

功能材料

氮杂环苯基吡啶类铱配合物的合成及其器件性能

潘露露¹, 杭德余², 陈婷², 温洁², 向陆军², 钱家盛^{1*}

(1. 安徽大学 化学化工学院, 安徽 合肥 230601; 2. 北京燕化集联光电技术有限公司, 北京 102422)

摘要: 通过引入苯基吡啶, 对 2-甲基苯并呋喃并[2,3-*b*]吡啶-8-硼酸酯(II)进行修饰, 并对辅助配体进行部分氘代, 同时对 5-甲基-2-对甲苯基吡啶主配体的两个甲基进行全氘代, 分别合成了 2 种铱配合物, 双[5-甲基-2-(4-甲基苯基)吡啶基-*N,C*']{2-[7-(6-苯基吡啶-2-基)二苯并呋喃-4-基]-4-苯基吡啶}合铱(IV)和双{5-(甲基-*d*₃)-2-[4-(甲基-*d*₃)苯基]吡啶基-*N,C*'}{2-[7-[6-(甲基-*d*₃)吡啶-2-基]二苯并呋喃-4-基]-4-(苯基-*d*₅)吡啶}合铱(IV-*d*₂₀)。采用 ¹HNMR、HRMS、元素分析仪对其结构进行了表征与确认。利用 UV-Vis 光谱、荧光发射光谱(PL)和循环伏安法对其光物理性质及能级结构进行了测试, 以铱配合物 IV 和 IV-*d*₂₀ 为客体制备了器件, 并评价了其性能。结果表明, 铱配合物 IV 和 IV-*d*₂₀ 的光致发光光谱发射波长分别为 546.9 和 548.0 nm, 均是潜在的黄绿色磷光材料。铱配合物 IV-*d*₂₀ 在电致发光下表现出更优异的器件性能。基于铱配合物 (MMppy-*d*₆)₂Ir(MPPBFP-*d*₈)的器件发射波长为 552 nm, 色坐标为(0.43, 0.56), 最大电流效率为 97.49 cd/A, 最大外量子效率为 26.83%。

关键词: 氘代; 铱配合物; 磷光掺杂; OLED; 功能材料

中图分类号: O641.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 03-0580-08

Synthesis and device properties of azeticyclic phenylpyridine iridium complexes

PAN Lulu¹, HANG Deyu², CHEN Ting², WEN Jie², XIANG Lujun², QIAN Jiasheng^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China; 2. Beijing Yanhua Jilian Optoelectronic Technology Co., Ltd., 102422, Beijing, China)

Abstract: By introducing phenylpyridine to modify 2-methylbenzofuran[2,3-*b*]pyridine-8-boronate (II) and partially deuterizing the auxiliary ligand while fully deuterizing two methyl groups of 5-methyl-2-*p*-tolylpyridine main ligand, two iridium complexes, bis[5-methyl-2-(4-methylphenyl)pyridyl-*N,C*']{2-[7-(6-phenylpyridin-2-yl)dibenzofuran-4-yl]-4-phenylpyridine} iridium (IV) and bis{5-(methyl-*d*₃)-2-[4-(methyl-*d*₃)phenyl]pyridyl-*N,C*'}{2-[7-[6-(methyl-*d*₃)pyridin-2-yl]dibenzofuran-4-yl]-4-(phenyl-*d*₅)pyridine} iridium (IV-*d*₂₀), were synthesized, with the structures characterized and confirmed by ¹HNMR, HRMS, and elemental analyzer. The photophysical properties and energy level structure were then characterized by UV-Vis spectroscopy, fluorescence emission spectroscopy (PL) and cyclic voltammetry. Devices were constructed with iridium complexes IV and IV-*d*₂₀ as guests, and their performance was evaluated. The results showed that iridium complexes IV and IV-*d*₂₀ displayed photoluminescence spectral emission wavelengths of 546.9 and 548.0 nm, respectively, indicating potential yellow-green phosphorescent materials. Iridium complexes IV-*d*₂₀ exhibited better device performance under electroluminescence. The device constructed with iridium complex IV-*d*₂₀ showed an emission wavelength of 552 nm, color coordinate of (0.43, 0.56), maximum current efficiency of 97.49 cd/A, and maximum external quantum efficiency of 26.83%.

Key words: deuteration; iridium complexes; phosphorescent doping; OLED; functional materials

收稿日期: 2023-04-07; 定用日期: 2023-06-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230284

基金项目: 2020 年房山区科技计划项目重大课题 (20200102)

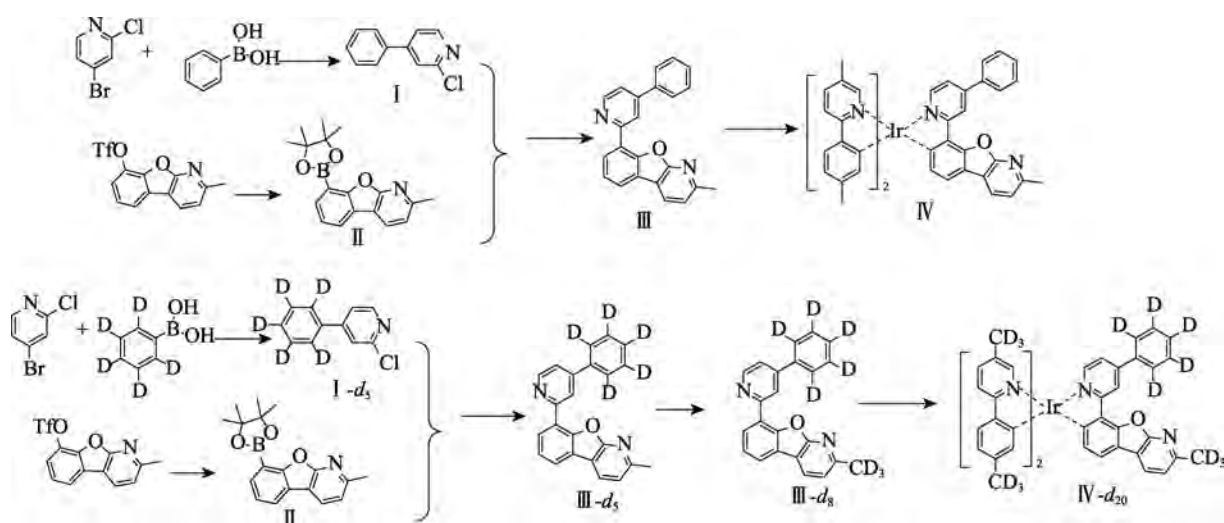
作者简介: 潘露露 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 2659268512@qq.com. 联系人: 钱家盛 (1965—), 男, 教授, E-mail: qianjsh@ahu.edu.cn.

