

带烷氧基的苯基蒾烯吡啶铱配合物的合成及光物理性质

何 鉴^{1,2}, 汪鹏飞¹, 刘红梅^{1,2}, 张晓宏¹

(1. 中国科学院理化技术研究所纳米有机光电子实验室, 北京 100080;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

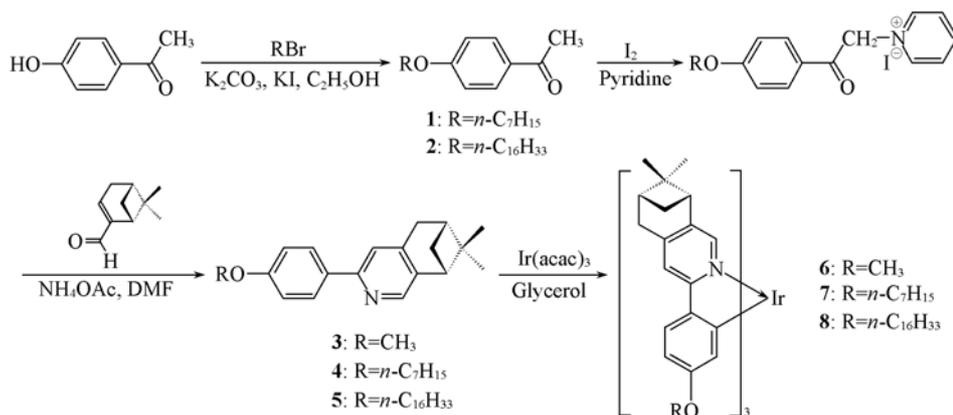
摘要 合成了一组新型的带有烷氧基团的铱(III)配合物 $[\text{Ir}(\text{RO-ppy})_3]$, 并进行了结构表征. 该组配合物在 $\sim 496\text{ nm}$ 处有较强的三重态发射, 磷光量子产率为 $0.4 \sim 0.6$, 三重态寿命为 $2 \sim 4\ \mu\text{s}$. 结果表明, 连接了长链的配合物可减少分子间的聚集, 可以用作有机电致发光器件中的磷光材料.

关键词 铱(III)配合物; 三重态; 聚集; 磷光材料; 有机电致发光器件

中图分类号 O621 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)04-0678-05

自1998年Baldo等^[1]将磷光发射化合物用于有机电致发光器件(OLEDs)以提高器件的发光效率以来, 一系列用于磷光发射的重金属配合物的光物理性能得到广泛的研究^[2,3]. 为防止和减小在器件体系中遇到的因浓度过高而引起的浓度猝灭(Concentration quenching)效应, Xie等^[4]合成了以具有立体结构的蒾烯取代的2-苯基吡啶为配体的铱(III)配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ^[4], 使体系实现较低的浓度猝灭. 但对于掺杂于聚合物中的发光化合物(客体)与聚合物主体间的相容性不良, 常采用树枝状分子(dendrimer)或在配体分子上连接长的烷烃链等途径解决相容性问题^[5,6], 但前者的合成过程比较复杂.

本文以 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 为基础, 合成了一组以不同长度烷氧基取代的2-苯基蒾烯吡啶化合物为配体的铱(III)配合物 $[\text{Ir}(\text{RO-ppy})_3]$, 并对其光物理性质进行了研究和比较. 合成路线如Scheme 1所示.



Scheme 1 Synthetic routes of ligands and Ir-complexes

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

对羟基苯乙酮、(-)-Myrtenal(桃金娘烯醛)、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ [三(乙酰丙酮)铱]和2-MeTHF(2-甲基四

收稿日期: 2006-04-10.

基金项目: 科技部“八六三”项目(批准号: 2006AA03A161)、北京市自然科学基金及北京市教育委员会科技发展计划重点项目(批准号: KZ200711417017)资助.

联系人简介: 张晓宏(1967年出生), 男, 博士, 研究员, 从事有机光化学及材料方面的研究. E-mail: xhzhang@mail.ipc.ac.cn

氢味喃)为 Acros 公司产品. 其它试剂均为北京化工厂分析纯试剂.

