

一种新型金属铱(Ⅲ)有机配合物的光谱特性研究

孙晓晨¹ 朱拓¹ 陈国庆¹ 丁玉强²

(¹ 江南大学理学院, 江苏 无锡 214122; ² 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要 针对一种合成的新型金属铱(Ⅲ)有机配合物的光谱特性进行了研究。实验中,该配合物的配体为苯基喹啉和异丁基酰胺。紫外—可见吸收光谱研究表明,该配合物分别在 225 nm、267 nm、339 nm 以及 460 nm 附近出现较强吸收峰,其中在 320 nm~580 nm 范围内,存在着单线态和三线态的金属铱到配体的电荷跃迁。发光光谱测试表明,随着溶液中(二氯甲烷作为溶剂)该新型金属铱(Ⅲ)有机配合物浓度的增加,溶液的发光光谱峰值位置不断发生红移。当处在 460 nm 激发波长下,溶剂二氯甲烷发光光谱没有出现明显的峰值强度,排除了溶剂对发光光谱测量的影响,直接测量出该配合物在 606 nm 附近有强的金属三线态磷光发射。因此,该配合物有望成为一种可用于有机电致发光领域的新型磷光材料。

关键词 光谱学; 有机磷光材料; 发光光谱法; 铱(Ⅲ)配合物

中图分类号 O657.39 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092905.1420

Spectral Characteristics of a New Iridium(Ⅲ) Organic Complex

Sun Xiaochen¹ Zhu Tuo¹ Chen Guoqing¹ Ding Yuqiang²

(¹ School of Science, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China
² School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract A new phosphorescent (pq)₂Ir (N-phenyl-isobutyramide) complex is synthesized and its spectral characteristics are investigated. The ligands of this complex are phenyl-quinoline and N-phenyl-isobutyramide. The complex is characterized by UV-Vis absorption spectrometry and luminescence spectrometry, and the results show that strong absorption appeared at about 225 nm, 267 nm, 339 nm and 460 nm, respectively. Especially the complex shows single and triplet metal-to-ligand charge transfer from 320 nm to 580 nm. The luminescence spectra indicate that the increase in concentration of the iridium (Ⅲ) organic complex in the solution with the solvent of CH₂Cl₂ leads to red shift of luminescence spectra. At the excitation wavelength of 460 nm, the luminescence interference of dichloromethane is absent, so the strong metal triplet phosphorescence at around 606 nm of the Ir(Ⅲ) organic complex was generated by itself. Therefore, we conclude that the Ir(Ⅲ) organic complex can be used as a new phosphorescent material for the application in organic electroluminescence area.

Key words spectroscopy; organic phosphorescent materials; luminescence spectrometry; iridium (Ⅲ) complex

1 引言

发光二极管(LED)被公认为 21 世纪最有价值的新型光源,目前其制备原料广泛采用无机发光材料^[1]。有机电致发光(Electroluminescence,简称 EL)材料是继无机发光材料之后新兴发展起来的前沿研究领域,较无机材料具有响应快、成本低、视角宽、主动发光、效率高、易制成超薄大面积及能实现

全屏显色等优点,因而备受广泛重视^[2~5]。1987 年, Tang 等^[6]以 8-羟基喹啉铝(Alq₃)作为发光层,得到了低压直流驱动高亮度有机电致发光器件; 1990 年, Burroughes 等^[7]以聚苯乙烯(PPV)为发光层材料制成了聚合物高分子 EL 器件,从而使有机 EL 的应用得到了进一步的发展。目前,最具突破性的发展之一是电激发磷光现象的发现。可作为磷光

