

含三芳胺基的单环金属铂配合物的合成及其光物理与电化学性质

刘 坚, 刘 煜, 罗翠萍, 刘恩辉, 杨玉萍, 甘 泉, 朱美香, 朱卫国
(湘潭大学化学学院, 湘潭 411105)

摘要 通过 Ullmann 反应和环金属化反应合成了两种新型含三芳胺基的单环金属铂配合物: [N,N-二(4-叔丁基苯基)-4-(2'-吡啶基)苯胺-C³, N¹](二苯甲酰基甲烷)合铂(II) [(BuPhNPPy)Pt(DBM)] 和 [N,N-二苯基-4-(2'-吡啶基)苯胺-C³, N¹](二苯甲酰基甲烷)合铂(II) [(PhNPPy)Pt(DBM)], 探讨了分子结构和反应条件对合成反应的影响, 环金属化反应的产率达到 87.0%。研究了单环铂配合物的紫外-可见光谱、光致发光和电化学性质。研究表明, (PhNPPy)Pt(DBM) 和 (BuPhNPPy)Pt(DBM) 的氧化-还原电位分别为 0.80, -1.63 V 和 0.93, -1.45 V; 它们都具有很强的紫外吸收和光致发光性能, 其中 (PhNPPy)Pt(DBM) 的最大紫外吸收峰为 346 nm, 最大荧光波长为 537 nm, (BuPhNPPy)Pt(DBM) 的最大紫外吸收和荧光波长相应红移 7~13 nm。

关键词 铂配合物; 合成; 紫外-可见光谱; 光致发光; 电化学性质

中图分类号 O627.8 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2006)10-1873-04

自从 1998 年 Baldo 等^[1]报道了八乙基卟啉合铂(II) (PtOEP) 掺杂在八羟基喹啉铝中, 获得了外量子效率为 4% 的发红光的有机小分子电致磷光器件以来, 以亚胺衍生物为配体的有机环金属铂配合物电磷光材料及其器件的研究得到迅速的发展^[1~5]。2004 年, Cocchi 等^[3]采用二[2-(5-三甲基硅烷噻吩-2-基)-吡啶]合铂(II) [Pt(thPy-SiMe₃)₂] 磷光掺杂剂, 获得了发光效率为 (11.5 ± 0.5)% 的有机小分子发光器件, 2005 年 Sotoyama 等^[5]获得了发光效率为 16.5% 的 3,5-二(2'-吡啶基)甲苯-苯酚氧基合铂(II) [Pt(dpt)(OPh)] 磷光材料。目前, 铂配合物电致磷光材料存在的主要问题是, 其发光效率比环金属铱配合物的低, 其发光器件的最大外量子效率一般是在较低的电流密度下获得的, 随着电流密度增大, 器件的外量子效率迅速降低。

本文设计合成了两种新型的含三芳胺功能基的单环金属铂配合物, 通过三芳胺功能基的优良空穴传输性, 改善这类材料的空穴传输性和载流子的平衡能力, 从而提高环金属铂配合物的发光效率, 实现了环金属铂配合物电致发光器件的高效发光。设计的单环金属铂配合物的合成路线见 Scheme 1。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

BRUKER-AV400(400MHz)核磁共振仪; RF-5301 PC 荧光光谱; Shimadzu UV-265 分光光度计; VarioEL 元素分析仪; CHI660A 电化学工作站(上海辰华仪器公司)。

乙腈、*n*-Bu₄NPF₆ 和乙二醇单乙醚均为 Acros 分析纯试剂, 其余试剂均为国产分析纯试剂。活化铜、4-叔丁基碘苯、2-(硝基苯基)吡啶和 2-(4-氨基苯基)吡啶分别按文献[6~8]的方法制备。

