

## 双[2-(对甲苯基)吡啶]乙酰丙酮合铱的合成及结构表征

何沛林<sup>1</sup>, 晏彩先<sup>2</sup>, 郑萍<sup>1\*</sup>, 常桥稳<sup>2</sup>, 刘伟平<sup>2</sup>, 谢笑天<sup>1</sup>

(1. 云南师范大学 化学化工学院, 昆明 650500;

2. 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)

**摘要:**以水合三氯化铱为原料, 2-(对甲苯基)吡啶作环金属配体、乙酰丙酮作辅助配体合成了双[2-(对甲苯基)吡啶]乙酰丙酮合铱[(tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)], 通过质谱、氢谱、X射线单晶衍射分析表征手段确证了其分子结构。通过紫外可见光谱和光致发光光谱分析, 研究了该配合物的光物理性能, 在410和461 nm处有单重态和三重态吸收, 在516 nm处有较强的绿光发射, 表明该配合物是一种绿光材料。

**关键词:**金属有机化学; 磷光材料; (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac); 2-(对甲苯基)吡啶; 乙酰丙酮

**中图分类号:** O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)02-0044-05

### Synthesis and Characterization of [2-(p-tolyl)pyridine]<sub>2</sub>Ir(III)(acetylacetonate)

HE Peilin<sup>1</sup>, YAN Caixian<sup>2</sup>, ZHENG Ping<sup>1\*</sup>, CHANG Qiaowen<sup>2</sup>, LIU Weiping<sup>2</sup>, XIE Xiaotian<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

2. State key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac) was synthesized by the reactions of iridium chloride hydrate as the raw material, 2-(p-tolyl)pyridine as the cyclometallated ligand and acetylacetonate as the auxiliary ligand, and the resulting complex was characterized by MS, <sup>1</sup>H-NMR and single crystalline XRD. The absorption and emission spectra of the complex were measured to evaluate its photophysical properties. <sup>1</sup>MLCT and <sup>3</sup>MLCT absorptions occurred at 410 and 461 nm, respectively, and a stronger photoluminescence appeared at 516 nm, indicating that this complex is a green material.

**Key words:** metal organic chemistry; phosphorescence materials; (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac); 2-(p-tolyl)pyridine; acetylacetonate

有机电致发光器件 OLED (Organic Light-Emitting Diode), 以其厚度薄, 重量轻, 色彩丰富, 驱动电压低, 响应速度快, 不存在视角依存性, 易实现屏幕弯曲等优良性能, 成为新一代最具竞争优势和发展潜力的平板显示器<sup>[1]</sup>。依靠单重态激子辐射发光的荧光材料, 器件内量子效率最大为25%, 而磷光材料可同时利用单重态激子和三重态激子辐射发光, 器件内量子效率理论上可达100%。

在电致发光材料中, 以重金属为内核的有机小

分子磷光配合物应用最多。因其重金属可以产生强烈的自旋轨道耦合, 单重态激子向三重态的跃迁变为允许, 辐射发光不受制于三重态激子返回基态的禁阻效应而变为允许, 实现了单重态与三重态混合发光, 器件发光效率得以提高<sup>[2]</sup>。而在重金属配合物中, 又以发光效率较高、室温下有着较强磷光发射的 Ir 配合物研究最多<sup>[3-4]</sup>。该类配合物的发光性质受主配体影响较大, 辅助配体起微调作用, 改变配体结构可有效调控配合物的发光颜色<sup>[5]</sup>。

收稿日期: 2014-09-19

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(2012CF013); 云锡科技计划项目(2012-57A)。

第一作者: 何沛林, 男, 硕士研究生, 研究方向: 应用有机化学。E-mail: hpl0907@qq.com

\*通讯作者: 郑萍, 女, 高级工程师, 研究方向: 应用化学。E-mail: 2445216004@qq.com

本文选取 2-苯基吡啶衍生物——2-(对甲基)吡啶作环金属配体,  $\beta$ -二酮配体的乙酰丙酮<sup>[6]</sup>作辅助配体合成双[2-(对甲基)吡啶]乙酰丙酮合铱, 以此对合成同类铱配合物起一定的参考作用。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

#### 1.1.1 主要试剂

水合三氯化铱(铱含量 $\geq 54\%$ , 贵研铂业股份有限公司), 2-(对甲基)吡啶(98%, Alfa Aesar 公司), 乙酰丙酮、二氯甲烷(AR, 西陇化工股份有限公司),

