

# 混合配体型铱(III)配合物的合成及电致发光性能

马晓宇, 梁洁, 叶玲, 范勇, 徐家宁, 叶开其  
(吉林大学化学学院, 超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 采用4-甲基-2,5-二苯基吡啶(MDP)、5-甲基-2-苯基吡啶(PMP)作为配体,设计合成了2种新的绿色磷光铱(III)配合物 Ir(MDP)<sub>2</sub>(PMP)(**1**)和 Ir(MDP)(PMP)<sub>2</sub>(**2**).系统测试了2种配合物的光物理和电化学等性质,并通过单晶结构和理论计算讨论了材料的分子结构、堆积结构对光电性能的影响.利用配合物**1**和**2**制备的绿色磷光器件实现了高性能的电致发光,最大外量子效率(EQE)分别为22.4%和20.7%,功率效率(PE)分别为86.0和77.5 lm/W,且滚降较小.

**关键词** 有机电致磷光; 铱金属配合物; 混合配体

**中图分类号** O614.82; O626 **文献标志码** A

有机电致发光二极管(OLED)作为一类主动发光器件,具有发光效率高、功耗低、轻、薄、柔性及无视角限制等优点.经过数十年的快速发展,OLED技术在显示和照明等方面的应用达到或接近了实用化水平.OLED发光材料主要有荧光材料、磷光材料以及热致延迟荧光材料.其中,以金属铱Ir(III)配合物为代表的磷光材料具有更高、更稳定的效率和亮度,是目前绝大多数平板显示屏(包括手机和电视)所采用的主要发光材料体系<sup>[1~8]</sup>.多年来,相关领域的研究者们开发出大量性能优异的Ir(III)磷光配合物材料<sup>[9~14]</sup>,根据采用配体的不同可分为两类:一类是以经典配合物分子 Ir(ppy)<sub>3</sub>(ppy: bis(2-phenylpyridinato-N,C2'), 苯基吡啶)为代表的均配型铱配合物 Ir(C^N)<sub>3</sub>(C^N为有机螯合配体<sup>[15,16]</sup>);另一类是以 Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)(acac: acetylacetonate, β-羰基酮)为代表的非均配型铱配合物 Ir(C^N)<sub>2</sub>(LX)[其中LX为辅助配体,通常为含有β-羰基酮类、哌啶甲酸类、三唑等基团的有机分子<sup>[17~21]</sup>].辅助配体的主要作用是平衡电荷,对配合物分子的光电性能影响较小<sup>[22,23]</sup>.相比于 Ir(C^N)<sub>2</sub>(LX),均配型配合物 Ir(C^N)<sub>3</sub>具有更高的电致发光(EL)效率,器件耐受性更好,但配合物发光颜色的调整要通过对相应的C^N配体进行化学结构修饰来完成,合成步骤较复杂且很难实现一定波长范围内发光颜色的微调,这在很大程度上限制了材料体系的进一步丰富.

Ir(C^N<sub>1</sub>)<sub>n</sub>(C^N<sub>2</sub>)<sub>3-n</sub>(n=1,2)是一类含有不同C^N配体的混配型配合物,其发光颜色介于2种均配型配合物 Ir(C^N<sub>1</sub>)<sub>3</sub>和 Ir(C^N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>之间,通过对分子中C^N<sub>1</sub>和C^N<sub>2</sub>的比例(即n值)大小的控制,即可实现配合物发光颜色的调控,避免对C^N配体进行化学结构修饰等较为复杂的合成过程,是一种简单、高效的磷光配合物材料体系的扩展策略.然而,目前对于该类混合型磷光分子的报道仍然较少,其各项光电性能也需要进一步提高<sup>[24~26]</sup>.

本文以4-甲基-2,5-二苯基吡啶(MDP)和5-甲基-2-苯基吡啶(PMP)作为C^N配体,设计合成了2种混配型磷光铱金属配合物 Ir(MDP)<sub>2</sub>(PMP)(**1**)和 Ir(MDP)(PMP)<sub>2</sub>(**2**),并对2种材料的分子结构、单晶结构、光物理、电化学和热力学等性质进行了系统研究.利用磷光分子**1**和**2**作为掺杂发光客体制备了电致发光器件,其效率和亮度与相应的均配型分子基本相当,达到了很高的水平.研究结果表明混配型配合物发光分子是一类有发展前景的、新型的高性能磷光电致发光材料体系.更重要的是,

收稿日期: 2018-05-02. 网络出版日期: 2018-09-29.

基金项目: 国家重点研究发展计划项目(批准号: 2017YFB0404400)资助.

联系人简介: 叶开其,男,博士,教授,主要从事有机电致发光材料合成与器件性能研究. E-mail: yekq@jlu.edu.cn

同均配型配合物相比,混配型配合物具有不对称的分子构型,有利于提升相应器件的耐受性,从而实现更长的寿命<sup>[27,28]</sup>.

