

金属配合物 $(pq)_2Ir(N-phMA)$ 发光材料的合成及光谱性质^①

王微洁 符浩 丁玉强^② 任春霞

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道1800号 214122)

摘 要 设计出一种酰胺类金属铱有机配合物磷光电致发光材料, 该材料是以2-苯基喹啉(pq)为主配体, N-苯基甲基丙烯酸胺(N-phMA)为辅助配体的金属配合物 $(pq)_2Ir(N-phMA)$ 。该化合物的结构由核磁, 红外表征确定, 它在586nm处的强荧光发射, 表明它是一种可用于OLED的黄光发光材料。

关键词 2-苯基喹啉, N-苯基甲基丙烯酸胺, 光谱性质, 铱配合物。

中图分类号: O 657. 2; O 657. 32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2008)05-0893-04

1 前言

电致发光(Electroluminescence, EL)是指发光材料在电场作用下而发光的现象, 它是一个将电能直接转化为光能的一种发光过程。关于有机发光二极管(OLED)的研究起始于上世纪50年代。到1987年, Eastern Kodak 公司Tang等^[1]人, 采用有机小分子材料——8-羟基喹啉铝(Alq_3), 制成有机EL器件, 使有机电致发光材料的研究工作进入了一个崭新的时代。但是由于受到了自旋统计理论的限制, 荧光材料理论上的内量子效率的极限为25%, 如何充分的利用占能量75%的磷光以实现更高的效率成为当务之急。1997年, Forrest等^[2]发现磷光电致发光现象, 突破了有机电致发光材料量子效率低于25%的限制。

在磷光发光材料中, 辅助配体一般有乙酰丙酮, 吡啶甲酸, 且与主配体配位一般为五元或者六元环^[3-5]。近几年, 开发新的辅助配体很少。酰胺类物质在磷光发光材料中的运用在国内外都没有报道过, 而且又是以四元环和金属配位。所以本文以N-苯基甲基丙烯酸胺为辅助配体, 选择常见的苯基喹啉为主配体, 与金属Ir进行配位。反应条件温和, 容易修饰, 且产率高, 很符合发光材料的前景。本文进一步分析了它的红外、紫外及荧光性质。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

DRX 300 核磁共振波谱仪(瑞士Bruker 公司), WRS21B 数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司), Nicolet FT-IR 460 红外光谱仪(美国Nicolet 公司), RE257AAA 型旋转蒸发仪(上海伊利仪器制造有限公司), RF25301PC 荧光分光光度计(日本岛津公司), Cary250 紫外可见分光光度计(美国Varian 公司)。

① 此课题得到国家自然科学基金(No. 20571033)和新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0483)支持。

② 联系人, 电话: (0510)89880726; E-mail: yding@jiangnan.edu.cn

作者简介: 王微洁(1983—), 女, 浙江省温州市人, 硕士研究生, 主要从事有机光电材料的研究工作。

收稿日期: 2008-04-09; 接受日期: 2008-04-23

2-苯基喹啉、甲醇钠、 $\text{IrCl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 N -苯基甲基丙烯酰胺。所用试剂如未说明均为分析纯, 实验用水为去离子水。

2.2 合成路线

合成路线如图 1:

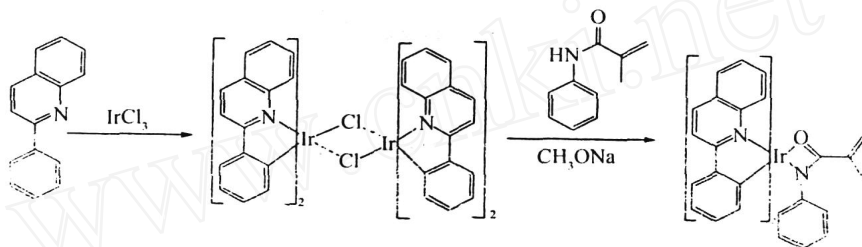


图 1 金属配合物 $(pq)_2\text{Ir}(N\text{-phMA})$ 发光材料的合成路线

2.3 化合物的合成

2-苯基喹啉二桥化合物 $(pq)_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(pq)_2$ 的合成参照文献[6, 7]方法合成。

