基于苯基修饰策略的新型可溶液加工红光铱配合物的设计、合成及电致发光性能研究

陈仕琦^{†,a} 代军^{†,a} 周凯峰^{†,b} 罗艳菊^a 苏仕健^{*,b}
蒲雪梅^a 黄艳^a 卢志云^{*,a}

(^a 四川大学 化学学院 成都 610064)

(^b 华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室 广州 510640)

摘要 利用向环金属配体的 C—Ir 键的对位进行苯基取代这一结构修饰策略,成功合成了两种新型铱(III)配合物 (3PhNbt)₂Ir(acac)和(3OMePhNbt)₂Ir(acac)。相较于其橙光发射的母体化合物(Nbt)₂Ir(acac),两个目标化合物的抗结晶性、非晶态热稳定性及溶解性均有显著提高,其磷光发射带也发生了 5~10 nm 的红移。以(3PhNbt)₂Ir(acac)和(3OMePhNbt)₂Ir(acac)为发光客体材料所制备的单层溶液加工电致红光器件,其最大发光亮度分别为 1830 cd·m⁻² 和 6630 cd·m⁻²,最大电流效率分别为 2.4 cd·A⁻¹ 和 8.7 cd·A⁻¹,CIE1931 色坐标分别为(0.61, 0.39)和(0.62, 0.38)。相比之下,以母体化合物(Nbt)₂Ir(acac)为发光客体材料所制备的参比器件,其最大发光亮度则为 1620 cd·m⁻²,最大电流效率仅为 1.5 cd·A⁻¹,CIE1931 色坐标为(0.59, 0.41)。上述研究结果表明:向 C—Ir 键对位进行苯基修饰可以在提高铱(III)配合物的可溶液加工性能的同时,获得更为红移的电致发光波长,是一种简单而有效的红光铱(III)配合物的分子设计策略。

关键词 电致发光; 红光铱配合物; 可溶液加工; 苯基取代; 非晶态稳定性

Synthesis and Characterization of New Solution-Processable Red Iridium(III) Complexes Based on a Phenylation Strategy

Chen, Shiqi^{†,a} Dai, Jun^{†,a} Zhou, Kaifeng^{†,b} Luo, Yanju^a Su, Shijian^{*,b}
Pu, Xuemei^a Huang, Yan^a Lu, Zhiyun^{*,a}

(^a College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

(^b Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract The exploitation of high-performance solution-processable phosphorescence organic light-emitting diode (PhOLED) materials is of great significance for the realization of large-area, low-cost and flexible display. On the basis of our previous findings that the *para*-phenylation (phenyl or 4-methoxyphenyl, with respect to the C—Ir bond) on the cyclometalated ligand (C^N ligand) of bis[2-phenylbenzothiazolato-*N,C*²]iridium(III)(acetylacetonate) can result in compounds with drastically enhanced film amorphism hence much improved electroluminescence (EL) performance, herein, this *para*-phenylation strategy was applied to Ir(III) complexes bearing a molecular platform of orange-emissive bis[2-(6-diphenylamino)phenylbenzothiazolato-*N,C*²]iridium(III)(acetylacetonate) [(Nbt)₂Ir(acac)] to afford two new Ir(III) complexes, namely (3PhNbt)₂Ir(acac) and (3OMePhNbt)₂Ir(acac). X-ray diffraction (XRD) characterization results revealed that both the two objective compounds possess much enhanced film amorphism than their parent compound (Nbt)₂Ir(acac), validating the efficacy of this *para*-phenylation strategy in achieving Ir(III) complexes with enhanced film amorphism. Additionally, in comparison with (Nbt)₂Ir(acac), both (3PhNbt)₂Ir(acac) and (3OMePhNbt)₂Ir(acac) show much enhanced solubility in common organic solvents, together with 5~10 nm bathochromic-shifted phosphorescence band to red region. As a consequence, (3PhNbt)₂Ir(acac) and (3OMePhNbt)₂Ir(acac) were expected to be promising guest materials for the fabrication of high-performance solution-processed red PhOLEDs. EL characterization results indicated that for single-layer red solution-processed PhOLEDs using (3PhNbt)₂Ir(acac) and (3OMePhNbt)₂Ir(acac) as the guest dopant, they show peak current efficiency of 2.4 cd·A⁻¹ and 8.7 cd·A⁻¹, maximum brightness of 1830 cd·m⁻² and 6630 cd·m⁻², and CIE coordinates of (0.61, 0.39) and (0.62, 0.38), respectively. In contrast, the control device based on the orange-emissive (Nbt)₂Ir(acac) only shows a peak current efficiency of 1.5 cd·A⁻¹, maximum brightness of 1620 cd·m⁻², and CIE coordinates of (0.59, 0.41). These results confirmed that *para*-phenyl modification on the C^N ligand (with respect to the C—Ir bond) is indeed an effective approach to acquiring high-performance solution-processable PhOLED Ir(III) complexes with simultaneously red-shifted emission band.

* E-mail: luzhiyun@scu.edu.cn; mssjsu@scut.edu.cn; Fax: 028-85410059; 020-87110606

†共同第一作者 Contributed equally to this paper

Received January 10, 2017; published March 1, 2017.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21372168).