Varian GEMANA-300 MHz 波谱仪, 内标为 TMS, 溶剂为 CDCl_3 ; Finnigan 4021C GC-MS 质谱仪; MALDI-TOF (Model BIFLEX III) 飞行质谱仪; Flash EA1112 元素分析仪; Hitachi U-3010 型紫外-可见光谱仪; Hitachi F-4500 荧光光谱仪; Edinburgh, Model FL920 单光子计数器; 量子产率的测定: 以 0.5 mol/L 硫酸奎宁溶液为标准物, 将铱配合物配制成 $\sim 10^{-5}$ mol/L 甲苯溶液, 用氩气鼓泡除氧 0.5 h, 选等吸收点为激发波长, 测定发光光谱, 并进行比较.

1.2 配体以及铱(III)配合物的合成

1.2.1 4-正庚氧基苯乙酮(**1**)的合成 参照文献[7]方法, 以 1-溴代正庚烷和苯乙酮为原料, 得到黄色固体, 产率 72%. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 7.93(d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.92(d, $J=8.8$ Hz, 2H), 4.01(t, $J=6.6$ Hz, 2H), 2.56(s, 3H), 1.79(m, 2H), 1.46~1.31(m, 8H), 0.89(t, $J=6.8$ Hz, 3H). MS, $m/z(\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ 计算值): 234(234.32).

1.2.2 4-正十六烷氧基苯乙酮(**2**)的合成 方法同上, 产率 58%. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 7.93(d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.93(d, $J=8.8$ Hz, 2H), 4.02(t, $J=6.8$ Hz, 2H), 2.56(s, 3H), 1.79(m, 2H), 1.46~1.26(m, 26H), 0.88(t, $J=7.0$ Hz, 3H). MS, $m/z(\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_2$ 计算值): 361(360.60).

1.2.3 2-(4-甲氧基苯基)-蒾烯吡啶($\text{CH}_3\text{O-pppy}$, **3**)的合成 参照文献[4]方法, 以对甲氧基苯乙酮为原料, 得黄色粉末, 粗产品用硅胶柱 [$V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=2:1$] 分离, 用乙醇重结晶得到无色针状晶体, 产率 46%. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 8.19(s, 1H), 7.94(s, 1H), 7.92(s, 1H), 7.48(s, 1H), 7.00(s, 1H), 6.97(s, 1H), 3.86(s, 3H), 3.03(m, 2H), 2.85(t, $J=9.0$ Hz, 1H), 2.72(m, 1H), 2.32(m, 1H), 1.42(s, 3H), 1.24(d, $J=5.5$ Hz, 1H), 0.67(s, 3H). MS, $m/z(\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}$ 计算值): 279(279.38).

1.2.4 2-(4-正庚烷氧基苯基)-蒾烯吡啶($n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{O-pppy}$, **4**)的合成 以化合物 **1** 为原料, 方法同上, 得白色粉末, 产率 40%. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 8.20(s, 1H), 7.95(s, 1H), 7.92(s, 1H), 7.50(s, 1H), 7.00(s, 1H), 6.97(s, 1H), 4.01(t, $J=6.6$ Hz, 2H), 3.03(m, 2H), 2.87(t, $J=6.4$ Hz, 1H), 2.73(m, 1H), 2.32(m, 1H), 1.80(m, 2H), 1.43(s, 3H), 1.36~1.32(m, 8H), 1.25(d, $J=5.4$ Hz, 1H), 0.90(t, $J=6.6$ Hz, 3H), 0.67(s, 3H). MS, $m/z(\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NO}$ 计算值): 364(363.54).

