

文章编号: 1000-7032(2019)06-0735-08

氟代吡啶甲酸解离的环金属铱配合物及其电致化学发光性能

潘 淼, 胡媛媛, 张 曼, 童碧海*, 张千峰*, 周会东, 时 鹏

(安徽工业大学 冶金工程学院, 分子工程与应用化学研究中心, 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 以2-苯基吡啶为主配体、以氟修饰的吡啶-2-甲酸为辅助配体合成一系列环金属中性铱配合物。产物结构通过核磁及质谱进行了确认,对其光物理性能研究表明,这些配合物的发光波长在498~516 nm之间,属于绿光发射。没有氟取代的配合物 **Ir1** 量子效率最高,达到32%,而由于2位氟取代的位阻影响 **Ir4** 的量子效率最低只有6%,其他氟取代配合物的量子效率在13%~16%之间。引入氟原子后配合物的氧化电位都有所增加,氧化电位由511 mV增加到547~574 mV之间。热稳定性也在氟取代后增加,由142 °C提高到187~380 °C之间,**Ir4** 提高的最少,为187 °C。应用于电致化学发光时,除 **Ir4** 外,氟取代都能增加其电致化学发光强度,由332增加到333~370之间。而配合物 **Ir4** 的发光强度只有203。以上结果表明氟取代的效果跟位置有很大关系,2位氟取代由于位阻效应,使配合物的量子效率及稳定性都有不利影响,而其他位置的取代则能提高配合物的这些性能。该研究结果对设计开发综合性能优异的发光材料具有借鉴意义。

关键词: 环金属铱配合物; 吡啶甲酸; 氟化学; 电致化学发光

中图分类号: O641.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20194006.0735

Electrochemiluminescence Properties of Cyclometalated Iridium(III) Complexes Containing Fluorinated Picolinic Acid Ancillary Ligands

PAN Miao, HU Yuan-yuan, ZHANG Man, TONG Bi-hai*,

ZHANG Qian-feng*, ZHOU Hui-dong, SHI Peng

(Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, School of Metallurgy Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

* Corresponding Authors, E-mail: tongbihai@163.com; zhangqf@ahut.edu.cn

Abstract: A series of neutral cyclometalated iridium(III) complexes (**Ir1**–**Ir5**), which containing 2-phenylpyridine main ligand and fluorinated picolinic acid ancillary ligands, were synthesized with main ligand of 2-phenylpyridine and ancillary ligand of 2-pyridine carboxylic acid. The structures of the complexes were confirmed by the NMR and mass spectroscopies. All these complexes displayed intense green phosphorescent emission with the emission maximum between 498 nm and 516 nm. The quantum efficiency of reference complex **Ir1** is 32.0%. Due to the influence of the 2-position fluorine substituent, complex **Ir4** has the lowest quantum efficiency of 6.0%. The quantum efficiency of other fluorinated complexes are between 13.0% and 16.0%. Compared with the reference complex **Ir1**, the oxidation potential of fluorinated complexes increased from 511 mV to 547–574 mV and the thermal stability enhanced from 142 °C to 187–380 °C. The thermal stability increase

收稿日期: 2018-06-27; 修订日期: 2018-09-21

基金项目: 国家自然科学基金(21572001); 安徽省大学生创新创业训练项目(201710360153)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(21572001); Anhui Province Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program(201710360153)

of **Ir4** is the minimum (187 °C). The ECL intensity of reference complex **Ir1** was 332. Except **Ir4**, the ECL intensity of complexes **Ir2** – **Ir5** is higher than reference complex **Ir1**, which is between 333 and 370. Complex **Ir4** has the lowest ECL intensity of 203. All these results show the influence of fluorine substituent is related to the substituent positions in picolinic acid. The 2-position fluoro-substitution can reduce the quantum efficiency and thermal stability because of the steric effect. Relatively, fluoro-substitution on other positions can enhance these two performances. This research can be used as a reference in the design and development of efficient luminescent materials.

