

新型双极传输特性橙光铱(III)配合物的设计、合成及其电致发光^{*}陶鹏^{*,a,b} 郑小康^{a,c} 王国良^c 盛星浩^{a,b} 姜贺^{a,b} 李文桃^{a,b}
靳继彪^{a,b} 王瑞鸿^a 苗艳勤^{*,c} 王华^c 黄维扬^{*,a,b}^(a) 香港理工大学 应用生物及化学科技学系 中国香港)^(b) 香港理工大学深圳研究院 深圳 518057)^(c) 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室 太原 030024)

摘要 白光有机发光二极管(OLEDs)作为新型固态照明器件的有力候选者,高性能橙光材料是实现高品质互补色白光OLEDs的关键因素之一。此工作中,将具有空穴传输特性的咔唑基团通过大扭转角连接方式引入2-苯基-4-甲基喹啉中形成新型双极性环金属配体,分别使用2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮和吡啶-2-甲酸作为辅助配体,制备了两例新型咔唑功能化的双极传输特性橙光铱(III)配合物(**Ir1**和**Ir2**)。通过核磁共振氢谱、碳谱和质谱确认了新型环金属配体和配合物的分子结构,进一步通过X射线单晶衍射表征了环金属配体和配合物**Ir1**的结构。配合物**Ir1**属于正交晶系,空间群为 $P2_12_12_1$,晶胞参数分别为 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=1.271$ nm, $b=1.522$ nm, $c=3.161$ nm。室温下,在除氧甲苯中,**Ir1**和**Ir2**显示强的宽谱带橙光发射,磷光峰值分别位于587和570 nm,光致发光量子效率分别达到69%和74%,磷光寿命分别为1.50和1.62 μ s。重要的是,这两例橙光配合物不仅具有宽的发射半峰宽(83和88 nm),且具备双极传输特性。基于配合物**Ir2**的橙光器件的电致发光峰值位于569 nm,发射半峰宽达到86 nm,最高亮度为4826 cd/m²,峰值外量子效率、电流效率和功率效率分别达到15%、35.7 cd·A⁻¹和23.4 lm·W⁻¹。结果表明:通过大扭转角连接方式引入空穴传输基团的分子设计策略可实现高性能双极传输特性的橙光铱(III)配合物,将在互补色白光器件方面具有重要应用潜力。

关键词 铱(III)配合物; 咔唑; 电致发光; 磷光; 双极传输

Novel Bipolar Orange Emissive Iridium(III) Complexes: Design, Synthesis, and Electroluminescence^{*}Tao, Peng^{*,a,b} Zheng, Xiaokang^{a,c} Wang, Guoliang^c Sheng, Xinghao^{a,b}
Jiang, He^{a,b} Li, Wentao^{a,b} Jin, Jibiao^{a,b} Wong, Sui-Hung^a Miao, Yanqin^{*,c}
Wang, Hua^c Wong, Wai-Yeung^{*,a,b}^(a) Department of Applied Biology and Chemical Technology, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)^(b) The Hong Kong Polytechnic University Shenzhen Research Institute, Shenzhen 518057)^(c) Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract White organic light-emitting diodes (OLEDs) are promising candidates for novel solid-state lighting devices, and high-performance orange light-emitting materials are one of the key factors to realize high-performance complementary color white OLEDs. In this work, we designed a new bipolar cyclometalating ligand by incorporating carbazole moiety with hole-transport ability into 2-phenyl-4-methylquinoline with a large torsion angle. Based on this carbazole-bearing cyclometalating ligand, a pair of orange emissive iridium(III) complexes (**Ir1** and **Ir2**) showing bipolar transport ability are prepared by selecting 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione and picolinic acid as ancillary ligands. Two complexes and the corresponding cyclometalating ligand are well characterized by ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance spectrometry, and mass spectrometry, and the new bipolar cyclometalating ligand and complex **Ir1** are also confirmed by X-ray diffraction analysis. The single crystals of **Ir1** crystallized in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$. Its unit cell parameters are $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.^{*} E-mail: pengtao@polyu.edu.hk; miaoyanqin@tyut.edu.cn; wai-yeung.wong@polyu.edu.hk

Received April 29, 2023; published June 26, 2023.

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

Project supported by the National Key R&D Program of China (No. 2022YFE0104100), the National Natural Science Foundation of China (No. 61905120), the Hong Kong Research Grants Council (No. PolyU 153058/19P), Start-up Fund for RAPs under the Strategic Hiring Scheme (No. P0035922), the Hong Kong Polytechnic University (No. YXB8), Research Institute for Smart Energy (No. CDAQ), Miss Clarea Au for the Endowed Professorship in Energy (No. 847S), and Science and Technology Innovation Talent Team Project of Shanxi Province (No. 202204051001013).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊90周年。

项目受国家科技部重点研发计划(No. 2022YFE0104100)、国家自然科学基金(No. 61905120)、香港研究资助局(No. PolyU 153058/19P)、研究助理教授科研启动基金(No. P0035922)、香港理工大学(No. YXB8)、智慧能源研究院(No. CDAQ)、欧雪明能源讲座教授(No. 847S)以及山西省科技创新人才团队项目(202204051001013)资助。

$a=1.271$ nm, $b=1.522$ nm, $c=3.161$ nm. In O_2 -free toluene solution at room temperature, both complexes exhibit intense orange phosphorescence (587 nm for **Ir1**, 570 nm for **Ir2**) with high photoluminescent quantum yields of 69% and 74% and with short lifetimes of 1.50 and 1.62 μ s. Most importantly, they not only show relatively broad full width at half maximum (FWHM) of 83 nm for **Ir1** and 88 nm for **Ir2** in their emission spectra but also possess bipolar transport ability, which will be beneficial to realize high-performance electroluminescence. Complex **Ir2** is selected as the dopant to fabricate orange OLEDs. The as-prepared OLED realizes a broad orange emission at 569 nm with FWHM of 86 nm, maximum brightness of 4826 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$, external quantum efficiency (EQE) of 15%, current efficiency of 35.7 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, and power efficiency of 23.4 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$. The results demonstrate that the new bipolar orange emissive iridium(III) complexes designed by incorporating carbazole moiety with hole-transport ability into the cyclometalating ligand with a large torsion angle will be the promising candidates for the future design of high-performance white organic light-emitting diodes.

