

两种新型铱(III)配合物的合成与性质研究

关俊卿, 贺 昕, 陈 桥, 熊晓东, 罗 瑶, 陈 斐, 吴 松
(有研亿金新材料有限公司, 北京 102200)

摘 要: 分别以 2-苯基吡啶(ppy)为第一配体, 以 1-苯基-1,3-丁二酮(phbd), 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑啉酮-5(pmbp)为第二配体合成了两个新的铱配合物 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{pmbp})$ 、 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{phbd})$, 通过红外光谱、元素分析和核磁共振对其化学组成进行了结构表征, 表征结果与理论吻合良好; 配合物在紫外吸收光谱图上的 290~310 nm 处出现了强的配体自旋允许的单重态 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰, 在 400~460 nm 处出现了配合物分子内金属铱到配体的单重态和三重态电荷跃迁吸收峰($^1\text{MLCT}$ 和 $^3\text{MLCT}$); 同时配合物 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{pmbp})$ 、 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{phbd})$ 在荧光光谱上 522、518 nm 处出现了强的绿光发射。

关键词: 铱(III)配合物; 三重态; 磷光

中图分类号: O614.82⁺5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0145-04

Synthesis and Properties of Two New Iridium(III) Complexes

GUAN Junqing, HE Xin, CHEN Qiao, XIONG Xiaodong, LUO Yao, CHEN Fei, WU Song
(GRIKIN Advanced Materials Co. Ltd., Beijing 102200, China)

Abstract: Two new iridium complexes $\text{Ir(ppy)}_2(\text{pmbp})$, $\text{Ir(ppy)}_2(\text{phbd})$ were synthesized and characterized by IR spectra, elemental analysis and ^1H NMR (ppy=2-phenylpyridine, pmbp=1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-2-pyrazolin-5-one, phbd=1-phenyl-1,3-butanedione). Their UV-vis absorption spectrogram are at 290~310 nm, which is ligand spin allowed singlet state transition absorption peak, and the absorption at 400~460 nm is metal iridium to ligands singlet and triplet state charge transition absorption peak ($^1\text{MLCT}$ and $^3\text{MLCT}$). Their fluorescence emission peaks are at 522 and 518 nm, which gives strong green emission.

Key words: iridium (III) complexes; triplet; phosphorescence

有机电致发光(Organic Electro-Luminescence Display), 通常我们叫做有机电致发光二极管(Organic Light-Emitting Diode, OLED)^[1]。OLEDs 是借助化学功能材料将电能直接转化成光能的新型显示技术^[2], 具有以下优点: 器件的厚度薄且重量轻, 驱动电压低, 视角范围宽, 响应速度快, 分辨率高, 亮度高, 显示色彩饱和度高, 容易实现大面积平板显示。因此, 作为下一代的大面积全色显示器, OLED 已经显示出了巨大的潜能。

其中, 金属(钇、铈、铂等)配合物因为能够产生强烈的自旋-轨道耦合, 使原来禁阻的三重态的跃

迁变为允许, 从而使贵金属配合物可以有效的利用三线态激子的辐射而实现强的磷光发射, 进而显著的提高器件的发光效率^[3-5]。因此, 贵金属配合物磷光材料逐渐成为该领域研究的重点。而铱配合物又凭借其较高的量子效率和较短的三线态寿命成为目前研究最多的一类磷光材料^[6-8]。 β -二酮类配体凭借其优良的配位性能在配位化学领域受到了广泛关注, 因此设计合成新型 β -二酮类铱配合物发光材料对开发不同颜色的有机电致发光材料具有深远的意义。本文选择 1-苯基-1,3-丁二酮, 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑啉酮-5 为配体, 合成了两种新的铱配

合物, 并对产物进行了 ^1H NMR、IR 和元素分析等结构表征及紫外吸收光谱、荧光光谱等光物理性能研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