磷光有机金属化合物存在重金属原子的强自旋轨道耦合,单线态和三线态激子都可以转换为光^[1-3],理论上,磷光发射材料可以实现100%的内部量子效率和约20%的外部量子效率^[4]。虽然经过不断努力,有机发光半导体(OLED)器件性能有着较大提升,但其发光效率,稳定性以及纯色发光等问题依然存在^[5-7]。

DEDEIAN等^[8]通过2-苯基吡啶配体和三氯化铱水合物合成了绿色发光磷光材料三(2-苯基吡啶)合铱,其具有40%的磷光量子产率、1.90 μs的短发射寿命和位于494 nm的发射峰,其具有较高量子产率,但寿命过短。研究发现,在辅助配体上引入芳香性平面刚性结构,能够显著提高配合物器件的稳定性及寿命^[9-11]。含氮苯并呋喃吡啶类化合物具有

大的共轭体系和稠杂环结构,共轭体系能够实现内部电子更好的转移,刚性结构能够让化合物本身具备更好的热稳定性和器件稳定性^[12-15]。此外,碳氘键(C—D)比碳氢键(C—H)更加稳定,能够降低非辐射跃迁的能量损耗,因此,“重原子效应”在提高器件稳定性上具有重要作用^[16-17]。

本文拟合成一种含氮杂环苯基吡啶类铱配合物及其部分氘代化合物,通过¹H NMR, HRMS对其结构进行表征,利用紫外光谱、荧光光谱,循环伏安法对其光物理性质及能级结构进行研究,并以其为掺杂剂进行器件制备,对器件进行测试,分析器件性能,旨在开发一种具有高器件效率及长寿命的磷光掺杂材料。化合物合成路径如下所示。



1 实验部分

1.1 试剂和仪器

一水合三氯化铱(铱质量分数>54.0%),西安凯立新材料股份有限公司;2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯、2-氯-4-溴吡啶,AR,上海毕得医药科技有限公司;2-甲基苯并呋喃并[2,3-*b*]吡啶-8-三氟甲磺酸盐(质量分数>99.5%)、双(甲醇)双[5-甲基-2-(5-甲基-2-吡啶基- κ N)苯基- κ C]铱-1,1,1-三氟甲烷磺酸盐(质量分数>99.7%)、氘代苯硼酸(质量分数>99.9%)、去离子水、双(三苯基膦)二氯化钯(钯质量分数15%),1-[4-(9,10-二萘基)蒽-2-基苯基]-2-苯基-1*H*-苯并咪唑(ET,质量分数>99.9%)、9-苯基-3-[4-苯基-6-(9-苯基二苯并呋喃-3-基)-1,3,5-三嗪-2-基]-9*H*-咪唑(GH,质量分数>99.9%)、8-羟基喹啉-锂(Liq,质量分数>99.9%)、4,4',4''-[(1*E*,1'*E*,1''*E*)-环丙烷-1,2,3-三基三(氰基甲烷亚基)]三(2,3,5,6-四氟苯基)(NDP-9,质量分数>99.9%)、*N*-(1,1'-联苯)-2,7-二叔丁基-*N*-(9,9-二甲基-2-苄基)-9,9'-螺二苄-2-胺(HT,质量分数>99.9%)、*N,N*-二(1,1'-联苯)-4-基-4'-(9*H*-咪唑-9-基)-[1,1'-联苯]-4-胺(EB,质

量分数>99.9%)、11-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12-苯基-11,12-二氢咪唑并[2,3-*a*]咪唑(HB,质量分数>99.9%),北京燕化集联光电有限公司;乙二醇乙醚,AR,南京奥普奇医药有限公司;硅胶,200~300目,青岛谱科分离材料有限公司;联硼酸频那醇酯(质量分数>99.5%)、无水碳酸钾(质量分数99.98%)、四(三苯基膦)合钯(质量分数99%)、氘代二甲基亚砜(DMSO-*d*₆)(质量分数99.9%)、其他试剂,AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;N₂(体积分数99.999%),合肥市泥河东羽气体有限公司。

Avance II 400 MHz型全数字化核磁共振波谱仪,瑞士Bruker公司;SPD-20A型液相色谱仪、UV-3600型紫外-可见分光光度计,岛津企业管理(中国)有限公司;TGA 5500型热重分析仪,美国TA仪器公司;Vario EL cube元素分析仪,德国Elementar公司;LS-55型荧光分光光度计,美国铂金埃尔默仪器有限公司;FluoroMax PLUS型超快时间分辨荧光光谱仪,日本Horiba公司;RE-501型旋转蒸发器,巩义市宇翔仪器有限公司;Milli-Q-Advantage A10型超纯水机,美国Pillipore公司;MZ93蒸镀机,

密科(南京)新能源光电科技研究院有限公司; FS-GA3 硅光电寿命测试机台, 苏州弗士达型科学仪器有限公司; SE-VE 光谱椭偏仪, 武汉颐光科技有限公司; VERSASTAT3-200 电化学测试仪, 美国 Ametek 科学仪器部; SC-UV- II 型大尺寸可加热紫外臭氧清洗机、SC- I 型手套箱, 北京赛德凯斯电子有限责任公司。

1.2 合成方法

1.2.1 2-氯-4-苯基吡啶(I)的合成

向装有机械搅拌的 250 mL 三口烧瓶中加入苯硼酸(13.58 g, 0.11 mol)、2-氯-4-溴吡啶(21.00 g, 0.11 mol)、无水碳酸钾(29.58 g, 0.22 mol)、四(三苯基膦)合钯(0.64 g, 0.50 mmol)、80 mL 甲苯、40 mL 无水乙醇和 40 mL 去离子水, 开启搅拌至所有原料溶解, 通入 N_2 进行保护, 并逐步升温, 使物料在 75~80 °C 下回流反应 10 h。然后, 将反应液冷却至室温, 加入 40 mL 甲苯萃取分液, 有机相通过硅胶柱层析, 淋洗液为甲苯, 收集过柱溶液, 旋干, 得到白色固体 18.50 g, 收率为 76.4%, 即为化合物 I。¹HNMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ : 8.44 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 7.63~7.56 (m, 2H), 7.49~7.42 (m, 4H), 7.41 (s, 1H)。HRMS, m/z : $C_{11}H_8ClN$ 理论值 189.0327; 测试值 189.0333。元素分析, 理论值(质量分数): C 69.67%, H 4.25%, N 7.39%; 实测值(质量分数): C 69.46%, H 4.32%, N 7.45%。

