

文章编号: 1000-7032(2018)05-0633-10

以 2-(苯磺酰基)苯乙酮衍生物为 辅助配体的铱配合物的合成及性质

郭庆美¹, 杨至雨², 黄国利¹, 尹新颖¹, 卞健健¹, 滕明瑜^{1*}, 李晓梅^{1*}, 汪正良^{2*}

(1. 云南师范大学 化学与化学工程学院, 云南 昆明 650500; 2. 云南民族大学 化学与环境学院, 云南 昆明 650504)

摘要: 以 2-(苯磺酰基)苯乙酮衍生物为辅助配体、2-苯基吡啶衍生物为主配体, 合成得到 (dfppy)₂-Ir(PSAP)、(tfmpppy)₂Ir(PSAP)、(ftfmppy)₂Ir(PSAP)、(dfppy)₂Ir(TSAP)、(tfmpppy)₂Ir(TSAP)、(ftfmppy)₂-Ir(TSAP) 6 个铱配合物。6 种配合物在 CH₂Cl₂ 中的液体最大发射峰在 450 ~ 502 nm 之间, 固体最大发射峰在 482 ~ 503 nm 之间, 量子效率分别为 13.2% ~ 51.1%。将配合物的固体粉用于制备以蓝光 InGaN 为基底的发光二极管, 其最大发射波长在 507 ~ 543 nm 之间, 由色坐标得到其发光在蓝绿光和黄绿光区域。其中发光效率最高为基于 (ftfmppy)₂Ir(TSAP) 的 LED, 达到 5.6 lm · W⁻¹, 而基于 (dfppy)₂Ir(PSAP) 的 LED 色坐标为 (0.316, 0.431), 发光区域最接近白光。

关键词: 2-(苯磺酰基)苯乙酮; 铱配合物; 磷光材料; 光致发光

中图分类号: O614.82⁺5 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20183905.0633

Synthesis and Properties of Ir(III) Complexes Based on 2-(Phenylsulfonyl) Acetophenone Derivatives as Auxiliary Ligands

GUO Qing-mei¹, YANG Zhi-yu², HUANG Guo-li¹, YING Xin-ying¹,
BIAN Jian-jian¹, TENG Ming-yu^{1*}, LI Xiao-mei^{1*}, WANG Zheng-liang^{2*}

(1. Faculty of Chemistry & Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

2. School of Chemistry & Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China)

* Corresponding Authors, E-mail: myteng@ynnu.edu.cn; 425931826@qq.com; wangzhengliang@foxmail.com

Abstract: Using 2-(phenylsulfonyl) acetophenone derivatives as the ancillary ligands, and 2-phenylpyridine derivatives as the main ligands, six iridium complexes (1: (dfppy)₂Ir(PSAP), 2: (tfmpppy)₂Ir(PSAP), 3: (ftfmppy)₂Ir(PSAP), 4: (dfppy)₂Ir(TSAP), 5: (tfmpppy)₂Ir(TSAP), 6: (ftfmppy)₂Ir(TSAP)) were synthesized, respectively. The complexes show phosphorescence emission maxima from 450 nm to 502 nm in CH₂Cl₂ solution with the quantum efficiencies from 13.2% to 51.1%, respectively. All the complexes exhibit emissions peaked from 482 nm to 503 nm in solid state, respectively. By using these complexes solid powder as emitters, the light emitting diodes with the blue GaN material as substrate were prepared. The CIE color coordinates are in blue-green and yellow-green regions for the LED based on all the complexes. The maximum light emitting efficiency value for (ftfmppy)₂Ir(TSAP) based LED is 5.6 lm · W⁻¹, and the color of (dfppy)₂Ir(PSAP) based LED (0.316, 0.431) is almost near-white.

Key words: 2-(phenylsulfonyl) acetophenone; iridium complexes; phosphorescent materials; photoluminescence

收稿日期: 2017-08-16; 修订日期: 2017-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(21461030); 云南省应用基础研究计划(2016FB025)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21461030); Applied Basic Research Projects of Yunnan Province (2016FB025)

1 引 言

重金属配合物由于金属中心原子强的自旋耦合作用,使原本禁阻的三重态到单重态的辐射跃迁转为允许,从而可同时收获单重态和三重态激子,使得内量子效率可能达到 100%。其中, Ir^{III} 配合物^[1-9] 由于具有好的热稳定性、短的激发态寿命、高的发光效率以及发光颜色易调节等优势^[10],成为有机磷光材料的研究热点,是一类重要的有机电致和光致发光材料。

常见的 Ir^{III} 配合物从结构上看分为 3 类: Ir(C[^]N)₃ 型、Ir(C[^]N)₂(L[^]X) 型及 Ir(C[^]N)₂(N[^]N) 离子型配合物。虽然 fac-Ir(C[^]N)₃ 表现出良好的光物理性质,但合成条件苛刻,所以目前常常用带有辅助配体(LX)的结构为 Ir(C[^]N)₂(L[^]X) 的簇配合物来代替,这里 C[^]N 为芳联氮杂芳环类主配体,如 2-苯基吡啶(ppy),苯联异喹啉(piq),2-苯并噻吩吡啶(Btp)等,L[^]X 是双齿辅助配体,例如:乙酰丙酮(acac),吡啶甲酸(pic)^[11-12]等。根据密度泛函理论计算,分子的最高占轨道(HOMO)基本集中在中心金属铱上,而最低空轨道(LUMO)通常位于环金属化的分子轨道上。虽然大多数辅助配体对最低激发态没有直接的贡献,但它们可以通过控制金属 Ir 的 d(t_{2g}) 轨道能级来控制 HOMO 的轨道能级,进而影响配合物的激发态。因此,Ir^{III} 配合物的光物理性质和载流子迁移率可以通过环金属化和辅助配体上的取代基进行调节。