Keywords iridium(III) complex; carbazole; electroluminescence; phosphorescence; bipolar charge-transport

1 引言

有机发光二极管(OLEDs)因其具有超薄、低能耗、大面积、可柔性化以及宽视角等优势,已成为新一代全色显示与固态照明的有力竞争者^[1-4]. 互补色白光 OLEDs 具有结构简单、易于制备等优点,成为一类重要的白光器件^[5]. 高性能橙色电致发光材料是实现高品质互补色白光 OLEDs 的关键因素之一^[6]. 因此,发展新型高性能橙色电致发光材料具有重要意义.

作为一类优异的有机电致发光材料,磷光铱(III)配合物具有易调节的发射波长、较短的激发态寿命、良好的结构稳定性、高的光致发光量子效率(PLQY)以及高效发光的三重激发态等特性,引起了广泛关注^[7]. 由于金属铱离子的存在,可显著提升铱(III)配合物的电子自旋-轨道耦合(SOC)效应,充分利用其生成的三线态激子,进而实现 OLED 器件 100%的理论内量子效率^[7]. 因此,设计新型高性能橙色磷光铱(III)配合物是实现高品质互补色白光 OLEDs 的有效途径^[6]. 橙色磷光铱(III)配合物对于互补色白光 OLEDs 性能的提升,不仅需要其具有高的发光量子效率,发射光谱半峰宽(FWHM)同样非常重要,宽发射有助于提升白光器件的显色指数(CRI)^[6]. 此外,具有双极载流子传输特性的橙色磷光铱(III)配合物有望改善器件的效率滚降. 然而,目前已报道的橙色/黄色磷光铱(III)配合物往往并不同时具备高的发光量子效率、宽的发射半峰宽以及双极载流子传输特性,阻碍了互补色白光 OLEDs 的发展^[5-6].

孙亚光及其合作者使用基于大位阻 2-(螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2-基)吡啶和 2-(螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2-基)苯并[d]噻唑环金属配体,报道了两例橙黄光均配面式铱(III)配合物,发射峰值分别位于 542 nm (580 nm 肩峰发射)和 587 nm (635 nm 肩峰发射),溶液光致发光量子效率分别为 18%和 65%,且均具有短的激发态寿命,基于 2-(螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2-基)吡啶环金属铱(III)配合物的橙黄光 OLEDs 的最高电流效率(CE)、最高功率效率(PE)和最高外量子效率(EQE)分别为 32.2 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 22.1 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 11.3%,但由于其较弱的肩峰发射导致其磷光半峰宽均较窄(小于 50 nm),不利于互补色白光器件^[8-9]. 近期,我们提出利用 2-苯基-4-甲基喹啉作为环金属配体,通

过对苯基进行取代基功能化,例如在苯基的不同位置引入氟/氯原子、三氟甲基或甲氧基官能团等^[6,10-11],实现基于 2-苯基-4-甲基喹啉衍生物环金属配体铱(III)配合物从黄绿光到远红光的大范围磷光调控,同时发现 2-苯基-4-甲基喹啉配体衍生物有助于实现宽谱带磷光发射,但这些配合物往往不具备双极性载流子传输性质^[6,10-11]. 因此,有必要进一步发展具有双极传输特性的新型宽谱带橙光发射的铱(III)配合物以满足实际需求. 本工作中,我们提出通过大扭转角的连接方式将具有空穴传输特性的咪唑基团引入 2-苯基-4-甲基喹啉的苯基邻位形成新型双极性环金属配体,分别使用 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮和吡啶-2-甲酸作为辅助配体,制备了两例新型咪唑功能化的双极传输特性橙光铱(III)配合物(**Ir1** 和 **Ir2**),结构如图 1 所示. 通过大扭转角的连接方式不仅可以有效增加咪唑基团与配体苯环的扭转角,降低共轭效应,抑制发射波长的红移,而且咪唑基团还可以形成有效的空间位阻效应,降低铱(III)配合物的三线态-三线态淬灭效应. 所得到的两例铱(III)配合物 **Ir1** 和 **Ir2**,室温下,在除氧的甲苯中,具有强烈的宽谱带橙光发射,磷光峰值分别位于 587 和 570 nm,光致发光量子效率分别达到 69%和 74%,磷光寿命分别为 1.50 和 1.62 μ s. 它们不仅具有较宽的发射半峰宽(可达 88 nm),且具备双极传输特性. 进一步将配合物 **Ir2** 作为发光材料应用于电致发光器件,基于 **Ir2** 的橙光器件电致发光峰值位于 569 nm,发射半峰宽达到 86 nm,峰值外量子效率、电流效率和功率效率分别达到 15%, 35.7 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 23.4 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 合成与结构表征

配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的分子结构及其合成路线如图 1 所示. 首先,通过高效铃木碳-碳偶联反应合成新型具有双极传输特性的环金属配体 9-(2-(4-甲基喹啉-2-基)苯基)-9H-咪唑,随后,氮气氛围下,在体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中,水合三氯化铱和环金属配体在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌反应 24 h,生成环金属配体铱(III)氯桥二聚体. 最后,在无水碳酸钾作为缚酸剂的催