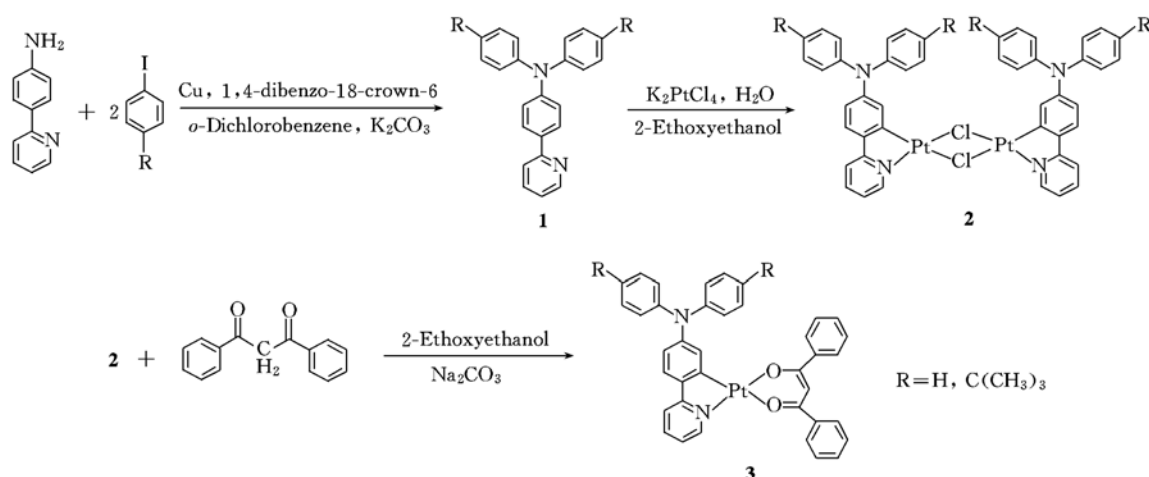
1.2 配体的合成

1.2.1 *N,N*-二(4-叔丁基苯基)-4-(2'-吡啶基)苯胺 (BuPhNPPy) 的合成 将 1.0 g(5.9 mmol)2-(4-氨

收稿日期: 2005-09-29。

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20272014 和 50473046)、湖南省杰出青年基金(批准号: 04JJ1002)、教育部科学基金(批准号: 204097)和湖南省教育厅科学基金(批准号: 03A049)资助。

联系人简介: 朱卫国(1964 年出生), 男, 博士, 教授, 主要从事有机/聚合物功能材料的研究。E-mail: zwg18@xtu.edu.cn



Scheme 1 Synthetic routes of the cyclometalated platinum complexes

基苯基)吡啶、3.8 g (14.6 mmol) 4-叔丁基碘苯、6.6 g 无水碳酸钾、1.5 g 活化铜粉、0.4 g 二苯并-18-冠-6 和 20 mL 邻二氯苯加入到 100 mL 三口瓶中, 在 N_2 气保护下, 加热回流 21 h, 冷却, 抽滤, 减压蒸馏回收邻二氯苯, 剩余物以硅胶为固定相, 二氯甲烷为洗脱剂, 经柱层析分离, 得到 1.2 g 白色固体, 收率为 46.8%. m. p. 228 ~ 230 °C.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 8.54 (d, 1H), 7.85 (d, 2H), 7.64 ~ 7.70 (m, 2H), 7.28 (d, 4H), 7.04 ~ 7.17 (m, 7H), 1.32 (s, 18H).

1.2.2 *N,N*-二苯基-4-(2'-吡啶基)苯胺 (PhNPPy) 的合成 合成方法与 1.2.1 节相同, 产物为白色固体, 收率为 51.7%. m. p. 178 ~ 179 °C.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 8.73 ~ 8.62 (d, 1H), 7.88 ~ 7.86 (d, 2H), 7.73 ~ 7.65 (m, 2H), 7.29 ~ 7.25 (t, 4H), 7.18 ~ 7.05 (m, 7H), 7.06 ~ 7.02 (t, 2H).

1.3 含三芳胺基的环金属铂配合物的合成

(1) [*N,N*-二(4-叔丁基苯基)-4-(2'-吡啶基)苯胺- C^3 , N^1] (二苯甲酰基甲烷) 合铂 (II) [(BuPhNPPy)Pt(DBM)] 的合成. 在 50 mL 三口瓶中, 加入 20 mL 乙二醇单乙醚, 7 mL 水, 0.6027 g (1.39 mmol) BuPhNPPy 和 0.2883 g (0.69 mmol) 氯亚铂酸钾, 在 N_2 气保护下, 升温至 80 °C, 磁力搅拌下反应 34 h, 冷却静置一夜, 产生黄绿色沉淀. 抽滤, 固体依次用乙二醇单乙醚和石油醚洗涤, 真空干燥, 得 0.49 g 二[*N,N*-二(4-叔丁基苯基)-4-(2'-吡啶基)苯胺- C^3 , N^1] (μ -二氯) 合铂 (II) 黄绿色固体, m. p. 213 ~ 215 °C.