## 1 实验部分

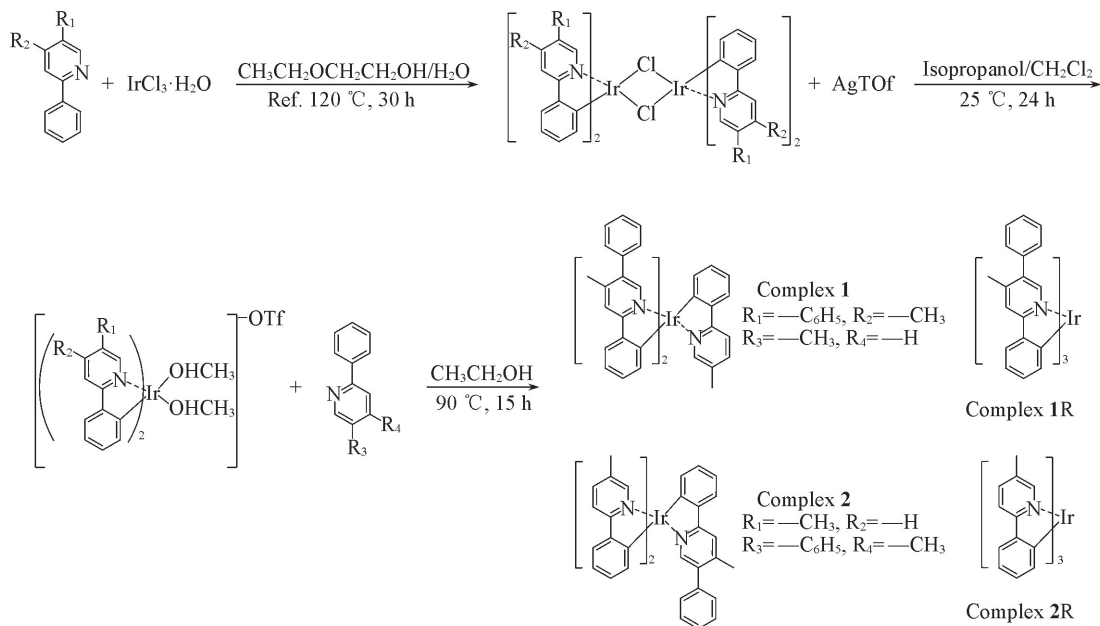
### 1.1 试剂与仪器

合成所用的试剂均为分析纯,未经进一步纯化处理. 4-甲基-2,5-二苯基吡啶、5-甲基-2-苯基吡啶、苯硼酸、四三苯基膦钨、三氯化铱和三氟甲基磺酸银均购自上海阿拉丁试剂公司; 碳酸钾、甲苯、乙二醇乙醚、异丙醇和二氯甲烷均购自北京化工厂.

BrukerAV600 型核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司),溶剂为  $\text{CDCl}_3$  (含内标 TMS); Scientific ITQ1100TMGC/MS 型质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); Vario EL Cube 型元素分析仪(德国 Elementar 公司); C9920-02G 型绝对量子效率测量系统(日本滨松公司); FLS920 型荧光分光光度计(英国 Edinburgh 公司); UV-2550 型分光光度计(日本 Shimadzu 公司); 100W 型电化学工作站(美国 BAS 公司),以铂电极为工作电极,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  电极为参比电极,铂丝为对电极,无水  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  作为溶剂,配成 0.1 mol/L 的溶液,扫描速率为 100 mV/s; Q500 型热重分析仪(美国 TA 公司),氮气气氛; 204 型差示扫描量热分析仪(德国 NETZSCH 公司),以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  速率进行升温,氮气气氛; PR650 型分光扫描式亮度色度计(美国 PhotoResearch 公司); K2400 型数字源表(美国 Keithley 公司); Sunlite Optical Parametric Oscillator(OPO) 可调谐激光器[美国 Continuum 公司,配有美国 Lecroy 公司的 Wave Runner6100 Digital Oscilloscope(1GHz) 数字示波器].

### 1.2 配合物的合成

合成过程均在无水无氧的惰性气体条件下进行. 配合物 **1** 和 **2** 的具体合成过程如 Scheme 1 所示.



**Scheme 1** Synthetic procedure of complexes **1** and **2** as well as chemical structures of the corresponding homoleptic complexes **1R** and **2R**

**1.2.1 配合物 1 的合成** 在氮气气氛下,向 250 mL 三口反应瓶中加入 2-苯基吡啶 7.35 g (30.00 mmol)、水合三氯化铱 3.53 g (10.00 mmol)、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (体积比 3:1) 120 mL. 加热回流 30 h 后冷却至室温. 加入蒸馏水 200 mL 后析出黄色固体,减压抽滤,用蒸馏水洗涤 3 次,真空干燥后得到 4-甲基-2,5-二苯基吡啶铱氯桥联配体黄色粉末 6.61 g, 收率 92.38%.

