

两个磷光铱配合物的合成和性质研究

周永慧^{*1} 孔庆刚¹ 王正梅¹ 王钺钺² 郑佑轩^{*2}

(¹南京信息工程大学环境科学与工程学院,江苏省大气环境监测与
污染控制高新技术研究重点实验室,南京 210044)

(²南京大学化学化工学院,配位化学国家重点实验室,南京 210093)

摘要: 由于具有 P=O 键,二(二苯基磷酰)胺(tetraphenylimidodiphosphinate acid, Htpip)作为辅助配体引入 Ir(III)配合物中,可以提高配合物的电子迁移率和器件的效率。采用氟取代的 2-(4-氟苯基)吡啶(F₄-ppy)为主配体、以 Htpip 和三氟甲基取代的 Htfmtpip 为辅助配体合成了 2 个铱配合物 Ir(F₄-ppy)₂(tpip)和 Ir(F₄-ppy)₂(tfmtpip)。晶体结构中 Ir 原子的配位几何构型均为八面体构型, Ir(F₄-ppy)₂(tpip)属于正交晶系 *Pbca* 空间群,而 Ir(F₄-ppy)₂(tfmtpip)属于单斜晶系 *P2₁/c* 空间群。配合物都具有较好的热稳定性, Ir(F₄-ppy)₂(tpip)和 Ir(F₄-ppy)₂(tfmtpip)的初始分解温度分别为 385 和 395 °C。配合物 Ir(F₄-ppy)₂(tfmtpip)的氧化和还原峰较配合物 Ir(F₄-ppy)₂(tpip)分别向正电压移动了大约 0.134 和 0.12 V,相应的 HOMO 和 LUMO 能级分别降低了 0.14 和 0.43 eV。在室温、1×10⁻⁵ mol·L⁻¹ 的 CH₂Cl₂ 溶液中 Ir(F₄-ppy)₂(tpip)和 Ir(F₄-ppy)₂(tfmtpip)的最大磷光发射峰分别位于 492 和 495 nm,量子效率分别为 9.2% 和 16.4%。结果表明在辅助配体上引入 4 个三氟甲基后不仅可以提高配合物的热稳定性和电化学稳定性,并且可以调控配合物的 HOMO/LUMO 能级和发光效率。

关键词: 二(二苯基磷酰)胺; 2-(4-氟苯基)吡啶; 铱配合物; 晶体结构; 电化学; 磷光

中图分类号: O614.82⁺5; TN383⁺.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)10-2288-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.325

Synthesis and Properties of Two Phosphorescence Iridium Complexes

ZHOU Yong-Hui^{*1} KONG Qing-Gang¹ WANG Zheng-Mei¹ WANG Cheng-Cheng² ZHENG You-Xuan^{*2}

(¹Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, College of Environmental
Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

(²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical
Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Due to the P=O bond, the introducing of tetraphenylimidodiphosphinate acid (Htpip) as the ancillary ligand can increase the electron mobility of the iridium complex and improve the organic light-emitting diode (OLED) performances. Using the 2-(4-fluorophenyl)pyridine (F₄-ppy) as the cyclometalated ligand, Htpip and trifluoromethyl substituted Htfmtpip as the ancillary ligands, the complexes Ir(F₄-ppy)₂(tpip) and Ir(F₄-ppy)₂(tfmtpip) crystallize in the space groups *Pbca* of orthorhombic system and *P2₁/c* of monoclinic system, respectively, and the central Ir(III) atom occupies an octahedral coordination. Ir(F₄-ppy)₂(tpip) and Ir(F₄-ppy)₂(tfmtpip) show good thermal stability with decomposed temperatures of 385 and 395 °C, respectively. Compared with Ir(F₄-ppy)₂(tpip), the oxidation and reduction peaks of Ir(F₄-ppy)₂(tfmtpip) shift to the positive range and the HOMO/LUMO energy levels are decreased from -5.55/-2.92 eV to -5.41/-2.49 eV. In the CH₂Cl₂ solution (1×10⁻⁵ mol·L⁻¹) the maximum phosphorescence peaks of Ir(F₄-ppy)₂(tpip) and Ir(F₄-ppy)₂(tfmtpip) locat at 492 and 495 nm with

