

蓝光材料 FIrpic 的合成、结构表征及光物理性能测试

晏彩先¹, 李 艳², 姜 婧¹, 常桥稳^{1*}, 赵 婧¹, 雷 婧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. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘 要: 以水合三氯化铱和 dfppy 为原料, 在乙二醇单乙醚溶剂中反应得氯桥二聚体(dfppy)₂Ir(μ-Cl₂)Ir(dfppy)₂, 然后在碱性条件下与 2-吡啶甲酸反应合成出 FIrpic。通过核磁共振谱 (¹H NMR、¹³C NMR)、质谱、红外光谱和单晶 X 射线衍射等确定了分子结构, 高效液相色谱法(HPLC)测试了纯度, 利用紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱对其光物理性能进行了测试。结果表明: FIrpic 为电中性八面体配合物, 在 476 nm 处出现了较强的蓝光发射, 其合成产率大于 90%, 纯度为 99.22%, 该方法适于 FIrpic 的批量制备。

关键词: 有机化学; 磷光材料; FIrpic; 批量合成; 结构; 光物理性能

中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)04-0019-07

Synthesis, Characterization and Light-physical Property of Bis(4,6-difluorophenyl-pyridine)(picolinate)iridium(III)

YAN Caixian¹, LI Yan², JIANG Jing¹, CHANG Qiaowen^{1*}, ZHAO Jing¹, LEI Jing¹, LIU Weiping¹, CHEN Jialin¹

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

Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: A new chemical technique was developed for batch synthesis of bis(4,6-difluorophenyl-pyridine)(picolinate)iridium(III), an organometallic light-emitting molecule for OLED. The process involves cycometalation of IrCl₃·nH₂O with 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine and cleavage of chloride-bridged dimer by 2-pyridinecarboxylic acid to produce the desired compound in a 20~30 gram batch scale. The yield was more than 90%, and the purity was determined by HPLC to be 99.22%. The chemical structure of bis(4,6-difluorophenyl-pyridine)(picolinate)iridium(III) was verified by NMR (¹H and ¹³C), MS and FT-IR along with single crystal X-ray diffraction data. The synthesized FIrpic is an electrically neutral octahedral complex. A strong blue-emission at 476 nm was observed in ultraviolet-visible and photoluminescence absorption spectra of the compound.

Key words: organic chemistry; photoluminescence material; bis(4,6-difluorophenyl-pyridine)-(picolinate)iridium(III); batch production; structure; light-physical property

近年来,有机电致发光越来越趋向于商业应用,为了实现全色显示及照明等应用,在三基色中蓝光是必不可少的。但由于蓝光材料本身能量高和能隙大,而发光波长比较短,寻找合适的主体材料比较

困难,材料难设计,这些都增加了获得高效蓝光磷光发射的难度。为了改善蓝光磷光材料的发光,得到更好的蓝光,科学家们做出了很大贡献。2001 年 Adachi C 等^[1]最先报道了 FIrpic,他们在第一配体

收稿日期: 2014-04-28

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)、云锡科技计划项目(2012-57A)。

第一作者: 晏彩先,女,助理工程师,研究方向: 贵金属有机化合物的合成研究。E-mail: ycx19860706@163.com

*通讯作者: 常桥稳,男,高级工程师,研究方向: 稀贵金属化学材料合成。E-mail: changqiaowen@126.com

上引入了 2 个吸电子的氟原子,并将辅助配体换成 2-吡啶甲酸,从而使分子的发射发生蓝移。他们将 FIrpic 掺杂于 CBP 中,能量通过一种特殊吸热转移形式从主体材料很快传递到客体材料,比以前的蓝光荧光电致发光器件的效率有了很大的提高^[2-5]。2005 年, Yeh S J 等^[6]得到了 2 种新的蓝光铱配合物 FIrN₄ 和 FIrtaz, 它们的发射波长比 FIrpic 有大约 10 nm 的蓝移。2009 年, Yook K S 等^[7]通过在 2,4-二氟苯基吡啶配体 3 位上引入强吸电子的氰基, 合成了 FCNIr, 发光峰位蓝移至 448 nm。到目前为止, FIrpic 依然是一种性能优良的蓝光磷光材料^[8-13], 同时也是商业上应用最多的蓝光磷光材料。然而文献报道的关于 FIrpic 的合成方法存在产率低、时间长、分离复杂、纯化难以及难于批量生产等问题。