收稿日期: 2008-08-12; 收到修改稿日期: 2008-10-07

基金项目: 教育部重点项目(GFPY-2006-002)资助课题。

作者简介: 孙晓晨(1985—),女,硕士研究生,主要从事光谱学方面的研究。E-mail: sunxiaochen000@gmail.com

导师简介: 朱拓(1957—),男,博士,博士生导师,教授,主要从事现代光学研究。E-mail: tzhu@jiangnan.edu.cn

材料的物质很多,尤其是过渡金属有机配合物材料^[8~10],主要包括一些重金属配合物,如铱、铂、铈(III)配合物等。其中以金属铱(III)有机配合物为主的磷光材料已经成为有机电致发光领域的研究热点^[11~13]。2005年,Rayabarapu等^[14]第一次阐明了基于烯炔喹啉和同等喹啉框架的铱(III)配合物的合成方法,基于这些复合物的 OLED 设备能够发出高饱和的红光,同时具有高外部量子效率和高亮度等特点。近两年,喹啉衍生物作为配体的铱(III)配合物的合成以及其发光特性研究已经成为备受关注的热点^[15,16]。本文所研究的铱(III)配合物的配体为苯基喹啉(phenyl-quinoline)和异丁基酰苯胺(N-phenyl-isobutyramide),属于喹啉衍生物铱(III)配合物,与他人研究所用材料的不同点在于配合物中应用了一种新的配体——异丁基酰苯胺。迄今为止,未出现异丁基酰苯胺作为金属铱(III)有机配合物配体的相关报道。本文选取了特定的激发波长,排除了溶剂二氯甲烷发光的干扰与影响,更为直观地观测到了该新型金属铱(III)有机配合物发光光谱的特点。

2 实验部分

2.1 理论依据及实验目的

在过渡金属有机配合物中,由于重金属的自旋轨道耦合效果,很大程度上加强了从单线态 $S_1 \rightarrow$ 三线态 T_1 的系间窜跃(图 1),这使得分子轨道的单线态和三线态发生互混,从而使禁阻的三线态发光成为可能。因此,作为有机电致发光材料重要组成之一的磷光材料既可以通过单线态,又可以通过三线态激子去激活发光。它不仅突破有机发光二极管(OLED)最高内量子效率为 25% 的上限且理论上可以达到 100%^[17,18]。

为了找到一种新型有机电致发光磷光材料,我

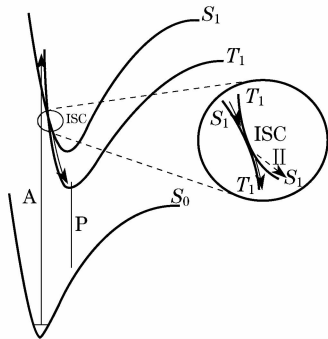


图 1 系间窜跃(ISC)与磷光发射(P)

Fig. 1 Intersystem conversion and phosphorescent emitting

们合成了一种新型金属铱(III)配合物。为探索其光谱特性,尤其是其在室温下能否发出较强的磷光以及峰值位置等问题,本文对其进行了紫外-可见吸收光谱和发光光谱的研究。实验结果可以为该配合物在有机电致发光材料方面的应用提供依据。

2.2 试剂和仪器

实验所用二氯甲烷溶剂为分析纯试剂,测量配合物紫外-可见吸收光谱所用的仪器是日本岛津 UV-240 紫外分光光度计;测量配合物发光光谱的仪器是 Roper-scientific SP-2558 多功能光谱测量系统(光源 75 W 氙灯、激发光谱仪 $f=150$ mm 光栅 1200 g/mm 300 nm、发射光谱仪 $f=500$ mm 光栅 150 g/mm 500 nm、接收器 CCD: SPEC-10; 100 BTE)。

2.3 配体、配合物和样品

这种新型金属有机配合物是由两个配体 1 苯基喹啉(图 2(a))和一个配体 2 异丁基酰苯胺[图 2(b)]以及金属铱(III)配合而成,其化学结构式如图 2(c),分子量为 760。在吸收光谱实验中,将该配合物溶于二氯甲烷,测量的结果是溶液的吸收谱与二氯甲烷吸收谱相减的谱线,即配合物本身的吸收光谱。在发光光谱实验中,测试的三种样品,分别标识为样品 1、样品 2 和样品 3。样品 1 是纯溶剂二氯甲烷,样品 2 是浓度为 1×10^{-5} mol/L 的金属铱(III)配合物溶于二氯甲烷的溶液,样品 3 是浓度为 1×10^{-4} mol/L 的金属铱(III)配合物溶于二氯甲烷的溶液。

3 结果和讨论

3.1 配合物的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)

