

司振君 / 著

磷光Cu(I)/Re(I) 配合物的合成

光学性质与理论研究



 吉林大学出版社

014002384

0482.31
06

磷光 $\text{Cu(I)}/\text{Re(I)}$ 配合物的合成、性质与理论研究

Synthesis, Photoproperties, and Theoretical Studies of
Phosphorescent $\text{Cu(I)}/\text{Re(I)}$ Complexes

主 编 司振君

副主编 左青卉 杨 华



北航

C1688011

吉林大学出版社

0482.31
06

01400384

图书在版编目 (CIP) 数据

磷光 Cu (I) /Re (I) 配合物的合成、光学性质与理论研究 / 司振君著. —长春: 吉林大学出版社, 2013. 5

ISBN 978 - 7 - 5677 - 0135 - 9

I. ①磷… II. ①司… III. ①磷光 - 研究

IV. ①O482. 31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 118368 号

书 名: 磷光 Cu (I) /Re (I) 配合物的合成、光学性质与理论研究

作 者: 司振君 著

责任编辑、责任校对: 王瑞金

吉林大学出版社出版、发行

开本: 787 × 1092 毫米 1/16

印张: 10 字数: 165 千字

ISBN 978 - 7 - 5677 - 0135 - 9

封面设计: 刘瑜

长春市新世纪印刷有限公司 印刷

2013 年 6 月 第 1 版

2013 年 6 月 第 1 次印刷

定价: 40.00 元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路 501 号 邮编: 130021

发行部电话: 0431 - 89580026/28/29

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

摘 要

本文应用十个二胺类配体合成了九个 Re(I) 配合物和十一个 Cu(I) 配合物. 研究发现这些 Cu(I)/Re(I) 配合物具有在高效机电致磷光器件中进行应用的潜力. 最后, 在 B3LYP/LANL2DZ 水平上对部分 Cu(I)/Re(I) 配合物的基态几何和吸收光谱进行理论模拟. 主要内容如分为两部分:

(1) 基于 Cu(Carl-Pybm) 和 Cu(OXD-Pybm) 的机电致磷光器件的最大亮度分别达到 8667 cd/m^2 和 5543 cd/m^2 . 并且用 Re(Carl-Pybm)、Re(OXD-Pybm) 和 Re(Dicnpp) 作为发光中心还可以获得白色机电致磷光, 其中基于 Re(Dicnpp) 和 CBP 形成的基激复合物的器件可以发射出 CIE 坐标为 $x = 0.35$, $y = 0.32$ 的白光机电致磷光. 另外, 基于 Re(Dppp) 的机电致磷光器件的最大亮度和峰值效率分别为: 6249 cd/m^2 和 14.2 cd/A .

(2) 在 B3LYP/LANL2DZ 水平上对 Cu-ABPQ、Re-Phen、Re-Pyph、Re-Ln($n = 1 \sim 4$) 及 Cu-Ln($n = 1 \sim 4$) 的基态几何和 UV-Vis 光谱进行了理论模拟, 并分析了配体的结构对其基态结构和 UV-Vis 光谱的影响.

Abstract

Ten diimine ligands were synthesized and applied to obtain nine Re(I) complexes and eleven Cu(I) complexes. It is found that These Cu(I)/Re(I) complexes could be applied to fabricate organic electrophosphorous diodes (PhOLEDs) with high performance. At last, the ground state geometries and the absorption spectra of the Cu(I)/Re(I) complexes were optimized at B3LYP/LANL2DZ level. The corresponding studies are summarized as follows:

(1) All of the synthesized diimine ligands were applied to synthesis novel Cu(I)/Re(I) complexes. And the ^1H NMR, IR, UV-Vis analysis were performed to characterize their molecular structures. At the same time, the photoluminescence, the electrochemistry, and the thermal stabilities of the Cu(I)/Re(I) complexes were experimentally studied;

(2) It was found that the PhOLEDs based on Cu(Carl-Pybm) and Cu(OXD-Pybm) presented the brightness of 8667cd/m^2 and 5543cd/m^2 , which belonged to the best when the data were reported. White organic electrophosphorescent devices were obtained with Re(Carl-Pybm), Re(OXD-Pybm), and Re(Dicnpp) as light-emitting centers. It was found that the devices based on the exciplex between Re(Dicnpp) and CBP could emit white-light with the CIE coordinates of $x = 0.35$, $y = 0.32$. The devices based on Re(Dppp) obtained the maximum brightness of 6249cd/m^2 and peak efficiency of 14.2cd/A .