1.2.2 2-甲基苯并咪唑并[2,3-*b*]吡啶-8-硼酸酯(II)的合成

向装有机械搅拌的 500 mL 三口烧瓶中加入 2-甲基苯并咪唑并[2,3-*b*]吡啶-8-三氟甲磺酸盐(25.00 g, 0.076 mol)、联硼酸频那醇酯(20.95 g, 0.082 mol)、乙酸钾(15.55 g, 0.16 mol)、双(三苯基膦)二氯化钯(1.58 g, 0.0023 mol)和 250 mL 二氧六环, 开启搅拌至所有原料溶解, 通入 N_2 进行保护, 并逐步升温, 使物料在约 100 °C 下回流反应 20 h。反应结束后将反应液冷却至室温, 加入 200 mL 乙酸乙酯, 100 mL 饱和食盐水萃取分液 3 次, 收集有机相通过旋蒸浓缩, 硅胶柱层析提纯, 淋洗液为 V (庚烷): V (乙酸乙酯)=5:1 的混合液, 过柱溶液旋蒸后得到 18.00 g 白色固体, 收率为 76.6%, 即为化合物 II。¹HNMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ : 8.24 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.98~7.92 (m, 1H), 7.62 (dd, $J = 8.5$ 、1.2 Hz, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.25 (dt, $J = 7.9$ 、0.8 Hz, 1H), 2.56 (s, 3H), 1.23 (s, 12H)。HRMS, m/z : $C_{18}H_{20}BNO_3$ 理论值 309.1556; 测试值 309.1547。元素分析, 理论值(质量分数): C 69.93%, H 6.52%, N 4.53%; 实测值(质量分数): C 69.46%, H 6.43%, N 4.27%。

1.2.3 2-[7-(6-苯基吡啶-2-基)二苯并咪唑-4-基]-4-苯基吡啶(III)的合成

向装有机械搅拌的 500 mL 三口瓶中加入化合

物 I (5.00 g, 0.026 mol)、化合物 II (11.25 g, 0.026 mol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0.53 g, 0.0006 mol)、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯(1.06 g, 0.0026 mol)、碳酸铯(25.40 g, 0.08 mol)、250 mL 甲苯、60 mL 去离子水, 开启搅拌至所有原料溶解, 通入 N_2 进行保护, 并逐步进行升温, 使物料在 100 °C 左右回流反应 10 h。反应完全后将反应液冷却至室温, 加入 200 mL 乙酸乙酯、100 mL 饱和食盐水萃取分液, 有机相通过旋蒸浓缩, 硅胶柱层析, 淋洗液为 V (庚烷): V (乙酸乙酯)=1:5 混合液, 无水乙醇重结晶提纯后得到 2.20 g 白色固体, 收率为 51.8%, 即为化合物 III。¹HNMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ : 8.63 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H), 8.23~8.13 (m, 2H), 8.10 (dd, $J = 9.2$ 、0.7 Hz, 1H), 7.85 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.63~7.57 (m, 2H), 7.55~7.49 (m, 2H), 7.49~7.41 (m, 2H), 7.41~7.35 (m, 1H), 7.23~7.18 (m, 1H), 2.56 (d, $J = 0.7$ Hz, 3H)。HRMS, m/z : $C_{23}H_{16}N_2O$ 理论值 336.1328; 测试值 336.1321。元素分析, 理论值(质量分数): C 82.12%, H 4.79%, N 8.33%; 实测值(质量分数): C 81.8%, H 4.72%, N 8.45%。

1.2.4 2-氯-4-(苯基-*d*₅)吡啶(化合物 I-*d*₅)的合成

向装有机械搅拌的 250 mL 三口瓶中加入氕代苯硼酸(13.58 g, 0.11 mol)、2-氯-4-溴吡啶(21.00 g, 0.11 mol)、无水碳酸钾(29.58 g, 0.22 mol)、四(三苯基膦)合钯(0.64 g, 0.5 mmol)、80 mL 甲苯、40 mL 无水乙醇和 40 mL 去离子水, 开启搅拌至所有原料溶解, 通入 N_2 进行保护, 并逐步进行升温, 使物料在 75~80 °C 回流反应 10 h。反应完全后将反应液冷却至室温加入 40 mL 甲苯萃取分液, 有机相通过硅胶柱层析, 淋洗液为甲苯, 收集过柱液旋干得到 17.40 g 白色固体, 收率为 87.0%, 即为化合物 I-*d*₅。¹HNMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ : 8.42 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 7.37 (dd, $J = 4.4$ 、2.2 Hz, 1H), 7.32 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H)。HRMS, m/z : $C_{11}H_3D_5N$ 理论值 194.0734; 测试值 194.0722。元素分析, 理论值(质量分数): C 67.87%, H 6.73%, N 7.2%; 实测值(质量分数): C 67.46%, H 7.76%, N 7.14%。

1.2.5 2-[7-(6-苯基吡啶-2-基)二苯并咪唑-4-基]-4-(苯基-*d*₅)吡啶(III-*d*₅)的合成

向装有机械搅拌的 500 mL 三口瓶中加入化合物 I-*d*₅ (5.00 g, 0.026 mol)、化合物 II (11.25 g, 0.026 mol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0.53 g, 0.6 mmol)、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯(1.06 g, 2.60 mmol)、碳酸铯(25.40 g, 0.08 mol)、250 mL 甲苯、60 mL 去离子水, 开启搅拌至所有原料溶解, 通入 N_2 进行保护, 并逐步进行升温, 使得物料在 100 °C 左右回流反应 10 h。反应完全后将反应液冷却至室温加入 200 mL 乙酸乙酯, 100 mL 饱

和食盐水萃取分液,有机相通过旋蒸浓缩,硅胶柱层析,淋洗液为 $V(\text{庚烷}):V(\text{乙酸乙酯})=1:5$ 混合液,无水乙醇重结晶提纯后得到白色固体 7.70 g,收率为 86.8%,即为化合物 III- d_5 。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 8.62 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 8.23~8.17 (m, 1H), 8.16 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.10 (dd, $J = 9.2$ 、 0.7 Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.51 (dd, $J = 10.1$ 、 9.2 Hz, 1H), 7.46 (dd, $J = 4.6$ 、 2.0 Hz, 1H), 7.23~7.18 (m, 1H), 2.56 (d, $J = 0.7$ Hz, 3H)。HRMS, m/Z : $\text{C}_{23}\text{H}_{11}\text{D}_5\text{N}_2\text{O}$ 理论值 341.5276; 测试值 341.5269。元素分析,理论值(质量分数):C 80.91%, H 6.20%, N 8.21%; 实测值(质量分数):C 80.21%, H 7.08%, N 8.15%。