配合物的 UV-Vis 吸收光谱如图 3 所示。从吸收光谱可以看出配合物分别在 225 nm、267 nm、339 nm 以及 460 nm 附近出现较强吸收峰值。根据能级跃迁理论以及有关文献报道^[18,19]可知,该类 Ir(III)金属配合物的吸收光谱中,前两个峰对应的是自由配体自旋允许的单线态 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁吸收,后两个宽的吸收峰对应的是配合物的单线态和三线态的从金属到配体的电荷跃迁(1 MLCT 和 3 MLCT)。

3.2 样品的发光光谱

分别对三种样品以 10 nm 为步长进行激发波长从 240 nm 变化到 540 nm 的 $30 \times 3 = 90$ 组实验,为清晰起见,图 4(a)~(d)中选取了其中几条具有代表性的谱线。

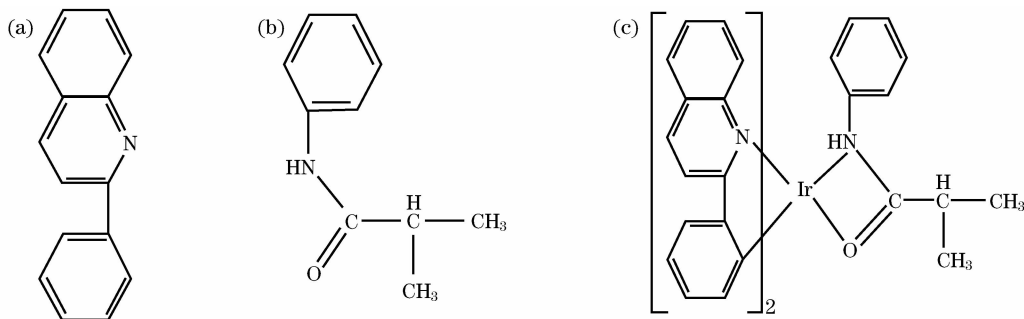


图 2 配体和配合物结构示意图。(a) 配体 1(苯基喹啉);(b) 配体 2(异丁基酰胺苯胺);(c)金属铱(III)配合物

Fig. 2 Structures of the ligands and complex. (a) Ligand 1 (phenyl-quinoline); (b) ligand 2 (N-phenyl-isobutyramide); (c) iridium(III) complex

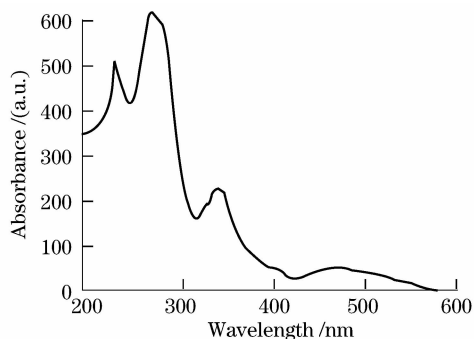


图 3 配合物的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectrum of the complex

图 4(a)表示的是样品 1 的发光光谱,随着激发波长的变化,该样品的发光光谱峰值位置未出现明

显变化,始终在 574 nm 附近。在实验中,当激发波长变化到 460 nm 以及更长波段,二氯甲烷的发光光谱中均没有出现明显的峰值。图中激发波长为 330 nm 的谱线在 660 nm 处出现的峰以及激发波长为 390 nm 的谱线在 780 nm 出现的峰均为激发波的二级衍射峰,与样品自身无关。图 4(b)表示的是样品 2 的发光光谱,该样品的峰值位置不随激发波长的变化发生明显移动,基本处在 585 nm 附近。图 4(c)表示的是样品 3 的发光光谱,该样品的发光光谱峰值位置在 606 nm 附近,且基本不随激发波长的变化而变化。较前两种样品,样品 3 的发光峰值出现了明显的红移。

