

两种基于苯并咪唑衍生物配体的新型铱(III)配合物的合成及发光性能研究

徐治安, 蒋晓青, 孙培培

(南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210046)

[摘要] 合成了新型配体 N-异丙基-2-苯基苯并咪唑 (bi) 和 N-异丙基-2-(4-氟苯基) 苯并咪唑 (fbi), 并用它们与三氯化铱和乙酰丙酮反应, 制备了相应的环金属铱(III)配合物发光材料 (bi)₂Ir(acac) 和 (fbi)₂Ir(acac) (acac = 乙酰丙酮). 对其结构用 ¹H NMR 和元素分析方法进行了表征, 研究了配合物的 UV-vis 荧光光谱及电化学性质. 两种材料的最大发光波长分别位于 514 nm 和 493 nm. 电化学研究表明, 在苯环上引入氟原子后, 配合物的 HOMO 和 LUMO 能隙增大 (分别为 0.12 eV 和 0.15 eV), 与最大发光波长蓝移结果吻合.

[关键词] 电致发光, 铱(III)配合物, 磷光材料, 合成, 性能

[中图分类号] O614.82⁺5 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2011)01-0059-05

Synthesis and Luminescent Properties of Two New Ir(III) Complexes Based on Benzoimidazole Derivatives

Xu Zhi'an Jiang Xiaoqing Sun Peipei

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract New ligands N-isopropyl-2-phenyl-1H-benzimidazole and N-isopropyl-2-(4-fluorophenyl)-1H-benzimidazole were prepared and their corresponding cyclometallated complexes (bi)₂Ir(acac) and (fbi)₂Ir(acac) (acac = acetylacetone) were synthesized by the reaction of these two ligands with IrCl₃ and acetylacetone. The structures of the complexes were characterized by ¹H NMR and elemental analyses. The UV-vis and photoluminescence (PL) spectra were determined and the electrochemical behaviors of the complexes were studied. The complexes had strong photoluminescence in dichloromethane at 514 nm and 493 nm, respectively. The electrochemical study showed that the energy gap between the HOMO and LUMO was enlarged by introducing fluorine on the benzene ring (0.13 and 0.15 eV respectively for two complexes), which was in accordance with the blue shift of the maximum emission wavelength.

Key words electroluminescence, Ir(III) complexes, phosphorescent materials, synthesis, properties

有机电致发光器件 OLEDs (Organic Light Emitting Devices) 具有材料选择范围宽、驱动电压低、能耗低、超薄等优点, 正在成为新一代性能优异的发光和显示器件. 自 Tang^[1] 和 Burroughes^[2] 等各自报道了具有重要意义有机电致发光器件以来, 有机电致发光材料在学术界和电子技术领域引起广泛关注. 近年来在 OLED 研究上最具突破性的发展之一是电致磷光材料的发现, 磷光材料既可通过单线态, 又可通过三线态激子去激活发光, 可突破有机小分子荧光材料 OLED 最高内量子效率为 25% 的上限^[3-6]. 目前的磷光材料主要包括一些重金属配合物, 如钕(II)、铂(II)和铱(III)的配合物, 其 4d 或 5d 离子结构上强烈的自旋-轨道耦合导致单重态和三重态能级的混合而出现三重态发光, 从而使得材料的内量子效率可由 25% 提升至近 100%^[7-11], 这些配合物的发光颜色、效率等与配体结构有直接关系, 其中铱(III)配合物因其较高的发光效率而最受关注, 其发光可覆盖整个可见光区, 通过设计合成适当的配体, 可得到不同颜色的发光体, 并可对材料的发光性能进行改进, 从而获得高性能电致发光器件^[12]. 例如, 在配体上引入不同取代基或改变共轭体系大小, 都可对材料的发光性能产生影响, 引入适当的烷基则有可能通过空间效应减

收稿日期: 2010-03-05

基金项目: 国家自然科学基金 (20772057, 20773066).

