

以喹啉衍生物和乙酰丙酮为配体的 Ir 配合物的 结构和光谱性质的理论研究

李晓娜^{1,2}, 封继康^{1,2}, 任爱民¹

(1. 吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130021; 2. 吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘要 用密度泛函理论(DFT)B3LYP方法对以喹啉衍生物(C₈H₇N)及乙酰丙酮(acac)为配体的金属Ir(III)的三个配合物的电子结构和光谱性质进行了理论研究. 计算结果表明, 当喹啉上的取代基(sub)由苯变为联苯或萘时, 电离能变小, 电子亲和势变大, 尤其是分子**3**, 可预测其能作为电子传输材料和空穴传输材料. 同时, HOMO和LUMO之间的能隙变窄, 导致光谱红移. T_1 态主要为HOMO→LUMO的跃迁. $T_1 \rightarrow S_0$ 的磷光发射过程为MLCT和LLCT的混合.

关键词 Ir配合物; 基态构型; 分子轨道; 电子光谱

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)02-0380-05

有机电致发光(EL)材料显示器件具有质量轻、成本低、视角宽、响应速度快、主动发光且发光效率高及能实现全屏显色等优点, 因而备受广泛重视. 1987年, Tang等^[1]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^[2]以聚对苯乙烯(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的应用得到进一步发展.

目前, 可作为有机电致发光器件的材料很多, 尤其是过渡金属有机配合物电致发光材料^[3~6]. 由于金属Ir配合物具有发光效率高及发光颜色的可调性等特点, 使其成为极好的电致发光材料. 这些Ir配合物曾以1-苯基异喹啉为配体, 但因其合成复杂, 一直不是理想的选择^[7]. 由于2-苯基喹啉合成简单, 反应时间短, 耗资低, 而被广泛利用.

本文讨论了以2-苯基喹啉为配体的金属Ir配合物的电子结构和光谱性质. 通常, 在有机金属配合物中, 调节吸收波长的方法有两种: 一是改变过渡金属原子; 二是改变配体上的取代基. 本文通过改变取代基研究吸收光谱的变化规律. 结果表明, 当喹啉上取代基由苯变为联苯和萘时, 能隙变窄, 波长红移.

1 理论计算方法

本文计算均使用Gaussian 03程序. 用DFT/B3LYP方法对分子**1**~**3**的基态几何及离子几何进行全优化, 得到分子轨道组成、电离能和电子亲和势. 在已优化出的基态分子几何基础上, 用TD-DFT方法计算了各个配合物的电子光谱. 计算中使用双重基组: Ir原子使用LANL2DZ基组; 其它原子使用6-31G基组.

2 结果与讨论

2.1 几何构型优化

图1为本文研究的3个配合物的结构示意图. 以经过全优化的配合物**1**为例示于图2中. 表1为3个配合物的部分键长数据以及配合物**2**的实验数据. 从图2可见, 尽管配合物**1**也为六配位的配合物,

收稿日期: 2006-12-20.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2002CB613406)、国家自然科学基金(批准号: 20673045)、吉林大学种子基金和吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室基金资助.

联系人简介: 封继康, 男, 教授, 博士生导师, 从事理论化学研究. E-mail: jikangf@yahoo.com

但其结构与正八面体的结构相差甚远, 主要是因为乙酰丙酮和 2-苯基-喹啉两个配体的不同. 基于同样的计算方法和基组, 其余两个配合物都具有大体相似的几何结构.

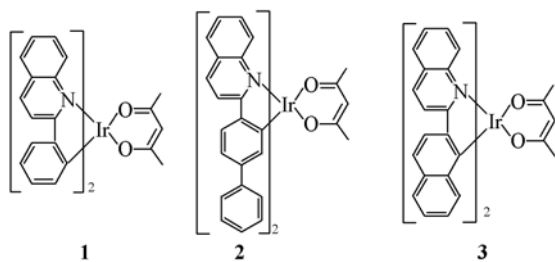


Fig. 1 Sketch map for the selected complexes 1—3

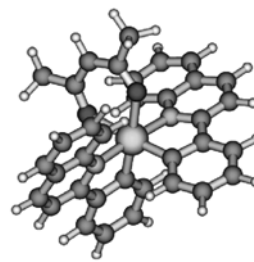


Fig. 2 Optimized structure for complex 1

Table 1 Calculated bond lengths (nm) for complexes 1—3 obtained via DFT/B3LYP method and experimental data for complex 2