取 4-甲基-2,5-二苯基吡啶铱氯桥联配体 5.61 g (4 mmol) 加入到 250 mL 三口瓶中,加入二氯甲烷 100 mL, 搅拌溶解. 将三氟甲基磺酸银 2.26 g (8.8 mmol) 用 27 mL 异丙醇溶解后滴加到反应体系中. 于

25 °C 下搅拌 24 h. 将反应液用硅胶漏斗过滤, 二氯甲烷冲洗, 所收集液体经旋蒸浓缩后得到固体. 真空烘箱烘干, 得到黄色固体 7.05 g, 收率 98.56%.

向 250 mL 三口瓶中放入 80 mL 乙醇, 在氮气保护下加入上步生成的磺酸基化合物 4.47 g (5 mmol) 和 5-甲基-2-苯基吡啶 2.54 g (15 mmol). 升温至 90 °C, 恒温反应 15 h 后降到室温. 抽滤, 用热乙醇重结晶, 抽滤, 烘干, 得到黄色固体. 升华后得到配合物 **1** (2.54 g), 反应整体收率 50%. ESI-MS,  $m/z$ : 848.92 ( $M^+$ ) (计算值: 849.05).  $C_{48}H_{38}IrN_3$  元素分析实测值 (计算值, %): C 67.67 (67.90); H 4.35 (4.51); N 4.96 (4.95).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 7.75~7.61 (m, 6H), 7.51 (s, 1H), 7.37~7.29 (m, 9H), 7.13~7.10 (d,  $J=12$  Hz, 2H), 7.10~6.90 (d,  $J=80$  Hz, 2H), 6.86~6.89 (m, 9H), 2.37 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.05 (s, 3H).

1.2.2 配合物 **2** 的合成 配合物 **2** 的合成过程与配合物 **1** 相同, 只是配体参与反应顺序进行了改变 (Scheme 1), 最后收率 50%. ESI-MS,  $m/z$ : 772.88 ( $M^+$ ) (计算值: 772.96).  $C_{42}H_{34}IrN_3$  元素分析实测值 (计算值, %): C 64.93 (65.26); H 4.26 (4.43); N 5.50 (5.44).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 7.79~7.24 (m, 15H), 7.10~6.90 (d,  $J=80$  Hz, 2H), 6.90~6.80 (m, 8H), 2.37 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.03 (s, 3H).

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

通过溶剂挥发扩散法, 在乙酸乙酯的母液中获得了配合物 **1** 和 **2** 的单晶, 用 X 射线衍射仪收集数据后进行结构解析得到两种配合物的单分子结构和固态分子堆积结构图 (图 1). 在配合物 **1** 中, 金属铱原子与配体 MDP 中参与配位的 C, N 原子形成的夹角为 80.87°, 78.51°, 与配体 PMP 中参与配位的 C, N 原子形成的夹角为 79.94°, 均小于 90°, 形成的配合物比较稳定, 分子间存在苯环之间 C—H $\cdots\pi$  (0.2812, 0.2838 nm) 弱相互作用. 在配合物 **2** 中, 金属铱原子与配体 MDP 中参与配位的 C, N 原子形