项目受国家自然科学基金(No. 21372168)资助。

Keywords electroluminescence; red iridium(III) complex; solution-processable; phenylation; amorphism

1 引言

近年来, 铱(III)配合物因其可以高效利用三线态激子、结构可修饰性强、发光颜色易于调谐等优点, 被认为是最有前景的一类有机发光二极管(OLED)的发光材料^[1~8]. 通过研究者的不懈努力, 目前绿光铱(III)配合物的电致发光性能已经能满足实际应用要求^[9], 但高性能的红光^[10]和蓝光^[11~13]铱(III)配合物仍然相对匮乏. 另外, 基于铱(III)配合物的高性能 OLED, 其有机功能层通常需要采用真空蒸镀方法予以制备, 而这将带来器件制作成本高、难于获得大面积及柔性器件等问题^[14,15]. 相比之下, 溶液加工技术则在降低 OLED 制作成本、实现大面积及柔性显示和照明等方面更具优势^[16~18]. 因此开发可溶液加工的高性能红光铱(III)配合物对于实现低成本、大面积和柔性全色显示具有重要的研究意义.

按照其分子量大小, 电致磷光铱(III)配合物可分为聚合物、树枝状和小分子三大类. 虽然聚合物铱(III)配合物因具有良好的成膜性和热稳定性而被认为是有前景的溶液加工 OLED 材料, 但其尚存在批次重现性差、难于获得高纯度材料等问题, 致使目前基于聚合物铱配合物的 OLED 的性能普遍不甚理想^[19~23]. 树枝状铱(III)配合物则可兼具好的成膜性和高纯度, 因而具有较聚合物更好的电致发光性能^[24~30]. 但随着树枝状分子代数的增加, 会带来合成周期长、易产生结构缺陷、难于分离纯化等缺点^[31]. 相比之下, 小分子铱(III)配合物因具有确定的分子结构、结构可修饰性强、易于分离纯化等优势, 被认为是一类更有前景的发光材料. 但小分子铱(III)配合物通常存在较强的分子间相互作用, 从而产生成膜性差、易于结晶等问题^[14]. 事实上, 目前基于小分子铱(III)配合物的溶液加工器件, 其性能普遍低于对应的真空蒸镀器件^[32~39]. 因此亟待开发具有良好的成膜性和抗结晶性的小分子铱(III)配合物.

为了抑制铱(III)配合物中的环金属配体(C[^]N 配体) π -体系间的相互作用, 常用的分子改造策略是向 C[^]N 配体上引入具有较大空间位阻的芳香取代基^[6,7,40]、具有螺环结构的取代基^[41~43]或具有非共平面几何构型的芳香取代基^[25,44~46]. 最近, 我们发现向黄光发射的铱配合物二(2-苯基苯并[d]噻唑)(乙酰丙酮)合铱(III)的 C[^]N 配体中 C—Ir 键的对位上引入苯基或 4-甲氧基苯基, 即可有效抑制配合物的分子间相互作用, 从而显著提高目标化合物的抗结晶性和成膜性^[47]. 另外, 上述苯基及 4-甲氧基苯基取代还会使得配合物的溶液磷光发射带发生 6~13 nm 的红移^[47].

为了验证上述“向 C—Ir 键的对位进行苯基取代”的结构改造策略是否同样适用于其他类型的铱(III)配合物, 同时获得红光发射的铱(III)配合物, 在本文中, 我

们以具有橙光发射能力的化合物二[6-(*N,N*-二苯基氨基)-2-苯基苯并[d]噻唑](乙酰丙酮)合铱(III) [配合物 (Nbt)₂Ir(acac)], 结构示于图 1]作为母体化合物^[43], 通过向其 C—Ir 键的对位进行苯基和 4-甲氧基苯基取代, 获得了两个目标化合物二[6-(*N,N*-二苯基氨基)-2-([1,1'-联苯]-3-基)-苯并[d]噻唑](乙酰丙酮)合铱(III) [配合物 (3PhNbt)₂Ir(acac)]和二[6-(*N,N*-二苯基氨基)-2-(4'-甲氧基-[1,1'-联苯]-3-基)-苯并[d]噻唑](乙酰丙酮)合铱(III) [配合物 (3OMePhNbt)₂Ir(acac)]. 结果表明: 与未经结构改造的参比化合物 (Nbt)₂Ir(acac) 相比, (3PhNbt)₂Ir(acac) 和 (3OMePhNbt)₂Ir(acac) 均具有显著提升的溶解性和抗结晶性, 空穴注入能力也有一定程度的提高. 相应地, 基于两个目标化合物的溶液加工单层掺杂 OLED, 其电致发光性能也相较参比器件有了显著提升. 值得一提的是, 基于 (3OMePhNbt)₂Ir(acac) 的单层掺杂 OLED, 其最大电流效率可达 8.7 cd·A⁻¹, 最大发光亮度为 6630 cd·m⁻², CIE1931 色坐标为 (0.62, 0.38), 位于红光发射区域. 上述研究结果表明: 向环金属配体的 C—Ir 键对位进行苯基修饰不但能在一定程度上调谐发光带发生红移, 而且确实是一种获得高性能可溶液加工电致磷光铱配合物的简单而有效的分子设计策略.