1.2.6 2-[7-[6-(甲基- d_3)吡啶-2-基]二苯并呋喃-4-基]-4-(苯基- d_5)吡啶(III- d_8)的合成

向装有机械搅拌的 250 mL 三口瓶中加入化合物 III- d_5 (7.70 g, 0.0225 mol)、氘代二甲基亚砜 (30.00 g, 0.375 mol)、叔丁醇钾 (0.26 g, 2.3 mmol), 开启搅拌至所有原料溶解,通入 N_2 进行保护,并逐步进行升温,使得物料在 110 $^\circ\text{C}$ 反应 5 h。反应完全后将反应液冷却至 70 $^\circ\text{C}$,进行减压蒸馏除去氘代二甲基亚砜,然后加入 200 mL 乙酸乙酯溶解过硅胶柱,淋洗液为 $V(\text{庚烷}):V(\text{乙酸乙酯})=2:1$ 的混合液,过柱液通过旋蒸浓缩得到 7.60 g 白色固体,收率为 98.0%,即为化合物 III- d_8 。HRMS, m/Z : $\text{C}_{23}\text{H}_8\text{D}_8\text{N}_2\text{O}$ 理论值 344.1856; 实测值 344.1856。元素分析,理论值(质量分数):C 80.2%, H 7.02%, N 8.13%; 实测值(质量分数):C 79.46%, H 7.22%, N 4.45%。

1.2.7 双[5-甲基-2-(4-甲基苯基)吡啶基- N,C^2]{2-[7-(6-苯基吡啶-2-基)二苯并呋喃-4-基]-4-苯基吡啶}合铱(IV)的合成

向装有机械搅拌的 500 mL 单口瓶中加入化合物 III (4.60 g, 0.0137 mol)、双(甲醇)双[5-甲基-2-(5-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC]铱-1,1,1-三氟甲烷磺酸盐 (4.15 g, 5.4 mmol)、50 mL 无水乙醇、50 mL 无水甲醇开启搅拌至所有原料溶解,通入 N_2 进行保护,温度升高至 75 $^\circ\text{C}$,避光回流反应 24 h。反应完全后将反应液抽滤,滤饼用无水乙醇冲洗,烘干。固体用 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{庚烷})=1:1$ 混合液溶解过柱,淋洗液为 $V(\text{庚烷}):V(\text{二氯甲烷})=1:1$ 混合液,过柱液通过旋蒸浓缩,得到 2.20 g 橙色固体,收率为 51.8%,HPLC 纯度为 99.7%,即为化合物 IV。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 9.23 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 8.04 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.85~7.74 (m, 4H), 7.62 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 7.56 (ddd, $J = 12.5$ 、 7.9 、 3.6 Hz, 4H), 7.52~7.45 (m, 1H), 7.45~7.34 (m, 4H), 7.33~7.29 (m, 1H), 7.18~7.11 (m, 2H), 6.99 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 6.78 (dd, $J = 7.8$ 、 1.8 Hz, 1H), 6.73 (t, $J = 3.6$ Hz, 2H), 6.61 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 2.70 (s, 3H), 2.16 (d, $J = 20.0$ Hz,

6H), 2.10 (d, $J = 10.3$ Hz, 6H)。HRMS, m/Z : $\text{C}_{49}\text{H}_{39}\text{IrN}_4\text{O}$ 理论值 922.3234; 测试值 922.3227。元素分析,理论值(质量分数):C 66.43%, H 4.92%, N 6.08%; 实测值(质量分数):C 65.78%, H 4.89%, N 6.35%。

1.2.8 双{5-(甲基- d_3)-2-[4-(甲基- d_3)苯基]吡啶基- N,C^2 }[2-{7-[6-(甲基- d_3)吡啶-2-基]二苯并呋喃-4-基]-4-(苯基- d_5)吡啶}合铱(IV- d_{20})的合成

向装有机械搅拌的 500 mL 单口瓶中加入化合物 III- d_8 (4.60 g, 0.0134 mol)、双(甲醇)双[5-(甲基- d_3)-2-[5-(甲基- d_3)-2-吡啶基- κN]苯基- κC]铱-1,1,1-三氟甲烷磺酸盐 (4.15 g, 5.3 mmol)、50 mL 无水乙醇、50 mL 无水甲醇开启搅拌至所有原料溶解,通入 N_2 进行保护,温度升高至 75 $^\circ\text{C}$,避光回流反应 24 h。反应完全后将反应液抽滤,滤饼用无水乙醇冲洗,烘干。固体用 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{庚烷})=1:1$ 混合液溶解过柱,淋洗液为 $V(\text{庚烷}):V(\text{二氯甲烷})=1:1$ 混合液,过柱液通过旋蒸浓缩得到 2.50 g 橙色固体,收率为 49.9%,HPLC 纯度为 99.3%,即为化合物 IV- d_{20} 。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ : 9.23 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 8.04 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.85~7.40 (m, 4H), 7.62 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 7.56 (ddd, $J = 12.5$ 、 7.9 、 3.6 Hz, 4H), 7.52~7.45 (m, 1H), 7.45~7.34 (m, 4H), 7.33~7.29 (m, 1H), 7.18~7.11 (m, 2H), 6.99 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 6.78 (dd, $J = 7.8$ 、 1.8 Hz, 1H), 6.73 (t, $J = 3.6$ Hz, 2H), 6.61 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 2.70 (s, 3H)。HRMS, m/Z : $\text{C}_{49}\text{H}_{19}\text{D}_{20}\text{IrN}_4\text{O}$ 理论值 942.4537; 测试值 942.453。元素分析,理论值(质量分数):C 65.01%, H 6.95%, N 5.95%; 实测值(质量分数):C 64.71%, H 7.07%, N 5.68%。

1.3 器件的制备

首先,将具有 120 nm 厚的钢锡氧化物(ITO)阳极的透明玻璃基板进行清洗,并用 UV 臭氧和氧等离子体处理;接着,将基板在充满 N_2 的手套箱中烘干;然后,将基板安装在基板支架上并装入真空中,在真空度约为 1.33×10^{-6} Pa 的情况下,以 0.001~0.5 nm/s 的速率通过热真空,依次在 ITO 阳极上进行蒸镀,同时蒸镀化合物 HT 和 NDP-9,作为空穴注入层,厚度为 100 nm。化合物 HT 用作空穴传输层,厚度为 130 nm。化合物 EB 用作电子阻挡层,厚度为 10 nm。然后,将作为主体的化合物 GH 以及作为掺杂剂的化合物 IV、IV- d_{20} ,共蒸镀用作发光层,厚度为 40 nm。使用化合物 HB 作为空穴阻挡层,厚度为 10 nm。在空穴阻挡层上,化合物 ET 和 8-羟基喹啉-锂(Liq)共蒸镀,作为电子传输层,厚度为 35 nm。最后,蒸镀 10 nm 厚度的 Liq,作为电子注入层,并且蒸镀 150 nm 的铝作为阴极。最后,将该器件转移回手套箱,并用玻璃盖封装以