乙二醇单乙醚(AR, 国药集团化学试剂有限公司), 丙酮(AR, 重庆川东化工集团有限公司), 石油醚(60~90, 西陇化工股份有限公司)。

#### 1.1.2 仪器

Bruker AV-400 型核磁共振仪(德国 Bruker, 以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标), Agilent G6230 型质谱仪(美国 Agilent), Cary-50 型紫外可见分光光度计(美国 Varian), Hitachi F-7000 型荧光分光光度计(日本 Hitachi), Bruker SMART-APEXII 型 X 射线单晶衍射仪(德国 Bruker)。

### 1.2 实验方法

图 1 所示为  $(\text{tpy})_2\text{Ir}(\text{acac})$  的合成路线。

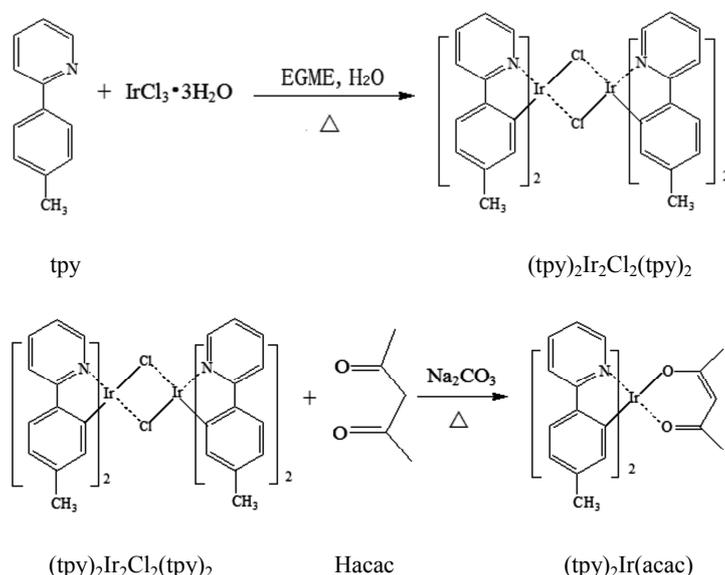


图 1  $(\text{tpy})_2\text{Ir}(\text{acac})$  的合成路线

Fig.1 Synthetic route of  $(\text{tpy})_2\text{Ir}(\text{acac})$

#### 1.2.1 二聚体 $(\text{tpy})_2\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{tpy})_2$ 的合成

在 250 mL 双颈圆底烧瓶中加入 3.54 g 水合三氯化铱, 3.90 g 2-(对甲基)吡啶, 然后加入 60 mL 乙二醇单乙醚(EGME)和 20 mL 去离子水(乙二醇单乙醚与去离子水体积比为 3:1), 搅拌并除气, 氩气保护下加热回流至  $120^\circ\text{C}$ , 反应 24 h。冷却至室温, 抽滤, 滤饼分别用丙酮 15 mL、去离子水 20 mL $\times 2$ 、丙酮 15 mL $\times 2$  洗涤, 干燥。得到黄色粉末产物 4.87 g, 产率为 86.3%。该二聚体不需要提纯, 直接用于下一步反应。

#### 1.2.2 $(\text{tpy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的合成

在 250 mL 三口瓶中加入 4.53 g 上述二聚体, 120 mL 乙二醇单乙醚, 另将 2 mL 乙酰丙酮溶于 20 mL 乙二醇单乙醚转移至恒压滴液漏斗待加。搅拌

并除气, 氩气保护下加热至回流, 迅速加入 2.12 g 无水碳酸钠, 再将恒压滴液漏斗打开缓慢滴加乙酰丙酮, 反应 3 h。冷却至室温, 混合物倾入大量水中, 抽滤, 滤饼烘干, 以石油醚:二氯甲烷=3:1 作流动相进行硅胶柱分离提纯, 旋转蒸发溶剂后干燥, 得到黄色粉末产物 3.56 g, 产率为 70.6%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱表征

采用电喷雾电离(ESI)方法对配合物进行了质谱分析, 如图 2 所示。图 2 中  $m/z=628$  处出现了  $[\text{M}+1]^+$  的分子离子峰, 这与  $(\text{tpy})_2\text{Ir}(\text{acac})$  的相对分子质量  $M_r=626.7$  相符。

