

一种联吡啶类铱配合物的合成及光物理性能测试

陈洪来, 黄光英, 沈 峰, 晏彩先*

(贵研化学材料(云南)有限公司, 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-(2,4-二氟苯基)吡啶为主配体, 2,2'-联吡啶为辅助配体, 设计合成出了一种联吡啶铱配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ (dfppy = 2-(2,4-二氟苯基)吡啶, bpy = 2,2'-联吡啶)。通过元素分析、质谱、核磁共振谱、红外光谱和 X 射线单晶测试表征了配合物的化学结构, 通过光致发光光谱和紫外可见光谱研究了配合物的光物理性能。结果表明, 配合物的最大发射波长为 515 nm, 发光颜色为绿光。
关键词: 离子型铱配合物; 2,2'-联吡啶; 发光电化学池; 光物理性能; 晶体
中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)03-0013-05

Synthesis and photophysical properties of iridium phosphorescent complex with bipyridine as auxiliary ligand

CHEN Honglai, HUANG Guangying, SHEN Feng, YAN Caixian *

(Sino-Platinum Metals Chemical (Yunnan) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: A new cationic iridium(III) complex, $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ (dfppy=2-(2, 4-difluorophenyl)pyridine, bpy=2,2'-bipyridine), was successfully synthesized from chloride-bridged dimer $(\text{dfppy})_4\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2$ and 2,2'-bipyridine by using hexafluorophosphate as a counter anion. Its structure was characterized by elemental analysis, ^1H NMR and ^{13}C NMR, MS and FT-IR. Photophysical property of this complex was investigated. The results show that the maximum emission wavelength of the complex is 515 nm and the emission color is green.

Key words: ionic iridium complex; 2,2'-bipyridine; light-emitting electrochemical cells; light-physical property; crystal

近些年, 金属铱配合物因具有高的发光效率、颜色可调、良好的热稳定性、制备简单、激发态寿命长等特点, 慢慢地成为科研工作者研究的一个热点课题^[1-4]。到目前为止, 金属铱配合物在化学传感器、电致发光器件、细胞成像、光催化和非线性光学等多个领域都有潜在的应用前景和 market 价值^[5-9]。

到目前为止, 对于离子型铱配合物, 除了具有中性铱配合物良好的热稳定性、颜色可调、高的发光效率、容易制备等特点外, 还具有纯化简单、溶解性好等特点, 受到很多科研工作者的关注。2010

年, Myldak 课题组^[10]合成出一系列新型铱配合物, 并制备了波长在 488 nm 的蓝绿色的发光器件, 发现器件的最大亮度从 14 cd/m² 到 45 cd/m² 不等。之后他们又把辅助配体换成咪唑类衍生物, 抗衡离子为 BF_4^- 和 PF_6^- , 合成出来另一系列的新型离子型铱配合物^[11]。国内 He 等^[12]以 ppy 和 dfppy 为环金属配体, pzpy 为辅助配体, 合成出发射蓝光的阳离子型铱配合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pzpy})]\text{PF}_6$ 和 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{pzpy})]\text{PF}_6$ 。并制备了 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pzpy})]\text{PF}_6$ 的蓝绿色的发光电化学池(LECs)器件, 电流效率为 4.3 cd/A。当在 ppy

收稿日期: 2022-09-27

基金项目: 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2023050217); 云南省金属有机分子材料与器件重点实验室(202205AG070004)

第一作者: 陈洪来, 男, 工程师; 研究方向: 贵金属化学; E-mail: chenhonglai@ipm.com.cn

*通信作者: 晏彩先, 女, 高级工程师; 研究方向: 贵金属有机化合物合成; E-mail: ycx19860706@163.com

上引入两个吸电子基团-F, 使得整个配合物发生蓝移, 得到了蓝色发光器件, CIE 坐标为(0.20, 0.28)。该课题组^[13]为提高器件的稳定性, 又选用具有分子内 π - π 堆积的辅助配体 phpzpy, 制备出了 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{phpzpy})]\text{PF}_6$ 。最终结果证明, 此配合物的器件寿命相对前面两个都大大提高了, 时长可以达到 950 min, 最大亮度为 37 cd/m^2 , 最大流明效率为 8.7 cd/A 。而为了提高 LECs 的效率, He Lei 课题组^[14]成功合成出辅助配体含伞状的阳离子型铱配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{tp-pyim})]\text{PF}_6$ 。制备出的器件, 在 3.2 V 下发射蓝绿光, 流明效率为 18 lm/w , 是基于离子型铱配合物发射蓝绿光发光器件效率较高的 LECs。