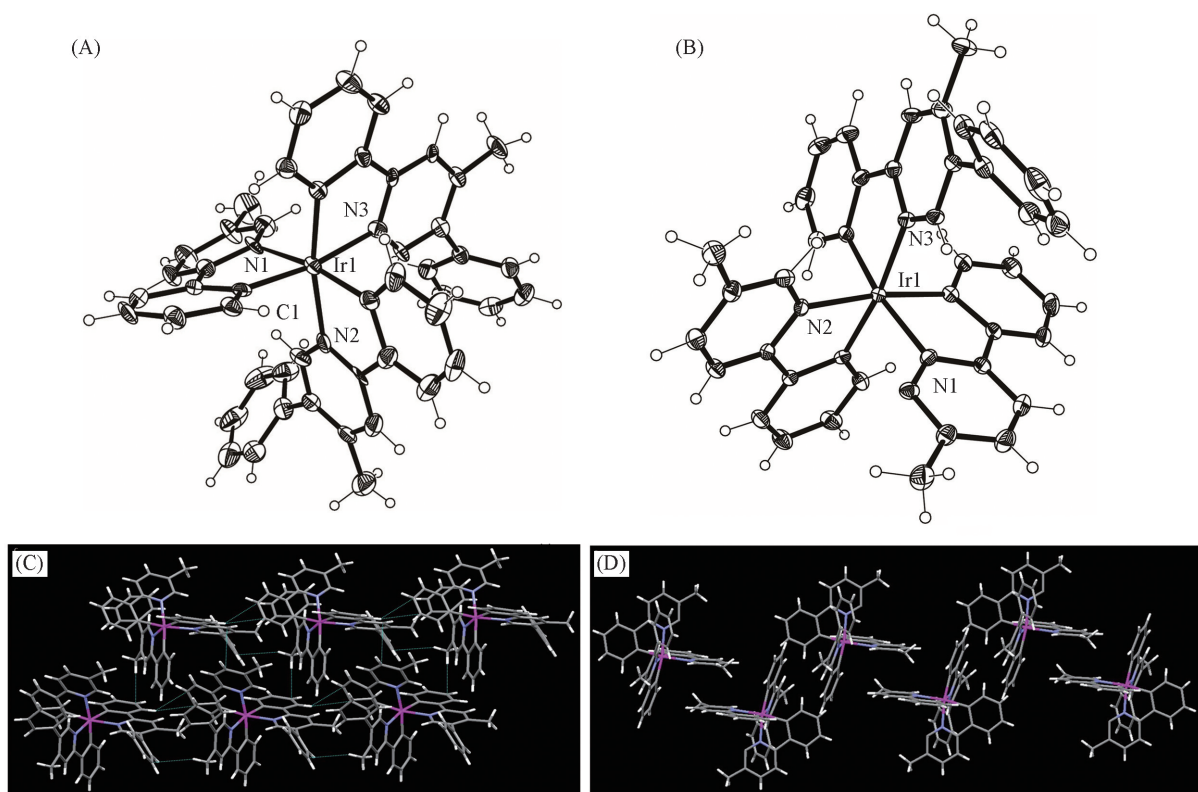


Fig.1 X-ray molecular structures of complexes **1**(A) and **2**(B), and packing structures of complexes **1**(C) and **2**(D)

成的夹角为  $79.65^\circ$ ，与配体 PMP 中参与配位的 C, N 原子形成的夹角为  $79.67^\circ$  和  $79.36^\circ$ ，均小于  $90^\circ$ ，形成的配合物比较稳定，分子间存在明显的  $\pi$ - $\pi$  ( $0.2812 \text{ nm}$ ) 弱相互作用. 通过两个晶体结构对比可见，配合物 **1** 比配合物 **2** 多一个苯环，苯环与苯基吡啶形成约  $60^\circ$  的夹角，苯环的引入引起了配体内部的分子扭曲，参与配位的 C, N 原子所在的 2 个芳香环不在一个平面，配体分子结构交叉比较充分，堆积相对紧密；而配合物 **2** 中则有平面结构存在，可以形成  $\pi$ - $\pi$  相互作用. 可见配体的改变可以有效改变分子的晶体结构和内部作用力.

## 2.2 光物理性质

分别测试了两种配合物在二氯甲烷稀溶液 ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) 中的吸收光谱和磷光发射光谱，结果如图 2 所示. 配合物 **1** 和 **2** 的紫外-可见吸收峰比较相近，都有 2 个较强的吸收谱带. 与文献[29]报道的磷光金属铱配合物的吸收光谱相对照可知， $250 \sim 330 \text{ nm}$  范围内的吸收峰归属于配体自旋允许的 LC 跃迁， $330 \sim 550 \text{ nm}$  之间较弱和较宽的吸收归属于  $^1\text{MLCT}$ ， $^1\text{LLCT}$  产生的跃迁. 此外，根据上述吸收光谱算出两种磷光分子的光学能隙 ( $E_g$ ) 分别为  $2.443$  和  $2.441 \text{ eV}$ . 配合物 **1** 和 **2** 的光致发光 (PL) 磷光发射峰形也较相似，发光峰分别位于  $526$  和  $520 \text{ nm}$  处. 虽然两种磷光分子的发光颜色较接近，但相对于均配型磷光配合物 **1R** 和 **2R** 的发光均有一定程度的红移或蓝移，实现了通过控制配合物中各个配体的比例来调控配合物分子的发光颜色. 两种配合物分子在二氯甲烷溶液中的磷光量子效率分别为  $97.9\%$  和  $77.9\%$ . 根据前述单晶结构分析的结果，配合物 **2** 的分子间存在一定的  $\pi$ - $\pi$  相互作用，这是造成其发光效率较低的主要原因.

根据 2 种材料的荧光寿命衰减曲线 (如图 3 曲线及表 1 数据)，并结合公式  $LT = (A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2) / (A_1 t_1 + A_2 t_2)$  (其中  $A_1, A_2$  为荧光寿命测试中的振幅； $t_1, t_2$  为荧光寿命，单位为 ns) 计算可知，配合物 **1** 和 **2** 的平均寿命分别为  $73$  和  $108 \text{ ns}$ . 这种相对较短的磷光寿命有利于减少三线态湮灭 (TTA)，能有效减小发光效率的降低. 2 种配合物的低温 ( $77 \text{ K}$ ) 发射光谱相对于常温 ( $300 \text{ K}$ ) 光谱均有不同程度的蓝移，发射峰形无振动精细结构但有一定程度的宽化.