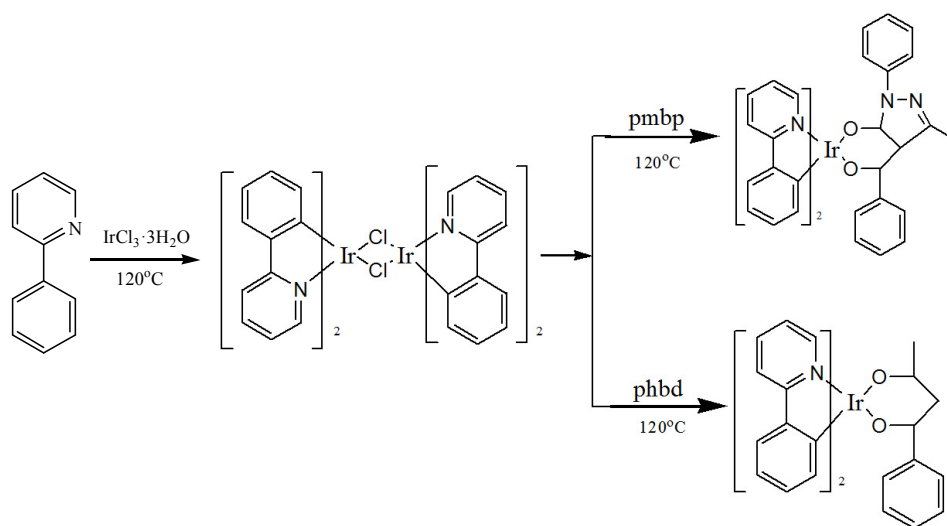
主要仪器: 核磁氢谱由 Bruker BioSpin GMBH 核磁共振仪(400 MHz, 瑞士 Bruker 公司, 以 TMS 为内标)测定; 紫外-可见吸收光谱由 TU-1900 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)测定(溶剂为 CH_2Cl_2 , 浓度为 10^{-6} mol/L); 荧光光谱用日立 F-4500 荧光分光光度计测定(溶剂 CH_2Cl_2 , 浓度为 10^{-6} mol/L); FT-IR 光谱用岛津 FTIR-8400S

红外光谱仪测定, 采用 KBr 压片; 元素分析用 Vario EL III 元素分析仪(德国 Elementar 公司)测定。

主要试剂有: 三氯化铱水合物($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 纯度 99.5%)购于阿拉丁化学试剂有限公司, 1-苯基-1,3-丁二酮($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, phbd, 纯度为 98%)和 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑啉酮-5($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, pmbp, 纯度为 99%)购于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司, 2-苯基吡啶($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}$, ppy, 纯度为 98%)购于阿法埃莎化学有限公司, 其他试剂均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 配合物的合成

配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pmbp})$ 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{phbd})$ 的合成路线图如图示 1 所示。



图示 1 配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pmbp})$ 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{phbd})$ 的合成路线

Scheme 1 The synthesis procedure of the $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pmbp})$ 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{phbd})$ complexes

1.2.1 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ 的合成

称取 0.3 mmol $\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.6 mmol 的 ppy, 溶剂为乙二醇乙醚和水(体积比为 3:1), 氮气保护下 120°C 回流反应 24 h, 过滤, 用水、无水乙醇洗涤, 低温烘干得到黄绿色的固体, 收率 75.0%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) $\delta(10^{-6})$ 为: 9.22(d, 4H), 7.85(d, 4H), 7.73(t, 4H), 7.47(d, 4H), 6.73(m, 8H), 6.53(t, 4H), 5.91(d, 4H)。FT-IR: 3450 s, 1604 s, 1581 s, 1477 s, 1417 s, 1267 s, 1161 m, 1060, 1029 m, 750 s, 732 s。 $\text{Ir}_2\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2$ 的化学组成理论值(%) 为: C 49.29, H 2.99, N 5.23; 测定值(%) 为: C 49.35, H 2.92, N 5.17。

1.2.2 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pmbp})$ (化合物 1) 的合成

称取 0.45 mmol 的 pmbp、10 mg 氢氧化钾、50

mg 的无水碳酸钠, 将其与上步得到的黄绿色固体粉末倒入三颈烧瓶中, 量取 15 mL 的乙二醇乙醚为溶剂, 氮气保护于 120°C 条件下回流 12 h, 冷却至室温后缓慢加入 30 mL 去离子水, 有黄色固体析出, 过滤除去氢氧化钾和无水碳酸钠, 得到黄色固体, 用去离子水和乙醇洗涤固体, 用二氯甲烷进行重结晶, 溶液挥发得到灰黄色固体。 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pmbp})$ 的收率 62%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) $\delta(10^{-6})$ 为: 8.72(d, 1H), 8.53(d, 1H), 7.83(t, 2H), 7.72(q, 4H), 7.54(m, 2H), 7.37(t, 1H), 7.28(q, 4H), 7.14(t, 2H), 7.09(t, 2H), 6.99(t, 1H), 6.84(m, 2H), 6.71(q, 2H), 6.34(d, 1H), 6.26(d, 1H), 1.62(s, 3H), 1.55(s, 1H)。FT-IR: 3039m, 1605s, 1573s, 1471s, 1433m, 1367m, 1157m, 1058m, 766s。 $\text{IrC}_{39}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2$ 的化