为此, 本文在文献方法的基础上, 进一步优化和改进, 得到了一种高效批量合成 FIrpic 的方法, 确证了 FIrpic 的分子结构, 测试了其光物理性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,4-二氟苯硼酸、2-溴吡啶、2-甲酸吡啶(Alfa Aesar), 乙二醇单乙醚、四氢呋喃(A.R., 天津市光复精细化工研究所), 三水合三氯化铱(铱含量为 54.4%)、四(三苯基膦)钯(A.R., 贵研铂业股份有限公司), 无水碳酸钠、石油醚、二氯甲烷、甲醇(A.R., 西陇化工股份有限公司), 无水乙醇、丙酮(A.R., 重庆川东化工有限公司), 柱层硅胶(200~300 目, 烟台化学工业研究院)。

Bruker DRX-500 核磁共振仪(Bruker, 瑞士), ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 以 CDCl₃ 作溶剂, TMS 为内标。采用 FTS-135 型红外光谱仪, 在 400~4000 cm⁻¹ 区间进行扫描测定红外光谱。MS 以甲醇为溶剂, 采用电喷雾电离方式在 HCT 质谱仪上进行质谱测定。Waters 717plus Autosampler 型高效液相色谱用于色谱表征。元素分析在 VARIO EL 元素分析仪上测定。光度分析在 U-3900 型紫外可见分光光度仪上进行。光致发光光谱在英国爱丁堡生产的稳态/瞬态荧光光谱仪 FLS920 上测定。Bruker SMART APEX CCD 型单晶衍射仪进行 XRD 测定。

1.2 蓝光材料 FIrpic 的合成

1.2.1 配体 2-(4',6'-二氟苯基)吡啶(dfppy)的合成

将 16.00 g (101.39 mmol) 2,4-二氟苯硼酸, 13.32 g (84.30 mmol) 2-溴吡啶, 2.92 g (2.34 mmol) 四(三苯

基膦)钯, 12.72 g (120 mmol) 无水碳酸钠加入圆底烧瓶中, 用四氢呋喃和去离子水溶解后, 氩气氛围下加热回流 24 h, 冷却至室温, 混合物倾入大量水中, 用二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥。过滤, 除去溶剂, 残留物使用色谱分离, 洗脱剂为石油醚和二氯甲烷(体积比为 15:1), 得目标产物 dfppy 无色液体 13.85 g, 产率为 86.02%。

1.2.2 二聚体(dfppy)₂Ir(μ-Cl₂)Ir(dfppy)₂的合成

将 27.00 g (141.36 mmol) dfppy 和 19.92 g (56.49 mmol) 三水合三氯化铱加入圆底烧瓶中, 用乙二醇单乙醚和去离子水溶解后, 在标准 Schlenk 真空线技术控制下, 加热回流反应 24 h。冷却到室温, 抽滤, 滤饼依次用丙酮、去离子水、丙酮洗涤, 干燥, 得到目标产物二聚体黄绿色固体 33.24 g, 可直接用于下一步反应, 产率为 96.85%。

1.2.3 配合物 FIrpic 的合成

将 24.00 g (19.75 mmol) 二聚体(dfppy)₂Ir(μ-Cl₂)Ir(dfppy)₂ 加入反应瓶中, 溶于乙二醇单乙醚, 搅拌, 在标准 Schlenk 真空线技术控制下, 加热至回流, 迅速一次性加入 10.36 g (97.75 mmol) 无水碳酸钠, 另将 5.28 g (43.24 mmol) 2-吡啶甲酸溶于乙二醇单乙醚中, 恒压滴液漏斗滴入, 然后再回流反应 3 h, 冷却到室温, 混合物倾入大量水中, 抽滤, 滤饼烘干, 用乙醇与二氯甲烷的混合溶液重结晶, 得到配合物 FIrpic 黄绿色固体 26.24 g, 产率为 95.70%。

