

## 一种 2-苯基吡啶铱配合物的合成及结构表征

晏彩先, 恭恬洁, 李 杰, 刘伟平, 常桥稳\*

(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司, 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

**摘要:** 采用无水无氧真空线技术(Schlenk), 以氯桥二聚体 $(ppy)_2Ir(\mu-Cl_2)Ir(ppy)_2$ 为原料, 在碱性条件下与配体苯甲酰丙酮反应合成出磷光材料配合物  $Ir(ppy)_2(bza)$ 。通过调整反应物比例, 缩短了反应时间, 产率提高至 83%。采用元素分析、核磁共振谱( $^1H-NMR$ 、 $^{13}C-NMR$ )、质谱和红外光谱等表征手段, 确定了产物的分子结构。

**关键词:** 有机化学; 2-苯基吡啶; 铱配合物; 合成; 结构

**中图分类号:** O627.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)03-0057-04

### Synthesis and Characterization of 2-Phenylpyridine Iridium Complexes

YAN Caixian, GONG Tianjie, LI Jie, LIU Weiping, CHANG Qiaowen\*

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** A new phosphorescent iridium complex, bis(2-phenylpyridine)(1-benzoylacetone)iridium(III)  $[Ir(ppy)_2(bza)]$ , was prepared from  $[(ppy)_2Ir(\mu-Cl_2)Ir(ppy)_2]$  as the starting material. The preparative process involved cycometalation of chloride-bridged dimer  $[(ppy)_2Ir(\mu-Cl_2)Ir(ppy)_2]$  with 1-benzoylacetone in an moisture- and oxygen-free environment by adding anhydrous sodium carbonate. The yield could be increased to more than 83% by optimizing the molar ratio of  $[(ppy)_2Ir(\mu-Cl_2)Ir(ppy)_2]$  to 1-benzoylacetone. The chemical structure of bis(2-phenylpyridine)(1-benzoylacetone)Iridium(III) was verified by elemental analysis,  $^1H-NMR$ ,  $^{13}C-NMR$  and MS along with FT-IR diffraction data.

**Key words:** organic chemistry; 2-phenylpyridine; iridium complexes; production; structure

由于响应速度快、视觉广、亮度高、柔性显示、主动发光、对比度高、厚度薄、功耗低、可实现软屏显示等性能, 有机电致发光器件(Organic Light Emitting Display, OLED)成为新一代最具竞争优势和发展潜力的平板显示器<sup>[1-6]</sup>。发光层是器件的核心组分, 以铱磷光配合物作为 OLED 的发光层, 因其铱原子产生强烈的自旋-轨道耦合, 使原有禁阻的三重态跃迁变为允许, 增强了单重态到三重态系间窜越, 使器件的最大内量子效率由原来荧光材料的 25%提高到磷光材料的 100%, 实现了强的磷光发

射, 开辟了磷光 OLED 研究的新领域<sup>[7-11]</sup>。

本文选取较为常用的 2-苯基吡啶(ppy)作第一配体, 选取  $\beta$ -二酮类化合物苯甲酰丙酮(bza)作辅助配体, 在文献方法<sup>[12]</sup>的基础上, 进一步优化和改进, 合成  $Ir(ppy)_2(bza)$ 并确证了其分子结构。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

苯甲酰丙酮为 Alfa Aesar 提供, 二聚体 $(ppy)_2Ir$

收稿日期: 2017-04-27

基金项目: 云南省基础研究计划项目(2017FD212, 2017FB141)、云南省省院省校科技合作项目(2015IB019)、昆明市科技计划项目(2016-1-G-03331)。

第一作者: 晏彩先, 女, 工程师, 研究方向: 贵金属有机化合物的合成。E-mail: ycx19860706@163.com

\*通讯作者: 常桥稳, 男, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属化学材料合成。E-mail: changqiaowen@126.com