收稿日期: 2014-03-27。收修改稿日期: 2014-05-08。

国家自然科学基金(No.21301095)和江苏省自然科学基金(No.BK20130054)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: 002083@nuist.edu.cn, yxzheng@nju.edu.cn

quantum efficiencies of 9.2% and 16.4% at room temperature, respectively. The results prove that the introducing of $-\text{CF}_3$ moieties to the ancillary ligand can increase the thermal/electrochemical stability, manipulate the HOMO/LUMO energy levels and improve the luminescence efficiency of the Ir(III) complex. CCDC: 934799, $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$; 934800, $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$.

Key words: tetraphenylimidodiphosphinate acid; 2-(4-fluorophenyl)pyridine; iridium complex; crystal structure; electrochemistry; phosphorescence

0 引言

1987 年,柯达公司的 Tang^[1]采用真空沉积法制作了高性能的有机电致发光器件 (Organic light-emitting diode, OLED), 显示了明显的优势。作为第三代平板显示技术的引领者,不仅在背光源、室内外照明和显示等领域广泛应用,而且在电子设备的数字图像处理、新型移动通讯设备、现代化军事武器显示终端等一些新兴领域得到充分的发展。

按照自旋量子统计理论,电子-空穴复合后,单重态激子 (singlet exciton) 与三重态激子 (triplet exciton) 形成的概率比为 1:3, 荧光材料仅利用 25% 的单线态激子,而占 75% 的三线态激子将无辐射衰减,内量子效率理论上限仅为 25%。磷光材料则能够通过高效的系间窜越,实现混合单重态和三重态激子辐射发光,内部量子效率大大提升,甚至可以趋近至 100%。因此利用三重态激子发光是提高有机电致发光效率的重要途径。1998 年,马於光、支志明等^[2]和 Baldo、Forrest 等^[3]发现了磷光电致发光现象,突破了量子效率低于 25% 的限制,从此开辟了高效率有机磷光电致发光器件 (PhOLED) 时代。作为 OLEDs 常用的发光材料,铱配合物是电致磷光材料中最具潜力的发光材料^[4]; 铱的原子序数较大,可使配合物产生很强的自旋轨道耦合,有利于磷光发射; 铱金属离子中的 d 轨道分裂较大,避免与配合物的 MLCT 态相互作用而降低磷光发射效率; 铱的三价离子可与配体形成非常稳定的中性分子,有利于蒸镀或溶液加工方式的器件制备; 具有相对短的激发态寿命,高的发光效率,以及发光颜色易调节等多方面的优点。

但是,许多铱配合物的器件效率随着电流密度的升高而从峰值迅速下降至一个很低值 (效率滚降, efficiency roll-off)^[5]。在我们以前的研究工作中,将二(二苯基膦酰)胺 (tetraphenylimidodiphosphinate acid, Htpip 及其衍生物作为辅助配体引入 Ir(III) 配合

物中,得到的 Ir(III) 配合物表现出优异的电致发光性能^[6-10]。在本文中,为了得到性能更好的配合物,我们采用氟取代的 2-(4-氟苯基)吡啶 ($\text{F}_4\text{-ppy}$) 为主配体、以 Htpip 及其三氟甲基取代的衍生物二(二(4-三氟甲基苯基)膦酰)胺 (Htfmtpip) 为辅助配体合成了两个铱配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 。Htpip 中强极性 $\text{P}=\text{O}$ 键的引入可以缩短配合物的激发态寿命,并提高材料的电子迁移率,能拓宽在发光层中电子-空穴复合的区域,并且较大的分子体积能减小分子间的相互作用,从而提高了器件的电致发光效率,减弱三线态-三线态间湮灭 (TTA) 效应及效率滚降现象^[11]。F 原子的引入还可以进一步提高配合物的电子迁移率,使电子-空穴更加的平衡,对于提高器件的性能也非常的有利^[12-13]。另外,将 ppy 上的 C-H 键置换成 C-F 键和在 Htpip 上引入 CF_3 后,可以减少因为 C-H 键造成的非光辐射衰减,从而提高发光效率,并使配合物更易于升华,有利于器件的制作^[14-15]。

