

新型环金属钌配合物的合成和光物理性能研究

李 杰, 晏彩先, 孙绍霞, 姜 婧, 余 娟, 叶青松, 常桥稳*, 刘伟平
(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 2,4-二氟苯硼酸、4,4'-二溴-2,2'-联吡啶为原料合成了 4,4'-二(2,4-二氟苯基)-2,2'-联吡啶, 并以此为 N^N 配体合成新型离子型环金属钌配合物。采用元素分析、红外光谱、¹H-NMR 以及质谱表征确认了产物的结构, 并考察了其光物理性能。结果表明, 联吡啶 4,4'-位上取代基团的引入改变了配合物的 MLCT 态, 使其最大发射波长($\lambda_{\max}$)较经典配合物 Ru(bpy)₃²⁺($\lambda_{\max}$ =590 nm)红移至 613 nm; 配合物的初始分解温度为 356℃, 具有较好的热稳定性。

关键词: 钌配合物; 联吡啶; 合成; 发光性能; 热稳定性

中图分类号: O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)02-0063-05

Synthesis and Light-physical Property of a New Cyclometalated Ruthenium Complex

LI Jie, YAN Caixian, SUN Shaoxia, JIANG Jing, YU Juan, YE Qingsong, CHANG Qiaowen*, LIU Weiping
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: A new cyclometalated ruthenium complex was synthesized from 2,4-difluorobenzeneboronic acid, 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine and cis-bis-(2,2'-bipyridine)dichlororuthenium(II) dehydrate. The complex was characterized by element analysis, IR spectra, ¹H-NMR and mass spectrometry. Its UV-Vis absorption and photoluminescence was measured. The data showed that an introduction of the 2,4-difluoro-phenyl substituent into the 4,4'-site of 2,2'-bipyridine would alter metal-to-ligand charge transfer (MLCT) transition, leading to a significant red shift of the photoluminescence spectra ($\lambda_{\max}$) from 590 to 613 nm. The cyclometalated ruthenium complex, as evidenced by TG measurements, has good thermo-stability and the decomposition temperature is up to 356℃.

Key words: ruthenium complexes; 2,2'-bipyridine; synthesis; light-physical property; thermo-stability

有机电致发光器件 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 作为新一代的平板显示器 (flat panel display, FPD) 自诞生以来^[1], 在信息显示、固态照明等领域已取得一定规模的发展应用, 无论是 OLEDs 新材料开发还是器件过程的机理研究都吸引着众多研究力量^[2-5]。目前 OLEDs 材料中最为重要的是发光层材料, 为实现其全色显示及照明应用目的, 在三基色中红光是必不可少的。

在众多金属配合物中, 钌金属配合物具有良好的光热稳定性, 较短的三线态寿命, 较高的磷光量

子产率以及可逆的电化学行为等特点, 非常适合作为发光材料。其发光颜色为橙红-红色发光, 因此, 常用来制备三基色中的红光器件^[6-7]。通过改变配体或对配体进行修饰、接入不同类型的官能团, 都可以得到各种性质良好的钌金属配合物, 从而满足其作为发光材料制备 OLEDs 器件的需要。因此, 具有各种配体的钌金属配合物被不断设计、合成出来, 并广泛应用于生物标记^[8-9]、化学传感器^[10]、电致发光^[11-12]等多个领域。

本研究了一种新型离子型环金属钌配合物的

收稿日期: 2016-09-09

基金项目: 云南省省院省校科技合作项目 (2015IB019)、昆明市科技计划项目 (2016-1-G-03331)。

第一作者: 李 杰, 男, 助理工程师, 研究方向: 贵金属有机化合物的合成研究。E-mail: 478425753@qq.com

*通讯作者: 常桥稳, 男, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属材料合成。E-mail: changqiaowen@126.com

合成, 并对其热稳定性、紫外-吸收和荧光光谱等光物理性能进行测试, 研究其作为发光材料的可行性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