学组成理论值(%)为: C 60.06, H 3.98, N 7.19; 测定值(%)为: C 60.06, H 4.20, N 7.07。

1.2.3 配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{phbd})$ (化合物 2) 的合成

配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{phbd})$ (化合物 2) 的合成路线与配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pmbp})$ 相近, 以 phbd 代替 pmbp 制得金黄色固体, 收率 48%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) $\delta(10^{-6})$ 为: 8.54(d, 1H), 8.51(d, 1H), 7.83(t, 2H), 7.70(m, 4H), 7.56(t, 2H), 7.35(t, 2H), 7.20(t, 1H), 7.10(m, 2H), 6.81(q, 2H), 6.70(t, 2H), 6.30(q, 2H), 5.86(s, 1H), 1.89(s, 3H)。FT-IR: 3053 m, 1585 m, 1558 s, 1510 s, 1479 s, 1402 s, 1267 m, 1157 m, 1060 m, 1029 m, 758 s, 729 s, 601 m。 $\text{Ir C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ 的化学组成理论值(%)为: C 57.99, H 3.93, N 4.23; 测定值(%)为 57.78, H 3.99, N 4.34。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱分析

室温下, 将配合物 1、2 分别配成浓度为 10^{-6} mol/L 的二氯甲烷溶液, 分别测定了配合物 1、2 的紫外-可见吸收光谱, 进行 UV-Vis 分析。UV-Vis 吸收光谱图如图 1。

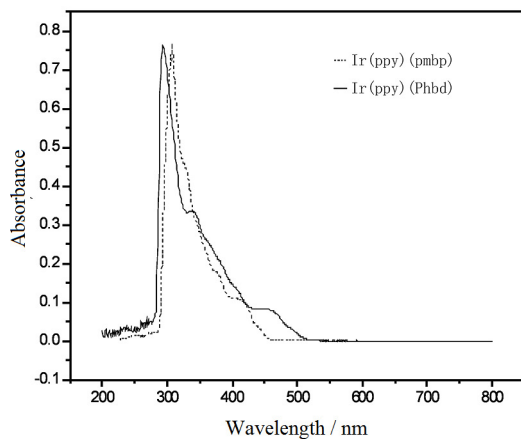


图 1 配合物 1、2 在二氯甲烷溶液中的紫外吸收光谱图

Fig.1 The absorption spectra of complexes 1 and 2 in dichloromethane solution

由图 1 可见, 两种配合物在紫外和可见光区域均有较强的吸收且吸收峰的位置相近, 配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pmbp})$ 的紫外-可见(UV-vis)吸收峰波长主要是 309、406、459 nm; 配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{phbd})$ 的紫外-可见(UV-vis)吸收峰波长主要是 293、340、464 nm。根据文献^[9-10]在 290~310 nm 的紫外区吸收归属于配体单线态允许的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 在 450~500 nm 的可见光区域的吸收归属于三线态金属铱到配体电荷转移

($^3\text{MLCT}$)和配体之间的电荷转移($^3\text{LLCT}$)。

2.2 荧光光谱分析

室温下, 将配合物 1、2 分别配成浓度为 10^{-6} mol/L 的二氯甲烷溶液, 进行荧光光谱(PL)分析, 分别在其最大吸收波长处激发, 获得配合物 1、2 的 PL 谱图, 如图 2 所示。配合物配 1、2 的最大发射波长分别位于 522、518 nm 处, 根据相关文献^[11-12]得知在此处的发光主要是来自配合物三重态的磷光发射, 他们都是绿色发光材料, 已知纯绿色发光波长为 525 nm, 配合物 1、2 的发光区间非常接近纯绿色, 故配合物 1、2 是一种良好的纯绿色发光材料。配体 pmbp 和 phbd 因结构相似, 因而它们的发光波长相近, 配体的结构决定着配合物发光性质。

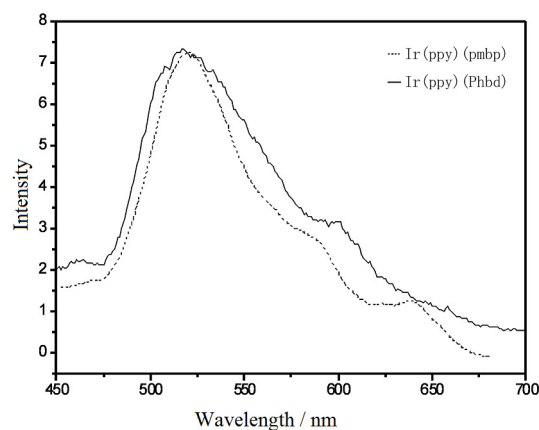


图 2 配合物 1、2 在二氯甲烷溶液中的荧光发射光谱

Fig.2 The fluorescence emission spectra of complexes 1 and 2 in dichloromethane solution