2-苯基喹啉二桥化合物 $(pq)_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(pq)_2$: 取 2-苯基喹啉 0.744g (3.63mmol) 溶解于 24mL 2-甲氧基乙醇中, 另取 $\text{IrCl}_3 \cdot 0.47\text{g}$ (1.57mmol) 溶解于 8mL 水中。把它们加入到烧瓶里后, 加热至 110°C , 反应 24h。停止反应, 冷却后抽滤, 分别用正己烷和乙醇洗涤红色固体, 得到产品 1.22g, 产率 61%。Mp = 330°C 。

金属配合物 $(pq)_2\text{Ir}(N\text{-phMA})$: 取 2-苯基喹啉二桥 0.06g (0.047mmol), N -苯基甲基丙烯酰胺 0.025g (0.016mmol), 甲醇钠 0.03g (0.557mmol) 于反应瓶中, 加入 20mL CH_2Cl_2 。常压搅拌 48h, 颜色由原来的血红色加深。停止反应, 过滤除去 CH_3ONa , 蒸干溶剂, 得到的固体用乙醚洗涤, 得到深红色固体。用 CH_2Cl_2 和石油醚结晶。得到玫瑰红色晶体, 产率为 82%。

[Mp = 182°C 。IR $\nu(\text{cm}^{-1})$ (KBr): $\text{C}=\text{O}$ (1543); $\text{C}=\text{C}_{\text{phenyl}}$ (1607, 1582, 1463, 767, 735)。 ^1H NMR (400MHz) d (CDCl_3): 1.4 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 4.82 (d, 1H, $=\text{CH}$), 6.05 (d, 1H, $=\text{CH}$), 6.4 (d, 2H), 6.57 (m, 3H), 6.7—6.8 (m, 2H), 6.85—6.95 (m, 2H), 7.48—7.65 (m, 4H), 7.75—7.9 (m, 2H), 8.05 (d, 2H), 8.12 (d, 2H), 8.27 (d, 2H), 8.8 (d, 2H), 8.95 (d, 2H)。]

3 结果与讨论

3.1 最优试验条件的选取

(1) 反应体系的选择

分别在一无水无氧 N_2 体系和敞口体系的在两个圆底烧瓶里加入等量的 2-苯基喹啉二桥化合物 $(pq)_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(pq)_2$, N -苯基甲基丙烯酰胺和甲醇钠, 用二氯甲烷溶解。两体系都能得到产物, 且产率相近, 证明此反应的条件温和, 对空气和水不敏感。故反应条件可以选择在普通敞口体系下进行。

(2) 反应温度的选择

在两个圆底烧瓶里加入等量的 2-苯基喹啉二桥化合物 $(pq)_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(pq)_2$, N -苯基甲基丙烯酰胺和甲醇钠, 用二氯甲烷溶解。然后一体系控制在常温下反应, 而另一体系则在回流条件下反应, 反应 24h, 处理后计算产率, 在常温下和回流条件下的产率分别为 82% 和 75%, 常温下反应产率略高, 故温度选择常温下反应。

(3) 反应溶剂的选择

在4个圆底烧瓶里加入等量的2-苯基喹啉二桥化合物 $(pq)_2Ir(\mu\text{-}Cl)_2Ir(pq)_2$, N -苯基甲基丙烯酰胺和甲醇钠, 然后分别加入溶剂甲苯, 二氯甲烷, 乙二醇甲醚, 甲醇。常温搅拌24h, 只有在二氯甲烷溶剂中有产物得到, 故选用二氯甲烷作为反应的溶剂。