顺-二(2,2'-联吡啶)-二氯二水合钌($(\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, $\omega(\text{Ru}) \geq 49\%$)、四(三苯基磷)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, A.R., 贵研铂业股份有限公司), 2,4-二氟苯硼酸(A.R., 北京中胜华腾科技有限公司), 六氟磷酸钾(KPF_6 , Alfa Aesar), 4,4'-二溴-2,2'-联吡啶(98%, 南京康满林化工实业有限公司), 甲苯、石油醚、二氯甲烷、甲醇、乙醚(A.R., 西陇化工股份有限公司), 正丁醇(A.R., 洛阳市化学试剂厂), 无水碳酸钾(A.R., 天津市化学试剂一厂)。

DRX-500 核磁共振仪(德国 Bruker)用于 ^1H -NMR 表征, TMS 为内标, CDCl_3 或 $\text{DMSO}-d_6$ 作溶剂。用 FTS-135 型红外光谱仪(美国 Bio-rad)以

KBr 压片制样, 在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 区间进行扫描测定红外光谱。ESI $^+$ -MS 采用 ATI-QSTAR 质谱仪(德国 Bruker)测定。光物理性能测试在 U-3900 型紫外可见分光光度计(美国 Varian)上和 F-7000 荧光分光光度计(日本 Hitachi)进行。元素分析用 VARIO EL 元素分析仪(德国 Elementar)测定。热稳定性用 STA 409 PC/PG TG-DTA 同步热分析仪(德国 Netzsch)测定 TG 曲线, 测定气氛为空气, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。RE-52A 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)和双排管(北京欣维尔公司)用于合成制备。

1.2 合成路线

通过 Suzuki 偶联反应, 以 2,4-二氟苯硼酸、4,4'-二溴-2,2'-联吡啶等为原料, 在联吡啶的 4,4'-位上引入 2,4-二氟苯取代基团合成 N $^{\wedge}$ N 配体 4,4'-二(2,4-二氟苯基)-2,2'-联吡啶; 进而与 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 反应, 合成目标产物新型离子型环金属钌配合物。合成路线如图 1 所示。

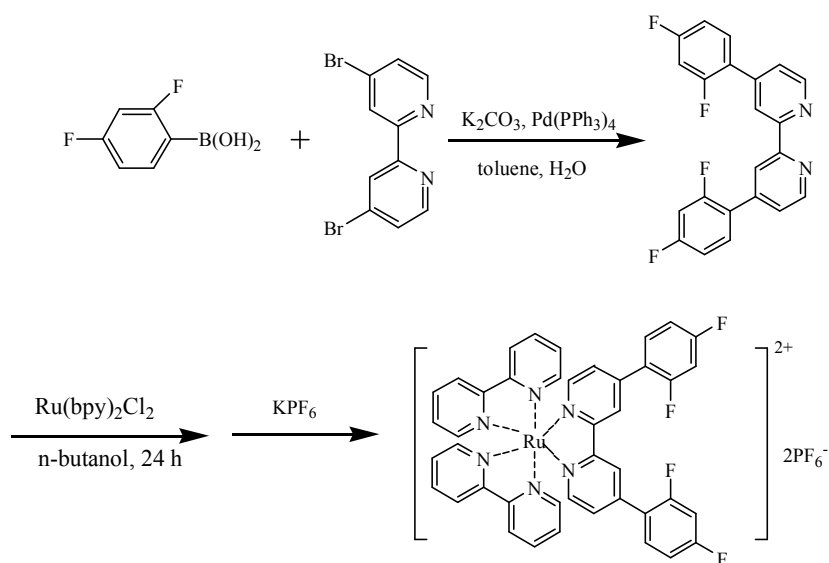


图 1 配合物的合成路线 Fig.1 Synthetic route of the complex

1.3 4,4'-二(2,4-二氟苯基)-2,2'-联吡啶的合成

称取 4,4'-二溴-2,2'-联吡啶(3.45 g, 11 mmol)、2,4-二氟苯硼酸(3.82 g, 24.2 mmol)、 K_2CO_3 (3.04 g, 22 mmol)、四(三苯基磷)钯(0.76 g, 0.66 mmol)于三口瓶中, 加入 80 mL 甲苯、20 mL 去离子水, 反复抽放气体 3 次, 氮气保护下, 加热回流 36 h。停止反应后, 冷却至室温, 水洗有机相 3 次, 分液, 有机相用无水 MgSO_4 干燥。过滤除去甲苯后, 剩余物重复用 CH_2Cl_2 重结晶、石油醚洗涤 2 次得白色粉末状产物 1.9 g, 产率 26.4%。

