论文

以 5-取代-8-羟基喹啉和 2-苯基吡啶为配体的金属铱配合物的合成、表征及光致、电致发光性质

陈艳芳^①, 骆开均^{①*}, 苏祎伟^①, 邓先平^②, 朱卫国^②, 贾娟^①, 李茂伟^①, 赵白静^①^① 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610068^② 环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室; 湘潭大学化学学院, 湘潭 411105

*通讯作者, Email: luo-k-j007@163.com

收稿日期: 2012-10-17; 接受日期: 2012-11-19; 网络版发表日期: 2013-03-20

doi: 10.1360/032012-462

摘要 本文通过在 8-羟基喹啉的 5 位上引入氨基和取代的苯基, 合成了系列二-[2-苯基吡啶(C[^]N)][5-取代-8-羟基喹啉(N[^]O)]铱(III)配合物((C[^]N)₂IrQ). 这里 C[^]N 代表 2-苯基吡啶, Q 代表 5-取代-8-羟基喹啉. 通过 ¹H NMR、¹³C NMR、MS、元素分析、单晶 X-衍射等对配合物的化学和晶体结构进行了表征. 利用循环伏安、UV-Vis、光致和电致发光光谱等对它们的光物理性质进行了表征. 热重分析表明苯环上的取代基对配合物热稳定性有很大影响. 常温下, 几种 5-取代苯基喹啉铱配合物的溶液和固体产生红色磷光发射, 光致发光(PL)光谱在 666 和 687 nm 附近出现两个强度基本相等的发射峰. 配合物的发光性质主要受喹啉环和 5 位苯基的影响, 苯环上的取代基团对配合物的发光性质影响不大. 而 5-氨基喹啉铱配合物 PL 光谱的最大发射峰在 550 nm, 其 PL 光谱主要受 2-苯基吡啶的影响. 将配合物二-[2-苯基吡啶(C[^]N)][5-(4-甲氧基苯基)-8-羟基喹啉(N[^]O)]铱(III) (7b) 掺杂在聚 2,7-(9,9-二辛基)芴(PFO)和 30%(质量分数)的 2-对叔丁基苯基-5-对联苯基-1,3,4-恶二唑(PBD)的主体材料中, 制备了聚合物发光器件(OLED), 器件电致发光(EL)光谱的发射峰在 672 nm 处, 18 V 时最大亮度为 350 cd/m², 在电压 14 V 时 CIE 色坐标值为(0.61, 0.33), 是一红光 OLED 器件.

关键词5-取代-8-羟基喹啉
铱配合物
晶体结构
红色发光
聚合物发光器件

1 引言

众所周知, 8-羟基喹啉及其衍生物的金属配合物因其良好的化学稳定性、成膜性和电荷传输能力, 很早就作为一种优异的荧光材料应用在电致发光器件(OLEDs)中. 例如, 1987 年美国 Kodak 公司的 Tang CW 等^[1]及其合作者报道的 8-羟基喹啉铝(AlQ₃)几乎就满足了所有对荧光材料的要求. 近年来发现金属铂、铱等重金属与 8-羟基喹啉衍生物及 2-苯基吡啶

等环金属配体配位, 形成的所谓异配配合物(C[^]N)PtQ、(C[^]N)₂IrPtQ, 是一类新的磷光配合物^[2-6]. 这类配合物的光物理性质主要由喹啉环决定, 磷光发射来源于喹啉环的分子内电荷转移跃迁(³ILCT). 分子轨道理论研究表明, 喹啉配合物的 HOMO 轨道位于喹啉环的苯氧基和 5 位碳原子上, LUMO 轨道主要在吡啶环上, 因此通过在喹啉环上引入不同性质的取代基团可以调节 8-羟基喹啉配合物的发射光谱. 2007 年 Yi C 等^[7]将二-(2-苯基吡啶)-8-羟基喹啉铱

(ppy₂IrQ)掺杂在 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)主体中,得到了最大功率效率为 1.0 lm/W 的饱和红光器件. 2007 年, Kappaun S 等^[8,9]在喹啉环的 5、7 位上引入苯基、醛基和硝基等,合成了系列二-(2-苯基吡啶)-8-羟基喹啉铱配合物((C^N)₂IrQ),发现取代基的化学性质对配合物的发光性质产生了强烈的影响. 当喹啉环 5 位上连接醛基和硝基等吸电子基团时,配合物在室温下最大发射光谱分别在 603 和 670 nm 处,而喹啉环 5,7 位取代基为苯基、甲基、卤素或无取代基时,配合物无论是在有氧或无氧溶液中都没有磷光发射. 目前,对这类配合物的系统研究还很少,喹啉环上取代基对配合物光物理的影响规律有待进一步研究. 本文通过在 8-羟基喹啉的 5 位上引入苯环衍生物和氨基,合成了系列新的 8-羟基喹啉铱配合物,即二-[2-苯基吡啶(C^N)] [5-苯基-8-羟基喹啉(N^O)] 铱(III) (ppy₂IrQ) (**7a**)、二-[2-苯基吡啶(C^N)] [5-(4-甲氧基苯基)-8-羟基喹啉(N^O)] 铱(III) (ppy₂IrQPhOMe) (**7b**)、二-[2-苯基吡啶(C^N)] [5-(2,4-二氟苯基)-8-羟基喹啉(N^O)] 铱(III) (ppy₂IrQPhF₂) (**7c**)和二-[2-苯基吡啶(C^N)] [5-氨基-8-羟基喹啉(N^O)] 铱(III) (ppy₂IrQNH₂) (**8**). 系统讨论了 5-取代基团对配合物的热稳定性、电化学性质以及光致、电致发光光谱的影响.