1 实验部分

1.1 试剂与测试

2-溴吡啶、4-氟苯硼酸、三水合三氯化铱、二苯基氯化磷、二(4-三氟甲基苯基)氯化磷、六甲基二硅胺烷 (HMDS) 和氢氧化钾等都是直接使用。核磁数据在 Bruker AM 500 光谱仪上测定,元素分析在 PerkinElmer 240C 元素分析仪上测得。吸收和发射光谱分别在 UV-3100 和 Hitachi F-4600 光谱仪上测定,磷光寿命是在 Edinburgh FLS920P 光谱仪上通过时间分辨实验测得。循环伏安实验是在 IM6ex (Zahner) 电化学工作站上进行,以铂盘电极为工作电极,铂丝电极为对电极, Ag^+/Ag 电极为参比电极,溶剂为二氯甲烷,以 Fc^+/Fc 为内标,扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,其中含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ 作为支持电解质。室温下铱配合物的量子效率是通过公式 $\Phi_s = \Phi_{\text{std}} [I_{\text{A std}} / (I_{\text{std}} A_s)] (\eta_s / \eta_{\text{std}})$, 根据吸收和发射光谱数

据计算而得^[16]。 Φ_s 和 Φ_{std} 分别代表被测样品和标准物质 $fac-Ir(ppy)_3$ 的量子效率($\Phi=0.40$)^[17], η_s 和 η_{std} 分别代表被测样品和标准物质的溶剂的折光率(假设为纯溶剂), I 是发射光谱的积分面积, A 是激发波长下的吸光度。热重-差热分析在氮气流速为 $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氛围下 STA 449 F3(Netzsch)热重-差热分析仪上进行, 升温速度为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。熔点是在 X-4 数字显微熔点测定仪上测得。

晶体数据在室温下, 用单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073 \text{ nm}$), 在 Bruker Smart Apex CCD 衍射仪上收集 X 射线衍射强度数据。晶体结构解析及修正在 PC 机上用 SHELXS-97 程序进行。用直接法得到所有非氢原子坐标, 对非氢原子进行基于 F^2 的全矩阵最小二乘法修正($I>2\sigma(I)$), 氢原子的位置由理论加氢得到。

CCDC: 934799, $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$; 934800, $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 。

1.2 配体和配合物的合成

主配体 $\text{F}_4\text{-ppy}$ ^[18], 辅助配体 Htpip ^[6]、 Htfmtpip ^[8], 二桥 $[(\text{F}_4\text{-ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$ 配合物及其铱配合物合成路线如图 1 所示。

铱二桥、 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 配合物的合成与表征:

4.58 mmol 三水合三氯化铱和 10.08 mmol $\text{F}_4\text{-ppy}$ 溶解在 16 mL 乙氧基乙醇和水(3:1)的混合溶剂中回流 24 h, 冷却后, 有亮黄色沉淀析出, 过滤, 用水、乙醇依次洗涤。产物真空干燥, 得到相应二桥化合物 $[(\text{F}_4\text{-ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$, 产率为 92%。

无水无氧条件下, 1.00 mmol 的 $[(\text{F}_4\text{-ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$ 和 2.5 倍物质的量的 Ktpip 或 Ktfmtpip 溶解在

15 mL 的乙氧基乙醇溶液中, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h, 减压蒸馏除去溶剂, 用石油醚:乙酸乙酯(6:1, V/V)混合洗脱剂柱层析得黄色固体, 进一步升华提纯, 得到相应的铱配合物。

$\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ (产率: 25%): $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6) δ 8.83(d, $J=5.5 \text{ Hz}$, 2H), 8.00(t, $J=12.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.88~7.75(m, 2H), 7.68(dd, $J=19.4, 10.0 \text{ Hz}$, 6H), 7.52~7.36 (m, 6H), 7.28~7.13 (m, 6H), 7.09~6.96(m, 4H), 6.91~6.77 (m, 2H), 6.63 (td, $J=8.8, 2.5 \text{ Hz}$, 2H), 5.51(dd, $J=10.0, 2.5 \text{ Hz}$, 2H)。元素分析理论值(%): C 57.97, H 3.59, N 4.40; 实测 (%): C 57.48, H 3.60, N 4.40。