2 结果与讨论

2.1 蓝光磷光材料 FIrpic 的合成

2.1.1 配体 dfppy 的合成

配体 dfppy 参考文献[14]的方法进行合成, 如图 1(a)所示。文献报道纯化使用色谱分离, 洗脱剂为: (正己烷: EtOAc) = 5:1。本文也采用色谱分离纯化, 但洗脱剂为: (石油醚: 二氯甲烷) = 15:1, 降低了成本。所得产物与文献一致, 证明了 dfppy 被成功合成。

2.1.2 二聚体的合成

二聚体(dfppy)₂Ir(μ-Cl₂)Ir(dfppy)₂ 的合成参考了 You^[14]的方法, 如图 1(b)所示。在 You 的报道中, 三水合三氯化铱与环配体 dfppy 摩尔投料比为 1:4.5, 在乙二醇单乙醚与水的体积比为 3:1 的溶剂下回流反应, 产率为 85%。本文将三水合三氯化铱与环配体 dfppy 的摩尔比例调整为 1:2.5, 所得二聚体产率为 96.85%。与原方法相比, 本文的投料反应比例低, 节约了成本, 同时提高了产率。

2.1.3 配合物 FIrplic 的合成

配合物 FIrplic 的合成参考了文献[15-16]报道的方法, 如图 1(c)所示。文献中二聚体 $(dfppy)_2Ir(\mu-Cl_2)Ir(dfppy)_2$ 与 2-吡啶甲酸在碱性条件下一锅煮回流反应 15 h, 配合物采用色谱分离纯化。本文调整了加碱的顺序, 等反应物回流之后再加碱, 时间缩短为 3 h, 产率为 95.7%, 采用重结晶纯化。通过

投料顺序的调整缩短了反应时间和提高了产率, 简化了纯化方法, 便于操作, 适合工业化生产。

配合物 FIrplic 和二聚体 $(dfppy)_2Ir(\mu-Cl_2)Ir(dfppy)_2$ 在空气中都能稳定存在, 但本文所有合成过程都是在氩气保护下进行的。由于反应中络合物的氧化是在高温下反应, 在氩气下可以防止络合物被氧化。