$(\mu\text{-Cl}_2)\text{Ir}(\text{ppy})_2$  为本实验室合成<sup>[5]</sup>, 其余试剂均为国产分析纯试剂。

VARIO EL III 元素分析仪(Elementar 公司); Bruker DRX-500 核磁共振仪(Bruker, 瑞士), 进行  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  测试时以  $\text{CDCl}_3$  作溶剂, TMS 为内标; 质谱(MS)测定以甲醇为溶剂, 采用电喷雾电离方式在 HCT 质谱仪上测试; 采用 FTS-135 型红外光谱仪, 在  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  区间进行扫描测定。

## 1.2 合成装置

制备反应在高纯氩气保护下运用无水无氧 Schlenk 技术进行<sup>[13]</sup>, 反应装置如图 1 所示。

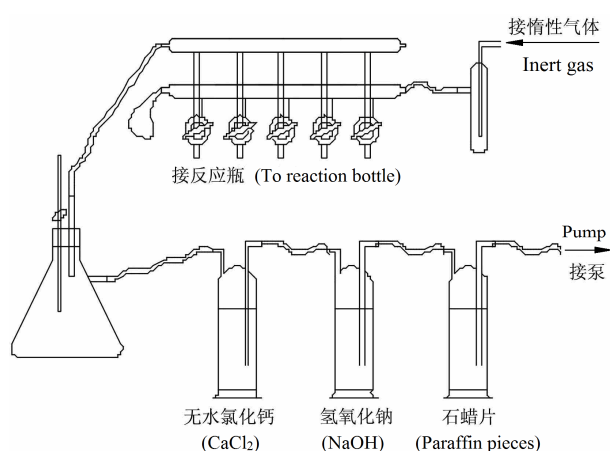


图 1 无水无氧真空装置

Fig.1 Equipment of Schlenk

图 1 中的双排管是进行无水无氧反应操作的重要部分, 其工作原理是: 两根分别具有多个支管口的平行玻璃管, 通过控制它们连接处的双斜三通活塞, 对体系进行抽真空和充惰性气体 2 种互不影响的实验操作, 从而使体系得到实验所需要的无氧惰性气体的环境要求。

## 1.3 配合物的合成

将 3.0 g (2.8 mmol) 二聚体  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Ir}(\text{ppy})_2$ 、2.4 g (14.8 mmol) 苯甲酰丙酮和 1.5 g (14.2 mmol) 无水碳酸钠加入反应瓶中, 溶于 50 mL 乙二醇单乙醚, 搅拌。在标准 Schlenk 技术控制下, 加热回流反应 3 h, 冷却到室温, 混合物倾入大量水中, 抽滤, 滤饼用甲醇与二氯甲烷(体积比为 1:1)混合重结晶, 抽滤, 得黄色固体 3.1 g, 产率为 83.8%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成方法

配合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bza})$  在空气中能稳定存在, 但在

高温下容易被氧化, 因此反应需要在氩气保护下进行的。配合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bza})$  的合成方法是 Kewei<sup>[12]</sup> 报道的, 将二聚体  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Ir}(\text{ppy})_2$  与 2.5 倍的苯甲酰丙酮在碱性条件下回流反应 12 h, 产率为 75%。合成路线如图 2 所示。

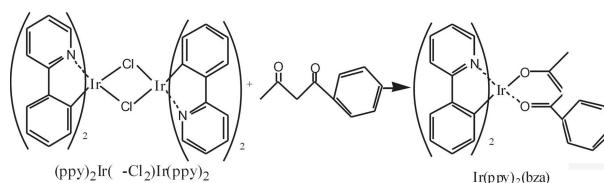


图 2  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bza})$  的合成路线

Fig.2 Synthetic scheme of the complex  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bza})$

本文二聚体  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Ir}(\text{ppy})_2$  与苯甲酰丙酮的摩尔比例为 1:5.3, 时间为 3 h, 产率为 83.8%。通过反应物比例的调整缩短了反应时间, 提高了产率, 优化了合成路线, 便于操作。