图 1 参比化合物和目标化合物的分子结构
Figure 1 Chemical structure of the reference and objective compounds

2 结果与讨论

2.1 合成

参比化合物和目标化合物的 C^N 配体是以苯甲酸或取代苯甲酸为原料, 经酰胺化、硫酰胺化及还原环化而得. 相应的铱配合物则是先制备出其 C^N 配体的 μ -氯桥二聚体, 再与乙酰丙酮发生配体交换反应而获得. 所得的参比及目标化合物的分子结构经 ^1H NMR, ^{13}C NMR 和高分辨质谱予以确认. 参比和目标化合物的具体合成路线(图 S1)、合成步骤及分子结构表征结果见支持信息部分.

在室温时, 参比化合物 $(\text{Nbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 在氯仿和氯苯中的溶解度分别仅为 $10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $8\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$; 而目标化合物 $(3\text{PhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 和 $(3\text{OMePhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的溶解性则均得以显著改善 (在氯仿和氯苯中, 均大于 $20\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). 这表明向铱(III)配合物的 C—Ir 键的对位进行苯基取代可以有效降低配合物的分子间相互作用.

2.2 $(3\text{PhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的晶体结构

我们成功培养出了目标化合物 $(3\text{PhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的单晶样品, 并通过四圆单晶 X-射线衍射确定了它的空间三维结构. 表 S1 中列出了晶体的测试条件和晶胞参数; 表 S2 中列出了 $(3\text{PhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的部分重要的键长键角数据. 图 2 是配合物的晶体结构的 ORTEP 图. $(3\text{PhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 呈变形八面体空间结构, 两个 C^N 配体中与铱配位的原子呈 C,C-*cis*, N,N-*trans* 的构型. 两个引入的苯基取代基均呈扭转构象, 二面角分别为约 36° 和约 32° , 这将有利于改善配合物的分子间堆积作用. 另外, 化合物 $(3\text{PhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的分子密度较小: 晶胞中有溶剂苯分子存在时为 $1.290\text{ mg}\cdot\text{mm}^{-3}$, 去除苯分子后重新计算的分子密度为 $1.211\text{ mg}\cdot\text{mm}^{-3}$, 表明这一配合物的分子间堆积作用较弱.

图 2 $(3\text{PhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的单晶结构 ORTEP 图

Figure 2 ORTEP drawing of the crystal structure of $(3\text{PhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$

2.3 热稳定性

热重分析(TGA)测试结果表明: $(3\text{PhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 和 $(3\text{OMePhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 均具有较好的热稳定性, 热分解温度(T_d)分别可达 360°C 和 342°C (图 S2). 另外, 在 $30\sim 280^\circ\text{C}$ 温度范围内, 两个目标化合物的微晶样品在偏光显微镜下均未观察到明显的相态转变(图 S3), 表明目标化合物具有良好的结晶相态的热稳定性.

2.4 薄膜形貌稳定性

我们通过旋涂的方法($6\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的氯苯溶液)制得了参比和目标化合物的薄膜样品, 对其进行了 X-射线衍射(XRD)测试. 如图 3 所示, 在参比化合物 $(\text{Nbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 薄膜的 XRD 图谱中可以观察到明显的衍射信号, 表明其在薄膜状态时即存在一定程度的结晶; 而在两个目标化合物的 XRD 图谱中则均未能观察到类似的衍射信号, 表明其薄膜样品均呈无定形态. 为了考察这些材料的薄膜形貌的热稳定性, 我们对上述薄膜样品进行了真空热退火处理(140°C , 30 min), 随后又进行了 XRD 表征. 结果显示: 在经退火处理后的参比化合物 $(\text{Nbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的薄膜样品中, 可以观察到比退火前更强的衍射信号, 表明退火过程会进一步加剧参比化合物的结晶过程; 而经退火处理后的两个目标化合物的薄膜样品, 依旧未能观察到强的衍射信号, 表明其仍呈现为无定形态. 因此, 向 C—Ir 键的对位进行苯基或 4-甲氧基苯基修饰后, 确实可以显著提高铱(III)配合物材料的抗结晶性和非晶态形貌的热稳定性.

图 3 参比化合物和目标化合物的薄膜样品在退火前(黑色曲线)和退火后(红色曲线)的 XRD 图谱

Figure 3 The XRD patterns of the pre- (black) and post-annealed (red) neat thin film samples of the reference and objective compounds

2.5 光物理性能

2.5.1 稀溶液中的紫外-可见吸收性质

参比化合物和目标化合物在 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二氯甲烷溶液中的紫外-可见吸收光谱见图 4, 数据总结于表 1. 可以看出, 三个化合物具有相似的紫外-可见光谱性质: 在 280~350 nm 区域均具有一个强吸收带($\log \varepsilon > 5$), 其可归属于 C^N 配体的 $^1(\pi-\pi^*)$ 跃迁; 在 350~540 nm 均有一个稍弱的吸收带($\log \varepsilon = 4.8 \sim 4.9$), 通常被归属于金属到配体的电荷转移(MLCT)跃迁^[48]. 对于 MLCT 吸收带, 两个目标化合物的最大吸收波长(λ_{absmax})相较 (Nbt)₂Ir(acac) 分别发生了 7 nm 和 11 nm 的红移, 表明向参比化合物的 C—Ir 键的对位进行苯基取代可在一定程度上拓展配合物的 π -共轭体系; 而供电子的甲氧基的引入可进一步拓展其共轭度, 从而降低铱配合物的光学能隙.

