

新型苯基吡啶铱(III)配合物的合成及光物理性能研究

于建宁¹, 郝玉英^{1*}, 郭晓霞¹, 雷利平¹, 许慧侠², 许并社²

1. 太原理工大学理学院物理系, 山西 太原 030024

2. 太原理工大学教育部新材料界面与工程重点实验室, 山西 太原 030024

摘要 合成了4种新型铱配合物($(ppz)_2Ir(LX)$) ($ppz=1$ -苯基吡啶, $LX=2$ -(2'-羟基苯基)苯并噻唑(BTZ), 2-(3'-甲基-2'-羟基苯基)苯并噻唑(3 MeBTZ), 2-(4'-甲基-2'-羟基苯基)苯并噻唑(4 MeBTZ), 2-(4'-三氟甲基-2'-羟基苯基)苯并噻唑(4 TfmBTZ)), 并对其分子结构和光物理性能进行了表征。结果表明, 4种配合物的最大发光峰分布在583~615 nm, 并都在400 nm左右出现一个弱发射带。400 nm的弱发射被认为是金属离子微扰的辅助配体BTZ的单重态激子的辐射跃迁, 长波段的光发射被认为是 $Ir(BTZ)$ 的³MLCT三重态激子的辐射跃迁。而 $Ir(ppz)_2$ 的³MLCT的三重态激子在室温下被猝灭。最强激发带位于250~310 nm, 表明这些配合物的发射主要源于ppz和BTZ配体的跃迁, 而不是³MLCT跃迁。与 $Ir(ppz)_3$ 相比, 不仅实现了室温磷光, 也通过第二配体的修饰实现了对发光颜色的调制。

关键词 铱配合物; 1-苯基吡啶; 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑

中图分类号: TN383+.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)09-2424-04

引言

机电致磷光现象的发现是近年来机电致发光领域的突破性发展^[1,2]。重金属原子如铂(Pt)、铱(Ir)、锇(Os)具有 d^6 和 d^8 电子结构, 会产生强烈的自旋-轨道耦合, 导致其配合物的单线态和三线态混合而出现三线态发光, 所以在电致发光器件中, 有机磷光材料可以同时利用单线态和三线态激子发光, 可使器件的内量子效率的理论值达到100%^[3]。以铱为内核的配合物^[4,9]因其在室温下磷光寿命短、发光效率高、优良的稳定性及发光颜色可调等优点, 成为研究最多也最具应用前景的一类磷光材料。有研究表明, 通过对配体修饰, 以铱为内核的配合物的发光光谱可在很大范围内得到调制。一般是通过对第一配体的选择和修饰, 改变其发光颜色^[10,11]。但近几年的研究又提出, 通过对辅助配体的选择和修饰, 可以更方便地实现对配合物发射峰的调节^[12-14]。1-苯基吡啶(ppz)及其衍生物是一类典型的环金属化配体, $Ir(ppz)_3$ 在77 K的低温下发射强烈的蓝色磷光, 但在室温下由于非辐射跃迁的存在而不发光^[4]。本文以1-苯基吡啶为第一配体, 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑或其衍生物为第二配体, 合成了一系列以铱为内核的苯基吡啶磷光材料($(ppz)_2Ir$

(BTZ), ($(ppz)_2Ir(3\text{ MeBTZ})$), ($(ppz)_2Ir(4\text{ MeBTZ})$)和($(ppz)_2Ir(4\text{ TfmBTZ})$)。通过对辅助配体的选择和修饰, 不仅获得了室温磷光, 而且实现了对发光颜色的有效调制。通过¹H NMR对4种配合物的分子结构进行了表征, 利用紫外吸收光谱, 荧光激发和发射光谱对其光物理性能进行了比较研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1-苯基吡啶(ppz), 水杨酸(Sal), 3-甲基水杨酸(3 MeSal), 4-甲基水杨酸(4 MeSal), 4-三氟甲基水杨酸(4 TfmSal), 邻氨基磺酸及 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 均为分析纯。

