



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107353308 B

(45)授权公告日 2019.10.18

(21)申请号 201710558772.0

审查员 梁清刚

(22)申请日 2017.07.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107353308 A

(43)申请公布日 2017.11.17

(73)专利权人 南京大学

地址 210008 江苏省南京市鼓楼区汉口路
22号

(72)发明人 曹登科

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 黄天天

(51)Int.Cl.

C07F 15/00(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

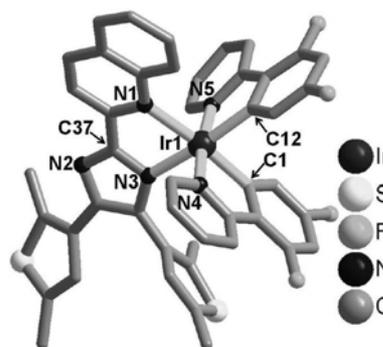
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

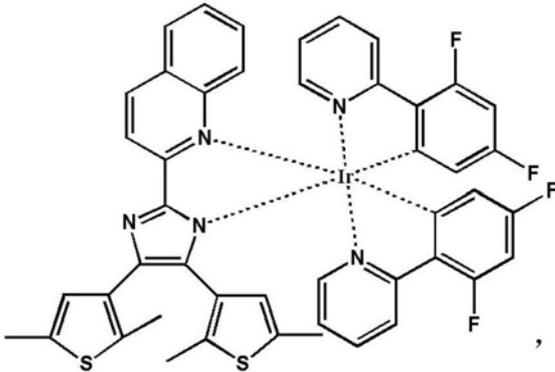
具有酸碱诱导的磷光转换行为的二噻吩乙
烯铱配合物及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了具有酸碱诱导的磷光转换行为
的二噻吩乙烯铱配合物 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{qbdti})]$
及其制备方法。其制备方法为首先合成含有两个
氯桥的2,4-二氟-苯基吡啶的双核铱化合物;其
次合成二噻吩乙烯配体qbdtiH;最后利用前两个
物质合成目标配合物。与大多数铱配合物相比,
该化合物具有酸碱转换的发光行为。在 $[\text{Ir}$
 $(\text{dfppy})_2(\text{qbdti})]$ 的二氯甲烷溶液中,加入三氟
乙酸,因为酸诱导的结构转换,溶液从不发光的
状态转变为发黄色磷光的状态。



1. 一种具有酸碱诱导的磷光转换行为的二噻吩乙烯铱配合物,其特征在于,其结构式为:



其中,配合物中心金属离子是三价态的铱离子;所述二噻吩乙烯铱配合物具有正八面体的配位构型,其中两个2,4-二氟-苯基吡啶配体的碳原子呈顺位,两个氮原子处于反位。

2. 根据权利要求1所述的二噻吩乙烯铱配合物,其特征在于,所述二噻吩乙烯铱配合物为中性化合物,所述二噻吩乙烯铱配合物在酸碱诱导下发生磷光转换行为。

3. 权利要求1所述的二噻吩乙烯铱配合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:(1)合成含有两个氯桥的2,4-二氟-苯基吡啶的双核铱化合物;(2)合成二噻吩乙烯配体qbdtiH;(3)将双核铱化合物与二噻吩乙烯配体qbdtiH反应得到二噻吩乙烯铱配合物。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述双核铱化合物通过如下步骤制备得到:将 IrCl_3 在乙二醇单乙醚和水的混合物中溶解,再加入2,4-二氟-苯基吡啶,混合物在 135°C 下回流搅拌24小时,常压过滤后得到黄色沉淀,用水、乙醚洗涤沉淀,空气中干燥,得到黄色固体为含有两个氯桥的2,4-二氟-苯基吡啶的双核铱化合物,其中,乙二醇单乙醚和水的体积比为2~3:1; IrCl_3 与2,4-二氟-苯基吡啶的摩尔比为1:1.5~3。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述二噻吩乙烯配体qbdtiH通过如下方法制备得到:二噻吩乙烯qbdtiH的合成包括如下步骤:将2-噻啉醛、冰醋酸、双[2,5-二甲基(3-噻吩基)]乙烷-1,2-二酮和 NH_4Ac 的混合物在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 下回流反应,反应结束后,将溶液在减压条件下蒸干,所得残渣经过硅胶柱纯化,得到黄色固体,黄色固体在 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{CN}$ 中结晶得到黄色微晶,即为二噻吩乙烯配体qbdtiH。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,将双核铱化合物与二噻吩乙烯配体qbdtiH在DCM与甲醇的混合液中混合,然后回流反应,反应结束后,将溶液在减压条件下蒸干,所得残渣经过硅胶柱纯化得到二噻吩乙烯铱配合物。

