

二-2-苯基吡啶-2-(5-醛苯基)吡啶 金属铱(III)配合物的合成, 晶体结构及光电性质研究*

邓 阳, 黄华容, 张 焜
(广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006)

摘 要: 以4-(2-吡啶基)-苯甲醛(fppy)和2-苯基吡啶(ppy)为配体合成了一个中性金属铱(III)配合物Ir(ppy)₂(fppy), 通过单晶X-射线衍射分析法测定了晶体结构, 并通过元素分析、质谱、核磁等表征手段对配合物进行了结构表征。研究了室温下配合物的紫外-可见吸收光谱, 荧光发射光谱及寿命等光物理性质, 此外还利用循环伏安法对配合物的电化学性质进行了研究。

关键词: 铱(III)配合物; 合成; 荧光; 晶体结构

中图分类号: O634 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2016)05-0077-06

Synthesis, structure, photoluminescence and electrochemical properties of one neutral iridium (III) complex Ir (ppy)₂ (fppy)

DENG Yang, HUANG Huarong, ZHANG Kun

(School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of
Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: One neutral iridium (III) complex Ir (ppy)₂ (fppy) (ppy = 2-phenylpyridine, fppy = 4-(2-pyridinyl) benzaldehyde) was synthesized, and the structure was characterized by single crystal X-ray diffraction analysis as well as EA, MS and NMR. The photophysical property of the complex was studied by UV-visible absorption spectroscopy, fluorescence emission spectroscopy and the fluorescence lifetime both in solid state and solution at room temperature. In addition, the electrochemical property of the complex was studied by cyclic voltammetry.

Key words: iridium (III) complex; synthesis; photoluminescence; crystal structure

铱(III)配合物具有高的发光量子效率, 通过对配体的修饰能够有效调控吸收光谱和发光光谱的范围, 良好的稳定性及相对长的激发态寿命等特点, 已经成为科学研究的一个热点课题^[1]。金属铱配合物在在显示器件、生物成像、化学传感、有机光伏、非线性光学和手性催化等多个领域都有着潜在的应用前景和市场价值^[2-8]。

目前中性铱(III)配合物Ir(ppy)₃作为公认有效的光敏剂广泛应用于光敏化领域, 而发展新的铱配合物和结构修饰是这类材料的未来研究重点方向^[9]。而醛基是一个十分活泼的有机官能基团, 它很容易与醛类、酮类、胺类等多种化合物反应, 从而可以通过与醛基作用引入其他功能基团, 获得各种功能配合物。为此, 设计合成了一种带有醛基

* 收稿日期: 2016-04-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21102020)

作者简介: 邓阳(1990年生), 男; 研究方向: 超分子化学; 通讯作者: 黄华容; E-mail: hrhuang@gdut.edu.cn

的中性环状铱 (III) 配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{fppy})$, 通过晶体 X 射线衍射法确定了其结构, 并初步研究了其光电性质。

1 实验部分

1.1 试剂与表征

三水合氯化铱、邻二氯苯、2-苯基吡啶、4-(2-吡啶基)-苯甲醛、乙二醇乙醚、四氟硼酸银购自阿拉丁化学试剂有限公司, 其他试剂和溶剂购自广州化学试剂厂。

核磁共振谱在瑞士 Bruker AVANCE III 400 MHz 型核磁共振波谱仪, TMS 为内标; 氘代试剂为 CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$ 和 $\text{Methanol}-D_4$ 。样品的 C、N、H 含量在德国 Elementar 公司的 Vario EL cube 元素分析仪上测定。质谱采用日本岛津 LCMS-2010A 液相色谱质谱联用仪测定。溶液紫外-可见吸收光谱是在美国珀金埃尔默公司 PerkinElmer Lambda 25 紫外可见分光光度计上测定, 荧光发射光谱和瞬态寿命是在法国 Horiba Jobin-Yvon 公司 Horiba JY FL-3 光谱仪上测定。样品的循环伏安曲线是以 Ag/AgNO_3 电极为参比电极、玻碳电极为工作电极、Pt 丝为对电极, 测试前使用二茂铁为标准物进行电位标定, 电解质溶液为 0.1 mol/L 四丁基六氟磷酸铵的超干乙腈溶液, 配合物浓度为 10^{-3} mol/L 的超干乙腈溶液在上海华辰 CHI620E 电化学工作站测得。扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ 。在测试前, 通氩气鼓泡 15 min 除氧。