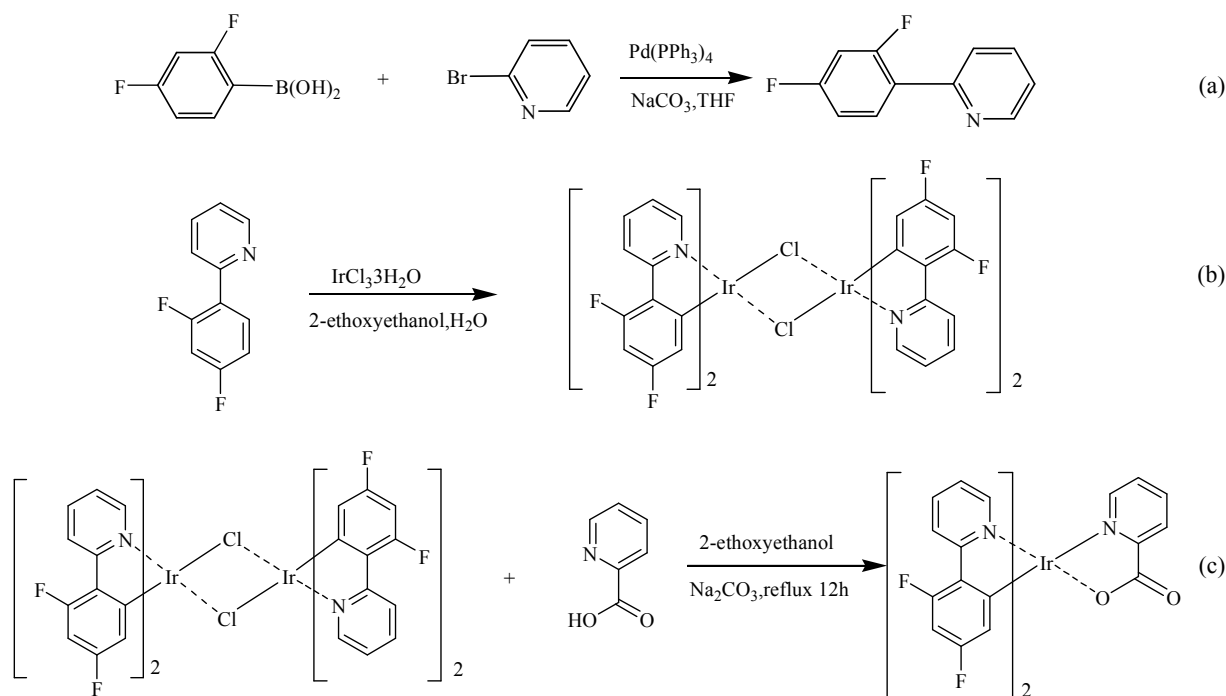


图1 FIrplic 的合成路线

Fig.1 Synthetic scheme of the complex FIrplic

2.2 配合物的结构表征

2.2.1 元素分析

样品的元素分析数据见表 1。由表 1 数据可以看出, 样品中 C、H、N 的测量值与 FIrplic 的理论值相吻合。

表 1 样品的元素分析

Tab.1 Element analysis of sample

元素	C	H	N
理论值	48.41	6.05	2.32
测定值	48.42	6.04	2.33

2.2.2 红外光谱

图 2 是 FIrplic 的红外光谱图。图 2 中 1664 cm^{-1} 的吸收峰可归属为 2-吡啶甲酸上的羰基吸收峰; 1477 、 1573 、 1603 和 1641 cm^{-1} 处出现 4 组吸收谱带, 3066 cm^{-1} 为 Ar-H 键伸缩振动, 这 5 组吸收谱

带确认为芳环吸收谱带; 其他吸收峰可作如下归属: 1327 、 1347 和 1403 cm^{-1} 是 C-H 收缩振动, 1244 和 1291 cm^{-1} 是 C-N 收缩振动, 1102 和 1159 cm^{-1} 是 C-C 收缩振动。

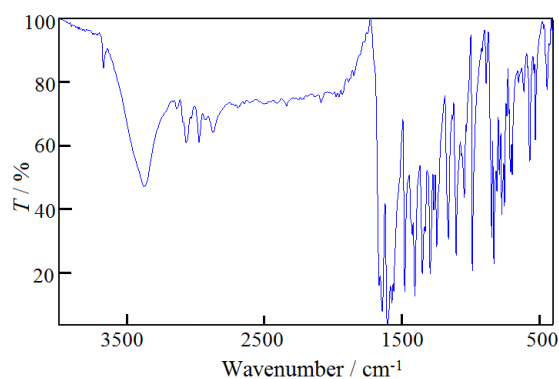


图2 FIrplic 的红外光谱图

Fig.2 IR spectra of the complex FIrplic

2.2.3 核磁共振谱

以 CDCl_3 为溶剂, 测定了样品的 ^1H -NMR (图 3) 和 ^{13}C -NMR (图 4)。图 3 中在 $(5.55\sim 6.57)\times 10^{-6}$ 和 $(7.95\sim 7.97)\times 10^{-6}$ 处出现了 dfppy 上的质子峰, 此外, $(6.95\sim 7.80)\times 10^{-6}$ 和 $(8.18\sim 8.38)\times 10^{-6}$ 处出现了 2-吡啶甲酸上的 -CH- 的质子峰。图 4 中, $\delta 172.75$ 处的吸收峰归属于 2-吡啶甲酸上的 -C=O 质子峰, $\delta 97.78$ 、