Complex	Ir—C		Ir—N		Ir—O	
	Calculated	Expt. [8]	Calculated	Expt. [8]	Calculated	Expt. [8]
1	0.19993		0.21023		0.22143	
	0.19993		0.21023		0.22143	
2	0.19997	0.1981 (3)	0.21026	0.2082 (3)	0.22146	0.2147 (3)
	0.19997	0.1984 (3)	0.21026	0.2086 (3)	0.22146	0.2164 (2)
3	0.20123		0.20863		0.21998	
	0.20126		0.20867		0.21998	

由表 1 可见, 对分子 2 计算得到的 Ir—C, Ir—N 和 Ir—O 键长比实验值长^[8], Ir—C 键长比实验值长 0.0018 和 0.0015 nm, Ir—N 键长比实验值长 0.0020 和 0.0016 nm, Ir—O 键长比实验值长 0.0067 和 0.005 nm. 造成这种差别的原因主要是二者状态不同, 实验值是晶体而计算值是气态, 气态的键长较长是合理的.

2.2 分子轨道

在优化得到的基态分子几何的基础上, 进一步计算了分子轨道的能量及组成. 表 2 列出了每个分子的两个占据轨道和两个空轨道, 以及每个轨道中分子各个部分的组成成分. 图 3 为分子 1 的轨道能级图. 图 4 为 3 个分子的 HOMO 和 LUMO 轨道图. 每个分子轨道类型的指认就是根据其组成成分来划分的. 由于 3 个分子的结构类似, 所以以分子 1 为例分析其轨道组成.

Table 2 Frontier molecule orbitals for the three Ir complexes*

Complex	Orbital	Energy/eV	Composition (%)				$\Delta E/eV$
			Ir	acac	C \ N	sub	
1 (Occupied)	141 HOMO - 1	-0.19084	44.74	36.67	12.01	6.58	
	142 HOMO	-0.17509	50.03	06.41	9.02	34.54	
1 (Virtual)	143 LUMO	-0.06528	3.71	1.11	81.45	13.73	
	144 LUMO + 1	-0.06168	5.01	1.26	79.71	14.02	0.10981
2 (Occupied)	181 HOMO - 1	-0.19160	43.60	33.71	11.24	11.55	
	182 HOMO	-0.17714	48.30	7.78	7.92	36.00	
2 (Virtual)	183 LUMO	-0.06818	3.57	9.97	68.26	18.20	
	184 LUMO + 1	-0.06449	4.98	10.88	67.84	16.30	0.10896
3 (Occupied)	167 HOMO - 1	-0.19340	6.49	36.97	13.25	43.29	
	168 HOMO	-0.17001	30.64	26.46	13.96	28.94	
3 (Virtual)	169 LUMO	-0.06771	4.41	8.46	76.59	10.54	
	170 LUMO + 1	-0.06110	8.00	7.83	79.53	4.64	0.10230

* Where acac donates acetylacetonate, C \ N donates quinoline and sub donates substituents on quinoline.

由表 2 和图 3 可见, HOMO 的轨道成分主要是由金属和取代基部分组成, HOMO - 1 轨道的成分则主要由金属和 acac 组成. 金属 Ir 的最大轨道成分则出现在 HOMO - 2 中. 对于其它的低能量占据轨道, 其成分则主要由喹啉和乙酰丙酮或取代基部分组成. 两个最低空轨道的成分则主要分布在喹啉环上, 在 LUMO + 2 上乙酰丙酮的轨道成分最大. 其它高能量空轨道成分仍以喹啉为主. 由于前线分子轨道控制主要的电子激发和跃迁, 其它分子轨道对低能量的跃迁贡献很小, 所以主要讨论表 2 所列出的

分子轨道.

由表 2 可见,大多数占据轨道中,金属 Ir 的 *d* 轨道成分都占了很大比例,而占据轨道中其余很大成分在喹啉配体上. 在 3 个分子的 HOMO-1 中 acac 的成分都明显增加,这与 Hay^[9]的分析结果一致.