2 实验部分

2.1 试剂、仪器和测试

所用试剂均为分析纯. 反应所用溶剂无水乙醇、三乙胺等使用前经无水处理.

核磁共振仪(¹H NMR, 400 和 600 MHz, Varian Unity 公司); MS 质谱仪(FINNIN LCQ^{DECA} 质谱仪); 电化学工作站(LK2003 天津); P.E DSC-7 型热分析仪(美国); UV-4820S 型双光束紫外分光光度计(上海优浦科学仪器有限公司); Perkin Elmer LS5 型荧光/磷光分光光度计(美国 PE 公司); CARLO ERBA 1106 元素分析仪(意大利); Enraf-Nonius CAD4 四元单晶衍射仪(荷兰).

溶剂四氢呋喃(THF)的脱气采用冷冻-脱气-溶解循环脱气方法(freeze-pump-thaw cycles). 量子效率在脱气 THF 中测定,参比物为二-(2-苯基吡啶)(乙酰丙酮)铱(III) (ppy₂Iracac). 单晶 X-衍射数据由 Xcalibur

Eos 单晶衍射仪收集(石墨单色 Mo K α 辐射源, $\lambda = 0.71073$ Å). 数据还原和吸收校正采用 CrysAlisPro, Agilent Technologies 程序,结构解析和精修采用 SHELXS 和 SHELXL 程序. 循环伏安曲线测试采用三电极: 玻碳工作电极、铂对电极和饱和甘汞参考电极,支持电解质为 0.1 mol/L 的四正丁基六氟磷酸盐,溶剂为乙腈,二茂铁($E_{\text{ox}} = 0.3$ eV)为参考标准. 测试扫描速度为 50 mV/s,灵敏度为 10 mA.

聚合物有机发光器件(POLEDs)的制备: 本文采用的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS(45 nm)/PVK(40 nm)/PFO + 30% PBD:**7b** (60nm)/Ca(10 nm)/Al(150 nm). 其中,聚 3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)为空穴注入层,聚乙炔基吡啶(PVK)为空穴传输层,主体材料为聚 2,7-(9,9-二辛基)芴(PFO) + 30%(质量分数)的 2-(对叔丁基苯基)-5-(对联苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD),配合物 **7b** 在主体中的浓度为 2%和 4% (质量分数). ITO 玻璃基片依次用清洗剂、丙酮、酒精和去离子水超声清洗 10 min,最后用高压 N₂ 吹干. 在 25 Pa 对 ITO 表面进行等离子体处理 5 min. 传输层和发光层采用均胶机旋涂成膜,旋涂速率为 2000 r/min. 空穴注入层和 PVK 层的旋涂液浓度为 10 g/L(甲苯溶剂),旋涂后的膜厚分别为 45 和 40 nm. 将主体材料[PFO + 30% (质量分数) PBD]和配合物 **7b** 溶解在三氯甲烷溶液中,配成 15 g/L 的旋涂液,用均胶机在 PVK 层上成膜,旋涂速率为 2000 r/min,膜厚为 60 nm. 最后将成膜好的基片在真空蒸镀室中蒸镀上阴极材料 Ca (10 nm),然后再蒸镀一层 Al 保护层(150 nm). 蒸镀室的压强控制在 2×10^{-4} Pa 以下. 器件电致光谱用 Instaspec4 CCD 光栅光谱仪(美国 Oriel 公司)测定; 电流密度-电压-发光亮度(J - V - L)曲线用 Keithley236 源测定仪(美国 Keithley 公司)测定; 旋涂设备采用 KW-4A 型台式均胶机(北京鑫有研电子科技有限公司); 空穴注入层(PEDOT:PSS),空穴传输层(PVK)和掺杂发光层的厚度用 SPA400 型原子力显微镜(日本精工)测试; Ca 和 Al 的沉积厚度用 STM-100 厚度/速度仪(美国 Sycon 公司)检测. 器件的发光面积为 0.09 cm²,器件未进行封装处理,器件数据在大气条件下测试.

2.2 合成路线

配合物二-[2-苯基吡啶(C^N)] [5-取代-8-羟基喹啉(N^O)] 铱(III)的合成路线如图 1 所示.

图 1 二-[2-苯基吡啶(C⁺N)][5-取代-8-羟基喹啉(N⁺O)]铱(III)配合物的合成路线

2.3 5-取代苯基-8-羟基喹啉的合成

2.3.1 5-碘-8-羟基喹啉(2)的合成

将 8-羟基喹啉(10.0 g, 68.9 mmol), NaI (10.32 g, 68.8 mmol), NaOH (2.76 g, 69 mmol)和 CH₃OH (300 mL)依次加入 500 mL 三颈瓶中, 氮气鼓泡下搅拌 30 min. 然后降温至 -30 °C, 滴加 NaOCl (100 mL), 反应液有大量黄色沉淀生成. 继续低温搅拌 1 h, 用稀盐酸调节 pH 至中性, 静置, 过滤, 50 °C 下烘干得粗产物. 用甲醇重结晶, 烘干即可得黄绿色粉末状固体. 产率: 80%. ¹H NMR (δ , 20 °C, CDCl₃, 400 MHz): 8.72 (1H, d, $J = 3$ Hz, Q²), 8.17 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, Q⁴), 7.84 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Q³), 7.57 (1H, m, Q⁶), 6.74 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, Q⁷), 3.16~3.40 (1H, br, OH).