通讯联系人: 孙培培, 教授, 研究方向: 有机化学. E-mail: sunpeipei@njnu.edu.cn

少发光自淬灭从而提高器件的发光效率^[13]. 进一步研究、设计新型结构的电致磷光材料, 提高其亮度、效率和使用寿命具有重要的学术和实际意义.

本文在前期系列工作基础上设计合成了两种新型的苯并咪唑类化合物 N-异丙基-2-苯基苯并咪唑和 N-异丙基-2-(4-氟苯基)苯并咪唑, 并通过与铱的环金属化反应合成了配合物磷光材料 $(bi)_2Ir(acac)$ 和 $(fb)_2Ir(acac)$, 研究了它们的紫外吸收光谱、光致发光光谱和电化学性质, 为进一步研究其在电致发光器件中的应用打下了基础.

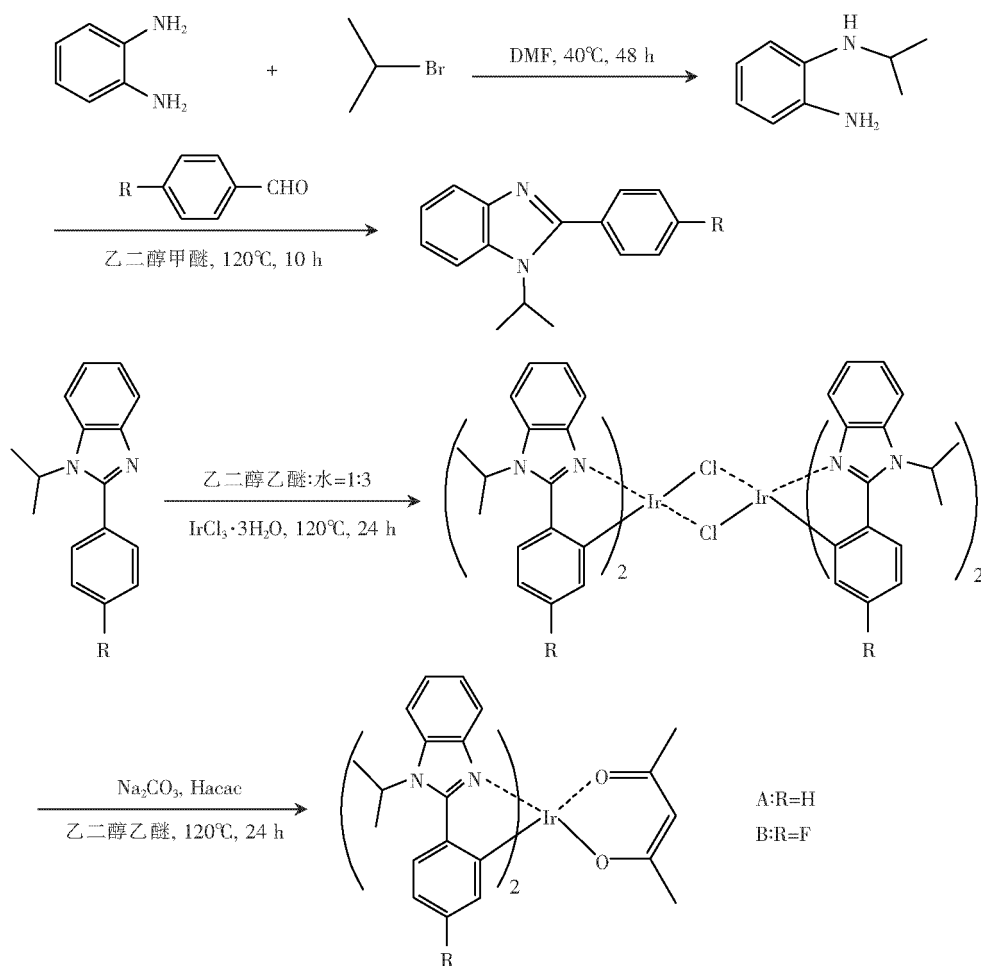
1 实验部分

1.1 试剂及仪器

所用试剂均为分析纯, 部分试剂按常规方法进行了纯化. 核磁共振光谱用 Bruker ARX-400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; 紫外-可见光谱用 Hitachi U-3300 型紫外-可见分光光度计测定; 荧光光谱用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测定; 循环伏安曲线由 CHI 660C 电化学工作站获得.