(3) At last, the ground state geometries of Cu-ABPQ, Re-Phen, Re-Pyph, Re-Ln ($n = 1 \sim 4$), and Cu-Ln ($n = 1 \sim 4$) were theoretically optimized at B3LYP/LANL2DZ level, on which the UV-Vis absorption spectra of these Cu(I)/Re(I) complexes were also theoretically studied. At the same time, the effect of the scale of the diimine ligands on the UV-Vis absorption spectra of the Cu(I)/

Re(I) complexes were also analyzed.

Keywords: Cu(I) complexes, Re(I) complexes, Phosphorescence, Theoretical calculation

目 录

内容摘要	I
Abstract	II
第一章 有机发光材料及其应用	1
1.1 有机光致发光的基本原理	1
1.2 有机光致发光的基本概念	2
1.2.1 基态和激发态	2
1.2.2 跃迁	2
1.2.3 荧光与磷光	2
1.3 有机磷光材料的应用研究	4
1.3.1 有机电致磷光材料	4
1.3.2 光学式氧气传感材料	12
参考文献	14
第二章 理论基础和计算方法	22
2.1 薛定谔方程	22
2.2 电子相关作用	25
2.2.1 组态相互作用	25
2.2.2 微扰理论	27
2.3 密度泛函理论	29
2.4 电子激发态理论	31
2.5 重原子效应	33
2.5.1 赝势从头算方法	33
2.5.2 基组的选择	34
2.6 电子光谱理论	34
2.6.1 Franck - Condon 原理及其量子力学表述	35
2.6.2 电子跃迁的选择定则	37

参考文献	38
第三章 功能化二胺类配体的合成与表征	43
3.1 研究背景	43
3.2 仪器与试剂	48
3.2.1 仪器	48
3.2.2 试剂	48
3.3 配体的合成与表征	49
3.3.1 配体的合成	49
3.3.2 配体结构表征	57
3.4 小结	59
参考文献	60
第四章 Cu(I)/Re(I) 配合物的合成与性质研究	63
4.1 研究背景	63
4.2 实验部分	64
4.2.1 仪器	64
4.2.2 试剂	65
4.3 Cu(I)/Re(I) 配合物的合成与表征	66
4.3.1 Cu(I) 配合物的合成与表征	66
4.3.2 Re(I) 配合物的合成与表征	76
4.4 Cu(I)/Re(I) 配合物的热稳定性	84
4.4.1 Cu(I) 配合物的热稳定性	85
4.4.2 Re(I) 配合物的热稳定性	86
4.5 Cu(I)/Re(I) 配合物的电化学性质	86
4.5.1 Cu(I) 配合物的电化学性质	87
4.5.2 Re(I) 配合物的电化学性质	89
4.6 Cu(I)/Re(I) 配合物的光致发光性质	90
4.6.1 Cu(I) 配合物的光致发光性质	90
4.6.2 Re(I) 配合物的光致发光性质	94
4.7 Cu(I)/Re(I) 配合物的电致发光性质	98
4.7.1 Cu(I) 配合物的电致发光性质	98