2.3.2 5-碘-8-苄氧基喹啉(5IQOBn, 3)的合成

将 5-碘八羟基喹啉(8 g, 29.5 mmol), K₂CO₃ (4.08 g, 29.6 mmol), PhCH₂Br (5.0 g, 29.2 mmol), CH₃COCH₃ (150 mL)依次加入 250 mL 的三颈瓶中, 在 65 °C 下回流 24 h. 滤去未溶解的 K₂CO₃, 减压蒸

馏除去溶剂得粗产品, 以硅胶为固定相, 石油醚:乙酸乙酯(4:1, 体积比)为淋洗液过柱, 收集最后一段, 减压旋蒸得针状淡黄色固体, 真空干燥得产物. 产率: 65%. ¹H NMR (δ , 20 °C, CDCl₃, 400 MHz): 8.95 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, Q²), 8.34 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, Q⁴), 7.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, Q³), 7.50~7.54 (2H, m, Ph^{2,6}), 7.48 (1H, d, $J = 0.6$ Hz, Q⁶), 7.26~7.38 (3H, m, Ph^{3,4,5}), 6.82 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, Q⁷), 5.44 (2H, s, CH₂).

2.3.3 5-苯基-8-苄氧基喹啉(PhQOBn, 4a)的合成

将 5IQOBn(1.01 g, 2.91 mmol), PhB(OH)₂ (0.36 g, 2.95 mmol), NH₄Bu₄Br (0.1 g, 0.31 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.15 g, 0.13 mmol), K₂CO₃ (30 mL, 1 mol/L), CH₃CH₂OH (20 mL)和 PhCH₃ (30 mL)依次加入到 150 mL 三颈瓶中, 氩气保护下加热至 80 °C 搅拌反应 24 h. 反应结束后, 将反应液分别用饱和食盐水和蒸馏水洗涤 4 次, 收集有机层, 用无水 MgSO₄干燥 24 h. 滤去干燥剂, 滤液减压蒸馏除去溶剂得棕色固体, 以硅胶为固定相, 石油醚:乙酸乙酯(2:1, 体积比)的淋洗液过柱, 收集有蓝色荧光点的一段, 旋干溶剂得淡

黄色固体, 真空干燥. 产率: 75%. ^1H NMR (δ , 20 $^\circ\text{C}$, CDCl_3 , 400 MHz): 9.01 (1H, d, $J = 3$ Hz, Q^2), 8.24 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, q^4), 7.56 (2H, m, $\text{Q}^{3,6}$), 7.47 (2H, m, $\text{Ph}^{2,6}$), 7.41 (4H, m, $\text{Ph}^{3,5}$, $\text{Bn}^{2,6}$), 7.37 (2H, dd, $J_1 = 7.8$ Hz, $J_2 = 13.2$ Hz, $\text{Bn}^{3,5}$), 7.34 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Ph^4), 7.33 (1H, m, Bn^4), 7.10 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Q^7), 5.51 (1 H, s, CH_2).

同样的方法合成 5-(4-甲氧基)苯基-8-苄氧基喹啉(PhOMeQOBn , **4b**), 石油醚重结晶得白色固体. 产率: 78%. ^1H NMR (δ , 20 $^\circ\text{C}$, CDCl_3 , 400 MHz): 8.98 (1H, m), 8.22 (1H, m), 7.55 (2H, d, $J = 7.2$ Hz), 7.26~7.40 (7H, m), 7.06 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.01 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 5.49 (2H, s, CH_2), 3.88 (3H, s, CH_3).

相同的方法合成 5-(2,4-二氟)苯基-8-苄氧基喹啉(PhF_2QOBn , **4c**), 石油醚重结晶得白色固体. 产率: 71%. ^1H NMR (δ , 20 $^\circ\text{C}$, CDCl_3 , 400 MHz): 9.04 (1H, m), 7.95 (1H, d, $J = 7.6$ Hz), 7.56 (2H, d, $J = 7.2$ Hz), 7.23~7.46 (6H, m), 7.10 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 6.93 (2H, m), 5.51 (2H, s, CH_2).

2.3.4 5-苯基-8-羟基喹啉(PhQOH , **5a**)的合成

在氩气保护下, 将 PhQOBn (0.31 g, 1.04 mmol), 异丙醇(20 mL), 5% Pd/C 依次加入到 100 mL 的三颈瓶中, 加热至溶解. 再向反应瓶中加入 HCOOH (40 mL, 30%). 在 90 $^\circ\text{C}$ 下反应 10 h. 滤去 Pd/C, 减压蒸馏除去溶剂, 所得物用正己烷-丙酮重结晶, 真空干燥得到黄色固体. 产率: 83%. ^1H NMR (δ , 20 $^\circ\text{C}$, CDCl_3 , 400 MHz): 8.81 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, Q^2), 8.32 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, Q^4), 7.50~7.47 (3H, m, q^6 , $\text{Ph}^{2,6}$), 7.46~7.41 (4H, m, q^3 , $\text{Ph}^{3,4,5}$), 7.28 (1H, m, Q^7), 5.30 (1H, s, OH).

同样的方法得到 5-(4-甲氧基)苯基-8-羟基喹啉(PhOMeQOH , **5b**). 产率: 85%.

同样方法得到 5-(2,4-二氟)苯基-8-羟基喹啉(PhF_2QOH , **5c**). 产率: 81%.