1.2 材料合成方法

配体和配合物的合成路线如下所示:



1.2.1 配体 N-异丙基-2-苯基苯并咪唑 (bi) 的合成

邻苯二胺 2.2 g (20 mmol) 和异丙基溴 2.5 g (20 mmol) 溶于 40 mL DMF 中, 于 40°C 反应 48 h, 得 N-异丙基邻苯二胺 2.5 g 产率 67.5%. 将苯甲醛 1.2 g (11 mmol) 和 2.5 g N-异丙基邻苯二胺溶于 40 mL 乙二醇甲醚, 回流反应 10 h 减压蒸去溶剂, 粗产物经柱层析分离 (固定相为 300~400 目硅胶, 洗脱剂为乙酸乙酯: 石油醚 = 4:1 的混合溶剂) 得 N-异丙基-2-苯基苯并咪唑, 白色固体 1.8 g 熔点 92°C, 产率 63%.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.68 (d, J = 7.2 Hz, 6H), 4.82–4.84 (m, 1H), 7.28–7.32 (m, 2H), 7.53

~ 7.55 (m, 3H), 7.65~ 7.69 (m, 3H), 7.85~ 7.88 (m, 1H). 元素分析: 计算值 ($C_{16}H_{16}N_2$): C, 81.32, H, 6.83, N, 11.85 实验值: C, 81.05, H, 6.97, N, 11.98 $R(\nu/\text{cm}^{-1})$: 3 015, 2 948, 1 720, 1 600, 1 517, 1 436, 736

1.2.2 配体 N-异丙基-2-(4-氟苯基)苯并咪唑 (fb_i)的合成

将 1.2.1 中苯甲醛换成对氟苯甲醛, 按相同的合成方法, 即可得到 N-异丙基-2-(4-氟苯基)苯并咪唑 (fb_i), 白色固体 2.1 g 熔点 98℃, 产率 69%. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.68 (d, $J=6.8\text{ Hz}$, 6H), 4.77~ 4.84 (m, 1H), 7.22~ 7.33 (m, 4H), 7.63~ 7.67 (m, 3H), 7.83~ 7.86 (m, 1H). 元素分析: 计算值 ($C_{16}H_{15}N_2F$): C, 75.57, H, 5.94, N, 11.02 实验值: C, 75.85, H, 5.86, N, 10.93 $IR(\nu/\text{cm}^{-1})$: 3 023, 2 978, 1 715, 1 595, 1 497, 1 475, 807

1.2.3 铱(III)配合物 (bi)₂Ir(acac)的合成

称取 0.52 g (2.2 mmol)配体 b 溶于 10 mL 乙二醇醚中, 加入 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.34 g (1 mmol)的 3 mL 水溶液. 反应混合液在氮气保护下于 120℃ 反应 24 h, 冷至室温, 过滤, 沉淀依次用乙醇、丙酮洗涤, 真空干燥得环金属化的氯桥联铱二聚体粉末, 收率 76%. 将上述二聚体溶于 15 mL 乙二醇醚中, 加入 0.2 mL (2 mmol)乙酰丙酮和 0.32 g (3 mmol)碳酸钠. 反应混合液在氮气保护下回流 12 h, 冷至室温, 有黄色沉淀析出. 过滤, 分别用水、乙醇和乙醚洗涤. 柱层析分离(固定相为 300~ 400 目硅胶, 二氯甲烷为洗脱剂)得配合物 (bi)₂Ir(acac), 收率 71%. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.76 (s, 6H), 1.87 (d, $J=7.2\text{ Hz}$, 6H), 1.92 (d, $J=6.8\text{ Hz}$, 6H), 5.14 (s, 1H), 5.72~ 5.77 (m, 2H), 6.41 (d, $J=7.4\text{ Hz}$, 2H), 6.56~ 6.59 (m, 2H), 6.80 (d, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H), 7.24~ 7.32 (m, 4H), 7.64~ 7.73 (m, 6H). 元素分析: 计算值 ($C_{37}H_{37}IrN_4O_2$): C, 58.33, H, 4.89, N, 7.35 实验值: C, 58.73, H, 4.76, N, 7.26 $IR(\nu/\text{cm}^{-1})$: 3 014, 2 970, 1 726, 1 610, 1 578, 1 517, 1 436

