

[Ir(ppy)₂(dcbpy)]PF₆的合成、表征及光物理性能研究

晏彩先¹, 晏廷玺², 李杰¹, 姜婧¹, 刘伟平¹, 陈力^{1*}

(1. 昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 云南锡业股份公司 大屯锡矿, 云南 红河 661021)

摘要: 以氯桥二聚体(ppy)₂Ir(μ-Cl₂)Ir(ppy)₂、4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶和六氟磷酸铵为原料合成了一种阳离子型铱配合物[Ir(ppy)₂(dcbpy)]PF₆, 产率 94.9%。并通过元素分析、质谱、红外光谱以及核磁共振谱表征确认了目标产物的分子结构。以溶剂缓慢挥发法培养出配合物单晶, 经 X 射线单晶衍射仪表征、计算, 获得了晶体结构参数。紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱的研究表明, 该配合物常温最大发射位于 582 nm 处, 显示发射强烈的黄光。

关键词: 六氟磷酸二(2,2'-联吡啶)-(4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶)合铱(III); 合成; 晶体结构; 光物理性能
中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)02-0039-06

Synthesis, Characterization and Light-physical Property of [Ir(ppy)₂(dcbpy)]PF₆

YAN Caixian¹, YAN Tingxi², LI Jie¹, JIANG Jing¹, LIU Weiping¹, CHEN Li^{1*}

(1. Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for

Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China;

2. Datun Tin Mine, Yunnan Tin Co. Ltd., Honghe 661021, Yunnan, China)

Abstract: A new chemical technique was developed for batch synthesis of ionic iridium(III) complex [Ir(ppy)₂(dcbpy)]PF₆, an organometallic light-emitting molecule for OLED. The first synthetic step was the cycometalation of chloride-bridged dimer (ppy)₂Ir(μ-Cl₂)Ir(ppy)₂ with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, followed by adding hexafluorophosphate acid to produce the desired compound in a batch scale. The yield was more than 94.9%. The chemical structure of [Ir(ppy)₂(dcbpy)]PF₆ was verified by elemental analysis, FT-IR, NMR (¹H and ¹³C) and MS. Photophysical property of the complex was investigated. Single crystals of complex was prepared by means of the solvent evaporation method and subjected to X-ray diffraction analysis. The yellow-emission at room temperature peaked at 582 nm.

Key words: Ir(2,2'-bipyridine)₂(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)(PF₆); synthesis; crystal structure; light-physical property

目前, 可再生能源是世界范围内减少能源损耗的一个紧迫需要解决的问题。太阳能转化为电能是高效、低成本的, 所以它成了重要的科学与技术挑战之一。到目前为止, 商业化的光电技术所需要的无机材料是基于需要高成本和高能耗的制备方法所生产的。有机光伏电池可以避免这些问题, 但是有

机光伏电池的最佳效率目前只有 7%左右^[1], 而染料敏化太阳能电池(DSSCs)是一种绿色环保, 将太阳能转化为电能的电池, 比如性能最优的 Ru(II)光敏剂, 如 N3 和 N719, 达到了 11%的效率^[2-3]。其他有机金属配合物也被用作 DSSCs 中的染料, 例如 Pt^[4]和 Ir^[5-8]的配合物。

收稿日期: 2018-08-20

基金项目: 云南省基础研究计划项目(2017FD212, 2017FB141)、国家自然科学基金(21861023)

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

*通讯作者: 陈力, 男, 正高级工程师, 研究方向: 金属材料的制备开发。E-mail: chenli@ipm.com.cn

在过去的几十年中,关于发光的环金属铱(III)配合物的论文数量激增。这种广泛的兴趣源于其具有很高的磷光量子产率和广的可调颜色范围,这使得中性配合物^[9]在有机发光二极管(OLEDs)中得到了很好的应用,离子铱配合物在发光电化学电池(LECs)中得到了应用^[10]。

离子铱配合物很有可能成为 DSSCs 中得到应用的备选物质,以该配合物为基础的 DSSCs 吸收光子转化量子产率可与钌光敏剂的量子产率相媲美。而且,金属铱配合物具有发光效率高、磷光寿命较短、合成提纯简单、光色易调节和很好的热稳定等优点,成为了设计新型高效敏化剂的一个研究热点。