$\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ (产率: 12%): $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.93(d, $J=5.5 \text{ Hz}$, 2H), 8.14(dt, $J=21.7, 10.9 \text{ Hz}$, 4H), 8.01 (d, $J=8.1 \text{ Hz}$, 2H), 7.80 (dd, $J=13.8, 7.9 \text{ Hz}$, 6H), 7.67(t, $J=7.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.63~7.56(m, 4H), 7.42 (d, $J=7.6 \text{ Hz}$, 4H), 6.82 (t, $J=6.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.63 (dd, $J=12.1, 5.4 \text{ Hz}$, 2H), 5.70(dd, $J=10.0, 2.2 \text{ Hz}$, 2H)。元素分析理论值(%): C 49.02, H 2.49, N 3.43; 实测(%): C 49.07, H 2.48, N 3.37。

2 结果与讨论

2.1 单晶结构和稳定性

配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 的单晶均由升华过程得到, 其晶体结构是由单晶 X-射线衍射得到, 椭球图见图 2, 相关晶体学数据列在表 1 中。由图 2 可以看出, Ir 原子的配位几何构型均为八面体构型, 其八面体由 $\text{F}_4\text{-ppy}$ 配体的 2 个 C 原子

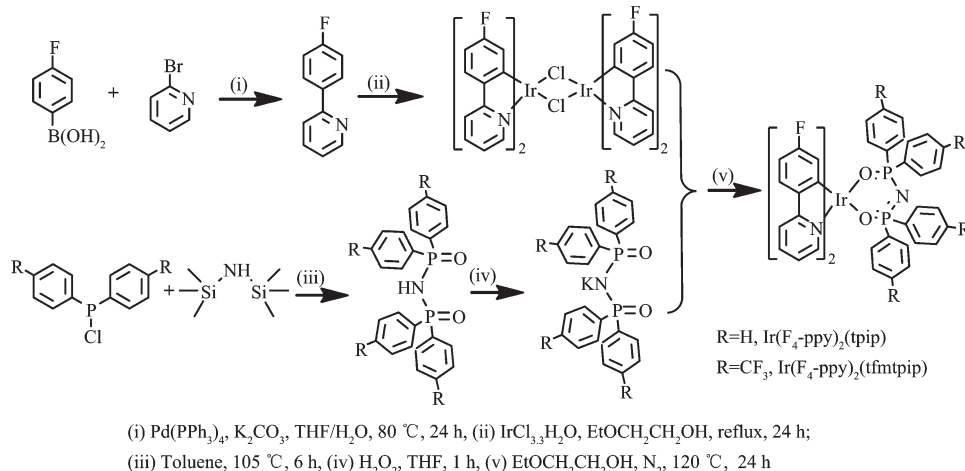
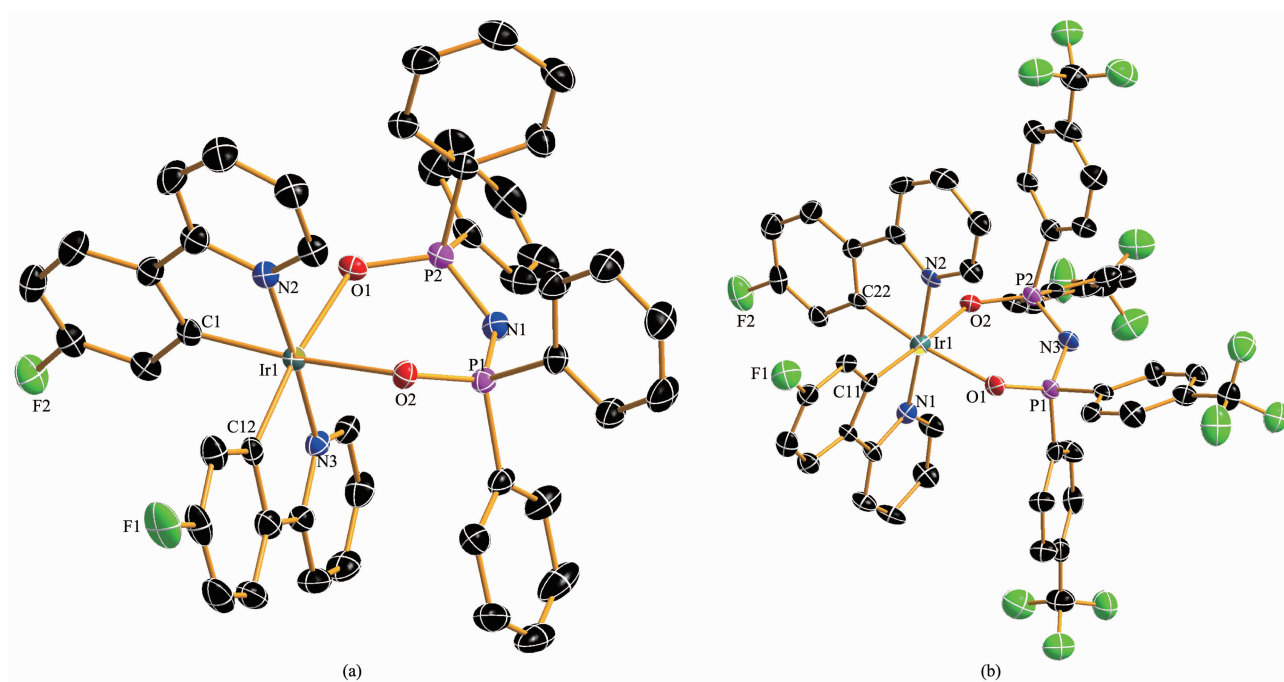