4.7.2 Re(I)配合物的电致发光性质	103
4.8 小结	108
参考文献	110
第五章 Cu(I)/Re(I)配合物基态结构与吸收性质的理论研究	114
5.1 引言	114
5.2 计算方法	114
5.3 Cu(I)/Re(I)配合物的基态几何	115
5.3.1 Cu(I)配合物的基态几何	115
5.3.2 Re(I)配合物的基态几何	116
5.4 Cu(I)/Re(I)配合物的电子结构	117
5.4.1 Cu(I)配合物的电子结构	118
5.4.2 Re(I)配合物的电子结构	124
5.5 Cu(I)/Re(I)配合物的吸收光谱性质	132
5.5.1 Cu(I)配合物的吸收光谱性质	132
5.5.2 Re(I)配合物的吸收光谱性质	135
5.6 小结	138
参考文献	139
结 论	142
致 谢	144
博士期间已发表的论文情况	145
博士后工作期间已发表的论文情况	146
个人简历	148

第一章 有机发光材料及其应用

1.1 有机光致发光的基本原理

发光材料按照不同的价键形式，可以划分为以共价键为主的有机发光材料^[1]和以离子键或金属键为主的无机发光材料^[2]两大类。一般无机粉末发光材料的构成基本单元是微晶，对于半导体发光材料多为单晶构成；有机材料则可以细分为小分子发光材料、聚合物发光材料以及既不同于小分子发光材料，也不同于聚合物发光材料的枝形发光材料和星形发光材料等。按照发光机理的不同，发光材料又可以分为分子从第一单重激发态跃(S_1)迁到基态(S_0)而产生光辐射的荧光材料和分子从第一三重激发态(T_1)跃迁到 S_0 态而产生光辐射的磷光材料。

分子在不同能级间的跃迁可以分为自发跃迁和受激跃迁。自发跃迁是指分子在不任何受外界影响时，在不同能级间自发进行的不显示可观察信号的跃迁形式。受激跃迁是指在外界影响下，分子在不同能级间进行的，显示可观察信号的跃迁形式。受激跃迁过程中，分子从高能级向低能级进行跃迁的几率和低能级向高能级进行跃迁的几率相同，此时观察到的跃迁信号取决于跃迁的初始态和终态的布居数(处在某状态的分子数)之间的关系。如果高能级布居数(n_H)大于低能级布居数(n_L)，体系会给出发射信号；相反，如果 n_H 小于 n_L ，体系会给出吸收信号。

按 Boltzmann 分布定律，当温度(T)一定时，两个不同能级的布居数存在下列关系：

$$\frac{n_H}{n_L} = \frac{g_H \exp(-E_H/kT)}{g_L \exp(-E_L/kT)} = \frac{g_H}{g_L} \exp(-\Delta E/kT)$$

其中， g_H 和 g_L 分别代表高能态和低能态的权重因子(简并度)。

吸收一定频率的光子以后, 有机材料从低能基态变为高能激发态这一过程破坏了体系的 Boltzmann 分布, 使高能态的分子数目增加, 低能态的分子数目变少, 为了平衡高能态和低能态的布居分布, 分子必须从不稳定的激发态再跃迁回 S_0 态, 同时释放能量. 如果/是以光的形式释放能量, 这个过程就称之为光致发光.

1.2 有机光致发光的基本概念

1.2.1 基态和激发态

基态是指分子的稳定态, 即能量最低的状态. 当一个分子所有电子的排布完全遵从构造原理时, 称分子处于 S_0 态^[3].

若分子受到光的辐射而吸收一定能量后, 分子能量达到某一更高值, 则称分子被激发, 此时电子不再完全遵从构造原理, 分子处于一种不稳定的高能状态, 称之为激发态.

跃迁到高能激发态以后, 电子的自旋状态可能不同于自旋为零的 S_0 态. 若被激发时自旋不变, 则激发态分子总自旋为零, 为激发单重态. 若激发时电子的自旋发生了翻转, 则分子中电子的总自旋为 1, 此时分子处于激发三重态 (T).

1.2.2 跃迁

电子从一个轨道跃迁到另一个轨道即为电子的跃迁. 依其性质的不同分为两类:

一类为辐射跃迁, 即跃迁过程伴随光子的放出, 包括荧光和磷光过程; 另一类为非辐射跃迁, 跃迁过程没有光子的参与, 而是以热或其他形式耗散能量, 包括内转换和系间窜越.

