# 一种离子型铱磷光配合物的合成及表征

王姿奧,刘 学,陈祝安,李 雪,常桥稳,晏彩先\* (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2-苯基吡啶(ppy)为环金属配体、4,4'-二叔丁基-2,2'-二吡啶(Dtbbpy)为 N^N 辅助配体, PF6 为对阴离子,合成了一种离子型磷光配合物[Ir(ppy)2(Dtbbpy)]<sup>+</sup>PF6,产率为 91.0%。通过元素分 析(EA)、红外光谱(IR)、核磁共振谱(<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR)和质谱(MS)对其组成和化学结构进行了 确认和表征。采用紫外可见光谱(UV-Vis)和光致发光光谱(PL)研究了其光物理性能,该配合物在二氯 甲烷中的最大发射波长为 557 nm,属于黄绿光发射离子型铱磷光配合物。 关键词:离子型铱配合物;磷光;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(2021)03-0031-06

### Synthesis and characterization of an ionic iridium phosphorescent complex

WANG Zi-ao, LIU Xue, CHEN Zhu-an, LI Xue, CHANG Qiao-wen, YAN Cai-xian<sup>\*</sup> (State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Precious Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** An ionic iridium complex  $[Ir(ppy)_2(Dtbbpy)]^+PF_6^-$  was synthesized with 2-phenylpyridine (ppy) as a cyclic metal ligand, 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-dipyridine (Dtbbpy) as an N^N auxiliary ligand and PF<sub>6</sub><sup>-</sup> as a counter anion, and its yield was 91.0%. Its chemical structure was characterized by elemental analysis (EA), infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR), and mass spectrometry (MS). Its photophysical properties were studied by UV-Vis and photoluminescence spectroscopy (PL). The maximum emission wavelength of the complex in dichloromethane is 557 nm, which belongs to the yellow-green emitting ionic iridium phosphorescent complex.

Key words: ionic iridium complex; phosphorescence; synthesis; structure; photophysical properties

随着信息技术的飞速发展,显示器件技术也日 益更新。其中有机电致发光器件(Organic lightemitting diodes,OLED)在全彩平板显示和固态照明 中具有无可比拟的优势和巨大的应用潜力,而受到 人们的广泛关注。自 1997 年首个商品化 OLED 材 料的诞生,人们逐渐认识到相比之前的液晶和等离 子显示技术,OLED 具有明显的巨大优势<sup>[1]</sup>。这种 器件具有主动发光、厚度薄、重量轻、驱动电压低、 响应速度快、可柔性弯曲、耐温且耐震动、可实现 大面积生产等优良性能<sup>[24]</sup>。电致发光根据电子激发 态的不同可分为电致荧光发光和电致磷光发光两种。 对于荧光材料的发光来说,由于激发三重态受到禁 阻跃迁的影响,电致荧光可利用的激发态能量被限 制在 25%以内<sup>[5]</sup>。反之,在以钌、锇、铱<sup>[6-9]</sup>等为内 核的重金属配合物中,由于重原子较强的自旋轨道 耦合效应,能够充分利用单重态激子和三重态激子 的能量,故其内量子效率在理论上可以达到 100%<sup>[10]</sup>。

在各种重金属磷光配合物材料中,铱类磷光配 合物材料的发光颜色可以通过改变配体的结构进行

收稿日期: 2020-12-29

基金项目: 云南省转制科研院所技术开发研究专项(202004AR040001); 云南省基础研究计划(2019FA047、2018FD141); 国家自然科学基金(21861023)

第一作者:王姿奥,女,硕士研究生,研究方向:贵金属有机化合物的合成。E-mail: wangza.bb@foxmail.com

<sup>\*</sup>通讯作者: 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: yex19860706@163.com

调控,成为当前性能最为优异的有机电致磷光材料。 铱类配合物根据结构的不同可以分为中性铱配合物 和离子型铱配合物,其化学结构如图1所示<sup>[11]</sup>。





Fig.1 Schematic structural diagrams of neutral iridium complexes and ionic iridium complexes