本文选取 2-苯基吡啶(ppy)作第一配体,选取 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶(dcbpy)作 N^N 配体,PF₆⁻为抗衡离子,合成出铱配合物[Ir(ppy)₂(dcbpy)]PF₆并培养出单晶,表征其晶体结构,考察光物理性能。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

二聚体(ppy)₂Ir(μ-Cl₂)Ir(ppy)₂为本实验室自行合成^[11],其余试剂均为分析纯试剂。配合物表征所用仪器与文献^[12]相同。

1.2 [Ir(ppy)₂(dcbpy)]PF₆的合成

在反应瓶中加入(ppy)₂Ir₂Cl₂(ppy)₂二聚体(1.30 g, 1.21 mmol)和 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶(dcbpy)

(0.98 g, 4.02 mmol),以及 60 mL CH₃OH 和 CH₂Cl₂(1:1, V/V)混合溶液。在双排管上抽真空-充氩气-抽真空,循环 3 次,最后用氩气保护反应体系。反应液在室温搅拌 30 min 之后,加热回流反应 6 h,自然冷却至室温。在反应液中加入乙酸钠的甲醇饱和溶液,继续搅拌 1 h,减压蒸馏除去溶剂。再加入 100 mL 盐酸溶液,将悬浮液混合搅拌 30 min 之后,过滤并水洗。将得到的产物萃取到甲醇中,加入 50 mL 六氟磷酸铵的甲醇饱和溶液,室温继续搅拌 30 min 之后,减压蒸馏除去溶剂。产物溶于二氯甲烷并过滤,减压蒸馏除去溶剂,水洗、干燥,得到深红色固体。将固体用正己烷与甲醇混合溶液重结晶,得到橙色固体产物 2.05 g,产率 94.9%。

2 结果与讨论

2.1 合成

配合物[Ir(ppy)₂(dcbpy)]PF₆依据文献[13-14]报道的方法合成。文献中 N^N 配体 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶与二聚体(ppy)₂Ir₂(μ-Cl₂)(ppy)₂的摩尔比例为 2:1,在 CH₃OH 和 CH₂Cl₂(1:2, V/V)的混合溶液反应,然后再与六氟磷酸铵反应,产率 42%、85%。本文 N^N 配体 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶与二聚体(ppy)₂Ir₂(μ-Cl₂)(ppy)₂的摩尔比例为 3.3:1,产率为 94.9%。对比表明,通过调整原料摩尔比例,产率更高。本研究合成路线如图 1 所示。

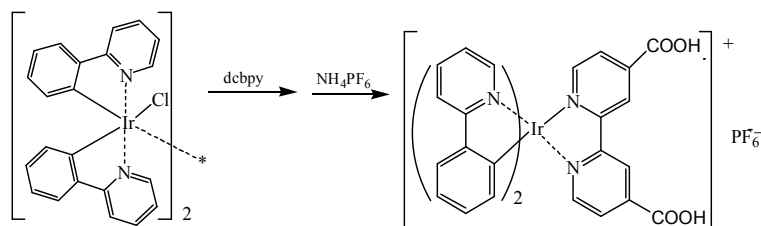


图 1 [Ir(ppy)₂(dcbpy)]PF₆的合成路线 Fig.1 Synthetic scheme of the complex [Ir(ppy)₂(dcbpy)]PF₆

2.2 配合物的表征

2.2.1 元素分析

配合物的元素分析数据见表 1。由表 1 可以看出,样品中 C、H、N 的测量值与理论值吻合。

表 1 配合物的元素分析(质量分数)

Tab.1 Elemental analysis (mass fraction) of the complex/%

元素	C	H	N
理论值	45.90	2.72	6.30
测定值	45.89	2.73	6.31

2.2.2 质谱分析

图 2 为配合物的质谱图。图 2 中 $m/z=745$ 为最强质子峰归,属于[M-PF₆]⁺峰,分子量为 745,与 [Ir(ppy)₂(dcbpy)]⁺相吻合。