1.4 环金属钌配合物的合成

取称 4,4'-二(2,4-二氟苯基)-2,2'-联吡啶(0.73 g, 1.89 mmol)、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (0.77 g, 1.57 mmol)于圆底烧瓶中, 加入 40 mL 正丁醇, 加热回流反应 24 h。将体系冷却, 旋转除去溶剂后, 将固体干燥。产物溶于少量甲醇, 过滤, 滤液滴加到 KPF_6 的饱和水溶液中, 过滤收集沉淀, 分别用水、乙醚洗涤抽干, 用 CH_2Cl_2 和乙酸乙酯的混合溶液重结晶得红色固体颗粒状产物 1.1 g。产率 73%。

2 结果与讨论

2.1 钌配合物的表征

2.1.1 元素分析

所得产物用元素分析仪进行分析, C、H 和 N

元素含量测定值分别为 50.82%、2.84%和 8.47%, 与目标产物的 C、H 和 N 各元素理论含量(50.74%、2.88%和 8.42%)符合较好。

2.1.2 红外光谱

图 2 所示为所得产物的红外光谱。

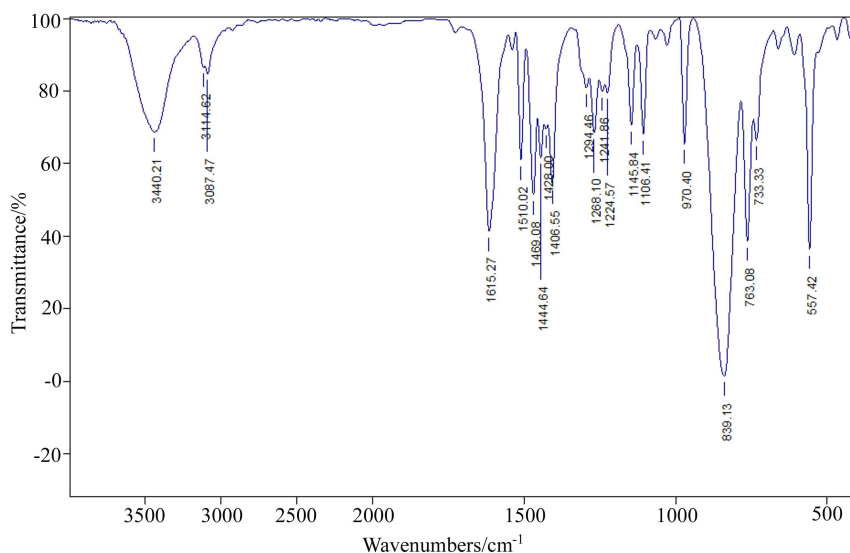


图 2 合成产物的红外光谱

Fig.2 IR spectra of the synthetic product

图 2 中吸收峰归属为: 1469、1510、1538、1615 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环吸收谱带, 1332、1406、1427 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C-H 收缩振动, 1244、1294 cm^{-1} 归属于 C-N 收缩振动, 而 1106、1145 cm^{-1}