图 1 主配体、辅助配体和配合物的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of the ligands and complexes



Hydrogen atoms are omitted for clarity; Ellipsoids are drawn at 50% probability level

图 2 (a) 配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 (b) $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 的晶体椭球图

Fig.2 ORTEP diagrams of (a) $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ and (b) $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ with the atom-numbering schemes

表 1 配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 的晶体结构参数

Table 1 Crystallographic data for $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ and $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ complexes

Chemical name	$\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$	$\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$
Formula	$\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{F}_2\text{IrN}_3\text{O}_2\text{P}_2$	$\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{F}_{14}\text{IrN}_3\text{O}_2\text{P}_2$
Formula weight	952.92	1 224.93
T / K	296(2)	291(2)
λ / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	$Pbca$	$P2_1/c$
a / nm	1.078 41(5)	1.256 99(12)
b / nm	2.332 81(11)	2.195 5(2)
c / nm	3.076 83(15)	1.725 45(17)
$\beta / (^\circ)$		106.130(2)
V / nm^3	7.740 5(6)	4.574 3(8)
Z	8	4
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.635	1.779
$\mu (\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	3.586	3.092
$F(000)$	3 776	2 400
Reflns collected	53 333	27 035
Unique	9 705	8 954
GOF on F^2	1.002	1.046
$R_1^a, wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.023 9, 0.055 1	0.060 5, 0.153 0
$R_1^a, wR_2^b (\text{all data})$	0.037 3, 0.058 3	0.065 0, 0.154 1

$$^a R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum F_o; \quad ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$$

和 2 个 N 原子, 还有来自辅助配体 Htpip 或 Htfmtpip 的 2 个氧原子构成。尽管 2 个配合物的结构相似, 但它们归属于不同的晶系。配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 属于正交晶系 $Pbca$ 空间群, 而 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 属于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群, 表明辅助配体 tpip 衍生物上引入 4 个体积较大的三氟甲基后由于空间效应, 对于配合物的空间结构有很大的影响。配合物的 Ir-C 键、Ir-N 键和 Ir-O 键的平均键长与键角都处在正常范围之内。

OLEDs 发光过程是一个放热过程, 在高亮度下, 器件放出的热量可能使有机层发生结晶、聚集和分解等, 这会使器件性能大幅度下降, 所以材料的热稳定性是很重要的。为检测这两个铱配合物的热稳定性, 我们在 N_2 氛围条件下对其进行了热重分析, 铱配合物的 TG 曲线如图 3 所示, 相关数据列于表 2 中。从图中可以发现配合物都具有较好的热稳定性, $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 的熔点 (T_m) 分别为 327 和 373 $^{\circ}\text{C}$, 初始分解温度 (T_d) 分别为 385 和 395 $^{\circ}\text{C}$ (对应于 5% 的质量损失), 也表明在辅助配体上引入三氟甲基增加了配合物的热稳定性。配合物良好的热稳定性质, 预示着以其为发光中心的器件在工作时产生的热量不会损坏其形态, 从而