Key words: cyclometalated iridium(III) complex; pyridine carboxylic acid; fluorine; electrochemiluminescence

1 引 言

环金属铱配合物由于具有容易制备、稳定性好、发光波长和效率易于调节等诸多优点,在有机电致发光(OLED)、传感等领域得到越来越多的应用^[1-2]。吡啶-2-甲酸(PIC)配体的配位能力强,在温和条件下就能解离环金属铱二氯桥中间体,高产率地生成中性铱配合物,而且产物的稳定性也比乙酰丙酮等辅助配体生成的中性铱配合物强,因此这类配合物的研究应用极为广泛,比如含PIC的中性铱配合物FIrpic就是一种经典的蓝色磷光材料^[3]。对PIC配体的修饰能调节铱配合物的发光性能,例如,用4-二甲胺基PIC生成的铱配合物N984,其电致发光光谱的半峰宽只有70 nm,且光色接近PAL制标准绿色的光色^[4]。王世民等研究了PIC上5位的三氟甲基对铱配合物光电性能的影响^[5]。湘潭大学朱卫国教授在吡啶羧酸修饰方面做了大量工作,他们将电子传输单元噁二唑通过偶联反应接到PIC辅助配体上,所制得的铱配合物比未修饰的铱配合物有更好的光电性能,制备出的聚合物电致发光二极管的最大流明效率达到7.7 cd/A^[6]。而将三苯胺偶联到PIC上后,配合物表现出增强的MLCT电子跃迁吸收和低的氧化电位^[7]。他们还通过非共轭的醚键,将各种功能基团连接到PIC上,并制备了聚合型铱配合物,这些材料均表现出优良的发光性能^[8,9]。Lee等通过串联反应,在PIC衍生物与铱二氯桥反应时,将2-乙氧基乙醇接到PIC配体上生成适于旋涂法制备OLED的新型铱配合物,旋涂器件的外量子效率能达到10.9%^[10-11]。朱卫国等还用苄基或三苯胺基修饰上两个PIC,获得蓝光发射的配体,配体再与铱二氯桥反应生成双核铱配合物,实现了高效单发光层的白光OLED器件,为简化白光器件

的制备提供了重要思路^[12-13]。

电致化学发光(ECL)是一种具有很高灵敏度的分析方法,具有可忽略的背景干扰、测试方便、需要样品量少等优点,广泛应用于多种底物的超敏分析^[14]。常用的配合物发光试剂为Ru(bpy)₃²⁺,但铱配合物作为ECL发光试剂的研究较少,然而在溶液中,铱配合物的光致发光效率($\Phi_{\text{PL}[\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3]} = 0.4$)比钌配合物($\Phi_{\text{PL}[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]} = 0.062$)要高得多,因此铱配合物在ECL的应用中有较好的应用前景^[15]。本课题组长期研究环金属铱配合物的电致化学发光性质^[16-20],并获得了良好的效果,例如合成的一些离子型铱配合物对色胺酸有较好的选择性识别效果好,最低检测限达到 $8.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,而制备的中性铱配合物则对半胱氨酸选择性识别效果,最低检测限达到了 $6.9 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这些结果表明,铱配合物有很好的ECL性能。

氟原子是电负性最大的原子,发光分子用氟原子修饰后能降低发光猝灭,提高发光效率以及化学稳定性。在该背景下,本文用不同位置氟取代的PIC合成了系列铱配合物,研究了氟原子对其光物理性能的影响,并研究了这些铱配合物的电致化学发光性能,为其用于ECL分析提供了理论基础。

2 实 验

2.1 实验原料及主要设备

所用试剂均为市售分析纯产品,购买后直接使用。

采用Shimadzu UV-3600型紫外可见分光光度仪测试紫外-可见吸收光谱。采用Perkin Elmer LS55型荧光分光光度仪测试发光光谱;采用CHI1140B型电化学工作站测试循环伏安曲线。

采用 MPI-E 型电致化学发光分析系统测试电致化学发光性质;采用岛津 DTG-60H 仪器测试热稳定性。采用 Bruker AVANCE 400 型核磁共振仪测试核磁共振。采用 Thermo LCQ DECA XP 型质谱仪测试质谱。

2.2 铱配合物的合成

准确称取 2-苯基吡啶 2.20 g (14.20 mmol) 和 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2.00 g (5.68 mmol), 放入两口圆底烧瓶中, 加入 10 mL 去离子水和 30 mL 2-乙氧基乙醇, 氮气保护下升温至 110 °C 并反应 24 h, 冷却至室温后析出固体, 过滤后固体用去离子水和乙醇清洗后晾干, 得铱二氯桥中间体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$, 产率为 76%。

将铱二氯桥中间体溶解于二氯甲烷中, 加入 2.5 倍当量的吡啶-2-羧酸衍生物, 加入乙醇和三乙胺混合液 ($V:V=8:1$) 作为溶剂, 室温搅拌 12 h, 减压蒸除溶剂, 用二氯甲烷/乙酸乙酯 ($V:V=6:1$) 在硅胶上柱层析得目标产物。