其中由于离子型铱类配合物的合成过程方便、 简单而备受关注。对于离子型铱配合物来说,通过 改变阴离子的种类可以提升发光分子的光物理性能; 也可以通过引入极性基团、改变配体的共轭程度实 现配合物光物理特性的调控<sup>[12-14]</sup>。离子型铱配合物 合成的主要流程为:在二氯甲烷和甲醇混合溶剂中 加入所需 N^N 辅助配体<sup>[15-16]</sup>与铱的氯桥二聚体,在 特定气体氛围下加热回流反应后冷却至室温,再加 入所需阴离子盐便可获得目标离子型铱配合物<sup>[17-18]</sup>。 离子型配合物的物质结构比中性配合物结构更稳定、 热分解温度更高、发光强度更大;同时,此类铱配 合物携带的电荷和抗衡离子利于注入载流子和传输 电荷,从而起到降低器件能耗的效果<sup>[19]</sup>;此外,因 其良好的生物相容性和表面亲水性,在光催化和化 学传感等专业领域均存在潜在的使用价值。

本文以 2-苯基吡啶(ppy)为环金属主配体,选取 4,4'-二叔丁基-2,2'-二吡啶(Dtbbpy)作为 N^N 辅助配 体, PF6<sup>-</sup>作为平衡电荷的抗衡离子,设计合成离子型 铱配合物([Ir(ppy)<sub>2</sub>(Dtbbpy)]<sup>+</sup>PF6<sup>-</sup>)。用元素分析、红 外光谱、核磁共振谱分析和质谱表征其组成和化学 结构,并通过紫外可见光谱和光致发光光谱研究其 光物理性能。

### 1 实验部分

### 1.1 试剂

氯桥二聚体(ppy)<sub>2</sub>Ir(μ-Cl<sub>2</sub>)Ir(ppy)<sub>2</sub> 为本实验室 合成产品<sup>[20-21]</sup>。4,4'-二叔丁基-2,2'-二吡啶(南京晨瑞 医药科技有限公司,分析纯);六氟磷酸钾(阿法埃莎 (中国)化学有限公司,分析纯);甲醇和二氯甲烷为 市售分析纯试剂。

### 1.2 离子型铱配合物[Ir(ppy)2(Dtbbpy)]PF6的合成

在 2 L 三口反应瓶中加入 4,4'-二叔丁基-2,2'-二 吡啶(11.25 g, 10.5 mmol)与甲醇(CH<sub>3</sub>OH; 600 mL), 依次加入铱氯桥二聚体(ppy)<sub>2</sub>lr(µ-Cl<sub>2</sub>)lr(ppy)<sub>2</sub>(6.39 g, 23.8 mmol)和二氯甲烷(600 mL)。将反应瓶固定好后 在双排管上循环 3 次抽真空-充氩气-抽真空,并使 用氩气来保护反应体系。加热回流反应 3 h,待其完 全反应后将反应混合液冷却至室温,然后在反应液 中继续加入过量的六氟磷酸钾(13.14 g, 71.4 mmol), 常温搅拌 2 h 后减压除去溶剂,剩余物用纯水反复 清洗去除杂质后真空干燥得到最终产物。

### 1.3 产物表征及性能测试

元素分析通过 Elementar 公司 VARIO EL III 型 元素分析仪测定;质谱分析以甲醇为溶剂通过 Agilent G6230 型飞行时间质谱仪测定;红外光谱分 析采用 KBr 压片,扫描区间为 4000~300 cm<sup>-1</sup>,通过 Bruker Tensor-27 型傅立叶变换中红外光谱仪测定; 核磁共振波谱分析(<sup>1</sup>H-NMR 检测、<sup>13</sup>C-NMR 检测) 以 TMS 为内标,使用氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>)作溶剂,通 过 AVANCE III 型 500 MHz 核磁共振波谱仪测定; 紫外可见吸收光谱分析通过 Carry50 型紫外可见分 光光度计测定;光致发光荧光光谱分析通过日立 F-7000 型荧光分光光度计测定。