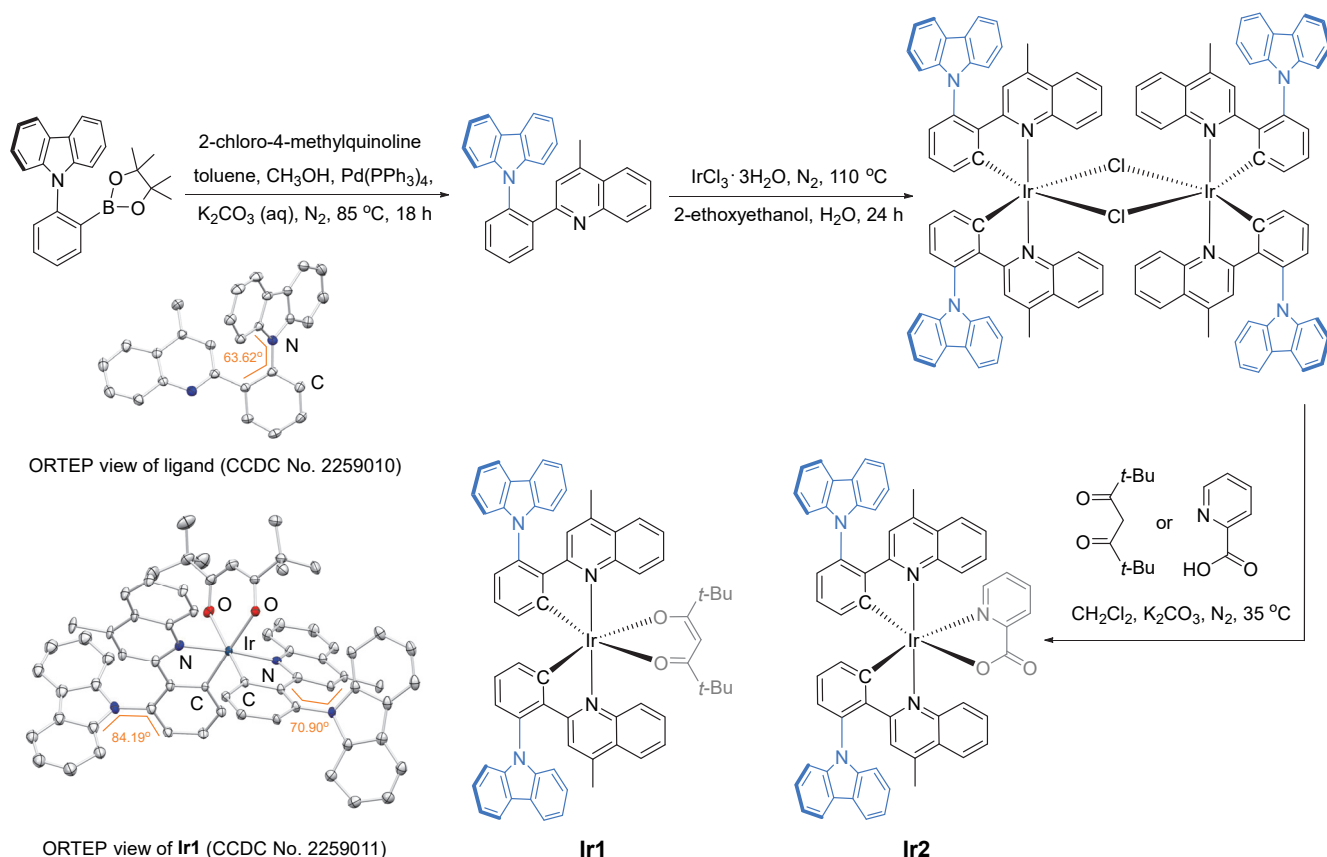


图1 新型双极传输特性橙光铱(III)配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的分子结构、合成路线及其环金属配体和 **Ir1** 的单晶热椭圆图(为清晰起见, 氢原子和溶剂分子已略去)

Figure 1 Chemical structures, synthetic route of novel bipolar orange emissive iridium(III) complexes **Ir1** and **Ir2**, and the ORTEP views of the corresponding cyclometalating ligand and complex **Ir1** (the hydrogen atoms and solvent molecule are omitted for clarity)

化下, 环金属铱(III)氯桥二聚体分别与 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮和吡啶-2-甲酸分别在二氯甲烷中完成配位反应, 分别通过中性氧化铝或硅胶柱层析以较高的分离产率得到目标铱(III)配合物 **Ir1** 和 **Ir2**. 环金属配体通过核磁共振氢谱、碳谱以及单晶 X 射线衍射确定了其分子结构(图 1 和支持信息表 S1). 配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的分子结构亦通过核磁共振氢谱、碳谱以及质谱确定. 从核磁共振氢谱可知, 游离的环金属配体、**Ir1** 和 **Ir2** 中喹啉单元的甲基氢的化学位移 δ 分别为 2.09, 2.08, 2.09/2.03. 与不含喹啉取代基的铱(III)配合物类似物的喹啉甲基氢化学位移(δ 2.93)相比, 显著向高场移动了 δ 0.84~0.9. 这是由于喹啉的空间位阻作用导致喹啉单元与相连接的苯环存在较大的二面角, 例如从游离的环金属配体的晶体结构可知, 喹啉基团与相连接的苯环的二面角为 63.62°(图 1), 使得喹啉甲基位于喹啉单元 π 电子云的环电流屏蔽区, 从而导致了该甲基氢化学位移显著移向高场^[12]. 这些喹啉甲基氢的化学位移也进一步证明了喹啉基团在配合物分子中亦与相连接的苯环存在较大的二面角, 进而可以有效地削弱喹啉单元与配体骨架间的 π 共轭效应, 抑制发光红移, 同时增强喹啉单元的空间位阻效应, 降低铱(III)配合物的三线态-三线态磷光淬

灭.