出现的吸收则归属 C-C 收缩振动。

2.1.3 核磁共振氢谱、质谱

图 3 为产物的核磁共振氢谱和质谱。

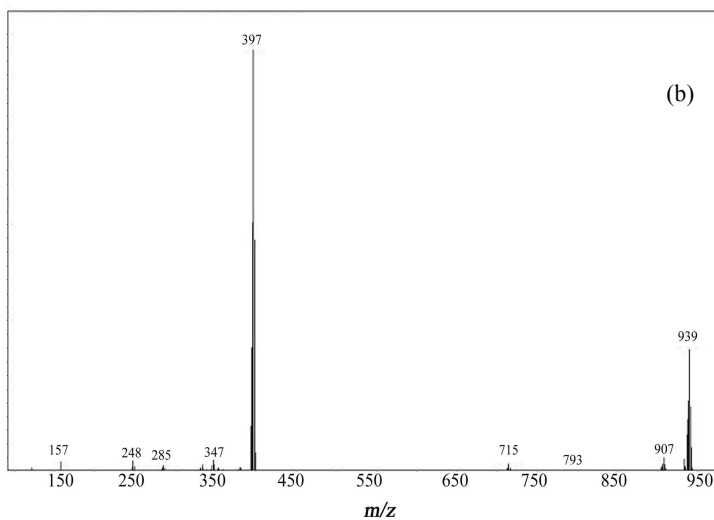
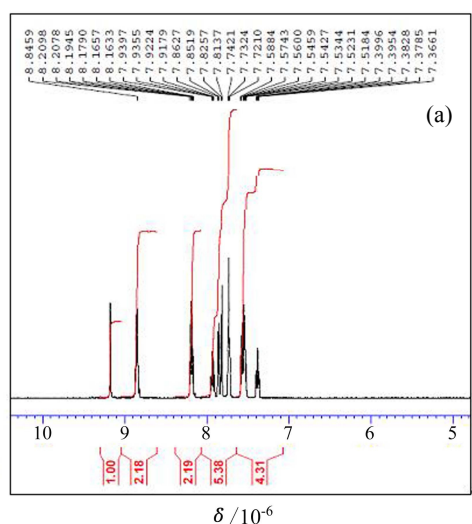


图 3 合成产物的核磁共振氢谱(a)和质谱(b)

Fig.3 ^1H -NMR spectra (a) and mass spectra (b) of the synthetic product

图 3(a)的核磁共振氢谱中, 化学位移($\delta/10^{-6}$)为 7.74~7.72、7.39~7.36 的信号峰归属于主配体 2,2'-联吡啶上的质子, 其中 7.74~7.72 的信号峰为 2,2'-联吡啶上与 N 相连的 6 位碳上的质子信号峰; 而 δ 为 8.85、8.19~8.16、7.58~7.51 的峰则归属于 N^N

配体 4,4'-二(2,4-二氟苯基)-2,2'-联吡啶上的质子信号峰, 其中 δ 8.85 归属为 2,2'-联吡啶环 3 位碳上的质子信号峰。图 3(b)质谱图中出现的 $m/z=793$ 的离子峰归属于 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 而 $m/z=939$ 的离子峰则归属 $[\text{M}-\text{PF}_6+1]^{2+}$ 。

综合上述元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱和质谱表征的结果,表明所得产物即为目标配合物。为研究其作为发光材料的可能性,需进一步对其光物理性能等研究。

2.2 钌配合物的光物理性能

2.2.1 紫外-可见吸收光谱

钌配合物在 10^{-5} mol/L CH_2Cl_2 溶液中的紫外可见吸收光谱如图 4 所示。

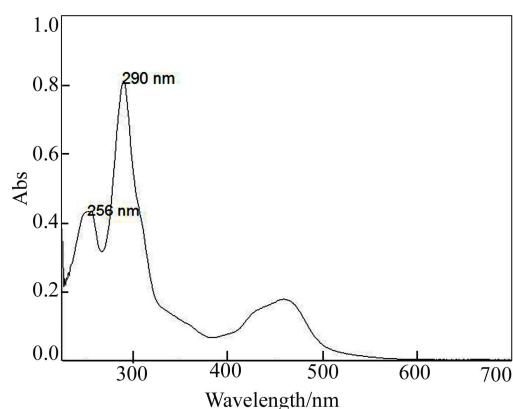


图 4 配合物在 CH_2Cl_2 中的紫外-可见吸收光谱

Fig.4 UV-Vis spectra of the complex in CH_2Cl_2

从图 4 可以看出,配合物的紫外可见吸收符合多吡啶钌配合物的吸收特点:即波长小于 350 nm 范围内的吸收归属配体 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的 ^1LC 吸收,波长大于 350 nm 的吸收归属金属到配体 $d-\pi^*$ 电荷跃迁引起的 $^1\text{MLCT}$ 宽吸收^[13]。因此,配合物在 256 nm 处显示出的较强 $\pi-\pi^*$ 吸收,归属于联吡啶配体 ^1LC 跃迁;而 290 nm 处的吸收则归属于 2,4-二氟苯取代联吡啶的 ^1LC 跃迁吸收。在 400~600 nm 内出现的宽吸收带则为环金属配合物的 $^1\text{MLCT}$ 吸收。