## 2.2 配合物的结构表征

### 2.2.1 元素分析

样品的元素分析数据见表 1。由表 1 数据可以看出, 样品中 C、H、N 的测量值与理论值相吻合。

表 1 样品的元素分析

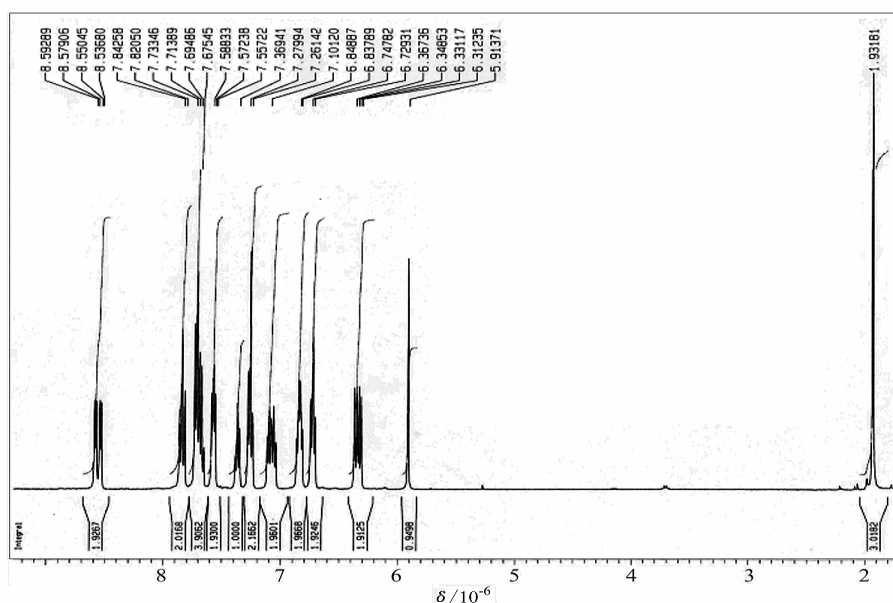
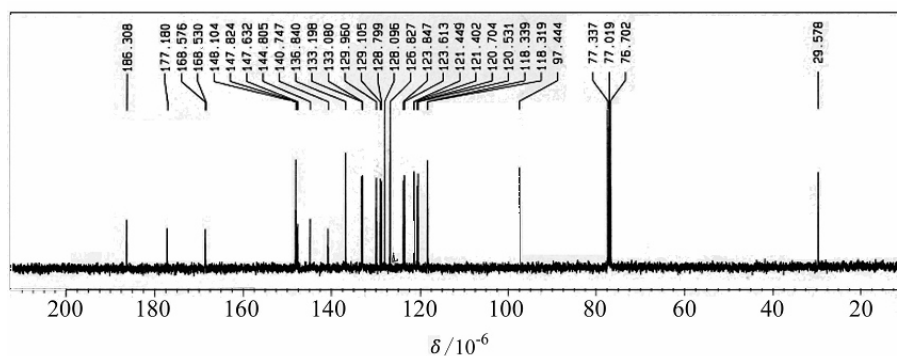
元素	C	H	N
理论值	58.08	3.81	4.23
测定值	58.09	3.80	4.22

### 2.2.2 核磁共振谱

以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, 测定了配合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bza})$  的  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$ , 分别如图 3 和图 4 所示。

图 3 中  $^1\text{H}$  的化学位移( $\delta/10^{-6}$ ) 在 1.93 和 5.91 处出现了苯甲酰丙酮上的  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}-$  的质子峰, 6.73~6.85 处出现了苯甲酰丙酮上的苯基质子峰, 此外, 6.31~6.37 和 7.37~8.59 处出现了 2-苯基吡啶质子信号峰。