通过缓慢挥发配合物 **Ir1** 的甲醇和二氯甲烷混合溶液得到红色单晶, **Ir1** 的单晶热椭圆图如图 1 所示, 铱(III)离子采取略微畸变的六配位八面体构型, 与铱成键的两个氮原子采取反式配位方式, 与铱成键的两个碳原子则采取顺式配位方式, 这与典型的基于双环金属配体异配铱(III)配合物的结构一致^[6,10-11,13]. 值得注意的是, 相比于游离的环金属配体, 配合物 **Ir1** 中的喹啉基团与相连接的苯环的二面角显著增加至 70.90°和 84.19°(图 1), 有效抑制了喹啉基团与苯环的 π 共轭作用和增加了空间位阻效应. 此外, 在配合物 **Ir1** 的晶体中, 不存在分子间的 π - π 相互作用.

2.2 光物理与电化学性质

室温下, 在二氯甲烷溶液中($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 分别测试了配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的紫外-可见吸收光谱. 如图 2a 所示, 250 至 350 nm 的强吸收带可归属于配合物中环金属配体的 π - π^* 跃迁, 350 至 600 nm 较弱的吸收带可归属于金属中心到配体的电荷转移跃迁(MLCT)^[10]. 另外, 不同的辅助配体对配合物的尾部吸收带产生了影响, 与配合物 **Ir2** 的尾部吸收带相比, 配合物 **Ir1** 的尾部吸收带略微红移, 这与文献报道的铱(III)配合物的紫

外-可见光吸收性质一致^[10].

我们进一步研究了配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的光致发光性质. 如图 2a 和支持信息表 S2 所示, 室温下, 在除氧甲苯溶液中 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 均显示明亮的橙色磷光发射, 发射峰值分别位于 587 nm (橙红光) 和 570 nm (橙黄光), 光致发光量子效率分别高达 69% 和 74%, 磷光寿命分别为 1.50 和 1.62 μs (图 2b). 值得注意的是, 这两例橙光配合物均具有比较宽的发射半峰宽 (83 和 88 nm), 使其有望用于互补色白光器件. 我们注意到这两例咪唑取代的铱(III)配合物的光致发光半峰宽比氟原子/三氟甲基功能化的铱(III)配合物类似物 (ca. 100 nm) 略小^[6], 表明取代基的种类对这类铱(III)配合物的发射半峰宽存在着显著的影响. 另外, 与我们先前报道的不含有咪唑基团的双(2-苯基-4-甲基喹啉)铱(III)(乙酰丙酮)配合物相比 (该配合物的溶液发光峰值位于 597 nm, 光致发光量子效率为 21%)^[6], 将咪唑基团引入环金属配体苯环的邻位不仅使得基于 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的配合物 **Ir1** 发射蓝移至 587 nm, 且显著提高了其光致发光量子效率 (达 69%). 进一步地, 使用吡啶-2-

甲酸作为辅助配体, 配合物 **Ir2** 的磷光发射峰继续蓝移至 570 nm, 同时光致发光量子效率提升至 74%. 上述结果表明, 通过大扭转角的连接策略不仅有效增加了咪唑基团与配体苯环的扭转角, 降低共轭效应, 抑制发射波长的红移, 而且咪唑基团还可以形成有效的空间位阻效应, 降低铱(III)配合物的三线态-三线态淬灭几率, 提高光致发光量子效率. 2-甲基四氢咪唑溶液中的低温磷光光谱如图 2b 所示, 配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的发射峰值分别稍微蓝移至 577 和 563 nm. 低温发射光谱显著变窄, 这是由于低温下电子振动能级受到抑制所致^[14]. 基于低温磷光光谱, 配合物的三线态能级 T_1 分别为 2.15 和 2.20 eV.

利用循环伏安法测试配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的电化学性质. 配合物在二氯甲烷溶液中的循环伏安曲线如图 S1 所示, 二茂铁作为外标, 配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 均有两组类似的可逆的氧化峰, 位于 0.61 V 的起始氧化电位可归属于铱中心的氧化过程^[15], 位于 0.88 V 的起始氧化电位可归属于咪唑基团的氧化过程^[16]. 根据起始氧化电位可计算出配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的最高占据分子轨道(HOMO)能级均为 -5.41 eV, 此外, 配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的光学带隙分别为 2.11 和 2.18 eV, 推算它们的最低未占据分子轨道(LUMO)能级分别为 -3.30 和 -3.23 eV.

2.3 理论计算

进一步通过含时密度泛函理论(TDDFT)计算了配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的前线分子轨道电子云分布、能级和能隙, 采用 B3LYP 泛函理论进行计算, CHNO 等非金属元素使用的基组为 6-31G(d,p), Ir 金属元素使用赝势基组 LanL2DZ^[17]. 配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的 HOMO 和 LUMO 轨道电子云分布如图 3 所示, HOMO 电子云主要分布在金属中心铱和环金属配体的苯环单元, LUMO 电子云则主要分布在环金属配体的咪唑单元, 对于配合物 **Ir1** 来说, 咪唑取代基均没有 HOMO 和 LUMO 电子云分布, 对于配合物 **Ir2** 来说, 咪唑取代基没有 LUMO 电子云分布, 但其中一个环金属配体的咪唑取代基存在 HOMO 电子云分布, HOMO 电子云的不对称分布应该是由 **Ir2** 中不对称的吡啶-2-甲酸辅助配体导致^[18]. 上述计算结果表明: 通过大扭转角引入咪唑单元基本对配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的 HOMO 和 LUMO 的贡献不大, 表明大扭转角结构对 π 共轭体系的有效阻断作用. 配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的 HOMO 能级理论计算值分别为 -5.20 和 -5.31 eV, LUMO 能级理论计算值分别为 -2.20 和 -2.11 eV, 能隙理论计算值分别为 3.00 和 3.20 eV, 理论计算结果与实验结果相符, 表明辅助配体对配合物的光物理性质影响显著.