(4) 反应中碱的选择

在4个圆底烧瓶里加入等量的2-苯基喹啉二桥化合物 $(pq)_2Ir(\mu\text{-}Cl)_2Ir(pq)_2$ 和 N -苯基甲基丙烯酰胺, 用二氯甲烷溶解。然后分别加入甲醇钠, 乙醇钠, 碳酸钠, 氢氧化钠。常温搅拌24h, 只有放甲醇钠的瓶里有反应。所以此反应必须在极强碱的存在下才能进行。

因此, 我们选择的最佳条件是: 在常温常压下, 以二氯甲烷为反应溶剂, 使用甲醇钠催化反应。

3.2 紫外-可见吸收光谱和荧光光谱性质

将金属配合物 $(pq)_2Ir(\mu\text{-}phMA)$ 溶于 CH_2Cl_2 , 配制成浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的溶液, 测得的UV-Vis吸收光谱如图2所示: 在230nm到300nm之间有很强烈的吸收峰, 这归因于环金属C^N配体中心的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁。而在343nm、404nm、469nm、516nm的吸收峰却很弱, 存在单重态MLCT(金属到配体的电荷跃迁)和三重态MLCT的吸收峰^[8,9]。

将2-苯基喹啉二桥化合物 $(pq)_2Ir(\mu\text{-}Cl)_2Ir(pq)_2$ 与金属配合物 $(pq)_2Ir(\mu\text{-}phMA)$ 分别溶于 CH_2Cl_2 , 配制成浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的溶液, 测得的荧光光谱如图3所示, 由图可知: 当激发波长360nm时, 金属配合物 $(pq)_2Ir(\mu\text{-}phMA)$ 在586nm有发射峰, 而2-苯基喹啉二桥化合物 $(pq)_2Ir(\mu\text{-}Cl)_2Ir(pq)_2$ 则在544nm和578nm处有发射峰。

4 结论

本文以酰胺为辅助配体, 在很温和的条件下, 合成出一种产率极高的新型磷光发光材料 $(pq)_2Ir(\mu\text{-}phMA)$, 此化合物在586nm处有较强的荧光发射, 证明是一种可在OLED中运用的新型发光材料, 为以后研究提供了指导意义。

参考文献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic Electroluminescent Diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(12): 913—915
- [2] Gu G, Shen Z, Burrows P E et al. Transparent Flexible Organic Light-Emitting Devices[J]. *Adv Mater*, 1997, 9(9): 725—728
- [3] You Y M, Park S Y. Inter-Ligand Energy Transfer and Related Emission Change in the Cyclometalated Heteroleptic Iridium Complex: Facile and Efficient Color Tuning over the Whole Visible Range by the Ancillary Ligand Structure[J]. *J. Am. Chem. Soc*, 2005, 127(36): 12438—12439
- [4] Lamansky S, Djurovich P, Murphy D et al. Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes[J]. *Inorg. Chem.*, 2001, 40(7): 1704—1711

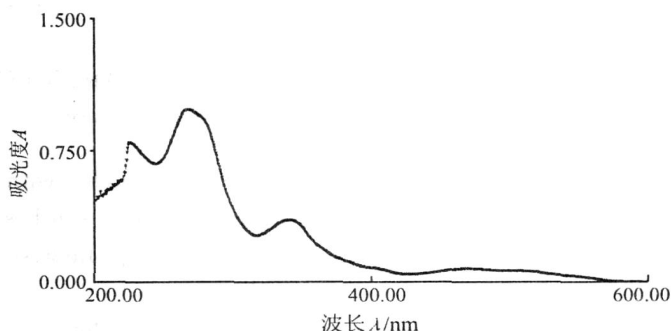


图2 金属配合物 $(pq)_2Ir(\mu\text{-}phMA)$ 的紫外光谱

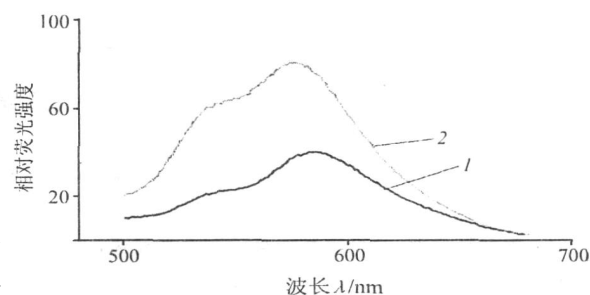


图3 2-苯基喹啉二桥化合物 $(pq)_2Ir(\mu\text{-}Cl)_2Ir(pq)_2$ 与金属配合物 $(pq)_2Ir(\mu\text{-}phMA)$ 的荧光光谱