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{Pic})$ (**Ir1**): 黄色固体, 产率为 71%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 9.24 (d, $J=5.2$ Hz, 1 H), 8.34 (d, $J=8.0$ Hz, 1 H), 8.80 (d, $J=6.8$ Hz, 1 H), 7.78 (d, $J=4.4$ Hz, 1 H), 7.83 ~ 7.91 (m, 4 H), 7.71 (t, $J=8.0$ Hz, 1 H), 7.60 (d, $J=8.0$ Hz, 1 H), 7.48 (d, $J=5.2$ Hz, 1 H), 7.13 (t, $J=8.0$ Hz, 1 H), 6.93 (t, $J=6.8$ Hz, 2 H), 6.76 ~ 6.84 (m, 2 H), 6.87 (d, $J=8.0$ Hz, 1 H), 6.42 (d, $J=8.0$ Hz, 1 H), 6.19 (d, $J=8.0$ Hz, 1 H), 5.93 (d, $J=7.2$ Hz, 1 H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 167.72, 167.67, 149.09, 149.00, 148.43, 148.03, 144.18, 144.03, 139.28, 137.58, 137.18, 137.12, 132.54, 132.49, 132.36, 130.91, 130.03, 129.61, 128.85, 128.26, 124.37, 127.97, 122.23, 124.12, 121.62, 121.98, 119.08, 121.09. MS ((+)-ESI): $m/z = 624.384$ (calcd. 624.126 for $[\text{C}_{28}\text{N}_3\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Ir}][\text{M} + \text{H}^+]$).

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(3\text{FPic})$ (**Ir2**): 黄色固体, 产率为 70%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.76 (d, $J=5.2$ Hz, 1 H), 8.35 (t, $J=4.8$ Hz, 1 H), 7.87 (dd, $J=8.0, 8.0$ Hz, 2 H), 7.73 (t, $J=8.0$ Hz, 2 H), 7.60 (dd, $J=7.6, 7.2$ Hz, 4 H), 7.49 (d, $J=5.6$ Hz, 1 H), 7.15 (t, $J=6.4$ Hz, 1 H), 6.95 (t, $J=6.4$ Hz, 2 H), 6.87 (t, $J=7.6$ Hz, 1 H), 6.82 (t, $J=7.6$

Hz, 1 H), 6.75 (t, $J=7.4$ Hz, 1 H), 6.40 (d, $J=7.6$ Hz, 1 H), 6.17 (d, $J=7.6$ Hz, 1 H). $^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3 , 377 MHz) δ -118.39 (s, 1F). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 171.13, 169.12, 167.66, 167.64, 163.43, 160.85, 149.00, 147.94, 146.37, 144.05, 143.98, 139.27, 137.36, 132.59, 132.42, 132.40, 130.91, 130.23, 129.68, 128.86, 124.53, 124.16, 122.34, 122.09, 121.78, 121.49, 119.17, 118.61. MS ((+)-ESI): $m/z = 642.436$ (calcd. 642.117 for $[\text{C}_{28}\text{N}_3\text{H}_{19}\text{O}_2\text{FIr}][\text{M} + \text{H}^+]$).

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(5\text{FPic})$ (**Ir3**): 黄色固体, 产率为 52%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.76 (d, $J=5.6$ Hz, 1 H), 8.35 (t, $J=8.0$ Hz, 1 H), 7.87 (dd, $J=8.0, 8.0$ Hz, 2 H), 7.73 (t, $J=7.6$ Hz, 2 H), 7.60 (dd, $J=7.6, 7.2$ Hz, 4 H), 7.48 (d, $J=6.4$ Hz, 1 H), 7.15 (t, $J=6.4$ Hz, 1 H), 6.95 (t, $J=7.6$ Hz, 2 H), 6.87 (t, $J=7.6$ Hz, 1 H), 6.82 (t, $J=7.4$ Hz, 1 H), 6.75 (t, $J=7.6$ Hz, 1 H), 6.40 (d, $J=7.5$ Hz, 1 H), 6.17 (d, $J=7.5$ Hz, 1 H). $^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3 , 377 MHz) δ -118.38 (s, 1F). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 169.11, 167.64, 148.99, 148.11, 147.95, 146.40, 144.06, 144.01, 137.37, 137.17, 136.87, 132.59, 132.40, 130.22, 130.10, 130.03, 129.67, 124.72, 124.53, 124.17, 122.36, 122.34, 122.13, 122.10, 121.77, 121.48, 119.17, 118.62, 118.40. MS ((+)-ESI): $m/z = 642.859$ (calcd. 642.117 for $[\text{C}_{28}\text{N}_3\text{H}_{19}\text{O}_2\text{FIr}][\text{M} + \text{H}^+]$).