图 4 参比和目标化合物在二氯甲烷溶液中的归一化的紫外-可见吸收光谱及聚(9-乙烯基咔唑)(PVK)薄膜样品的归一化的发射光谱

Figure 4 Normalized UV-Vis absorption spectra of the reference and objective compounds in dichloromethane solution, and emission spectrum of poly(9-vinylcarbazole) in its thin-film state

表 1 参比化合物和目标化合物的光物理性质

Table 1 Photophysical properties of the reference and objective complexes

Compound	$\lambda_{\text{abs max}}/\text{nm} (\log \varepsilon)^a$	$\lambda_{\text{PL max}}^a/\text{nm}$	$\lambda_{\text{PL max}}^b/\text{nm}$
(Nbt) ₂ Ir(acac)	384(5.3), 409(5.2), 458(4.9)	586	597
(PhNbt) ₂ Ir(acac)	388(5.3), 416(5.1), 465(4.8)	591	598
(3OMePhNbt) ₂ Ir(acac)	390(5.3), 417(5.1), 469(4.8)	596	603

^a In $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dichloromethane solution at 298 K; ^b In neat thin-film state at 298 K.

2.5.2 稀溶液和固体薄膜状态下的磷光发射性质

在稀溶液中, 参比化合物(Nbt)₂Ir(acac)能发出橙红光, 其最大发射波长(λ_{PLmax})位于 586 nm; 而目标配合物(3PhNbt)₂Ir(acac)和(3OMePhNbt)₂Ir(acac)的 λ_{PLmax} 则分别为 591 nm 和 596 nm, 相较参比化合物均发生了一定红移, 其中带有甲氧基的(3OMePhNbt)₂Ir(acac)具有更为红移的磷光发射带(见图 5). 三个化合物的磷光发射带的位置变化与其紫外-可见吸收带的位置变化趋势一

致, 表明向 C—Ir 键的对位引入苯基可以在一定程度上拓展配合物的基态和第一激发态分子结构的 π -共轭体系, 其中 4-甲氧基苯基比苯基的拓展能力更强.

在固体薄膜状态时, 三个化合物的光致发光(PL)光谱相较其稀溶液样品均有一定程度的拓宽, 且伴随着 λ_{PLmax} 的红移(见图 5), 这可能是由于分子在固体状态下的堆积所致^[49]. 但相较其溶液的 PL 光谱, 参比化合物(Nbt)₂Ir(acac)的固体薄膜样品的 λ_{PLmax} 红移了 11 nm, 而两个目标化合物的薄膜样品的 λ_{PLmax} 则均红移了 7 nm, 表明 C—Ir 键对位的苯基取代可在一定程度上改善相应的铱(III)配合物的分子间堆积作用.

图 5 参比和目标化合物在溶液及薄膜状态的归一化磷光发射光谱

Figure 5 Normalized PL emission spectra of the reference and objective compounds in dichloromethane and thin-film states

2.5.3 主-客体掺杂薄膜的磷光发射性质

在 OLED 中, 铱(III)配合物通常需要掺杂于合适的主体材料中以抑制三线态激子的浓度猝灭和三线态-三线态湮灭. 由于聚(9-乙烯基咔唑) (PVK)的荧光发射光谱与三个配合物的 MLCT 吸收带均能有较大程度的交叠(图 4), 因此 PVK 有望用作这三个配合物的主体材料. 我们测试了不同比例的 PVK/铱(III)配合物掺杂薄膜的发射光谱(图 6), 发现当铱(III)配合物的掺杂比例从 1 wt%增加至 6 wt%以后, PVK 主体材料的荧光发射能够得以显著抑制; 但即便继续增加客体分子浓度至 10 wt%, 仍能观察到来自于主体材料 PVK 的荧光发射带, 说明主-客体材料之间的能量传递效率尚不够理想.