1.2 配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{fppy})$ 的合成与表征

按照文献 [10], 在氩气保护下, 将 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (393 mg, 1.0 mmol) 和 2-苯基吡啶 (341 mg, 2.2 mmol) 加入到 20 mL 乙二醇乙醚/水 (体积比为 3:1) 混合溶剂中, 在 130°C 避光回流反应 24 h。待溶液静止冷却到室温后, 向溶液中加入 50 mL 去离子水, 大量黄色沉淀析出, 抽滤, 依次用去离子水和乙醇洗涤数次后真空干燥得到黄色双核氯桥联产物 $\text{Ir}_2(\text{ppy})_4\text{Cl}_2$ (375 mg, 产率为 70.5%)。将双核中间产物氯桥联铱 (375 mg, 0.35 mmol) 和四氟硼酸银 (144 mg, 0.74 mmol) 溶于 20 mL 无水乙腈中, 在 50°C 避光反应 24 h。待溶液静止冷却到室温后, 抽滤, 依次用水和乙醇洗涤数次后真空干燥得到黄色中间产物中 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{BF}_4)$ (462 mg, 产率 92.5%)。氩气保护下, 将 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{BF}_4)$ (356 mg, 0.5 mmol) 和 4-(2-吡啶基)-苯甲醛 (110 mg, 0.6 mmol) 加入到 10 mL 邻二氯苯中, 在 110°C 避光反应 24 h。待溶液冷却到室温后溶液在硅胶柱中用二氯甲烷和甲醇 (体积比为 50:1) 为洗脱剂进行柱层析分离, 收集红色流段, 真空干燥后得到红色固体产物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{fppy})$ (96 mg, 产率 28%)。元素分析 ($\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{ON}_3\text{Ir}$) (理论值 $w/\%$): C, 59.81%; H, 3.54%; N, 6.15%; 实验值: C, 58.28%; H, 3.75%; N, 6.00%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.62 (s, 1H), 7.88 (d, 8.0 Hz, 1H), 7.81 (d, 7.3 Hz, 2H), 7.67 (d, 8.0 Hz, 2H), 7.61 ~ 7.57 (m,

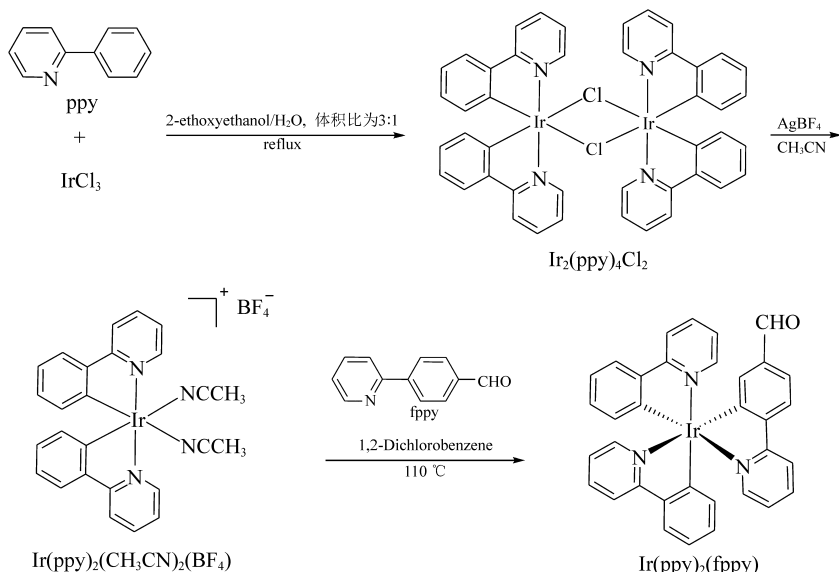


图 1 配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{fppy})$ 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{fppy})$