用Bruker DRX300型质谱仪测定¹H NMR谱, 用TU-1901型紫外-可见分光光度计测量紫外吸收光谱, 用Varian Cary Eclipse荧光光谱仪测量激发、发射光谱。

1.2 合成与表征

1.2.1 辅助配体BTZ, 3 MeBTZ, 4 MeBTZ, 4 TfmBTZ的合成^[15,16]

2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑(BTZ)的合成: 将0.67 g水杨酸和0.8 mL邻氨基磺酸置入内有25 mL甲苯溶液的烧瓶,

收稿日期: 2009-11-26, 修订日期: 2010-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(20671068, 60976018), 教育部科学技术重点项目(207015), 山西省自然科学基金项目(2008011008)和太原市科技项目大学生创新创业专项(09122017)资助

作者简介: 于建宁, 1984年生, 太原理工大学理学院物理系硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: haoyuyinghy@sina.com

加热至 135 °C 回流反应, 待水杨酸完全溶解后停止加热, 冷却至室温。滴加 0.3 mL 的三氯化磷, 立即升温至 135 °C 回流反应至反应液澄清, 冷却, 过滤, 用甲苯洗涤, 真空中干燥, 然后重结晶, 得白色固体; 用同样的方法制备 2-(3'-甲基-2'-羟基苯基)苯并噻唑(3-MeBTZ), 2-(4'-甲基-2'-羟基苯基)苯并噻唑(4-MeBTZ), 2-(4'-三氟甲基-2'-羟基苯基)苯并噻唑(4-TfmBTZ), 产物均为白色固体。

1.2.2 配合物的合成

配合物 $(ppz)_2Ir(LX)$ ($LX = BTZ, 3-MeBTZ, 4-MeBTZ, 4-TfmBTZ$) 的合成方法参考文献[4, 9, 10], 合成路线如图 1 所示。

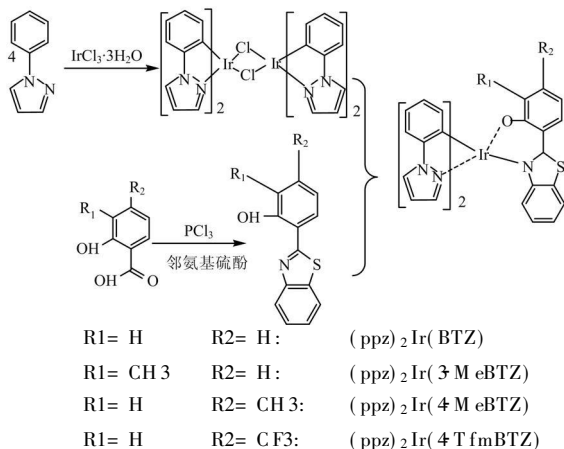


Fig 1 Synthesis route of iridium(III) complexes

(1) $(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2$ 的合成

量取三水氯化铱 0.8505 mmol(0.30 g), 1-苯基吡啶 2.13 mmol(0.30 g), 2-乙氧基乙醇 18 mL 和去离子水 6 mL, 一起置入两口烧瓶中, 在氮气保护下, 先室温搅拌 8 h, 再加热至 120 °C 回流反应 24 h, 冷却, 加入等量的去离子水, 过滤, 用水, 乙醇, 正己烷洗涤, 最后在真空中干燥。

(2) $(ppz)_2Ir(BTZ)$ 的合成

将 0.8 mmol 的 $(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2$, 2.0 mmol 的 BTZ, 85~90 mg 的无水碳酸钠和 25 mL 的 2-乙氧基乙醇, 一起置入两口烧瓶中, 在氮气的保护下加热至 140 °C, 回流反应 15 h, 冷却至室温, 用去离子水和乙醚洗涤。用旋转蒸发仪旋干得浅橙黄色固体, 用二氯甲烷洗涤, 过滤, 将滤液浓缩, 用二氯甲烷流动相层析, 分离得橙黄色液体, 浓缩得浅橙黄色固体。