本文设计合成了以强吸电子基团—F 和—CF₃ 取代的 2-苯基吡啶衍生物 2-(2,4-二氟苯基)吡啶(2-(2,4-difluorophenyl)pyridine,dfppy)、2-(4-三氟甲基苯基)吡啶(2-(4-trifluoromethylphenyl)pyridine,tfmppy)、2-(2-氟-4-三氟甲基苯基)吡啶(2-(2-fluoro-4-trifluoromethylphenyl)pyridine,ftfmpy)为主配体,以及以 S=O 和 C=O 螯合位点的 2-(苯磺酰基)苯乙酮(2-(phenylsulfonyl)acetophenone,PSAP)、2-(对甲苯磺酰基)苯乙酮(2-(p-toluenesulfonyl)acetophenone,TSAP)为辅助配体的 6 种新型 Ir^{III} 配合物,并对它们的结构、电化学性能和光学性能进行了表征。在主配体中引入氟可以增加电荷迁移率有利于电荷注入和传输平衡,C—F 键的振动频率较低,可以降低无辐射失活的速率,并且三氟甲基的体积较大,能减少分

子堆积和抑制自身猝灭^[13]。强极性的 O=S 键作为螯合配体的引入可以缩短配合物的激发态寿命,不仅可以避免 T-T 湮灭,还能提高材料的电子迁移率,对降低器件的效率衰减具有很大的改善作用,同时强配位能力的羰基的引入,还可以提高配合物的稳定性,使器件具有较高的寿命。此外,与对称性辅助配体相比,非对称的 2-(苯磺酰基)苯乙酮衍生物会有更好的电子活性以及化学修饰性,更利于用来制备多种性能各异的 Ir^{III} 配合物磷光材料。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

实验所用的试剂及药品均为市售分析纯,其中主要试剂芳基硼酸及溴吡啶购自上海毕得医药科技有限公司,辅助配体苯磺酰基苯乙酮衍生物购自北京百灵威科技有限公司。红外光谱由 Bruker TENSOR27 红外光谱仪测定;核磁共振数据由 Bruker 公司 500 MHz 核磁共振波谱仪测定(TMS 内标,CDCl₃ 及 d⁶-DMSO 做溶剂);质谱数据由 Bruker 公司 micrOTOF II 质谱仪测定;紫外吸收光谱数据由上海美谱达 UV-3100 紫外-可见分光光度计测得;荧光光谱数据由 Hitachi F-4600 荧光分光光度计测得。LED 发光性能由虹谱 HPS2000 高精度快速光谱分析系统测得。

配合物的发光量子效率的计算公式为:

$$\Phi_s = \Phi_{std} [I_s A_{sta} / (I_{std} A_s)] (\eta_s / \eta_{std})^2, \quad (1)$$

其中, Φ_s 和 Φ_{std} 分别代表待测样品和标准物质的发光量子产率, I_s 和 I_{std} 表示样品和基准物质在最大激发波长下的荧光积分强度, A_{std} 和 A_s 分别代表样品和基准物质在激发波长下的吸光度, η_s 和 η_{std} 分别代表样品和基准物质的溶剂折光率。计算时用 Ir(ppy)₃ 作为基准物质,其磷光量子效率为 0.4^[14]。

循环伏安图由上海华辰电化学工作站测得。其中 Ag/Ag⁺ 作为参比电极,铂盘电极为工作电极,铂丝电极为辅助电极。用除氧的二氯甲烷作溶剂,二茂铁作为内标,扫描速度为 100 mV · s⁻¹,扫描范围为 -1.8 ~ 1.8 V,0.1 mol · L⁻¹ 的四丁基六氟磷酸铵作为支持电解质。

2.2 配合物的合成

配合物的合成路线如图 1 所示。

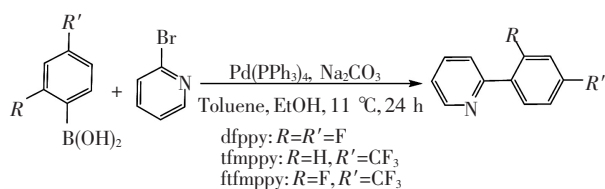


图1 主配体的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of main ligands

2.2.1 主配体的合成

称量 20 mmol 溴吡啶与 24 mmol 苯硼酸($n:n=1:1.2$)在 250 mL 圆底烧瓶中混合,再加入 0.6 mmol 四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)作为催化剂。用 90 mL 甲苯、30 mL 无水乙醇、30 mL 碳酸钠(2 mol/L)($v:v:v=3:1:1$)的混合溶液做溶剂^[15]。在氮气保护下加热回流 24 h。反应结束后冷却至室温,过滤除去固体,用二氯甲烷将有机层萃取出来,重复 3 次,用饱和 NaCl 溶液洗剂萃取得到的有机物,将适量无水 Na_2SO_4 固体放入装有样品的锥形瓶中,干燥 5 h 后蒸除溶剂,用硅胶柱(PE:EA=20:1)提纯,得到纯的产品。

2-(2,4-二氟苯基)吡啶(2-(2,4-difluorophenyl)pyridine, dfppy):

无色液体 3.52 g,产率 92.1%。¹H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.74 (dt, $J=4.8, 1.3$ Hz, 1H), 8.03 (td, $J=8.8, 6.7$ Hz, 1H), 7.81 ~ 7.73 (m, 2H), 7.32 ~ 7.25 (m, 1H), 7.09 ~ 7.00 (m, 1H), 6.94 (ddd, $J=11.3, 8.8, 2.5$ Hz, 1H)。

2-(4-三氟甲基苯基)吡啶(2-(4-trifluoromethylphenyl)pyridine, tfmppy):

白色固体 4.31 g,产率:96.5%。¹H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.76 (d, $J=4.4$ Hz, 1H), 8.14

(d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.82 (m, 2H), 7.76 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.35 ~ 7.31 (m, 1H)。

2-(2-氟-4-三氟甲基苯基)吡啶(2-(2-fluoro-4-trifluoromethylphenyl)pyridine, ftfmpy):

无色液体 4.39 g,产率 90.6%。¹H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.75 (dt, $J=4.6, 1.4$ Hz, 1H), 8.07 (td, $J=8.5, 6.9$ Hz, 1H), 7.44 ~ 7.35 (m, 3H), 7.28 (m, 1H), 6.90 (m, 1H)。

