

基于不同辅助配体的氟代二苯基苯并咪唑铱配合物的 合成及溶液加工型电致发光器件

廖浩森¹ 甘君仪¹ 夏 昕¹ 胡永旭¹ 谢冬冬¹ 张东煜² 李 晓^{*,1}

(¹ 辽宁科技大学化学工程学院, 鞍山 114051)

(² 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123)

摘要: 以氟代二苯基苯并咪唑为主配体, 结合不同的辅助配体乙酰丙酮(对应配合物 **Ir-1a~Ir-3a**)、2-吡啶甲酸(对应配合物 **Ir-1b~Ir-3b**)和2-(5-三氟甲基-2H-[1,2,4]三唑-3-基)-吡啶(tftp, 对应配合物 **Ir-1c~Ir-3c**), 设计并合成了9个新颖的苯并咪唑铱(III)配合物 **Ir-1a~Ir-3c**。考察了氟化度、不同辅助配体对相应铱配合物的光物理性能的影响规律。9个配合物的最大发射波长位于487~502 nm范围内, 呈现出绿光到蓝绿光的磷光发射。其中基于tftp辅助配体的配合物蓝移的幅度最大, 特别是**Ir-1c**相比于**Ir-1a**蓝移了17 nm。选取其中4个铱配合物**Ir-1c**、**Ir-2c**、**Ir-3c**和**Ir-2b**, 以9%的掺杂浓度制备了旋涂发光器件, 结果表明铱配合物主配体和辅助配体的改变对器件的发光颜色和发光效率产生了较大的影响。基于**Ir-3c**掺杂的旋涂器件具有最高的器件效率, 外量子效率为10.2%, 电流效率可达30.3 cd·A⁻¹, 最大功率效率为14.7 lm·W⁻¹。

关键词: 苯并咪唑; 铱配合物; 氟化学; 辅助配体; 溶液旋涂

中图分类号: TB34; O614.82*5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)03-0399-08

DOI: 10.11862/CJIC.2022.052

Synthesis of Fluorinated Diphenylbenzimidazole Iridium Complexes Based on Different Auxiliary Ligands and Solution-Processed Electroluminescent Devices

LIAO Hao-Sen¹ GAN Jun-Yi¹ XIA Xin¹ HU Yong-Xu¹ XIE Dong-Dong¹ ZHANG Dong-Yu² LI Xiao^{*,1}

(¹ School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, Liaoning 114051, China)

(² Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract: Nine benzimidazole-iridium(III) complexes **Ir-1a~Ir-3c** were designed and synthesized by using fluorinated diphenylbenzimidazole derivatives as the main ligands and acetylacetone (corresponding complexes: **Ir-1a~Ir-3a**), 2-pyridine carboxylic acid (corresponding complexes: **Ir-1b~Ir-3b**), and 2-(5-trifluoromethyl-2H-[1,2,4]triazol-3-yl)-pyridine (tftp, corresponding complexes: **Ir-1c~Ir-3c**) as the auxiliary ligands, respectively. The effects of the degree of fluorination and different auxiliary ligands on the photophysical properties of the corresponding iridium complexes were investigated. The maximum emission wavelengths of the nine complexes were located in a range of 487-502 nm, showing green to blue-green phosphorescent emission. The largest blue shift was observed for the complexes based on tftp as an auxiliary ligand, especially for **Ir-1c** compared to **Ir-1a** with a blue shift of 17 nm. The nine complexes showed excellent photoluminescence efficiencies of 52%-87%. Furthermore, all iridium(III) complexes exhibited good thermal stability, and the thermal decomposition temperatures were 313-390 °C (5% weight loss). Four iridium complexes of **Ir-1c**, **Ir-2c**, **Ir-3c**, and **Ir-2b** were selected for spin-coated electroluminescent devices with a doping concentration of 9%. The results show that the change of the primary and secondary ligands has a large effect on the luminescent color and luminescent efficiency of the light-emitting diodes. The **Ir-3c**-doped spin-coated devices

收稿日期: 2021-09-13。收修改稿日期: 2021-11-30。

辽宁省自然科学基金(No.2020-MS-282)资助。

*通信联系人。E-mail: lixiao@ustl.edu.cn

had the highest device efficiency with an external quantum efficiency of 10.2%, a current efficiency of up to $30.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, and a maximum power efficiency of $14.7 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$.

Keywords: benzimidazole; iridium complexes; fluorine chemistry; auxiliary ligands; solution spin-coating

磷光金属配合物具有重金属螯合结构,因此可以通过重原子效应来增大自旋轨道耦合作用,使得禁阻的三线态激子的光辐射衰减成为可能,理论上内量子效率可达100%^[1-2]。在磷光金属配合物中,铱配合物因其具有发光效率高、热稳定性好、三线态辐射寿命短、发射光范围广等特点获得了人们的广泛关注^[3-7]。

现阶段,对于中性铱配合物光物理性质的调控,一般可通过设计新的主配体骨架结构或在已有配体的结构基础上进行化学修饰^[7-14]。此外,在配合物中引入不同空间位阻的辅助配体可以显著降低三重态-三重态湮灭和自猝灭^[15-16]。2016年,Xu等以氟代2-苯基吡啶为主配体设计、合成了2个蓝色磷光 Ir(III)配合物^[17]。其中,配合物 $(\text{F}_{2,4}\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{tfmptz})$ 在二氯甲烷中的最大发射峰为 457 nm,相比于 $(\text{F}_{3,4,5}\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{tfmptz})$ 的最大发射波长(469 nm)蓝移了 12 nm。2016年,Mao等^[18]以 2-(4-叔丁基苯基)-1-苯基-1*H*-苯并[d]咪唑为主配体和不同氟修饰吡啶-1,2,4-三唑基衍生物作为辅助配体,合成了5个中性杂配 Ir(III)配合物 **1~5**,其中基于五氟取代辅助配体