将 0.4349 g (0.328 mmol) 二[*N,N*-二(4-叔丁基苯基)-4-(2'-吡啶基)苯胺- C^3 , N^1] (μ -二氯) 合铂 (II)、0.2225 g (1.0 mmol) 二苯甲酰甲烷、0.3550 g 碳酸钠和 18 mL 乙二醇单乙醚, 加入到 50 mL 三口瓶中, 在 N_2 气保护下, 升温至 100 °C, 磁力搅拌, 反应 34 h, 冷却到室温. 抽滤, 残渣用乙二醇单乙醚洗涤, 减压回收乙二醇单乙醚, 得棕黑色固体. 固体以硅胶为固定相, 甲苯为洗脱剂, 经柱层析分离, 旋转蒸发除去甲苯, 用乙醇和二氯甲烷重结晶, 得到 0.24 g 黄色斜方型晶体, 二步反应的总收率为 41.2%, m. p. 233 ~ 235 °C.

元素分析实测值(%): C 65.22, H 5.37, N 3.20; $C_{46}H_{44}N_2O_2Pt$ 计算值(%): C 64.85, H 5.21, N 3.29. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 8.65 (d, 1H), 8.03 (d, 1H), 7.87 ~ 7.85 (d, 2H), 7.83 ~ 7.66 (m, 3H), 7.49 ~ 7.22 (m, 8H), 7.20 ~ 6.73 (m, 10H), 5.30 (s, 1H), 1.30 (s, 18H).

(2) [*N,N*-二苯基-4-(2'-吡啶基)苯胺- C^3 , N^1] (二苯甲酰基甲烷) 合铂 (II) [(PhNPPy)Pt · (DBM)] 的合成. 合成方法与 (1) 相同, 产品为黄色纤维状晶体, 收率为 87.0%, m. p. 302 ~ 303 °C.

元素分析实测值(%): C 61.91, H 3.95, N 3.73; $C_{38}H_{28}N_2O_2Pt$ 计算值(%): C 61.70, H 3.82, N 3.79. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 8.65 (d, 1H), 8.03 (d, 1H), 7.88 ~ 7.85 (d, 2H), 7.67 (m, 3H), 7.66 ~ 7.33 (m, 4H), 7.31 ~ 7.23 (m, 6H), 7.15 ~ 7.04 (m, 10H), 4.75 (s, 1H).

2 结果与讨论

2.1 含三芳胺基的环金属配体及其单环金属铂配合物的合成反应

传统的 Ullmann 反应产率低、反应温度高^[9], 不利于合成得到环金属配体 PhNPPy 和 BuPhNPPy. 在参考文献[10]的基础上, 采用高活性的碘代芳烃, 通过在体系中加入相转移催化剂二苯并-18-冠-6, 改善了 Ullmann 反应的反应活性, 提高了 Ullmann 反应的产率. 环金属配体 BuPhNPPy 和 PhNPPy 的产率分别达到了 46.8% 和 51.7%, 较传统的 Ullmann 反应产率提高 15%.

通过氯桥联和阴离子辅助配体的去桥联两步反应(环金属化反应), 可合成单环金属铂配合物. (PhNPPy)Pt(DBM) 和 (BuPhNPPy)Pt(DBM) 的产率分别为 87.0% 和 41.2%. 这说明空间效应小的配体 PhNPPy 比空间效应大的配体 BuPhNPPy 更容易合成得到单环金属铂配合物; 环金属配体的空间效应是影响单环金属铂配合物合成反应的重要因素. 环金属配体的空间效应大, 单环金属铂配合物合成反应的产率会显著降低.