2.2.2 氯桥配合物的合成

将 4 mmol 水合氯化铱与 19 mmol 主配体($n:n=1:4.75$)混合于 25 mL 烧瓶中,加 12 mL 乙二醇乙醚和水($v:v=3:1$)混合,氮气保护下加热回流 24 h。反应结束后冷却,抽滤取固体,并用水和乙醇洗涤,得到黄色氯桥配合物,干燥,待用。

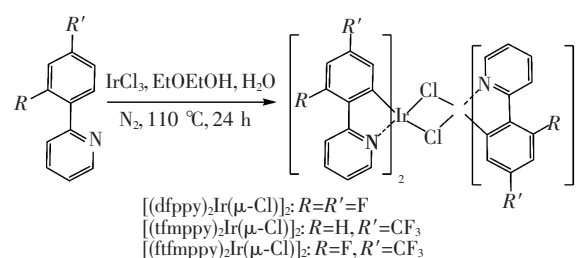


图2 氯桥配合物的合成路线

Fig. 2 Synthetic routes of chlorine-bridged complexes

2.2.3 磷光配合物的合成

称取 1 mmol 氯桥配合物和 2.5 mmol 2-(苯磺酰基)苯乙酮衍生物($n:n=1:2.5$)混合于 50 mL 三颈烧瓶,再加入 2.5 mmol 无水碳酸钠,用 N,N-二甲基甲酰胺使氯桥配合物完全溶解,氮气保护下加热回流 24 h。反应结束后减压蒸馏蒸除溶剂,用硅胶柱(二氯甲烷:甲醇)纯化,得到纯的产品。

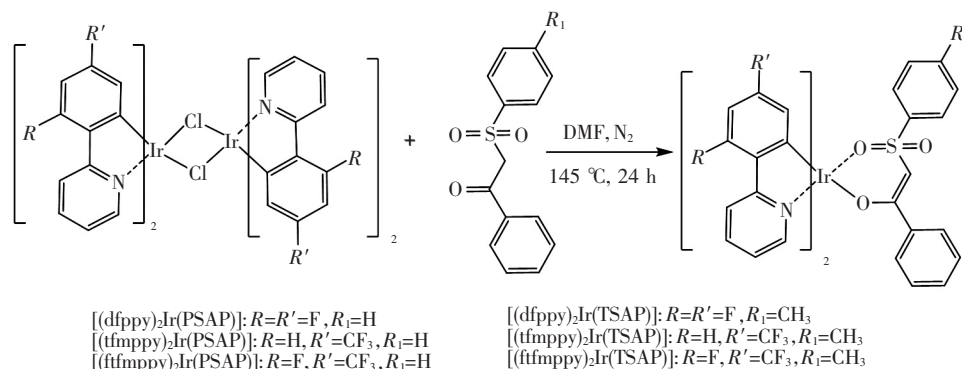


图3 磷光配合物的合成路线

Fig. 3 Synthetic routes of phosphorescent complexes

[2-(2,4-二氟苯基)吡啶]铱[2-(苯磺酰基)苯乙酮] (([2-(2,4-difluorophenyl)pyridine]₂-Ir[2-(phenylsulfonyl)acetophenone]), (dfppy)₂-Ir(PSAP)): 淡黄色固体 0.30 g, 产率: 18.2%。¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ: 10.56 (s, 2H), 8.00 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.58 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 7.03 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 6.78 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 6.52 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 6.46 ~ 6.33 (m, 2H), 5.76 (s, 1H), 5.17 (dd, *J* = 8.3, 2.0 Hz, 2H)。¹³C NMR (125 MHz, DMSO) δ: 98.3, 113.1, 113.3, 121.4, 122.9, 125.7, 126.8, 127.5, 128.1, 128.8, 139.2, 149.2, 154.2, 158.9, 160.9, 162.7, 163.9, 165.9。IR (KBr) ν: 3 108, 3 066, 2 920, 2 857, 1 605, 1 585, 1 487, 1 432, 1 404, 1 383, 1 300, 1 215, 1 223, 1 160, 1 126, 1 112, 1 070, 1 028, 987, 854, 785, 756, 695, 583, 527 cm⁻¹。MS (ESI-TOF) Calcd: 832.10 [M⁺]; Found: *m/z* 573.055 0 [M⁺-PSAP]。

[2-(4-三氟甲基苯基)吡啶]铱[2-(苯磺酰基)苯乙酮] (([2-(4-trifluoromethyl-phenyl)pyridine]₂-Ir[2-(phenylsulfonyl)acetophenone]), (tfmpy)₂-Ir(PSAP)): 黄绿色固体 0.39 g, 产率: 21.9%。¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ: 10.54 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H), 8.02 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.64 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 6.95 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 6.69 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 6.49 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 5.91 (s, 2H), 5.76 (s, 1H)。¹³C NMR (125 MHz, DMSO) δ: 97.0, 118.7, 120.6, 123.4, 123.9, 125.6, 125.9, 126.8, 127.0, 128.1, 128.4, 138.7, 147.8, 153.9, 166.1。IR (KBr) ν: 3 122, 3 080, 2 920, 2 857, 1 620, 1 612, 1 571, 1 494, 1 439, 1 383, 1 320, 1 279, 1 251, 1 167, 1 126, 1 070, 1 028, 1 014, 994, 889, 826, 785, 750, 695, 604, 520 cm⁻¹。MS (ESI-TOF) Calcd: 896.11 [M⁺]; Found: *m/z* 637.066 7 [M⁺-PSAP]。