2.2.2 光致发光光谱

图 5 为配合物在 10^{-5} mol/L CH_2Cl_2 溶液中的室温荧光发射光谱。

从图 5 中可以看出配合物的荧光发射波长范围为 550~750 nm,最大发射波长为 613 nm,为红色发光配合物。在众多的钌金属配合物中, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的应用最为广泛。但是其自身也存在一些限制,如发光颜色为橙红色,最大发射波长在 590 nm 左右;无法溶解在氯仿、苯等一些较低极性溶剂中,这些问题限制了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在其他一些领域中的应用。

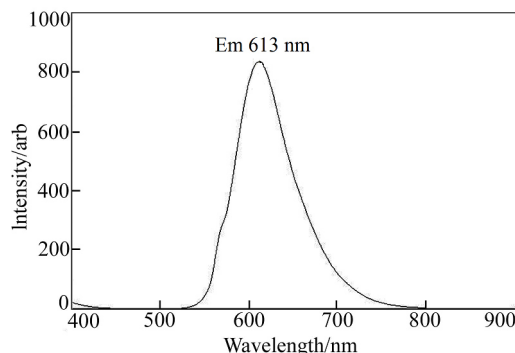


图 5 配合物在 CH_2Cl_2 中的荧光发射光谱

Fig.5 Photoluminescence spectra of the complex in CH_2Cl_2

文献[6, 14] 研究表明:在联吡啶的 5,5'-位引入推电子基团使配合物光色蓝移,引入吸电子基团使配合物的发光颜色红移;而在联吡啶的 4,4'-位则无论引入的基团是吸电子还是推电子,均会使配合物光色红移。本文在联吡啶 4,4'-引入 2,4-二氟苯取代基团,改变配合物的 MLCT 态来调整配合物的光物理性质,获得的新型配合物为环金属配合物。其最大发射波长(613 nm)较经典配合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 红移了 23 nm。

2.3 钌配合物的热稳定性

图 6 为在模拟空气气氛中配合物的热重分析(TG)曲线。

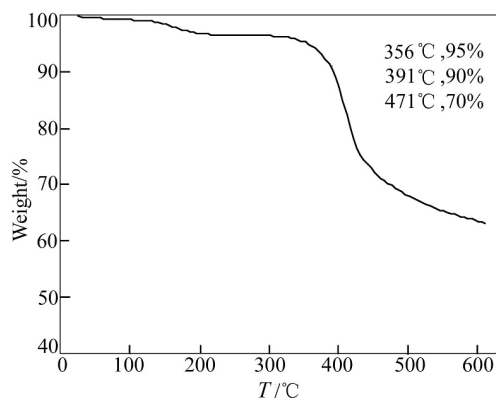


图 6 配合物的 TG 曲线

Fig.6 TG curves of the complex

从图 6 可以看配合物的初始分解温度为 356°C (对应 5%质量损失);当温度超过 356°C 后,配合物加速分解,出现迅速失重,至 391°C 时,配合物的质量损失为 10%。与本实验室合成的一些 OLEDs 材料^[15]相比,配合物分解温度较高,具有良好的热稳定性。具有作为发光材料的应用前景。

3 结论

1) 采用 Suzuki 偶联反应合成 N^N 配体, 与 Ru(bpy)₂Cl₂ 反应进行配合物的合成。元素分析、IR、¹H-NMR 和质谱表征证实所得产物为离子型环金属钌目标配合物。