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(2\text{FPic})$ (**Ir4**): 黄色固体, 产率为 60%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 9.25 (d, $J=4.4$ Hz, 1 H), 8.28 (d, $J=7.2$ Hz, 1 H), 8.72 (d, $J=5.2$ Hz, 1 H), 7.68 ~ 7.75 (m, 4 H), 7.87 (d, $J=8.0$ Hz, 2 H), 7.55 (d, $J=6.8$ Hz, 1 H), 7.59 (d, $J=8.4$ Hz, 1 H), 7.02 (d, $J=8.4$ Hz, 1 H), 6.86 (dd, $J=7.6, 7.2$ Hz, 2 H), 6.70 ~ 6.79 (m, 3 H), 6.39 (d, $J=7.6$ Hz, 1 H), 6.06 (d, $J=7.6$ Hz, 1 H). $^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3 , 377 MHz) δ -62.98 (s, 1F). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 168.72, 168.64, 168.57, 151.71, 148.75, 148.59, 143.73, 143.70, 142.73, 137.28, 136.17, 132.57, 131.51, 130.59, 129.75, 129.33, 129.10, 124.09, 123.86, 123.66, 122.17, 122.12, 121.83, 121.32, 120.58, 119.17,

118.47, 118.39. MS((+)-ESI): $m/z = 642.097$ (calcd. 642.117 for $[\text{C}_{28}\text{N}_3\text{H}_{19}\text{O}_2\text{FIr}][\text{M} + \text{H}^+]$).

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dFPic})$ (**Ir5**): 黄色固体, 产率为 59%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}) \delta$ 8.71(d, $J = 5.6 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$), 8.14(d, $J = 8.4 \text{ Hz}, 2 \text{ H}$), 8.01(s, 1 H), 7.87~7.98(m, 3 H), 7.79(d, $J = 8.0 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$), 7.73(d, $J = 8.0 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$), 7.57(s, 1 H), 7.39(t, $J = 7.2 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$), 7.17(t, $J = 6.4 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$), 6.92(t, $J = 8.4 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$), 6.75~6.86(m, 2 H), 6.69(t, $J = 6.4 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$), 6.39(d, $J = 7.6 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$), 6.14(d, $J = 7.6 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$). $^{19}\text{F NMR}(\text{CDCl}_3, 377 \text{ MHz}) \delta$ -109.13(s, 1F), -114.28(s, 1F). $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3, 100 \text{ MHz}) \delta$ 171.80, 168.72, 167.64, 151.81, 149.06, 148.49, 147.53, 138.09, 138.07, 137.92, 134.07, 134.04, 133.84, 133.73, 132.51, 132.18, 129.78, 129.05, 124.69, 124.04, 122.85, 122.77, 121.36, 121.33, 119.12, 119.10, 118.62, 118.39. MS((+)-ESI): $m/z = 660.394$ (calcd. 660.107 for $[\text{C}_{28}\text{N}_3\text{H}_{18}\text{O}_2\text{F}_2\text{Ir}][\text{M} + \text{H}^+]$).

2.3 电致化学发光性能测试

铱配合物的电致化学发光性能在以下条件下测试: 电压扫描范围 1.1 ~ 1.7 V, 扫描速率 100 mV/s, 光电倍增管高压设为 800 V, 工作电极采用直径 2 mm 的金电极, 参比电极采用 KCl 溶液饱

和的 Ag/Ag^+ , 辅助电极采用铂片电极, 铱配合物的浓度为 $5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 共反应物三乙醇胺 (TPA) 浓度为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 采用乙腈与水做溶剂, $V_{\text{CH}_3\text{CN}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 39:71$, 水溶液采用浓度为 0.1 mol/L (pH = 7.4) 的磷酸一氢钾/磷酸二氢钾 PBS 缓冲液。在测试过程中, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 作为参照物, 比较铱配合物的电致化学发光性能。