3H), 7.53 (d, 5.9 Hz, 3H), 7.46 (d, 5.4 Hz, 2H), 7.41 (d, 5.0 Hz, 1H), 7.37 (dd, 8.1 Hz, 1.4, 1H), 7.22 (s, 1H), 6.92 ~ 6.84 (m, 3H), 6.83 ~ 6.78 (m, 4H)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 193.58 (s), 165.67 (s), 164.34 (s), 148.95 (s), 146.49 (s), 146.05 (s), 145.94 (s), 142.65 (s), 142.50 (s), 140.43 (s), 136.14 (s), 136.01 (s), 135.47 (s), 135.24 (s), 135.16 (s), 129.19 (s), 128.97 (s), 123.11 (s), 123.01 (s), 122.27 (s), 121.01 (s), 120.93 (s), 119.29 (s), 119.06 (s), 117.95 (s), 117.89 (s)。MS (ESI) *m/z*: 682.95 (M + H⁺), 706.15 (M + Na⁺), 721.80 (M + K⁺)。

2 结果分析与讨论

2.1 晶体结构测定与分析

将铱配合物 Ir (ppy)₂ (fppy) 溶于少量氯仿, 然后加入大量正己烷溶液, 放置在冰箱中, 两周后获得橙红色块状晶体。

选取大小合适的单晶, 于 150 K 下, 在带有镜面单色器的 Agilent Technologies Gemini A Ultra 面探衍射仪上进行衍射实验。用 Cu/Kα 辐射 ($\lambda = 0.154178$ nm), 以 $\omega/(2\theta)$, 扫描方式收集数据。数据的吸收校正使用 SADABS 程序^[11]。空间群根

据系统的消光规律确定, 并由精修结果验证。所有的晶体结构均使用 SHELXS-97 程序^[12], 由直接法解出, 用 SHELXL-97 程序以全矩阵最小二乘法修正结构^[13], 氢原子坐标由理论计算加入。铱配合物的晶体结构参数、选择性键长键角见表 1 和表 2。

铱配合物的晶体结构如图 2 所示, 不对称单元含有一个氯仿溶剂分子。铱离子中心采取八面体配位构型, 分别与来自两种 3 个 (C[^]N) 2-苯基吡啶类配体采取面式配位。其中 4-(2-吡啶基)-苯甲醛上的醛基氧原子与来自氯仿分子的碳原子形成弱的氢键 (0.3057(3) nm), 同时氯仿分子的 3 个氯原子与临近的碳原子存在一定的碳-氯键进一步稳定了这一溶剂包结结构。

2.2 光物理性质

图 3 是配合物在二氯甲烷和甲醇溶液中的紫外-可见吸收光谱。配合物在 220 ~ 300 nm 区间有很强的紫外吸收峰, 可归属为配体芳环的 $\pi - \pi^*$ 跃迁。在波长大于 400 nm 的可见区有很弱的吸收, 摩尔吸光系数小于 1×10^4 L · mol⁻¹ · cm⁻¹, 这是典型的传统 Ir (III) 配合物的吸收, 这些吸收可能来自自旋允许的单线态金属到配体的电荷跃迁 (¹MLCT) 以及配体到配体的电子跃迁 (¹LLCT)