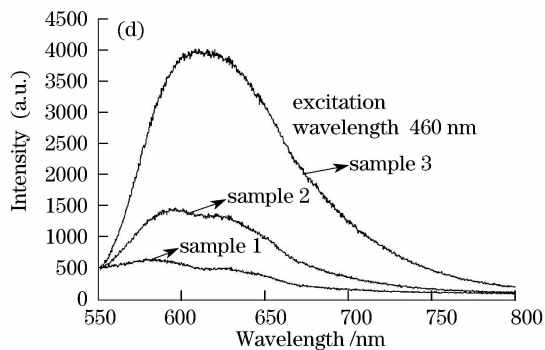
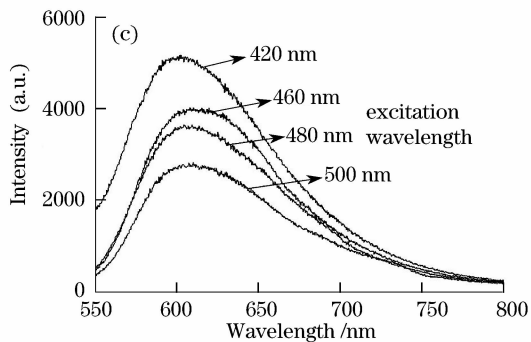
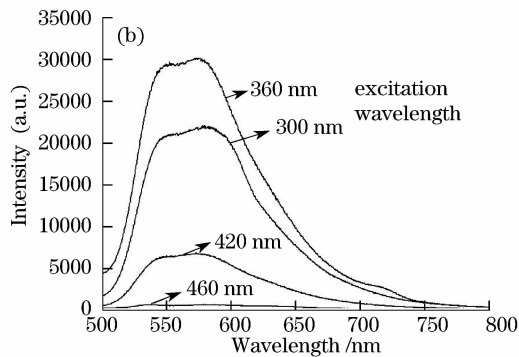
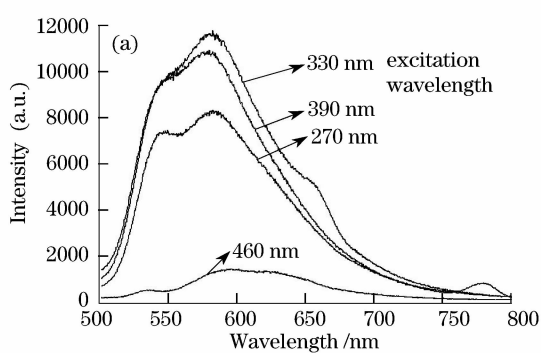


图 4 三种样品的发光光谱。(a)样品 1;(b)样品 2;(c)样品 3;(d)三种样品在 460 nm 激发时发光光谱

Fig. 4 Luminescence spectra of three samples. (a) Sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) luminescence spectra of all samples at 460 nm excitation

3.3 三种样品的发光光谱比较

图 4(d)表示三种样品同在 460 nm 的激发波长下的发光光谱,表 1 列出了三种样品在激发波长为 460 nm 时的发光光谱数据。从中可以看出,从样品 1 到样品 3,谱线的峰值位置发生了红移,并且峰值强度明显增大。这种红移以及峰值强度明显增大的现象是由于溶液中溶质金属铱(III)配合物浓度的增加而引起的,并且随着样品中配合物浓度的增加,溶剂二氯甲烷的发光对配合物发光光谱的测量所产生的干扰逐渐减弱。因此,样品 3 的发光谱线中的峰值强度几乎完全由配合物自身贡献,并非与溶剂二氯甲烷共同作用产生的效果。

表 1 三种样品在激发波长为 460 nm 时发光光谱数据表

Table 1 Data of the luminescence spectra of all samples at 460 nm

Sample	Excitation wavelength /nm	Peak position /nm	Peak intensity (a. u.)
1	460	578	660
2	460	590	1475
3	460	606	4010

由 UV-Vis 吸收光谱的分析可知,该配合物三线态的从金属到配体的电荷跃迁(³MLCT)所产生的吸收峰值位置处在 460 nm 附近。所以可初步认为,采用 460 nm 作为激发光源,发光光谱在 606 nm 所对应的峰值就是该配合物本身的三线态磷光发射。

由文献^[12~17]可知,金属铱(III)有机配合物在离子结构上有着强烈的自旋轨道耦合,导致单线态和三线态能级混合,从而出现三线态发光。且在前人的研究中^[18],曾对喹啉衍生物金属铱(III)配合物的发光寿命进行了测量与计算,结果显示这类材料的发光寿命基本是微秒数量级,正处在磷光寿命数量级上。综上所述,该配合物在 606 nm 附近的发射是来自于金属配合物三线态的橙红色磷光发射。