本文制备一种联吡啶类铱配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ 。选择 2-(2,4-二氟苯基)吡啶为主配体, 2,2'-联吡啶为辅助配体, 抗衡阴离子为六氟磷酸根。并使用各种分析手段对铱配合物的化学结构进行了表征, 同时, 研究它的光物理性质, 为发光电化学池器件提供发光层的选择。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二氯甲烷、甲醇、乙醇(A.R, 西陇化工股份有限公司), 硅胶(200-300 目, 青岛烟台), 2,2'-联吡啶、六氟磷酸钾(A.R, 阿拉丁), 二聚体 $(\text{dfppy})_4\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl}_2)$ 为本实验室合成^[15]。

表征使用的设备包括 Bruker DRX-500 核磁共振仪; VARIO EL III 元素分析仪; FTS-135 型红外光谱仪; HCT 质谱仪; 日立 F-7000 荧光分光光度计; U-3900 型紫外可见分光光度仪。

1.2 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ 的合成

在反应瓶中依次加入 $(\text{dfppy})_4\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl}_2)$ (1.20 g, 0.99 mmol)、2,2'-联吡啶(bpy) (0.36 g, 2.28 mmol), 再加入 50 mL CH_2Cl_2 和 CH_3OH 的混合溶液(两者溶剂的体积比为 1:1), 室温搅拌 5 min 后, 在氩气保护下, 回流反应 3 h, 降到室温。然后在反应瓶中继续加入 KPF_6 (0.61 g, 3.32 mmol), 室温搅拌 2 h。过滤, 滤液除去溶剂, 过滤, 干燥, 得到粗品。

粗品利用柱层析硅胶柱子纯化, 洗脱剂为 CH_2Cl_2 , 最终得到纯品黄色固体 1.52 g, 产率 87.9%。

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成

目标产物的合成路线如图 1 所示。本文以 $(\text{dfppy})_4\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl}_2)$ 和 bpy 为原料, 在 CH_2Cl_2 和 CH_3OH 的混合溶剂回流反应, 然后再与过量的 KPF_6 反应。该合成方法反应条件温和, 操作简单, 产率高。

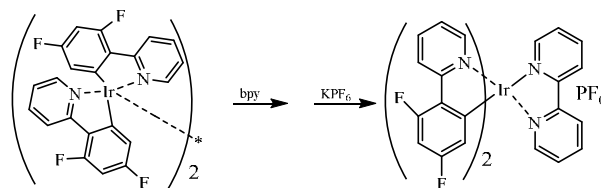


图 1 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ 的合成路线

Fig.1 Synthetic scheme of the complex $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$

2.2 配合物的表征

$[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$: 黄色固体 1.52 g, 产率 87.9%。核磁共振(^1H NMR、 ^{13}C NMR)、质谱(MS)、元素分析和红外光谱(IR)表征结果为: ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.91 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.30 (qd, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 4H), 8.02 (td, $J = 8.0, 1.6$ Hz, 2H), 7.92 (dd, $J = 5.5, 1.5$ Hz, 2H), 7.71 (ddd, $J = 9.5, 5.6, 1.5$ Hz, 4H), 7.24 (ddd, $J = 7.4, 5.8, 1.4$ Hz, 2H), 6.94 (ddd, $J = 12.2, 9.4, 2.4$ Hz, 2H), 5.62 (dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, 2H)。 ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 163.81, 162.79, 162.73, 161.83, 161.78, 159.76, 155.17, 154.60, 154.55, 150.31, 149.67, 140.27, 140.07, 129.15, 127.62, 125.31, 124.60, 123.50, 123.35, 113.35, 113.21, 99.29, 99.08, 98.86。MS: $m/z = 729$ (calcd. 729 for $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$)。元素计算值(%): C 43.99, H 2.31, N 6.41; 元素分析实测值(%): C 43.95, H 2.32, N 6.40。红外光谱特征波段/ cm^{-1} : 842 cm^{-1} 为 dmpq 苯环上的间二取代; 1429、1448、1479、1517、1574、1604 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环上 C=C 的吸收谱带, 3084、2330 cm^{-1} 为 Ar-H 的伸缩振动。