[2-(2-氟-4-三氟甲基苯基)吡啶]铱[2-(苯磺酰基)苯乙酮] ([2-(2-fluoro-4-trifluoromethyl-phenyl)pyridine]₂-Ir[2-(phenylsulfonyl)acetophenone]), (ftfmpy)₂-Ir(PSAP)): 黄绿色固体 0.38

g, 产率: 20.5%。¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ: 10.77 (s, 1H), 8.15 ~ 8.07 (m, 1H), 7.91 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.74 (t, *J* = 6.7 Hz, 1H), 6.98 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 6.71 (t, *J* = 7.7 Hz, 3H), 6.43 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 5.76 (s, 1H), 5.71 (s, 2H)。¹³C NMR (125 MHz, DMSO) δ: 107.0, 122.3, 122.8, 124.1, 124.3, 125.6, 125.9, 126.8, 128.1, 128.7, 134.6, 139.5, 149.1, 154.6, 158.0, 160.1, 163.3。IR (KBr) ν: 3 101, 3 059, 2 927, 2 857, 1 647, 1 612, 1 571, 1 487, 1 404, 1 327, 1 288, 1 209, 1 153, 1 084, 1 028, 924, 875, 854, 785, 757, 709, 688, 583, 513 cm⁻¹。MS (ESI-TOF) Calcd: 928.09 [M⁺]; Found: *m/z* 673.049 7 [M⁺-PSAP]。

[2-(2,4-二氟苯基)吡啶]铱[2-(对甲苯磺酰基)苯乙酮] (([2-(2,4-difluorophenyl)pyridine]₂-Ir[2-(*p*-toluenesulfonyl)acetophenone]), (dfppy)₂-Ir(TSAP)): 黄绿色固体 0.31 g, 产率: 18.5%。¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ: 10.51 (s, 2H), 8.00 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.55 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 6.56 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 6.39 (d, *J* = 7.8 Hz, 7H), 5.76 (s, 1H), 5.15 (dd, *J* = 8.3, 2.0 Hz, 2H), 2.10 (s, 3H)。¹³C NMR (DMSO, 125 MHz) δ: 24.8, 100.0, 102.0, 117.3, 117.4, 126.4, 129.1, 129.6, 130.8, 131.4, 133.8, 141.9; ¹³C NMR (DMSO, 500 MHz) δ: 143.5, 148.0, 157.4, 163.1, 165.0, 168.3。IR (KBr) ν: 3 108, 3 065, 2 924, 2 852, 1 612, 1 603, 1 571, 1 486, 1 434, 1 398, 1 251, 1 221, 1 163, 1 136, 1 119, 1 038, 972, 862, 811, 752, 708, 642, 590 cm⁻¹。MS (ESI-TOF) Calcd: 846.12 [M⁺]; Found: *m/z* 573.053 3 [M⁺-TSAP]。

[2-(4-三氟甲基苯基)吡啶]铱[2-(对甲苯磺酰基)苯乙酮] (([2-(4-trifluoromethylphenyl)pyridine]₂-Ir[2-(*p*-toluenesulfonyl)acetophenone]), (tfmpy)₂-Ir(TSAP)): 黄绿色固体 0.41 g, 理论产量为 1.79 g, 产率: 22.8%。¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ: 10.46 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H), 8.00 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.87 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.58 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 6.87 (s, 2H), 6.62 ~ 6.29 (m, 7H),

5.87(s, 2H), 5.76(s, 1H), 5.33(t, $J = 4.8$ Hz, 2H), 2.5(s, 3H)。 ^{13}C NMR(125 MHz, DMSO) δ : 24.7, 119.0, 119.6, 122.8, 123.1, 123.8, 124.9, 125.4, 127.5, 127.7, 129.7, 129.9, 138.0, 139.4, 146.6, 153.8, 169.9。IR(KBr) ν : 3 122, 3 081, 2 920, 2 864, 1 647, 1 612, 1 571, 1 487, 1 439, 1 332, 1 258, 1 160 cm^{-1} 。MS (ESI-TOF) Calcd: 910.13 [M^+]; Found: m/z 637.066 6 [M^+ -TSAP]。

[2-(2-氟-4-三氟甲基苯基)吡啶]铱[2-(对甲苯磺酰基)苯乙酮] ($([2-(2\text{-fluoro-4-trifluoromethylphenyl})\text{pyridine}]_2\text{Ir}[2-(p\text{-toluenesulfonyl})\text{acetophenone}]$), (ffmppy) $_2$ Ir(TSAP)): 黄绿色固体 0.37 g, 产率: 19.8%。 ^1H NMR(500 MHz, DMSO) δ : 10.68(d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 8.12(t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.92(d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.73(t, $J = 6.6$ Hz, 1H), 6.77(d, $J = 12.5$ Hz, 1H), 6.50(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.30(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 5.66(s, 1H), 4.14(q, $J = 5.2$ Hz, 2H), 2.12(s, 3H)。 ^{13}C NMR(125 MHz, DMSO) δ : 24.3, 110.8, 111.1, 125.7, 126.7, 127.8, 127.9, 128.0, 129.1, 131.6, 137.8, 142.6, 143.9, 148.1, 157.9, 160.3, 162.1, 164.2, 167.5, 167.6。IR(KBr) ν : 3 108, 3 066, 2 920, 2 843, 1 612, 1 571, 1 494, 1 460, 1 411, 1 376, 1 293, 1 216, 1 181, 1 160, 1 035, 1 014, 931, 882, 861, 806, 792, 764, 709, 639, 583, 513 cm^{-1} 。MS (ESI-TOF) Calcd: 946.11 [M^+]; Found: m/z 673.049 4 [M^+ -TSAP]。

2.3 发光二极管的制备

用固晶胶把 InGaN 芯片粘在支架上,在烘箱中 150 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 1 h,将胶水烤干,使芯片与支架粘连接在一起;将芯片的正负极分别与支架碗杯的正负极用金线相连接,使芯片与支架焊接在一起,形成导电回路;将道康宁 AB 胶与铱配合物固体粉末按 1:1 比例混合均匀后加入已焊接好金线的支架碗杯中,再次放入烘箱中在 150 $^{\circ}\text{C}$ 恒温固化 1 h;用胶水(环氧树脂)将已固晶、焊线和涂粉的半成品封装起来;将环氧树脂固化充分,同时将 LED 热老化;将整片的支架切割成单颗材料;对经过封装和老化试验的 LED 进行光电参数测试。其中裸管在 5 V 电压、20 mA 电流下的效率为 1.0