提高器件寿命和保持较高的效率。

2.2 电化学和 HOMO/LUMO 能级计算

铱配合物作为 OLED 的发光中心, 其最高分子占据轨道 (HOMO) 和最低分子未占据轨道能级 (LUMO) 能级对于器件结构的设计非常重要。为了计算 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 的 HOMO/LUMO 能级, 循环伏安曲线列于图 4。可以看到, 配合物在 0.5~1.3 V 范围内均出现一组可逆的氧化还原峰, 这一过程归因于 $\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}^{4+}$ 的氧化还原。以二茂铁的费米能级 4.8 eV 为参照, 根据循环伏安测试数据可以推算出配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 的 HOMO 能级分别为 -5.41 和 -5.55 eV ($E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{ox}} + 4.8)$)^[19]。根据 HOMO 能级和配合物在紫外吸收光谱中的最低能量吸收, 进一步可以计算得到配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 的 LUMO 分别为 -2.49 和 -2.92 eV ($E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g$)^[19] (表 2)。从图上还可以看出配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 的氧化和还原峰较配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 分别向正电压移动了大约 0.13 和 0.12 V, 相应的 HOMO 和 LUMO 能级分别降低了 0.14 和 0.43 eV。密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 和含时密度泛函理论 (time-dependent density functional theory, TDDFT)

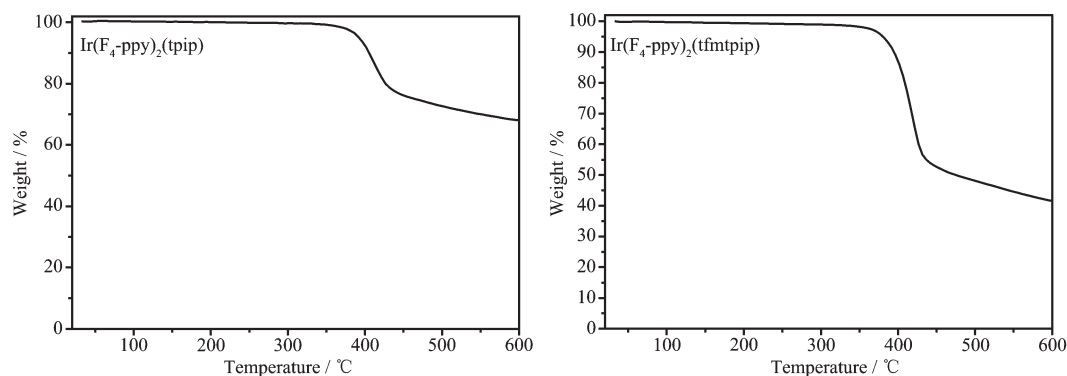


图 3 配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 的 TG 曲线

Fig.3 TG curves of the $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ and $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$

表 2 配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 的光电数据

Table 2 Photophysical and electrochemical data of $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ and $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$

Complex	$T_m, T_d^a / ^{\circ}\text{C}$	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}^b$	$\lambda_{\text{em}}^b / \text{nm}$	$\tau_p / \mu\text{s}$		$\Phi_{\text{ph}} / \%$	HOMO / LUMO ^c / eV
				Solution ^b	Solid		
$\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$	327, 385	227, 261	492 / 520	1.87	2.15	9.2	-5.41 / -2.49
$\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$	373, 395	230, 260	495 / 520 / 573	1.84	1.96	16.4	-5.55 / -2.92

^a T_m : Melting point; T_d : Decomposed temperature; ^b Measured in CH_2Cl_2 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) at room temperature. ^c HOMO energy levels were calculated using the equation $E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{ox}} + 4.8)$ eV with the energy level of ferrocene/ferrocenium couple as reference in CH_2Cl_2 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); E_{bandgap} energies were determined from the absorption edge of the iridium complexes. The LUMO energy levels were calculated using the equation $\text{LUMO (eV)} = \text{HOMO} + E_{\text{bandgap}}$.