完成该器件。

1.4 表征方法及性能测试

TG 测试: 使用热重分析仪测试热重曲线, N_2 作保护气, 气体流速为 30 mL/min, 升温速率为 5 $^{\circ}C/min$ 。**UV-Vis 吸收光谱测试:** 将产物溶解在 CH_2Cl_2 中, 配成浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 的溶液, 使用紫外-可见分光光度计测试其 UV-Vis 吸收光谱。**光致发光光谱测定:** 将产物溶解在 CH_2Cl_2 中, 配成浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 的溶液, 使用荧光分光光度计测定其荧光 (FL) 光谱。**磷光寿命测试:** 使用超快时间分辨荧光光谱仪测试了室温下固体材料的寿命衰减曲线。**电化学测试:** 使用电化学测试仪, DMF 溶解产物, 二茂铁作为内标测得产物的循环伏安曲线。**器件测试:** 采用真空蒸镀法制作了 OLED 器件, 通过硅光电寿命测试机台对其进行光电性能测试。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

在 N_2 气氛下, 通过 TG 测试了 2 种铱磷光配合物 IV、IV- d_{20} 的热稳定性, 结果见图 2。

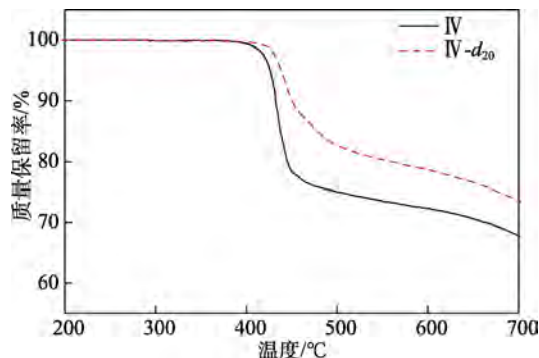


图 2 化合物 IV、IV- d_{20} 的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of compounds IV and IV- d_{20}

由图 2 可知, IV- d_{20} 的 5% 热失重温度 ($T_{5\%}$) 为 438 $^{\circ}C$, 而 IV 的 $T_{5\%}$ 为 426 $^{\circ}C$ 。2 种化合物均表现出优异的稳定性, 有利于用真空蒸镀法制备有机电致发光器件。其中, 化合物 IV- d_{20} 比化合物 IV 的稳定性更好, 因此, 增加化合物的氘代率能提高其分解温度, 增加稳定性。

2.2 配合物的光物理性能和电化学性质分析

室温下, 1.0×10^{-5} mol/L 配合物 IV、IV- d_{20} 的二

氯甲烷溶液的 UV-Vis 吸收光谱和光致发光光谱见图 3, 对应的主要光物理性能参数和电化学参数见表 1。

由图 3a 可以看出, 化合物 IV、IV- d_{20} 具有相似的 UV-Vis 吸收光谱, 在 250~300 nm 处表现出极强的吸收, 这是由于化合物中存在芳香环共轭体系而产生的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; 在 350~500 nm 处具有低强度的吸收, 这归因于以下两方面: 一方面过渡金属铱存在 d 轨道强烈自旋, 在形成配合物时, d 轨道在配体的作用下产生能级分裂, 进而电子将从低能轨道跃迁至高能轨道, 产生 $d \rightarrow d^*$ 跃迁; 另一方面, 在形成配合物时, 配体与金属铱之间发生电荷转移过程。从图 3b 可以看出, 氘代后对比氘代前荧光光谱未发生很大变化, 只是最大发射波长有稍微增大, 化合物 IV 最大发射波长为 546.9 nm, 化合物 IV- d_{20} 最大发射波长为 548.0 nm, 这可能是因为由于重原子的引入, 导致结构能量发生改变所造成的。

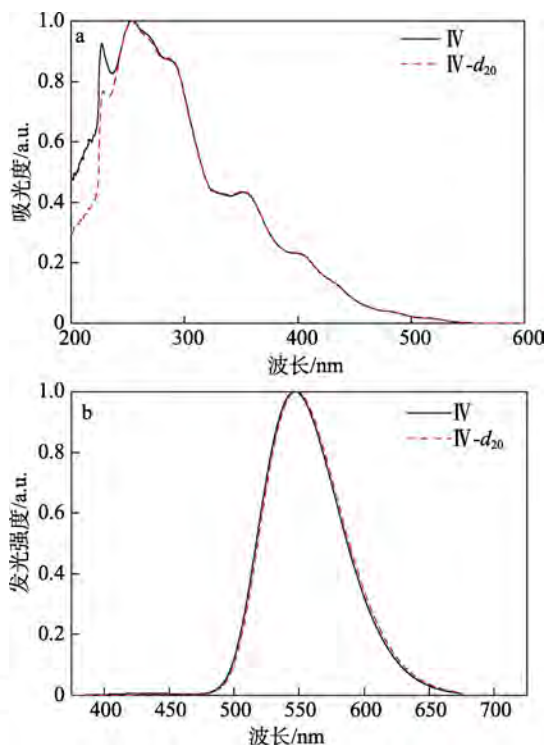


图 3 化合物 IV、IV- d_{20} 的 UV-Vis 吸收光谱 (a) 和光致发光光谱 (b)

Fig. 3 UV-Vis adsorption spectra (a) and photoluminescence spectra (b) of compounds IV and IV- d_{20}

表 1 配合物的光物理性能和电化学参数

Table 1 Photophysical performance and electrochemical parameters of complexes

化合物	λ_{abs}/nm	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	E_{red}/V	E_{ox}/V	E_{LUMO}/eV	E_g/eV	E_{HOMO}/eV
IV	227, 251, 352, 404	365	546.9	-1.637	0.959	-2.645	2.592	-5.237
IV- d_{20}	254, 352, 404	365	548.0	-1.702	0.880	-2.500	2.582	-5.082

注: λ_{ex} 、 λ_{em} 分别为激发波长和最大发射波长, nm; E_{red} 、 E_{ox} 分别为还原和氧化电位, V; E_{LUMO} 、 E_g 、 E_{HOMO} 分别为最高占据分子轨道能级、能带隙和最低未占有分子轨道能级, eV。