$\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 光物理性质

6 个磷光配合物在二氯甲烷溶液中的紫外-可见光谱如图 4 所示,由紫外-可见光谱图可以看出,6 个配合物的吸收光谱形状相似,只有吸收峰的位置有微小的变化,这样的变化是由配体中的取代基的不同引起的。在二氯甲烷溶液中配合物都出现 3 个明显的吸收峰,其中波长小于 360 nm 的吸收峰由主配体间单线态的跃迁引起,波长大于 360 nm 的吸收峰由金属和配体间的电荷转移态跃迁($^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$)所致^[16],这也表明了中心金属铱具有强的自旋轨道耦合,实现了单重态与多重态的混合,这对提高配合物的发光效率有着重要意义。

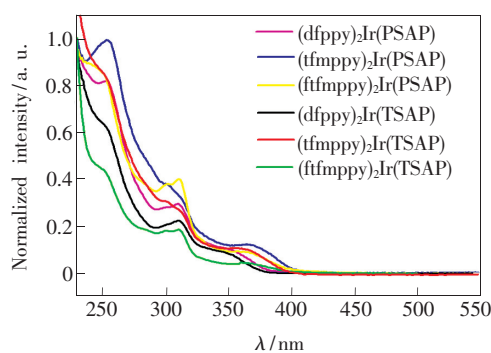


图4 以 PSAP 和 TSAP 为辅助配体的配合物的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of the complexes with PSAP and TSAP as auxiliary ligands

在二氯甲烷溶液中的发射光谱如图 5 所示。配合物在二氯甲烷溶液中的发射波长显示,PSAP 和 TSAP 为辅助配体的铱配合物的最大发射波长位于 479 ~ 495 nm。当主配体相同时,由—CH₃ 取代的 TSAP 为辅助配体与 PSAP 为辅助配体的配合物相比, (dfppy) $_2$ Ir(PSAP) 与 (dfppy) $_2$ -Ir(TSAP)、(tfmppy) $_2$ Ir(PSAP) 与 (tfmppy) $_2$ -Ir(TSAP)、(ffmppy) $_2$ Ir(PSAP) 与 (ffmppy) $_2$ -Ir(TSAP) 最大发射波长红移 1 ~ 9 nm。与 Ir(dfppy) $_3$ ^[17] 相比,配合物 (dfppy) $_2$ Ir(PSAP) 和 (dfppy) $_2$ Ir(TSAP) 的发射波长分别蓝移 23 nm 和 22 nm;与 Ir(tfmppy) $_3$ ^[18] 相比,(tfmppy) $_2$ -Ir(PSAP) 和 (tfmppy) $_2$ Ir(TSAP) 的发射波长分别蓝移 32 nm 和 23 nm;与我们合成的 Ir(ffmppy) $_3$ 相比,

(ftfmpy)₂Ir(PSAP) 和 (ftfmpy)₂Ir(TSAP) 的发射波长蓝移 22 nm 和 21 nm。这样的移动表明辅助配体 PSAP 和 TSAP 对配合物的发射波长具有调节作用。值得一提的是, (dfppy)₂Ir(PSAP) 与 (dfppy)₂Ir(TSAP) 均有两个发射峰, 其中一个在 450 nm, 另一个在 480 nm。而同样以 dfppy 为主配体的 FIrpic^[3,10-11] 与 FIr6^[3], 前者的最大发射峰在 470 nm 和 494 nm, 后者的最大发射峰在 460 nm 处。相较于这两种著名的蓝色磷光材料, 我们合成得到的这两个材料的发射光谱更接近纯蓝

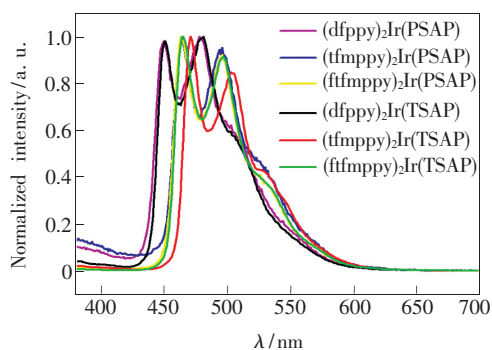


图 5 以 PSAP 和 TSAP 为辅助配体的配合物在二氯甲烷溶液中的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of complexes of PSAP and TSAP as auxiliary ligands in dichloromethane solution

光。我们推测这是由于磺酰基团更强的吸电子能力所致。

固体的发射光谱如图 6 所示, 从固体发射光谱中可以看出, 该类配合物的固体最大发射波长位于 479 ~ 503 nm, 与相同主配体的其他配合物相比^[19-20], 以 2-(苯磺酰基)苯乙酮衍生物为辅助配体的配合物的固体和溶液的最大发射波长的差别很小, 相差最大的不到 10 nm, 这表明新合成的配合物在固态下的 p-p 堆积相互较小^[19,21], 辅助配体对配合物发光波长具有调节作用。

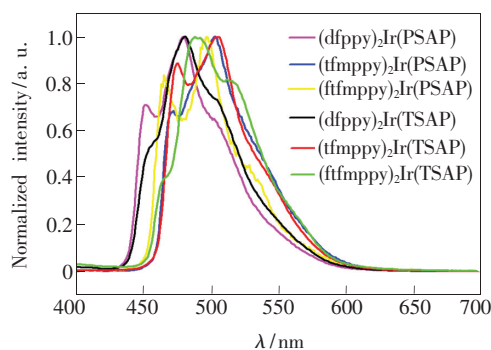


图 6 以 PSAP 和 TSAP 为辅助配体的配合物的固体发射光谱

Fig. 6 Solid emission spectra of complexes with PSAP and TSAP as auxiliary ligands

表 1 以 PSAP 和 TSAP 为辅助配体的配合物的光物理性质

Tab. 1 Photophysical properties of the complexes with PSAP and TSAP as auxiliary ligands