2.2 紫外-可见吸收光谱

单环金属铂配合物 (BuPhNPPy)Pt(DBM) 和 (PhNPPy)Pt(DBM) 薄膜的紫外-可见吸收光谱见图 1, 两种铂配合物在 300 ~ 460 nm 的波长范围内表现出很强的紫外吸收特性. 其中 (PhNPPy)Pt(DBM) 的最大紫外吸收波长为 346 nm, (BuPhNPPy)Pt(DBM) 的最大紫外吸收波长为 359 nm. 这表明环金属配体的取代基的改变会影响其环金属铂配合物的紫外吸收, 当环金属配体增加给电子取代基(叔丁基)时, 其单环金属铂配合物的最大紫外吸收波长发生红移. 与环金属配体的紫外吸收光谱不同, 两种铂配合物 (PhNPPy)Pt(DBM) 和 (BuPhNPPy)Pt(DBM) 的紫外吸收光谱分别在 432 和 445 nm 处多了一个由金属-配体电荷转移 (MLCT) 的电子跃迁所致的吸收峰^[4]. 两种含三芳胺基的单环金属铂配合物具有显著的 MLCT 电子跃迁的特性, 意味着这类材料可以用作电致磷光材料^[2].

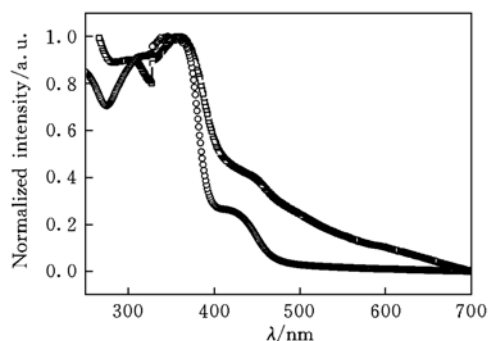


Fig. 1 UV spectra of the cyclometalated Pt-complexes

□ (BuPhNPPy)Pt(DBM); ○ (PhNPPy)Pt(DBM).

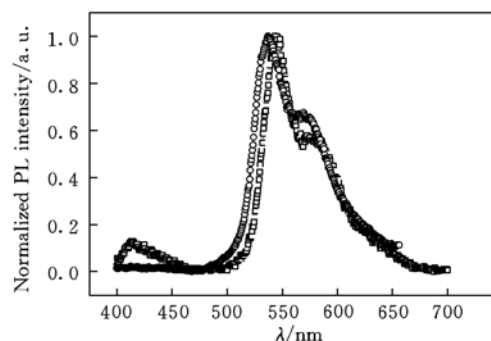


Fig. 2 PL spectra of cyclometalated Pt-complexes

□ (BuPhNPPy)Pt(DBM); ○ (PhNPPy)Pt(DBM).

2.3 光致发光光谱

在 325 nm 激光的激发下, (BuPhNPPy)Pt(DBM) 和 (PhNPPy)Pt(DBM) 都有很强的光致发光现象, 它们的光致发光光谱见图 2. 由图 2 可以看到, 它们的光致发光光谱十分相似, 并呈现双峰特征. 其中配合物 (BuPhNPPy)Pt(DBM) 和 (PhNPPy)Pt(DBM) 的最大光致发光波长分别为 544 和 537 nm. 由此可见, 环金属配体的取代基结构对其单环金属铂配合物的最大光致发光波长有一定的影响. 当环金属配体增加给电子取代基(叔丁基)时, 其单环金属铂配合物的最大光致发光波长发生红移.

2.4 电化学性质

实验采用 CH₃CN 作溶剂, 玻璃碳电极为工作电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极(相对标准氢电极的电势是 0.242 V), 单环金属铂配合物的浓度均为 1.0 × 10⁻⁴ mol/L, 支持电解质 n-Bu₄NPF₆ 的浓度为 0.1 mol/L, 扫描速率为 50 mV/s. 所测得的 (BuPhNPPy)Pt(DBM) 和 (PhNPPy)Pt(DBM) 氧化电位分别为 0.93 和 0.80 V. 结合紫外光谱计算, (BuPhNPPy)Pt(DBM) 和 (PhNPPy)Pt(DBM) 的还原电位分别为 -1.45 和 -1.63 V. 这表明环金属配体的结构也影响单环金属铂配合物的氧化-还原电位. 在电致磷光器件中, 单环金属铂配合物的氧化-还原电极电位改变, 对于调