2.4 铱桥联二聚体 $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$ 的合成

在氩气保护下, 将 $\text{IrCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.2070 g, 0.5872 mmol), 2-苯基吡啶(Hppy) (0.21 mL, 1.468 mmol), 乙二醇乙醚(6 mL), H_2O (2 mL)依次加入 20 mL 三颈瓶中, 在 120 $^\circ\text{C}$ 下反应 20 h. 冷却至室温, 减压蒸馏除去溶剂, 用甲醇洗涤, 真空干燥得黄绿色粉末. 产量: 0.0939 g; 产率: 42.6%.

2.5 二-[2-苯基吡啶(C^*N)] [5-取代-8-羟基喹啉(N^*O)]铱(III)配合物的合成

$(\text{ppy})_2\text{IrQPh}$ (**7a**): 在氩气保护下, 将 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$ (32.30 mg, 0.03 mmol), PhQOH (17.1 mg, 0.077 mmol) 加入已干燥脱气的 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{NEt}_3$ (4 mL/2 mL/0.6 mL)中, 加热至 80 $^\circ\text{C}$ 反应 20 h. 减压蒸馏除去溶剂. 所得产物用 $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{乙酸乙酯}) = 5:1$ 的淋洗液过柱, 弃去前面一段, 收集中间橙黄色一段. 旋干, 真空干燥得到橙黄色粉末状固体, 然后在二氯甲烷和甲醇混合溶剂中重结晶得到橙黄色晶体. 产率: 63%. ^1H NMR (δ , 20 $^\circ\text{C}$, CDCl_3 , 600 MHz): 8.85 (1H, d, $J = 5.4$ Hz), 8.20 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), 7.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.80 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), 7.69 (1H, d, $J = 4.8$ Hz), 7.641 (3H, t, $J = 3.6$ Hz), 7.619 (3H, t, $J = 1.8$ Hz), 7.44 (4H, d, $J = 5.4$ Hz), 7.34~7.31 (1H, m), 7.08~7.03 (3H, m), 6.91 (1H, t, $J = 7.2$ Hz), 6.86~6.75 (4H, m), 6.46 (1H, d, $J = 4.2$ Hz), 6.30 (1H, d, $J = 7.8$ Hz). ^{13}C NMR (δ , 20 $^\circ\text{C}$, CDCl_3 , 150 MHz): 169.35, 169.19, 168.45, 158.81, 149.41, 148.91, 146.89, 145.40, 145.07, 136.95, 136.63, 135.87, 133.15, 133.02, 132.89, 131.65, 131.34, 130.71, 129.85, 129.73, 129.61, 126.39, 126.41, 125.83, 125.41, 123.92, 122.59, 122.16, 122.03, 121.89, 121.17, 119.48, 119.19, 118.90, 131.50, 118.02, 115.91. MS (ESI) m/z : 722.22 $[\text{M} + 1]^+$. 元素分析, $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{OIr}$ 计算值(%): C 61.65, H 3.64, N 5.83; 实测值(%): C 61.34, H 3.77, N 5.56.

用同样的方法得到配合物 **7b**, **7c** 和 **8**.

$(\text{ppy})_2\text{IrQPhOMe}$ (**7b**): 产率 71%. ^1H NMR (δ , 20 $^\circ\text{C}$, CDCl_3 , 600 MHz): 8.84 (1H, d, $J = 9.0$ Hz), 8.16 (1H, d, $J = 12.6$ Hz), 7.87 (1H, d, $J = 12.0$ Hz), 7.80 (1H, d, $J = 12.6$ Hz), 7.69 (1H, d, $J = 6.6$ Hz), 7.65~7.58 (5H, m), 7.39 (1H, d, $J = 12.6$ Hz), 7.35 (1H, d, $J = 13.2$ Hz), 7.07~7.03 (3H, m), 6.98 (2H, d, $J = 13.2$ Hz), 6.93~6.87 (1H, m), 6.86~6.75 (4H, m), 6.46 (1H, d, $J = 11.4$ Hz), 6.30 (2H, d, $J = 11.4$ Hz), 3.86 (3H, s). ^{13}C NMR (δ , 20 $^\circ\text{C}$, CDCl_3 , 150 MHz): 169.15, 168.39, 167.95, 158.41, 148.97, 148.06, 145.83, 144.44, 144.31, 136.55, 136.23, 135.09, 132.60, 132.46, 132.28, 131.33, 131.11, 129.76, 129.58, 129.37, 129.03, 124.10, 124.05, 123.71, 123.32, 122.10, 121.97, 121.85, 121.35, 121.10, 120.61, 118.84, 118.31, 118.22, 130.52, 116.84, 113.87, 55.33. MS (ESI) m/z : 752.32 $[\text{M} + 1]^+$. 元素分析, $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ir}$ 计算值(%): C 60.78, H 3.76, N 5.60;

实测值(%): C 60.32, H 3.98, N 5.39.