有趣的是, 配合物 1 的荧光强度会随溶液 pH 的不同而发生变化。图 3 显示了不同 pH 条件下配合物 1 的荧光光谱图。

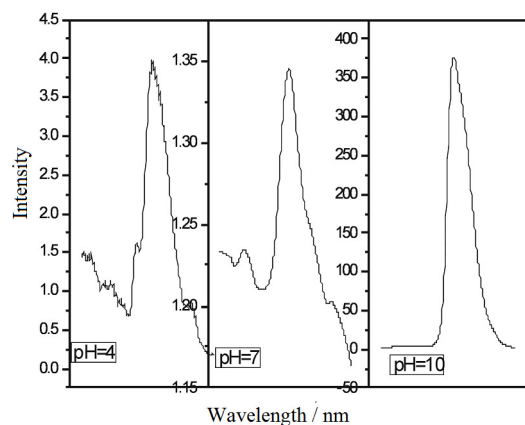


图 3 配合物 1 在不同 pH 值下的荧光发射光谱

Fig.3 The fluorescence emission spectra of complexes 1 in different pH value

从图 3 可以看出, 在配合物的溶液中加入酸或者加碱时配合物的荧光强度都会增加, 尤其是加入碱时配合物的荧光强度增加了近 300 倍。利用此特点可以将配合物制备成 pH 荧光探针。利用荧光法测定 pH 具有灵敏度高, 分析仪器设计更加灵活, 可以弥补玻璃电极存在的电化学干扰、可能的机械损伤等缺陷^[13-14]。

3 结论

合成了两个新的铱配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pmbp})$, $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{phbd})$, 通过元素分析, 红外光谱和 ^1H NMR 对配合物结构进行了表征, 结果显示得到的是目标化合物。利用紫外光谱和荧光光谱对配合物的吸收光谱和光致发光光谱进行了研究, 结果表明配合物在 450~500 nm 处存在三重态的吸收峰, 在 520 nm 附近处有较强的金属配合物三重态的磷光发射峰, 配合物 1、2 都是绿色发光材料。

参考文献:

- [1] 滕枫, 侯延冰, 印寿根. 有机电致发光材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 5 章.
Teng F, Hou Y B, Yin S G. Organic Electroluminescent Materials and Application[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2006: Chapter 5.
- [2] 付绍勋, 赵德丰, 马疆. 有机电致发光研究进展[J]. 染料与染色, 2003, 40(3): 123-126.
Fu S, Zhao D, Ma J. Progress of Research on Organic Electroluminescence [J]. Dyestuffs and Coloration, 2003, 40(3): 123-126.
- [3] Xu M L, Zhou R, Wang G Y. Color tunable phosphorescent iridium complexes with substituted 2-phenylthiazoles as the cyclometalated ligands[J]. Inorg Chim Acta, 2009, 362(2): 515-518.
- [4] Liu Z W, Guan M, Bian Z Q. 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.
- [5] Daniel K, Laura L. Coordinated nitroxyl anion is produced and released as nitrous oxide by the decomposition of iridium-coordinated nitrosothiols[J]. Inorg Chim Acta, 2011, 366(1): 85-90.
- [6] Yutaka T, Obara S, Ogawa S, et al. Syntheses and properties of emissive iridium(III) complexes with tridentate benzimidazole derivatives[J]. Inorg chemistry, 2005, 44(13): 4737-4746.
- [7] Adachi C, Baldo M A, Thompson M. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device[J]. E Appl Phys Lett, 2001, 79(2): 156-158.
- [8] Ostrowski J C, Robinson M R, Heeger A J. Amorphous iridium complexes for electrophosphorescent light emitting devices[J]. Chem Commun, 2002(7), 784-785.
- [9] Lamansky S, Djurovich P, Murphy D. 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.
- [10] Lamansky S, Djurovich P, Murphy D. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes[J]. Inorg Chem. 2001, 40(7): 1704-1711.
- [11] Baldo M A, O'Brien, D F, Yo Y. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices[J]. Nature, 1998, 395(6698): 151-154.
- [12] Hay P J. Field dependence of mobilities for gas-phase-protonated monomers and proton-bound dimers of ketones by planar field asymmetric waveform ion mobility spectrometer [J]. J Phys Chem A, 2002, 106: 1634-1641.
- [13] 苏美红, 聂丽华. pH 荧光探针的研究进展[J]. 化学学报, 2005, 21(2): 1006-6144.
Su M, Nie L. Progress of pH fluorescence probes[J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 21(2): 1006-6144.
- [14] 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.