2.3 铱配合物的单晶结构分析

对配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ 进行了晶体培养, 使用二氯甲烷和甲醇混合溶剂中通过缓慢挥发法得

到的配合物的晶体。并在 150(2) K 条件下, 选取大小为 0.320 mm×0.230 mm×0.130 mm 的黄色透明晶体进行 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(Mo K α) 射线($\mu=10.133\text{ mm}^{-1}$), 采集 θ 在 3.39°~72.22°范围内的衍射点 70868 个, 其中独立衍射点为 5828 个 ($R_{\text{int}}=0.0842$)。图 2 对应的晶体学参数见表 1。使用 Olex2 解析目标化合物单晶结构, 并利用 ShelXL 对相应参数进行最小二乘法最小化修正。获得配合物的晶体学参数、晶体结构、键长和键角等数据。

根据晶体学参数结果可知, $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ 化学式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{IrN}_4\text{F}_6\text{P}$, 属于单斜晶系, $P1_2/c1$ 空间群。表 1 为配合物的主要晶体学参数, 图 2 为配合物的分子结构图, 图 3 为配合物的晶体结构堆积图。由分子结构图可以观察到, 中心 Ir 原子分别与两个环金属配体 dfppy 上的 C、N 原子配位形成稳定的五元螯合环, 同时与辅助配体 bpy 上的两个 N 原子配位形成一个六元螯合环, 整个分子呈现六配位的八面体几何结构。此外, 中心 Ir 原子带正电, 在图中可以看出这个八面体结构附近存在保证配合物的电荷平衡的负电荷抗衡阴离子 PF_6^- 。由于主配体 dfppy 和辅助配体 bpy 的空间位阻较大, 因此在晶胞堆积图 3 中可以看出在单个晶胞内分子数量较少而且呈排列稀疏的重叠状。

表 2 为配合物主要键长和键角, 从表中可以看出主配体 dfppy 中 Ir-N 键、Ir-C 键的平均键长分别为 0.2042(11) nm、0.1966(14) nm, 辅助配体 bpy 中 Ir-N 键的平均键长为 0.2068(15) nm。dfppy 上的 Ir-N 键长比 Ir-C 键长稍长, 说明 Ir-C 键的存在使得整个配合物更加稳定。而辅助配体 bpy 的 Ir-N 键长比主配体 dfppy 的 Ir-N 键长要长, 这主要由于配位 2-(2,4-二氟苯基)吡啶上的反馈键和 C 原子强电子作用导致的。此外, 从键角参数可以看出, C(21)-Ir(1)-C(32)、N(3)-Ir(1)-C(21)、C(32)-Ir(1)-N(2)、N(3)-Ir(1)-N(2)和 N(3)-Ir(1)-N(1)的键角分别是 94.4(12)°、82.2(9)°、89.3(7)°、98.1(7)°和 85.9(7), 配合物的中心 Ir 原子与配体 dfppy、bpy 中参与配位的 C、N 原子形成的夹角均接近 90°, 而 N(3)-Ir(1)-N(4)的键角为 172.2(9)°, 键角均低于理想的 180°, 说明由于取代基空间位阻和原子大小等原因, 致使六配位的几何结构为扭曲的八面体构型。

表 1 配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ 的晶体结构参数

Tab.1 Crystal structure parameters of $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$

项目	数据
分子式	$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{IrN}_4\cdot\text{F}_6\text{P}$
分子量	873.69
晶系	单斜晶系
空间群	$P1_2/c1$
单胞系数:	—
$a, b, c/\text{nm}$	0.92586(2), 2.60824(6), 1.23202(3)
$\alpha, \beta, \gamma/^\circ$	90, 96.77500(10), 90
V/nm^3	3.80414(6)
Z	4
$D(\text{calcd})/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1.964
$F(000)$	1688
$\theta\text{ range}/^\circ$	3.39~72.22
指数范围	$-11\leq h\leq 11, -31\leq k\leq 32, -15\leq l\leq 15$
GOF on F^2	3.807
$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.1961, 0.6537
$R_1, wR_2 (\text{all data})$	0.1984, 0.6588