Table 1 Lifetime test data of complexes **1** and **2**

Complex	$A_1$	$t_1/\text{ns}$	$A_2$	$t_2/\text{ns}$
<b>1</b>	9360.22	60.22	1952.96	107.89
<b>2</b>	14108.03	75.07	153.33	534.31

## 2.3 热稳定性及电化学性质

配合物 **1** 和 **2** 的热失重 (TGA) 及差热分析 (DSC) 曲线见图 4. 配合物 **1** 和 **2** 的分解温度 (失重  $5\%$ ) 分别为  $380.3$  和  $414.2^\circ\text{C}$ ，DSC 曲线显示 2 种材料分子均没有明显的玻璃化转变温度，其熔融温度分别为  $372.8$  和  $367.1^\circ\text{C}$ . 上述结果表明配合物 **1** 和 **2** 具有非常好的热稳定性，这可以大大降低材料分子在无定形薄膜中发生聚集的可能，从而提高材料电致发光器件工作过程中的稳定性，提升器件的耐受性以及实用化器件的寿命.

利用循环伏安法对配合物 **1** 和 **2** 进行了电化学性质分析 (以二茂铁作为内标，以干燥的二氯甲烷

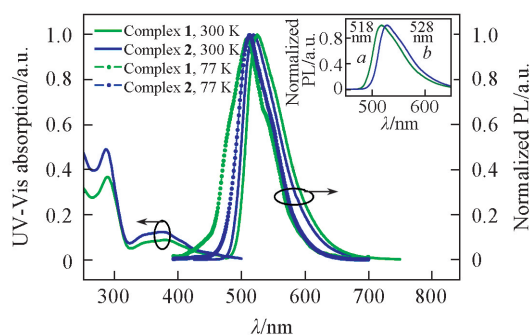


Fig.2 UV-Vis absorption and PL spectra of complexes **1** and **2** in degassed solution ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $300 \text{ K}$ ) as well as PL spectra of complexes **1** and **2** in glass toluene ( $77 \text{ K}$ )  
Inset: PL spectra of complexes **1R**(a) and **2R**(b) in degassed solution ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $300 \text{ K}$ ).

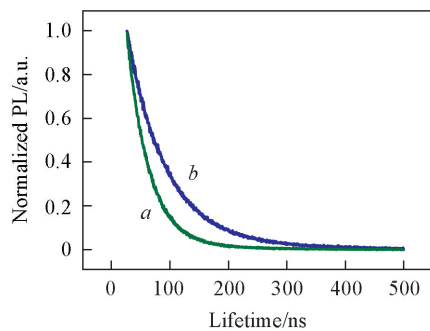


Fig.3 Transient PL decay profile of complexes **1**(a) and **2**(b) in neat film

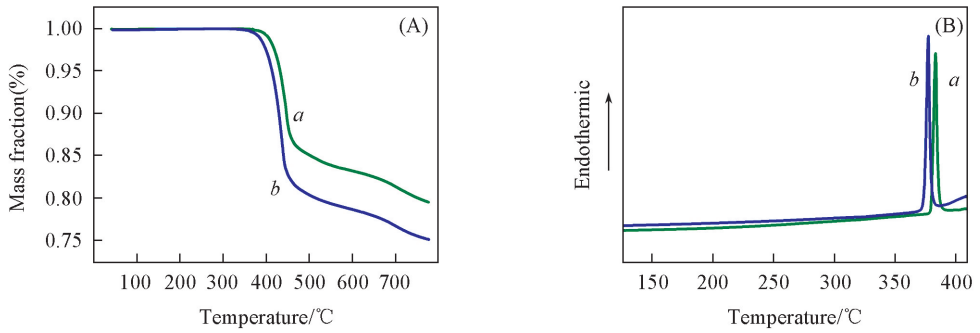


Fig.4 TGA(A) and DSC(B) curves of complexes 1(a) and 2(b)

作为溶剂),结果如图5所示.在氧化区可以观察到明显的可逆电化学行为,说明配合物1和2具有优异的电化学稳定性,表明这2种配合物能在电注入和激发过程中保持良好的稳定性,提升器件寿命.根据上述氧化曲线,配合物1和2的最高占有轨道(HOMO)能级分别为 $-4.89$ 和 $-4.88$  eV.由于在还原区未测得还原峰,因此,根据 $E(\text{LUMO})=E(\text{HOMO})+E_g$ 计算可得,配合物1和2的最低占有轨道(LUMO)能级均为 $-2.44$  eV.