(ppy)₂IrQPhF₂(**7c**): 产率 68%. ¹H NMR (δ, 20 °C, CDCl₃, 600 MHz): 8.82 (1H, d, *J* = 5.4 Hz), 7.88 (1H, d, *J* = 7.8 Hz), 7.83~7.80 (2H, m), 7.70 (1H, d, *J* = 4.2 Hz), 7.64 (2H, t, *J* = 7.8 Hz), 7.60 (1H, d, *J* = 2.4 Hz), 7.59 (1H, d, *J* = 3.6 Hz), 7.44 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.37 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.11~7.05 (3H, m), 6.91 (3H, d, *J* = 7.8 Hz), 6.87~7.76 (4H, m), 6.45 (1H, d, *J* = 7.2 Hz), 6.30 (1H, d, *J* = 7.2 Hz). ¹³C NMR (δ, 20 °C, CDCl₃, 150 MHz): 169.51, 169.32, 168.97, 162.89, 149.65, 149.29, 146.89, 145.87, 145.61, 137.30, 137.23, 136.98, 135.94, 134.02, 135.09, 133.48, 132.51, 131.25, 129.97, 129.76, 129.71, 127.43, 126.62, 125.88, 125.69, 124.19, 123.71, 123.55, 123.26, 122.60, 121.81, 119.70, 119.51, 119.06, 132.14, 119.02, 116.38. MS(ESI)*m/z*: 758.31 [*M* + 1]⁺. 元素分析, C₃₇H₂₄F₂N₃OIr 计算值(%): C 58.72, H 3.20, N 5.55; 实测值(%): C 58.35, H 3.31, N 5.36.

(ppy)₂IrQNH₂(**8**): 产率 63 %. ¹H NMR(δ, 20 °C, CDCl₃, 600 MHz): 8.82 (1H, d, *J* = 5.4 Hz), 7.88 (1H, d, *J* = 7.8 Hz), 7.83~7.80 (2H, m), 7.70 (1H, d, *J* = 4.2 Hz), 7.64 (2H, t, *J* = 7.8 Hz), 7.60 (1H, d, *J* = 2.4 Hz), 7.59 (1H, d, *J* = 3.6 Hz), 7.44 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.37 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.11~7.05 (2H, m), 6.91 (2H, d, *J* = 7.8 Hz), 6.87~7.76 (4H, m), 6.45 (1H, d, *J* = 7.2 Hz), 5.65 (2H, s). ¹³C NMR (δ, 20 °C, CDCl₃, 150 MHz): 169.25, 169.14, 168.55, 149.51, 148.91, 146.89, 145.40, 145.10, 136.85, 136.67, 135.87, 130.71, 129.85, 129.73, 129.61,

126.39, 126.41, 125.83, 125.41, 123.92, 122.59, 122.16, 122.03, 121.89, 121.17, 119.48, 119.19, 118.90, 131.50, 118.02, 115.91. MS(ESI) *m/z*: 661.36 [*M* + 1]⁺. 元素分析, C₃₁H₂₃N₄OIr 计算值(%): C 56.43, H 3.51, N 8.49; 实测值(%): C 56.38, H 3.63, N 8.73.

3 结果与讨论

3.1 配合物晶体结构

配合物 **7b** 的单晶通过 3:1(体积比)的二氯甲烷-甲醇混合溶剂重结晶得到. 晶胞为单斜晶系, 属于 *P*2₁/*n* 空间群, 每个晶胞有 4 个分子. 晶胞长(*a*)、宽(*b*)、高(*c*)分别为 13.4026(5)、17.7905(7)和 14.8021(5) Å, α、β、γ 分别为 90.00°、104.210(4)°和 90.00°. 图 2 是配合物 **7b** 的晶体结构图, 与大多数金属铱配合物相同, 中心原子铱与配位原子氮和碳形成变形的八面体. 在 2-苯基吡啶配体中, 两个配位碳原子(C7, C18)成顺式配置, 而两个氮原子(N1, N2)成反式配置. Ir-C 和 Ir-N 键长在 1.988(6)和 2.159(4) Å 之间, 与类似的配合物, 如[5,7-二苯基-8-羟基喹啉][二-(2-苯基吡啶)]铱(III)的键长近似^[8]. 配合物中喹啉环的螯合角 N-Ir-O 为 77.26(15)°, 比配合物二-(2-苯基吡啶)(乙酰丙酮)铱(III) (ppy)₂Iracac 中乙酰丙酮的螯合角(O-Ir-O)小 5°左右^[10]. 2-苯基吡啶配体中的吡啶环和苯环基本共平面, 吡啶环与苯环的二面角分别为

图2 配合物**7b**的晶体结构. 椭球概率为30%, 为了结构清楚, 分子中的氢原子没有显示. 主要键长、键角为: Ir1-O1 2.159(4), Ir-N1 2.036(5), Ir-N2 2.044(4), Ir-N3 2.128(4), Ir-C7 1.988(6), Ir-C18 2.017(5), I-C28 1.328(6), C31-C32 1.497(9), C35-O2 1.483(11), O2-C38 1.328(10), C7-Ir1-N1 77.26(15), N3-Ir1-O1 80.1(2), N1-Ir1-O2 174.85(17), C7-Ir1-O1 174.36(16), C18-Ir1-N3 173.0(2)

1.71°和 3.24°, 5-位取代苯基与喹啉环近似垂直, 夹角为 86.9°. 相邻分子中喹啉环之间的距离为 4.900 Å, 吡啶环之间距离为 4.2010 Å.

3.2 热稳定性

图 3 是配合物 **7a**、**7b**、**7c** 和 **8** 的热重分析(TGA)曲线. 从图中可看出, 喹啉环 5-位上取代基的性质对配合物的热稳定性有很大的影响, 当取代基为苯环(**7a**)和氨基(**8**)时, 配合物热稳定性最好, 样品的热分解温度(样品失重质量百分比为 5%时的温度)分别为 367 和 378 °C. 取代基为对烷氧基苯基的配合物(**7b**)的热分解温度为 308 °C, 比取代基为苯基的配合物(**7a**)低 59 °C. 而配合物 **7c** 的热分解温度仅为 230 °C. 说明在取代苯环的 2、4 位上引入 2 个 F 原子后, 配合物的热稳定性大大降低. 图 4 是配合物 **7b** 的差示扫描量热(DSC)曲线. 配合物 **7b** 的玻璃化转变温度(T_g)为 165 °C, 与三-(8-羟基喹啉铝) (AlQ₃)的玻璃化转变温度(175 °C)相近. 较高 T_g 对 OLEDs 器件的稳定性是有好处的.