### 2 结果与讨论

### 2.1 合成及样品成分分析

离子型配合物[Ir(ppy)<sub>2</sub>(Dtbbpy)]PF<sub>6</sub> 合成路线 如图 2 所示。



### 图 2 [Ir(ppy)2(Dtbbpy)]PF6的合成路线

Fig.2 Synthetic scheme of the complex [Ir(ppy)2(Dtbbpy)]PF6

离子型铱配合物的合成过程条件简洁、温和, 纯化过程简便易操作,纯度高、产率高。按 1.2 合 成步骤操作,产物理论值为19.24g,实际所得黄色 粉末状固体产物 17.51g, 产率为 91.0%。所得样品 的元素分析数据列于表 1,质谱图如图 3 所示。

由表1数据可以看出,本样品中C、H、N含量 的测量值与理论值基本一致。图 3 中最强质子峰为 *m*/*z*=769,归属于[M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>峰,[Ir(ppy)<sub>2</sub>(Dtbbpy)]<sup>+</sup>的 理论相对分子质量为 769.01, 与最强质子峰 [Ir(ppy)2(Dtbbpy)]PF6的相对分子质量相吻合。根据 元素分析和质谱分析的结果,可判定产物为目标化 合物。

### 2.2 离子型配合物的结构表征

2.2.1 红外光谱分析

将合成的样品用 KBr 压片,测定其红外光谱, 如图4所示。表2列出了图4的[Ir(ppy)2(Dtbbpy)]PF6 配合物对应的主要吸收峰及其归属。根据归属分析 可以进一步确认合成产物为目标化合物。

### 表1 元素分析

Tal	<b>b</b> .1	El	eme	ental	ana	lysis
-----	-------------	----	-----	-------	-----	-------

元素	С	Н	Ν
理论值%	52.57	4.41	6.13
测定值%	52.59	4.40	6.15



#### 图 3 [Ir(ppy)<sub>2</sub>(Dtbbpy)]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>的质谱





图 4 [Ir(ppy)2(Dtbbpy)]PF6 的红外光谱 Fig.4 IR spectra of the complex [Ir(ppy)2(Dtbbpy)]PF6

### 表 2 [Ir(ppy)2(Dtbbpy)]PF6 的红外吸收峰及其归属

```
Tab.2 Infrared absorption peaks and attribution of infrared
```

absorption peaks of [Ir(ppy)2(Dtobpy)]PF6					
No.	波长/cm <sup>-1</sup>	振动模式			
1	3065, 3045	v(=C-H)			
2	2965, 2872	<b>ル</b> 憶和(C-H)			
3	1608, 1584, 1546, 1479	v(C=C)			
4	1315, 1305	v(C-N)+ v(C=N)			
5	1439, 1415	叔丁基			
6	759, 737	芳香环上存在两个邻位取代基			

#### 2.2.2 核磁共振波谱分析

样品的<sup>1</sup>H-NMR 如图 5 所示。化学位移(δ/10<sup>-6</sup>)  $\delta=1.56$ 归属为水峰,  $\delta=7.26$  处较高的峰为氘代氯仿  $(CDCl_3)$ 溶剂峰。 $\delta=1.42$ 归属于辅助配体中的 2 个叔 丁基氢原子(共18个)的化学位移, δ=6.98 所含的2 个氢原子、 $\delta=7.74$ 所含的2个氢原子、 $\delta=7.81$ 所含 的2个氢原子属铱磷光分子配体上吡啶氢原子的化 学位移, $\delta=7.61$ 所含的4个氢原子、 $\delta=7.09$ 所含的 4 个氢原子属环金属主配体苯环上氢原子的化学位 移。<sup>1</sup>H-NMR 数据与[Ir(ppy)<sub>2</sub>(Dtbbpy)]PF<sub>6</sub>特征相符。



Fig.5 <sup>1</sup>H-NMR spectra of the complex [Ir(ppy)<sub>2</sub>(Dtbbpy)]PF<sub>6</sub>