图 4 为室温下固体粉末 IV、IV-*d*₂₀ 铱配合物的荧光强度衰减曲线。

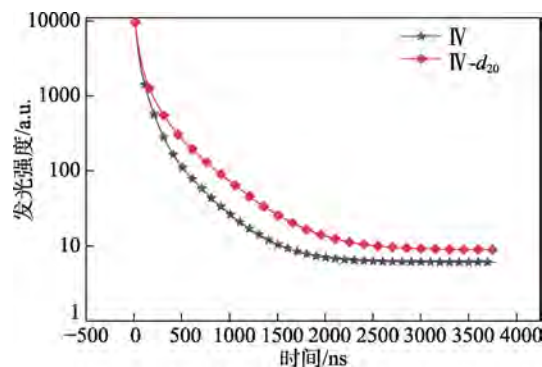


图 4 室温下固体粉末 IV、IV-*d*₂₀ 铱配合物的荧光强度衰减曲线

Fig. 4 Fluorescence intensity attenuation curves of solid powder IV and IV-*d*₂₀ iridium complex at room temperature

由图 4 可以看出, 激发后 IV-*d*₂₀ 铱配合物的荧光强度衰减比 IV 配合物更慢, 通过计算两者的平均寿命发现, 配合物 IV 的平均寿命为 93 ns, 而配合物 IV-*d*₂₀ 的平均寿命达到了 135 ns, 说明氘代后配合物具有更长的荧光寿命, 具有更好的稳定性。

为了进一步验证发射波长的变化规律, 采用循环伏安法测定了化合物 IV、IV-*d*₂₀ 的电化学性能, 能级按照式 (1) ~ (3) 进行计算:

$$E_{\text{HOMO}} = -I_p = (eE_{\text{ox}}^1 + 4.8 - eE_{\text{ox}}^0) \quad (1)$$

$$E_{\text{LUMO}} = E_g - I_p \quad (2)$$

$$E_g = hc/\lambda_{\text{abs}} \quad (3)$$

式中: E_{HOMO} 为最高占据分子轨道能级, eV; I_p 为电势差, eV; E_{ox}^0 为二茂铁能级与真空能级之差, V; E_{ox}^1 为氧化电位; E_{LUMO} 为最低未占有分子轨道能级, eV; E_g 为能带隙, eV; h 为普朗克常量, J·s; c 为光速, m/s; λ_{abs} 为吸收峰波长, nm。

由表 1 可知, IV、IV-*d*₂₀ 铱配合物的能带隙相近, 说明两者激发容易程度上并未发生明显变化, 氘代对于配合物的 HOMO 和 LUMO 能级没有显著影响; IV-*d*₂₀ 的能带隙略小, 电子在跃迁时所需能量更少, 在光致发光光谱上将表现为红移, 和光致发光光谱测试结果相符。

3.3 配合物的电致发光性能

为了研究化合物 IV、IV-*d*₂₀ 所制备的器件的电致发光性能, 以 IV 和 IV-*d*₂₀ 作为客体材料, 分别制备了器件 G 与器件 G-*d*₂₀, 结构为 ITO/HT:NDP-9 (100 nm, HT 质量分数为 2%)/HT (130 nm)/EB (10 nm)/GH:化合物 IV 或 IV-*d*₂₀ (40 nm, 化合物 IV 或 IV-*d*₂₀ 质量分数为 5%)/HB (10 nm)/ET:LiQ (35 nm, LiQ 质量分数为 50%)/LiQ (10 nm)/Al (150 nm), 各器件材料结构如图 5 所示。