3 结果与讨论

3.1 铱配合物的合成与表征

如图 1 所示, 铱配合物的合成分为两步: 第一步是用 2-苯基吡啶与三氯化铱反应生成铱二氯桥中间体, 该中间体不用提纯可进行下步反应。第二步反应是用吡啶甲酸衍生物解离铱二氯桥中间体, 因为吡啶甲酸衍生物的配位能力强, 在弱碱三乙胺存在的条件下室温反应就可以高产率得到铱配合物, 产率在 50% ~ 70% 之间。配合物的结构通过核磁共振氢谱和碳谱进行了表征, 氢与碳的个数与理论值吻合, 说明得到了正确目标产物。含氟的配合物还进行了氟谱测试, 测得氟谱的化学位移在 $-109.13 \times 10^{-6} \sim -118.39 \times 10^{-6}$ 之间, 但 **Ir4** 的化学位移有较大变化, 向低场移动至 -62.98×10^{-6} , 这主要是因为 **Ir4** 在空间上非常接近 2-苯基吡啶, 受 2-苯基吡啶芳环环流的去屏蔽效应, 向低场移动。

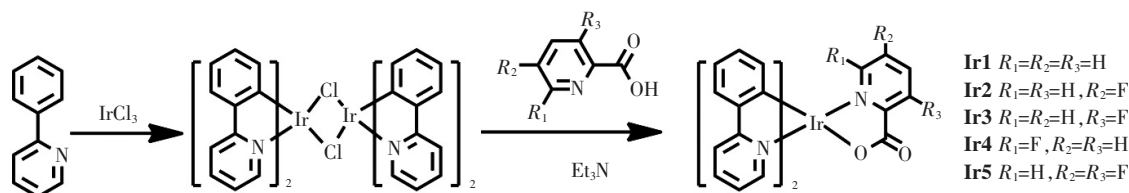


图 1 目标铱配合物的分子式及合成路线

Fig. 1 Structures and synthetic routes of target iridium complexes

3.2 铱配合物的光物理性能

铱配合物在乙腈 ($5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 中的紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱如图 2 所示。配合物的结构相似, 因此其紫外-可见吸收光谱也非常相似, 在 350 nm 以下的强吸收带是由配体自旋允许的 $^1\text{LC}(\pi-\pi^*)$ 跃迁引起。从 350 nm 到可见光区的弱吸收带, 则可归属为金属与配体之间的电荷转移 ($^1\text{MLCT}$), 配体与配体之间的电荷转移 ($^1\text{LLCT}$), $^3\text{MLCT}$, $^3\text{LLCT}$ 和配体中心的 $^3\pi-\pi^*$ 跃

迁。由于铱的重原子效应, 高层的 $^1\text{MLCT}$ 跃迁通过自旋轨道耦合作用与自旋禁止的 $^3\text{MLCT}$, $^3\text{LLCT}$ 和 $^3\text{LC}(\pi-\pi^*)$ 跃迁混合, 从而使这些跃迁获得了可观的强度^[5]。

由图 2 光致发光光谱可知铱配合物的发光均为绿光发射, 配合物 **Ir1** ~ **Ir3** 的发射波长均为 504 nm, 配合物 **Ir4** 的波长为 498 nm, 相比于配合物 **Ir1** ~ **Ir3** 有 5 nm 左右的蓝移, 这可能是因为 **Ir4** 的氟处在 PIC 配位氮原子的邻位, 而氟原子

较大,由于位阻效应降低了 PIC 与铱原子的配位强度,相当于降低了共轭,从而使发光有所蓝移。配合物 **Ir5** 的发射波长为 516 nm,相比于配合物 **Ir1** ~ **Ir3** 则有 12 nm 左右的红移,这可能是因为在 **Ir5** 上有两个氟原子,氟原子强烈的拉电子效应使配合物的能隙降低所致。以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 为标准物 ($\Phi_{\text{std}} = 0.062$),测试了系列铱配合物在乙腈中的光致发光量子效率 (Φ_{em}),其中配合物 **Ir1** 量子效率最高,达到 32%,而 **Ir4** 的量子效率最低只有 6%,其他铱配合物的量子效率在 13% ~ 16% 之间,相关数据列于表 1。这说明氟取代使发光量子效率有所降低,而尤其以 2 位取代的降低最为明显,主要是因为 2 位取代位阻较大,

降低了配位的稳定性,从而使非辐射跃迁增加明显。

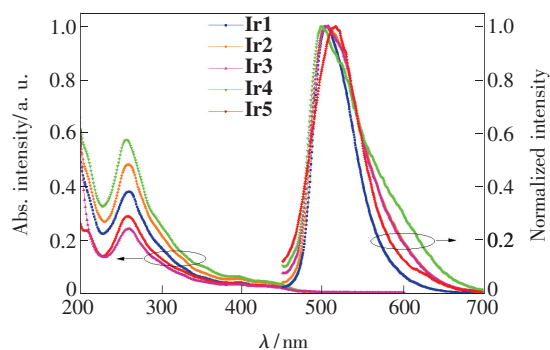


图2 铱配合物的紫外-可见吸收光谱及发光光谱
Fig.2 UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of the iridium complexes