7. 权利要求1所述的二噻吩乙烯铱配合物在制备智能显示材料上的应用。

具有酸碱诱导的磷光转换行为的二噻吩乙烯铱配合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料领域，具体涉及一种具有酸碱诱导的磷光转换行为的二噻吩乙烯铱配合物及其制备方法。

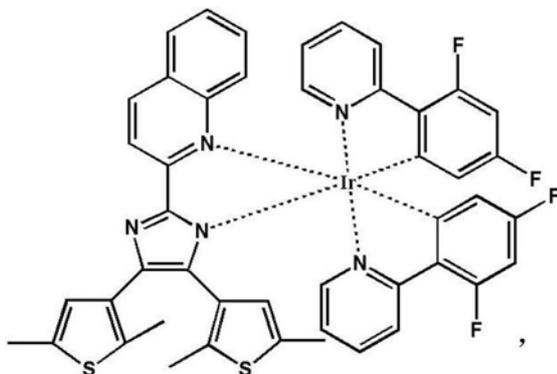
背景技术

[0002] 在中性的反应条件下，利用咪唑类 $N^{\wedge}N$ 配体与 $\{Ir(dfppy)_2\}^+$ 单元的配位组装，可以得到很多有发光行为的阳离子型 $\{Ir(dfppy)_2(N^{\wedge}N)\}^+$ 配合物，相关的研究已经有大量文献报道。在合成这类化合物的过程中，我们发现二噻吩乙烯配体 $qbdtiH$ 在中性的反应条件下脱去咪唑单元的质子，所形成的 $qbdti^-$ 离子与 $\{Ir(dfppy)_2\}^+$ 单元配位得到中性化合物 $[Ir(dfppy)_2(qbdti)]$ 。这一不同寻常的偶然发现提供了一种新型光转换材料。在室温条件下，该化合物的二氯甲烷溶液不发光，加入三氟乙酸，因为酸诱导的结构转换，溶液从不发光的状态转变为发黄色磷光的状态。

发明内容

[0003] 本发明提供一种具有酸碱诱导的磷光转换行为的二噻吩乙烯铱配合物，其结构式为：

[0004]



[0005] 所述二噻吩乙烯铱配合物包括两个2,4-二氟-苯基吡啶配体、一个含有咪唑基团的二噻吩乙烯配体 $qbdti^-$ ；配合物中心金属离子是三价态的铱离子；所述二噻吩乙烯铱配合物具有正八面体的配合物构型，其中两个2,4-二氟-苯基吡啶配体的碳原子呈顺位，两个氮原子处于反位；二噻吩乙烯配体 $qbdti^-$ 以及2,4-二氟-苯基吡啶配体与金属铱中心形成五元环结构。

[0006] 所述二噻吩乙烯铱配合物为中性化合物，所述二噻吩乙烯铱配合物在酸碱诱导下发生磷光转换行为。

[0007] 包括如下步骤：(1) 合成含有两个氯桥的2,4-二氟-苯基吡啶的双核铱化合物；(2) 合成二噻吩乙烯配体 $qbdtiH$ ；(3) 将双核铱化合物与二噻吩乙烯配体 $qbdtiH$ 反应得到二噻吩乙烯铱配合物。

[0008] 具体地，所述双核铱化合物通过如下步骤制备得到：将 $IrCl_3$ 在乙二醇单乙醚和水

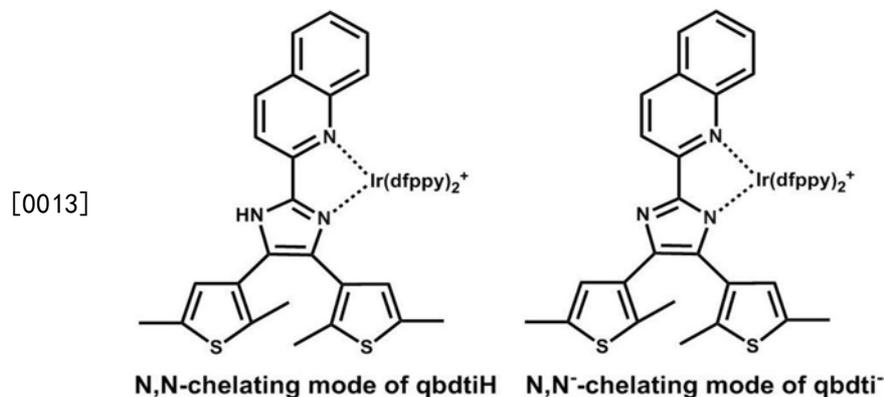
的混合物中溶解,再加入2,4-二氟-苯基吡啶,混合物在135℃下回流搅拌24小时,常压过滤后得到黄色沉淀,用水、乙醚洗涤沉淀,空气中干燥,得到黄色固体为含有两个氯桥的2,4-二氟-苯基吡啶的双核铱化合物,其中,乙二醇单乙醚和水的体积比为2~3:1;IrCl₃与2,4-二氟-苯基吡啶的摩尔比为1:1.5~3。