98.15、114.42、122.65、123.26、127.93 和 128.30 归属于 dfppy 上的质子峰, 与 FIrpic 结构相吻合。

2.2.4 质谱

图 5 为样品的质谱图。图 5 中出现的 $m/z=696$ 峰可归属于 $[\text{M}+2]^+$ 峰。样品的分子量为 694, 与 FIrpic 的分子量相吻合。

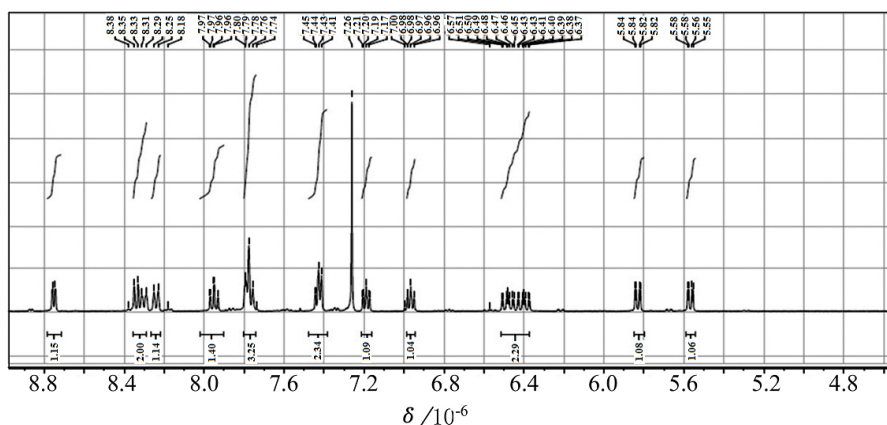


图 3 FIrpic 的 ^1H -NMR

Fig.3 ^1H -NMR spectra of the complex FIrpic

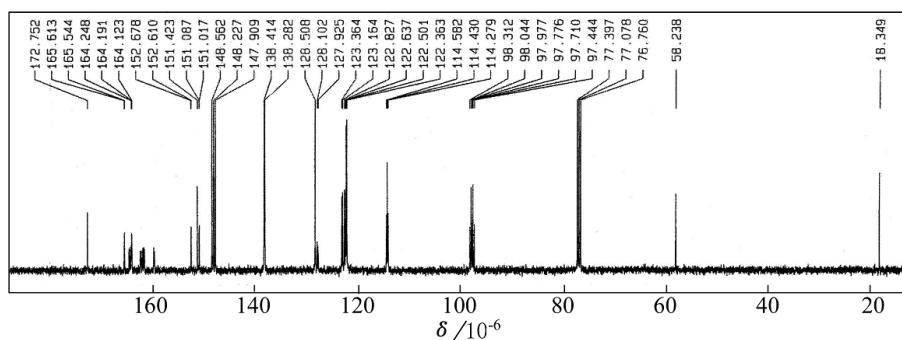


图 4 FIrpic 的 ^{13}C -NMR

Fig.4 ^{13}C -NMR spectra of the complex FIrpic

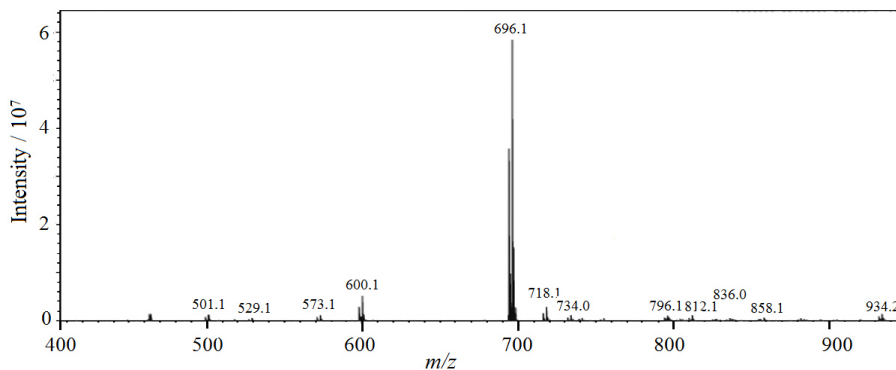


图 5 FIrpic 的质谱

Fig.5 Mass spectra of the complex FIrpic

2.2.5 晶体结构

由于 FIrplic 在二氯甲烷中易溶, 在无水乙醇中难溶, 而在同样条件下二氯甲烷比乙醇容易挥发, 故而能培养出单晶。将配合物 FIrplic 溶于二氯甲烷中, 加入适量的无水乙醇, 得到的溶液常压过滤, 滤液置于室温大气中自然蒸发。在 294(2) K 条件下, 选取大小为 $0.35 \times 0.30 \times 0.24$ mm 的黄绿色透明晶体进行 X 射线衍射测定。在 Bruker Smart 1000 CCD 面探衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071073$ nm, 采集 θ 在 $1.70^\circ \sim 30.08^\circ$ 范围内的衍射点 26754 个, 其中独立衍射点为 13659 个 ($R_{\text{int}}=0.0193$)。结构的衍射数据使用 SADABS 程序进行吸收校正, 用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 完成所有的结构精修。所得晶体学参数见表 2, 晶体结构如图 6 所示。

表 2 FIrplic 的晶体结构参数

Tab.2 Crystal structure parameters of FIrplic

分子式	$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Ir F}_4\text{N}_3\text{O}_2$