1.2.3 荧光与磷光

如图 1-1 所示, 有机分子吸收光能被激发后, 其电子组态将由 S_0 态转变为激发态, 而分子处在激发态是不稳定的, 必须释放能量而返回到 S_0 态. 对能量的释放, 存在许多途径^[4]: 将多余能量转成分子振动能, 以热能形式散失, 也就是非辐射衰减(包括 IC 与 VC 过程); 若激发态衰减至基态时以光子

形式释放能量, 则称其为荧光或磷光发射. 荧光和磷光都是终点为 S_0 态的辐射跃迁过程, 但前者是从激发单重态出发, 而后者是从激发三重态出发. 如图 1-1 所示, 处于 S_1 态的分子通过辐射跃迁回到基态发出的光为荧光. 如果处于 S_1 态的分子通过非辐射跃迁到达自旋不同的 T_1 态即系间穿越, 再由 T_1 态跃迁回到 S_0 态, 发出的光为磷光.

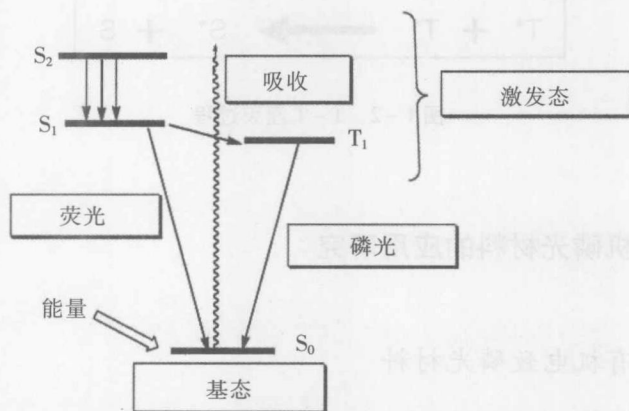


图 1-1 荧光与磷光的产生示意图

源于 T_1 态到 S_0 态电子跃迁的磷光发射, 由于是在不同多重态间的电子跃迁, 是禁阻跃迁. 与磷光不同, 荧光源于跃迁允许的同种多重态间的电子跃迁^[4,5]. 一般认为辐射寿命小于 10^{-4} s 的发光为荧光, 而辐射寿命大于 10^{-4} s 的辐射定义为磷光. 荧光和磷光是两个相互竞争的光发射过程, 由于常温下溶液中振动弛豫十分迅速, 大多数分子能直接到达 S_1 态, 因此更容易观察到荧光. 只有在固体或低温条件下, 振动弛豫被限制, 才能观察到磷光.

荧光的猝灭过程是通过荧光物质分子与猝灭剂分子间的相互作用, 与荧光发射过程相互竞争, 使发光物质的激发态寿命缩短的一个分子间过程. 荧光猝灭分为碰撞猝灭和静态猝灭. 碰撞猝灭是指荧光分子被激发到激发态以后, 与猝灭剂分子发生碰撞而回到基态的无辐射去活跃迁. 静态猝灭是由于荧光体和猝灭剂分子间生成了非荧光复合物. 由于磷光具有激发态寿命比较长的特点, 所以三重态碰撞去活过程与辐射过程之间的竞争非常强烈(图 1-2), 如果两个激发三重态碰撞复合后会形成 S_1 态和 S_0 态单重态, 这个过程至少损耗一个三重态激子, 该过程被称为三重态-三重态(T-T)湮灭. 因此在正常情况下, 只有当碰撞去活的速率明显减小时, 才能观察到磷光.