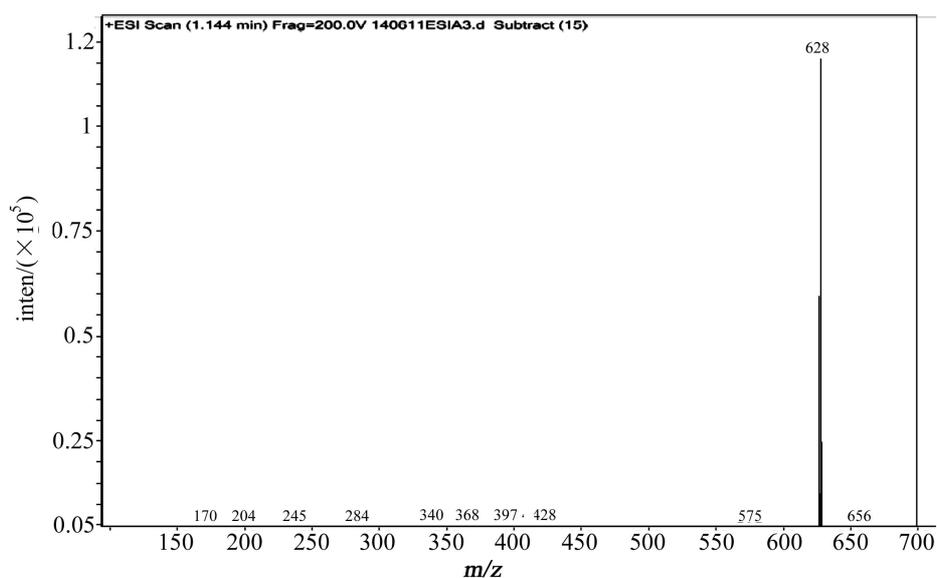


图 2 (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)的质谱图  
Fig.2 ESI-MS spectrum of (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)

## 2.2 核磁共振氢谱表征

以 CDCl<sub>3</sub> 为溶剂, TMS 为内标, 测试了配合物

的核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR), 如图 3 所示。

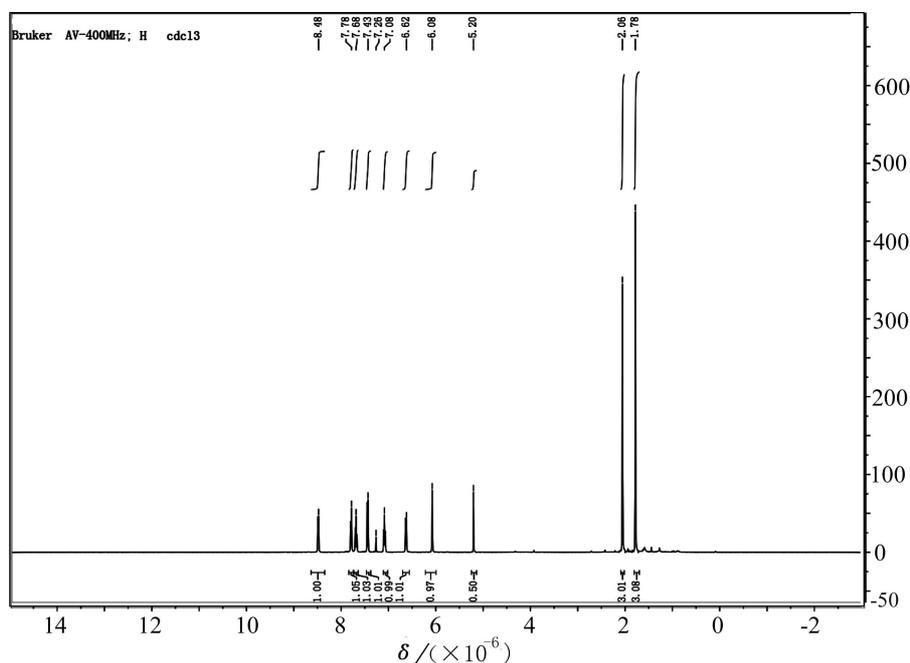


图 3 (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)的<sup>1</sup>H-NMR 谱图  
Fig.3 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)

图 3 中化学位移  $\delta (\times 10^{-6})$  为 7.26 处的峰归属于氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>)溶剂峰。其中  $\delta=6\sim 9$  处有 7 种共振峰, 分别为 8.48(s, 2H)、7.78(s, 2H)、7.68(s, 2H)、7.43(s, 2H)、7.08(s, 2H)、6.62(s, 2H)、6.08(s, 2H),

它们归属于 2-(对甲基)吡啶配位后吡啶环和苯环上化学环境不同的 7 种氢原子,  $\delta 2.06$ (s, 6H)处的共振峰归属于苯基对位甲基(-CH<sub>3</sub>)上的氢。而  $\delta 5.20$ (s, 1H)和 1.78(s, 6H)处的 2 种共振峰归属于烯醇式乙酰