的磷光体 **5** 的重掺杂浓度器件效率优异,且电流效率最高,达到了 $32.6 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$,但多个氟原子导致了相对较高的效率滚降。氟原子作为强吸电子基,将其引入环金属配合物可以有效降低发光材料的 HOMO/LUMO 能级,以此提高电子的传输能力^[19-20]。此外,2-吡啶甲酸(pic)、2-(5-三氟甲基-2*H*-[1,2,4]三唑-3-基)-吡啶(tftp)等 C^N 配体由于具有灵活的改性能力、良好的电子传输等优点,常被作为辅助配体应用于金属配合物的修饰合成中^[21-22]。因此,将环金属氟代配体与一系列 C^N 辅助配体结合,可以改善配合物的电化学性质,使其在高掺杂浓度下几乎不发生自猝灭现象,从而提高器件的发光效率。鉴于此,我们详细考察了氟化程度与辅助配体对相应 Ir(III)配合物的光物理性能的影响变化规律。

我们在 1,2-二苯基苯并咪唑的 2 位苯环上引入了不同数量的氟原子进行修饰得到主配体,分别结合不同的辅助配体(乙酰丙酮(acac)、pic 和 tftp),合成了 9 个氟代二苯基苯并咪唑铱配合物 **Ir-1a~Ir-3c** (图1),并对其光物理性质、电化学和热稳定性性质进行了一系列表征。在此基础上,选取了配合物

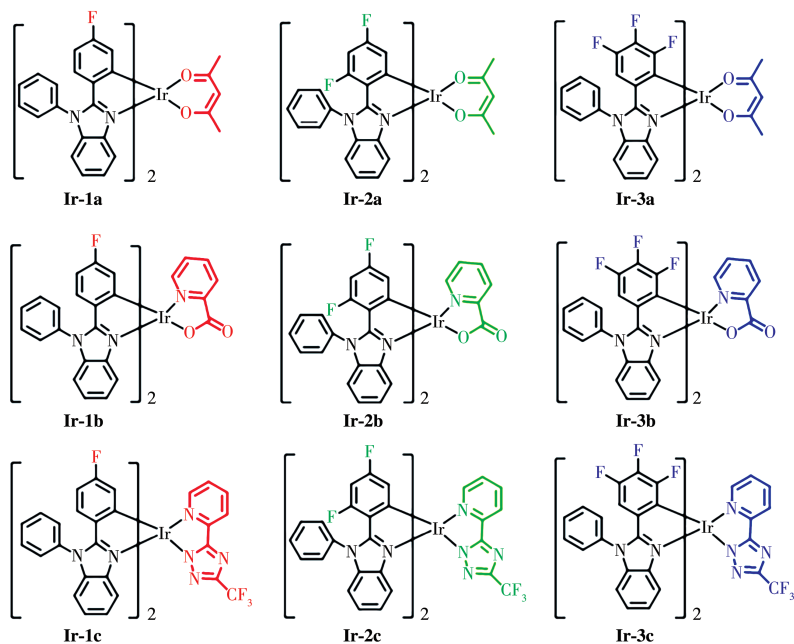


图1 含有不同辅助配体的氟代二苯基苯并咪唑铱配合物

Fig.1 Fluorinated diphenylbenzimidazole iridium complexes with different auxiliary ligands

Ir-1c、**Ir-2c**、**Ir-3c**、**Ir-2b**作为掺杂发光材料,通过溶液旋涂制备电致发光器件。其中,基于**Ir-3c**的发光器件性能表现最为优异,其外量子效率、电流效率和最大功率效率分别达到了10.2%、30.3 cd·A⁻¹和14.7 lm·W⁻¹,远远高于**Ir-1c**和**Ir-2c**的器件性能。由此可见,通过在主配体上引入不同数量吸电子的氟原子可以显著提高电致发光器件的器件性能。此外,**Ir-2b**和**Ir-2c**掺杂器件的器件性能对比结果表明,具有吸电子能力的辅助配体tftp的引入对器件的发光颜色具有显著的影响,最大发射波长蓝移达16 nm。

1 实验部分

1.1 试剂及主要仪器

主配体的合成参考本课题组论文^[23],其它所用药品和试剂均为市售分析纯。

采用PerkinElmer Lambda-900紫外可见分光光度仪测定紫外可见光吸收光谱。采用PerkinElmer LS-55荧光分光光谱仪测定荧光光谱。采用Bruker AVANCE 500/600核磁共振波谱仪测定核磁共振波谱。采用Agilent 1260/6530 Q-TOF液质联用仪测定高分辨质谱。采用CHI660D电化学工作站测定循环伏安曲线。采用PerkinElmer TG-DTA 6300热重分析仪测定热稳定性。采用苏州弗士达KW-4A旋转涂布机旋涂制备电致发光器件的空穴传输层和发光层。采用沈阳科诚KC-BMCVD-Ⅱ真空镀膜机真空热沉积电致发光器件的非旋涂层。采用苏州弗士达BM-7/PR655光电测试平台测试旋涂器件的电致发光性能。

1.2 配合物的合成

铱配合物的一般合成过程如下:在两口烧瓶内投入1.02 mmol相应的氟代1,2-二苯基苯并咪唑主配体和0.5 mmol IrCl₃·3H₂O,并加入12 mL混合溶剂乙二醇乙醚/水(3:1, V/V),在氮气保护下加热到110 ℃,回流24 h。反应完毕后,将反应液冷却至室温,随后倒入饱和食盐水,析出固体后,抽滤并干燥,得到铱二氯桥中间体。