1.2.4 铱(III)配合物 (fb_i)₂Ir(acac)的合成

将 1.2.3 中 bi 换为 fb_i 按相同的合成方法, 可得到 (fb_i)₂Ir(acac), 收率 75%. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.78 (s, 6H), 1.88 (d, $J=7.2\text{ Hz}$, 6H), 1.91 (d, $J=6.8\text{ Hz}$, 6H), 5.18 (s, 1H), 5.64~ 5.67 (m, 2H), 6.00~ 6.03 (m, 2H), 6.54~ 6.59 (m, 2H), 7.24~ 7.28 (m, 2H), 7.29~ 7.35 (m, 2H), 7.62~ 7.68 (m, 6H). 元素分析: 计算值 ($C_{37}H_{35}F_2IrN_4O_2$): C, 55.70, H, 4.42, N, 7.02 实验值: C, 55.48, H, 4.56, N, 6.90 $R(\nu/\text{cm}^{-1})$: 3 024, 2 970, 1 731, 1 610, 1 570, 1 517, 1 436

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构表征

在红外图谱中, (bi)₂Ir(acac)在 3 014 cm^{-1} 和 (fb_i)₂Ir(acac)在 3 024 cm^{-1} 的强吸收对应于芳环 C-H 伸缩振动, 1 726 cm^{-1} 和 1 731 cm^{-1} 处中等强度的吸收为苯环上 C=C 伸缩振动, 1 578 cm^{-1} 和 1 570 cm^{-1} 的强吸收对应于 α , β -不饱和酮的羰基 C=O 伸缩振动, 说明环金属化反应成功, 结合 $^1\text{H NMR}$ 和元素分析, 进一步说明配合物结构与设计结构一致.

2.2 配合物的发光光谱 (PL) 和紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis)

图 1 和图 2 分别为配合物二氯甲烷溶液 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 的紫外吸收光谱和荧光光谱. 配合物的紫外光谱: (bi)₂Ir(acac)在 310 nm 和 369 nm, (fb_i)₂Ir(acac)在 314 nm 和 366 nm 各有 2 个吸收峰, 较短波长的吸收峰为自由配体自旋允许的单线态 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁. 根据文献已经报道的此类配合物的性质以及 Hay 的有关理论的计算结果可知, 较长波长的宽的吸收峰对应于配合物的金属到配体的电荷跃迁^[14]. (bi)₂Ir(acac)和 (fb_i)₂Ir(acac)的起始吸收波长 (λ_{onset}) 分别为 432 nm 和 416 nm, 由此可计算配合物的最高占有轨道 (HOMO) 和最低未占轨道 (LUMO) 之间的能隙 E_g , 二者分别为 2.87 eV 和 2.98 eV, 计算公式为:

$$E_g(\text{eV}) = h\nu = hc/\lambda_{\text{onset}} \approx 1241/\lambda_{\text{onset}}(\text{nm}).$$

配合物的荧光光谱: 配合物 (bi)₂Ir(acac)和 (fb_i)₂Ir(acac)的最大发光波长分别为 514 nm 和 493 nm, 由此可见在引入氟原子后 (fb_i)₂Ir(acac)的最大发光波长相对 (bi)₂Ir(acac)蓝移了 21 nm, 配合物材料 (bi)₂Ir(acac)和 (fb_i)₂Ir(acac)在 543 nm 和 521 nm 各有一个肩峰. 引入吸电子的氟原子使材料发光波长

产生了明显的蓝移,这与我们前面的报道一致^[15]. 这个结果也将为进一步设计较为稀缺的蓝光发光材料提供借鉴.