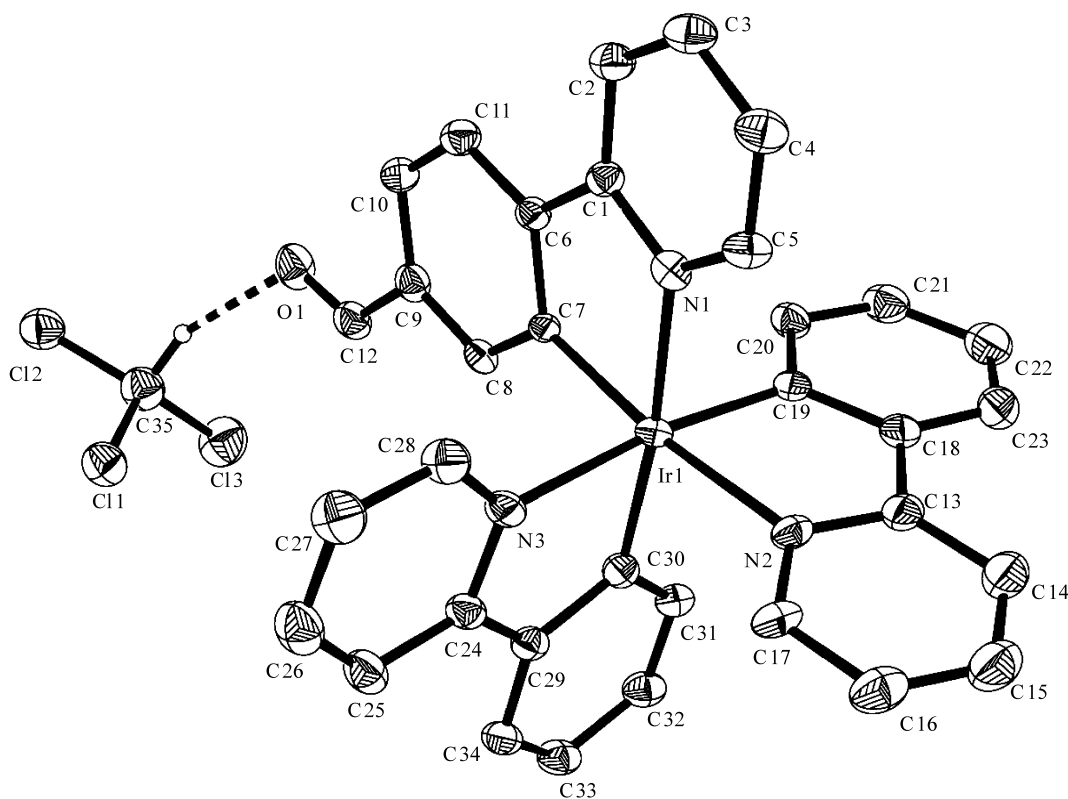


图 2 铱配合物的晶体结构图

Fig. 2 Crystal structure of Ir (ppy)₂ (fppy) with 30% thermal ellipsoids

表 1 铱配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal parameters of the complex Ir(ppy)₂(fppy)

Complex	Ir(ppy) ₂ (fppy)
Chemical formula	C ₃₅ H ₂₅ ON ₃ Cl ₃ Ir
Molecular weight	802.13
crystal system, space group	monoclinic, <i>Ia</i> (<i>Cc</i>)
<i>a</i> /nm	1.851 99(2)
<i>b</i> /nm	0.884 66(1)
<i>c</i> /nm	1.858 41(2)
α / (°)	90
β / (°)	96.166 (1)
γ / (°)	90
<i>V</i> /nm ³ , <i>Z</i>	3 027.17(6), 4
<i>F</i> (000)	1 568.0
Crystal size/mm	0.40 × 0.40 × 0.30
reflections collected/ unique (<i>R</i> _{int})	37 565/ 5 233 (0.045 8)
<i>D</i> _c / (Mg · m ⁻³)	1.760
μ /mm ⁻¹	11.246
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.032
Final <i>R</i> indices	
[<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)] <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ ⁽¹⁾	0.025 2, 0.061 8
<i>R</i> indices (all data) <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	0.026 3, 0.062 7
Largest diff. peak, hole/(e · nm ⁻³)	0.850, -0.000 730

$$1) R_1 = \sum \|F_0\| - \|F_c\| / \sum \|F_0\|;$$

$$wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_0^2)^2]^{1/2},$$

$$w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (0.038 3P)^2 + 8.570 2P];$$

$$P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$$

的贡献^[14-15]。也可能有自旋禁阻的三线态金属到配体的电荷跃迁 (³MLCT)、自旋禁阻的三线态配体到配体的电荷跃迁 (³LLCT) 及配体本身的³ $\pi - \pi^*$ ，由于铱的重原子效应，原来自旋禁阻的³MLCT、³LLCT 和配体本身的³ $\pi - \pi^*$ 跃迁也变得部分允许，在吸收光谱中表现出一定的吸收强