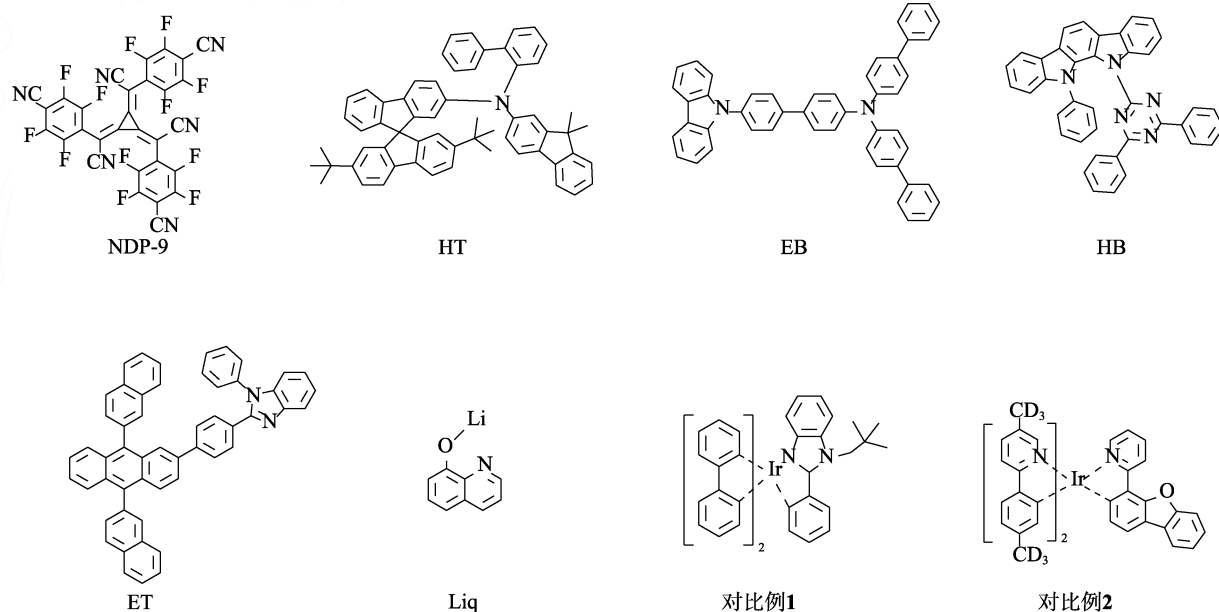


图 5 器件材料结构

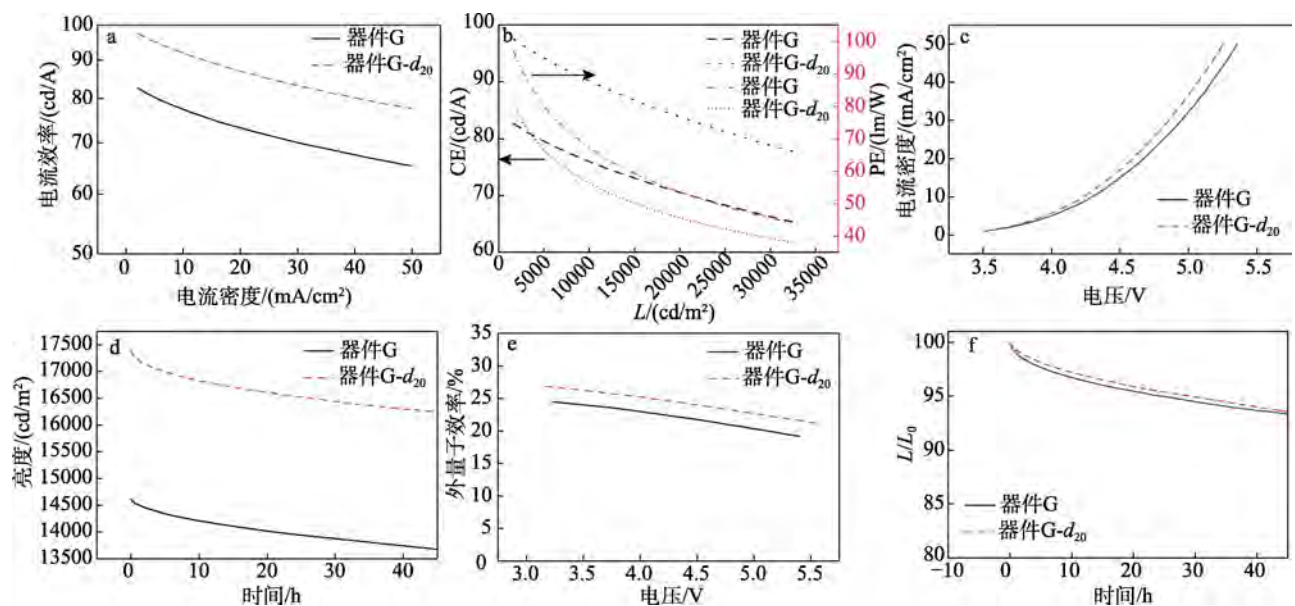
Fig. 5 Device material structure

图 6 为器件 G、器件 G-*d*₂₀ 发光性能曲线, 具体数据见表 2。从图 6 和表 2 可以看出, 器件 G 和器件 G-*d*₂₀ 表现出优异的电致发光性能。器件 G 与器件 G-*d*₂₀ 发射波长 (λ_{max}) 分别为 551 与 552 nm,

色坐标 (CIE) 分别为 (0.46, 0.53)、(0.43, 0.56), 两者色坐标均处于黄绿光范围。从图 7 器件 G-*d*₂₀ 与对比例性能比较可以看出, 随着掺杂材料中芳香性平面刚性结构的增多, 器件性能有显著改善。基于

化合物 IV 作为客体材料的 G 器件在 5.4 V 时达到最大亮度 (L_{\max}), 为 32647 cd/m², 在 3.5 V 时达到最大电流效率 (CE_{\max}), 为 82.66 cd/A, 在 3.2 V 时达到最大外量子效率 (EQE_{\max}), 为 24.52%, 在 3.5 V 时达到最大功率效率 (PE_{\max}), 为 80.57 lm/W。而基于化合物 IV-*d*₂₀ 作为客体材料的 G-*d*₂₀ 器件在 5.4 V 时达到最大亮度, 为 38847 cd/m², 在 4.2 V 时达到最大电流效率, 为 97.49 cd/A, 在 3.2 V 时达到最大外量子效率, 为 26.83%, 在 4.2 V 时达到最大功率效率, 为 96.91 lm/W。从图 6a 可以看出, 在相同的电流密度下基于全氘代材料器件总是表

现出更高的电流效率; 从图 6b 可以看出, 尽管两器件都表现出较高的器件效率和较低的滚降效率, 比如在亮度为 2000 cd/m² 时, G 的最大电流效率, 为 82.06 cd/A; 最大功率效率, 为 78.90 lm/W, G-*d*₂₀ 的最大电流效率, 为 97.35 cd/A; 最大功率效率, 为 96.53 lm/W。从图 6d 和图 6f 可以看出, 器件 G-*d*₂₀ 的寿命对比器件 G 更加优越。这可能归因于引入的氘原子, 由于重氘效应, 氘代材料比非氘代材料的能量更低, 氘重原子的存在使 C—D 键的键能比 C—H 的键能更低, 使氘代材料更加稳定, 其制备的器件具备更强的稳定性和更长的寿命。



a—电流密度-电流效率曲线; b—亮度-电流效率-功率效率曲线; c—电压-电流密度曲线; d—时间-亮度曲线; e—电压-外量子效率曲线; f—寿命曲线 (L/L_0 为亮度/初始亮度)

图 6 器件 G、G-*d*₂₀ 的相关性能

Fig. 6 Related properties of device G and device G-*d*₂₀

表 2 器件 G 和器件 G-*d*₂₀ 的性能数据

Table 2 Performance data for device G and device G-*d*₂₀

掺杂不同材料的器件	$L_{\max}/(\text{cd}/\text{m}^2)$	$EQE_{\max}/\%$	$CE_{\max}/(\text{cd}/\text{A})$	$PE_{\max}/(\text{lm}/\text{W})$	$CIE(x, y)$	λ_{\max}/nm
G	32647@5.4 V	24.52@3.2 V	82.66@3.5 V	80.57@3.5 V	(0.46, 0.53)	551
G- <i>d</i> ₂₀	38847@5.4 V	26.83@3.2 V	97.49@4.2 V	96.91@4.2 V	(0.43, 0.56)	552

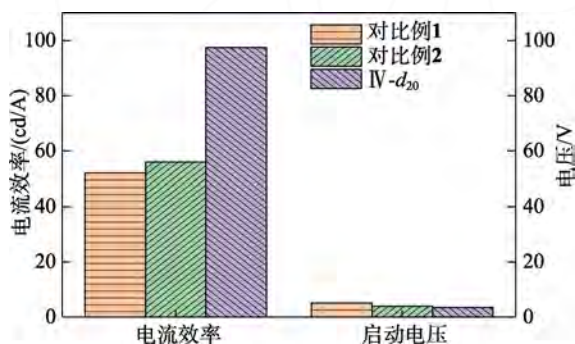


图 7 不同器件性能的比较

Fig. 7 Performance comparison of different devices

3 结论

本文设计合成了氮杂环苯基吡啶类及其全氘代化合物作为辅助配体的铱配合物, 性能研究发现, 全氘代配合物具有更好的稳定性和荧光寿命。以合成的化合物作为客体材料, 制备了结构为 ITO/HT: NDP-9 (100 nm, HT 质量分数为 2%)/HT (130 nm)/EB (10 nm)/GH: 化合物 IV 或 IV-*d*₂₀ (40 nm, 化合物 IV 或 IV-*d*₂₀ 质量分数为 5%)/HB (10 nm)/ET: Liq (35 nm, Liq 质量分数为 50%)/Liq (10 nm)/Al