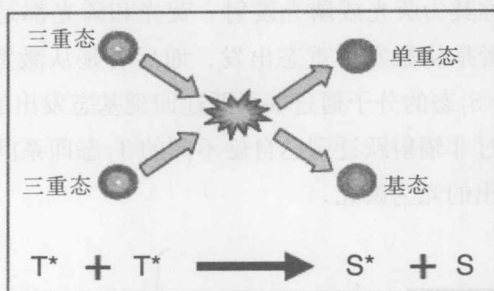


图 1-2 T-T 湮灭过程

1.3 有机磷光材料的应用研究

1.3.1 有机电致磷光材料

最早关于有机电致磷光的报道是在 1998 年, 普林斯顿大学 Forrest 将 PtOEP 掺杂在 CBP 基质中制成多层有机电致磷光器件^[4]. 在 PtOEP 的掺杂浓度为 6 % 时, 器件的外量子效率和内量子效率分别可达 4% 和 23%. 通过对两个结构不同的器件的电致发光光谱进行对比, 证实了短程 Dexter 能量传递在 Alq_3 : PtOEP 系统中起主导作用. 由于 PtOEP 的固态磷光寿命长达 91 μs , 这个器件在高电流密度下具有很严重的磷光饱和现象.

近年来报道了多种比 PtOEP 更适用于有机电致磷光器件的 Pt(II) 配合物 (图 1-3), 这些配合物的磷光寿命一般在几个微秒左右. 其中基于 $\text{Pt}(\text{thpy} - \text{SiMe}_3)_2$ 溶液成膜的器件外量子效率在 11.5% 左右, 由于该配合物具有较短的磷光寿命, 器件效率在高电流密度下的衰减程度只是 PtOEP 器件的三分之一^[6,7]. 配合物 9-1 的光致最大发射位于 541nm, 以 4wt% 配合物 9-1 掺杂的 CBP 为发光层的器件最大外量子效率和最大亮度分别达到 11% (31cd/A) 和 23000cd/m²^[8]. 类似的配合物 PtPren, 在 CBP 发光层中 6wt% 掺杂时所制备的多层器件的最大发射峰位于 620nm, 是色纯度较好的红光, 器件的最大外量子效率和最大亮度分别为 6.5% 和 11100cd/m²^[9]. Tao 等人报道了基于 6wt% Pt(iqdz)₂ 掺杂 CBP 的高效红光器件在 4V 启亮, 最大外量子效率和最大亮度分别达到 14.9% (24.6cd/A) 和 11100cd/m²^[10].

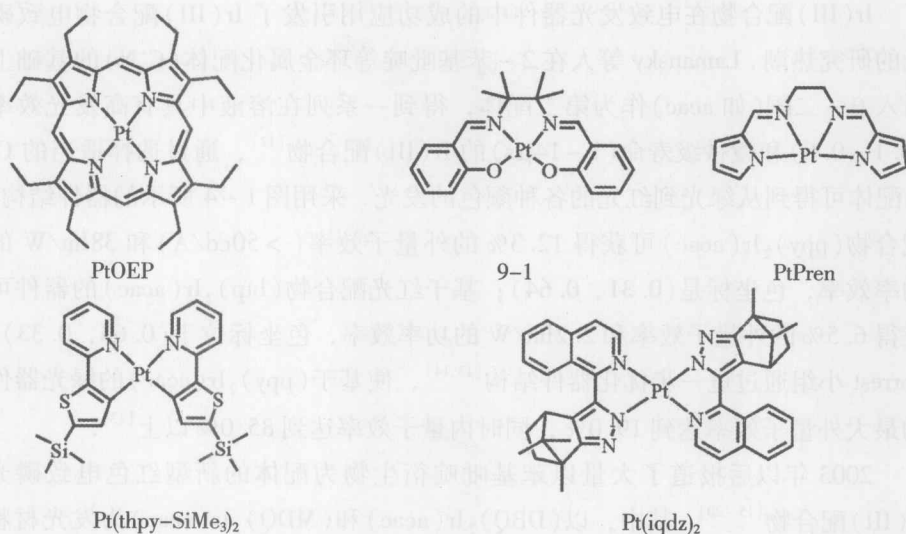


图 1-3 Pt (II) 的发光配合物

1999 年 Ir(III) 配合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ 首次应用于有机电致发光器件^[11], 器件结构如图 1-4 所示. 当 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 在主体材料 CBP 中的掺杂浓度为 6wt% 时, 器件的最大外量子效率和最大亮度分别达到了 8.0% 和 $100000\text{cd}/\text{m}^2$, 这与 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 较短的磷光寿命 ($<1\mu\text{s}$) 能够减弱高电流密度下的磷光饱和有很大关系.