1——金属配合物 $(pq)_2Ir(\mu\text{-}phMA)$ 的荧光光谱;
2——2-苯基喹啉二桥化合物 $(pq)_2Ir(\mu\text{-}Cl)_2Ir(pq)_2$ 的荧光光谱。

- [5] Li J, Djurovich P, Alleyne B D *et al* Synthetic Control of Excited-State Properties in Cyclometalated Ir(III) Complexes Using Ancillary Ligands[J]. *Inorg. Chem.*, 2005, **44**(6): 1713—1727.
- [6] Sprouse S, King K A, Spellane P J *et al* Photophysical Effects of Metal-Carbon Sigma Bonds in Ortho-Metalated Complexes of Iridium (III) and Rhodium (III) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**(22): 6647—6653.
- [7] Nonoyama M. Benzo[h]quinolin-10-yl-Iridium (III) Complexes[J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, **47**(3): 767—768.
- [8] Li J, Djurovich P, Alleyne B D *et al* Synthetic Control of Excited-State Properties in Cyclometalated Ir(III) Complexes Using Ancillary Ligands[J]. *Inorg. Chem.*, 2005, **44**(6): 1713—1727.
- [9] Kawamura Y, Goushi K, Brooks J *et al* 100% Phosphorescence Quantum Efficiency of Ir (III) Complexes in Organic Semiconductor Films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(7): 071104.

Synthesis and Spectral Property of a Phosphorescent Luminescence Material $(pq)_2Ir(N\text{-}phMA)$

WANG Wei-Jie FU Hao DENG Yu-Qiang REN Chun-Xia

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

Abstract An electrophosphorescent Ir complex with 2-phenyl quinoline as cyclometalate ligand and methacrylamide as ancillary ligand has been synthesized and its structure was determined by HNMR and IR. The complex was observed high fluorescence at 586 nm, which prove its potential application in OLED.

Key words 2-Phenyl Quinoline, *N*-Phenyl Methacrylamide, Spectroscopy Property, Ir Complex.

《卢嘉锡纪念馆》 (后语)

《光谱实验室》编辑部

著名科学家、教育家和社会活动家卢嘉锡，离开我们已有六七年了，但他的音容笑貌仍经常浮现在我们心中。

我们《光谱实验室》杂志不是由国家或单位投资，而是由科技人员自筹经费，在有关单位领导同志和科技人员的支持下，经国家批准创办的。这一“民间”性质的刊物，争议较多，但得到卢嘉锡同志充分肯定和支持。他为本刊两次题写刊名，向国家有关部门推荐本刊，并称赞《光谱实验室》是：“自力更生…勇攀高峰”的刊物。同卢嘉锡同志不多的接触中，我们感到：他不仅是德高望重的师长，而且也是和蔼可亲、平易近人的朋友。

为了纪念和发扬卢嘉锡同志的光辉业绩，我们决定自筹经费，自行选编，在北京郊区《北京天科邮票展览馆》内建立《卢嘉锡纪念馆》，以卢嘉锡从事教学、科研和社会活动的照片为主，相关说明为辅，免费参观。馆舍是比较简陋的。

著名教育家、清华大学老校长梅贻琦说过：“大学者，非谓有大楼之谓也，有大师之谓也。”同理，“纪念馆者，非谓大楼之谓也，有大师之谓也。”我们坚信这一理念。

卢嘉锡活在我们心中！

(原载 2001 年第 4 期《光谱实验室》，本馆 2008 年 4 月 6 日有增删)