丙酮配位后的次甲基氢(-CH)和端位的甲基氢(-CH<sub>3</sub>)。各峰面积比为 2:2:2:2:2:2:6:1:6, 对应配合物上不同位置氢的个数, 与该配合物的结构式相符。

## 2.3 紫外-可见吸收光谱及荧光光谱表征

### 2.3.1 紫外-可见吸收光谱

将配合物溶于二氯甲烷(浓度为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L), 参比溶液为二氯甲烷, 扫描其紫外-可见吸收光谱, 如图 4 所示。

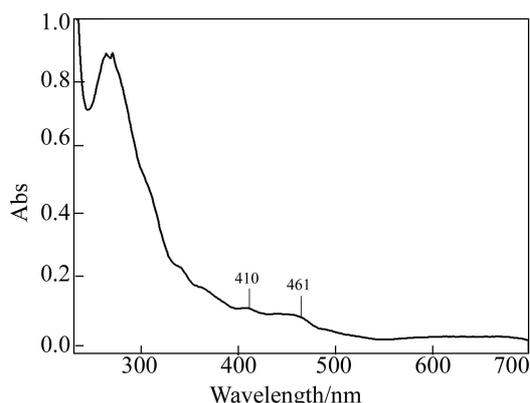


图 4 (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)的紫外-可见吸收光谱图

Fig.4 UV-Vis absorbance spectrum of (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)

图 4 中低于 300 nm 处的多重特征吸收峰对应 2-(对甲基基)吡啶自旋允许的单重态  $\pi-\pi^*$  跃迁<sup>[7]</sup>。根据文献[8]报道, 350~500 nm 处较弱较宽的吸收带对应配合物的金属-配体电荷转移跃迁(MLCT)。其中, 410 nm 处的吸收带归属配合物自旋允许的金属到配体的单重态电荷转移跃迁(<sup>1</sup>MLCT), 461 nm 处较弱的吸收带归属配合物自旋禁阻的金属到配体的三重态电荷转移跃迁(<sup>3</sup>MLCT)。比较发现, 配合物( $S_0 \rightarrow ^3$ MLCT)的吸收峰较( $S_0 \rightarrow ^1$ MLCT)的吸收峰红移了约 50 nm, 且吸收强度相近, 说明该配合物因贵金属铱存在, 有较强的自旋-轨道耦合作用, 使得自旋禁阻的<sup>3</sup>MLCT跃迁可以和自旋允许的<sup>1</sup>MLCT接近, 单重态与三重态较好的混合, 这对提高磷光效率有着重要作用。

### 2.3.2 荧光光谱

将配合物溶于二氯甲烷(浓度为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L), 激发波长为 279 nm, 扫描速度为 1200 nm/min, 扫描 400~700 nm 范围内的光致发光光谱, 如图 5 所

示。从图 5 可以看出, 配合物在室温下的最大发射波长为 516 nm, 是一种绿光发射的铱配合物。

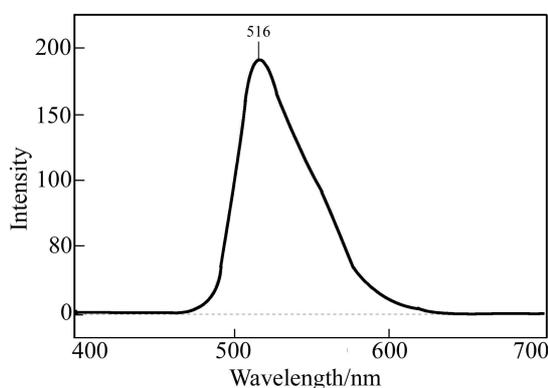


图 5 (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)的光致发光光谱图

Fig.5 Photoluminescence spectrum of (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)

## 2.4 X 射线单晶衍射分析

以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH 体系, 采用溶剂挥发法培养出淡黄色的(tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)晶体, 用 X 射线单晶衍射仪收集衍射数据。结果表明, 该晶体属于三斜晶系, Ir-C 键、Ir-N 键和 Ir-O 键平均键长分别为 0.1995 nm、0.20406 nm 和 0.42957 nm。衍射强度经 SAINT 程序还原, 吸收矫正经 SADBAS 程序完成, 晶体结构经 SHELXS-97 程序解析, 非氢原子用全矩阵最小二乘法精修。用 ORTEP 程序绘出配合物的晶体结构, 如图 6 所示。晶体及结构精修数据如表 1 所示。