2.4 电致发光性能

鉴于铱(III)配合物优异的光物理性质, 我们进一步以配合物 **Ir2** 作为客体, 通过真空热蒸镀的方法制备了

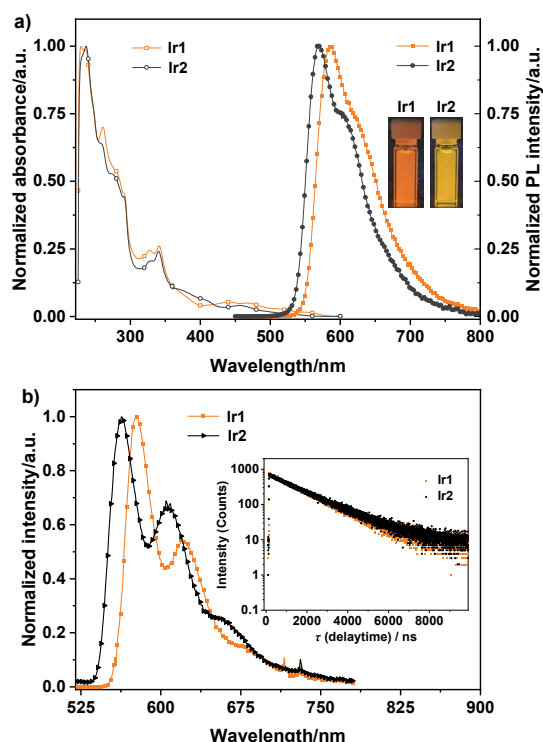


图 2 室温下, 配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 在甲苯溶液中紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱(a); 77 K 下, 在 2-甲基四氢咪唑溶液中低温磷光光谱(b). 插图: 365 nm 下的甲苯溶液中发光照片(a); 室温下, 配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 在脱氧甲苯溶液中磷光寿命衰减曲线(配合物溶液浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 激发波长 365 nm)
Figure 2 (a) UV-visible absorption and photoluminescence spectra of **Ir1** and **Ir2** at room temperature in toluene; (b) low temperature phosphorescence spectra of **Ir1** and **Ir2** at 77 K in 2-MeTHF. Inset: Luminescence photographs of the complexes in toluene under 365 nm UV light (a); phosphorescent decay curves of complexes in the O_2 -free CH_2Cl_2 at 298 K ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 365 nm excitation)

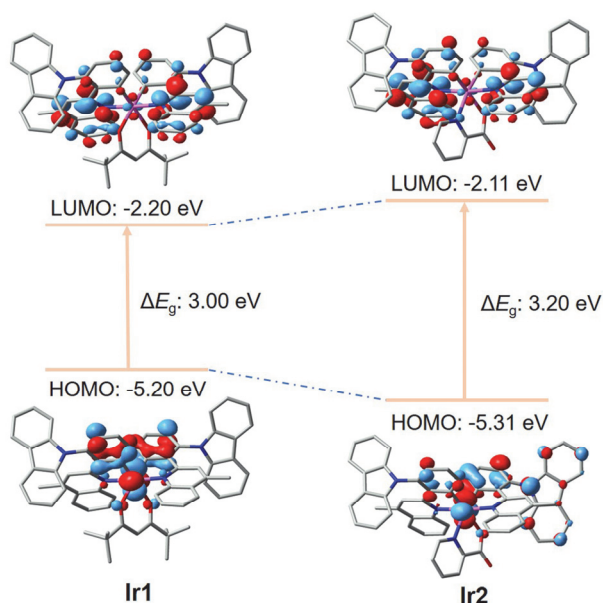


图3 配合物 **Ir1** 和 **Ir2** 的 HOMO 和 LUMO 电子云分布、能级及能隙

Figure 3 The calculated HOMO and LUMO orbital plots, energy levels, and energy gaps of complexes **Ir1** and **Ir2**

橙光有机发光二极管. 器件结构如下: ITO/MoO₃ (3 nm)/TAPC (40 nm)/TCTA (10 nm)/CBP: 6% (w) **Ir2** (25 nm)/TmPyPB (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), 其中 ITO(氧化铟锡)为透明阳极, MoO₃(三氧化钼)为空穴注入层, TAPC (4,4'-环己基二(*N,N*-二(4-甲基苯基)苯胺))为空穴传输层, TCTA (三(4-咔唑基-9-基苯基)胺)为激子阻挡层, CBP (4,4'-二(9-咔唑)联苯)为主体材料, **Ir2** 作为客体掺杂在主体材料 CBP 中作为发光层, 客体掺杂浓度为 6% (w), TmPyPB (1,3,5-三(间吡啶-3-基苯基)苯)为电子传输层, LiF(氟化锂)为电子注入层, 金属铝(Al)作为阴极. 各功能层的分子结构、能级和器件结构示意图如支持信息图 S2 所示. 器件的电致发光(EL)光谱利用美国 SpectraScan PR655 型光谱辐射仪测得, 器件的亮度(*L*)-电压(*V*)-电流密度(*J*)曲线使用 BM-7A 型光度计及 Keithley 2400 数字源表测量.