节单环金属铂配合物的载流子传递性和发光性能是至关重要的。有关这方面的工作正在研究之中。

3 结 论

通过改进反应条件,合成了两种新型含三芳胺基的单环金属铂配合物,环金属化反应的产率达到 87.0%。这类新型单环金属铂配合物具有很强的紫外吸收和光致发光性能以及不同的电化学性能,其中(PhNPPy)Pt(DBM)的最大紫外吸收和光致发光波长分别为 346 和 537 nm,氧化还原电位为 0.80, -1.63 V; (BuPhNPPy)Pt(DBM)的最大紫外吸收和光致发光波长分别为 359 和 544 nm,氧化还原电位为 0.93 和 -1.45 V;这说明环金属配体的结构不仅影响环金属化反应的产率,而且影响金属铂配合物的紫外吸收、光致发光和电化学性能。

参 考 文 献

- [1] Baldo M. A., O'Brien D. F., You Y. *et al.*. Nature[J], 1998, **395**: 151—154
- [2] Brooks J., Babayan V., Lamansky S. *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2002, **41**: 3055—3066
- [3] Cocchi M., Fatton V., Virgili D. *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 2004, **84**: 1052—1054
- [4] Kavitha J., Chang S. J., Chi Y. *et al.*. Adv. Funct. Mater. [J], 2005, **15**: 223—229
- [5] Sotoyama W., Satoh T., Sawatar N. *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 2005, **86**: 153505—153507
- [6] HUANG Shu(黄 枢), XIE Ru-Gang(谢如刚), QIN Sheng-Ying(秦圣英) *et al.*. Preparation Handbook of Organic Reagents(有机合成试剂制备手册)[M], Chengdu: Sichuan University Press, 1988: 465—466
- [7] YANG Yu-Ping(杨玉萍), ZHU Mei-Xiang(朱美香), LIU Yu(刘 煜) *et al.*. Chem. Reag. (化学试剂)[J], 2005, **27**: 352—354
- [8] WU Zhong-Lian(吴忠联), ZHU Mei-Xiang(朱美香), ZHU Yong-Gang(朱勇刚) *et al.*. Chem. Reag. (化学试剂)[J], 2004, **26**: 359—360
- [9] Garmer H., Bonat A.; Trans. by Organic Chemistry Group, Nanjing University. Org. Synth., Volume 1(有机合成, 第一集)[M], Beijing: Science Press, 1965: 438—439
- [10] Gauthier S., Frechet J. M. H. . Synthesis[J], 1987: 383—386

Synthesis of Cyclometalated Platinum Complexes Containing Triarylamino Group and Their Photophysical and Electrochemical Properties

LIU Jian, LIU Yu, LUO Cui-Ping, LIU En-Hui, YANG Yu-Ping,
GAN Quan, ZHU Mei-Xiang, ZHU Wei-Guo*
(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract Two cyclometalated platinum (Pt) complexes containing triarylamino moiety were synthesized by Ullmann and cyclometalated reactions, which are [*N,N*-(4-*tert*-butylphenyl)-4-(2'-pyridyl)aniline-C³, N¹] (diphenoxylmethane) Pt(II) [(BuPhNPPy)Pt(DBM)] and [*N,N*-diphenyl-4-(2'-pyridyl)aniline-C³, N¹] (diphenoxylmethane) Pt(II) [(PhNPPy)Pt(DBM)]. The influence of reaction condition and molecular structures on the synthesis was investigated. The cyclometalated yield was 87.0%. The spectral and electrochemical properties of these Pt complexes were also studied. The results showed that both complexes had intense UV-Vis absorption and photoluminescence properties. The oxidation and reduction potentials of (PhNPPy)Pt(DBM) and (BuPhNPPy)Pt(DBM) are 0.80, -1.63 V and 0.93, -1.45 V respectively. The maximum UV-Vis absorption and photoluminescence wavelengths of (PhNPPy)Pt(DBM) are 346 and 537 nm respectively and these of (BuPhNPPy)Pt(DBM) have a red-shifted wavelength of 7—13 nm.

Keywords Pt complex; Synthesis; UV-Vis spectrum; Photoluminescence; Electrochemical property

(Ed.: S, I)