## 2.4 电致发光性能

将配合物1和2作为发光材料掺杂于主体材料4,4'-双-(*N*-咔唑基)联苯(CBP)中作为发光层(EML),采用相同的器件结构,即ITO/NPB(40 nm)/EMLs(质量分数8%,30 nm)/TPBi(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al[图6(A)]分别制备了有机电致发光器件D1和D2.其中氧化钢锡(ITO)为阳极,氟化锂(LiF)及铝(Al)为阴极,4,4'-双[*N*-(1-萘基)-*N*-苯基氨基]联苯(NPB)为空穴传输层,1,3,5-三(*N*-苯基苯并咪唑-乙-基)苯(TPBi)为电子传输层.

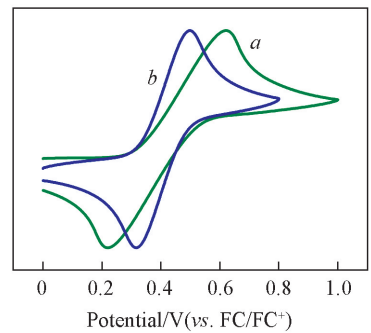


Fig.5 Cyclic voltammetry(CV) curves of complexes 1(a) and 2(b)

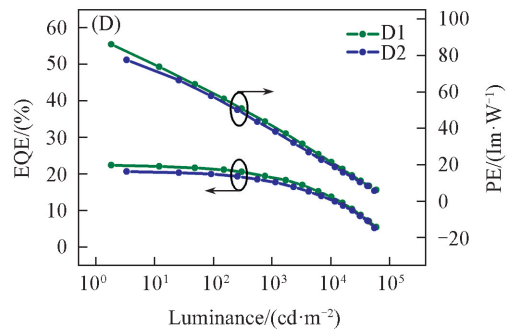
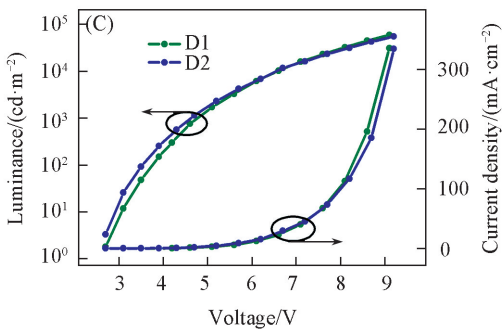
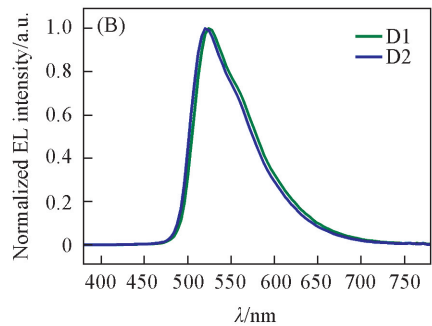
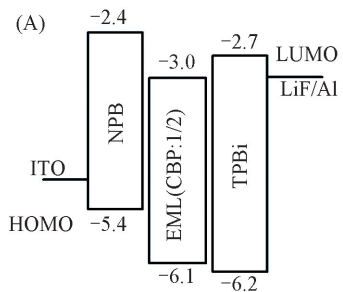


Fig.6 Energy diagram of the materials used in the PhOLEDs(A), EL spectra of D1 and D2 at the practical luminance of  $1000 \text{ cd/m}^2$ (B), current density-voltage-luminance ( $J$ - $V$ - $L$ ) curves of D1 and D2(C) and power efficiency (PE)-luminance-external quantum efficiency (EQE) curves of D1 and D2(D)

器件 D1 和 D2 的开启电压均较低, 为 2.7 V, 电流和亮度随着驱动电压上升较快[图 6(C)], 在 4.6~4.7 V 的低电压下即实现了 1000 cd/m<sup>2</sup> 的亮度, 分别为发光峰位在 524 和 520 nm 的绿光发射[图 6(B)], 并在 9 V 左右获得了超过 55000 cd/m<sup>2</sup> 的最大亮度. 器件 D1 和 D2 的光谱在不同驱动电压及亮度下保持稳定, 并且未检测到其它成分如主体材料 CBP 的发射, 说明器件中主客体之间实现了高效的完全能量转移. 由图 6(D) 中效率曲线及表 2 中的数据可以看出器件 D1 和 D2 的外量子效率(EQE)和功率效率(PE)都达到了很高的水平, 最高 EQE 分别为 22.4% 和 20.7%, PE 分别为 86.0 和 77.5 lm/W, 并且器件的效率滚降较小, 在实用化的亮度 1000 cd/m<sup>2</sup> 下, EQE 和 PE 仍然能维持在 19.2%, 18.1% 和 41.5, 40.1 lm/W 的高水平. 这与采用相同器件结构的、以相应的均配型配合物分子 **1R** 及 **2R** 作为发光客体所制备器件的各项性能指标基本相当. 基于配合物 **1R** 制备器件的最高 EQE 和 PE 为 23.4% 和 82.5 lm/W, 1000 cd/m<sup>2</sup> 下分别为 19.9% 和 46.6 lm/W; 基于配合物 **2R** 制备的器件对应的上述效率值分别为 21.3%, 78.5 lm/W 和 17.9% 和 42.6 lm/W. 上述基于混合配体的磷光配合物 **1** 和 **2** 的各项 EL 性能说明相应的器件内部尤其是发光层内的载流子传输、复合及激子的扩散、发光过程较流畅和高效, 能量损失较小. 同时也表明通过调节分子内混合配体比例的不同可以实现发光颜色的微调, 利用不同配体的混合搭配以及数量的精确控制实现磷光配合物发光颜色在一定范围内调节的策略是有效的. 此外, 器件 D2 的效率略低于 D1, 是由于前述单晶结果显示配合物 **2** 相比于配合物 **1** 具有更强的分子间相互作用, 导致发光层中配合物 **2** 的分子在电致发光过程中更容易发生发光自猝灭, 从而引起电致发光效率的下降, 这与 2 种分子在溶液中的 PL 测试结果一致. 上述电致发光性能是目前基本性能测试的结果, 通过采用更为优化的器件结构及制备工艺<sup>[30-33]</sup>, 其 EL 性能将获得进一步的提高.