2.2.3 红外光谱分析

采用 KBr 压片,测定了配合物的红外光谱,如图 3 所示。图 3 中 1422、1478、1548、1608 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于苯环 C=C 的吸收谱带,3047、3062、311 cm⁻¹ 为 Ar-H 和 -COOH 伸缩振动,1378、1401 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 C-H 收缩振动,1235

cm⁻¹ 归属于 C-N 收缩振动, 而 758、845 cm⁻¹ 吸收峰则归属芳烃基的对二取代的收缩振动。

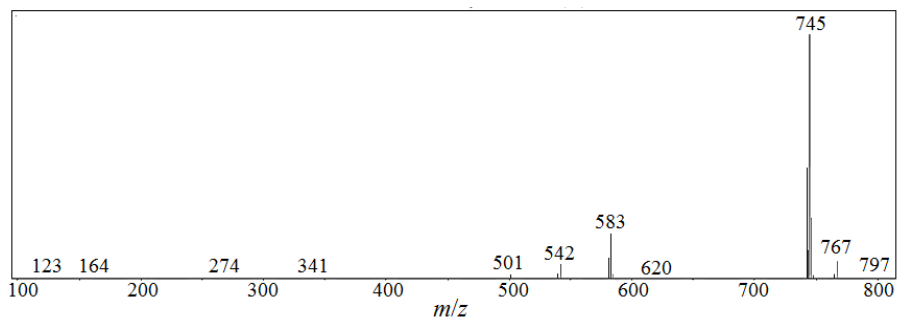


图 2 配合物的质谱图 Fig.2 Mass spectra of the complex

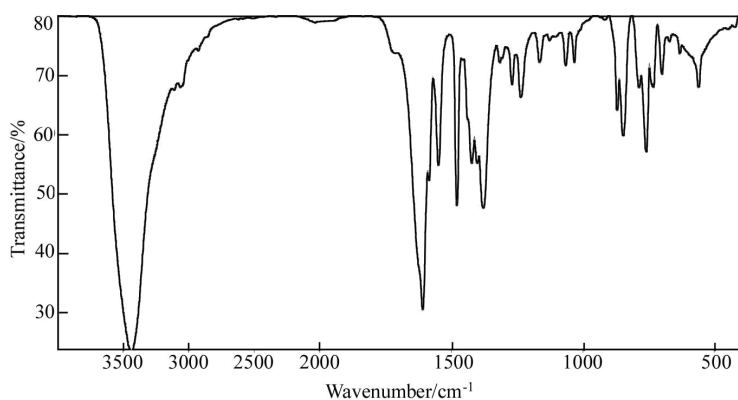


图 3 配合物的红外光谱 Fig.3 IR spectra of the complex

2.2.4 核磁共振分析

配合物的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 分别如图 4 和图 5 所示。图 4 中, 除化学位移(δ/10⁻⁶)为 7.26 是氘代氯仿的溶剂峰外, 还有 9 组核磁共振峰, 各化学