一般情况下, 基于吡啶甲酸辅助配体的双环金属配合物铱(III)配合物, 因其存在缺电子芳香单元, 往往具有较强的电子传输特性^[2,10]. 为了证明本文所设计的配合物具有双极性传输特性, 我们分别制备了基于配合物 **Ir2** 的单载流子(空穴和电子)传输器件, 器件结构分别为 ITO/MoO₃ (3 nm)/TAPC (10 nm)/**Ir2** (30 nm)/TAPC (10 nm)/Al 和 ITO/TmPyPB (10 nm)/**Ir2** (30 nm)/TmPyPB (10 nm)/LiF (1 nm)/Al. 单载流子传输器件的电流密度-电压曲线如图 S3 所示, 随着电压的增加, 单电子和单空穴器件的电流密度都显著增加, 表明咪唑功能化的配合物 **Ir2** 具有双极性传输特性. 另外, 在相同电压下, 单空穴传输器件的电流密度大于单电子传输器件的电流密度, 证明了咪唑基团的引入显著提升了铱(III)配合物

的空穴传输能力.

橙光器件的电致发光光谱如图 4a 所示, 主要性能参数列于表 1, 在 6% (w) 的掺杂浓度下, 器件具有较低的开启电压(4.2 V), 不同驱动电压(4~8 V)下的电致发光峰值均为 569 nm, 1931 CIE 色坐标为(0.52, 0.46), 为橙光发射, 7 V 电压下的发光器件照片如图 4a 所示. 器件的电致发光峰值、发光半峰宽与客体 **Ir2** 的溶液发射光谱、发射半峰宽均几乎一致, 说明配合物 **Ir2** 的磷光发射几乎不依赖于其所处的介质环境, 电致发光来源于客体 **Ir2** 的发光. 电致发光光谱中未观测到主体材料 CBP 的发射, 表明实现了 CBP 到客体 **Ir2** 的完全能量传递^[10].

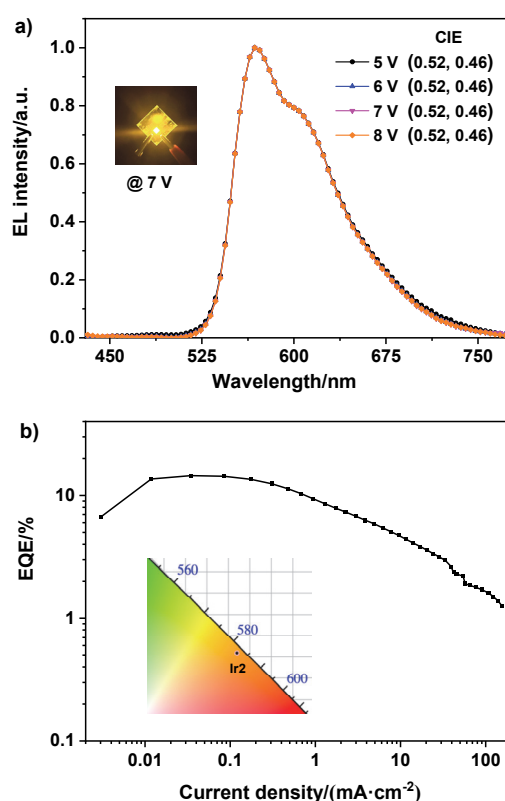


图4 橙光器件的电致发光光谱(a)和外量子效率-电流密度曲线(b)插图: 7 V 电压下电致发光器件照片(上)和 1931 CIE 色坐标(下)

Figure 4 EL spectra (a) and EQE-*J* curve (b) of orange OLED. Inset: EL photograph (up) and 1931 CIE coordinate (down) of device at 7 V.

如图 4a 和表 1 所示, 在该掺杂浓度下, 器件的归一化电致发光光谱不依赖于器件的驱动电压, 1931 CIE 色坐标为(0.52, 0.46), 并保持稳定, 位于橙光区域. 图 4b 展示了器件的 EQE-电流密度(*J*)曲线, 器件峰值 EQE 为 15%, 表明配合物 **Ir2** 具有应用于高性能电致发光器件的潜力. 器件的电流效率(CE)-亮度(*L*)-功率效率(PE)曲线如支持信息图 S4a 所示, 当电流密度为 0.04 mA/cm² 时, 器件达到最大电流效率 35.7 cd/A, 当电流密度为 0.01 mA/cm² 时, 器件达到最大功率效率 23.4 lm/W. 从器件的 *J*-电压(*V*)-亮度(*L*)曲线可以看出(支持信息图

表1 橙光 OLED 器件的电致发光性能

Table 1 The performance of orange OLED

w/%	$\lambda_{\text{EL}}/\text{nm}$	CIE (x, y) ^a	V_{ON}/V	$L_{\text{max}}/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	$\text{CE}_{\text{max}}/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	$\text{PE}_{\text{max}}/(\text{lm}\cdot\text{W}^{-1})$	EQE/%	FWHM/nm
6	569	(0.52, 0.46)	4.2	4826	35.7	23.4	15.0	86

^a At 7 V; ^b luminance is 1 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

S4b), 当驱动电压为 15 V 时, 器件达到最大亮度 4826 cd/m^2 . 与我们之前报道的橙黄光器件性能(EQE 高于 20%)相比^[6,10], 本文报道的橙黄光器件性能略低, 在器件制备过程中, 我们观察到配合物存在碳化现象, 可能的原因是由于咪唑基团引入铱(III)配合物后, 降低了其升华性能, 不利于真空热蒸镀, 我们相信通过选择优化主体材料的种类、掺杂浓度、器件结构以及使用湿法制备工艺, 配合物 **Ir2** 的器件性能将得到进一步提升.

