

文章编号: 1007-2780(2013)02-0179-09

二氮杂茈化学及其在有机光电器件中的应用

杨春和, 唐爱伟, 滕 枫*

(北京交通大学 理学院 化学系, 光电子技术研究所, 北京 100044, E-mail: chy@bjtu.edu.cn)

摘 要: 二氮杂茈衍生物及其配位化合物在化学、有机光电器件, 以及生物学方面都有着广泛而重要的应用。文章对二氮杂茈的基本化学结构、化学性质, 以及二氮杂茈衍生物和配位化合物在有机电致发光器件方面的应用给予综述。对二氮杂茈材料目前在合成和应用方面存在的问题及可能的解决办法进行了讨论, 对其在未来的研究发展和应用前景进行了展望。

关 键 词: 二氮杂; 有机材料; 配合物; 光电器件; 电致发光

中图分类号: O626.2

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20132802.0179

Chemistry of Diazafluorene Derivatives and Their Applications in Organic Optoelectronic Devices

YANG Chun-he, TANG Ai-wei, TENG Feng*

(Institute of Optoelectronic Technology, Department of Chemistry,

School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China, E-mail: chy@bjtu.edu.cn)

Abstract: Diazafluorene derivatives and its complexes with metals are widely explored in the fields of chemistry, organic optoelectronics, biochemistry, and etc. The basic chemical structure, chemical properties, and application in the organic light-emitting devices of diazafluorene derivatives and complexes are reviewed. The problems in the chemical synthesis and application in the devices, as well as the possible solutions, are also discussed.

Key words: diazafluorene; organic material; metal complex; optoelectronic device; electroluminescence

1 引 言

有机光电器件的研究在近 20 年里取得了长足的进步^[1-12]。人们对有机材料的基本半导体特性、光学特性和电学特性等方面都有了深刻的认识。一些新型高效的有机电致发光器件已经成功地实现了商品化。目前的基础研究主要集中于如何在提高器件量子效率的同时不影响器件的使用寿命, 以及有机光电器件与其他半导体器件集成

等方面。然而, 现有的有机材料还不能完全满足这些研究工作的需要。有机半导体材料普遍具有载流子密度小、电荷迁移率低、材料纯化难、材料的化学性质不稳定以及晶体结构不好控制等缺点。新材料的设计必须要考虑到如何规避这些缺点。此外, 由于其本身的化学结构特点, 有机分子材料多数为适合空穴注入和传输的 p 型材料。而作为集成的多功能有机器件制备所需要的 n 型材料(适合于电子注入及传输)则不多。这使得有机

收稿日期: 2012-11-12; 修订日期: 2012-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 61108063, No. 61077022); 国家杰出青年基金(No. 61125505)

作者简介: 杨春和(1968—), 男, 吉林磐石人, 理学博士, 主要从事光电子器件及物理的研究。

* 通信联系人, E-mail: fteng@bjtu.edu.cn

材料在场效应晶体管、太阳电池、发光器件等方面的应用受到了一定程度的制约。因此,开发具有新化学结构的有机半导体材料,特别是开发利于电子传输的 n 型材料成为当今有机材料研发的热点^[13-18]。

有机分子材料的化学结构大多具有以下的特点:具有 π 键结构,电子离域特性明显;几何结构多为平面型,有利于通过 π - π 相互作用形成分子间的紧密堆积;具有刚性结构,溶解性不好,熔点高^[19-20]。根据实际应用的需要,人们可以通过化学合成控制分子空间结构或通过物理手段直接控制材料的晶体结构来改善器件的性能。例如在有机电致发光器件中,控制有机发光材料的结晶程度,可以降低载流子传输速率,进而提高了载流子复合效率;而在有机太阳电池和有机场效应晶体管器件中,则需要有机材料具有良好的结晶特性以获得较高的载流子传输速率,并且通过精心的器件结构设计来调控材料的载流子传输类型(p 型或 n 型)^[21-22]。

具有由两个六元环并一个五元环结构的分子,如苝,咔唑,苯并噻吩等,由于其本身的平面性以及电子流动性好等特点,作为有机分子材料的骨架或修饰基团被广泛地应用于有机材料的设计与合成中。由这些物质构成的有机分子多为 p 型材料。而 n 型材料可通过在 p 型材料上引入强的拉电子基团来实现;也可以使用分子内具有缺电子特性的材料来制备,如噻唑、吡啶等。二氮杂苝由两个吡啶环并环戊二烯构成,具有与苝相似的几何结构。吡啶环本身的缺电子结构使得二氮杂苝成为新型 n 型材料合成的基本单元。近年来,二氮杂苝衍生物作为有机合成单元,配体材料,以及 n 型传输材料在材料合成和有机器件的制备等方面越来越多地得到了应用。本文将对二氮杂苝的基本化学性质,二氮杂苝衍生物作为有机分子材料的基本构成单元在有机光电器件中的应用进行综述,以期引起大家对二氮杂苝衍生物设计合成以及应用的兴趣。