将未经提纯的中间体与2.5 mmol碳酸钾、1.0 mmol辅助配体(acac-pic和tftp)和6 mL乙二醇乙醚加入两口烧瓶中,在氮气保护下,加热至120 ℃回流24 h。反应结束后,冷却至室温,随后倒入饱和食盐水,抽滤并干燥,柱层析得到目标产物。

Ir-1a:亮绿色粉末状固体,收率51%。¹H NMR

(500 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.76(s, 6H), 7.69(d, *J*=5.4 Hz, 6H), 7.38(s, 4H), 7.22(s, 2H), 6.71~6.60(m, 2H), 6.32(t, *J*=8.3 Hz, 2H), 6.17(d, *J*=9.6 Hz, 2H), 5.41(s, 1H), 1.95(s, 6H)。¹³C NMR(125 MHz, CD₂Cl₂): δ 185.32, 163.55, 162.81, 161.53, 152.60, 139.99, 136.59, 135.19, 131.80, 130.48, 130.23, 128.30, 126.60, 124.18, 123.36, 120.90, 116.06, 110.80, 107.45, 107.27, 101.19, 53.60, 53.38, 53.17, 52.95, 27.94。HRMS(APCI, *m/z*): C₄₃H₃₁F₂IrN₄O₂([M+H]⁺) 理论值867.211 7;实验值867.211 0。

Ir-2a:亮绿色粉末状固体,收率47%。¹H NMR(500 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.66(s, 8H), 7.57(s, 1H), 7.39(s, 4H), 7.20(s, 2H), 6.18(t, *J*=10.0 Hz, 2H), 6.00(d, *J*=8.3 Hz, 2H), 5.38(s, 1H), 1.93(s, 6H)。¹³C NMR(125 MHz, CD₂Cl₂): δ 184.99, 163.72, 161.81~161.56, 158.81, 156.73, 152.80, 138.98, 137.13, 136.13, 128.85, 128.64, 126.87, 123.85, 123.17, 118.55, 116.31, 115.43, 111.08, 100.65, 96.33, 96.11, 95.90, 52.96, 52.74, 52.52, 52.31, 27.30。HRMS(APCI, *m/z*): C₄₃H₂₉F₄IrN₄O₂([M+H]⁺) 理论值903.192 9;实验值903.192 4。

Ir-3a:黄色粉末状固体,收率49%。¹H NMR(500 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.98(s, 6H), 7.86(dd, *J*=5.2, 6.6 Hz, 4H), 7.78(s, 2H), 7.57(s, 4H), 7.36(d, *J*=7.1 Hz, 2H), 6.72~6.46(m, 2H), 5.63(s, 1H), 2.14(s, 6H)。¹³C NMR(125 MHz, CD₂Cl₂): δ 185.44, 140.84, 136.09, 134.76, 130.80~130.49, 128.27, 124.22, 123.70, 116.23, 110.85, 109.23, 101.38, 53.59, 53.37, 53.15, 52.94, 27.85。HRMS(APCI, *m/z*): C₄₃H₂₇F₆IrN₄O₂([M+H]⁺) 理论值939.174 0;实验值939.174 4。

Ir-1b:黄绿色粉末状固体,收率90%。¹H NMR(600 MHz, CDCl₃): δ 8.30(d, *J*=7.6 Hz, 1H), 8.08(dd, *J*=32.6, 6.5 Hz, 2H), 7.95(td, *J*=7.7, 1.5 Hz, 1H), 7.74~7.64(m, 7H), 7.61~7.51(m, 3H), 7.46~7.42(m, 1H), 7.31(ddd, *J*=24.4, 8.1, 4.1 Hz, 2H), 7.14(dd, *J*=11.4, 4.0 Hz, 1H), 7.10~7.00(m, 2H), 6.90~6.83(m, 1H), 6.65(dd, *J*=8.6, 5.7 Hz, 1H), 6.57(dd, *J*=8.7, 5.6 Hz, 1H), 6.32(dddd, *J*=43.9, 17.7, 8.8, 2.6 Hz, 3H), 6.01(dd, *J*=9.9, 2.5 Hz, 1H), 5.64(d, *J*=8.2 Hz, 1H)。HRMS(APCI, *m/z*): C₄₄H₂₈F₂IrN₅O₂([M+H]⁺) 理论值890.191 3;实验值890.191 9。

Ir-2b:黄绿色粉末状固体,收率65%。¹H NMR(500 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.24(d, *J*=7.8 Hz, 1H), 8.02(dd, *J*=14.9, 6.6 Hz, 3H), 7.85~7.53(m, 8H), 7.43(s, 4H),

7.33(dt, $J=15.3, 7.3$ Hz, 2H), 7.22(t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.10(d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.96(t, $J=7.7$ Hz, 1H), 6.23(dt, $J=34.2, 10.3$ Hz, 2H), 6.11(d, $J=8.8$ Hz, 1H), 5.81(d, $J=8.6$ Hz, 1H), 5.67(d, $J=8.3$ Hz, 1H)。HRMS(APCI, m/z): $C_{44}H_{26}F_4IrN_5O_2([M+H]^+)$ 理论值 926.165 2; 实验值 926.175 5。

Ir-3b: 绿色粉末状固体, 收率 31%。 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 8.28(d, $J=7.6$ Hz, 1H), 8.12(d, $J=7.3$ Hz, 2H), 8.01(td, $J=7.7, 1.4$ Hz, 1H), 7.78~7.63(m, 7H), 7.51(tt, $J=7.8, 3.3$ Hz, 4H), 7.29(ddd, $J=11.4, 9.0, 4.0$ Hz, 2H), 7.14(t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.00(dd, $J=16.2, 8.2$ Hz, 2H), 6.84(t, $J=7.4$ Hz, 1H), 6.38(dd, $J=10.2, 6.3$ Hz, 1H), 6.30(dd, $J=10.4, 6.1$ Hz, 1H), 5.53(d, $J=8.3$ Hz, 1H)。HRMS(APCI, m/z): $C_{44}H_{24}F_6IrN_5O_2([M+H]^+)$ 理论值 962.153 6; 实验值 962.154 5。