表 1 配合物的光物理数据

Tab.1 Summary of photophysical properties of all complexes

Complex	$\lambda_{\text{max}}^{\text{a}}$ / nm	$[(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2]^{\text{b}}$ / V	HOMO ^b / eV	LUMO ^c / eV	$E_{\text{g}}^{\text{opt c}}$ / eV	$\Phi_{\text{em}}^{\text{a}}$ / %	T_{d}^{d} / °C
Ir1	504	0.511	-5.31	-3.16	2.15	32	142
Ir2	504	0.547	-5.35	-3.20	2.15	16	195
Ir3	504	0.554	-5.35	-3.19	2.16	14	360
Ir4	498	0.551	-5.35	-3.12	2.23	6	187
Ir5	516	0.574	-5.37	-3.29	2.08	13	191

[a] Photoluminescence spectra were recorded in CH_2Cl_2 and quantum yields were recorded in acetonitrile. [b] HOMO = $-4.8 - E_{1/2}^{\text{ox}}$. [c] E_{pa} and E_{pc} are the anodic and cathodic peak potentials referenced to the Fc^+/Fc couple in CH_2Cl_2 . [d] LUMO levels were calculated from HOMO and $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$. $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ was estimated from the absorption edge. [d] Decomposition temperature (T_{d}) is the temperature that showed 5% of weight loss of thermogravimetric analysis.

3.3 配合物的电化学性能

用循环伏安法测试了铱配合物的电化学性能。从图 3 可知,配合物的氧化均为可逆过程,引入氟原子后氧化电位都有所增加,单氟取代的

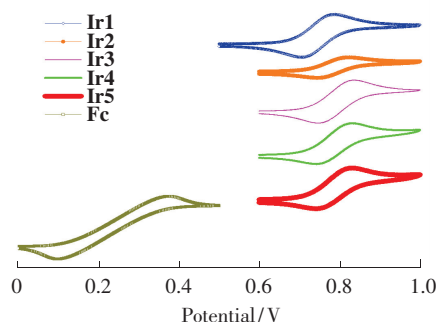


图3 二茂铁和铱配合物在二氯甲烷溶剂中的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of ferrocene and iridium complexes in CH_2Cl_2

氧化电位由 511 mV 分别增加到 547 mV (**Ir2**)、554 mV (**Ir3**) 和 551 mV (**Ir4**),而双氟取代的配合物 **Ir5** 其氧化电位增加最大,达到 574 mV。氧化电位与最高已占轨道 (HOMO) 对应,可知氟原子引入不同程度地拉低了 HOMO 轨道能级,结合紫外吸收边计算的能级差 (E_{g}),可以推算出最低未占轨道 (LUMO) 能级也被氟原子拉低了 (计算结果详见表 1),但总的结果是 **Ir2** 和 **Ir3** 与 **Ir1** 的能隙差相当,**Ir4** 的能隙差增加,**Ir5** 的能隙差减小,与发光光谱的规律一致。

3.4 配合物的热稳定性

环金属铱配合物作为光电材料应用时,其热稳定性相当重要。配合物的热重分析曲线如图 4 所示,从结果可以看出,参比配合物 **Ir1** 的 5% 失重温度 ($T_{5\%}$) 只有 142 °C,氟取代后配合物的热稳定性均有所增加,**Ir2**、**Ir4** 和 **Ir5** 的

$T_{5\%}$ 增加到 180 °C 以上, 而 **Ir3** 的 $T_{5\%}$ 更是增加到 380 °C, 说明氟取代对提高配合物的热稳定性非常有效。