(3) $(ppz)_2Ir(3-MeBTZ)$, $(ppz)_2Ir(4-MeBTZ)$, $(ppz)_2Ir(4-TfmBTZ)$ 的合成

制备方法同 $(ppz)_2Ir(BTZ)$, 均为橙黄色固体。

$(ppz)_2Ir(BTZ)$ 的 1H NMR($CDCl_3$), δ (10^{-6}): 6.02(d, 2H), 6.35(s, 1H), 6.47(m, 3H), 6.64(m, 4H), 6.85(t, 1H), 6.96(d, 1H), 7.16(m, 2H), 7.32(d, 1H), 7.38(s, 1H), 7.67(d, 1H), 7.80(d, 1H), 8.07(d, 1H), 8.15(d, 1H)。

$(ppz)_2Ir(3-MeBTZ)$ 的 1H NMR($CDCl_3$), δ (10^{-6}): 6.03(d, 1H), 6.36(s, 1H), 6.48(m, 3H), 6.65(m, 4H),

6.86(t, 1H), 6.97(d, 1H), 7.15(m, 4H), 7.33(d, 1H), 7.40(s, 1H), 7.69(d, 1H), 7.82(d, 1H), 8.09(d, 1H), 8.17(d, 1H)。

$(ppz)_2Ir(4-MeBTZ)$ 的 1H NMR($CDCl_3$), δ (10^{-6}): 6.02(d, 1H), 6.37(m, 2H), 6.48(t, 2H), 6.68(m, 4H), 6.84(t, 1H), 6.95(d, 1H), 7.12(m, 4H), 7.38(d, 2H), 7.65(d, 1H), 7.82(d, 1H), 8.11(m, 2H)。

$(ppz)_2Ir(4-TfmBTZ)$ 的 1H NMR($CDCl_3$), δ (10^{-6}): 6.00(d, 1H), 6.46(m, 3H), 6.69(m, 4H), 6.86(t, 1H), 6.99(t, 2H), 7.17(m, 5H), 7.33(s, 1H), 7.58(d, 1H), 7.70(d, 1H), 7.84(s, 1H), 8.12(t, 2H)。

2 结果和讨论

2.1 配合物的紫外吸收光谱

图 2 为室温下 $(ppz)_2Ir(BTZ)$, $(ppz)_2Ir(3-MeBTZ)$, $(ppz)_2Ir(4-MeBTZ)$ 和 $(ppz)_2Ir(4-TfmBTZ)$ 在 CH_2Cl_2 溶液中(浓度为 $10^{-5} mol \cdot L^{-1}$) 的 UV-Vis 吸收光谱。4 种配合物的吸收峰波长见表 1。为了便于比较, 配体 BTZ 和 4-TfmBTZ 在 CH_2Cl_2 溶液中的吸收光谱、 $Ir(ppz)_3$ 以及 $(ppz)_2Ir(acac)$ 吸收光谱数据^[17,18] 也列于表中。前 3 个配合物的光吸收谱形和峰值相似。小于 300 nm 的吸收带归属于第一配体 1-苯基吡啶及辅助配体 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑或其衍生物的 $^1\pi-\pi^*$ 跃迁, 大于 300 nm 的吸收峰归属于配体到配体之间的电荷转移跃迁、自旋允许的金属到配体的电荷转移态 (1MLCT) 的跃迁、自旋禁阻的金属到配体的电荷转移态 (3MLCT) 的跃迁和配体的 $^3\pi-\pi^*$ 跃迁的混合。306~310 nm 的吸收峰归属于自旋允许的金属到配体的电荷转移态 (1MLCT) 的跃迁及配体到配体的电荷转移跃迁。与 $Ir(ppz)_3$, $(ppz)_2Ir(acac)$ 的紫外吸收谱的比较, 374~380 nm 的吸收带归属于 $Ir(ppz)_2$ 的 3MLCT 跃迁和配体 ppz 的 $^3\pi-\pi^*$ 跃迁的混合(自由配体 ppz 的三线态能级位于 370 nm), 在波长 449~457 nm 处的吸收峰归属于 $Ir(BTZ)$ 的 3MLCT 的跃迁和配体 BTZ 的 $^3\pi-\pi^*$ 跃迁的混合。由于三氟甲基引入到 BTZ, 使 4-TfmBTZ 的最高占据轨道能级与 Ir 的 d 轨道的耦合作用减弱, 故在吸收谱中 $Ir(BTZ)$ 的 3MLCT 的跃迁非常弱。