Complexes	$\lambda_{\text{Abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{Em,max}}/\text{nm}$	CIE(x, y)	$\Phi_{\text{em}}/\%$
(dfppy) ₂ Ir(PSAP)	253/310/356	450, 479/479	(0.15, 0.21)/(0.14, 0.25)	21.3
(tfmpy) ₂ Ir(PSAP)	255/303/373	493/502	(0.15, 0.31)/(0.17, 0.47)	50.8
(ftfmpy) ₂ Ir(PSAP)	248/313/366	495/498	(0.15, 0.31)/(0.15, 0.37)	50.5
(dfppy) ₂ Ir(TSAP)	251/312/368	450, 480/484	(0.14, 0.22)/(0.15, 0.30)	13.2
(tfmpy) ₂ Ir(TSAP)	254/309/362	502/503	(0.16, 0.40)/(0.16, 0.46)	51.1
(ftfmpy) ₂ Ir(TSAP)	250/310/365	496/488	(0.15, 0.32)/(0.17, 0.46)	50.3

配合物的光物理性质测定结果如表 1 所示, 由测试结果可以发现, 6 个配合物中除 (dfppy)₂Ir(PSAP) 和 (dfppy)₂Ir(TSAP) 在蓝光区域, 其余化合物在蓝绿光区域。经过计算得到配合物的发光量子产率在 13.2% ~ 51.1%, 当辅助配体相同时, 主配体中有一 CF₃ 取代的配合物表现出较高的磷光量子产率, 这表明强吸电子基团的引入有利于提高配合物的发光效率。与 Ir(dfppy)₃^[17] 相比, 配合物 (dfppy)₂Ir(DSAP) 和 (dfppy)₂Ir(TSAP) 的量子效率相对较小; 与 Ir(tfmpy)₃^[18] 相比, (tfmpy)₂Ir(DSAP) 和 (tfmpy)₂Ir(TSAP)

的量子效率分别提高 46.2% 和 47.5%; 与我们合成的 Ir(ftfmpy)₃ 相比, (ftfmpy)₂Ir(DSAP) 和 (ftfmpy)₂Ir(TSAP) 的量子效率分别提高 44.2% 和 44%。由此可得, 辅助配体 DSAP 和 TSAP 的引入在很大程度上提高了配合物的发光效率。

3.2 电化学性质

取二茂铁的真空 HOMO 能级为 -4.5 eV, 通过比较测得的配合物与二茂铁的 C-V 曲线氧化电位相对值得到各个配合物的 HOMO 能级, 再结合其紫外-可见吸收光谱, 计算得到分子的 HOMO/LUMO 能级, 配合物的电化学性质测试结果如表

2 所示。由测试结果可以看出, 与其他配合物相比, 以 dfppy 为主配体的 $(dfppy)_2Ir(PSAP)$ 和 $(dfppy)_2Ir(TSAP)$ 的 LUMO 能级较高, 这是由于—F 的吸电子能力比—CF₃ 的相对较弱, 而配合物的 LUMO 能级由主配体提供^[22], 对配合物的 LUMO 能级降低得较少, 致使分子能隙变宽, 发射波长蓝移。当主配体相同时, 不同的辅助配体的配合物的分子能级也存在差异。与 $(dfppy)_2-$

$Ir(PSAP)$ 相比, $(dfppy)_2Ir(TSAP)$ 的能隙减小 0.02 eV; 与 $(tfmpppy)_2Ir(PSAP)$ 相比, $(tfmpppy)_2Ir(TSAP)$ 的能隙减小 0.09 eV; 与 $(ftfmpppy)_2Ir(PSAP)$ 相比, $(ftfmpppy)_2Ir(TSAP)$ 的能隙减小 0.15 eV。这样的微小变化可以解释为由辅助配体 TSAP 中苯环对位上的—CH₃ 引起的。这表明辅助配体上有不同的取代基会影响配合物的电化学性质。

表 2 以 PSAP 和 TSAP 为辅助配体的配合物的电化学性质

Tab. 2 Electrochemical properties of the complexes with PSAP and TSAP as auxiliary ligands

Complexs	λ_{onset}/nm	E_{OX}	E_{onset}	HOMO/eV	E_g/eV	LUMO/eV
$(dfppy)_2Ir(PSAP)$	382	0.93	0.71	-5.07	3.25	-1.82
$(tfmpppy)_2Ir(PSAP)$	400	0.95	0.79	-5.15	3.10	-2.05
$(ftfmpppy)_2Ir(PSAP)$	404	0.87	0.64	-5.00	3.07	-1.93
$(dfppy)_2Ir(TSAP)$	378	0.88	0.67	-5.03	3.23	-1.75
$(tfmpppy)_2Ir(TSAP)$	412	0.95	0.76	-5.12	3.01	-2.11
$(ftfmpppy)_2Ir(TSAP)$	439	0.93	0.75	-5.11	2.82	-2.29

3.3 光致发光性能

以 PSAP 和 TSAP 为辅助配体的配合物制备得到二极管的发射光谱如图 7 所示, 发光性能测试结果如表 3 所示, 发光图片如图 8 所示。

由谱图可得, 以 PSAP 和 TSAP 为辅助配体的配合物最大光致发光波长位于 507 ~ 543 nm 之间, 配合物的最大发射波长主要受主配体影响, 而辅助配体对配合物的最大发射波长影响较小。其中以 dfppy 为主配体的配合物最大发射波长较短, 属于蓝绿光发射, 其他配合物主要在绿光区。同时, 这些配合物的光致发光谱与其固体发射光谱相似, 这是由于制备发光二极管使用了纯的配合物固体粉末, 没有对粉末进行掺杂的缘故。

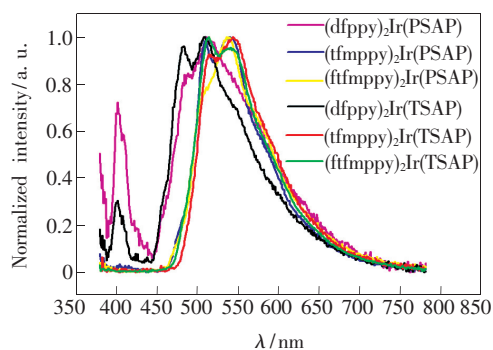


图 7 以 PSAP 和 TSAP 为辅助配体的配合物二极管的发射光谱

Fig. 7 Emission spectra of complex diodes with PSAP and TSAP as auxiliary ligands