Ir-1c: 绿色粉末状固体, 收率 93%。 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 8.29(d, $J=7.9$ Hz, 1H), 8.02(d, $J=5.3$ Hz, 1H), 7.91(td, $J=7.8, 1.4$ Hz, 1H), 7.73~7.65(m, 6H), 7.62(d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.58~7.52(m, 2H), 7.50(dd, $J=6.3, 3.3$ Hz, 1H), 7.25~7.21(m, 1H), 7.15(dt, $J=26.5, 7.6$ Hz, 2H), 7.11~6.95(m, 3H), 6.87(t, $J=7.7$ Hz, 1H), 6.62(ddd, $J=26.2, 8.7, 5.6$ Hz, 2H), 6.40(td, $J=8.8, 2.6$ Hz, 1H), 6.32(td, $J=8.8, 2.5$ Hz, 1H), 6.27~6.15(m, 2H), 6.09(dd, $J=9.8, 2.5$ Hz, 1H), 5.75(d, $J=8.3$ Hz, 1H)。HRMS(APCI, m/z): $C_{46}H_{28}F_5IrN_8([M+H]^+)$ 理论值 981.205 9; 实验值 981.206 0。

Ir-2c: 黄绿色粉末状固体, 收率 70%。 1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.34(d, $J=7.5$ Hz, 1H), 8.17~7.97(m, 2H), 7.69~7.44(m, 9H), 7.40~6.97(m, 6H), 6.36~5.83(m, 5H), 5.36(s, 3H)。HRMS(APCI, m/z): $C_{46}H_{26}F_7IrN_8([M+H]^+)$ 理论值 1 017.187 1; 实验值 1 017.187 2。

Ir-3c: 黄绿色粉末状固体, 收率 88%。 1H NMR

(600 MHz, $CDCl_3$): δ 8.23(d, $J=7.9$ Hz, 1H), 8.10(d, $J=5.2$ Hz, 1H), 7.92(t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.68(dd, $J=12.8, 4.1$ Hz, 6H), 7.54(d, $J=5.9$ Hz, 3H), 7.46(d, $J=3.3$ Hz, 1H), 7.28(d, $J=6.4$ Hz, 1H), 7.09(dt, $J=28.8, 7.7$ Hz, 2H), 7.02~6.86(m, 3H), 6.79(t, $J=7.7$ Hz, 1H), 6.27(dd, $J=24.7, 11.6$ Hz, 2H), 6.01(d, $J=8.3$ Hz, 1H), 5.63(d, $J=8.3$ Hz, 1H)。 $C_{46}H_{24}F_9IrN_8([M+H]^+)$ 理论值 1 053.168 2; 实验值 1 053.168 8。

2 结果与讨论

2.1 铱配合物的光物理性质

九个磷光铱配合物在二氯甲烷($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中的 UV-Vis 光谱如图 2 所示。铱配合物 **Ir-1a~Ir-3c** 在小于 350 nm 的紫外吸收区的多重强吸收峰可归属于配体自旋允许 $\pi-\pi^*$ 跃迁(1LC)的贡献。**Ir-1a**、**Ir-1b**、**Ir-1c** 三个配合物的 UV-Vis 光谱在 350 nm 以下存在 3 个不同程度的强吸收峰。**Ir-2a**、**Ir-2b** 等其余 6 个配合物光谱形状相似但在 350 nm 以下仅出现 2 个强吸收峰。波长大于 350 nm 的弱吸收带主要是由金属到配体间的电荷转移(3MLCT 和 1MLCT)所致, 表明了金属铱和配体之间存在强烈的自旋轨道耦合, 这使得单线态和三线态充分混合, 加强了配合物的磷光发射。

从光致发光光谱(图 2)可以看出, 9 个配合物的最大发射波长位于 487~502 nm 范围内, 呈现出绿光到蓝绿光的磷光发射。由图 2 和表 1 可知, 引入强吸电子氟原子可以有效地调控配合物的发光颜色, 使配合物最大发射波长大幅度蓝移^[23], 但随着氟化程度的改变, 基于同一辅助配体的发光配合物的颜色变化并不明显。此外, 当主配体相同时, 相对于辅助配体 acac, 基于 pic 和 tftp 辅助配体的配合物发射波长均发生了蓝移, 其中 tftp 系列的配合物蓝移

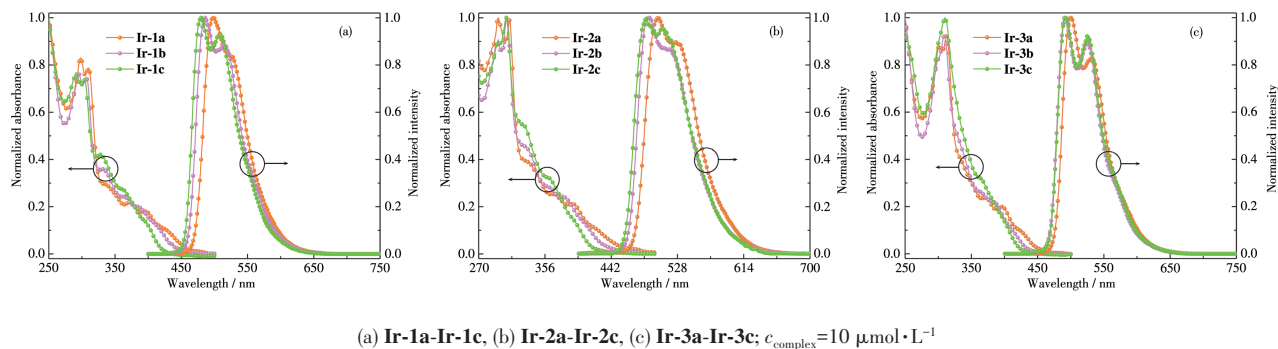


图 2 室温下铱配合物在二氯甲烷溶液中的 UV-Vis 光谱和光致发光光谱

Fig. 2 UV-Vis and photoluminescence spectra of the iridium complexes in CH_2Cl_2 at room temperature