图 6 为样品的 <sup>13</sup>C-NMR 谱图,图谱中化学位移 ( $\delta$ /10<sup>-6</sup>)为 76.79~77.29 处归属为氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>)溶 剂峰,  $\delta$ =35.70 处归属于辅助配体中叔 C 质子峰、  $\delta$ =30.24 处归属于辅助配体上-CH<sub>3</sub> 质子峰,  $\delta$  为 119~170 之间的峰则归属于配体上苯基吡啶上(sp<sup>2</sup> 杂化碳)的质子吸收峰,与芳环质子化学位移在 120~160 范围相符。<sup>13</sup>C-NMR 测定所得数据与 [Ir(ppy)<sub>2</sub>(Dtbbpy)]PF<sub>6</sub>特征相符。







### 2.3 离子型配合物的光物理性能分析

2.3.1 紫外-可见吸收光谱分析

选用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 为溶剂配制浓度约为 1×10<sup>-5</sup> mol/L 的配合物溶液,测定得到样品的紫外可见吸收光谱, 如图 7 所示。

由图 7 的紫外可见吸收光谱可见,在 262 nm 位 置有一个强特征吸收峰,归属于配体内自旋允许的 (π-π\*)跃迁<sup>[22]</sup>。在 314 和 480 nm 的位置分别出现了 2 个弱的特征吸收峰,归属于单线态 <sup>1</sup>MLCT 和三线 态 <sup>3</sup>MLCT 的电荷转移跃迁<sup>[23-24]</sup>。



留イ [II(ppy)2(Dibbpy)]FF6日第7月日 20次収入日本 Fig.7 UV-Vis absorption spectrum of complex [Ir(ppy)2(Dtbbpy)]PF6

### 2.3.2 光致发光荧光光谱

图 8 为[Ir(ppy)<sub>2</sub>(Dtbbpy)]PF<sub>6</sub>样品在二氯甲烷 中的光致发光光谱(图 8 所示),从图上可以看出, 本实验所合成的离子型配合物的最大发射波长为 557 nm,在溶液中发黄绿光。





### 3 结论

 1) 以氯桥二聚体((ppy)<sub>2</sub>Ir(μ-Cl<sub>2</sub>)Ir(ppy)<sub>2</sub>)为原 料,设计合成了以 2-苯基吡啶(ppy)为环金属主配体,
 4,4'-二叔丁基-2,2'-二吡啶(Dtbbpy)为辅助配体,PF<sub>6</sub>-为抗阴离子的 [Ir(ppy)<sub>2</sub>(Dtbbpy)]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub>-新型离子型铱 配合物,产率 91.0%。

2) 元素分析、质谱、红外光谱分析、核磁共振
 氢谱和碳谱证实了目标配合物的组成和分子结构。

3) 紫外可见光谱和光致发光光谱分析结果表明,该配合物的最大波长在557 nm 处,属于黄绿光发射离子型铱配合物。

#### 参考文献:

- 陈金鑫,黄孝文,周志敏. OLED 梦幻显示器:材料与器件[M].北京:人民邮电出版社,2011:1-10.
   CHEN J X, HUANG X W, ZHOU Z M. OLED display: Materials and devices [M]. Beijing: Posts and Telecommunications Press, 2011: 1-10.
- [2] 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.
- BURROUGHES J H, BRADLEY D D C, BROWN A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers [J]. Nature, 1990, 348(6299): 352-352.