我们测试了三种配合物以 6 wt%的浓度混合于 PVK 中所制备的薄膜样品的绝对光致发光(PL)量子效率(QY). 相较参比化合物样品(PLQY=0.089), 经苯基修饰后的(3PhNbt)₂Ir(acac)样品的 PLQY 有了约 20%提高, 为 0.108; 而经 4-甲氧基苯基修饰的化合物(3OMePhNbt)₂Ir(acac), 其掺杂薄膜的 PLQY 则提高了 70%, 为 0.152. 上述结果表明: 对(Nbt)₂Ir(acac)的 C—Ir 键的对位进行苯基修饰, 特别是进行 4-甲氧基苯基修饰, 可以在调谐发射波长红移的同时, 提高其发光效率. 随后, 我们将三个样品在 140 °C下真空退火 30 min 后,

再次测试了其 PLQY. 结果显示, 经退火处理后的三个薄膜样品, 其 PLQY 相较退火前均有一定程度的下降, 这可能是因为客体配合物的聚集、结晶所致. 但经退火后的母体化合物样品的 PLQY 下降了 28%, 为 0.064; 而 (3PhNbt)₂Ir(acac) 和 (3OMePhNbt)₂Ir(acac) 的 PLQY 则分别比退火前下降了 20% 和 12%, 为 0.087 和 0.133. 因此苯基, 特别是 4-甲氧基苯基修饰可以有效抑制铱(III)配合物的分子间作用, 提高抗结晶性, 从而提高主-客体掺杂薄膜的发光效率.

图 6 参比化合物和目标化合物以不同比例掺杂于 PVK 的薄膜样品的归一化 PL 发射光谱

Figure 6 Normalized PL emission spectra of the reference and objective compounds blended in PVK at different doping levels

2.6 电化学性能

循环伏安测试结果表明, 三个铱(III)配合物在 < 1 V 的阳极扫描区域内都出现了两个氧化峰信号, 分别可以归属于中心原子的 Ir^{III}/Ir^{IV}[50] 和二苯胺单元[46]的氧化信号(图 S4). 相对于二茂铁氧化还原对(其真空能级为 -4.80 eV^[51]), 配合物 (Nbt)₂Ir(acac), (3PhNbt)₂Ir(acac) 和 (3OMePhNbt)₂Ir(acac) 的第一氧化峰的起始电位 ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$) 分别位于 0.40 V, 0.37 V 和 0.32 V, 据此可计算出它们的 HOMO 能级分别为 -5.20 eV, -5.17 eV 和 -5.12 eV. 结合其光学能带 (E_g) 数据, 可知三个配合物的 LUMO 能级分别为 -3.11 eV, -3.10 eV 和 -3.12 eV (数据列于表 2). 与参比化合物相比, 目标配合物的 HOMO 能级均有一定程度的升高, 但 LUMO 能级的变化较小. 这一观察

与之前我们的实验结果类似^[47], 表明向 C[^]N 配体的 C—Ir 键的对位引入苯基和 4-甲氧基苯基主要会对铱(III)配合物的 HOMO 而非 LUMO 产生贡献.

表 2 参比化合物和目标化合物的电化学性质及前线轨道能级数据
Table 2 Electrochemical properties and energy level data of frontier orbitals of the reference and objective complexes

Compound	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ ^a / V	E_g ^b / eV	HOMO ^c / eV	LUMO ^d / eV
(Nbt) ₂ Ir(acac)	0.40	2.11	-5.20	-3.11
(PhNbt) ₂ Ir(acac)	0.37	2.08	-5.17	-3.10
(3OMePhNbt) ₂ Ir(acac)	0.32	2.06	-5.12	-3.12

^a Oxidation potential values were determined versus Fc/Fc⁺ at 298 K in 5×10^{-4} mol·L⁻¹ dichloromethane solutions; ^b E_g data were estimated from the onset wavelength of corresponding optical absorption bands; ^c HOMO levels were deduced from the equation $\text{HOMO} = -(4.8 + E_{\text{ox}}^{\text{onset}})$; ^d LUMO levels were deduced from the equation $\text{LUMO} = \text{HOMO} + E_g$.

2.7 理论计算结果

为了探究向 C[^]N 配体的 C—Ir 键的对位引入苯基取代基会如何影响配合物的光物理性质和电化学性质, 我们对参比化合物和目标化合物进行了密度泛函理论 (DFT) 计算. 利用 B3LYP 方法, 我们在配合物的优化的基态分子结构基础上计算了其基态时的前线分子轨道的电子分布情况(见图 7). 结果表明: 对于参比化合物 (Nbt)₂Ir(acac), 其 HOMO 轨道几乎分布在整个环金属配体 Nbt 和中心铱原子上; 而其 LUMO 轨道则主要分布在

图 7 参比化合物和目标化合物的 HOMO 轨道(左)和 LUMO 轨道(右)的等电子图

Figure 7 Isodensity plots of the HOMO (left) and LUMO (right) for the reference and objective compounds

环金属配体的苯并噻唑环的 π^* 轨道上. 向 C—Ir 键的对位所引入的苯基或甲氧基苯基, 其会参与配合物的 HOMO 轨道, 但几乎不会对配合物的 LUMO 轨道产生影响. 因此, 这就能够解释为何与参比化合物相比, 两个目标化合物的 HOMO 能级均得到了一定程度的提升; 但三个化合物的 LUMO 能级相仿. 这一观察与之前我们的实验结果类似^[47], 表明这一“向 C—Ir 键的对位进行苯基取代”的结构改造策略确实适用于其他类型的铱(III)配合物.

