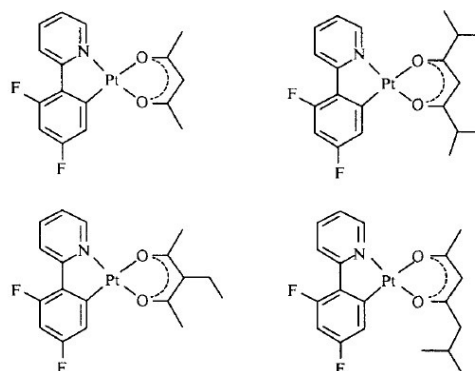
2 β -二酮配体结构对铂磷光配合物发光性能的影响

含不同 β -二酮配体的环金属铂配合物具有好的热稳定性和发光效率,在电致发光领域有着很好的应用前景。Thompson等^[15]报道了一类具有 $\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{O}^{\wedge}\text{O})$ 结构的环金属铂配合物(见图8),并对它们的磷光光谱和电致发光光谱进行了研究,考察了不同配体对不同发光波长的调节作用。

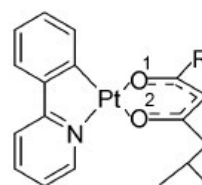
图8 具有 $\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{O}^{\wedge}\text{O})$ 结构的环金属铂配合物Fig.8 Cyclometalated platinum(II) complexes with $\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{O}^{\wedge}\text{O})$ structure

由于这类铂配合物具有平面结构,在固态时容易形成二聚体,激基聚合物甚至固态聚集体,这些分子之间的相互作用会使得发光器件效率降低,发射光谱红移。因此,降低环金属铂配合物的分子间相互作用是提高器件发光性能的关键问题,通过在主配体上引入立体位阻基团能够有效降低 $\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{O}^{\wedge}\text{O})$ 分子间相互作用。同样通过改变 β -二酮配体结构也可以降低环金属铂配合分子间的相互作用。

Thompson等^[16]通过在 β -二酮配体上引入空间位阻适中的烷基基团(见图9)和改变掺杂浓度的方法,调节配合物单体和激基缔合物的平衡发射,制得了单一掺杂的多层白光器件。

图9 具有不同烷基基团 β -二酮配体的环金属铂配合物Fig.9 Cyclometalated platinum complexes containing β -diketonate ligands with different alkyl

骆开均等^[17-20]设计合成了一类含长链 β -二酮配体的环金属铂配合物(见图10),长链 β -二酮配体的引入,增大了环金属铂配合物的体积,可以降低环金属铂配合物分子间的相互作用,从而提高环金属铂配合物的发光效率。

A: $\text{R}=\text{CH}_3$, B: $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$, C: $\text{R}=\text{C}_{11}\text{H}_{23}$,
D: $\text{R}=\text{C}_{14}\text{H}_{29}$, E: $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, F: $\text{R}=\text{C}_{20}\text{H}_{41}$ 图10 含长链 β -二酮配体的环金属铂配合物Fig.10 Cyclometalated platinum complexes with long chain β -diketonate ligands

该课题组还合成了一组具有立体位阻的 β -二酮^[21-23], 并以其为辅助配体, 合成了一类新的环金属铂配合物 (见图 11), 实验表明, 在环金属铂配合物中引入具有大的空间位阻的樟脑基 β -二酮, 能够有效地降低铂配合物分子间的 π - π 堆积和 Pt-Pt 相互作用。因此, 在 $\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{O}^{\wedge}\text{O})$ 型环金属铂配合物中引入大空间位阻的 β -二酮配体, 有利于降低环金属铂分子间的相互作用, 提高其发光效率。

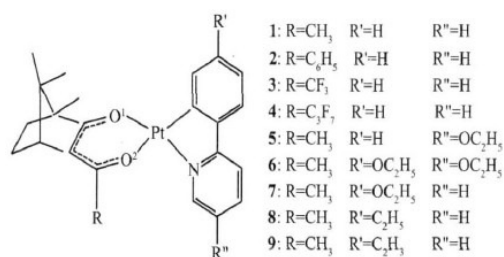


图 11 具有大的空间位阻的樟脑基 β -二酮的环金属铂配合物

Fig.11 Cyclometalated platinum(II) complexes with sterically bulky camphor-derived groups as β -diketonate ancillary ligands

3 结语

β -二酮配体为辅助配体的铂族金属磷光配合物具有较好的热稳定性和较高的发光效率, 是一类性能优异的电磷光材料。改变环金属配体或辅助配体均能实现发射波长的调节, β -二酮配体结构的不同对铂族金属铱磷光配合物的发光性能有着重要影响。对 $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{O}^{\wedge}\text{O})$ 型铱配合物, 当 β -二酮配体三重态能级较高时, 在溶液中有较强的磷光发射, 当 β -二酮配体三重态能级较低时, 在溶液中不发光, 由于 π - π 堆积作用引发固态磷光增强发射。对于 $\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{O}^{\wedge}\text{O})$ 型铂配合物, 增大 β -二酮配体的空间位阻, 有利于降低铂配合物分子间的 π - π 堆积和 Pt-Pt 相互作用, 从而发出高效磷光。因此, 改变 β -二酮配体结构, 合成高效铂族金属磷光配合物, 研究其发光性质仍将是今后研究的热点。

参考文献:

- [1] Baldo M A, O'brien D F, You Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices[J]. Nature, 1998, 395(6698): 151-154.
- [2] Ma Y, Zhang H, Shen J, et al. Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes[J]. Synthetic Metals, 1998, 94(3): 245-248.
- [3] 黄春辉, 李富友, 黄维. 有机电致发光材料与器件导论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2005.
- [4] 赵强. 光功能铱配合物的分子设计、合成及其光电性质研究[D]. 上海: 复旦大学, 2007.
- [5] 廖章金, 朱彤琚, 密保秀, 等. 小分子铱配合物及其电致发光[J]. 化学进展, 2011, 23(8): 1627-1643.
- [6] 刘志伟, 卞祖强, 龚泽亮, 等. β -二酮配体结构对铱配合物发光性质的影响[C]. 长春: 中国化学会第二十五届学术年会会议论文摘要集: 下册, 2006.
- [7] Lamansky S, Djurovich P, Murphy D, et al. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: Synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(18): 4304-4312.
- [8] You Y, Huh H S, Kim K S, et al. Comment on 'aggregation-induced phosphorescent emission (AIPE) of iridium(III) complexes': Origin of the enhanced phosphorescence[J]. Chem Commun, 2008(34): 3998-4000.
- [9] Huang K, Wu H, Shi M, et al. Reply to comment on 'aggregation-induced phosphorescent emission (AIPE) of iridium(III) complexes': Origin of the enhanced phosphorescence[J]. Chem Commun, 2009(10): 1243-1245.
- [10] 武华周. 具有固态增强磷光发射(EPESS)性质的铱配合物研究[D]. 上海: 复旦大学, 2011.
- [11] Liu Z, Bian Z, Huang C. Luminescent iridium complexes and their applications [J]. Top Organomet Chem, 2010(28): 113-142.
- [12] Liu Z W, Guan M, Bian Z Q, et al. Red phosphorescent iridium complex containing carbazole-functionalized β -diketonate for highly efficient nondoped organic light-emitting diodes[J]. Adv Funct Mater, 2006, 16(11): 1441-1448.
- [13] Liu Z, Bian Z, Ming L, et al. Green and blue-green phosphorescent heteroleptic iridium complexes containing carbazole-functionalized β -diketonate for non-doped organic light-emitting diodes[J]. Org Electron, 2008, 9(2): 171-182.
- [14] Liu Z, Nie D, Bian Z, et al. Photophysical properties of heteroleptic iridium complexes containing carbazole-functionalized β -diketonates[J]. Chem Phys Chem, 2008, 9(4): 634-640.
- [15] Brooks J, Babayan Y, Lamansky S, et al. Synthesis and

- characterization of phosphorescent cyclometalated platinum complexes[J]. *Inorg Chem*, 2002, 41(12): 3055-3066.
- [16] Adamovich V, Brooks J, Tamayo A, et al. High efficiency single dopant white electrophosphorescent light emitting diodes[J]. *New J Chem*, 2002, 26(9): 1171-1178.
- [17] 徐玲玲, 骆开均, 张黎芳, 等. 新型含长链 β -二酮环金属铂配合物的光致发光和电致发光研究[J]. *功能材料*, 2007, 38(11): 1766-1788.
- Xu L, Luo K, Zhang L, et al. Study on photoluminescent and electroluminescent characteristic of cyclometalated platinum complexes with long chain β -diketonate ancillary ligands[J]. *Functional Materials*, 2007, 38(11): 1766-1788.
- [18] 袁波, 卫航, 杨帆, 等. 长链 β -二酮环金属铂配合物的紫外-可见吸收光谱和三阶非线性光学系数的理论研究[J]. *光学学报*, 2011, 31(4): 222-227.
- Yuan B, Wei H, Yang F, et al. Theoretical studies on UV-Vis absorption spectra and the third-order nonlinear optical coefficients of cyclometalated platinum complexes with long chain β -diketonate ancillary ligands[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(4): 222-227.
- [19] 骆开均, 徐玲玲, 魏孝强, 等. 微波法快速合成环金属铂配合物磷光发光材料[J]. *化学研究与应用*, 2007, 19(9): 991-993.
- Luo K, Xu L, Wei X, et al. Rapid synthesis of phosphorescent cyclometalated platinum complexes by microwave irradiation[J]. *Chemical Research and Application*, 2007, 19(9): 991-993.
- [20] 骆开均, 徐玲玲, 彭俊彪, 等. 含长链 β -二酮环金属铂配合物的微波合成及其电致发光器件性能[J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2007, 39(5): 53-58.
- Luo K, Xu L, Peng J, et al. Microwave synthesis and electroluminescent characteristic of phosphorescent cyclometalated platinum complexes with long chain β -diketonate ancillary ligands[J]. *Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition*, 2007, 39(5): 53-58.
- [21] 骆开均, 谢运, 徐玲玲, 等. 具有樟脑基衍生物作为立体位阻 β -二酮的环金属铂配合物: 一种有效降低分子间 π - π 相互作用和 Pt-Pt 相互作用的新途径[J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40(2): 173-179.
- Luo K, Xie Y, Xu L, et al. Cyclometalated platinum(II) complexes with sterically bulky camphor-derived groups as β -diketonate ancillary ligands: A new route to efficiently reducing π - π interactions and Pt-Pt interactions[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2010, 40(2): 173-179.
- [22] 贾娟, 骆开均, 陈艳芳, 等. 以 3-乙酰基樟脑作为辅助配体的环金属铱配合物的合成及光电性能研究[J]. *化学学报*, 2012, 70(8): 1028-1034.
- Jia J, Luo K, Chen Y, et al. Synthesis and photoelectric property of bis-cyclometalated iridium complexes with 3-acetyl camphor as the ancillary ligand[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70(8): 1028-1034.
- [23] 蔡静, 陈俊蓉, 曾薇, 等. 樟脑型 β -二酮环金属铂配合物的电子光谱和二阶非线性光学性质的 DFT 研究[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(4): 629-634.
- Cai J, Chen J, Zeng W, et al. DFT studies on electronic spectrum and the second-order nonlinear optical properties of the chiral camphor-derived β -diketonate[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 25(4): 629-634.