2 二氮杂苝的基本化学结构

二氮杂苝为吡啶并环戊二烯结构,如图 1 所示。9 位的质子最活泼,可以由此引入改善溶解性的基团。其他位置的氢,尤其是 2,7 位氢的化学活性不高。两个吡啶环上的 N 可以形成配位

键,使得二氮杂苝可以用来做配体,合成一些具有较好发光特性的金属配合物^[23]。

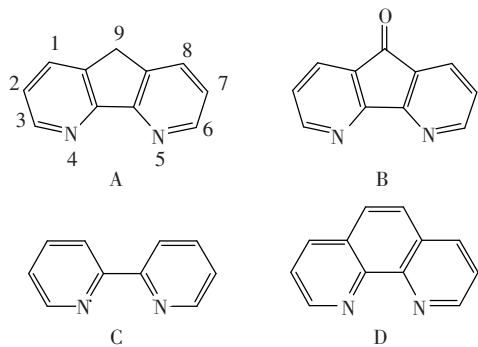


图 1 几种化学结构相似的分子。(A)二氮杂苝,(B)二氮杂苝酮,(C)联吡啶,(D)邻菲罗啉。

Fig. 1 Molecules with similar chemical structure. (A) diazafluorene, (B) diazafluorenone, (C) bipyridine, (D) phenanthroline.

与二氮杂苝具有相似化学结构的联吡啶和邻菲罗啉不仅是 n 型电子传输材料,也是较好的配体材料。与二者相比,二氮杂苝(含二氮杂苝酮)的结构更特殊一些。由于五元环的结构存在,使得二氮杂苝中两个 N 间的距离加大,使得配合场强度降低。例如二氮杂苝酮的配位咬合间距大约是 0.299 nm,而邻菲罗啉的配位咬合间距是 0.255 nm^[24]。

图 2 给出的是由 DFT (Density Functional Theory, 密度泛函理论)计算得到的二氮杂苝,联吡啶以及邻菲罗啉的前线轨道分布图。由图中可以看出,3 种分子的 LUMO 轨道分布具有相似性。二氮杂苝正是由于其特殊的化学结构而具有容易得到电子并传输电子的特性。而二氮杂苝的 HOMO 轨道分布与其他二者不同。二氮杂苝的 HOMO 分布意味着 HOMO 上的电荷具有一定的流动性。与此相反,联吡啶及邻菲罗啉的 HOMO

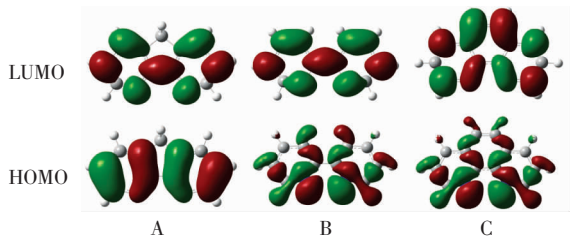


图 2 由 DFT(B3LYP/6-31G)计算得到的二氮杂苝(A),联吡啶(B)以及邻菲罗啉(C)的前线分子轨道(LUMO,HOMO)分布。

Fig. 2 Frontier orbitals (LUMO, HOMO) distribution of diazafluorene (A), bipyridine (B), and phenanthroline (C), calculated with DFT (B3LYP/6-31G).

被多个节点分割,电荷在分子内的流动性受到完全限制。由此可以推断,空穴在联吡啶及邻菲罗啉上的迁移率一定低于二氮杂茈。

3 二氮杂茈相关的基本化学合成反应

有关二氮杂茈衍生物合成的化学方法已被国内外一些课题组进行了较好的总结^[23]。从二氮杂茈或二氮杂茈酮起始,逐步制备含有二氮杂茈的各种有机及配位化合物。这些材料多是以小分子或低聚物为主,而有关含有二氮杂茈的高分子材料的报道十分罕见。

3.1 二氮杂茈的合成

4,5-二氮杂茈一般是由邻菲罗啉氧化为二氮杂茈酮后经水合肼还原而得到的。反应的关键在于高锰酸钾溶液的滴加速度,过快的滴加会导致反应产率低甚至是反应失败^[25]。笔者在实验中发现滴加的速度控制在每2~3 s滴1滴即可。由于9位的质子活泼,因此多数围绕二氮杂茈的化学合成多以9位变化的衍生物居多。将9位经化学方法钝化后,才能够在吡啶环上进行其他的