度^[16-17]。在极性溶剂甲醇溶液中配合物 $n - \pi^*$ 吸收带 (R 带) 最大吸收波长蓝移 (282→278 nm)， ε_{\max} 随之增加， $\pi - \pi^*$ 吸收带 (K 带) 最大红移 (228→242 nm)， ε_{\max} 略有减少。

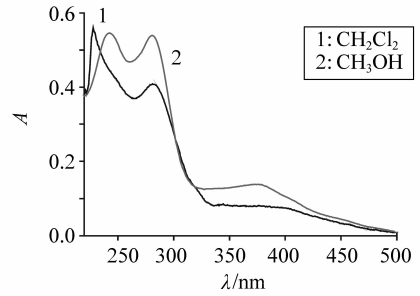


图 3 配合物的紫外-可见吸收光谱

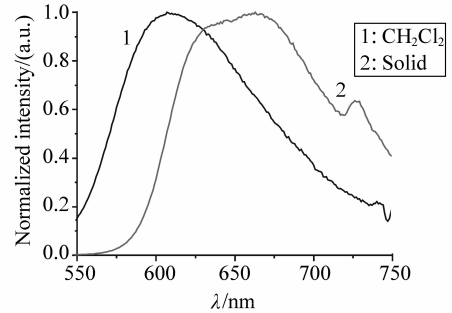
Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of Ir(ppy)₂(fppy)

图 4 配合物的荧光发射光谱

Fig. 4 PL spectra of Ir(ppy)₂(fppy)

图 4 为配合物在二氯甲烷和固体状态下的发射光谱图。室温下，对配合物用 MLCT 吸收带激发，得到了配合物的发射光谱。配合物的发射光谱来源于配体本身的 $\pi - \pi^*$ 跃迁和³MLCT 或³LLCT 电荷转移跃迁，这也和紫外吸收光谱相对应。在二氯甲烷溶液中，配合物的最大发射波长分别为 607 nm，配合物的固体最大发射波长则为 663 nm，发射峰

表 2 铱配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected bond distances and angles of Ir(ppy)₂(fppy)

键	键长/nm	键	键长/nm	键	键长/nm
Ir1 - N1	0.214 0(5)	Ir1 - N2	0.213 0(5)	Ir1 - N3	0.214 7(5)
Ir1 - C7	0.201 7(5)	Ir1 - C19	0.201 8(6)	Ir1 - C30	0.201 9(6)
C9 - C12	0.147 1(9)	C12 - O1	0.122 7(9)		
键	键角/(°)	键	键角/(°)	键	键角/(°)
C7 - Ir1 - N1	79.0(2)	C19 - Ir1 - N2	79.6(2)	C30 - Ir1 - N3	79.5(2)
C7 - Ir1 - N2	173.2(2)	C19 - Ir1 - N3	172.5(2)	C30 - Ir1 - N1	173.9(2)
C7 - Ir1 - N3	79.5(2)	C19 - Ir1 - N1	89.8(2)	C30 - Ir1 - N2	89.1(1)

值发生了明显的红移, 这是由于分子平面作用和分子间相互影响的结果。溶液中的分子的活动是相对自由的, 而在固态中将以平面的形式存在, 限制了分子的灵活性, 分子平面作用直接致使 π 电子离域化具有强烈的 $\pi - \pi$ 堆积效应 ($\pi - \pi$ stack effect), 这种分子间作用影响电子能级分布导致了发光了红移^[18]。

在常温空气中, 配合物在二氯甲烷溶液中的瞬态寿命为 9.60 ns (50.6%) 和 91.3 ns (49.4%), 固体瞬态寿命为 0.74 ns (10.26%) 和 152.7 ns (89.74%)。将配合物 Ir (ppy)₂ (fppy) 在溶液和固体下的光物理性质列在了表 3 中。

表 3 配合物的光物理性质

Table 3 Photophysical properties of Ir (ppy)₂ (fppy)

项目	在 DCM 中	在 MeOH 中
$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}^1$	228(5.60)	242(5.45)
	281(4.08)	281(5.39)
$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	607	630
τ/ns^2	9.60(50.6%)	0.74(10.26%)
	91.3(49.4%)	152.7(89.74%)