对于 LUMOs,分子 1 和 2 的两个最低空轨道的主要成分都是喹啉配体,而 LUMO+2 的成分则以 acac 为主. 图 4 中,分子 1 的 LUMO 轨道成分主要在喹啉配体上,分子 2 由于联苯之间的 C—C 单键减弱了共轭效应,使轨道成分也分布在靠近喹啉的苯环上. 分子 3 的空轨道主要成分都为喹啉配体,因萘分子的平面结构大大增强了共轭效应,使轨道成分能延伸到整个萘分子(见图 4)上. 由于分子 3 空轨道成分与分子 1 和 2 的不同,必定对电子的激发起不同作用.

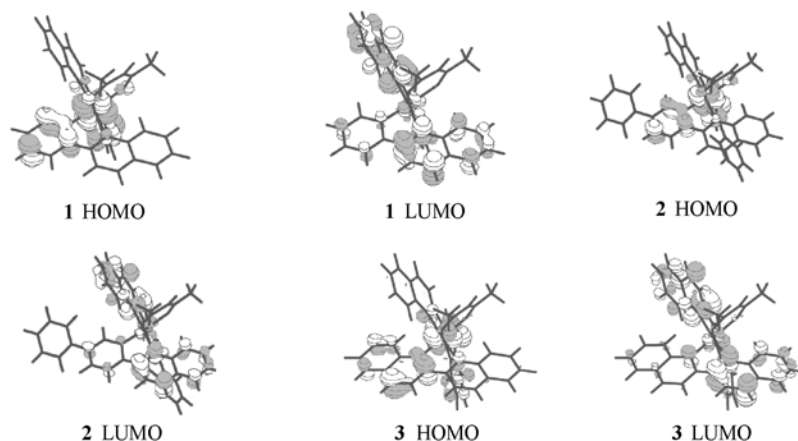


Fig. 4 Highest occupied and lowest virtual orbitals for complexes 1—3

从图 4 清晰可见,占据轨道中,金属和取代基以及金属和 acac 之间的轨道成分有明显的混合,空轨道则主要成分是喹啉,所以必定有从基态到激发态的 MLCT, LLCT 和 IL 跃迁的混合.

总能量是衡量物质稳定性的重要指标,总能量低表明物质稳定性好. HOMO 和 LUMO 之间的能隙是电子激发过程所需要的最低能量,它是反映物质导电和发光性质的一个重要参数^[10]. 从表 2 可以看到,3 个分子的能隙按照 1 > 2 > 3 的顺序依次减小,这个能隙顺序也与取代基按照苯环、联苯及萘的共轭效应范围依次增加的顺序一致. 由此可以预期从分子 1→2→3,最大吸收波长将红移.

2.3 电离能与电子亲和势

通过考察分子的电离能和电子亲和势的值可以获分子得失空穴或电子行为的相关信息^[11,12]. 表 3 给出已优化的各种分子和离子几何构型计算所得到的各种信息. 电离能为对中性分子和阳离子几何结构分别进行优化后阳离子和中性分子的能量差;电子亲和势为经优化的中性分子与阴离子的能量差. 电离能按照 1 > 2 > 3 的顺序减小,电子亲和势也有增大趋势,前者使物质容易失去电子形成空穴,后者使物质容易得到电子,说明共轭效应增加使物质得失电子的能力增强,由此可以预测,分子 3 应该是比分子 1 和 2 更好的空穴传输材料,分子 2 和 3 也应该是比分子 1 更好的电子传输材料. 对于阳离子,自旋密度则主要分布在金属 Ir 和取代基上,而阴离子则以喹啉为主,这种分布与 2.2 节中轨道成分的分析一致.

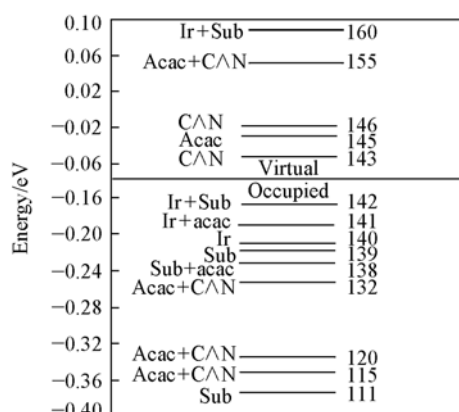


Fig. 3 Selected energy level diagram of the frontier orbitals of complex 1 calculated using DFT/B3LYP method

The energy unit is eV, on the right are sequence number of molecular orbitals; labels on the left denotes the dominant moiety contributing to each molecular orbitals.