分子量	694.51
晶系	单斜晶系
空间群	Cc
单胞系数:	
a / nm	3.0990(2)
b / nm	1.06323(7)
c / nm	1.55181(10)
α / ($^\circ$)	90.00
β / ($^\circ$)	91.0040(10)
γ / ($^\circ$)	90.00
V / nm^3	5.1124(6)
Z	8
$D(\text{calcd})$ / (g/cm^3)	1.925
$F(000)$	2880
θ range / ($^\circ$)	$1.31 \sim 30.09$ $-43 \leq h \leq 42$
指数范围	$-14 \leq k \leq 14$ $-21 \leq l \leq 21$
GOF on F^2	1.088
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0226, 0.0511
R_1, wR_2 (all data)	0.0253, 0.0527

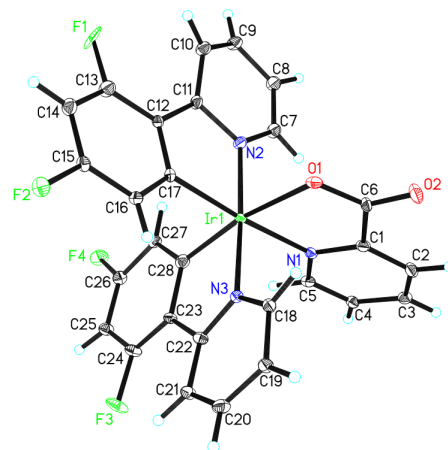


图 6 FIrplic 的分子结构图

Fig.6 Molecular structure of FIrplic

从晶体结构(图 6)中可以看出, 样品的分子结构与 FIrplic 的分子结构是一致的, 为电中性八面体配合物, 中心原子为三价铱。铱与 2 个 dfppy 的氮原子和碳原子形成 2 个五元螯合环, 同时与 2-吡啶甲酸中的羧基氧原子和碳原子配位形成 1 个五元螯合环。配合物的一些重要的键长键角参数列于表 3。

表 3 FIrplic 的主要键长及键角

Tab.3 Selected bond lengths and angles of FIrplic

键名	键长 / (0.1 nm)	键名	键角 / ($^\circ$)
Ir(1)-C(28)	0.1986(9)	C(28)-Ir(1)-N(2))	100.9(3)
Ir(1)-C(17)	0.2041(10)	N(2)-Ir(1)-C(17)	79.0(3)
Ir(1)-N(1)	0.2118(9)	N(2)-Ir(1)-N(3)	176.2(3)
Ir(1)-N(2)	0.2035(7)	C(17)-Ir(1)-O(1)	100.3(3)
Ir(1)-N(3)	0.2052(7)	N(3)-Ir(1)-O(1)	93.7(2)
Ir(1)-O(1)	0.2121(6)	N(2)-Ir(1)-N(1)	95.7(3)