Table 2 EL data of devices D1 and D2

Device	$V_{\text{turn-on}}^a/\text{V}$	$L_{\text{max}}/(\text{cd} \cdot \text{m}^{-2})(V \text{ at } L_{\text{max}})$	$\text{PE}^b/(\text{lm} \cdot \text{W}^{-1})$	$\text{EQE}^b(\%)$	EL, $\lambda_{\text{max}}^c/\text{nm}$
D1	2.7	59730(9.1 V)	86.0, 60.2, 41.5	22.4, 21.3, 19.2	524
D2	2.7	55460(9.2 V)	77.5, 56.9, 40.1	20.7, 19.8, 18.1	520

a. Recorded at  $\geq 1 \text{ cd/m}^2$ ; b. in the order of maximum, then values at 100 and 1000  $\text{cd/m}^2$ ; c. measured at 1000  $\text{cd/m}^2$ .

综上所述, 本文设计并合成了 2 种具有混合配体结构的绿色磷光铱(III)配合物, 并对配合物进行了系统的晶体、光物理、热稳定性、电化学、理论计算等方面的研究. 电致发光性能测试结果表明, 2 种配合物作为磷光发光客体均体现了很高的电致发光性能, 主要表现为低压驱动、高亮度、高效率以及低的效率滚降. 更重要的是, 本文验证了通过有机整合配体混合搭配使用, 来调控磷光配合物发光颜色并提升其电致发光性能的有效策略, 从而避免了复杂的有机分子化学结构修饰过程, 是一种更简单的配合物分子结构设计与性能调控的有效途径.

## 参 考 文 献

- [1] Baldo M. A., O'Brien D. F., You Y., Shoustikov A., Sibley S., Thompson M. E., Forres S. R. T., *Nature*, **1998**, 395, 151—154
- [2] You Y., Nam W., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(21), 7061—7084
- [3] He G. F., Pfeiffer M., Leo K., Hofmann M., Birnstock J., Pudzich R., Salbeck J., *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85(17), 3911—3913
- [4] Li Y. Z., Xu W. J., Ran G. Z., Qin G. G., *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 95(3), 033307
- [5] Sasabe H., Kido J., *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1(9), 1699—1707
- [6] Tao Y. T., Wang Q., Yang C. L., Zhong C., Qin J. G., Ma D. G., *Adv. Func. Mater.*, **2010**, 20(2), 2923—2929
- [7] Su S. J., Chiba T., Takeda T., Kido J., *Adv. Mater.*, **2008**, 20(11), 2125—2130
- [8] Zhang G. L., Liu Z. H., Guo H. Q., Chuo Y. T., Zhen C. G., Zou D. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2004**, 25(3), 397—400 (张国林, 刘泽华, 郭海清, 啜玉涛, 甄常刮, 邹德春. 高等学校化学学报, **2004**, 25(3), 397—400)
- [9] Xu F., Kim H. U., Kim J. H., Jung B. J., Grimsdale A. C., Hwang D. H., *Prog. Polym. Sci.*, **2015**, 47, 92—121
- [10] Li H., Bi R., Chen T., Yuan K., Chen R., Tao Y., Zhang H., Zheng C., Huang W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 7274—7282
- [11] Zhuang X., Zhang H., Ye K., Liu Y., Wang Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 11221—11225
- [12] Xia D., Wang B., Chen B., Wang S., Zhang B., Ding J., Wang L., Jing X., Wang F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(4), 1048—1052
- [13] Xiao L. X., Chen Z. J., Qu B., Luo J. X., Kong S., Gong Q. H., Kido J., *Adv. Mater.*, **2011**, 23(8), 926—952