位移峰对应位置的氢均在图内标注出。图 5 中 δ 39.67 为二亚甲基溶剂峰, 其余化学位移峰对应位置碳谱同样在图内标注出。

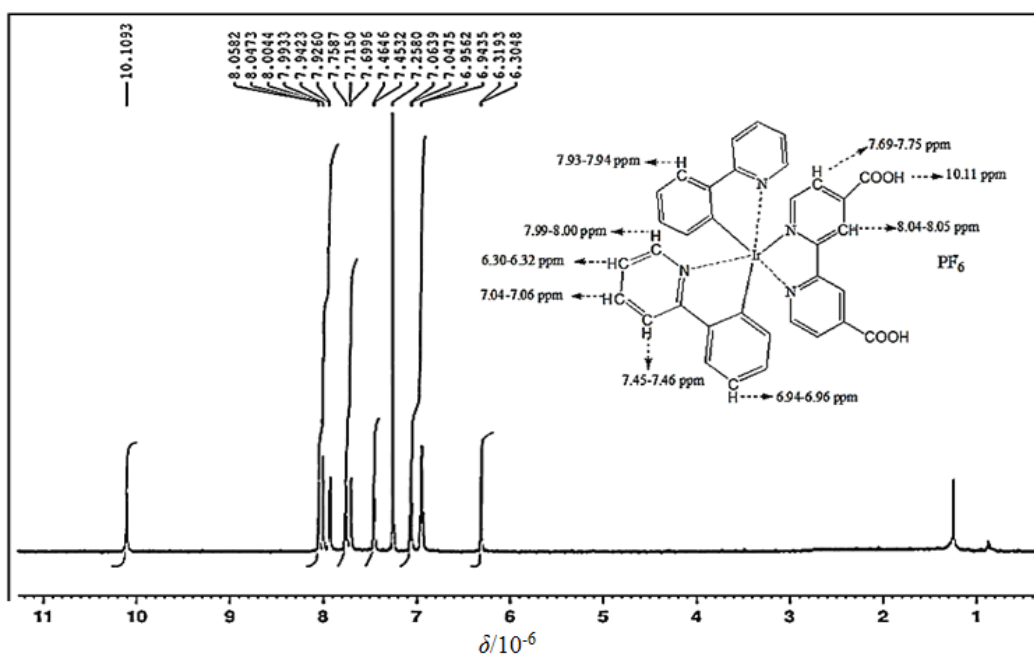


图 4 配合物的 ¹H-NMR Fig.4 ¹H-NMR spectra of the complex

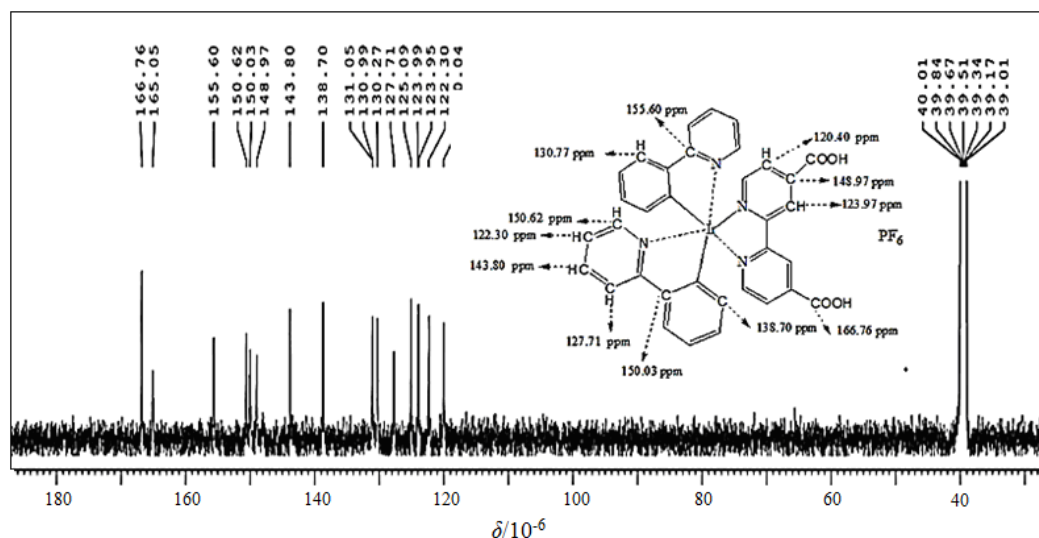


图 5 配合物的 $^{13}\text{C-NMR}$ Fig.5 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of the complex

综合以上元素分析、质谱、红外光谱和核磁共振谱表征结果,证实了所得样品即为目标配合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$ 。

2.3 晶体结构分析

采用溶剂缓慢挥发法,将配合物溶于无水乙醇,得到的溶液常压过滤,滤液置于室温中自然挥发,培养出单晶。在 100(2) K 条件下,选取大小尺寸为 $0.380 \times 0.200 \times 0.050 \text{ mm}^3$ 的橙色透明晶体进行 X 射线衍射实验。在 Bruker Smart 1000 CCD 面探测器上,用经石墨单色器单色化的(MoK_α)射线($\mu=4.216 \text{ mm}^{-1}$),采集 θ 在 $1.068^\circ \sim 31.085^\circ$ 范围内的衍射点 9442 个,其中独立衍射点为 9442 个($R_{\text{int}}=0.0520$)。绘制得到的分子结构如图 6 所示,计算得到对应的晶体学参数列于表 2,配合物的一些重要键角、键长参数列于表 3。X 射线单晶衍射所得数据解析,得到配合物晶体结构堆积图如图 7 所示。

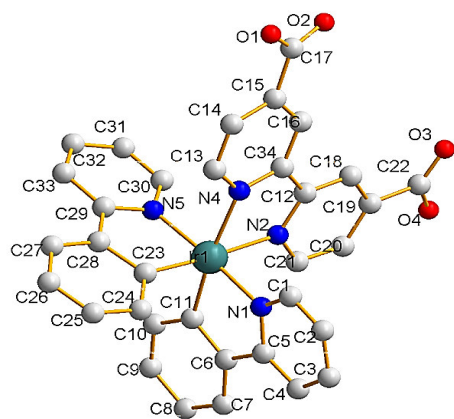


图 6 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$ 的分子结构图

Fig.6 Molecular structure of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$