3 结论

本工作提出将具有空穴传输特性的咪唑基团通过大扭转角连接分子设计策略制备了一种新型双极性环金属配体, 通过选择 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮和吡啶-2-甲酸作为辅助配体, 制备了两例新型咪唑功能化的双极传输特性橙光铱(III)配合物. 通过核磁共振谱、质谱和 X-射线单晶衍射等手段, 确认了配合物和环金属配体的分子结构. 配合物 **Ir1** 的晶体属于正交晶系, 空间群为 $P2_12_12_1$. 室温下, 在除氧甲苯中, 两例配合物均显示强的宽谱带橙光发射, 磷光峰值分别位于 587 和 570 nm, 具有高的光致发光量子效率和较短的磷光寿命. 特别的是, 这两例橙光配合物同时具有比较宽的发射半峰宽(83 和 88 nm)和双极传输特性. 基于配合物 **Ir2** 的橙光器件电致发光峰位于 569 nm, 发射半峰宽达 86 nm, 最大亮度为 4826 cd/m^2 , 峰值外量子效率、电流效率和功率效率分别达到 15%、35.7 cd/A 和 23.4 lm/W . 初步结果表明通过大扭转角连接的分子设计策略引入空穴传输基团可实现高性能双极传输特性的橙光铱(III)配合物, 有望在互补色白光器件方面得到应用.

4 实验部分

本工作中相关测试表征方法、电致发光器件制备及其性能测试等详见“支持信息”.

4.1 9-(2-(4-甲基咪唑-2-基)苯基)-9H-咪唑的合成

称取 2-氯-4-甲基咪唑 1.78 g (10 mmol)、9-(2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)-9H-咪唑 4.01 g (11 mmol)、四(三苯基膦)钯 0.578 g (0.5 mmol)、碳酸钾水溶液(2.0 mol/L) 20 mL、甲醇 20 mL 以及甲苯 60 mL 置于 250 mL 单口烧瓶中, 氮气氛围下, 升温至 85 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌反应 18 h. 反应结束后, 冷却至室温, 减压除去溶剂, 二氯甲烷溶解粗产物, 充分水洗有机相, 无水碳酸钠干燥有机相, 使用正己烷和乙酸乙酯($V:V=40:1$)混合溶剂作为洗脱剂, 经硅胶柱层析分离纯化得

到 3.55 g 无色晶态粉末, 产率 92%, 缓慢挥发含环金属配体的正己烷和二氯甲烷混合溶液得到适用于 X 射线衍射的单晶. ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 8.25~8.18 (m, 1H), 8.16~8.09 (m, 2H), 7.86 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.83~7.76 (m, 3H), 7.69~7.59 (m, 2H), 7.48~7.42 (m, 1H), 7.25 (ddd, $J=7.64, 6.84, 0.80$ Hz, 2H), 7.15 (t, $J=7.2$ Hz, 4H), 6.63 (s, 1H), 2.09 (s, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, acetone- d_6) δ : 156.00, 147.99, 143.61, 141.39, 139.80, 135.24, 132.08, 130.43, 129.94, 129.59, 128.94, 128.92, 126.65, 126.15, 125.82, 123.55, 123.16, 120.86, 120.00, 119.72, 109.80, 17.43.

4.2 环金属配体铱(III)氯桥二聚体的合成

称取水合三氯化铱 300 mg (0.85 mmol)、9-(2-(4-甲基咪唑-2-基)苯基)-9H-咪唑 720 mg (1.87 mmol)、2-乙氧基乙醇 15 mL 以及去离子水 5 mL 置于 50 mL 单口烧瓶中, 氮气氛围下, 升温至 110 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌反应 24 h. 反应结束后, 冷却至室温, 将反应混合物滴入饱和氯化钠水溶液中, 析出大量絮状固体, 抽滤得到滤饼, 充分水洗, 真空干燥, 使用正己烷充分洗涤固体粉末除去过量的游离配体, 得深红色固体, 铱(III)氯桥二聚体直接用于下一步反应.

4.3 配合物 **Ir1** 的合成

称取铱(III)氯桥二聚体 200 mg (0.10 mmol)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮 55.3 mg (0.30 mmol)、无水碳酸钾粉末 415 mg (3 mmol)、二氯甲烷 40 mL 置于 100 mL 单口烧瓶中, 氮气氛围下, 升温至 35 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌反应 12 h. 反应结束后, 冷却至室温, 抽滤除去无机盐, 使用正己烷和二氯甲烷($V:V=3:1$)混合溶剂作为洗脱剂, 经中性氧化铝柱层析分离纯化得到 167 mg 红色粉末状固体 **Ir1**, 产率 73%. ^1H NMR (600 MHz, dichloromethane- d_2) δ : 8.51 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.35 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 8.33 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.51~7.46 (m, 4H), 7.44~7.39 (m, 6H), 7.35 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 6.91 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 6.19 (s, 2H), 4.93 (s, 1H), 2.08 (s, 6H), 0.70 (s, 18H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, dichloromethane- d_2) δ : 194.37, 167.47, 155.57, 148.26, 146.20, 145.22, 141.44, 140.92, 137.05, 135.11, 130.07, 128.92, 127.55, 126.61, 126.22, 126.13, 125.92, 123.29, 123.15, 123.13, 122.85, 120.27, 120.23, 119.93, 119.80, 110.97, 110.54, 88.96, 40.63, 27.57, 18.59. MALDI-TOF-MS calcd for $\text{C}_{67}\text{H}_{57}\text{IrN}_4\text{O}_2$ 1142.411, found 1142.416.