2.8 电致发光性能

为了研究分子结构与电致发光(EL)性能的相互关系, 我们以参比化合物或目标化合物作为发光材料, 制作了器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/PVK:OXD-7:Ir complex (67:27:6 in wt%) (70 nm)/Ba (3 nm)/Al (120 nm) 的三个单层溶液加工 OLED. 其中 PVK 用作具有空穴传输性能的主体材料, OXD-7 用作电子传输材料. 各功能层的分子结构及器件的能级结构示于图 S5. 器件 I, II 和 III 分别对应于以 $(\text{Nbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$, $(3\text{PhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 和 $(3\text{OMePhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 作为发光材料的 OLED.

三个器件的部分电致发光性能数据列于表 3, EL 光谱示于图 8. 在正向电压驱动下, 器件 I 能发出橙红光, 其最大电致发光波长(λ_{ELmax})位于 588 nm, 光谱对应的 CIE1931 色坐标为(0.59, 0.41); 而器件 II 和 III 则分别发出橙红光和红光, λ_{ELmax} 分别为 594 nm 和 600 nm, 光谱对应的 CIE1931 色坐标分别为(0.61, 0.39)和(0.62, 0.38). 基于目标化合物的器件 II 和 III 的 λ_{ELmax} 相较参比器件均发生了一定程度的红移, 这与三个化合物的光致发光性质相一致. 需要指出的是, 虽然在三个化合物的 6

表 3 器件 I, II, III 的部分电致发光数据

Table 3 EL characteristics of devices I, II and III

Device	$\lambda_{\text{ELmax}}/\text{nm}$	CIE1931 coordinates	$V_{\text{turn-on}}/\text{V}$	$L_{\text{max}}/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	$\eta_{\text{Pmax}}/(\text{lm}\cdot\text{W}^{-1})$	$\eta_{\text{Lmax}}/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$
I	588	(0.59, 0.41)	8.5	1620	0.4	1.5
II	594	(0.61, 0.39)	6.5	1830	0.8	2.4
III	600	(0.62, 0.38)	3.8	6630	6.6	8.7

图 8 器件 I, II 和 III 的电致发光光谱

Figure 8 Electroluminescence (EL) spectra of devices I, II and III

wt% 的 PVK 掺杂薄膜样品的 PL 光谱中, 均能观察到来自于主体 PVK 的发射带, 但在三个器件的 EL 光谱中均未发现 PVK 的发射带. 这表明在电致发光过程中, 不但存在主-客体之间的能量传递过程, 还存在客体分子直接捕获载流子的“陷阱”机制^[52].

三个器件的电流密度-电压-亮度曲线(J - V - L)示于图 9. 器件 I, II 和 III 的启亮电压($V_{\text{turn-on}}$)依次为 8.5, 6.5 和 3.5 V. 相比于参比器件 I, 以两个目标化合物作为发光材料的器件 II 和 III 的启亮电压均有所降低, 但器件 III 的 $V_{\text{turn-on}}$ 的降低最为显著. 这可能是因为化合物 $(3\text{PhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 和 $(3\text{OMePhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 均具有相较参比化合物 $(\text{Nbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 更高的 HOMO 能级, 其中 $(3\text{OMePhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的 HOMO 能级更高, 从而更有利于空穴的注入所致. 从三个器件的 J - V - L 曲线中可以发现: 在相同的驱动电压下, 与参比器件 I 相比, 器件 II 具有更低的电流密度, 但却具有更高(6~11 V 时)或相当(11~15 V 时)的发光亮度. 这可能是因为器件 I 的发光层的 PLQY 更低, 以及器件 I 中可能存在发光材料的自猝灭或载流子传输不平衡所致. 而器件 III 则具有相较器件 I 更高的电流密度及发光亮度, 这应当归因于器件 III 的发光层具有更高的 PLQY, 以及器件 III 中的 $(3\text{OMePhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 具有更高的 HOMO 能级, 利于空穴的注入, 致使其具有更好的载流子传输和/或载流子传输平衡过程.

图 9 器件 I~III 的电流密度-电压-亮度曲线

Figure 9 Current density-voltage-luminance characteristics of devices I~III

器件 I 和 II 的最大发光亮度分别为 $1620 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $1830 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 均远低于器件 III 的 $6630 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$. 另外, 从三个器件的电流效率-亮度曲线($\eta_{\text{L}}-L$) (见图 10) 可知, 参比器件 I 的最大电流效率仅为 $1.5 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 最大功率效率仅为 $0.4 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$. 相比之下, 器件 II 和 III 的发光效率都得到了很大提高, 最高电流效率分别为 2.4 和 $8.7 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 最大功率效率分别为 0.8 和 $6.6 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$. 根据器件的电流效率-电流密度($\eta_{\text{L}}-J$) 曲线 (见图 10 的插图) 可知: 三个器件均具有较小的效率滚降. 事实上, 对于器件 III, 即使在 $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $1500 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度下, 其

电流效率依然能维持在 $6.6 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 $6.2 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 。因此, 向铱配合物的 C—Ir 键的对位进行 4-甲氧基苯基取代, 的确可以大幅提高其电致发光性能, 同时赋予其更为红移的发射带。

图 10 器件 I~III 的电流效率-亮度曲线(插图为三个器件的电流密度-电流效率曲线)

Figure 10 Current efficiency-luminance characteristics of devices I~III (inset: current efficiency-current density characteristics of the devices)