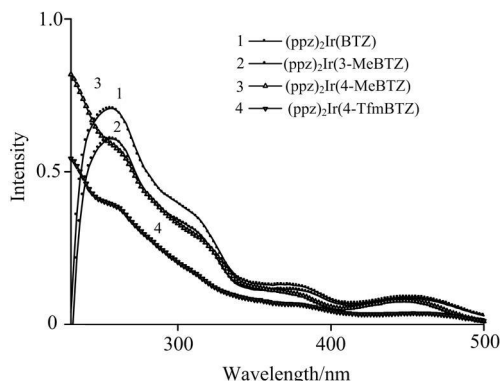


Fig 2 UV-Vis absorption spectra of the iridium complexes in CH_2Cl_2

Table 1 Photophysical parameters of (ppz)₂Ir(LX)
(LX= BTZ, 3 MeBTZ, 4 MeBTZ, 4 TfmBTZ)

Complexes	Absorption λ_{\max}/nm			Excitation λ_{\max}/nm			Emission λ_{\max}/nm
(ppz) ₂ Ir(BTZ)	257, 376	292, 453	308, 368	262, 368	295, 454	354,	604
(ppz) ₂ Ir(3-MeBTZ)	256, 377	292, 454	310, 365	262, 365	292, 455	351,	603
(ppz) ₂ Ir(4-MeBTZ)	251, 374	292, 449	306, 366	263, 366	296, 449	353,	583
(ppz) ₂ Ir(4-TfmBTZ)	254, 380	292, 457	319, 331	265, 331	296, 458	319,	615
fac-Ir(ppz) ₃	244, 321	261, 366	292,				414
mer-Ir(ppz) ₃	228, 320	246, 349	293,				427
(ppz) ₂ Ir(acac)	255, 302	302, 331					520
BTZ	291, 341			346, 381			
4-TfmBTZ	290, 336			372			

2.2 配合物的荧光激发和发射光谱

图 3 和图 4 分别给出了室温下 (ppz)₂Ir(BTZ), (ppz)₂Ir(3-MeBTZ), (ppz)₂Ir(4-MeBTZ) 和 (ppz)₂Ir(4-TfmBTZ) 在 CH₂Cl₂ 溶液中 (浓度为 10⁻⁵ mol·L⁻¹) 的荧光激发和发射光谱。从图 3 可看出, 4 个配合物的激发光谱与它们的吸收光谱类似, 所有的光吸收对发光都有贡献, 最强的激发带位于 250~310 nm 之间, 表明 4 种配合物的光发射主要来源于配体的光吸收, 而不是³MLCT 跃迁。