Ir-O 键的长度为 0.2121(6) nm, Ir-N 键的平均长度 0.2068(8) nm。另外, C(28)-Ir(1)-N(2)、C(17)-Ir(1)-N(2)、C(17)-Ir(1)-O(1)、N(3)-Ir(1)-O(1)和 N(2)-Ir(1)-N(1)的键角偏离 90° , N(2)-Ir(1)-N(3)的角度偏离 180° , 这些说明铱原子位于一个畸变的八面体中心, 和图 6 中的结构完全吻合。

以上元素分析、红外光谱、核磁共振谱、质谱、单晶 X 射线衍射的测试结果均证实了样品即为 FIrplic。

2.3 配合物的纯度测定

采用 HPLC 法测定 FIrpic 的纯度。最佳色谱条件, 流动相为: 甲醇:水=72:28; 柱温 40℃; 检测波长: $\lambda=259$ nm; 流速: 1 mL/min; 进样量: 10 μ L。

图 7 为 FIrpic 的高效液相色谱分析图, 分析数据列于表 4。从图 7 和表 4 中的分析数据可知有 3 个吸收峰, 归一法计算可得配合物纯度为 99.22%。

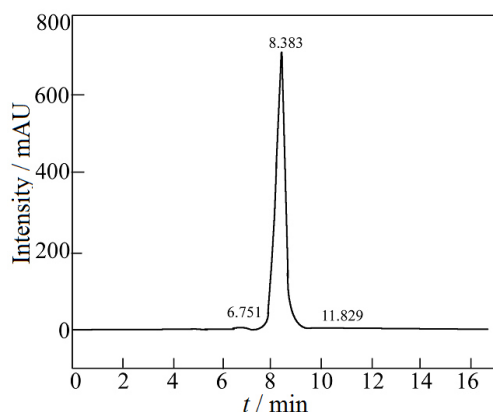


图 7 FIrpic 的高效液相色谱

Fig.7 The HPLC spectra of the complex FIrpic

表 4 FIrpic 的高效液相色谱数据分析

Tab.4 The HPLC data of the complex FIrpic

峰	保留时间/min	强度/mAU	面积/%
1	6.75	110.61	0.38
2	8.38	1.88×10^4	99.22
3	11.83	36.93	0.19
Total		1.90×10^4	100

2.4 配合物的光物理性能

2.4.1 紫外-可见吸收光谱

图 8 为配合物的紫外-可见吸收光谱。

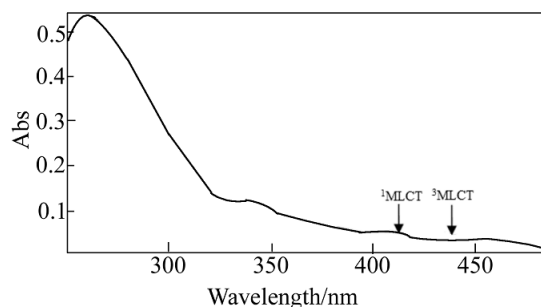


图 8 FIrpic 的 UV-vis 吸收光谱

Fig.8 The UV-vis absorptions of the complex FIrpic

由图 8 可知, 200~250 nm 内出现的吸收峰为溶剂峰。配合物 FIrpic 有多个吸收峰, 256、340 nm 处的吸收峰为配体 dfppy 的单线态 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 379 nm 处的吸收峰为配体分子的 $n-\pi^*$ 跃迁, 而 410 和 440 nm 处的吸收峰分别是配合物的 $^1\text{MLCT}$ 和 $^3\text{MLCT}$ 跃迁吸收。