化学反应。更有许多反应是从二氮杂茈酮开始,不需经过二氮杂茈而得到相应的产物^[26-28]。

3.2 二氮杂茈衍生物的合成

在衍生物的合成中,以二氮杂茈酮为起始原料,可以合成9,9'-联二氮杂茈;脱氢后,可制得的9,9'-联二氮杂茈叉。二氮杂茈酮与胺及胍等有机物发生反应,可以制备9位衍生的胍类化合物。以二氮杂茈酮作傅克反应可得到9位连接有芳香环的衍生物。通过这种方法可以改善二氮杂茈衍生物的溶解性。同时,这种非平面的大分子容易形成无定形的非晶堆积,因而可用于有机电致发光材料^[29]。

佳能公司的专利表明^[30],9,9-二甲基二氮杂茈在氧化后,其3,6位上可以由 POCl_3 引入氯代基团,进而通过 Suzuki 反应得到二氮杂茈的共轭衍生物(见图3)。二氮杂茈的吡啶环3,6位也可以经由苯基锂,直接引入苯基到吡啶环上。这在一定程度上扩展了芳香环上的电子离域性,但由于二者之间由于空间位阻,苯环与吡啶环间的共平面性不好,因此,电子的离域性会受到限制。

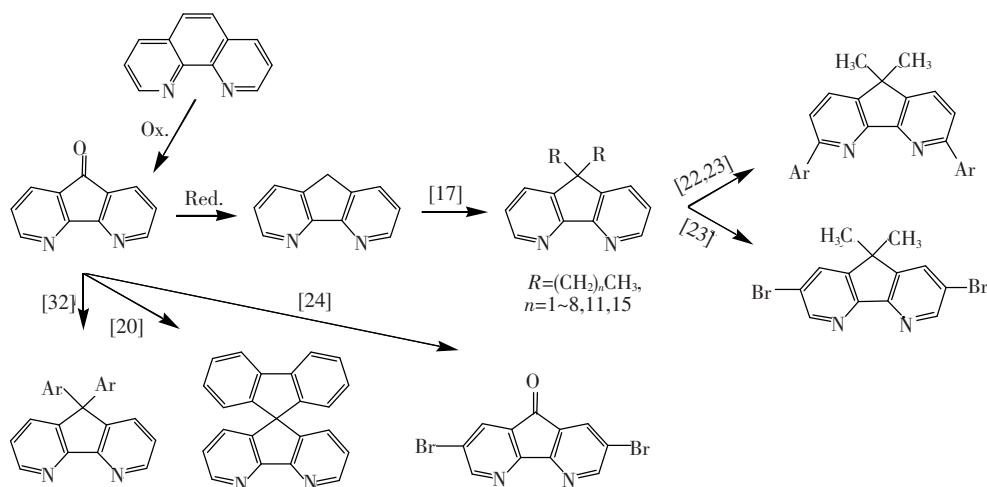


图3 二氮杂茈合成相关的前驱物的合成路线. 图中括号内数字为相应的参考文献号码。

Fig. 3 Synthesis routes of the precursors of diazafluorene derivatives. Numbers in the brackets denote the papers listed in the reference.

合成直线型分子,特别是以二氮杂茈为主要单元的大分子材料是实际应用中所急需的。合成线性分子需要在二氮杂茈的2,7位进行活化、取代。最简单的办法就是引入溴代基团,制备2,7-二溴衍生物。得到的二溴衍生物可以通过 Suzuki, Yamamoto 等偶联反应得到直线型的大分子甚至是高分子。佳能公司的另一专利报道液溴与9,

9-二甲基二氮杂茈在硝基苯中,140 ℃下,5 h 反应时间后,就可以获得2,7-二溴产物,产率为83%^[31]。Mlochowski 等则报道二氮杂茈酮的二溴化反应十分困难,须在反应釜中进行^[32]。反应所使用的溶液为浓硫酸,反应需进行2~3天,且产率仅为32%。有关2,7-二溴二氮杂茈的合成报道仅有这两篇。这也就在一定程度上意味着该

反应的进行比较困难。或许这正是 2,7 位衍生的二氮杂茚衍生极少有报道的原因之一。

3.3 配位化合物的制备

二氮杂茚的衍生物可以单独或与其他有机配体一起与多种金属形成配合物^[33-38]。针对配合物应用的分子设计,包括以二氮杂茚衍生物作为电子传输单元与空穴传输单元,以及发光单元共同构成三合一型的配合体发光分子用于有机电致发光器件^[39]。