图 4 中,  $^{13}\text{C}$  的化学位移( $\delta/10^{-6}$ ) 在 29.58 和 97.44 处的吸收峰分别是苯甲酰丙酮上的  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}-$  的质子峰,  $\delta$  为 177.18 和 186.31 处的吸收峰分别归属于苯甲酰丙酮上的  $-\text{C}-$  和  $-\text{C}=\text{O}$  的质子峰, 其余归属于 2-苯基吡啶上的质子吸收峰和苯甲酰丙酮上的苯基质子峰, 与文献<sup>[13]</sup>报道的配合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bza})$  结构相吻合。

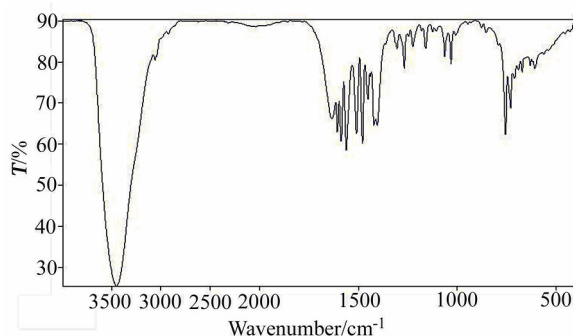
图3 Ir(ppy)<sub>2</sub>(bza)的<sup>1</sup>H-NMRFig.3 <sup>1</sup>H-NMR spectra of the complex Ir(ppy)<sub>2</sub>(bza)图4 Ir(ppy)<sub>2</sub>(bza)的<sup>13</sup>C-NMRFig.4 <sup>13</sup>C-NMR spectra of the complex Ir(ppy)<sub>2</sub>(bza)

### 2.2.3 红外光谱

采用 KBr 压片, 测定了样品的红外光谱, 如图 5 所示。图 5 中 1606 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于苯甲酰丙酮上的羰基吸收峰; 1439 cm<sup>-1</sup>、1451 cm<sup>-1</sup>、1479 cm<sup>-1</sup>、1510 cm<sup>-1</sup>、1561 cm<sup>-1</sup> 出现 5 组吸收峰, 连同 3059 cm<sup>-1</sup> 处的 Ar-H 键伸缩振动, 这 6 组吸收峰确认为芳环吸收谱带; 其他吸收峰归属为: 1268 cm<sup>-1</sup> 是 C-N 收缩振动, 1001 cm<sup>-1</sup> 是 C-C 收缩振动。

### 2.2.4 质谱

图 6 为配合物样品的质谱图。图 6 中  $m/z=662$  峰归属于 [M]<sup>+</sup> 峰,  $m/z=501$  峰归属为 [M-bza]<sup>+</sup> 峰, 确定样品的分子量为 662, 与 Ir(ppy)<sub>2</sub>(bza) 的分子量相吻合。

图5 Ir(ppy)<sub>2</sub>(bza)的红外光谱Fig.5 IR spectra of the complex Ir(ppy)<sub>2</sub>(bza)

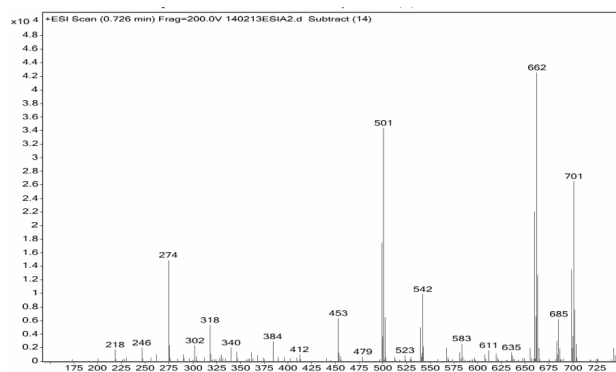


图 6 Ir(ppy)<sub>2</sub>(bza)的质谱图

Fig.6 Mass spectra of the complex Ir(ppy)<sub>2</sub>(bza)