2.4.2 光致发光光谱

图 9 为配合物 FIrpic 在二氯甲烷中归一化的荧光光谱图。由图 9 可以看出, 配合物在溶液中具有蓝光发射, 最大发射波长为 476 nm。

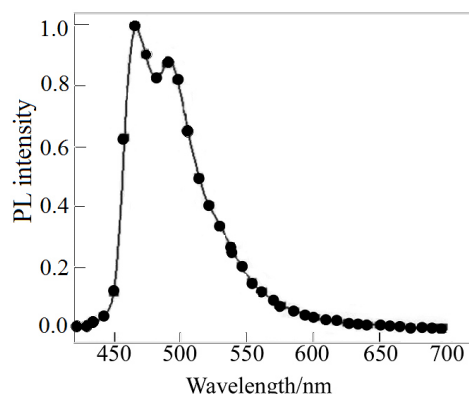


图 9 FIrpic 的荧光光谱

Fig.9 The photoluminescence spectra of FIrpic

3 结论

通过对合成 FIrpic 原料比例以及纯化方法的改进, 获得了步骤简单, 产率高的批量合成方法, 批量 25 g, 产率大于 90%, 纯度大于 99%。采用元素分析、红外光谱分析、核磁共振谱、单晶 X 射线衍射确证了配合物的分子结构。采用荧光光谱仪测得其在 476 nm 有很强的蓝光发射, 属于高效蓝光分子材料。

参考文献:

- [1] Adachi C, Kwong R C, Djurovich P, et al. Endothermic energy transfer: a mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(13): 2082-2084.
- [2] Chishio H, Hisahiro H, Hiroaki N, et al. Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant[J]. Appl Phys Lett, 1995, 67(26): 3853-3855.
- [3] Yook K, Jeon S O, Joo C W, et al. Highly efficient pure white phosphorescent organic light-emitting diodes using

- a deep blue phosphorescent emitting material[J]. *Org Electron*, 2009, 10(4): 681-685.
- [4] Grice A W, Bradley D D C, Bernius M T, et al. High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(5): 629-631.
- [5] 常桥稳, 崔浩, 晏彩先, 等. β -二酮配体结构对铂族金属磷光配合物发光性能的影响[J]. *贵金属*, 2014, 35(3): 88-93.
- Chang Q, Cui H, Yan C, et al. The effect of structure of β -diketonate ligand on the luminous performance of platinum group metals phosphorescent complex[J]. *Precious Metals*, 2014, 35(3): 88-93.
- [6] Yeh S J, Wu M F, Chen C T, et al. New dopant and host materials for blue-light-emitting phosphorescent organic electroluminescent devices[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(3): 285-289.
- [7] Yook K S, Jeon S O, Joo C W, et al. High efficiency deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes[J]. *Org Electron*, 2009, 10(1): 170-173.
- [8] Sergey L, Peter D, Drew M, 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.
- [9] Grice A W, Bradley D D C, Bernius M T, et al. High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(5): 629-631.
- [10] Hosokawa C, Higashi H, Nakamura H, et al. Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant[J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(26): 3853-3855.
- [11] Hosokawa C, Eida M, Matsuura M, et al. Organic multi-color electroluminescence display with fine pixels [J]. *Synthetic Met*, 1997, 91(1): 3-7.
- [12] Chang C H, Chen C C, Wua C C, et al. Efficient iridium(III) based, true-blue emitting phosphorescent OLEDs employing both double emission and double buffer layers[J]. *Org Electron*, 2009, 10(7): 1364-1371.
- [13] Oh C S, Lee C W, Lee J Y. Simple heteroatom engineering for tuning the triplet energy of organometallic host materials for red, green and blue phosphorescent organic light-emitting diodes[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(37): 3875-3877.
- [14] You Y, Kim S H, Jung H K, et al. Blue electrophosphorescence from iridium complex covalently bonded to the poly(9-dodecyl-3-vinylcarbazole): suppressed phase segregation and enhanced energy transfer[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(1): 349-356.
- [15] Adachi C, Kwong R C, Djurovich P, et al. Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(13): 2082-2084.
- [16] Holmes R J, Forrest S R, Tung Y J, et al. Blue organic electrophosphorescence using exothermic host-guest energy transfer[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(15): 2422-2424.