[0009] 所述二噻吩乙烯配体qbdtiH通过如下方法制备得到:将2-二噻吩乙烯qbdtiH的合成包括如下步骤:将2-喹啉醛、冰醋酸、二酮(bis[2,5-dimethyl(3-thienyl)]ethane-1,2-dione)、和NH₄Ac的混合物在100~120℃下回流反应,反应结束后,将溶液在减压条件下蒸干,所得残渣经过硅胶柱纯化,,得到黄色固体,黄色固体在CH₃OH-CH₃CN中结晶得到黄色微晶,即为二噻吩乙烯配体qbdtiH。

[0010] 其中,将双核铱化合物与二噻吩乙烯配体qbdtiH在DCM与甲醇的混合液中混合,然后回流反应,反应结束后,将溶液在减压条件下蒸干,所得残渣经过硅胶柱纯化得到二噻吩乙烯铱配合物。

[0011] 本发明进一步提出了上述二噻吩乙烯铱配合物在制备智能显示材料上的应用。

[0012] 值得注意的是,上述二噻吩乙烯铱配合物在中性的反应条件下形成。在反应过程中,qbdtiH配体的咪唑NH失去质子后,形成的咪唑N⁻与Ir(III)配位。所以得到的二噻吩乙烯铱配合物[Ir(dfppy)₂(qbdti)]是一个中性化合物。这一反应结果是不同寻常的,因为在中性的反应条件下,咪唑基团通常是用它的双键N原子与Ir(III)配位。另外,本发明化合物[Ir(dfppy)₂(qbdti)]在酸性条件下能够发生结构的转换,即其中的二噻吩乙烯配体从N,N⁻配位模式转变为N,N配位模式(如下式所示),因此形成一个阳离子型化合物[Ir(dfppy)₂(qbdtiH)]⁺。



[0014] 在溶液中(如二氯甲烷),中性的配合物[Ir(dfppy)₂(qbdti)]是不发光的。加酸(如三氟乙酸)以后,所形成的阳离子型化合物[Ir(dfppy)₂(qbdtiH)]⁺表现出强的黄光磷光。再加入三乙胺,溶液能恢复最初的弱发光状态。该目标配合物的酸碱诱导的磷光转换行为在智能显示材料方面有应用的前景。

附图说明

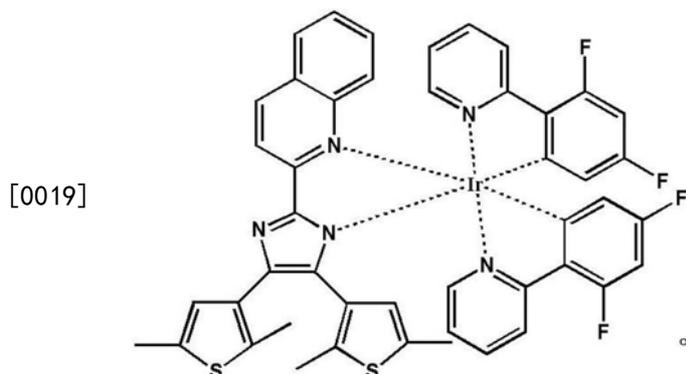
[0015] 图1为二噻吩乙烯铱配合物的结构示意图;

[0016] 图2三氟乙酸(TFA)和三乙胺(NEt₃)对化合物[Ir(dfppy)₂(qbdti)]发光强度的影响。

具体实施例

[0017] 下面通过具体的实施例详细说明本发明。

[0018] 本发明提出了一种具有酸碱诱导的磷光转换行为的二噻吩乙烯铱配合物,其结构式为:

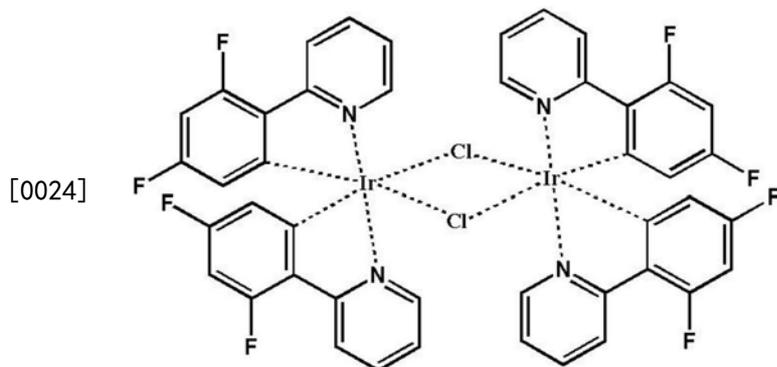


[0020] 如图1所示,该二噻吩乙烯铱配合物包括两个2,4-二氟-苯基吡啶配体、一个含有咪唑基团的二噻吩乙烯配体qbdti⁻;配合物中心金属离子是三价态的铱离子;所述二噻吩乙烯铱配合物具有正八面体的配合物构型,其中两个2,4-二氟-苯基吡啶配体的碳原子呈顺位,两个氮原子处于反位;二噻吩乙烯配体qbdti⁻以及2,4-二氟-苯基吡啶配体与金属铱中心形成五元环结构。

[0021] 上述二噻吩乙烯铱配合物在中性的反应条件下形成。在反应过程中,qbdtiH配体的咪唑NH失去质子后,形成的咪唑N⁻与Ir(III)配位。所以得到的二噻吩乙烯铱配合物[Ir(dfppy)₂(qbdti)]是一个中性化合物。这一反应结果是不同寻常的,因为在中性的反应条件下,咪唑基团通常是用它的双键N原子与Ir(III)配位。另外,本发明化合物[Ir(dfppy)₂(qbdti)]在酸性条件下能够发生结构的转换,因此形成一个阳离子型化合物[Ir(dfppy)₂(qbdtiH)]⁺。在溶液中(如二氯甲烷),中性的配合物[Ir(dfppy)₂(qbdti)]是不发光的。加酸(如三氟乙酸)以后,所形成的阳离子型化合物[Ir(dfppy)₂(qbdtiH)]⁺表现出强的黄光磷光。再加入三乙胺,溶液能恢复最初的弱发光状态。该目标配合物的酸碱诱导的磷光转换行为在智能显示材料方面有应用的前景

[0022] 该配合物的制备方法包括3大步:首先合成含有两个氯桥的2,4-二氟-苯基吡啶的双核铱化合物;其次合成二噻吩乙烯配体qbdtiH;最后利用前两个物质合成目标配合物。该目标配合物的结构得到确认,包括核磁与晶体结构表征。

[0023] (1) [Ir₂(dfppy)₄Cl₂]的合成

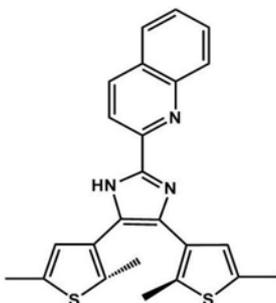


[0025] 将IrCl₃(239mg,0.8mmol)在乙二醇单乙醚/水(v/v=3:1,60ml)中溶解。再加入2,

4-二氟-苯基吡啶 (Hdfppy) (343.8mg, 1.8mmol), 混合物在135℃下回流搅拌24小时。常压过滤后得到黄色沉淀, 用水、乙醚洗涤沉淀, 空气中干燥, 得到黄色固体为纯品 (0.2克, 产率41%)。

[0026] (2) 二噻吩乙烯qbdtiH的合成:

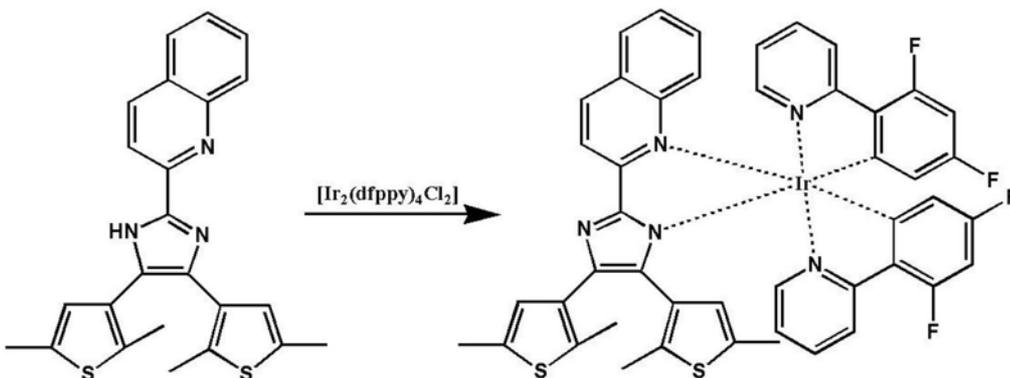
[0027]