1) 括号中的数值为 $\varepsilon/(10^{-4} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$

2) 括号中的数值为样品对应波长组分寿命值与总寿命的百分比

2.3 电化学性质

图 5 为配合物 Ir (ppy)₂ (fppy) 的循环伏安 (CV) 曲线。配合物 Ir (ppy)₂ (fppy) 在乙腈溶液中发生可逆的氧化过程和不可逆的还原过程, 其氧化电位与还原电位分别为 1.16 V 和 -1.06 V (相比氢标准电极)。铱配合物的氧化过程通常发生在金属中心和 (或) Ir - C 的 σ 键轨道^[19-20], 还原峰来自于配体本身的还原。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 Ir (ppy)₂ (fppy) 最高分子占据轨道 (HOMO) 能级为 -5.96 eV, 最低分子未占据轨道 (LUMO) 能级分别为 -3.74 eV, 从而计算得出其带隙为 2.22 eV。

本文设计合成了一种带醛基官能团的中性铱 (III) 配合物 Ir (ppy)₂ (fppy), 测定了其晶体结构。从紫外-可见吸收光谱发现, 在不同极性溶剂中的吸收特点并不相同。配合物在二氯甲烷中发橙光, 在固体状态下由于强烈的 $\pi - \pi$ 堆积效应发光波长红移而发红光。配合物的瞬态寿命在 0.74 ~

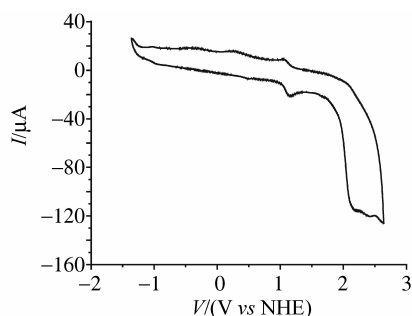


图 5 配合物的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of Ir (ppy)₂ (fppy)

152.7 ns 之间, 通过循环伏安法可以测得各产物的氧化还原电位, 并计算出它们的 HOMO 能级和 LUMO 能级, 计算得到其带隙为 2.22 eV。

参考文献:

- [1] CHI Y, CHOU P T. Transition-metal phosphors with cyclometalating ligands: fundamentals and applications [J]. Chem Soc Rev, 2010, 39(2): 638 - 655.
- [2] XIAO L, CHEN Z, GONG Q, et al. Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices [J]. Adv Mater, 2011, 23(8): 926 - 952.
- [3] XIONG L, ZHAO Q, CHEN H, et al. Phosphorescence imaging of homocysteine and cysteine in living cells based on a cationic iridium (III) complex [J]. Inorg Chem, 2010, 49(14): 6402 - 6408.
- [4] ZHAO Q, LIU S, LI F, et al. Multisignaling detection of Hg²⁺ based on aphosphorescent iridium (III) complex [J]. Dalton Trans, 2008 (29): 3836 - 3840.
- [5] SCHULZ G L, HOLDCROFT S. Conjugated polymers bearing iridium complexes for triplet photovoltaic devices [J]. Chem Mater, 2008, 20(16): 5351 - 5355.
- [6] HO C L, WONG K L, KONG H K, et al. A strong two-photon induced phosphorescent golgi-specific in vitro marker based on a heteroleptic iridium complex [J]. Chem Commun, 2012, 48(19): 2525 - 2527.
- [7] CHEN L A, XU W, HUANG B, et al. Asymmetric catalysis with inert chiral-at-metal iridium complex [J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(29): 10598 - 10601.
- [8] TIAN C, GONG L, MEGGERS E. Chiral-at-metal iridium complex for efficient enantioselective transfer hydrogenation of ketones [J]. Chem Commun, 2016, 52(22): 4207 - 4210.
- [9] 廖章金, 朱彤碧, 密保秀, 等. 小分子铱配合物及其电致发光 [J]. 化学进展, 2011, 23(8): 1627 - 1643.