4 结 论

通过对一种新合成的金属铱(III)有机配合物的 UV-Vis 吸收光谱及发光光谱的研究,得到该配合物在 225 nm 和 267 nm 附近存在自由配体自旋允许的单线态 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁吸收,在 339 nm 和 460 nm 附近分别存在着单线态和三线态的从金属到配体的电荷跃迁,并且在 606 nm 附近有强的金属三线态磷光发射。实验结果为该金属铱(III)配合物在有机电致发光材料方面的应用提供了依据。后续研究中将对该配合物的发光特性进行理论分析,并在此基础上进行有机发光二极管器件制备的尝试。

参 考 文 献

- Luo Li, Zhang Xianpeng, Wang Lin *et al.*. Non-imaging optics and its application in solid state lighting[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(7): 963~971
罗毅,张贤鹏,王霖等. 半导体照明中的非成像学及其应用[J]. *中国激光*, 2008, **35**(7): 963~971
- Zhang Xiaobo, Wei Fuxiang, Liu Xiang *et al.*. Color-coordinate shift in white organic electroluminescent device based on CBP: BCzVB; Btp₂Ir(acac) under large driving currents[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 487~493
张晓波,委福祥,刘向等. 基于 CBP:BCzVB;Btp₂Ir(acac)体系的白色有机电致发光器件色度漂移研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(3): 487~493
- Zhong Gaoyu, Zhou Suyun, Chen Guanyu *et al.*. An invalidation mechanism in organic light-emitting diodes [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(1): 35~38
钟高余,周素云,陈冠雨等. 有机发光器件的一种失效机制[J]. *中国激光*, 2008, **35**(1): 35~38
- Lin Gongru. Enhanced electroluminescence from nanocrystallite Si based MOSLED by interfacial Si nanopramids[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(11): 671~673
- Lin Chunjung, Lin Gongru. A CO₂ Laser rapid-thermal-annlesing SiOx based metal-oxide-semiconductor light emitting diode[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(10): 601~602
- C. W. Tang, S. A. VanSlykes. Organic electroluminescent diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12): 913~915
- J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown. Light emitting diodes based on conjugated polymers[J]. *Nature*, 1990, **347**(6293): 539~541
- K. D. Demadis C. M. Hartshorn, T. J. Meyer. The localized-to-delocalized transition in mixed valence chemistry[J]. *Chem. Rev.*, 2001, **101**(9): 2655~2686
- M. Stradiotto, M. J. McGlinchey. η^1 -Indenyl derivatives of transition metal and main group elements; synthesis, characterization and molecular dynamics [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **219~221**: 311~378
- Lou Shuangling, Yu Huajun, Li Weizhi *et al.*. Organic light emitting devices based on novel hole transport layer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(8): 1455~1459
娄双玲,于军胜,黎威志等. 基于新型空穴传输材料的有机电致发光器件的研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(8): 1455~1459
- I. R. Laskar, T. M. Chen. Tuning of wavelengths: synthesis and photophysical studies of iridium Complexes and their applications in organic light emitting devices[J]. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(1): 111~117
- H. W. Hong, T. M. Chen. Effect of substituents on the photoluminescent and electroluminescent properties of substituted cyclometalated iridium (III) complexes [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2007, **101**(1): 170~176
- Y. Kawamura, S. Yanagida, S. R. Forrest *et al.*. Energy transfer in polymer electrophosphorescent light emitting devices with single and multiple doped luminescent layers[J]. *J Appl. Phys.*, 2002, **92**(1): 87~93
- D. K. Rayabarapu, B. M. J. S. Paulose, J. P. Duan *et al.*. New iridium complexes with cyclometalated alkenylquinoline ligands as highly efficient saturated red light emitters for organic light emitting diodes[J]. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(3): 349~353
- G. Y. Park, Y. Ha. Red phosphorescent iridium(III) complexes containing 2, 3-diphenylquinoline derivatives for OLEDs [J]. *Synth. Met.*, 2008, **158**(3~4): 120~124
- S. Y. Ahn, M. J. Ko, Y. Ha. The heteroleptic complexes containing 2, 3-diphenylquinoline derivatives as phosphorescent materials[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, **69**(5): 1320~1324
- M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You *et al.*. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, **395**(6698): 151~153
- S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy *et al.*. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes; synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diode [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**(18): 4304~4312
- P. J. Hay. 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