表 3 以 PSAP 和 TSAP 为辅助配体的配合物二极管的发光性能

Tab. 3 Luminescent properties of complex diodes with PSAP and TSAP as auxiliary ligands

Complexs	$\lambda_{Em,max}/nm$	CIE(x, y)	Efficiency/(lm · W ⁻¹)	Purity/%
$(dfppy)_2Ir(PSAP)$	511	(0.316, 0.431)	1.3	24.8
$(tfmpppy)_2Ir(PSAP)$	536	(0.341, 0.559)	4.1	70.9
$(ftfmpppy)_2Ir(PSAP)$	536	(0.360, 0.559)	3.6	76.4
$(dfppy)_2Ir(TSAP)$	507	(0.284, 0.437)	1.9	20.9
$(tfmpppy)_2Ir(TSAP)$	543	(0.369, 0.574)	1.3	83.5
$(ftfmpppy)_2Ir(TSAP)$	514	(0.351, 0.573)	5.6	77.7

从效率来看, 基于这些配合物的光致发光二极管的发光效率在 1.3 ~ 5.6 lm · W⁻¹ 之间, 色纯

度在 20.9% ~ 83.5% 之间, 材料性能处于中等偏上水平。该结果与配合物的内量子产率相符合,

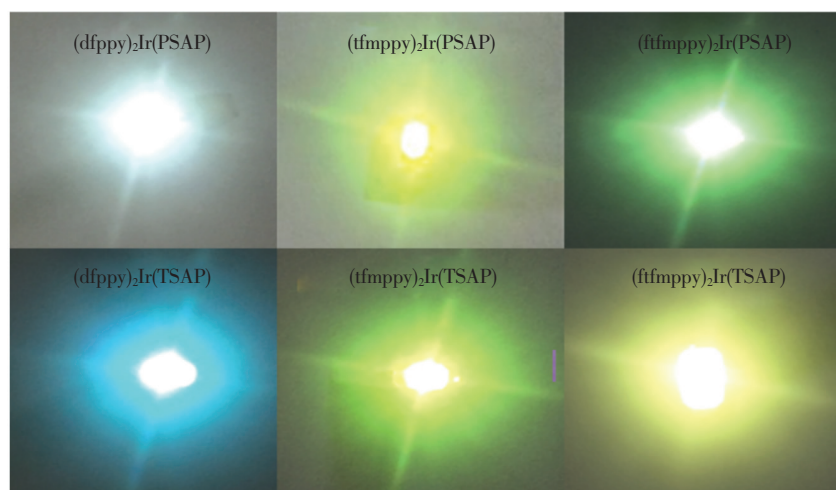


图 8 以 PSAP 和 TSAP 为辅助配体的配合物二极管的发光图片

Fig. 8 Luminescent pictures of complex diodes with PSAP and TSAP as auxiliary ligands

发光颜色偏绿光的配合物制备的光致发光二极管发光效率较高,而发光颜色为蓝绿光的配合物制备得到的光致发光二极管发光效率和色纯度偏低,这与文献报道的结果相符合^[23]。

从发光颜色上看,在 395 nm 的激发波长下,配合物 $(dfppy)_2Ir(PSAP)$ 、 $(ftfmpppy)_2Ir(PSAP)$ 、 $(tfmpppy)_2Ir(TSAP)$ 、 $(ftfmpppy)_2Ir(TSAP)$ 制备的二极管发射波长在蓝绿光到黄绿光区域,配合物 $(dfppy)_2Ir(PSAP)$ 、 $(dfppy)_2Ir(TSAP)$ 制备的二极管的发射波长在蓝绿光区域。其中配合物 $(dfppy)_2Ir(PSAP)$ 的 LED 色坐标与白光接近,通过将该类磷光体与适当的蓝色和红色磷光体组合来获得发白光的 LED 是有利的,因为最常用的方法是将红色、绿色、蓝色磷光体与 GaN/InGaN 芯片组合^[24]。从应用的角度来看,每种合适的单色 LED 磷光体必须满足以下必要的条件:(1) 磷光体必须有效地吸收 InGaN 芯片发射的 400 nm 激发能量,但是任何单色磷光体不能吸收所有这种能量,否则其他磷光粉可能无法有效激发;(2) 在 400 nm 激发下,发光体显示较高的发光强度;(3) 发光体的色度坐标接近 NTSC (国家电视标准委员会) 标准值^[24]。本文合成的配合物中除 $(dfppy)_2Ir(PSAP)$ 和 $(dfppy)_2Ir(TSAP)$ 的色纯度较低外,其余 4 种配合物均满足以上条件,因此可以作为三波段白色 LED 的

绿色组分的良好候选材料。

4 结 论

本文首次利用 2-(苯磺酰基)苯乙酮衍生物 PSAP 和 TSAP 作为辅助配体,合成得到了 6 种新型 Ir^{III} 磷光配合物,并用核磁和红外数据对它们的结构进行了鉴定。通过对磷光配合物的发光性质和电化学性质进行测试分析,表明这些配合物的发射波长范围为 450 ~ 502 nm,发光区域为蓝绿光至绿光区,波长覆盖范围为 23 nm,通过调节主配体及辅助配体的结构,能够小范围内对配合物最大发射波长进行调控。在 6 种配合物中,主配体中含有三氟甲基取代的配合物的发光量子效率较高,均在 50% 左右;而含有氟取代的配合物的发光量子效率仅为 20% 左右。主要由于三氟甲基的吸电子能力很强,使配合物的 LUMO 能级降低,能隙变窄,从而提高了配合物的量子效率。将配合物的固体粉末用于制作发光二极管,并测试了二极管的发光性能。二极管的最大发射波长在 511 ~ 543 nm,发光效率在 $1.3 \sim 5.6 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$,其中 $(tfmpppy)_2Ir(PSAP)$ 、 $(ftfmpppy)_2Ir(PSAP)$ 、 $(tfmpppy)_2Ir(TSAP)$ 、 $(ftfmpppy)_2Ir(TSAP)$ 4 种配合物都具有较高的色纯度,因此可以作为绿光组分用于白光 LED 的制作。