表 2 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ 的主要键长和键角

Tab.2 Selected bond lengths and angles of $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$

键名	键长/(nm)	键名	键角/ $^\circ$
Ir(1)-N(1)	0.2082(14)	C(21)-Ir(1)-C(32)	94.4(12)
Ir(1)-N(2)	0.2054(16)	N(3)-Ir(1)-C(21)	82.2(9)
Ir(1)-N(3)	0.2004(11)	C(32)-Ir(1)-N(2)	89.3(7)
Ir(1)-N(4)	0.2079(12)	N(3)-Ir(1)-N(4)	172.2(9)
Ir(1)-C(21)	0.1849(15)	N(3)-Ir(1)-N(2)	98.1(7)
Ir(1)-C(32)	0.2082(14)	N(3)-Ir(1)-N(1)	85.9(7)

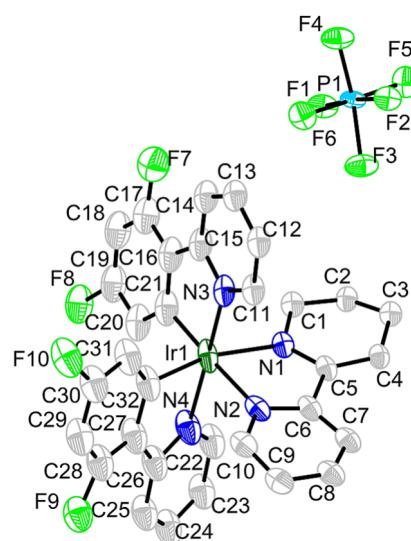
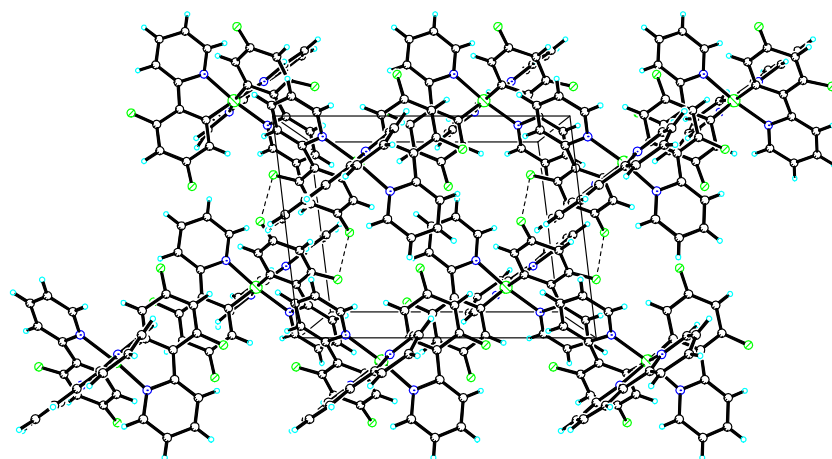


图 2 配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ 的分子结构

Fig.2 Molecular structure of $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$

图 3 [Ir(dfppy)₂(bpy)]PF₆ 的晶体结构堆积图Fig.3 Packing diagram of [Ir(dfppy)₂(bpy)]PF₆

2.4 铱配合物的光物理性能分析

图 4 为配合物在室温下 CH₂Cl₂ 溶剂中的紫外可见光谱。样品在小于 350 nm 范围内具有较强的吸收峰, 归属于配体的 π - π^* 跃迁吸收; 而大于 350 nm 波长区具有相对较弱的吸收峰, 归属于 ¹MLCT, ¹LLCT, ³MLCT, ³LLCT 和配体自身的 ³ π - π^* 跃迁。这些特征吸收峰具有典型的离子型铱配合物吸收光谱的特征^[16-20]。