1.2.5 2-(4-正十六烷氧基苯基)-蒾烯吡啶($n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O-pppy}$, **5**)的合成 以化合物 **2** 为原料, 方法同上, 得白色粉末, 产率 36%. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 8.20(s, 1H), 7.95(s, 1H), 7.92(s, 1H), 7.50(s, 1H), 7.00(s, 1H), 6.97(s, 1H), 4.01(t, $J=6.6$ Hz, 2H), 3.03(m, 2H), 2.87(t, $J=5.5$ Hz, 1H), 2.73(m, 1H), 2.32(m, 1H), 1.80(m, 2H), 1.43(s, 3H), 1.38~1.26(m, 26H), 1.23(d, $J=5.5$ Hz, 1H), 0.88(t, 3H), 0.67(s, 3H). MS, $m/z(\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{NO}$ 计算值): 489(489.77).

1.2.6 $\text{Ir}(\text{CH}_3\text{O-pppy})_3$ (**6**) 的合成 参照文献[4]方法, 以化合物 **3** 为原料, 产率 42%. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 7.50(s, 1H), 7.46(d, $J=9.8$ Hz, 1H), 6.78(d, $J=1.8$ Hz, 1H), 6.63(s, 1H), 6.43(d, $J=9.0$ Hz, 1H), 3.61(s, 3H), 3.01(m, 2H), 2.50(m, 1H), 2.28(m, 1H), 2.19(m, 1H), 1.30(s, 3H), 1.13(d, $J=8.6$ Hz, 1H), 0.63(s, 3H). TOF-MS, $m/z(\text{C}_{37}\text{H}_{60}\text{IrN}_3\text{O}_3$ 计算值): 1027.6(1027.3). 元素分析实测值(% , 计算值): C 66.69(66.64), N 3.51(3.59), H 6.60(6.58).

1.2.7 $\text{Ir}(n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{O-pppy})_3$ (**7**) 的合成 以化合物 **4** 为原料, 方法同上, 产率 38%. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 7.48(s, 1H), 7.44(d, $J=8.5$ Hz, 1H), 6.77(d, $J=1.8$ Hz, 1H), 6.63(s, 1H), 6.42(d, $J=8.4$ Hz, 1H), 3.76(t, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.00(m, 2H), 2.51(m, 1H), 2.27(m, 1H), 2.18(m, 1H), 1.62(m, 2H), 1.29~1.25(m, 11H), 1.13(d, $J=7.8$ Hz, 1H), 0.88(t, $J=6.9$ Hz, 3H), 0.63(s, 3H). TOF-MS, $m/z(\text{C}_{75}\text{H}_{96}\text{IrN}_3\text{O}_3$ 计算值): 1279.7(1279.8). 元素分析实测值(% , 计算值): C 71.03(70.38), N 3.26(3.28), H 7.65(7.56).

1.2.8 $\text{Ir}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O-pppy})_3$ (**8**) 的合成 以化合物 **5** 为原料, 方法同上, 产率 32%. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 7.48(s, 1H), 7.44(d, $J=8.7$ Hz, 1H), 6.77(d, $J=1.8$ Hz, 1H), 6.63(s, 1H), 6.42(d, $J=8.5$ Hz, 1H), 3.76(t, $J=6.8$ Hz, 2H), 3.00(m, 2H), 2.51(m, 1H), 2.27(m, 1H), 2.17(m, 1H),

1.62(m, 2H), 1.29~1.26(m, 29H), 1.12(d, $J=7.5$ Hz, 1H), 0.88(t, $J=7.0$ Hz, 3H), 0.63(s, 3H). TOF-MS, m/z ($C_{102}H_{150}N_3O_3Ir$ 计算值): 1657.8 (1658.5). 元素分析实测值(% , 计算值): C 73.34(73.86), N 2.50(2.53), H 9.17(9.11).

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱和发光光谱

图1是配合物**6**及其配体**3**的紫外-可见吸收光谱. 3个配合物的吸收峰形和峰值基本一致. 比较图1插图中配体的吸收可以看出, 配合物在约293 nm处的较强吸收可归属为配体分子为中心(Ligand-Centered, LC)的 $^3\pi-\pi^*$ 吸收. 359, 400 nm及其后的不明显肩峰, 一般归属于配合物的 $S_0 \rightarrow ^1MLCT$ (金属到配体的电荷转移态)以及 $S_0 \rightarrow ^3MLCT$ 的吸收^[8,9].