表1 铱配合物的光物理性质、热稳定性和电化学性质

Table 1 Photophysical, thermostability and electrochemical properties of the iridium complexes

Complex	$\lambda_{\text{abs}}^a / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}^a / \text{nm}$		$E_{T_1}^b / \text{eV}$	$\Phi^c / \%$	$T_d^d / ^\circ\text{C}$	$E_{\text{HOMO}}^e / \text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}^e / \text{eV}$	E_g^e / eV
		Main	Shoulder						
Ir-1a	297, 310, 343	497	532	2.44	82	363	-5.23	-2.72	2.51
Ir-1b	295, 309, 331	487	517	2.38	52	313	-5.39	-2.83	2.56
Ir-1c	291, 305, 329	480	508	2.57	79	313	-5.56	-2.76	2.80
Ir-2a	295, 312, 335	502	529	2.47	81	370	-5.35	-2.79	2.56
Ir-2b	295, 306, 332	492	519	2.53	78	365	-5.42	-2.76	2.66
Ir-2c	296, 306, 329	487	509	2.58	87	390	-5.70	-2.89	2.81
Ir-3a	314, 375	500	530	2.46	73	386	-5.41	-2.84	2.57
Ir-3b	307, 366	491	525	2.50	71	376	-5.60	-2.92	2.68
Ir-3c	311, 363	491	525	2.51	75	370	-5.58	-2.83	2.75

^a Measured in CH_2Cl_2 solution with concentration of $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ^b Triplet energy estimated from the highest-energy vibronic sub-band of the phosphorescence spectrum in 2-methyltetrahydrofuran at 77 K, $\lambda_{\text{ex}}=365 \text{ nm}$; ^c Photoluminescence quantum yields in deaerated CH_2Cl_2 ;

^d Decomposition temperatures of 5% weight loss; ^e $E_{\text{HOMO}}=-(E_{\text{onset}}^{\text{ox}}+4.4)$, $E_g=1240/\lambda$, $E_{\text{LUMO}}=E_g+E_{\text{HOMO}}$.

的幅度最大,**Ir-1c**相比于**Ir-1a**蓝移了17 nm。因此氟原子的引入可以对配合物的发光性能产生较大的影响,但氟化程度对于配合物的颜色调节并没有突出的作用,而改变辅助配体,特别是引入tftp配体,可以使得配合物的发光颜色得到明显的调节。同时,以 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})(0.34)$ 为标准,测得了9个配合物的发光效率(表1),除**Ir-1b**发光效率($\Phi=52\%$)较低外,其余配合物发光效率为71%~87%,表现优异。此外,引入氟原子修饰苯并咪唑铱配合物可有效地提高配合物的发光效率^[23],且以tftp为辅助配体的铱配合物在调节发光颜色的同时兼顾了发光效率的提升。将9个铱配合物溶于2-甲基四氢呋喃,在液氮的环境下(77 K)测得低温磷光发射光谱如图3所

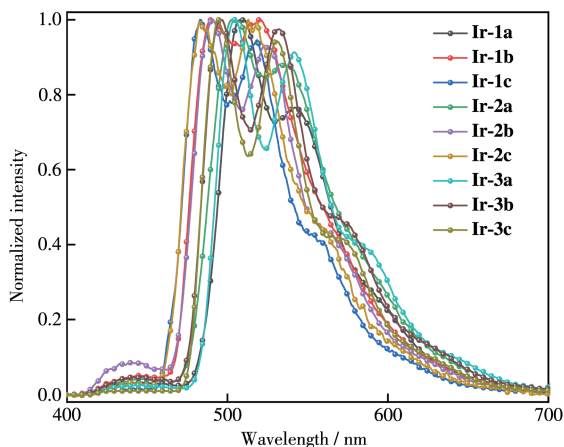


图3 铱配合物在2-甲基四氢呋喃中的低温(77 K)磷光光谱

Fig.3 Low-temperature (77 K) phosphorescence spectra of the iridium complexes in 2-methyltetrahydrofuran

示。从图3和表1可以得知,配合物的三线态能级处于2.38~2.58 eV的范围内,均小于CDBP(4,4'-二(9H-咔唑-9-基)-2,2'-二甲基联苯)的三线态能级(3.0 eV)。因此在后续溶液旋涂器件制备中,CDBP可以作为该系列磷光发光材料的主体,有效地进行能量传递^[24]。

2.2 铱配合物的电化学性质与热稳定性

利用循环伏安法(CV)研究了9个铱配合物的电化学性质。由图4的CV曲线可得到配合物的起始氧化电位,与紫外可见吸收光谱和荧光光谱相结合可计算得出配合物的HOMO/LUMO能级,具体数据见表1。结果表明,主配体接受电子能力随着引入氟原子数量的增加而逐渐增强,使得配合物LUMO能级和 E_g 逐渐降低,导致发射波长红移。此外,基