2) 配合物的紫外可见吸收光谱研究表明配合物在 256 nm 处存在联吡啶配体 ¹LC 跃迁; 而 2,4-二氟苯基取代联吡啶的 ¹LC 跃迁吸收则出现在了 290 nm 处。发光性能分析表明, 在多联吡啶 4,4'-引入配位基团, 使得其最大荧光发射波长较经典配合物 Ru(bpy)₃²⁺ 红移了 23 nm, 为红色发光。

3) 配合物的初始分解温度为 356℃, 具有良好的热稳定性, 有望用于有机电致发光器件。

参考文献:

- [1] TANG C W, VANSKY S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Applied physics letters, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] BALZANI V, JURIS A, VENTURI M, et al. Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes [J]. Chemical reviews, 1996, 96(2): 759-833.
- [3] VLCEK A. Mechanistic roles of metal-to-ligand charge-transfer excited states in organometallic photochemistry [J]. Coordination chemistry reviews, 1998, 177(1): 219-256.
- [4] DEMADIS K D, ARTSHORN C M, MEYER T J. The localized-to-delocalized transition in mixed-valence chemistry[J]. Chemical reviews, 2001, 101(9): 2655-2686.
- [5] XU B S, HAO Y Y, WANG H, et al. The effects of structure on optical absorption/photoluminescence of bis (8-hydroxy-quinoiline)zinc[J]. Solid states communications, 2005, 136(6): 318-322.
- [6] 朱莹莹. 新型磷光钌配合物的合成及其电致发光器件的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2010.
- ZHU Y Y. Synthesis and electroluminescent properties of phosphorescent ruthenium complexes[D]. Changchun: Jilin University, 2010.
- [7] XIA H, ZHU Y, LU D, et al. Ruthenium(II) complexes bipyridine with the mixed ligands 2,2'-bipyridine and 4,4'-dialkyl ester-2,2 as pure red dopants for a single-layer electrophosphorescent device[J]. Journal of physical chemistry B, 2006, 110(37): 18718-18723.
- [8] FRIEDMAN A E, CHAMBRON J C, SAUVAGE J P, et al. Proton transfer quenching of the MLCT excited state of Ru(phen)₂dppz²⁺ in homogeneous solution and bound to DNA[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 117(35): 9026-9032.
- [9] TUIE E, LINCOLN P, NORDEN B. Photophysical evidence that Δ- and Λ-[Ru(phen)₂(dppz)]²⁺ intercalate DNA from the minor groove[J]. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(1): 239-240.
- [10] AJAYAKUMAR G, SREENATH K, GOPIDAS K R. Phenothiazine attached Ru(bpy)₃²⁺ derivative as highly selective "turn-ON" luminescence chemodosimeter for Cu²⁺[J]. Dalton transactions, 2009, 7(7): 1180-1186.
- [11] YANG J, GORDON K C. Electroluminescence of ruthenium(II)(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)₃ from charge trapping by doping in carrier-transporting blend films[J]. Chemical physics letters, 2004, 385(5-6): 481-485.
- [12] XIA H, ZHANG C, LIU X, et al. Ruthenium(II) complex as phosphorescent dopant for highly efficient red polymers light-emitting diodes[J]. Journal of physical chemistry B, 2004, 108(10): 3185-3190.
- [13] ANDERSON P A, DEACON G B, HAARMANN K H, et al. Designed synthesis of mononuclear tris(heteroleptic) ruthenium complexes containing bidentate polypyridyl ligands[J]. Inorganic chemistry, 1995, 34(24): 6145-6157.
- [14] YANG X J, JANIAC C, HEINZE J, et al. Heteroleptic 5,5'-disubstituted-2,2'-bipyridine complexes of ruthenium(II): spectral, electrochemical, and structural investigations[J]. Inorganica chimica acta, 2001, 318(1): 103-116.
- [15] 晏彩先, 常桥稳, 李杰, 等. 蓝光铱配合物的合成、结构表征及光物理性能测试[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 13-18.
- YAN C X, CHANG Q W, LI J, et al. Synthesis, characterization and light-physical property of blue phosphorescent iridium complexes[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 13-18.