图2是3种铱配合物在除氧的2-MeTHF溶液(氩气鼓泡0.5 h)中室温(298.15 K)下和77 K的发光光谱. 可见在室温下~496 nm处有较强的发射峰. 比较室温和77 K时的发光光谱可以看出, 77 K时的光谱有着较为清晰的分辨率. 根据文献[10, 11], 可以认为, 这几种配合物似应以配体为中心的 $^3\pi-\pi^*$ 发光为主要的发光特征. 同时也说明, 这些配合物的最低激发态应是LC的 $^3\pi-\pi^*$ 激发态.

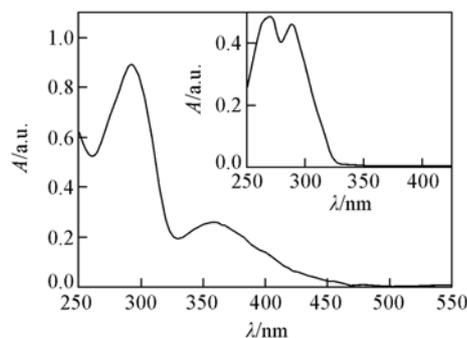


Fig. 1 UV-Vis absorption spectrum of $Ir(CH_3O-ppy)_3$ (**6**) in CH_2Cl_2 (10^{-5} mol/L) at room temperature (298.15 K)

Inset: UV-Vis absorption spectrum of ligand **3** (CH_3O-ppy) under the same conditions.

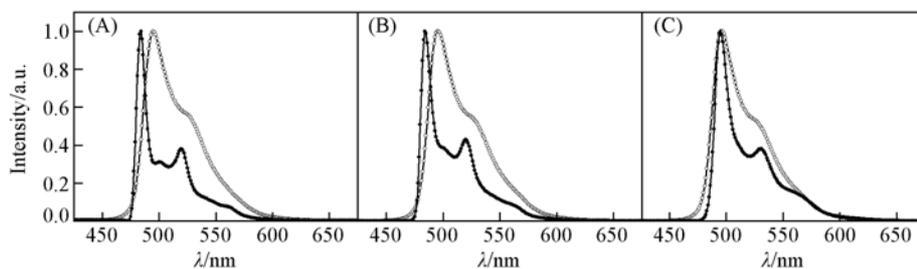


Fig. 2 Emission spectra of the complexes in Argon-degassed 2-MeTHF at 77 K (●) and room temperature (298.15 K) (○)

(A) $Ir(CH_3O-ppy)_3$; (B) $Ir(n-C_7H_{15}O-ppy)_3$; (C) $Ir(n-C_{16}H_{33}O-ppy)_3$.

从图2还可以清楚地看到在77 K下光谱的蓝移现象, 化合物**6**和**7**的最高峰值分别移至~483和~484 nm. 对于这一现象, 有下面两种不同的解释.

一种解释是所谓刚性发色团效应(Rigidochromic Effect)^[10], 即认为当介质处于室温和低粘度的条件下, 与激发分子相邻的溶剂分子能在激发态的寿命内, 通过偶极-偶极相互作用而重新取向, 导致生成完全弛豫的激发态. 而在低温77 K时, 发光将在溶剂分子未充分弛豫之前发生, 于是出现了所谓发光光谱的刚性发色团效应, 使光谱(相对于室温下的结果)有所蓝移.

另一种解释则认为因化合物分子发生聚集(Aggregation)而引起的光谱位移^[12]. 这一解释认为: 化合物分子因聚集而引起的偶极矩变化是光谱发生位移的基本原因. 至于出现聚集的条件, 则应与聚集分子的结构及其溶液的浓度等相关. 按Kasha等^[12]的意见, 如果发色团平面平行排列(即形成所谓的H-aggregate), 光谱发生蓝移. 而当发色团平面头-尾排列(即形成所谓的J-aggregate), 则光谱发生红移.