表 2 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$ 的晶体结构参数

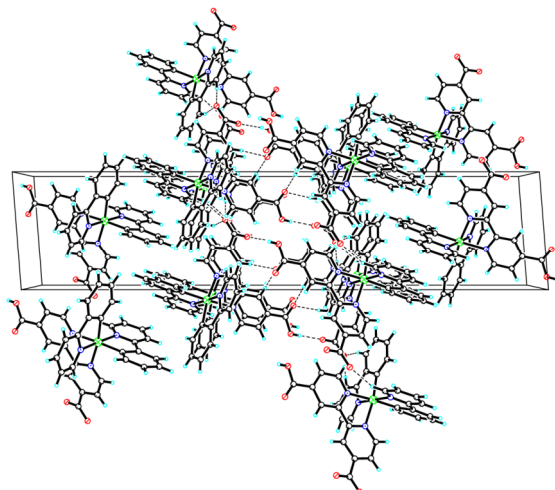
Tab.2 Crystal structure parameters of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$

Parameter	Value
Formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{IrN}_4\text{O}_4$
FW	745.14
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P2_1/n$
a / nm	0.86561(8)
b / nm	0.96915(9)
c / nm	3.8241(4)
$\alpha / (^\circ)$	90.00
$\beta / (^\circ)$	94.351(2)
$\gamma / (^\circ)$	90.00
V / nm^3	3.1988(5)
Z	4
$D_{\text{calcd}} / (\text{g}/\text{cm}^3)$	1.544
$F(000)$	1456
$\theta \text{ range} / (^\circ)$	1.068~31.088
GOF on F^2	1.235
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0819, 0.1800
$R_1, wR_2 (\text{all data})$	0.0962, 0.1850

表 3 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$ 的主要键长及键角

Tab.3 Selected bond lengths and angles of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$

键名	键长/nm	键名	键角/($^\circ$)
$\text{Ir}(1)-\text{C}(11)$	0.2009(9)	$\text{C}(23)-\text{Ir}(1)-\text{N}(5)$	81.0(4)
$\text{Ir}(1)-\text{C}(23)$	0.2010(9)	$\text{N}(5)-\text{Ir}(1)-\text{C}(11)$	97.9(4)
$\text{Ir}(1)-\text{N}(1)$	0.2051(8)	$\text{N}(5)-\text{Ir}(1)-\text{N}(1)$	175.5(3)
$\text{Ir}(1)-\text{N}(5)$	0.2049(8)	$\text{N}(1)-\text{Ir}(1)-\text{N}(4)$	97.6(3)
$\text{Ir}(1)-\text{N}(2)$	0.2126(7)	$\text{N}(5)-\text{Ir}(1)-\text{N}(2)$	97.3(3)
$\text{Ir}(1)-\text{N}(4)$	0.2150(7)	$\text{N}(4)-\text{Ir}(1)-\text{C}(23)$	100.1(3)

图 7 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$ 的晶体结构堆积图Fig.7 The packing diagram of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$

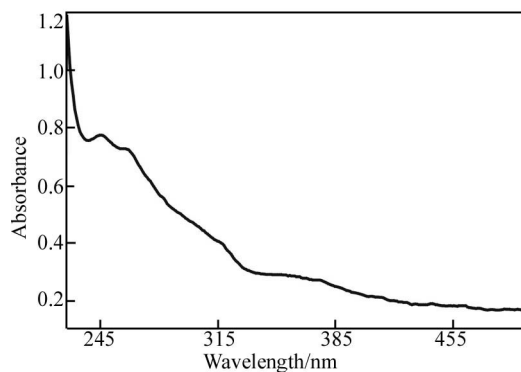
上述图表数据显示, 该配合物为单斜晶系 (orthorhombic)、 $P2_1/n$ 空间群。Ir 分别与 2 个 2-苯基吡啶的 N 原子和 C 原子形成 2 个五元螯合环, 同时与 4,4'-羧基-2,2'-联吡啶中 2 个 N 原子配位形成 1 个五元螯合环, 还有 1 个游离的六氟磷酸根。Ir 与 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶相连的 Ir-N 键的平均长度为 0.2138(7) nm, 而 Ir 与 2-苯基吡啶相连的 Ir-C 键的平均长度为 0.2010(9) nm, Ir-N 键的平均长度为 0.2050(8) nm, 说明中心 Ir 原子到螯合配体配位 N 原子的距离要小于 Ir 原子到辅助配体的距离, 这是由于金属化的碳原子的反式作用引起的。另外, C(23)-Ir(1)-N(5)、N(5)-Ir(1)-C(11)、N(1)-Ir(1)-N(4)、N(5)-Ir(1)-N(2)和 N(4)-Ir(1)-C(23)的键角偏离 90° , 以及 N(5)-Ir(1)-N(1)的角度偏离 180° , 说明 Ir 原子位于一个扭曲的八面体配位构型, 与以往的环境金属铱配合物结构相似^[15-16], 和图 6 中的结构完全吻合。