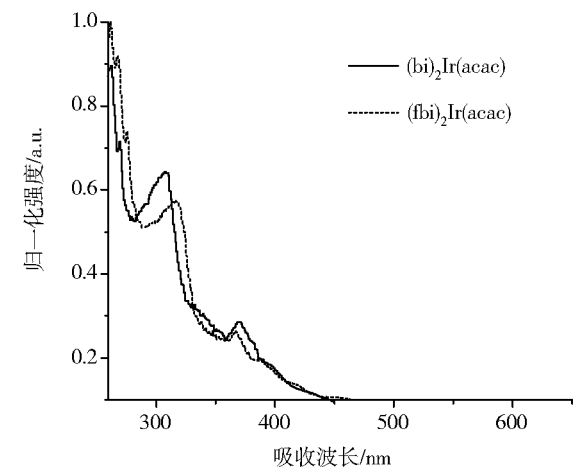


图 1 配合物的紫外吸收光谱
Fig.1 UV-vis absorption of the complexes

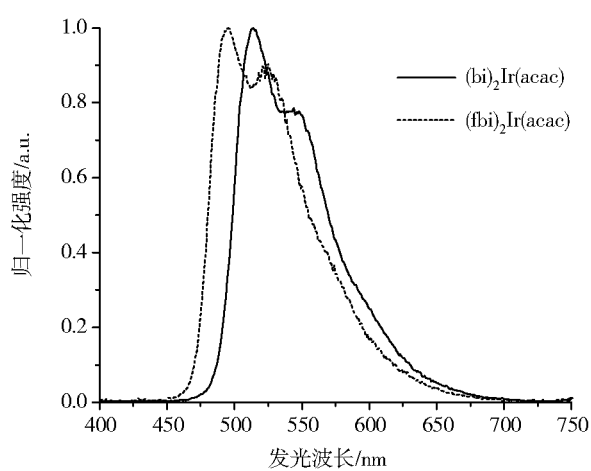


图 2 配合物的光致发光光谱
Fig.2 Photoluminescence spectra of the complexes

2. 3 配合物的电化学性质

图 3 为配合物的循环伏安曲线. 实验采用三电极系统在二氯甲烷溶液中测得, 配合物浓度为 1.0×10^{-5} mol/L, 支撑电解质为六氟磷酸四丁基铵, 浓度 0.1 mol/L 氧化峰电位: (bi)₂ Ir(acac) 和 (fbi)₂ Ir(acac) 分别为 0.79 V 和 1.00 V. 配合物的 HOMO 能级的计算采用文献 [16] 的方法, 二茂铁 (Fc) 为内标. 计算公式为:

$$\text{HOMO 能级} = - (E_{\text{ox}} - E_{1/2 \text{ Fc}}) - 4.8 \text{ eV},$$
$$\text{能隙 } E_{\text{g}} = \text{LUMO-HOMO}.$$

(E_{re} 为配合物还原峰电位, E_{ox} 为配合物氧化峰电位, $E_{1/2 \text{ Fc}}$ 为二茂铁半电位)

配合物的能级: 二者的 HOMO 能级, (bi)₂ Ir (acac) 为 - 5.10 eV, (fbi)₂ Ir (acac) 为 - 5.29 eV.

由 2.2 紫外光谱部分的计算可知, 二者的能隙 E_{g} , (bi)₂ Ir (acac) 为 2.87 eV, (fbi)₂ Ir (acac) 为 2.98 eV. 可见配合物 HOMO 轨道能级, (fbi)₂ Ir (acac) 较 (bi)₂ Ir (acac) 下降 0.19 eV, 而配合物 HOMO 能级和 LUMO 能级之间能隙 E_{g} , (fbi)₂ Ir (acac) 的较 (bi)₂ Ir (acac) 增大 0.11 eV, 这说明在配体上引入氟原子后, (fbi)₂ Ir (acac) 的 HOMO 能级和 LUMO 能级同时下降, 只是后者下降较前者为小, 所以能隙 E_{g} 增大值 0.11 eV 较 HOMO 降低值 0.19 eV 为小. 能隙 E_{g} 增大可解释发光波长的蓝移.