Table 3 Ionization potential, electron affinities and spin densities for complexes 1—3

Complex	P_1	Spin density of cation(%)				E_A	Spin density of anion(%)			
		Ir	C^N	sub	acac		Ir	C^N	sub	acac
1	5.84	0.53	0.03	0.34	0.060	0.70	-0.01	0.80	0.10	0.004
2	5.81	0.51	0.01	0.380	0.100	0.87	-0.01	0.74	0.17	0.100
3	5.65	0.33	0.07	0.31	0.300	0.82	-0.01	0.87	0.08	0.070

2.4 电子光谱

为了更好地理解取代基对分子的电子结构和光谱性质的影响,我们计算了分子的电子光谱.在已优化的基态几何基础上,用 TD-DFT 方法分别计算了每个分子的 40 个激发态,在表 4 中,只列出了具有较大振子强度的激发态、激发能量和激发态类型及波长.每个激发态类型的指认就是根据轨道的成分来划分的.当电子从以金属为主要成分的轨道跃迁到以配体为主要成分的轨道的跃迁记为 MLCT;当电子是配体间的跃迁记为 LLCT;当电子是同一配体内部跃迁记为 IL.多数的跃迁都是几种跃迁的混合.

Table 4 Selected low-lying singlet states, energy, wavelength, oscillator strengths and character for the three complexes

State	Excitation	Energy/eV	$\lambda_{\text{Calc.}}/\text{nm}$	f	$\lambda_{\text{Exp.}}/\text{nm}$	Character
1(1)	142→143	2.3303	532.04	0.0023		MLCT/LLCT
19(1)	141→147	3.9398	314.69	0.1168	287	MLCT/LLCT
1(2)	182→183	2.3163	535.28	0.0060		MLCT/LLCT
13(2)	179→184	3.4933	354.62	0.2124	354	LLCT
1(3)	168→169	2.2043	562.46	0.0123		MLCT/LLCT
21(3)	163→170	3.8861	319.05	0.1427		MLCT/LLCT
29(3)	166→173	4.1305	300.17	0.2970	302	MLCT/LLCT

对于分子 **1**,第一激发态波长为 532.04 nm,主要是从 HOMO→LUMO 的跃迁,为 MLCT 和 LLCT 混合,而计算所得最大强度的跃迁在 S_{38} 处的 271.53 nm,与在 CH_2Cl_2 溶液中测得的 287 nm 实验值接近^[8],其特征为 LLCT.分子 **2** 和 **3** 与 **1** 相似,第一激发态都是 HOMO→LUMO 为主的跃迁,振子强度都比较小,且类型都是 MLCT 和 LLCT 的混合.分子 **2** 和 **3** 中由于引进具有共轭性的取代基:联苯和萘,使 HOMO/LUMO 能隙降低(见表 2),因此吸收波长红移,**1**(532.04 nm) > **2**(535.28 nm) > **3**(562.46 nm).分子 **2** 的强吸收峰出现在 354 nm,和实验值完全吻合,跃迁类型为 LLCT;次强度吸收峰出现在 282.45 nm 处,与实验值 287 nm 相差 5 nm,其类型为 MLCT.分子 **3** 最大强度吸收峰出现在 300.17 nm,与实验值 302 nm 相差 2 nm,类型为 MLCT 和 LLCT 的混合.

总之,3 个分子的主要吸收带都集中在 280 到 350 nm 之间,强吸收峰的跃迁类型都为 LLCT 或 MLCT 和 LLCT 的混合,3 个分子的第一激发波长大小顺序为 **1** < **2** < **3**,可见发生了明显红移,与 3 个分子的 HOMO/LUMO 能隙大小按照 **1** > **2** > **3** 递减的规律一致.

由于计算条件的限制,我们未优化得到 T_1 态的几何构型.在基态几何的基础上,粗略地计算了 $T_1 \rightarrow S_0$ 的磷光发射光谱. T_1 态主要也是由 HOMO→LUMO 跃迁产生的,跃迁类型亦都为 MLCT 和 LLCT 的混合,且波长按照 **1**(574.19 nm) < **2**(582.09 nm) < **3**(639.82 nm) 的顺序红移.