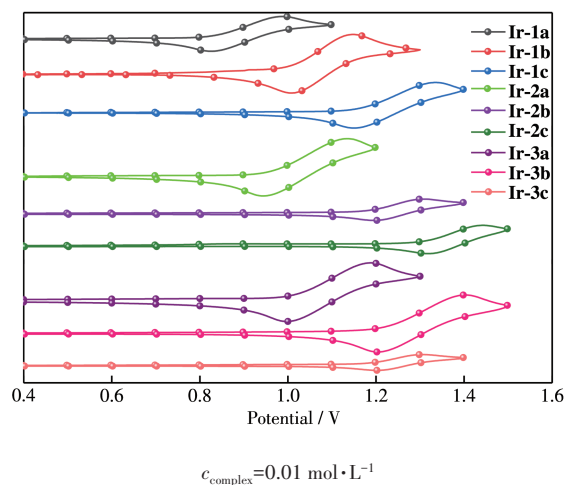


图4 铱配合物在二氯甲烷中的CV曲线

Fig.4 CV curves of the iridium complexes in CH_2Cl_2

于不同辅助配体的铱配合物的氧化电位明显不同,且以 tftp 为辅助配体的配合物氧化电位更高, HOMO 能级更低, 导致分子能隙变宽, 蓝移现象最为明显, 与含 acac 辅助配体的配合物相比, 蓝移了 9~17 nm。

采用热重分析(TGA)研究了9个配合物在氮气气氛下的热稳定性能。如图5所示,所有铱配合物

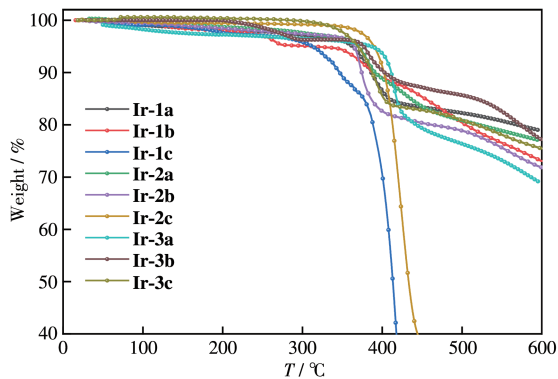


图5 铱配合物在N₂气氛中升温速率为10 °C·min⁻¹的TGA曲线

Fig.5 TGA curves of the iridium complexes at a heating rate of 10 °C·min⁻¹ in N₂ atmosphere

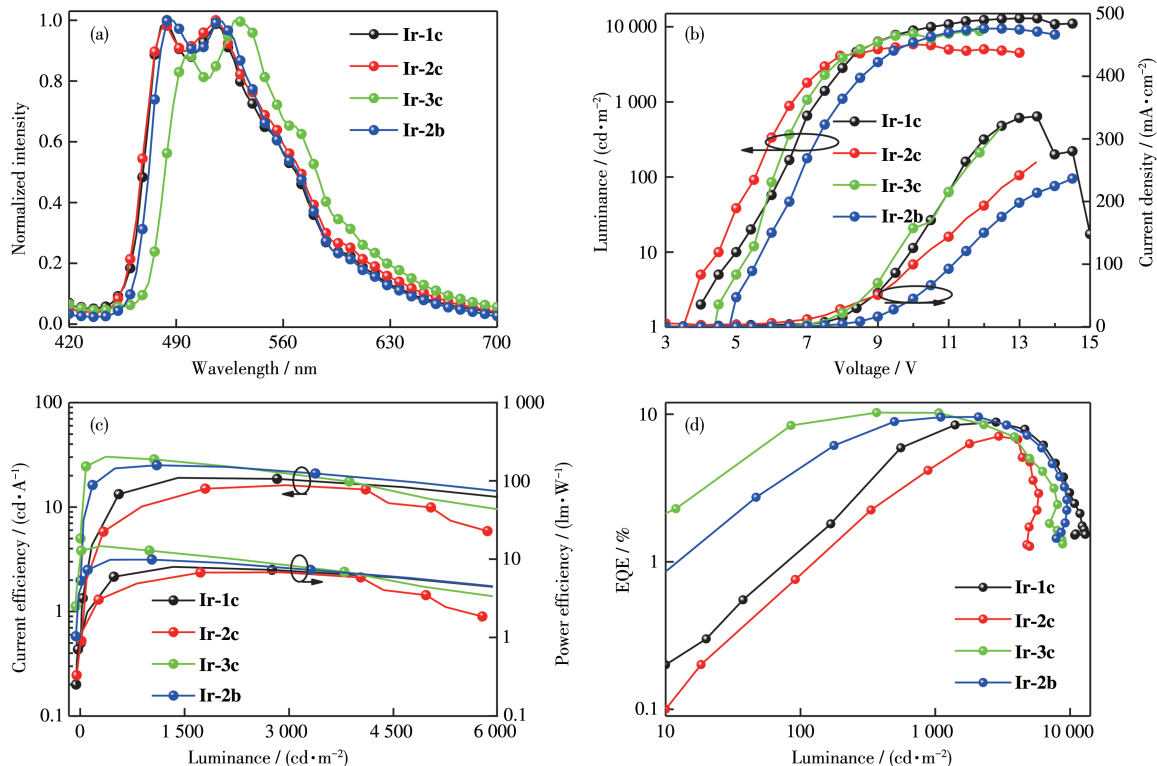


图6 铱配合物掺杂器件的电致发光性能: (a) 电致发光光谱; (b) 亮度-电流效率-功率效率特性曲线; (c) 亮度-电压-电流密度特性曲线; (d) 外量子效率随亮度的变化曲线

Fig.6 Electroluminescent performances of the devices doped with the iridium complexes: (a) electroluminescence spectra; (b) luminance-current efficiency-power efficiency characteristic curves; (c) luminance-voltage-current density characteristic curves; (d) external quantum efficiency-luminance characteristic curves