本文依据Ding等^[13]研究结果, 即以萘苯基喹啉和乙酰丙酮为配体的铱配合物晶体结构中配体与配体间存在着弱的分子间 $\pi-\pi$ 叠合相互作用, 说明在低温(77 K)时光谱的蓝移不能完全排除分子间

的聚集. 在本文中配合物 **8** [$\text{Ir}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O-pppy})_3$] 有着特殊的光谱行为. 它在低温 (77 K) 下的光谱与室温光谱基本没有位移. 这一现象可能与配体上长链的存在有关. 因为长链的存在, 有可能在配合物分子的外围缠结成壳, 使分子间的相互作用受阻而难于发生聚集.

2.2 量子产率的测定

量子产率是用比较法测定的. 硫酸奎宁在 0.5 mol/L 硫酸溶液中的荧光量子产率为 $\Phi_{\text{F}}(c) = 0.546/[1 + 14.5c]^{[14]}$, 其中 c 为硫酸奎宁溶液的浓度. 配合物 **6**, **7**, **8** 的测定值分别为 0.54, 0.50, 0.42, 它们的量子产率依次降低, 这与后两者连接了长链有关. 长链易产生较强的振动弛豫, 这种非辐射跃迁会降低发光效率. 特别是配合物 **8**, 由于每个分子中有 3 条带 16 个碳的长链, 使得它的发光效率降低得较为显著. 但总体来讲, 3 种配合物的量子产率都较高, 都可作为效率较高的发光材料.

2.3 发光寿命的测定

数据处理结果表明, 对除氧条件下得到的磷光衰减曲线, 采用双指数拟合, 得到的寿命以及每种寿命成分所占的比例(括号中)列入表 1 中.

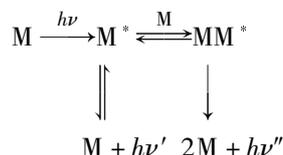
Table 1 Lifetime data of the Ir-complexes

Complex	77 K ^a		Room temperature(298.15 K) ^a		Aerated condition ^b , τ/ns
	$\tau_1/\mu\text{s}$	$\tau_2/\mu\text{s}$	$\tau_1/\mu\text{s}$	$\tau_2/\mu\text{s}$	
6	3.61(71.0%)	13.25(29.0%)	2.64(72.6%)	14.64(27.4%)	27.8
7	3.12(75.2%)	14.23(24.8%)	2.66(75.5%)	13.45(24.5%)	39.9
8	2.68(86.3%)	14.13(13.7%)	2.62(79.3%)	14.83(20.7%)	33.9

a. Measured in Argon-degassed 2-MeTHF (10^{-4} mol/L); *b.* measured in aerated 2-MeTHF solution at room temperature.

为了比较, 同时测定了有氧条件下室温的发光寿命, 表明发光寿命在 30 ns 左右. 这一氧气猝灭现象是三重态发射的特征, 证明了这些铱配合物室温下应是磷光发射.

有关发射衰变存在双指数的衰变过程, 即存在两种衰变途径的现象, 可以设想与发光分子的聚集相关. 已知在存在有芳香发色团的激基缔合物体系中, 其单体发光的衰变常可用双指数加以模拟^[15,16]. 其中短寿命过程属于单体组分的直接发光, 而长寿命过程则是单体经激基缔合物, 再分解为激发单体后的过程, 如下所示:



从表 1 可以看出, 随着配体分子所带烷烃链长度的增长, 长寿命组分所占的比例不断减小, 这可能与链长增长, 配合物分子间的聚集行为变弱有关. 因为一般短寿命衰变常与单体分子的发光衰变相联系, 而长寿命则与聚集结构相关, 即在聚集体内, 激发分子的振动弛豫难于通过碰撞耗散而丢失, 因而对发光的衰变过程带来影响.

综上可知, 分子中带有有一定长度的直链可以减弱分子间的聚集作用, 特别是 16 碳的长链可能在配合物分子的外围缠结成壳, 使配合物分子间的相互作用受阻而难于发生聚集, 因此有可能避免应用于有机/聚合物电致发光器件中时常见的浓度猝灭现象. 有关器件方面的应用正在研究之中.