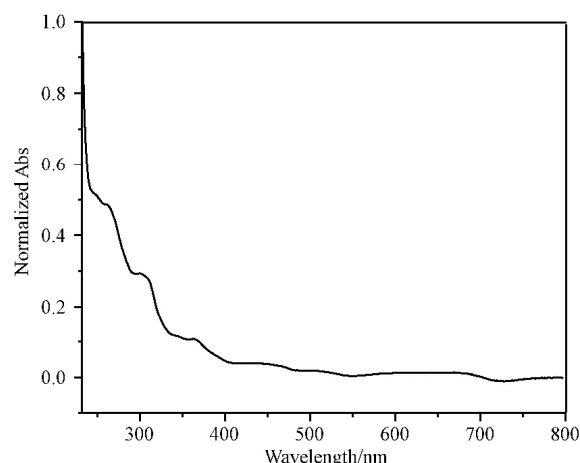
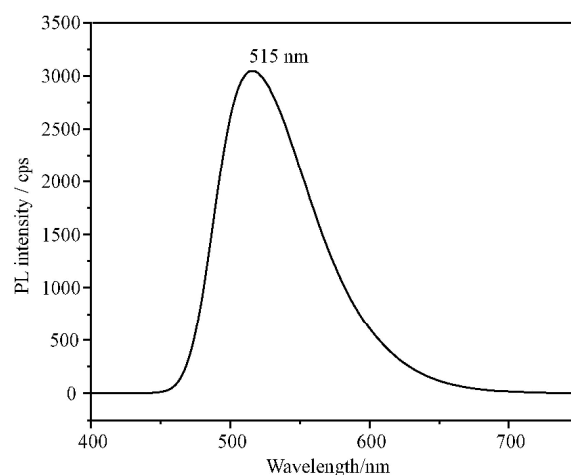
图 5 为 [Ir(dfppy)₂(bpy)]PF₆ 室温下在 CH₂Cl₂ 中的光致发光光谱, 图中展示了一个宽而没有精细结构的发射。在常温下配合物显示出强的绿光发射, 它的最大发射波长为 515 nm。本文合成的配合物与本课题组^[15]之前合成的对比, 主配体是相同的, 辅助配体之前的是引入给电子基团-C(CH₃)₃, 最大发射波长为 500 nm, 而本文在辅助配体上没有引入任何基团, 发现没有引入其他基团的最大发射波长为 515 nm, 而引入给电子基团-C(CH₃)₃ 的最大发射波长蓝移至 500 nm。说明在辅助配体上不引入任何基团, 与在辅助配体上引入给电子基团的配合物相比, 会使整个配合物红移。

3 结论

1) 以氯桥二聚体 (dfppy)₄Ir₂(μ -Cl₂)、bpy 和 KPF₆ 为原料, 合成了一种离子型铱配合物 [Ir(dfppy)₂(bpy)]PF₆, 产率为 87.9%。

2) 通过元素分析、核磁共振、红外光谱、质谱表征了配合物的化学结构和组成, 结果证实配合物的化学式为 C₃₂H₂₀F₄IrN₄P, 属于单斜晶系, *PI*₂₁/*c1* 空间群。

3) 紫外可见光谱和光致发光光谱测试结果表

图 4 [Ir(dfppy)₂(bpy)]PF₆ 的紫外可见吸收光谱Fig.4 UV-Vis absorption spectrum of [Ir(dfppy)₂(bpy)]PF₆图 5 [Ir(dfppy)₂(bpy)]PF₆ 的光致光谱Fig.5 Photoluminescence spectra of [Ir(dfppy)₂(bpy)]PF₆

明, 通过在辅助配体上不引入任何基团, 与在辅助配体上引入给电子基团的配合物相比, 整个配合物

最大发射波长红移, 说明改变辅助配体上的基团可实现离子型铱配合物发光颜色和波长的调节。

参考文献:

- [1] ZHAO Q, HUANG C, LI F Y. Phosphorescent heavy-metal complexes for bioimaging[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2508-2524.
- [2] KIM K H, MOON C K, LEE J H, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes with phosphorescent emitters having high quantum yield and horizontal orientation of transition dipole moments[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(23): 3844-3851.
- [3] 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]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(13): 2082.
- [4] COSTA R D, OTTI E, BOLINK H J, et al. Luminescent ionic transition-metal complexes for light-emitting electrochemical cells[J]. *Angewandte Chemie. International Ed. in English*, 2012, 51(33): 8178-8211.
- [5] HE L, DUAN L, QIAO J, et al. Highly efficient blue-green and white light-emitting electrochemical cells based on a cationic iridium complex with a bulky side group[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(11): 3535-3542.
- [6] KANG Y, CHANG Y L, LU J S, et al. Highly efficient blue phosphorescent and electroluminescent Ir(III) compounds [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2013(1): 441-450.
- [7] 王姿奥, 刘学, 陈祝安, 等. 一种离子型铱磷光配合物的合成及表征[J]. *贵金属*, 2021, 42(3): 31-36.
- WANG Z A, LIU X, CHEN Z A, et al. Synthesis and characterization of an ionic iridium phosphorescent complex[J]. *Precious Metals*, 2021, 42(3): 31-36.
- [8] LI G F, GUAN W, DU S, et al. Anion-specific aggregation induced phosphorescence emission(AIPE) in an ionic iridium complex in aqueous media[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 16924-16927.
- [9] SLINKER J D, GORODETSKY A A, LOWRY M S, et al. Efficient yellow electroluminescence from a single layer of a cyclometalated iridium complex[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(9): 2763-2767.
- [10] MYDLAK M, BIZZARRI C, HARTMANN D, et al. Positively charged iridium(III) triazole derivatives as blue emitters for light-emitting electrochemical cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(11): 1812-1820.
- [11] YANG C H, BELTRAN J, LEMAUR V, et al. Iridium metal complexes containing N-heterocyclic carbene ligands for blue-light-emitting electrochemical cells[J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(21): 9891-9901.
- [12] HE L, DUAN L, QIAO J, et al. Near-quantitative internal quantum efficiency in a light-emitting electrochemical cell [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(14): 2123.
- [13] HE L, DUAN L, QIAO J, et al. Enhanced stability of blue-green light-emitting electrochemical cells based on a cationic iridium complex with 2-(1-phenyl-1H-pyrazol-3-yl) pyridine as the ancillary ligand[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(22): 6467-6469.
- [14] HE L, DUAN L, QIAO J, et al. Highly efficient blue-green and white light-emitting electrochemical cells based on a cationic iridium complex with a bulky side group[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(11): 3535-3542.
- [15] 晏彩先, 李杰, 常桥稳. $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dtbbpy})]^+\text{PF}_6^-$ 铱配合物的合成、晶体结构及光物理性能测试[J]. *功能材料与器件学报*, 2019, 25(2): 117-123.
- YAN C X, LI J, CHANG Q W. Synthesis, crystal structure and light-physical properties of $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dtbbpy})]^+\text{PF}_6^-$ complex[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2019, 25(2): 117-123.
- [16] QIANG J Y, XUY Q, TONG B H, et al. Synthesis, characterization, luminescence properties, and DFT calculation of a cationic cyclometalated iridium(III) complex with fluorine-containing phenylquinolinyl and 2,2'-bipyridine ligands[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2013, 394: 184.
- [17] ERTL C D, MOMBLONA C, PERTEGAS A, et al. Highly stable red-light-emitting electrochemical cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(8): 3237.
- [18] 吕玉光, 石琦, 郭强, 等. 1,10-菲啰啉-四氰基乙烯配合物发光性质的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 32(2): 634-637.
- LU Y G, SHI Q, GUO Q, et al. Studies on luminescent properties of TCNE-phenanthroline complex[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 32(2): 634-637.
- [19] HU T, DUAN L, QIAO J, et al. Stable blue-green light-emitting electrochemical cells based on a cationic iridium complex with phenylpyrazole as the cyclometalated ligands[J]. *Organic Electronics*, 2012, 13(10): 1948-1955.
- [20] 晏彩先, 许明明, 陈祝安, 等. 一种喹啉类铱配合物的合成及光物理性能研究[J]. *贵金属*, 2022, 43(4): 31-36.
- YAN C X, XU M M, CHEN Z A, et al. Synthesis and photophysical properties of a quinolone iridium complex [J]. *Precious Metals*, 2022, 43(4): 31-36.