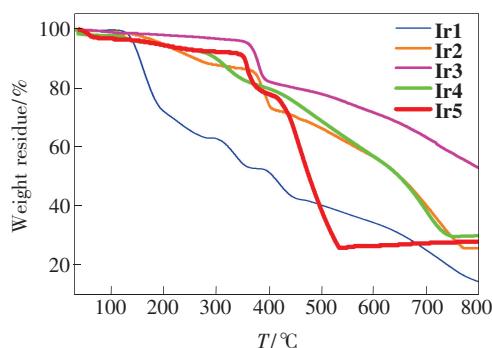


图 4 铱配合物的热重曲线

Fig. 4 Thermogravimetric analysis of iridium complexes

3.5 配合物的电致化学发光性质

为研究铱配合物在电致化学发光方面应用的潜力, 研究了电致化学发光强度随电压的变化(图 5), 从图中可以看出, 配合物只在正电位时发光, 且与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 发光电位不同。参照物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的最大发光电位在 1.28 V, 铱配合物的最大发光电位均比 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的高, 在 1.34 ~ 1.44 V 之间。参照物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的电致化学发光强度为 793, 铱配合物的发光强度均低于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, 其中没有氟修饰的配合物 **Ir1** 的发光强度为 332, 氟修饰的配合物 **Ir2**、**Ir3** 和 **Ir5** 的发光强度分别为 370、333 和 357, 均比 **Ir1** 强度高, 虽然这几个配合物的光致发光量子效率低, 但电致化学发光性能好, 说明这些配合物的电活性高, 因此氟取代对于提高电致化学发光强度是有利的。而配合物 **Ir4** 的发光强度只有 203, 这主要是由于其光致发

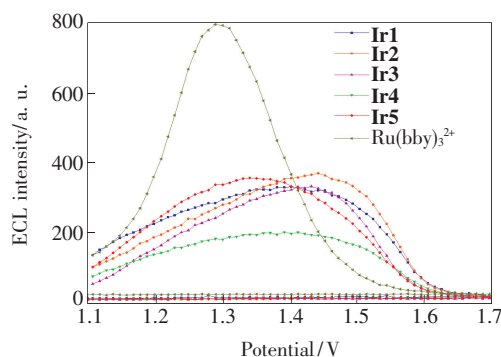


图 5 铱配合物和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 在乙腈/水溶剂中的 ECL 曲线

Fig. 5 ECL curves of iridium complexes and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in acetonitrile/ H_2O solvents

光量子效率太低导致的。

4 结 论

本文合成了一系列氟取代吡啶甲酸解离的环金属铱配合物, 通过核磁、质谱等表征了配合物结构, 并研究了氟取代对其光物理等性能的影响。结果表明, 配合物均为绿光发射, 氟取代降低了配合物光致发光的量子效率, 而尤其以 2 位取代的降低最为明显, 同时氟取代还拉低了配合物的 HOMO 和 LUMO 能级, 但拉低程度不同。但氟取代能提高配合物的热稳定性, 最大能从 142 °C 提高到 380 °C。应用于电致化学发光时, 除 2 位取代外, 氟取代都能增加其电致化学发光强度。以上研究表明氟取代吡啶甲酸配体在提高铱配合物的热稳定性和电致化学发光性能方面有一定优势, 值得深入研究以开发综合性能优异的新型发光材料。

参 考 文 献:

- [1] IM Y, BYUN SY, KIM J H, *et al.*. Recent progress in high-efficiency blue-light-emitting materials for organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(13):160307-1-24.
- [2] ZHAO Q, LI F Y, HUANG C H. Phosphorescent chemosensors based on heavy-metal complexes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39(8):3007-3030.
- [3] LAMANSKY S, DJUROVICH P, MURPHY D, *et al.*. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes [J]. *Inorg. Chem.*, 2001, 40(7):1704-1711.
- [4] BOLINK H J, CORONADO E, SANTAMARIA S G, *et al.*. Highly phosphorescent perfect green emitting iridium(III) complex for application in OLEDs [J]. *Chem. Commun.*, 2007, (31):3276-3278.
- [5] 魏新玉, 王世民, 魏东辉. 含 5-(三氟甲基)-2-吡啶甲酸的黄光铱配合物的合成、光物理性质及量化计算研究 [J].