- [14] Zhang Q., Tsang D., Kuwabara H., Hatae Y., Li B., Takahashi T., Lee S. Y., Yasuda T., Adachi C., *Adv. Mater.*, **2015**, 27(12), 2096—2100
- [15] Baldo M. A., Thompson M. E., Forrest S. R., *Nature*, **2000**, 403, 750—753
- [16] Finkenzeller W. J., Yersin H., *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 377(3/4), 299—305
- [17] Tsuboyama A., Iwawaki H., Furugori M., Mukaide T., Kamatani J., Igawa S., Moriyama T., Miura S., Takiguchi T., Okada S., Hoshino M., Ueno K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12971—12979
- [18] You Y., Park S. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(36), 12438—12439
- [19] Orselli E., Kottas G. S., Konradsson A. E., Coppo P., Hlich R., Cola L. D., van Dijken A., Buchel M., Borner H., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46(26), 11082—11093
- [20] Liu Y., Ye K., Fan Y., Song W., Wang Y., Hou Z., *Chem. Commun.*, **2009**, (25), 3699—3701
- [21] Li G., Zhu D., Peng T., Liu Y., Wang Y., Bryce M. R., *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24(47), 7420—7426
- [22] Li G., Li P., Zhuang X., Ye K., Liu Y., Wang Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 11749—11758
- [23] Min Y., Dou C., Tian H., Geng Y., Liu J., Wang L., *Angew. Chem.*, **2018**, 130, 2018—2022
- [24] Ying L., Chen Z., Jiang J. X., Guan R., Yang W., Cao Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2009**, 30(2), 403—407(应磊, 陈钊, 蒋加兴, 管榕, 杨伟, 曹镛. 高等学校化学学报, **2009**, 30(2), 403—407)
- [25] Ying L., Wang L., Zhang A. Q., Xu Y. H., Yang W., Cao Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 31(7), 1480—1484(应磊, 王磊, 张安琪, 许运华, 杨伟, 曹镛. 高等学校化学学报, **2010**, 31(7), 1480—1484)
- [26] Sun Y. F., Ye L., Ye K. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2012**, 33(8), 1714—1717(孙翊夫, 叶玲, 叶开其. 高等学校化学学报, **2012**, 33(8), 1714—1717)
- [27] Dedeian K., Shi J., Shepherd N., Forsythe E., Morton D., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44(13), 4445—4447
- [28] Zhang J., Zhou L., Ai-Attar H., Shao K., Wang L., Zhu D., Su Z., Bryce M., Monkman A., *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 4667—4677
- [29] Tsuboyama A., Iwawaki H., Furugori M., Mukaide T., Kamatani J., Igawa S., Moriyama T., Miura S., Takiguchi T., Okada S., Hoshino M., Ueno K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12971—12979
- [30] Feng J., Liu Y. F., Bi Y. G., Sun H. B., *Laser. Photon. Rev.*, **2017**, 11, 1600145
- [31] Yin D., Feng J., Ma R., Liu Y. F., Zhang Y. L., Zhang X. L., Bi Y. G., Chen Q. D., Sun H. B., *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 11573
- [32] Ding R., Feng J., Zhang X. L., Zhou W., Fang H. H., Liu Y. F., Chen Q. D., Wang H. Y., Sun H. B., *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, 7085—7092
- [33] Bi Y. G., Feng J., Li Y. F., Zhang X. L., Liu Y. F., Jin Y., Sun H. B., *Adv. Mater.*, **2013**, 25(48), 6969—6974

## Synthesis and Electroluminescence Characterization of Mixed-C<sup>N</sup> Ligand Tris-cyclometalated Ir(III) Complexes<sup>†</sup>

MA Xiaoyu, LIANG Jie, YE Ling, FAN Yong, XU Jianing, YE Kaiqi\*  
(State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry,  
Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** Two novel mixed 4-methyl-2, 5-diphenylpyridine (MDP)/5-methyl-2-phenylpyridine (PMP) tris-cyclometalated iridium complexes Ir(MDP)<sub>2</sub>(PMP) (complex **1**) and Ir(MDP)(PMP)<sub>2</sub> (complex **2**) have been synthesized and characterized systematically in terms of their photophysical and electrochemical properties, and the effect of the molecular and the stacking structure on the photoelectric performance was investigated through the single crystal structure and theoretical calculation. The phosphorescent organic light-emitting diodes (PhOLEDs) based on both new phosphors showed the rather high maximum external quantum efficiency (EQE) of 22.4% and 20.7%, and maximum power efficiency (PE) values of 86.0 and 77.5 lm/W respectively, with the low efficiency roll-off.

**Keywords** Electrophosphorescence; Iridium complex; Mixed-C<sup>N</sup> ligand (Ed.: F, K, M)

<sup>†</sup> Supported by the National Key Research and Development Program of China (No.2017YFB0404400).