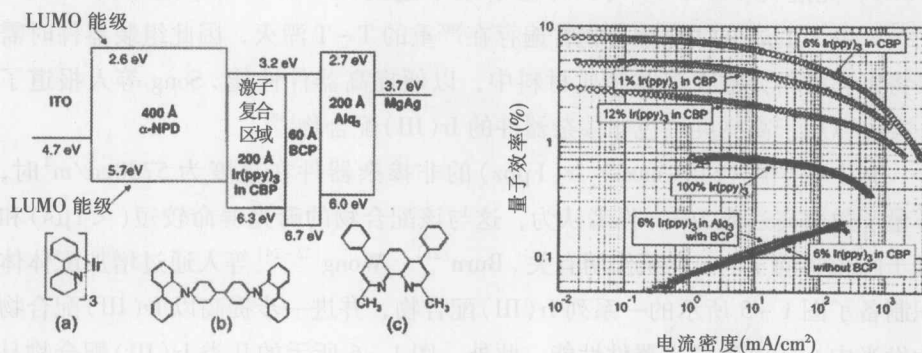


图 1-4 器件材料的化学结构及基于它们的器件的外量子效率 - 电流密度曲线

Ir(III)配合物在电致发光器件中的成功应用引发了 Ir(III)配合物电致磷光的研究热潮. Lamansky 等人在 2-苯基吡啶等环金属化配体(C[^]N)的基础上引入 β -二酮(如 acac)作为第二配体,得到一系列在溶液中具有高发光效率(0.1~0.6)和微秒级寿命(1~14 μ s)的 Ir(III)配合物^[12],通过选择适当的 C[^]N 配体可得到从绿光到红光的各种颜色的发光.采用图 1-4 所示的器件结构,配合物(ppy)₂Ir(acac)可获得 12.3% 的外量子效率(>50cd/A)和 38lm/W 的功率效率,色坐标是(0.31, 0.64);基于红光配合物(btp)₂Ir(acac)的器件可获得 6.5% 的外量子效率和 2.2lm/W 的功率效率,色坐标位于(0.68, 0.33). Forrest 小组通过进一步优化器件结构^[13,14],使基于(ppy)₂Ir(acac)的绿光器件的最大外量子效率达到 19.0%,同时内量子效率达到 85.0%以上^[13].

2003 年以后报道了大量以苯基吡啶衍生物为配体的新型红色电致磷光 Ir(III)配合物^[15-20].其中,以(DBQ)₂Ir(acac)和(MDQ)₂Ir(acac)为发光材料的磷光器件的最大发射波长在 610nm 左右.优化结构以后,器件的最大外量子效率高达 12.4%,最大亮度为 58160cd/m²(工作电压为 13.2V)^[15].而基于配合物(piq)₂Ir(acac)的器件的色坐标为(0.68, 0.32),最大外量子效率达到 9.7%,由于该配合物具有较短的磷光寿命(固态薄膜下为 0.44 μ s),在高亮度下(24978cd/m²)器件的外量子效率还能保持在 7.0%左右^[16]. Tsuboyama 等人考察了一系列含有三个环金属配体的结构为 Ir(C[^]N)₃的 Ir(III)配合物的光物理性质,发现基于 1-芳基异喹啉配体的配合物在实现较大光谱红移的同时,能保持较高的发光效率,基于配合物 Ir(piq)₃的器件在色坐标为(0.68, 0.32),亮度为 100cd/m²时,外量子效率达到 10.3%,功率效率为 8.0lm/W^[17].由于上述 Ir(III)配合物普遍存在严重的 T-T 湮灭,因此组装器件时需要将发光材料分散在某些基质材料中,以便提高器件性能. Song 等人报道了一类可以用于高亮度红色非掺杂器件的 Ir(III)配合物^[18].