参 考 文 献:

- [1] KANG D M, KANG J W, PARK J W, *et al.*. Iridium complexes with cyclometalated 2-cycloalkenyl-pyridine ligands as

- highly efficient emitters for organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 20(10):2003-2007.
- [2] CHEN Z Q, BIAN Z Q, HUANG C H. Functional Ir^{III} complexes and their applications [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(13):1534-1539.
- [3] XIAO L X, CHEN Z J, QU B, *et al.*. Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(8):926-952.
- [4] RAI V K, NISHIURA M, TAKIMOTO M, *et al.*. Bis-cyclometalated Iridium(III) complexes bearing ancillary guanidinate ligands. Synthesis, structure, and highly efficient electroluminescence [J]. *Inorg. Chem.*, 2012, 51(2):822-835.
- [5] MONTI F, KESSLER F, DELGADO M, *et al.*. Charged bis-cyclometalated iridium(III) complexes with carbene-based ancillary ligands [J]. *Inorg. Chem.*, 2013, 52(18):10292-10305.
- [6] LEE S, KIM S O, SHIN H, *et al.*. Deep-blue phosphorescence from perfluoro carbonyl-substituted iridium complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(38):14321-14328.
- [7] KIM J B, HAN S H, YANG K, *et al.*. Highly efficient deep-blue phosphorescence from heptafluoropropyl-substituted iridium complexes [J]. *Chem. Comm.*, 2015, 51(1):58-61.
- [8] SAHIN C, GOREN A, VARLIKLI C. Synthesis, characterization and photophysical properties of iridium complexes with amidinate ligands [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2014, 772-773:68-78.
- [9] LIU X, ZHANG S, JIN Y M, *et al.*. Syntheses, crystal structure and photophysical property of iridium complexes with 1,3,4-oxadiazole and 1,3,4-thiadiazole derivatives as ancillary ligands [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2015, 785:11-18.
- [10] 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]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(18):4304-4312.
- [11] YOU Y, 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.
- [12] TAO Y T, YANG C L, QIN J G. Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40(5):2943-2970.
- [13] ZHU M R, ZOU J H, HU S J, *et al.*. Highly efficient single-layer white polymer light-emitting devices employing triphenylamine-based iridium dendritic complexes as orange emissive component [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(2):361-366.
- [14] KING K A, SPELLANE P J, WATTS R J. Excited-state properties of a triply ortho-metalated iridium(III) complex [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107(5):1431-1432.
- [15] DE GROOT D, DE WAAL B F M, REEK J N H, *et al.*. Noncovalently functionalized dendrimers as recyclable catalysts [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(35):8453-8458.
- [16] GRISHTEIN J, FRYDMAN L. Solid state separated-local-field NMR spectroscopy on half-integer quadrupolar nuclei: principles and applications to borane analysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(24):7451-7460.
- [17] LAMANSKY S, KWONG R C, NUGENT M, *et al.*. Molecularly doped polymer light emitting diodes utilizing phosphorescent Pt(II) and Ir(III) dopants [J]. *Org. Electron.*, 2001, 2(1):53-62.
- [18] TENG M Y, WANG C C, JING Y M, *et al.*. Efficient green organic light-emitting diodes with *fac*-tris(2-(4-trifluoromethylphenyl)pyridine)iridium complex as emitter [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2013, 29(7):1490-1496.
- [19] TENG M Y, ZHANG S, JIN Y M, *et al.*. Efficient organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off at high brightness using iridium emitters based on 2-(4-trifluoromethyl-6-fluoro phenyl)pyridine and tetraphenylimidodiphosphate derivatives [J]. *Dyes Pigm.*, 2014, 105:105-113.
- [20] XU Q L, WANG C C, LI T Y, *et al.*. Syntheses, photoluminescence, and electroluminescence of a series of iridium complexes with trifluoromethyl-substituted 2-phenylpyridine as the main ligands and tetraphenylimidodiphosphate as the ancillary ligand [J]. *Inorg. Chem.*, 2013, 52(9):4916-4925.
- [21] KWON T H, CHO H S, KIM M K, *et al.*. Color tuning of cyclometalated iridium complexes through modification of phenylpyrazole derivatives and ancillary ligand based on *ab initio* calculations [J]. *Organometallics*, 2005, 24(7):1578-1585.

- [22] SHEU J K, CHANG S J, KUO C H, *et al.*. White-light emission from near UV InGaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2003, 15(1):18-20.
- [23] ZHU Y C, ZHOU L, LI H Y, *et al.*. Highly efficient green and blue-green phosphorescent OLEDs based on iridium complexes with the tetraphenylimidodiphosphinate ligand [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(35):4041-4046.
- [24] WANG Z J, LIANG H B, ZHOU L Y, *et al.*. Luminescence of $(\text{Li}_{0.333}\text{Na}_{0.334}\text{K}_{0.333})\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$ and its application in near UV InGaN-based light-emitting diode [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 412(4-6):313-316.



郭庆美(1992 -),女,云南永平人,博士研究生,2016年于云南师范大学获得硕士学位,主要从事 OLEDs 发光材料的研究。

E-mail: 1641639949@qq.com



李晓梅(1964 -),女,山西武乡人,博士,副教授,2014年于昆明理工大学获得博士学位,主要从事 OLEDs 发光材料和环境治理的研究。

E-mail: 425931826@qq.com



滕明瑜(1981 -),男,湖南凤凰人,博士,副教授,2009年于南京大学获得博士学位,主要从事 OLEDs 发光材料的研究。

E-mail: myteng@ynnu.edu.cn



汪正良(1978 -),男,安徽东至人,博士,教授,2006年于中山大学获得博士学位,主要从事发光材料的研究。

E-mail: wangzhengliang@foxmail.com