表 1 配合物主要性能参数

Table 1 The main properties of the complexes

配合物	$\lambda_{\text{max abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max emi}}/\text{nm}$	E_{ox}/V	E_{g}/eV
(bi) ₂ Ir (acac)	310 369	514	0.793	2.87
(fbi) ₂ Ir (acac)	314 366	493	0.996	2.98

3 结论

综上所述, 本文设计并合成了两个苯并咪唑衍生物 N-异丙基-2-苯基苯并咪唑 (bi) 和 N-异丙基-2- (4-氟苯基) 苯并咪唑 (fbi), 以其作为环金属化主配体, 进而合成了 2 个新的铱配合物发光材料 (bi)₂ Ir (acac) 和 (fbi)₂ Ir (acac), 研究了它们的吸收、发射光谱及电化学性能. 两种配合物均呈现明显的磷光发光特征.

发光波长主峰部分分别位于 514 和 493 nm. 研究结果还表明, 在主配体上引入吸电子基氟以后, 材料的最大发光波长显著蓝移, 这对设计合成目前仍较缺少的蓝光发光将提供借鉴. 这两种材料有望在电致发光器件中获得应用. 进一步的应用研究正在进行中.

[参考文献]

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Appl Phys Lett, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] Burroughes JH, Bradley D C C, Burns P L, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers[J]. Nature, 1990, 347: 539-541.
- [3] Kwong R C, Sibley S, Dubovoy T, et al. Efficient saturated red organic light-emitting devices based on phosphorescent platinum(II) porphyrins[J]. Chem Mater, 1999, 11(12): 3709-3713.
- [4] Baldo M A, O'Brien D F, You Y. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices[J]. Nature, 1998, 395: 151-154.
- [5] Kohler A, Wilson J, Friend R H. Fluorescence and phosphorescence in organic materials[J]. Adv Mater, 2002, 14(10): 701-707.
- [6] Lee H E, Adachi C, Burrows P E, 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.
- [7] Lanansky S, Djurovich P, Murphy D. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes[J]. Inorg Chem, 2001, 40(7): 1704-1707.
- [8] Chen X, Liao J, Liang Y M, et al. High-efficiency red-light emission from polyfluorenes grafted with cyclometalated iridium complexes and charge transport moiety[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(3): 636-637.
- [9] Duan J P, Sun P P, Cheng C H. New iridium complexes as highly efficient orange-red emitters in organic light-emitting diodes[J]. Adv Mater, 2003, 15(3): 224-228.
- [10] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E. Endothermic energy transfer: a mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials[J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(13): 2082-2084.
- [11] Gong X, Ostrowski T C, Bazan G C. Electrophosphorescence from a conjugated copolymer doped with an iridium complex: high brightness and operational stability[J]. Adv Mater, 2003, 15(1): 45-49.
- [12] Cešar P B, Montes V A, Pavel A. True blue-blue-emitting aluminum(III) quinolate complexes[J]. Inorg Chem, 2006, 45(24): 9610-9612.
- [13] Zhou G J, Ho C L, Wong W Y, et al. Manipulating charge-transfer character with electron-withdrawing main-group moieties for the color tuning of iridium electrophosphors[J]. Adv Funct Mater, 2008, 18: 499-511.
- [14] Hay P J. Theoretical studies of the ground and excited electronic states in cyclometalated phenylpyridine ir(III) complexes using density functional theory[J]. J Phys Chem A, 2002, 106(8): 1634-1641.
- [15] Sun P P, Li C X, Pan Y, et al. Synthesis of novel Ir complexes and their application in organic light-emitting diodes[J]. Synth Met, 2006, 156: 525-528.
- [16] Liu Y, Liu M S. Synthesis and characterization of a novel and highly efficient light-emitting [J]. Acta Polym, 1999, 50: 105-108.

[责任编辑: 顾晓天]