(150 nm)的器件。结果表明,2个铱配合物都有着较高的器件性能和较低的滚降效率,并实现器件的高亮度发光。基于化合物Ⅳ的器件色坐标为(0.46, 0.53),最大亮度为32647 cd/m²,电流效率为82.66 cd/A,最大外量子效率高达24.52%,氙代铱配合物则表现更为优异,其器件色坐标为(0.43, 0.56),最大亮度为38847 cd/m²,电流效率为97.49 cd/A,最大外量子效率高达26.83%。结果表明,合成的含有氮杂环苯基吡啶刚性结构的铱配合物具有优异的稳定性,且增加其氙代率有利于增加器件稳定性和寿命,有望成为高性能的OLED掺杂材料。

参考文献:

- [1] MAK C S K, HAYER A, PASCU S I, *et al.* Blue-to-green electrophosphorescence of iridium-based cyclometallated materials[J]. *Chemical Communications*, 2005, 43(37): 4708-4710.
- [2] KAWAMURA Y, GOUSHI K, BROOKS J, *et al.* 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(7): 071104.
- [3] SU S J, TAKAHASHI Y, CHIBA T, *et al.* Structure-property relationship of pyridine-containing triphenyl benzene electron-transport materials for highly efficient blue phosphorescent OLEDs[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(8): 1260-1267.
- [4] KAMTEKAR K T, MONKMAN A P, BRYCE M R. Recent advances in white organic light-emitting materials and devices (WOLEDs)[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(5): 572-582.
- [5] WILLIAMS E L, HAAVISTO K, LI J, *et al.* Excimer-based white phosphorescent organic light emitting diodes with nearly 100% internal quantum efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(2): 197.
- [6] WANG Q, DING J Q, MA D G, *et al.* Harvesting excitons via two parallel channels for efficient white organic LEDs with nearly 100% internal quantum efficiency: Fabrication and emission-mechanism analysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(1): 84-95.
- [7] CHOU P T, CHI Y. Phosphorescent dyes for organic light-emitting diodes[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2007, 13(2): 380-395.
- [8] DEDEIAN K, DJUROVICH P I, GARCES F O, *et al.* A new synthetic route to the preparation of a series of strong photoreducing agents: Fac tris-ortho-metallated complexes of iridium(III) with substituted 2-phenylpyridines[J]. *Inorganic Chemistry*, 1991, 22: 1685-1687.
- [9] BERA R N, CUMPSTEY N, BURN P L, *et al.* Highly branched phosphorescent dendrimers for efficient solution-processed organic light-emitting diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(7): 1149-1152.
- [10] LO S C, MALE N A H, MARKHAM J P J, *et al.* Green phosphorescent dendrimer for light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(13/14): 975-979.
- [11] TONG B H, MEI Q B, WANG S J, *et al.* Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in a polymer light-emitting diode using a new iridium complex phosphor[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(14): 1636-1639.
- [12] WU C, CHEN H F, WONG K T, *et al.* Study of ion-paired iridium complexes (soft salts) and their application in organic light emitting diodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(9): 3133-3139.
- [13] SU S J, SASABE H, TAKEDA T, *et al.* Pyridine-containing bipolar host materials for highly efficient blue phosphorescent OLEDs[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(5): 1691-1693.
- [14] KONDAKOVA M E, PAWLIK T D, YOUNG R H, *et al.* High-efficiency, low-voltage phosphorescent organic light-emitting diode devices with mixed host[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(9): 094501.
- [15] YAO C L, YU Y, YANG X L, *et al.* Effective blocking of the molecular aggregation of novel truxene-based emitters with spirobifluorene and electron-donating moieties for furnishing highly efficient non-doped blue-emitting OLEDs[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(22): 5783-5794.
- [16] WANG G H (汪国华). Effect of different structural ligands on luminescent properties of iridium(III) metal complexes[D]. Beijing: Beijing Forestry University (北京林业大学), 2008.
- [17] WANG P (汪萍). Deuterated effect-synthesis and high-stability device of all-deuterated green phosphorescent tris(2-phenylpyridine) iridium complex[D]. Nanchang: Nanchang University (南昌大学), 2013.
- [41] LIU W J (刘文娟). Studies on the effect and mechanism of gelling enhancers on the thermal gelation of Hairtail muscle protein[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2015.
- [42] HU Y, LIU W, YUAN C, *et al.* Enhancement of the gelation properties of hairtail (*Trichiurus haumela*) muscle protein with curdian and transglutaminase[J]. *Food Chemistry*, 2015, 176: 115-122.
- [43] LIU Y M (刘咏梅), WU X W (武晓雯), LI Q (李群), *et al.* Effect of curdian on preservation of fresh meat[J]. *Guangdong Canye (广东蚕业)*, 2019, 53(5): 52-53.
- [44] CHEN M, LIANG P. Synthesis and antibacterial activity of quaternized curdian[J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(10): 4251-4266.
- [45] LIANG P P (梁萍萍). Synthesis and application of curdian-QAS bacteriostatic agent[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2017.
- [46] SUN Y, LIU Y, LI Y, *et al.* Preparation and characterization of novel curdian/chitosan blending membranes for antibacterial applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(3): 952-959.
- [47] ZHOU Y, XU T, ZHANG Y, *et al.* Effect of tea polyphenols on curdian/chitosan blending film properties and its application to chilled meat preservation[J]. *Coatings*, 2019, 9(4): 262.
- [48] ZHOU L, FU J, BIAN L, *et al.* Preparation of a novel curdian/bacterial cellulose/cinnamon essential oil blending film for food packaging application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, (212): 211-219.
- [49] QIAN Y, BIAN L, WANG K, *et al.* Preparation and characterization of curdian/nanocellulose blended film and its application to chilled meat preservation[J]. *Chemosphere*, 2021, 266: 128948.
- [50] CAI Z, DAI Q, GUO Y, *et al.* Glycyrrhiza polysaccharide-mediated synthesis of silver nanoparticles and their use for the preparation of nanocomposite curdian antibacterial film[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 141(1): 422-430.
- [51] LIN M, LONG H, LIANG M, *et al.* Antifracture, antibacterial, and anti-inflammatory hydrogels consisting of silver-embedded curdian nanofibrils[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(31): 36747-36756.
- [52] ZHANG Y (张钰). Preparation of curdian and polyvinyl alcohol blending films and its applications in chilled meat preservation[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University (南京农业大学), 2019.
- [53] CHEN M L (陈美玲), LIANG P P (梁萍萍). A kind of curdian quaternary ammonium salt/polyvinyl alcohol gel film and its antibacterial application: CN201610204266.7[P]. 2016-06-08.

(上接第498页)