3.3 电化学性能

根据循环伏安曲线图得配合物 **7a**、**7b**、**7c** 和 **8**

图 3 配合物 **7a**、**7b**、**7c** 和 **8** 的 TGA 曲线

表 1 配合物 **7a**、**7b**、**7c** 和 **8** 的电化学性质

Sample	λ_{onset} (nm)	E_{ox} (V)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)
7a	585	1.768	-6.208	-4.089	2.119
7b	587	1.654	-6.094	-3.982	2.112
7c	579	1.798	-6.238	-4.096	2.142
8	520	1.445	-5.885	-3.500	2.383

的氧化电位(E_{ox})分别为 1.768、1.654、1.798 和 1.455 V. HOMO 能级由公式 $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{ox}} - 0.3) - 4.74$ 计算. 结合紫外吸收光谱计算能隙 E_g , 计算公式: $E_g = 1240/\lambda_{\text{onset}}^{[11]}$ (λ_{onset} 为紫外吸收光谱最大峰起始值, eV), 再根据公式 $E_{\text{LUMO}} = E_g + E_{\text{HOMO}}$ 计算得配合物的 HOMO 和 LUMO 能级, 计算结果见表 1. 配合物 (ppy)₂IrQPhF₂ 由于 F 原子为吸电子基, 它的引入使苯环上的电子云密度减少, 所以失电子能力减弱, 氧化电位较高. 5-氨基喹啉铱(**8**)的 E_g 值明显比 5-位取代苯基的配合物高, 说明配合物 **8** 具有与 5-位取代苯基喹啉铱配合物(**7a**~**7c**)不同的基态和激发态.

3.4 吸收和发射光谱

配合物 **7a**、**7b**、**7c** 和 **8** 的 UV-Vis 吸收光谱如图 5 所示. 配合物在 230~270 nm 范围有强吸收峰, 摩尔吸收系数在 $(1.99\sim1.60) \times 10^4$ L/(mol cm) 之间, 可归属为喹啉环以及 2-苯基吡啶环的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁. 此外, 4 个配合物在 350~520 nm 之间均有几个强度较弱的低能吸收, 摩尔吸收系数在 $(2.6\sim0.9) \times 10^3$ L/(mol cm) 之间, 属于喹啉环的 ¹MLCT 和 ³MLCT 吸收跃迁^[9]. 这些新的低能吸收跃迁是 5 位取代苯基对喹啉环的电荷分布的影响^[12, 13]. 值得注意的是, 配合物 **7a** 和 **8** 在 450 nm 附近的吸收较弱, 而 **7b** 和 **7c** 则具有较强的吸收峰, 其原因可能是由于 5 位苯环上甲氧基和氟原子的引入使得配合物上的电子分布不均造成的. 配合物 **7b** 和 **7c** 在 450 nm 附近较强的吸收对于制备掺杂型 OLEDs 器件是有益的, 因为它们吸收峰与主体材料 BCP、PVK、PFO 等的发射峰有较好的重叠, 有利于能量从主体向发光客体转移.

所合成的配合物均具有室温磷光发射. 图 6 是 **7a**、**7b**、**7c** 和 **8** 室温下在脱气四氢呋喃(THF)溶液(浓度均为 1×10^{-4} mol/L)中的光致发光(PL)光谱. 在激发波长 470 nm 时, 对于 5-取代苯基配合物 **7a**、**7b** 和 **7c** 分别在 666 和 687 nm 左右出现两个强度基本相等的发射峰. 它们的 PL 光谱性质主要受喹啉环的影响, 而 2-苯基吡啶只是“辅助配体”的作用. 与三-8-羟基

图 4 配合物 7b 的 DSC 曲线图

图 5 室温下配合物 7a, 7b, 7c 和 8 在二氯甲烷溶液(10^{-4} mol/L)中的吸收光谱 图 6 室温下配合物 7a, 7b, 7c 和 8 在脱气四氢呋喃(THF)溶液(1×10^{-4} mol/L)中的 PL 光谱