第一激发态的性质均为 MLCT 和 LLCT 的混合.第一激发态(S_1)虽然不对应吸收光谱中的强峰,但按照 Kasha's 规则,荧光主要对应 $S_1 \rightarrow S_0$ 的跃迁,磷光主要对应 $T_1 \rightarrow T_0$ 的跃迁,因此对于电致发光材料, S_1 态的性质仍然至关重要.

3 结 论

本文用 DFT/B3LYP 及 TD-DFT 方法对以喹啉衍生物和乙酰丙酮为配体的金属 Ir(III) 的配合物的电子结构和光谱性质进行了理论研究,基态几何结构与实验上已测晶体结构非常接近.HOMO 的成分以金属 Ir 的 d 轨道成分为主,其余轨道成分主要集中在取代基上,与阳离子自旋密度的分析结果一致.LUMO 的成分几乎都在喹啉配体上,与阴离子自旋密度分布一致.

计算所得电子光谱结果显示, 3 个分子的主要吸收带都集中在 280 ~ 350 nm 之间, 强吸收峰类型都为 LLCT 或 MLCT 和 LLCT 的混合. 且当喹啉上的取代基由苯变为联苯或萘时, HOMO-LUMO 之间能隙按 $1 > 2 > 3$ 顺序变窄, 由此导致第一激发波长按 $1 < 2 < 3$ 的顺序红移. T_1 态为 HOMO→LUMO 的跃迁, $T_1 \rightarrow S_0$ 的磷光发射过程为 MLCT 和 LLCT 的混合, 且发射波长按照 $1 < 2 < 3$ 的顺序红移.

参 考 文 献

- [1] Tang C. W., Vanslkes S. A. . Appl. Phys. Lett. [J], 1987, **51**(12): 913—915
[2] Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. . Nature[J], 1990, **347**: 539—541
[3] Balzani V., Juris A., Venturi M., *et al.*. Chem. Rev. [J], 1996, **96**: 759—833
[4] Antonin V. J. . Coord. Chem. Rev. [J], 1998, **177**: 219—256
[5] Demadis K. D., Hartshorn C. M., Meyer T. J. . Chem. Rev. [J], 2001, **101**: 2655—2685
[6] Stradiotto M., McGlinchey M. J. . Coord. Chem. Rev. [J], 2001, **211**: 311—378
[7] Jiang C. Y., Yang W., Peng J. B., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2004, **16**: 537—541
[8] Zhao Q., Jiang C. Y., Shi M., *et al.*. Organometallics[J], 2006, **25**: 3631—3638
[9] Hay P. J. . J. Phys. Chem. A[J], 2002, **106**: 1634—1641
[10] FU Wei(付伟), FENG Ji-Kang(封继康), REN Ai-Min(任爱民), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(5): 616—619
[11] WANG Ji-Fen(王继芬), FENG Ji-Kang(封继康), REN Ai-Min(任爱民), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(4): 676—680
[12] LIU Xiao-Dong(刘晓东), REN Ai-Min(任爱民), FENG Ji-Kang(封继康), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(12): 2295—2298

Theoretical Studies on Structures and Spectroscopic Properties for Iridium(III) Complexes Based on Ligands Quinoline Derivatives and Acetylacetonate

LI Xiao-Na^{1,2}, FENG Ji-Kang^{1,2*}, REN Ai-Min¹

- (1. State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China;
2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Theoretical studies of electronic structures and photochemical properties were performed *via* DFT/B3LYP method on three Ir(III) complexes, each of which contains two quinoline derivatives and a single acetylacetonate. Our calculation results indicate that the substitution of biphenyl and naphthalene instead of benzene can decrease P_1 and increase E_A values, especially for complex **3**, which can be used as the electron-transport materials and hole-transport materials. At the same time, this substitution can decrease the energy gap between HOMO and LUMO which leads to the red-shift of absorption spectra. The T_1 state transitions are mainly HOMO→LUMO, and the process of phosphorescence emission of $T_1 \rightarrow S_0$ is the mixture of MLCT and LLCT.

Keywords Iridium complex; Ground state configuration; Molecular orbital; Electronic spectrum

(Ed. : Y, I)