[0028] 在100mL的三口瓶中, 加入2-噻啉醛 (1.6mmol, 0.2515g), 冰醋酸20mL, 二酮 (bis [2,5-dimethyl (3-thienyl)] ethane-1,2-dione) (1.4mmol, 0.3897g) 和NH₄AC (17mmol, 1.310g)。混合物在120℃回流1天。反应结束后, 将溶液在减压条件下蒸干, 所得残渣经过硅胶柱纯化, 淋洗剂为石油醚-乙酸乙酯=100:20, 得到黄色固体。黄色固体在CH₃OH-CH₃CN中结晶得到100mg黄色微晶, 产率:17%。元素分析实验值 (理论值), 分子式C₂₄H₂₁N₃S₂ • 0.15 (CH₃OH) • 0.2 (CH₃CN): C, 67.51 (67.20); H, 5.40 (5.18), N, 10.53 (10.45)。IR (KBr, cm⁻¹): 3412 (m), 3126 (m), 2915 (w), 1617 (w), 1600 (s), 1560 (w), 1525 (m), 1438 (m), 1400 (s), 1327 (w), 1234 (w), 1140 (w), 1107 (w), 993 (w), 940 (w), 834 (m), 786 (m), 759 (w), 633 (w), 496 (w)。核磁谱图¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.05, 2.18 and 2.40 (12H来自两个自噻吩环上的四个甲基), 6.59 and 6.73 (来自两个噻吩环), 7.51-8.43 (6H来自噻啉环)。

[0029] (3) 二噻吩乙烯铱配合物 [Ir (dfppy)₂ (qbdti)] 的合成:

[0030]



[0031] qbdtiH (0.48mmol, 0.2g) 与 Ir (dfppy)₄Cl₂ (0.24mmol, 0.2918g) 在DCM (30mL) 与甲醇 (24mL) 的混合物中混合。混合物在50℃回流24小时。反应结束后, 将溶液在减压条件下蒸干, 所得残渣经过硅胶柱纯化, 淋洗剂为石油醚-乙酸乙酯=100:10-20, 得到产品, 200mg, 产率:42%。元素分析实验值 (理论值), 分子式C₄₆H₃₂N₅F₄S₂Ir: C, 60.11 (55.97); H, 3.43 (3.27); N, 7.12 (7.09)。IR (KBr, cm⁻¹): 3411 (m), 3126 (m), 1684 (w), 1606 (s), 1570 (w), 1558 (w), 1525 (w), 1477 (w), 1401 (s), 1291 (w), 1246 (w), 1160 (w), 1115 (w), 1102 (w), 987 (w), 840 (w), 754 (w), 569 (w), 496 (w)。核磁谱图¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.85, 2.16-2.51 (12H来自两个自噻吩环上的四个甲基), 5.17-5.34 (m, 2H), 5.85-6.45 (m, 5H), 6.82-7.14 (m, 3H), 7.28-7.83 (m, 4H), and 8.02-8.55 (m, 5H) (5.17-8.55ppm: 共20H来自两个噻吩环, 一个

喹啉环和两个dfppy⁻单元)。化合物[Ir(dfppy)₂(qbdti)]的晶体结构也被测定。样品在CH₂Cl₂-CH₃OH中得到单晶[Ir(dfppy)₂(qbdti)]·0.5CH₃OH·0.5H₂O。

[0032] 所制备的二噻吩乙烯铱配合物[Ir(dfppy)₂(qbdti)]与大多数铱配合物相比,具有酸碱转换的发光行为。在[Ir(dfppy)₂(qbdti)]的二氯甲烷溶液中,加入三氟乙酸,因为酸诱导的结构转换,溶液从不发光的状态转变为发黄色磷光的状态,如图2所示,三氟乙酸(TFA)和三乙胺(NEt₃)对化合物[Ir(dfppy)₂(qbdti)]发光强度的影响(CH₂Cl₂,c=1×10⁻⁴M),a为[Ir(dfppy)₂(qbdti)]的二氯甲烷溶液,b为加入三氟乙酸后发黄色磷光,随着三氟乙酸的增加,黄色磷光强度逐渐增强。