- 化学通报, 2016, 79(10): 947-951.
- WEI X Y, WANG S M, WEI D H. A novel yellow phosphorescent iridium(III) complex containing 5-(trifluoromethyl)-2-pyridinecarboxylic acid ligand; synthesis, photophysical properties and theoretical calculations [J]. *Chemistry*, 2016, 79(10): 947-951. (in English)
- [6] XIAO F L, LIU Y, HU Z Y, *et al.*. Synthesis of bicyclic metalated iridium complex containing 1,3,4-oxadiazole-based picolinic acid derivative and its optoelectronic properties in polymer light-emitting devices [J]. *Synth. Met.*, 2009, 159(13): 1308-1312.
- [7] 黄丰良, 胡峥勇, 文忠林, 等. 含三芳胺基的吡啶甲酸衍生物及其环金属铱配合物的合成与性能 [J]. *化学学报*, 2008, 66(19): 2146-2150.
- HUANG F L, HU Z Y, WEN Z L, *et al.*. Synthesis and properties of a triarylamine-based picolinic acid and its iridium complex [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2008, 66(19): 2146-2150. (in Chinese)
- [8] LIANG A H, WANG Y F, LIU Y, *et al.*. Synthesis, photophysical and electrochemical characterization of the heteroleptic iridium complexes with modified ancillary ligand by carrier-transporting groups [J]. *Chin. J. Chem.*, 2010, 28(12): 2455-2462.
- [9] TAN H, YU J T, WANG Y F, *et al.*. Improving optoelectronic properties of the 2,7-polyfluorene derivatives with carbazole and oxadiazole pendants by incorporating the blue-emitting iridium complex pendants in C-9 position of fluorine unit [J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2012, 50(1): 149-155.
- [10] GIRIDHAR T, CHO W, PARK J, *et al.*. Facile synthesis and characterization of iridium(III) complexes containing an N-ethylcarbazole-thiazole main ligand using a tandem reaction for solution processed phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(12): 2368-2378.
- [11] CHO W, SARADA G, PAK J S, *et al.*. Synthesis and characterization of blue-emitting Ir(III) complexes with multi-functional ancillary ligands for solution-processed phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2014, 15(10): 2328-2336.
- [12] HE K Q, SU N, YU J T, *et al.*. Dinuclear cyclometalated iridium (III) complex containing functionalized triphenylamine core; synthesis, photophysics and application in the single-emissive-layer WOLEDs [J]. *Tetrahedron*, 2016, 72(45): 7164-7169.
- [13] HE K Q, WANG X D, YU J T, *et al.*. Synthesis and optoelectronic properties of novel fluorene-bridged dinuclear cyclometalated iridium (III) complex with A-D-A framework in the single-emissive-layer WOLEDs [J]. *Org. Electron.*, 2014, 15(11): 2942-2949.
- [14] LI L L, CHEN Y, ZHU J J. Recent advances in electrochemiluminescence analysis [J]. *Anal. Chem.*, 2017, 89(1): 358-371.
- [15] KIM J I, SHIM I S, KIM H. Efficient electrogenerated chemiluminescence from cyclometalated iridium(III) complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(6): 1614-1615.
- [16] WU F H, TONG B H, ZHANG Q F. Application of a new iridium complex as a chemiluminescence reagent for the determination of tryptophan [J]. *Anal. Sci.*, 2011, 27(5): 529-533.
- [17] DONG Y P, SHI M J, TONG B H, *et al.*. Chemiluminescence of a cyclometalated iridium(III) complex and its application in the detection of cysteine [J]. *Luminescence*, 2012, 27(5): 414-418.
- [18] DONG Y P, HUANG L, TONG B H, *et al.*. Enhancing and inhibiting effects of benzenediols on chemiluminescence of a novel cyclometalated iridium(III) complex [J]. *Luminescence*, 2012, 27(4): 262-267.
- [19] DONG Y P, NI Z Y, ZHANG J, *et al.*. Electrogenerated chemiluminescence of a cationic cyclometalated iridium complex-nafion modified electrode in neutral aqueous solution [J]. *J. Lumin.*, 2013, 136: 165-171.
- [20] 童碧海, 梅群波, 李志文, 等. 系列 2-苯基喹啉类铱配合物的合成及电致化学发光性能研究 [J]. *化学学报*, 2012, 70(23): 2451-2456.
- TONG B H, MEI Q B, LI Z W, *et al.*. Investigation on the electrochemiluminescence properties of a series of cyclometalated iridium(III) complexes based on 2-phenylquinoline derivatives [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2012, 70(23): 2451-2456. (in Chinese)



潘森(1994 -),男,江苏南京人,硕士研究生,2016年于太原师范学院获得学士学位,主要从事光电功能材料的研究。

E-mail: 471694089@qq.com



张千峰(1966 -),男,江苏常州人,博士,教授,2000年于南京大学/香港科技大学获得博士学位,主要从事合成无机化学与光电材料的制备、金属有机化学与应用催化、超分子化学晶体学与分子结构理论的研究。

E-mail: zhangqf@ahut.edu.cn



童碧海(1979 -),男,湖南汉寿人,博士,教授,2008年于中山大学获得博士学位,主要从事光电功能材料的研究。

E-mail: tongbihai@163.com