2.4 配合物的光物理性能分析

2.4.1 紫外-可见吸收光谱

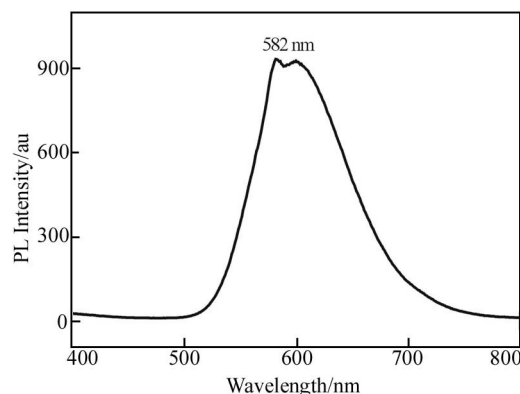
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$ 配合物在二氯甲烷中的紫外-可见吸收光谱如图 8 所示。

从图 8 可以看出配合物在波长小于 350 nm 范围内具有较强的吸收峰, 归属于配体自旋允许的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 包括 ppy 和 N^N 配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收。而在 350~450 nm 范围内具有弱的吸收峰, 归属于自旋允许的单线态 $^1\text{MLCT}$ (金属到配体的电荷转移跃迁)、 $^3\text{MLCT}$ 、 $^1\text{LLCT}$ (环金属配体向辅助配体的电荷转移) 的贡献^[17]。因此, 对离子型配合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$ 来说, 波长在 350~450 nm 范围内的弱吸收峰归属于 LLCT、 $^1\text{MLCT}$ 和 $^3\text{MLCT}$ 的贡献^[18]。

图 8 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$ 的紫外-可见吸收光谱Fig.6 UV-Vis absorption spectrum of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$

2.4.2 光致发光光谱

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$ 配合物在二氯甲烷中归一化的荧光光谱如图 9 所示。

图 9 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$ 的荧光光谱Fig.9 Photoluminescence spectrum of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]\text{PF}_6$

配合物在溶液中呈黄光发射, 最大发射波长为 582 nm。从图 9 可以看出, 配合物展示了一个宽而没有精细结构的发射, 也显示了这个配合物中 $^3\text{MLCT}$ 或 $^3\text{LLCT}$ 跃迁在发射过程中占主导地位。

3 结论

1) 以氯桥二聚体 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu-\text{Cl}_2)\text{Ir}(\text{ppy})_2$ 、4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶和六氟磷酸铵为原料, 合成了一种阳离子型铱配合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dcbpy})]^+\text{PF}_6^-$ 。将配体与二聚体的摩尔比调整为 3.3:1 之后, 产率提高至 94.9%。经元素分析、质谱、红外光谱及核磁共振谱表征, 确认所得产物为目标配合物。

2) 采用溶剂缓慢挥发法, 首次培养得到配合物的晶体。结果表明, 配合物为单斜晶系、 $P2_1/n$ 空间群, 铱原子位于一个畸变的八面体中心。

3) 测试了配合物的紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱, 研究表明, 该配合物常温最大发射位于 582 nm 处, 显示发射强烈的黄光, 推测该磷光发射可能来自金属到环金属配体和辅助配体的电荷转移 (MLCT) 跃迁。

参考文献:

- [1] LIANG Y Y, XU Z, XIA J B, et al. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%[J]. *Advanced materials*, 2010, 22(20): 135-138.
- [2] GAO F F, WANG Y, SHI D, et al. Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(32): 10720.
- [3] GRATZEL M. Photoelectrochemical cells[J]. *Nature*, 2001, 414: 338-344.
- [4] WONG W Y, WANG X Z, HE Z, et al. Metallated conjugated polymers as a new avenue towards high-efficiency polymer solar cells[J]. *Nature materials*, 2007, 6(7): 521-527.
- [5] MAYO E I, KILSA K, TIRRELL T, et al. Cyclometalated iridium(III)-sensitized titanium dioxide solar cells[J]. *Photochemical & Photobiological Sciences Official Journal of the European Photochemistry Association & the European Society for Photobiology*, 2006, 5(10): 871-873.
- [6] HO M L, LIN M H, CHEN Y T, et al. Iridium(III) complexes in discs for two-photon excitation applications[J]. *Chemical physics letters*, 2011, 509(4/6): 162-168.
- [7] LI C X, LIN J, GUO Y S, et al. A novel electrochemiluminescent reagent of cyclometalated iridium complex-based DNA biosensor and its application in cancer cell detection[J]. *Chemical communications*, 2011, 47(15): 4442-4444.
- [8] HO M L, CHEN Y A, CHEN T C, et al. Synthesis, structure and oxygen-sensing properties of iridium(III)-containing coordination polymers with different cations[J]. *Dalton transactions*, 2012, 41(9): 2592-2600.
- [9] LAMANSK Y S, DJUROVICH P, MURPHY D, et al. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes[J]. *Inorganic chemistry*, 2001, 40(7): 1704-1711.
- [10] LOWRY M S, GOLDSMITH J I, SLINKER J D, et al. Single-layer electroluminescent devices and photoinduced hydrogen production from an ionic iridium(III) complex [J]. *Chemistry of materials*, 2016, 17(23): 5712-5719.
- [11] 晏彩先, 李艳, 常桥稳, 等. 高效磷光材料 Ir(ppy)₂(acac)的批量合成、结构表征及光物理性能测试[J]. *稀有金属*, 2015, 35(2): 141-151.
- YAN C X, LI Y, CHANG Q W, et al. Batch synthesis, characterization and light-physical properties of bis(2-phenylpyridine)(acetylacetonate) iridium(III)[J]. *Chinese journal of rare metals*, 2015, 35(2): 141-151.
- [12] 陈力, 晏彩先, 常桥稳, 等. 离子型黄光铱磷光配合物的合成、结构及光物理性能研究[J]. *贵金属*, 2018, 39(4): 18-24.
- CHEN L, YAN C X, CHANG Q W, et al. Synthesis, structure and photophysical property of a yellow ionic iridium phosphorescent complex[J]. *Precious metals*, 2018, 39(4): 18-24.
- [13] WAERN J B, DESMARETS C, CHAMOREAU L M, et al. Luminescent cyclometalated RhIII, IrIII, and (DIP)₂Ru^{II} complexes with carboxylated bipyridyl ligands: Synthesis, X-ray molecular structure, and photophysical properties[J]. *Inorganic chemistry*, 2008, 47(8): 3340-3348.
- [14] DRAGONETTI C, VALORE A, COLOMBO A, et al. Simple novel cyclometalated iridium complexes for potential application in dye-sensitized solar cells[J]. *Inorganica chimica acta*, 2012, 388(12): 163-167.
- [15] TAMAYO A B, GARON S, SAJOTO T, et al. Cationic bis-cyclometalated iridium(III) diimine complexes and their use in efficient blue, green, and red electroluminescent devices[J]. *Inorganic chemistry*, 2005, 44(24): 8723.
- [16] JESUS M F H, YANG C, BELTRAN J, et al. Control of the mutual arrangement of cyclometalated ligands in cationic iridium(III) complexes: Synthesis, spectroscopy, and electroluminescence of the different isomers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(27): 10543-10558.
- [17] SERRONI S, JURIS A, CAMPAGNA S, et al. Tetranuclear bimetallic complexes of ruthenium, osmium, rhodium, and iridium. Synthesis, absorption spectra, luminescence, and electrochemical properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(20): 9086-9091.
- [18] COSTA R D, ORTI E, BOLINK H J, et al. Archetype cationic iridium complexes and their use in solid-state light-emitting electrochemical cells[J]. *Advanced functional materials*, 2010, 19(21): 3456-3463.