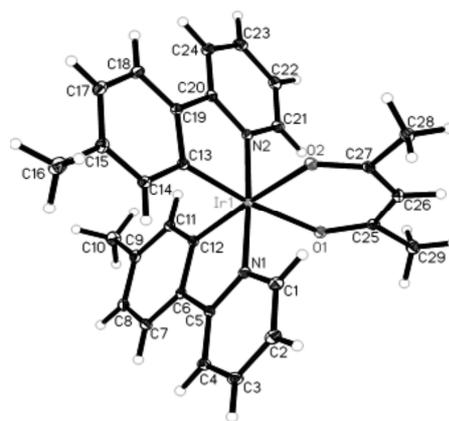


图 6 (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)的晶体结构

Fig.6 Crystal structure of (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)

表 1 (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)的晶体及结构精修数据Tab.1 Crystal data and structure refinement for (tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)

Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>27</sub> IrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Empirical formula	627.73
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.071073 nm
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	$a = 0.96335(6)$ nm, $\alpha = 64.0750(10)^\circ$ ; $b = 1.14746(7)$ nm, $\beta = 76.1510(10)^\circ$ ; $c = 1.22693(7)$ nm, $\gamma = 86.9920(10)^\circ$
Volume	1.18220(12)nm <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.763 mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.677 mm <sup>-1</sup>
F(000)	616
Crystal size	0.37×0.21×0.14 mm
Theta range for data collection	1.90 to 28.00 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	15462 / 5688 [R(int) = 0.0227]
Completeness to theta = 28.00	99.6%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5037 and 0.2279
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	5688/0/311
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.107
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0159, wR <sub>2</sub> = 0.0418
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0174, wR <sub>2</sub> = 0.0422
Largest diff. peak and hole	0.917 and -1.075 e.Å <sup>-3</sup>

### 3 结论

本文以水合三氯化铱为原料, 2-(对甲苯基)吡啶作环金属配体、乙酰丙酮作辅助配体合成了双[2-(对甲苯基)吡啶]乙酰丙酮合铱[(tpy)<sub>2</sub>Ir(acac)], 并培养出该配合物晶体, 通过质谱、氢谱、X 射线单晶衍射分析确证了其分子结构。表征结果表明, 所得化合物晶体属于三斜晶系, Ir-C 键、Ir-N 键和 Ir-O 键平均键长分别为 0.1995、0.20406 和 0.42957 nm。配合物紫外可见吸收在 410 和 461 nm 处有单重态

和三重态跃迁, 而且 <sup>3</sup>MLCT 较 <sup>1</sup>MLCT 红移 50 nm。光致发光光谱中, 该配合物在 516 nm 处有较强的发射峰, 为一种绿光材料。

### 参考文献:

- [1] 城户淳二. 有机电致发光——从材料到器件[M]. 肖立新, 陈志坚, 译. 北京: 北京大学出版社, 2012: 29-30. Junji Kido. Organic Electroluminescence - From Material to Device[M]. trans by Xiao Lixin, Chen Zhijian. Beijing: Peking University Press, 2012: 29-30.
- [2] Lamansky S, Djurorich 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): 4304-4321.
- [3] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90(10): 5048-5051.
- [4] Holmes R J, D'Andrade B W, Forrest S R, et al. Efficient, deep-blue organic electrophosphorescence by guest charge trapping[J]. Appl Phys Lett, 2003, 83: 3818-3820.
- [5] 徐宏. 金属铱酰胺类有机小分子发光材料的合成与应用[D]. 无锡: 江南大学, 2009. XU Hong, Synthesis and application of organic small molecule luminescence materials of amides with metal iridium core [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.
- [6] 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 Qiaowen, Cui Hao, Yan Caixian, et al. The effect of structure of β-diketone ligand on the luminous performance of platinum group metals phosphorescent complex[J]. Precious Metals, 2014, 35(3): 88-93.
- [7] Tamayo A B, Alleyne B D, Djurovich P I, et al. Synthesis and characterization of facial and meridional tris-cyclometalated iridium(III) complexes[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(24): 7377-7387.
- [8] 张丽英, 李斌, 樊志勤, 等. 高效绿色磷光铱配合物的合成与发光性能[J]. 广州化工, 2011, 39(7): 68-89. Zhang Liying, Li Bin, Fan Zhiqin, et al. Synthesis and luminescent properties of a highly efficiency green-emitting phosphorescent iridium complex[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(7): 68-89.