需要指出的是, 上述 OLED 的发光性能是在没有进行优化的条件下获得的。事实上, 根据光物理测试结果, PVK 并非参比及目标化合物的合适的主体材料。因此, 如果筛选出更为合适的主体材料, 或向发光层内额外添加合适的绿光敏化剂, 以及对器件的结构、掺杂比例和发光层厚度等进行进一步优化, 有望能获得性能更高的 OLED。相关研究工作尚在进行中。

3 结论

通过向母体铱配合物 $(\text{Nbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的环金属配体的 C—Ir 键的对位引入苯基和 4-甲氧基苯基取代基, 得到了橙红光铱配合物 $(3\text{PhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 和红光铱配合物 $(3\text{OMePhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 。两个目标化合物都具有比母体化合物更好的溶解性、抗结晶性和薄膜的非晶态相态热稳定性, 空穴注入能力也有一定程度的提高, 从而具有更好的电致发光能力。基于 $(3\text{PhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 和 $(3\text{OMePhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的单层溶液加工器件, 最高电流效率分别为 $2.4 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 $8.7 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 最大亮度为 $1830 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $6630 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$; 而基于 $(\text{Nbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的对照器件, 其最高电流效率仅为 $1.5 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 最大亮度仅为 $1620 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。另外, 4-甲氧基供电基团的引入可以赋予目标化合物更为红移的磷光和电致发光发射带, 基于 $(3\text{OMePhNbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的器件可发射出红色电致发光, CIE1931 色坐标为 (0.62, 0.38)。上述研究结果表明: 向 C—Ir 键对位进行苯基修饰可以在提高铱(III)配合物的可溶液加工性能的同时, 获得更为红移的电致发光波长, 并在一定程度上提高其空穴注入能力, 是一种简单而有效的红光铱(III)配合物的分子设计策略。

4 实验部分

中间体、参比化合物及目标化合物的合成及结构表征、试剂、仪器、样品制备条件等见“支持信息”。

References

- [1] Yang, X.; Zhou, G.; Wong, W. Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8484.
- [2] Wang, F.; Tao, Y.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 9. (王芳芳, 陶友田, 黄维, 化学学报, **2015**, *73*, 9.)
- [3] Kuei, C. Y.; Tsai, W. L.; Tong, B.; Jiao, M.; Lee, W. K.; Chi, Y.; Wu, C. C.; Liu, S. H.; Lee, G. H.; Chou, P. T. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2795.
- [4] Tao, P.; Li, W. L.; Zhang, J.; Guo, S.; Zhao, Q.; Wang, H.; Wei, B.; Liu, S. J.; Zhou, X. H.; Yu, Q.; Xu, B. S.; Huang, W. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 881.
- [5] Jiao, Y.; Li, M.; Wang, N.; Lu, T.; Zhou, L.; Huang, Y.; Lu, Z.; Luo, D.; Pu, X. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 4269.
- [6] Kesarkar, S.; Mróz, W.; Penconi, M.; Pasini, M.; Destri, S.; Cazzaniga, M.; Ceresoli, D.; Mussini, P. R.; Baldoli, C.; Giovannella, U.; Bossi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2714.
- [7] Kim, Y.; Park, S.; Lee, Y. H.; Jung, J.; Yoo, S.; Lee, M. H. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 909.
- [8] Wu, Y.; Zhang, Z.; Yue, S.; Huang, R.; Du, H.; Zhao, Y. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 897.
- [9] Kim, K. H.; Moon, C. K.; Lee, J. H.; Kim, S. Y.; Kim, J. J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3844.
- [10] Fan, C. H.; Sun, P.; Su, T. H.; Cheng, C. H. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2981.
- [11] Kim, M.; Lee, J. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4164.
- [12] Lee, J.; Chen, H. F.; Batagoda, T.; Coburn, C.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 92.
- [13] Gong, S.; Sun, N.; Luo, J.; Zhong, C.; Ma, D.; Qin, J.; Yang, C. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5710.
- [14] Liang, A.; Ying, L.; Huang, F. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2014**, *24*, 905.
- [15] Ahmed, E.; Earmme, T.; Jenekhe, S. A. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3889.
- [16] Zhu, X. H.; Peng, J. B.; Cao, Y.; Roncali, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3509.
- [17] Ying, L.; Ho, C. L.; Wu, H.; Cao, Y.; Wong, W. Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2459.
- [18] Guo, T.; Zhong, W.; Zou, J.; Ying, L.; Yang, W.; Peng, J. *Acta Polymerica Sinica* **2016**, (3), 360. (郭婷, 钟文楷, 邹建华, 应磊, 杨伟, 彭俊彪, 高分子学报, **2016**, (3), 360.)
- [19] Ma, Z.; Ding, J.; Zhang, B.; Mei, C.; Cheng, Y.; Xie, Z.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 138.
- [20] Guo, T.; Zhong, W.; Zhang, A.; Zou, J.; Ying, L.; Yang, W.; Peng, J. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 179.
- [21] Park, J. H.; Koh, T. W.; Chung, J.; Park, S. H.; Eo, M.; Do, Y.; Yoo, S.; Lee, M. H. *Macromolecules* **2013**, *46*, 674.
- [22] Shao, S.; Ding, J.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15189.
- [23] Zhang, Y.; Xiong, Y.; Liu, R.; Peng, J.; Cao, Y. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2929. (张勇, 熊艳, 刘然升, 彭俊彪, 曹镛, 化学学报, **2007**, *65*, 2929.)
- [24] Lo, S. C.; Burn, P. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1097.
- [25] Zhu, M.; Zou, J.; He, X.; Yang, C.; Wu, H.; Zhong, C.; Qin, J.; Cao, Y. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 174.
- [26] Zhu, M.; Li, Y.; Hu, S.; Li, C.; Yang, C.; Wu, H.; Qin, J.; Cao, Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2695.
- [27] Tian, W.; Qi, Q.; Song, B.; Yi, C.; Jiang, W.; Cui, X.; Shen, W.; Huang, B.; Sun, Y. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 981.
- [28] Wang, Y.; Wang, S.; Zhao, N.; Gao, B.; Shao, S.; Ding, J.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 1180.
- [29] Xia, D.; Wang, B.; Chen, B.; Wang, S.; Zhang, B.; Ding, J.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1048.
- [30] Wang, Y.; Lu, Y.; Gao, B.; Wang, S.; Ding, J.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 29600.
- [31] Wu, C. W.; Lin, H. C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7985.
- [32] Giridhar, T.; Han, T. H.; Cho, W.; Saravanan, C.; Lee, T. W.; Jin, S. H. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8260.
- [33] Liu, X.; Wang, S.; Yao, B.; Zhang, B.; Ho, C. L.; Wong, W. Y.; Cheng, Y.; Xie, Z. *Org. Electron.* **2015**, *21*, 1.
- [34] Jou, J. H.; Su, Y. T.; Hsiao, M. T.; Yu, H. H.; He, Z. K.; Fu, S. C.;