其中基于配合物(nazo)₂Ir(Fppz)的非掺杂器件在亮度为 5780cd/m²时,外量子效率高达 5.5%,作者认为,这与该配合物的磷光寿命较短(<1 μ s)和分子间较弱的 π - π 堆积作用有关. Burn^[21]、Wong^[22-24]等人通过增加配体体积制备了图 1-5 所示的一系列 Ir(III)配合物,并进一步提高以 Ir(III)配合物为发光中心的电致磷光器件性能.此外,图 1-6 所示的几类 Ir(III)配合物是最近报道的性能优异的红色电致磷光材料^[25-27].

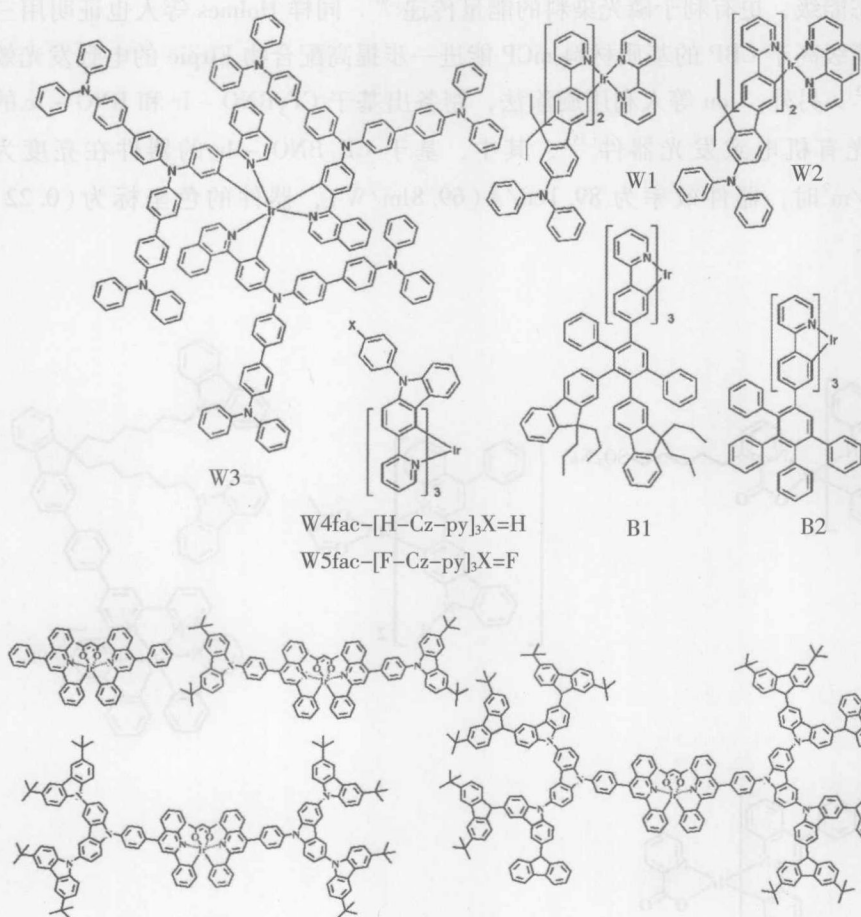


图 1-5 树枝形 Ir(III) 配合物

相对红光材料和绿光材料，能发出高色纯度蓝光的 Ir(III) 配合物较少。目前在电致发光领域得到应用的蓝光 Ir(III) 配合物大多是由 Thompson 小组首先开发出来的基于 2-(4,6-二氟苯基)吡啶(46dfppy)配体的配合物^[28-33](图 1-7)。这类配体是通过在苯基吡啶上引入氟原子来提升配体的 LUMO 能级，从而拉宽配合物带隙。Adachi 等人以配合物 FIrpic 为掺杂剂制备的多层蓝光器件的外量子效率达到 5.7%，色坐标为(0.16, 0.29)^[34]。而在以配合物 FIrpic 为掺杂剂、CDBP 为基质的器件中，外量子效率达到 10.4%。这是因为在 CBP 分子的 2,2'位引入的两个甲基扭曲了共轭平面，提高了主体材料的