喹啉铱 $\text{Ir}(\text{Q})_3$ 相比, 最大发射波长红移了 28 nm^[14]. 这说明 8-羟基喹啉的 5 位引入供电子的苯环增大了喹啉环的共轭度, 能够有效降低 HOMO-LUMO 轨道能隙, 从而使最大发射峰红移. 与 7a 的发射光谱相比较, 7b 在苯环对位上引入供电子的甲氧基使其在 666 和 687 nm 的发射峰分别红移了 2 nm, 而 7c 在苯环的 2, 4 位上为吸电子的 F 原子, 其发射光谱比配合物 7a 仅蓝移了 1~2 nm. 说明无论在苯环上引入的是吸电子基团, 还是供电子基团, 对配合物发射波长影响都不大, 其发光波长的红移主要原因是喹啉环上 5 位苯环的引入. 同时还注意到, 5-氨基喹啉铱配合物 8 的最大 PL 发射峰为 550 nm, 比 5-取代苯基喹啉铱配合物的 PL 光谱几乎蓝移了 140 nm, 这已经大大超出了一般取代基对配合物光谱的影响. 比较 $\text{ppy}_2\text{Iracac}$ 在 2-甲基四氢呋喃溶液中的 PL 光谱(最大发射峰为 516 nm), 有理由认为配合物 8 的 PL 光谱主要受 2-苯基吡啶配体的影响, 而 5-氨基喹啉只是作为“辅助配体”, 对配合物的发光性质影响较小. 此外, 所有配合物在未脱气 THF 溶液中几乎不发光, 溶剂脱气处理后发光强度显著增强, 说明溶液中的氧对配合物发光有严重的猝灭现象. 但是 4 个配合物在脱气 THF 溶液中的量子效率均低于 1%. 图 7 是配合物 7a、7b 和 7c 在聚苯乙烯固体薄膜(2%, 质量分数)中的 PL 光谱. 与配合物在 THF 溶液中的 PL 光谱相比较, 固体薄膜的 PL 光谱仅在 680 nm 附近出现发射峰, 而在 666 nm 附近的发射峰消失. 7a、7b 和 7c 的发射峰分别为 681、682 和 680 nm, 相对在 THF 溶液中的

图 7 室温下, 配合物 7a、7b、7c (2%, 质量分数)在聚苯乙烯固体薄膜中的 PL 光谱

发射峰位置蓝移了 5~7 nm. 实验结果表明, 仅在喹啉环的 5 位上引入苯基衍生物就能够得到一类新的红色室温磷光材料, 而 Kappaun S 等^[9]在喹啉环的 5、7 位上同时引入苯基、甲基等, 即使在低温脱氧条件下配合物溶液也没有磷光发射. 说明在 5 位上引入苯基衍生物有利于激发单线态和三线态的混合, 而同时在 5 位和 7 位上引入苯基反而不利于激发单线态和三线态的混合, 导致配合物激发态出现非辐射衰减.

3.5 电致发光性能

以配合物 **7b** 为例, 对配合物的发光器件性能进行了初步的研究. 将配合物 **7b** 掺杂在主体材料[PFO + 30%(质量分数) PBD]中, 制备了器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (45 nm)/PVK (40 nm)/PFO + 30% PBD:**7b** (60 nm)/Ca (10 nm)/Al (150 nm) 的聚合物发光器件. 图 8 是器件在 14 V 时, 掺杂浓度为 2% 和 4% 的电致发光(EL)光谱, 从图中可以看到配合物 **7b** 的 EL 光谱在 672 nm 有最大发射峰, 当掺杂浓度为 2% 时, 在 400~460 nm 之间出现因主体材料(PFO + 30% PBD)产生的发射峰, 而掺杂浓度为 4% 时, 主体发射被很好地抑制, 主体材料的能量有效地传递给发光客体. 掺杂浓度 2% 和 4% 的器件驱动电压(器件亮度为 1 cd/m² 时的驱动电压)分别为 7.2 和 8.7 V. 器件在电压 14 V 时 CIE 色坐标值分别为(0.61, 0.33)和(0.62, 0.31), 为红色发光器件. 图 9 是器件的亮度-电压-电流密度(J-V-L)曲线, 2% 掺杂浓度的器件在 18 V 时, 最大亮度为 350 cd/m², 而 4% 掺杂浓度在电压 18 V 时亮度仅为 90 cd/m², 高驱动电压和低亮度说明, 随

图 8 掺杂 2% 和 4% 时 **7b** 的 OLED 器件的 EL 光谱

图 9 掺杂 2% 和 4% 时 **7b** 的 OLED 器件的 J-V-L 曲线图

着掺杂浓度的提高发光分子在主体材料中存在较大的浓度淬灭. 两个器件的亮度效率和功率效率均低于 0.1%. 其原因一方面是器件未进行优化实验; 另一方面是配合物(C^N)₂IrQ 是以喹啉环为主导的发光, 激发单线态和三线态的混合没有以 2-苯基吡啶为主配体的铱配合物有效. 所以这类配合物的效率一般都较低^[7, 9].

4 结论

本文合成了系列二-[2-苯基吡啶(C^N)] [5-取代-8-羟基喹啉(N^O)] 铱(III) 配合物((C^N)₂IrQ), 并对它们的化学结构、热稳定性和光物理性质进行了表征. 实验发现, 在喹啉环的 5 位上引入取代苯基有利于激发单线态和三线态的混合. 室温下配合物在脱氧 THF 溶液中产生红色发光光谱, 在 666 和 687 nm 附近出现两个强度基本相等的发射峰. 与 Ir(Q)₃ 相比较, 配合物溶液的最大发射光谱红移了 20 nm, 说明苯环的引入增大了喹啉环的共轭度, 从而降低了 HOMO-LUMO 能隙. 实验还发现发射光谱主要受 5 位上苯环的影响, 苯环上的取代基对它们的光物理性质影响不大. 而 5-氨基喹啉铱配合物 PL 光谱的最大发射峰在 550 nm, 其 PL 光谱主要受 2-苯基吡啶的影响. 将配合物 **7b** 掺杂在聚合物主体材料中得到了最大亮度为 350 cd/m² 的红色发光器件. 尽管器件效率不高, 但是提供了一种通过 5-取代-8-羟基喹啉的修饰从而有效调节配合物发光光谱的途径, 为寻求新的红色乃至近红外磷光材料提供了一条可能的途径.