都表现出了良好的热稳定性能,在失重5%的情况下,热分解温度处于313~390 °C的范围内。具体电化学性能与热稳定性数据如表1所示。

2.3 铱配合物的电致发光性能

为了进一步探讨主配体氟化程度和辅助配体对铱配合物光电性能的影响,选取 **Ir-1c**、**Ir-2c**、**Ir-3c**、**Ir-2b** 以9%的掺杂浓度制备了溶液旋涂电致发光器件,结构为ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/CDBP:Ir(III) complex(30 nm)/TPBi(50 nm)/LiQ(2 nm)/Al。图6a为器件的电致发光光谱图。基于4个配合物的器件的最大发射峰分别位于482 nm(515 nm)、482 nm(515 nm)、486 nm(519 nm)、498 nm(530 nm)处(括号中为肩峰),发射波长在蓝绿色到绿色区域。由图可知,基于配合物 **Ir-1c**、**Ir-2c**、**Ir-3c** 掺杂器件的发射谱图几乎重合,表明主配体氟化程度对配合物发光颜色的影响可忽略不计。而基于同一主配体的配合物 **Ir-2c** 和 **Ir-2b** 相比较, **Ir-2c** 的最大发射峰蓝移了16 nm,这表明含有强吸电子基团的 tftp 作为辅助配体可有效地调控铱配合物的电化学性质,进而改

变配合物的发光颜色。

图6b和6c为器件的电压与亮度、电流密度及功率效率之间的关系曲线图。所有器件的启亮电压为3.5~4.0 V,相对较低,最大的亮度分别可达12 970、5 850、8 805、9 480 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。在最大亮度的情况下,也实现了较高的电流效率和功率效率,分别为19.1、16.2、30.3和25.1 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 以及8.0、6.8、14.7和9.9 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$,且有相对较低的效率滚降。图6d为器件的外量子效率(EQE)和亮度之间的关系曲线图。从图中可以看出,在一定范围内,器件的外量子效

率随亮度的增大而增强。其中基于**Ir-3c**的器件外量子效率可达10.2%,明显高于其余3个配合物**Ir-1c**、**Ir-2c**、**Ir-2b**的外量子效率(8.8%、7.1%、9.6%)。当器件的亮度超过5 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,器件的外量子效率有不同程度的降低,但并不影响器件整体的性能。总体而言,对于含ftfp辅助配体的氟代二苯基苯并咪唑铱配合物,随着氟原子个数的增加,发光效率逐渐增大,说明氟原子的引入可有效改善器件的发光效率。

表2 铱配合物掺杂器件电致发光性能

Table 2 Electroluminescent performances of the devices doped with the iridium complexes

Dopant	$V_{\text{turn-on}}^a / \text{V}$	$L_{\text{max}}^b / (\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	EQE ^c / %	LE ^c / ($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)	PE ^c / ($\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$)	$\lambda_{\text{EL-max}} / \text{nm}$	
						Main	Shoulder
Ir-1c	3.5	12 970	8.8, 1.8, 8.5	19.1, 4.4, 19.0	8.0, 2.1, 7.8	482	515
Ir-2c	3.5	5 850	7.1, 6.3, 2.2	16.2, 2.0, 14.9	6.8, 1.2, 4.9	482	515
Ir-3c	4.5	8 805	10.2, 8.3, 10.2	30.3, 24.4, 28.9	14.7, 12.8, 12.8	486	519
Ir-2b	4.5	9 480	9.6, 9.2, 6.5	25.1, 16.2, 25.1	9.9, 7.2, 9.9	498	530

^a Turn-on voltage; ^b Maximum luminance; ^c Order of measured efficiency values: maximum, values at 100 and 1 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$, respectively.

3 结 论

合成了一系列基于不同辅助配体的氟代二苯基苯并咪唑环金属铱配合物,并采用高分辨质谱、核磁等测试方法对配合物的结构进行了表征。研究了主配体氟化程度和辅助配体对苯并咪唑铱配合物光物理性能的影响规律。基于**Ir-1c**、**Ir-2c**、**Ir-3c**和**Ir-2b**为掺杂发光材料的溶液旋涂电致发光器件均表现出了良好的发光性能。其中基于**Ir-3c**的器件性能表现最为优异,其外量子效率可达10.2%,最大电流效率可达30.3 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$,最大功率效率为14.7 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。总而言之,随着氟化程度的增大,苯并咪唑铱配合物发光颜色基本不变化,而发光器件的效率显著提高;不同极性辅助配体的引入,可以显著调节配合物的发光颜色。因此,通过合理地调控配合物的氟化程度与不同的辅助配体单元可以为磷光铱配合物发光材料的设计提供有效的策略。

参考文献:

- [1]黄维,密保秀,高志强. 有机电子学. 北京: 科学出版社, 2011:267-268
- HUANG W, MI B X, GAO Z Q. *Organic Electronics*. Beijing: Science Press, 2011:267-268

- [2]Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R. Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices. *Nature*, **1998**,**395**(6698):151-154
- [3]李红岩,黄一川,李振彪,郭虹琦,杨欣,杨婷婷,卢爱党. 一种红光铱配合物的合成和电致发光性能. 无机化学学报, **2018**,**34**(12):2211-2218
- LI H Y, HUANG Y C, LI Z B, GUO H Q, YANG X, YANG T T, LU A D. Synthesis and Electroluminescence of a Red Iridium Complex. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2018**,**34**(12):2211-2218
- [4]Ding L, Zang C X, Wen L L, Shan G G, Gao Y, Sun H Z, Xie W F, Su Z M. High-Performance and Stable Warm White OLEDs Based on Orange Iridium (III) Phosphors Modified with Simple Alkyl Groups. *Organometallics*, **2020**,**39**(18):3384-3393
- [5]Luo X F, Qu Z Z, Han H B, Su J, Yan Z P, Zhang X M, Tong J J, Zheng Y X, Zuo J L. Carbazole-Based Iridium(III) Complexes for Electrophosphorescence with EQE of 32.2% and Low Efficiency Roll-Off. *Adv. Opt. Mater.*, **2020**,**9**(3):2001390
- [6]Chen Z Q, Bian Z Q, Huang C H. Functional Ir^{III} Complexes and Their Application. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**(13):1534-1539
- [7]Chen S N, Gai X, Liang J, Ye K Q, Liu Y, Wang Y. Highly Efficient Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Based on Novel Bipolar Iridium Complexes with Easily-Tuned Emission Colors by Adjusting Fluorine Substitution on Phenylpyridine Ligands. *J. Mater. Chem. C*, **2021**,**9**(26):8329-8336
- [8]Hu Y X, Xia X, He W Z, Tang Z J, Lv Y L, Li X, Zhang D Y. Recent Developments in Benzothiazole - Based Iridium (III) Complexes for Application in OLEDs as Electrophosphorescent Emitters. *Org. Electron.*, **2019**,**66**:126-135