(下转第 102 页)

- 酶-PLGA 微球的研究[J]. 中国药师, 2015(3):376-380.
- [9] 黎呐, 麦海燕, 罗宇燕, 等. 聚乳酸聚乙醇酸微球冷冻切片方法的研究[J]. 广东药学院学报, 2014(01):1-5.
- [10] EHTEZAZI T, WASHINGTON C, MELIA C D. Determination of the internal morphology of poly (D, L-lactide) microspheres using stereological methods [J]. Journal of Controlled Release, 1999, 57(3):301-314.
- [11] CABRERA M I, LUNA J A, GRAU R J A. Modeling of dissolution-diffusion controlled drug release from planar polymeric systems with finite dissolution rate and arbitrary drug loading [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 280(1/2):693-704.
- [12] MAO Shirui, XU Jing, CAI Cuifang, et al. Effect of WOW process parameters on morphology and burst release of FITC-dextran loaded PLGA microspheres [J]. Int J Pharm, 2007, 334(1/2):137-148.
- [13] 郭喆霏, 成晓岚, 罗宇燕, 等. 激光共聚焦显微镜分析载蛋白微球的结构及药物分布[J]. 中国医院药学杂志, 2015(15):1381-1384.
- [14] MESSARITAKI A, BLACK S J, VANDERWALLE C F, et al. NMR and confocal microscopy studies of the mechanisms of burst drug release from PLGA microspheres [J]. J Control Release, 2005, 108(2/3):271-281.
- [15] KLOSE D, SIEPMANN F, WILLART J F, et al Drug release from PLGA-based microparticles: Effects of the "microparticle:bulk fluid" ratio [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2010, 383(1/2):123-131.
- [16] ZHENG Caihong, LIANG Wenquan. A one-step modified method to reduce the burst initial release from PLGA microspheres [J]. Drug Delivery, 2010, 17(2):77-82.
-
- (上接第 81 页)
- [10] WHANG D R, SAKAI K, PARK S Y. Highly efficient photocatalytic water reduction with robust iridium(III) photosensitizers containing arylsilyl substituents [J]. Angew Chem Int Ed, 2013, 125(44):11826-11829.
- [11] SHELDRIK G M SADABS. Program for empirical absorption correction of area detector data [M]. Göttingen: University of Göttingen, 1996.
- [12] SLUIS P van der, SPEK A L. BYPASS: an effective method for the refinement of crystal structures containing disordered solvent regions [J]. Acta Cryst, 1990, A46, 194-201.
- [13] SHELDRIK G M. SHELXS 97, Program for crystal structure refinement [M]. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
- [14] LALEVE J, PETER M, DUMUR M, et al. Subtle ligand effects in oxidative photocatalysis with iridium complexes: application to photopolymerization [J]. Chem Eur J, 2011, 17(52):15027-15031.
- [15] LICINI M, WILLIAMS J A G. Iridium(III) bis-terpyridine complexes displaying long-lived pH sensitive luminescence [J]. Chem Commun, 1999(19):1943-1944.
- [16] SERGEY L, PETER D, DREW M, 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(52):4304-4312.
- [17] AUFRANT A, BARBIERI A, BARIGELLETTI F, et al. Dinuclear iridium(III) complexes consisting of back-to-back tpy-(ph)n-tpy bridging ligands ($n = 0, 1, \text{ or } 2$) and terminal cyclometallating tridentate $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ ligands [J]. Inorg Chem, 2006, 45(26):10990-10997.
- [18] 胡丽华, 黄志斌, 纪顺俊, 等. 固体荧光的测试方法 [J]. 仪器分析, 2011(5):55-58.
- [19] WILKINSON A J, PUSCHMANN H, HOWARD J A K, et al. Luminescent complexes of iridium(III) containing $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ -coordinating terdentat Ligands [J]. Inorg Chem., 2006, 45(21):8685-8699.
- [20] ZHAO Q, LIU S J, SHI M, LI F Y, et al. Tuning photophysical and electrochemical properties of cationic iridium(III) complex salts with imidazolyl substituents by proton and anions [J]. Organometallics, 2007, 26(24):5922-5930.