致谢 本工作得到国家自然科学基金项目(21072141, 21172161, 21172187)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Tang CW, VanSlyke SA, Chen C. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913-915
- 2 Nail MS, Harry A, Jonathan B, Ruth E, Suppiah N, Julia AW. Deep-red luminescence and efficient singlet oxygen generation by cyclometalated platinum(II) complexes with 8-hydroxyquinolines and quinoline-8-thiol. *Inorg Chem*, 2006, 45: 9410-9415
- 3 Niedermair F, Kwon O, Zojer K, Kappaun K, Trimmel G, Mereiter K, Slugivc C. Heteroleptic platinum(II) complexes of 8-quinolinolates bearing electron withdrawing groups in 5-position. *Dalton Trans*, 2008, 30: 4006-4014
- 4 Li XN, Feng JK, Ren AM, Li LJ. Theoretical studies of spectra properties of cyclometalated platinum(II) complexes with 8-hydroxyquinolines and quinolino-8-thiol ligand. *Synth Met*, 2007, 157: 1046-1053
- 5 Yang CJ, Yi C, Xu M, Wang JH. Red to near-infrared electrophosphorescence from a platinum complex coordinated with 8-hydroxyquinoline. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 233506
- 6 Pohl R, Montes VA, Shinar J. Red-green-blue emission from tris(5-aryl-8-quinolinolate)Al(III) complexes. *J Org Chem*, 2004, 69: 1723-1725
- 7 Yi C, Yang CJ, Liu J, Mu M, Wang JH, Gao QY, Gao XC. Red to near-infrared electrophosphorescence from an iridium complex coordinated with 2-phenylpyridine and 8-hydroxyquinoline. *Inorg Chim Acta*, 2007, 360: 3493-3498
- 8 Kappaun S, Sax S, Eder S, Möller KC, Waich K, Niedermair F, Saf R, Mereiter K, Jacob J, Müllen K, List EJW, Slugovc C. 8-Quinolinolates as ligands for luminescent cyclometalated iridium complexes. *Chem Mater*, 2007, 19: 1209-1211
- 9 Kappaun S, Eder S, Sax S, Mereiter K, List EJW, Slugovc C. Organoiridium quinolinolate complexes: Synthesis, structures, thermal stabilities and photophysical properties. *Eur J Inorg Chem*, 2007, 4207-4215
- 10 Evans NR, Devi LS, Mak CSK, Watkins SE, Pasru SI, Kohler A, Friend RH, Williams CK, Holmes AB. Triplet energy back transfer in conjugated polymers with pendant phosphorescent iridium complexes. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6647-6656
- 11 丁邦东, 张积梅, 朱文请, 郑新友, 吴有智, 蒋雪茵, 张志林, 许少鸿. 一种简便测定有机电致发光材料能级的电化学方法. *发光学报*, 2003, 24: 606-611
- 12 Beeby A, Bettington S, Samuel IDW, Wang ZJ. Tuning the emission of cyclometalated iridium complexes simple ligand modification. *J Mater Chem*, 2003, 13: 80-83
- 13 Bottcher HC, Graf M, Kruger H, Wagner C. Synthesis and X-ray crystal structure of a heteroleptic tris-cyclometalated iridium(III) complex. *Inorg Chem Commun*, 2005, 8: 278-280
- 14 Ballardini R, Varani G, Indelli MT, Scandola F. Phosphorescent 8-quinolinol metal chelates. Excited-state properties and redox behavior. *Inorg Chem*, 1986, 25: 3858-3865

Iridium(III) complexes with 5-substitute-8-quinolinolates and 2-phenylpyridine as ligands: Synthesis, characterization and photoluminescent as well as electroluminescent properties

CHEN YanFang¹, LUO KaiJun^{1*}, SU YiWei¹, DENG XianPing², ZHU WeiGuo², JIA Juan¹, LI MaoWei¹, ZHAO BaiJing¹

¹ College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China

² Key Laboratory of Environment-Friendly Chemistry and Application in Ministry of Education; College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

*Corresponding author (email: luo-k-j007@163.com)

Abstract: The synthesis, structures and photophysics of a series of heteroleptic iridium(III) complexes with 5-substitute-8-quinolinolates and 2-phenylpyridine as the cyclometalating ligands are reported. The complexes have the general structure (C^N)₂IrQ, where C^N represents 2-phenylpyridine and Q is derivatives of 8-hydroxyquinoline. The crystal structure of the complex (ppy)₂IrQPhOMe (**7b**) has been determined by X-ray crystallography. Assessment of the thermal stabilities of the complexes reveals greatly differences depending on the substituents on the quinolinolato ligand. At room temperature, the complexes with 5-phenyl-quinolinolato ligand have red phosphorescent emission with two structured emission peaks, which are almost equal intensity at 666 and 687 nm. It is found that the emission characteristics are dominated by the 5-phenyl-quinolinolato ligand, whereas substitute groups on phenyl have less impact on the emission characteristics. Furthermore, the complex with 5-amido-8-hydroxyquinoline as ligand, complex **8**, shows unstructured emission at 550 nm, which is similar to (ppy)₂Ir(acac) suggesting 2-phenylpyridine governed emission in this case. The polymer phosphorescent organic light-emitting device (OLED) was fabricated by doping complex **7b** in PFO + 30 wt% PBD, and gives red EL spectra with CIE coordinates of (0.61, 0.33) at 14 V and maximum luminance intensity of 350 cd/m² at 18 V.

Keyword: 5-substituted-8-hydroxyquinoline, iridium(III) complexes, crystal structure, red luminescence, polymer phosphorescent organic light-emitting devices (POLEDs)