三重态能级, 更有利于磷光染料能量传递^[30]. 同样 Holmes 等人也证明用三重态能级高于 CBP 的基质材料 mCP 能进一步提高配合物 FIrpic 的电致发光效率^[31,32]. 另外, Jou 等人利用旋涂法, 制备出基于 CF₃BNO-Ir 和 BNO-Ir 的蓝绿光有机电致发光器件^[35], 其中, 基于 CF₃BNO-Ir 的器件在亮度为 100cd/m²时, 器件效率为 89.1cd/A (69.8lm/W), 器件的色坐标为 (0.22, 0.51).

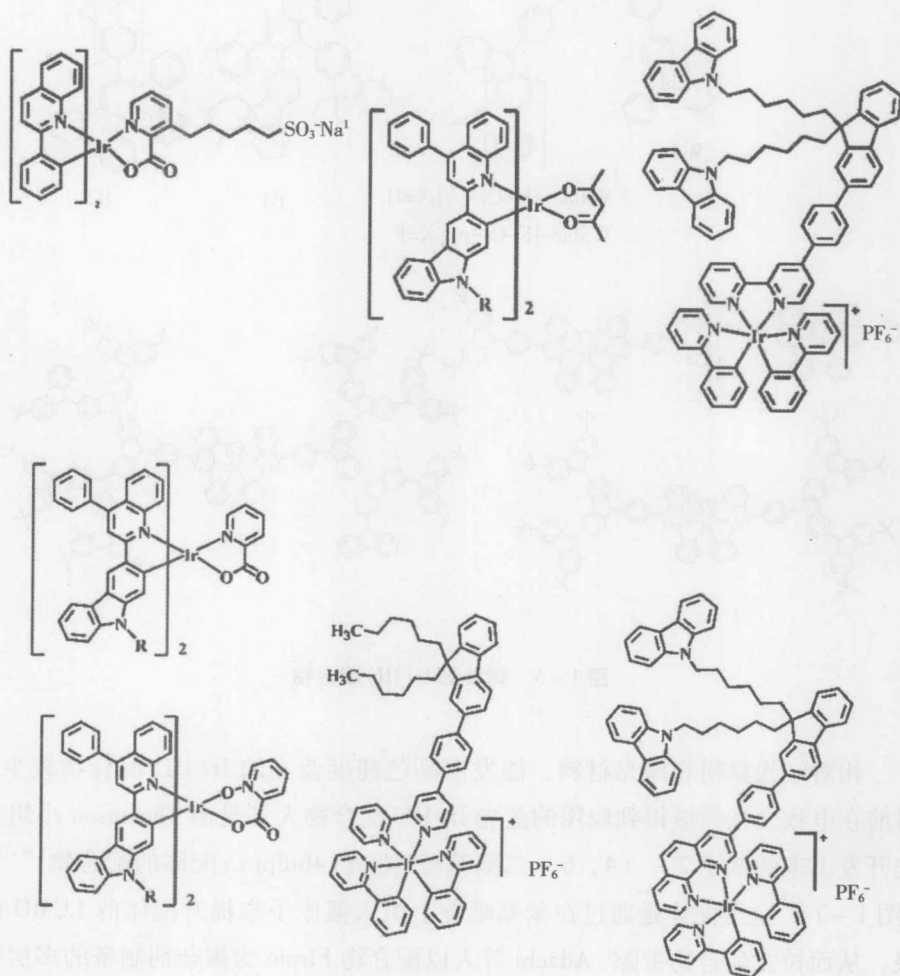


图 1-6 部分电致红光 Ir(III) 配合物