- [9] Rai V K, Nhshiura M, Takimoto M, Zhao S S, Liu Y, Hou Z M. Bis-cyclometalated Iridium(III) Complexes Bearing Ancillary Guanidinate Ligands. Synthesis, Structure, and Highly Efficient Electroluminescence. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*(2):822-835
- [10] Monti F, Kessler F, Delgado M, Frey J, Bazzanini F, Accorsi G, Armaroli N, Bolink H J, Orti E, Scopelliti R, Nazeeruddin M K, Baranoff E. Charged Bis-cyclometalated Iridium(III) Complexes with Carbene-Based Ancillary Ligands. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*(18):10292-10305
- [11] Sahin C, Goren A, Varlikli C. Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Iridium Complexes with Amidinate Ligands. *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *772-773*:68-78
- [12] Kang D M, Kang J W, Park J W, Jung S O, Lee S H, Park H D, Kim Y H, Shin S C, Kim J J, Kwon S K. Iridium Complexes with Cyclo-metalated 2-Cycloalkenyl-Pyridine Ligands as Highly Efficient Emitters for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*(10):2003-2007
- [13] Xiao L X, Chen Z J, Qu B, Luo J X, Kong S, Gong Q H, Kido J J. Recent Progresses on Materials for Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*(8):926-952
- [14] Chen X W, Liao J L, Liang Y M, Ahmed M O, Tseng H E, Chen S A. High-Efficiency Red-Light Emission from Polyfluorenes Grafted with Cyclometalated Iridium Complexes and Charge Transport Moiety. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*(3):636-637
- [15] Lee S H, Kim S O, Shin H, Yun H J, Yang K, Kwon S K, Kim J J, Kim Y H. Deep-Blue Phosphorescence from Perfluoro Carbonyl-Substituted Iridium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(38):14321-14328
- [16] Miao Y Q, Tao P, Gao Long, Li X L, Wei L W, Liu S J, Wang H, Xu B S, Zhao Q. Highly Efficient Chlorine Functionalized Blue Iridium(III) Phosphors for Blue and White Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 20%. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*(25):6656-6665
- [17] Sun P, Wang K X, Zhao B, Yang T T, Xu H X, Miao Y Q, Wang H, Xu B S. Blue-Emitting Ir(III) Complexes Using Fluorinated Bipyridyl as Main Ligand and 1,2,4-Triazol as Ancillary Ligand: Syntheses, Photophysical Properties and Performances in Devices. *Tetrahedron*, **2016**, *72*(50):8335-8341
- [18] Mao H T, Zang C X, Wen L L, Shan G G, Sun H Z, Xie W F, Su Z M. Ir(III) Phosphors Modified with Fluorine Atoms in Pyridine-1,2,4-triazolyl Ligands for Efficient OLEDs Possessing Low-Efficiency Roll-Off. *Organometallics*, **2016**, *35*(22):3870-3877
- [19] Kang H J, Lee K H, Lee S J, Seo J H, Kim Y K, Yoon S S. Highly Efficient Red Phosphorescent OLEDs Based on Ir(III) Complexes with Fluorine-Substituted Benzoylphenylpyridine Ligand. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2010**, *31*(12):3711-3717
- [20] Kessler F, Watanabe Y, Sasabe H, Katagiri H, Nazeeruddin M K, Gratzel M, Kido J J. High-Performance Pure Blue Phosphorescent OLED Using a Novel Bis-heteroleptic Iridium(III) Complex with Fluorinated Bipyridyl Ligands. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*(6):1070-1075
- [21] Kim J B, Han S H, Yang K, Kwon S K, Kim J J, Kim Y H. Highly Efficient Deep-Blue Phosphorescence from Heptafluoropropyl-Substituted Iridium Complexes. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*(1):58-61
- [22] Xu H X, Wang F, Wang K X, Sun P, Li J, Yang T T, Wang H, Xu B S. Two Novel Bipolar Ir(III) Complexes Based on 9-(4-(Pyridin-2-yl)phenyl)-9H-carbazole and N-Heterocyclic Ligand. *Dyes Pigm.*, **2017**, *146*:316-322
- [23] Zhao J H, Hu Y X, Dong Y, Xia X, Chi H J, Xiao G Y, Li X, Zhang D Y. Novel Bluish Green Benzimidazole-Based Iridium(III) Complexes for Highly Efficient Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *New J. Chem.*, **2017**, *41*(5):1973-1979
- [24] 刘红梅, 郑才俊, 何鉴, 张晓宏. 高效溶液法小分子磷光电致发光器件研究. *影像科学与光化学*, **2008**, *26*(1):8-15
- LIU H M, ZHENG C J, HE J, ZHANG X H. High Efficient Solution Processed Small Molecular Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Imaging Science and Photochemistry*, **2008**, *26*(1):8-15