- Chiang, C. H.; Chen, C. T.; Chou, C. H.; Shyue, J. J. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 18794.
- [35] Jou, J. H.; Li, C. J.; Shen, S. M.; Peng, S. H.; Chen, Y. L.; Jou, Y. C.; Hong, J. H.; Chin, C. L.; Shyue, J. J.; Chen, S. P.; Li, J. Y.; Wang, P. H.; Chen, C. C. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4201.
- [36] Wu, Y.; Du, X.; Sun, J.; Li, J.; Wang, H.; Xu, B. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2014**, *30*, 2516. (武钰铃, 杜晓刚, 孙静, 李洁, 王华, 许并社, *无机化学学报*, **2014**, *30*, 2516.)
- [37] Tong, B.; Mei, Q.; Tian, R.; Yang, M.; Hua, Q.; Shi, Y.; Ye, S. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 34970.
- [38] Kozhevnikov V. N.; Zheng, Y.; Clough, M.; Al-Attar, H. A.; Griffiths, G. C.; Abdullah, K.; Raisys, S.; Jankus, V.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2352.
- [39] Henwood, A. F.; Bansal, A. K.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Samuel, I. D. W.; Zysman-Colman, E. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3726.
- [40] Lee, Y. H.; Park, J.; Jo, S. J.; Kim, M.; Lee, J.; Lee, S. U.; Lee, M. H. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2052.
- [41] Xie, L. H.; Zhu, R.; Qian, Y.; Liu, R. R.; Chen, S. F.; Lin, J.; Huang, W. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 272.
- [42] Kim, S. O.; Zhao, Q.; Thangaraju, K.; Kim, J. J.; Kim, Y. H.; Kwon, S. K. *Dyes Pigm.* **2011**, *90*, 139.
- [43] Shao, S.; Ma, Z.; Ding, J.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2009.
- [44] Zhu, M.; Zou, J.; Hu, S.; Li, C.; Yang, C.; Wu, H.; Qin, J.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 361.
- [45] Wang, R.; Liu, D.; Zhang, R.; Deng, L.; Li, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1411.
- [46] Zhu, M.; Li, Y.; Li, C.; Zhong, C.; Yang, C.; Wu, H.; Qin, J.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11128.
- [47] Dai, J.; Zhou, K.; Li, M.; Sun, H.; Chen, Y.; Su, S.; Pu, X.; Huang, Y.; Lu, Z. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10559.
- [48] Holzer, W.; Penzkofer, A.; Tsuboiet, T. *Chem. Phys.* **2005**, *308*, 93.
- [49] Bronstein, H. A.; Finlayson, C. E.; Kirov, K. R.; Friend, R. H.; Williams, C. K. *Organometallics* **2008**, *27*, 2980.
- [50] Thomas, K. R. J.; Velusamy, M.; Lin, J. T.; Chien, C. H.; Tao, Y. T.; Wen, Y. S.; Hu, Y. H.; Chou, P. T. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5677.
- [51] Pommerehne, J.; Vestweber, H.; Guss, W.; Mahrt, R. F.; Bassler, H.; Porsch, M.; Daub, J. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551.
- [52] Holmes, R. J.; D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R.; Ren, X.; Li, J.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3818.

(Cheng, B.)