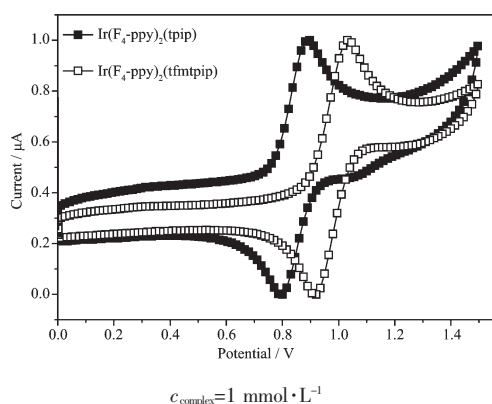


图 4 配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammogram of $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ and $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ in CH_2Cl_2 solutions

表明, 铱配合物的 HOMO 主要由中心铱原子决定, 而 LUMO 主要位于主配体上, 因此一般的辅助配体对于 HOMO/LUMO 能级影响不大。但是在辅助配体上引入强吸电子/给电子基团后可以改变其配位场强, 从而影响 HOMO/LUMO 能级。具体来说, 配体上引入给电子基团可以升高配合物的 HOMO/LUMO 能级, 而吸电子基团的引入则可以降低其 HOMO/LUMO 能级。所以在我们体系的辅助配体上引入 4 个三氟甲基后不仅提高了配合物的电化学稳定性, 而且可以调控配合物的 HOMO/LUMO 能级。

2.3 光致发光性能

图 5 是配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 在室温条件下、二氯甲烷溶液 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中的紫外-可见吸收光谱和磷光发射光谱, 相关的数据见表 2。

配合物的吸收光谱具有典型的铱配合物吸收光谱的特征。位于 340 nm 以下很强的吸收来源于配体内电荷转移 ($^1\pi \rightarrow \pi^*(\text{L}), (\text{IL})$), 由于是电子自旋允

许, 所以有着较高的摩尔吸光系数。而 340 nm 以上延展到可见光区域较弱的吸收来源于自旋禁阻的 $^1\text{MLCT}$ 和 $^3\text{MLCT}$ 及允许的 $^1\text{LLCT}$ 、 $^3\text{LLCT}$ 和配体本身的 $^3\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁等混合吸收^[20]。

配合物的 MLCT 磷光发射峰形状基本相似, $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 的最大发射峰分别位于 492 和 495 nm, 处于绿光区, 但是 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 的第 2 个和第 3 个发射峰比 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 较为明显, 二者的 CIE 色坐标分别为 ($x=0.19, y=0.56$) 和 ($x=0.21, y=0.47$)。如前所述, 铱配合物的 HOMO 和 LUMO 主要由中心铱原子和主配体决定, 一般的辅助配体影响不大, 说明辅助配体的取代基的变化对磷光发射峰位和发光颜色没有非常大的影响, 只能起到微调的作用。以 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 除氧的 *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液作为参比, 利用配合物在除氧条件下 CH_2Cl_2 中的紫外-可见吸收和发射光谱分别计算了配合物的发光量子效率, $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 分别为 9.2% 和 16.4% (表 2)。可以看出在 Htpip 上引入三氟甲基后, 提高了配合物的发光效率。这主要是两个原因, 一是因为 C-H 键置换成 C-F 键后可以减少 C-H 键振动造成的非光辐射衰减; 二是三氟甲基体积较大, 可以减少配合物的分子间的堆积, 从而减少配合物的三重态-三重态湮灭。

通过在 MLCT 激发和最大发射波长处监测, 得到了配合物的 CH_2Cl_2 溶液和固态辐射衰减曲线。通过单指数拟合, 得到 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 溶液中激发态寿命分别为 1.87 和 1.84 μs , 而固态激发寿命分别为 2.15 和 1.96 μs 。一般来说, 对于磷光材料而言, 1~2 μs 的磷光材料最适合用于有机电致发光器件的制备, 太长的激发态寿命容易产生三重激发态的相互作用, 导致激发态的湮灭^[21]。