### 3 结论

采用 Schlenk 技术,调整合成配合物 Ir(ppy)<sub>2</sub>(bza) 的原料比例,优化合成方法,获得了步骤简单,缩短了反应时间,产率提高至 83%。采用元素分析、红外光谱分析、核磁共振谱、质谱确证了样品的分子结构,证实了配合物 Ir(ppy)<sub>2</sub>(bza)的结构。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] YUAN X, LUO Z T, YU Y, et al. Luminescent noble metal nanoclusters as an emerging optical probe for sensor development[J]. Chem Asian J, 2013, 8(5): 858.
- [3] GU X, FEI T, ZHANG H Y, et al. Tuning the emission color of iridium(III) complexes with ancillary ligands: a combined experimental and theoretical study[J]. Eur J inorg chem, 2009, 16: 2407-2414.
- [4] DANG T T, BONNEAU M, WILLIAMS J A G, et al. Pd-catalyzed functionalization of the thenoyltrifluoroacetone coligands by aromatic dyes in bis(cyclometallated) Ir(III) complexes: from phosphorescence to fluorescence? [J]. Eur J inorg chem, 2015, 18: 2956-2964.
- [5] 晏彩先, 李艳, 常桥稳, 等. 高效磷光材料 Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) 的批量合成、结构表征及光物理性能测试[J]. 稀有金属, 2015, 39(2): 144-151.  
YAN C X, LI Y, CHANG Q W, et al. Batch synthesis, characterization and light-physical of bis(2-phenylpyridine) (acetylacetonate) iridium(III)[J]. Chinese journal of rare metals, 2015, 39(2): 144-151.
- [6] 晏彩先, 常桥稳, 李杰, 等. 蓝光铱配合物的合成、结构表征及光物理性能测试[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 13.  
YAN C X, CHANG Q W, LI J, et al. Synthesis, characterization and light-physical property of blue phosphorescent iridium complexes[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 13.
- [7] LAMANSKY S, DJUROVICH P, MURPHY D, et al. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes[J]. JACS, 2001, 123(18): 4304-4312.
- [8] LI H F, WINGET P, RISKO C, et al. Tuning the electronic and photophysical properties of heteroleptic iridium(III) phosphorescent emitters through ancillary ligand substitution: a theoretical perspective[J]. Phys chem chem phys, 2013, 15(17): 6293-6302.
- [9] BEYDOUN K, ZAAROUR M, WILLIAMS J A G, et al. Palladium-catalyzed direct arylation of luminescent bis-Cyclometalated iridium(III) complexes incorporating C<sup>N</sup>- or O<sup>^</sup>O-coordinating thiophene-based ligands: an efficient method for color tuning[J]. Inorg chem, 2013, 52(21): 12416-12428.
- [10] XU Y H, PENG J B, JIANG J X, et al. Efficient white-light-emitting diodes based on polymer codoped with two phosphorescent dyes[J]. Appl phys lett, 2005, 87(19): 193502.
- [11] 晏彩先, 李艳, 姜婧, 等. 蓝光材料 Ir(ppy)<sub>2</sub> 的合成、结构表征及光物理性能测试[J]. 贵金属, 2014, 35(4): 19.  
YAN C X, LI Y, JIANG J, et al. Synthesis, characterization and light-physical property of bis(4,6-difluorophenylpyridine)(picolinate) iridium(III)[J]. Precious metals, 2014, 35(4): 19.
- [12] HUANG K W, WU H Z, SHI M, et al. Reply to comment on 'aggregation-induced phosphorescent emission(AIPE) of iridium(III) complexes': origin of the enhanced phosphorescence[J]. Chem commun, 2009, 45(10): 1243.
- [13] 路国梁, 宋福全, 王昭煜, 等. 无水无氧实验技术[J]. 化学通报, 1993(10): 27-33.  
LU G L, SONG F Q, WANG Z Y, et al. Without water without oxygen experiment technology[J]. Chemistry, 1993(10): 27-33.