- [4] GU G, SHEN Z, BURROWS P E, et al. Transparent flexible organic light-emitting devices [J]. Advanced Materials, 1997, 9(9): 725-728.
- [5] 陈金鑫,黄孝文. OLED 有机电致发光材料与器件[M]. 北京:清华大学出版社, 2007: 11-21.
  CHEN J X, HUANG X W. Organic electroluminescent materials & devices [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007: 11-21.
- [6] BERNHARD S, BARRON J A, HOUSTON P L, et al. Electroluminescence in ruthenium(II) complexes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(45): 13624-13628.
- [7] BERNHARD S, GAO X C, MALLIARAS G G, et al. Efficient electroluminescent devices based on a chelated osmium(II) complex [J]. Advanced Materials, 2002, 14(6): 433-436.
- [8] SLINKER J D, KOH C Y, MALLIARAS G G, et al. Green electroluminescence from an ionic iridium complex [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(17): 173506.
- [9] SLINKER J D, PARKER J B, MALLIARAS G G, et al. Improved turn-on times of light-emitting electrochemical cells [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(2): 388-396.
- [10] CHEN D C, SU S J, CAO Y. Nitrogen Heterocyclecontaining materials for highly efficient phosphorescent OLEDs with low operating voltage [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(45): 9565-9578.
- [11] SHIMIZU T, MASUDA M, MINAMIKAWA H. Supramolecular nanotube architectures based on amphiphilic molecules [J]. Chemical Reviews, 2005, 105(4): 1401-1443.
- [12] MA D, QIU Y, DUAN L. New insights into tunable volatility of ionic materials through counter-ion control [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(20): 3438-3445.
- [13] HE L, DUAN L, QIAO J, et al. Blue-emitting cationic iridium complexes with 2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine as the ancillary ligand for efficient light-emitting electrochemical cells [J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(14): 2123-2131
- [14] DING J Q, WANG B, YUE Z Y, et al. Bifunctional green iridium dendrimers with a "Self-Host" feature for highly efficient nondoped electrophosphorescent devices [J]. Angewandte Chemie, 2009, 48(36): 6664-6666.
- [15] LIU Y, YE K, FAN Y, et al. Amidinate-ligated iridium(III) bis(2-pyridyl) phenyl complex as an excellent phosphorescent material for electroluminescence devices [J].

Chemical Communications, 2009 (25): 3699-3701.

- [16] RAI V K, NISHIURA M, TAKIMOTO M, et al. Guanidinate ligated iridium(III) complexes with various cyclometalated ligands: synthesis, structure, and highly efficient electrophosphorescent properties with a wide range of emission colours [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(4): 677-689.
- [17] 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]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(18): 4304-4312.
- [18] LAMANSKY S, DJUROVICH P, MURPHY D, et al. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes [J]. Inorganic Chemistry, 2001, 40(7): 1704-1711.
- [19] MA D, TSUBOI T, QIU Y, et al. Recent progress in ionic iridium(III) complexes for organic electronic devices [J]. Advanced Materials, 2017, 29(3): 1603253.
- [20] 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.

- [21] 李杰, 晏彩先, 姜婧, 等. 一种离子型黄光铱配合物的 合成、表征及性能研究[J]. 贵金属, 2019, 40(1): 18-24.
  LI J, YAN C X, JIANG J, et al. Synthesis, characterization and yellow-light-emitting properties of a novel ionic iridium complex [J]. Precious Metals, 2019, 40(1): 18-24.
- [22] NEVE F, DEDA M. L, CRISPINI A, et al. Cationic cyclometalated iridium luminophores: photophysical, redox, and structural characterization [J]. Organometallics, 2006, 23(24): 5856-5863.
- [23] CALOGERO G, GIUFFRIDA G, SERRONI S, et al. Absorption spectra, luminescence properties, and electrochemical behavior of cyclometalated iridium(III) and rhodium(III) complexes with bis(pyridyl)triazolel ligand [J]. Inorganic Chemistry, 1995, 34(3): 541-545.
- [24] 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.

#### 

## 《贵金属》著作权使用声明

作者投稿如被接受在本刊发表,即代表作者同 意将该论文的部分著作权转让给《贵金属》编辑部。

作者保证该论文为原创作品,无抄袭问题,不 存在一稿多投,符合学术道德规范要求;作者承诺, 论文不涉及泄密,符合所在工作单位保密要求。若 发生侵权或泄密问题,责任由作者承担。

凡本刊登载的文章,将同时被中国知网、万方 数据-数字化期刊群、维普中文科技期刊数据库和超 星期刊域出版平台等以数字化方式复制、汇编、发 行、信息网络传播本刊全文,并供本刊授权和合作 媒体使用。本刊支付的稿酬已包含作者著作权使用 费。所有署名作者向本刊提交文章发表之行为视为 同意上述声明。如有异议,请在投稿时说明,以便 另行处理。

《贵金属》编辑部

2021年8月