4 个配合物的最大发射峰波长分别为 604, 603, 583 和 615 nm。相对于 (ppz)₂Ir(BTZ), 具有推电子性的甲基的引入, 使发光蓝移, 邻位取代的 (ppz)₂Ir(3-MeBTZ) 蓝移不明显, 而对位取代的 (ppz)₂Ir(4-MeBTZ) 蓝移显著。具有吸电子性的三氟甲基的引入, 使光谱红移, 与 4 种配合物的光学带隙的变化趋势一致。与 Ir(ppz)₃ 以及 (ppz)₂Ir(acac) 的光发射相比, 4 种配合物发光峰显著红移, 而且发射峰值受到第二配体的调制。结合紫外吸收光谱可以得出, 配体 ppz 和 BTZ 的光吸收的能量转移到 Ir(ppz)₂ 及 Ir(BTZ) 的³MLCT 态, 在室温下, Ir(ppz)₂ 的³MLCT 态通过无辐射跃迁到基态, 观测到长波段的发射来源于 Ir(BTZ) 的³MLCT 态, 因此该发射带受到 BTZ 配体的调制, 不同取代基的引入对发射有显著影响。可以排除长波段发射与 BTZ 的³ $\pi-\pi^*$ 态的关联, 因为与³ $\pi-\pi^*$ 态相关联的发射带通常具有精细结构。另外 4 种配合物在大约 400 nm 处均出现了一个弱发射。根据 BTZ 及其其他几种衍生物与 Zn²⁺ 络合, 得到的都是蓝光发

射材料, 所以我们推测, 400 nm 处的弱发射应该来源于 Ir(BTZ) 的金属铱离子微扰的配体发射。

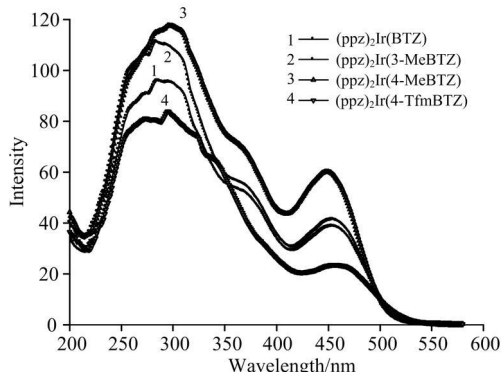


Fig 3 Excitation spectra of the iridium complexes in CH₂Cl₂

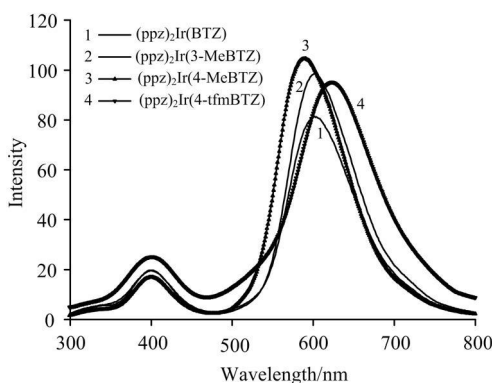


Fig 4 Emission spectra of the iridium complexes in CH₂Cl₂

3 结论

合成了一系列发射橙红光的新型铱配合物 (ppz)₂Ir(LX) (LX= BTZ, 3-MeBTZ, 4-MeBTZ, 4-TfmBTZ)。4 种配合物有着基本相同的紫外吸收光谱、荧光激发和发射光谱, 最大发光峰分布在 583~615 nm, 都在 400 nm 左右存在一个弱的光发射, 而且发射主要来源于配体的光吸收, 而不是³MLCT 的跃迁。与 Ir(ppz)₃ 相比, 不仅实现了室温磷光, 也通过第二配体的修饰实现了对发光颜色的调制。配合物内存在着环金属化配体到辅助配体的能量转移。400 nm 的弱发射被认为是金属离子微扰的辅助配体 BTZ 的单重态激子的辐射跃迁, 而长波段的光发射被认为是 Ir(BTZ) 的³MLCT 的三重态激子的辐射跃迁。更深入的发射机理在进一步研究中。

参 考 文 献

- [1] Baldo M A, O'Brien D F, Shoustikov Y A, et al. Nature, 1998, 395: 151.
- [2] CHEN Jir xin, HU ANG Xiaowen (陈金鑫, 黄孝文). Organic Electroluminescent Materials & Devices (OLED 有机电致发光材料与器件). Beijing: Tsinghua University Press (北京: 清华大学出版社), 2007. 134.
- [3] Lamansky S, Djurovich P, Murphy D, et al. Inorg Chem., 2001, 40(7): 1704.
- [4] Fei T, Gu X, Zhang M, et al. Synth. Metals, 2009, 159(1): 113.