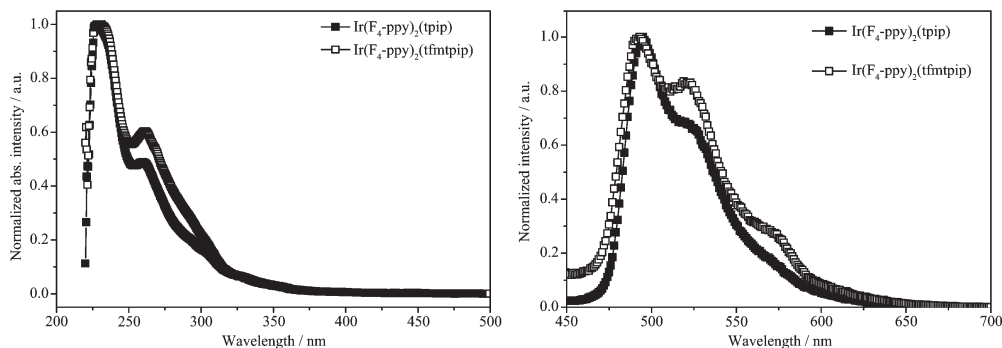


图 5 室温下配合物 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 在二氯甲烷溶液中的紫外吸收和磷光发射光谱

Fig.5 Absorption and emission spectra of $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ and $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ in CH_2Cl_2 solution

以上这些结果表明 2 种配合物可能具有较好的电致发光性质。

3 结 论

采用 2-(4-氟苯基)吡啶为主配体、以二(二苯基膦酰)胺及其衍生物二(二(4-三氟甲基苯基)膦酰)胺为辅助配体合成了 2 个铱配合物,三氟甲基的引入不仅影响配合物的结晶晶系和空间群 ($\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2$ (tpip)属于正交晶系 $Pbca$ 空间群, $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 属于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群),而且增加了配合物热稳定性,同时还降低了其 HOMO/LUMO 能级。在 CH_2Cl_2 溶液中 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tpip})$ 和 $\text{Ir}(\text{F}_4\text{-ppy})_2(\text{tfmtpip})$ 发射属于绿光,并且三氟甲基的引入也提高了配合物的发光量子效率。结果表明在辅助配体上引入 4 个三氟甲基后不仅可以提高配合物的热稳定性和电化学稳定性,并且可以调控配合物的 HOMO/LUMO 能级和发光效率,对于铱配合物的设计有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**,**51**:913-914
- [2] Ma Y, Zhang H, Shen J, et al. *Synth. Met.*, **1998**,**94**:245-248
- [3] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. *Nature*, **1998**,**395**:151-154
- [4] Xiao L X, Chen Z J, Qu B, et al. *Adv. Mater.*, **2011**,**23**:926-952
- [5] Kang, Lee S H, Park H D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**,**90**:223508(3pages)
- [6] Zhu Y C, Zhou L, Li H Y, et al. *Adv. Mater.*, **2011**,**23**:4041-4046
- [7] Teng M Y, Zhang S, Jiang S W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2012**,**100**:073303-073306
- [8] Li H Y, Zhou L, Teng M Y, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, **1**:560-565
- [9] Xu Q L, Wang C C, Li T Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**:4916-4925
- [10] Wang C C, Jing Y M, Li T Y, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**:5683-5693
- [11] Magennis S W, Parsons S, Corval A, et al. *Chem. Commun.*, **1999**:61-62
- [12] Bao Z, Lovinger A J, Brown J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**:207-208
- [13] Ho C L, Wong W Y, Wang Q, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**,**18**:928-933
- [14] Ionkin A S, Marshall W J, Roe D C, et al. *Dalton Trans.*, **2006**:2468-2478
- [15] Takizawa S Y, Nishida J I, Tsuzuki T, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:4308-4319
- [16] Liu W, Wang R, Zhou X H, et al. *Organometallics*, **2008**,**27**:126-134
- [17] Seo H J, Song M, Jin S H, et al. *RSC Advances*, **2011**,**1**:755-757
- [18] Mazzotti A R, Campbell M G, Tang P P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**:14012-14015
- [19] Lee S J, Park K M, Yang K, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**:1030-1037
- [20] Miyaura N, Suzuki A. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**:2457-2483
- [21] Su Y J, Huang H L, Li C L. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:884-888