参 考 文 献

- [1] Baldo M. A., O'Brien D. F., You Y., *et al.*. Nature[J], 1998, **395**: 151—154
- [2] WU Shi-Kang(吴世康), ZHANG Xiao-Hong(张晓宏), Lee Shuit-Tong(李述汤). Prog. in Chem. (化学进展)[J], 2001, **13**: 413—419
- [3] ZHANG Guo-Lin(张国林), LIU Ze-Hua(刘泽华), GUO Hai-Qing(郭海清), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(3): 397—400
- [4] Xie H. Z., Liu M. W., Wang O. Y., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2001, **13**: 1245—1248
- [5] Markham J. P. J., Lo S. C., Magennis S. W., *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 2002, **80**: 2645—2647
- [6] Gong X., Robinson M. R., Ostrowski J. C., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2002, **14**: 581—585

- [7] Earl R. B. , Donald L. W. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 1949 , **71** : 3760—3763
- [8] Tang K. C. , Liu K. L. , Chen I. C. . Chem. Phys. Lett. [J] , 2004 , **386** : 437—441
- [9] Tamayo A. B. , Alleyne B. D. , Djurovich P. I. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2003 , **125** : 7377—7387
- [10] Tsuboyama A. , Iwawaki H. , Furugori M. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2003 , **125** : 12971—12979
- [11] Lamansky S. , Djurovich P. , Murphy D. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2001 , **123** : 4304—4312
- [12] Mcrae E. G. , Kasha M. . Physical Processes in Radiation Biology, Augenstein[M] , New York : Academic Press , 1964 : 17—19
- [13] Ding J. Q. , Gao J. , Fu Q. , *et al.* . Synth. Met. [J] , 2005 , **155** : 539—548
- [14] Melhuish W. H. . J. Phys. Chem. [J] , 1961 , **65** : 229—235
- [15] Birks J. B. . Photophysics of Aromatic Molecules[M] , New York : Wiley , 1971 : 441—442
- [16] Georgescauld D. , Desmasez J. P. , Lapouyade R. , *et al.* . Photochem. Photobiol. [J] , 1980 , **31** : 539—545

Synthesis and Photophysical Properties of Tris(pinene-2-phenylpyridine) Iridium Complexes with Alkoxy Groups

HE Jian^{1,2} , WANG Peng-Fei¹ , LIU Hong-Mei^{1,2} , ZHANG Xiao-Hong^{1*}

(1. Nano-Organic Photoelectronic Laboratory, Technical Institute of Physics and Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Heavy metal complexes as the highly efficient phosphorescent emitters in organic light emitting diodes(OLEDs) have been extensively studied in recent years. The complexes containing Ir(III) have usually been modified to further improve electroluminescence(EL) efficiency. In our previous work , Ir(pppy)₃[tris(5-phenyl-10,10-dimethyl-4-aza-tricycloundeca-2,4,6-triene) iridium] was synthesized by introducing pinene group as a spacer to decrease concentration quenching and showed good EL performances. In the present work, we studied the modified Ir(pppy)₃ by attaching side alkoxy group to the pinene-2-phenylpyridine ligand, which is hoped to improve the chemical compatibility with host and further inhibit phase segregation in polymer matrix. The new series of Ir(III) complexes [Ir(RO-pppy)₃] were synthesized and the photophysical properties were investigated. Strong triplet emission peak at around 496 nm was observed with phosphorescence quantum yield $\Phi_f = 0.4—0.6$, emission lifetimes $\tau = 2—4 \mu\text{s}$. Complex **8** [Ir(C₁₆H₃₃O-pppy)₃] has special photophysical properties; no blue-shift on going from room temperature(298.15 K) to 77 K was observed and with relatively less part of long-lifetime in decay process. The results indicate that the complex with long side chains can reduce the aggregation between molecules, thus can be used as promising efficient phosphorescent emitter in OLEDs.

Keywords Iridium(III) complex; Triplet; Aggregation; Phosphorescent material; Organic light emitting diodes(OLEDs)

(Ed. : H, J, Z)