配合物 **Ir2** 的合成. 称取铱(III)氯桥二聚体 200 mg (0.10 mmol)、吡啶-2-甲酸 37 mg (0.30 mmol)、无水碳酸钾粉末 415 mg (3 mmol)、二氯甲烷 40 mL 置于 100 mL 单口烧瓶中, 氮气氛下, 升温至 35 °C, 搅拌反应 12 h. 反应结束后, 冷却至室温, 抽滤除去无机盐, 使用二氯甲烷和乙酸乙酯($V:V=5:1$)混合溶剂作为洗脱剂, 经硅胶柱层析分离纯化得到 173 mg 橙色粉末状固体 **Ir2**, 产率 80%. ^1H NMR (600 MHz, dichloromethane- d_2) δ : 8.84 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 8.40 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 8.36~8.32 (m, 2H), 8.28 (dd, $J=9.9, 3.4$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.69~7.57 (m, 7H), 7.54 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 7.48~7.43 (m, 3H), 7.41~7.33 (m, 4H), 7.31 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.29~7.25 (m, 2H), 7.24 (d, $J=6.9$ Hz, 1H), 7.17~7.11 (m, 3H), 7.04~6.99 (m, 2H), 6.97~6.93 (m, 1H), 6.70 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 6.28 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 2.09 (s, 3H), 2.03 (s, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, dichloromethane- d_2) δ : 171.09, 168.19, 166.54, 153.59, 153.39, 147.70, 147.24, 147.07, 146.97, 145.69, 144.52, 143.73, 141.19, 141.06, 140.97, 140.75, 137.78, 136.99, 135.91, 135.32, 135.22, 130.93, 130.54, 130.07, 128.99, 128.14, 127.53, 127.28, 127.18, 127.02, 126.69, 126.60, 126.42, 126.24, 126.19, 125.95, 125.74, 124.61, 123.79, 123.75, 123.57, 123.43, 123.39, 123.18, 123.11, 120.94, 120.69, 120.53, 120.33, 120.21, 120.19, 120.16, 120.13, 119.76, 111.17, 110.46, 110.19, 110.04, 18.51. MALDI-TOF-MS calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{IrN}_5\text{O}_2 + \text{Na}^+$ 1104.287, found 1104.379.

References

- [1] Braveenth, R.; Lee, H.; Park, J. D.; Yang, K. J.; Hwang, S. J.; Naveen, K. R.; Lampande, R.; Kwon, J. H. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2105805.
- [2] Yang, X.; Zhou, G.; Wong, W.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8484.
- [3] Han, D.; Khan, Y.; Gopalan, K.; Pierre, A.; Arias, A. C. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802986.
- [4] Dai, H.; Zhou, J.; Meng, G.; Wang, L.; Duan, L.; Zhang, D. *Chin. J. Chem.* **2023**, *41*, 657.
- [5] Wu, Z.; Zhu, X.; Li, Y.; Chen, H.; Zhuang, Z.; Shen, P.; Zeng, J.; Chi, J.; Ma, D.; Zhao, Z.; Tang, B. Z. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100298.
- [6] 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.
- [7] Tao, P.; Lü, X.; Zhou, G.; Wong, W.-Y. *Acc. Mater. Res.* **2022**, *3*, 830.
- [8] Ren, B.-Y.; Yi, J.-C.; Zhong, D.-K.; Zhao, Y.-Z.; Guo, R.-D.; Sheng, Y.-G.; Sun, Y.-G.; Xie, L.-H.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 56 (in Chinese). (任保轶, 依建成, 钟道昆, 赵玉志, 郭闰达, 盛永刚, 孙亚光, 解令海, 黄维, 化学学报, **2020**, *78*, 56.)
- [9] Ren, B.-Y.; Guo, R.-D.; Zhong, D.-K.; Ou, C.-J.; Xiong, G.; Zhao, X.-H.; Sun, Y.-G.; Jurov, M.; Kang, J.; Zhao, Y.; Li, S.-B.; You, L.-X.; Wang, L.-W.; Liu, Y.; Huang, W. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8397.
- [10] Tao, P.; Zheng, X.-K.; Wei, X.-Z.; Lau, M.-T.; Lee, Y.-K.; Li, Z.-K.; Guo, Z.-L.; Zhao, F.-Q.; Liu, X.; Liu, S.-J.; Zhao, Q.; Miao, Y.-Q.; Wong, W.-Y. *Mater. Today Energy* **2021**, *21*, 100773.
- [11] Tao, P.; Lv, Z.; Zheng, X.-K.; Jiang, H.; Liu, S.; Wang, H.; Wong, W.-Y.; Zhao, Q. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 17703.
- [12] Anson, C. W.; Thamattoor, D. M. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1693.
- [13] Yang, C.-H.; Mauro, M.; Polo, F.; Watanabe, S.; Muenster, I.; Fröhlich, R.; Cola, L. D. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3684.
- [14] Baranoff, E.; Curchod, B. F. E.; Frey, J.; Scopelliti, R.; Kessler, F.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 215.
- [15] Feng, Z.; Yu, Y.; Yang, X.; Wu, Y.; Zhou, G.; Wu, Z. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 12362.
- [16] Sun, Y.; Yang, X.; Liu, B.; Dang, J.; Li, Y.; Zhou, G.; Wu, Z.; Wong, W.-Y. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 8836.
- [17] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16*, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2016**.
- [18] Sarma, M.; Tsai, W.-L.; Lee, W.-K.; Chi, Y.; Wu, C.-C.; Liu, S.-H.; Chou, P.-T.; Wong, K.-T. *Chem* **2017**, *3*, 461.

(Lu, Y.)