- [5] Lamansky S, Djurovich P, Murphy D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(18): 4304.
- [6] Baldo M A, Lamansky S, Burrows P E, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(1): 4.
- [7] Takashi K, Etsuko I, Shiki Y, et al. *Chemical Physics Letters*, 2006, 424(4-6): 353.
- [8] Adachi C, Baldo M A, Forrest S R, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77: 6904.
- [9] Nonoyama M *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, 47(3): 767.
- [10] Ahn S Y, Lee H S, Seo J, et al. *Thin Solid Films*, 2009, 517(14): 4111.
- [11] Park Y H, Kim Y S, *Curr. Appl. Phys.*, 2007, 7: 500.
- [12] You Y, Kim K S, Ahn T K, et al. *J. Phys. Chem. C.*, 2007, 111: 4052.
- [13] Nazeeruddin M K, Humphry Baker R. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 8790.
- [14] Paolo C, Edward A Plummer. *Chem. Commun.*, 2004, (26): 1774.
- [15] Xu B S, Xu H X, Cheng L Q, et al. *Organic Electron.*, 2008, 9: 267.
- [16] Xu B S, Xu H X, Fang X H, et al. *Organic Electron.*, 2008, 9: 906.
- [17] Wu L L, Sun I W, Yang C H. *Polyhedron*, 2007, 26: 2679.
- [18] Tamayo A B, Alleyne B D, Djurovich P I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 7377.

A New Type of Iridium (III) Phenylpyrazole Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization

YU Jian ning¹, HAO Yu ying^{1*}, GUO Xiao xia¹, LEI Li ping¹, XU Hui xia², XU Bing she²

1. Department of Physics in College of Science, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

2. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

Abstract New heteroleptic iridium(III) complexes ($(ppz)_2Ir(LX)$), which consist of two cyclometalated ligands ppz(1-phenylpyrazole) together with an ancillary ligand LX ($LX = 2$ -(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (BTZ), 2 -(3'-methyl 2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (3 MeBTZ), 2 -(4'-methyl 2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (4 MeBTZ) and 2 -(4'-trifluoromethyl 2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (4 tfmBTZ)), were synthesized and characterized. The molecular structures and photophysical properties were characterized and analyzed comparatively. The results show that the four complexes have basically similar UV-Vis absorption spectra, fluorescence excitation and emission spectra. Their maximum emission peaks are located at 583-615 nm, and accompanied by a lower intensity emission band around 400 nm. The weak emissions around 400 nm are ascribed to the radiation transition of single state excitation from ancillary ligand BTZ perturbed by metallic ion, and light emission around long wavelength to the radiation transition of 3MLCT of Ir(BTZ) fragment. While the triplet state 3MLCT of Ir(ppz)₂ fragment might be quenched at room temperature. For all complexes, the excitations with maximum efficiency are located at 250-310 nm, which indicates that main contributor to light emitting is ligand centered absorption($^1\pi-\pi^*$) of ppz and BTZ rather than 3MLCT transitions, and thus provides a striking evidence that there is intersystem crossing from $^1\pi-\pi^*$ state to 3MLCT state in these complexes. Compared with Ir(ppz)₃, these complexes not only have stronger phosphorescence at room temperature but also their emission color can be tuned by modifying ancillary ligand.

Keywords Iridium complexes; 1-phenylpyrazole; 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole

(Received Nov. 26, 2009; accepted Feb. 26, 2010)

* Corresponding author