二氮杂茚衍生物与金属形成的配合物可以作为吸收光的染料用于染料敏化太阳电池中^[40-41];用做非线性光学材料^[42-43];也可用于生物 DNA 相关的分子生物学研究中^[25, 44-45]。利用配合物与 DNA 的作用也可以用来开发电化学传感器^[45-46]。

4 二氮杂茚在有机电致发光器件中的应用

金属配位化合物材料多为电致磷光材料,与一般的有机材料相比,电致磷光器件的量子效率更高^[47-49]。二氮杂茚配合物也大多用于电致磷光器件的制备,如发光二极管、发光场效应晶体管及发光电化学池(器件结构如图 4 所示)。而二氮杂茚的有机小分子衍生物则由于其与 BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉,是一种常用的电子传输材料)的结构相似性以及较低的荧光效率等原因,多用于电子传输层(包括电子注入层)。二氮杂茚衍生物物的 LUMO 值与 BCP 的 LUMO 接近,相应的发光器件的效率略高于 BCP 为电子传输层的器件,然而二氮杂茚传输层的电子传输能力却是低于 BCP^[50]。

若以吡啶环上接枝有苯环的二氮杂茚衍生物做电子传输层,则材料的电子传输能力得到提高。这可能是由于苯环的加入增加了整个大分子的电子共轭特性,在某种程度上改善了材料的电子传输特性^[29]。当二氮杂茚引入到联三茚中用作电子注入层材料时,尽管二氮杂茚单元与联茚没有直接的电子共轭,但材料的电子注入及传输特性还是有了一定的改变^[28-51]。

用作发光层的二氮杂茚材料均为二氮杂茚的金属配合物。这些金属配合物或单独,或混合在其他主体材料中,用来制备单层或多层的电致磷光器件。以二氮杂茚衍生物为配体的 Re(I)配合

物,其具有发光寿命较短的特点,明显改善了 Re(I)类配合物的大电流发光效率,使得该类配合物用于实际的发光显示应用成为可能^[52-53]。这种改善一方面是由于配体衍生物巨大的空间位阻,另一方面也是由于二氮杂茚本身不同于联吡啶的配位咬合角以及减弱的配位场力(轨道重叠小)所造成的^[54]。

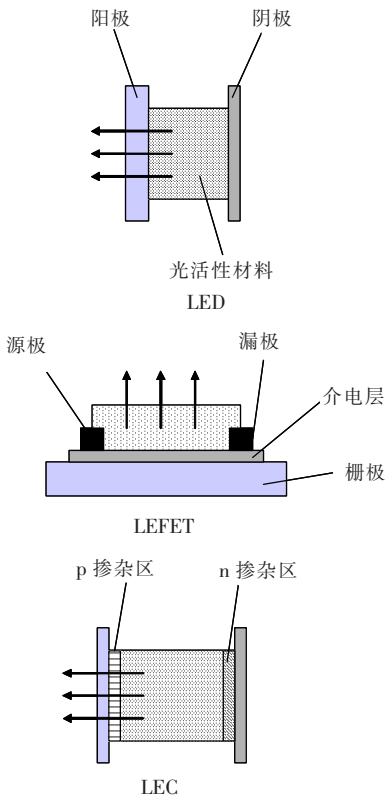


图 4 电致发光二极管(LED)、发光场效应晶体管(LEFET)以及发光电化学池(LEC)的结构示意图(截面)。

Fig. 4 Schematic diagram of light-emitting diode (LED), light-emitting field-effect transistor (LEFET), and light-emitting electrochemical cell (LEC) (side view).

二氮杂茚衍生物材料可用于有机发光场效应晶体管(light-emitting field effect transistor, LEFET)^[55]。这种器件结合了发光器件和场效应晶体管器件,使得这种多功能器件同时具有改变器件电流特性和发光特性的可能。器件的结构为平面型,特别适合作为基础研究。含有二氮杂茚的有机材料多是以平衡有机材料的电荷传输特性而设计合成的。由于适合二氮杂茚的主要载流子为电子,因此二氮杂茚的引入显著降低了材料

的空穴迁移率^[56]。

发光电化学池 (light-emitting electrochemical cells, LEC) 是一种固体电化学器件^[57],其基本物理结构与有机电致发光器件相似,但也可以制备为平面型器件。不同的是在发光活性层中的材料混合有支持电解质,或材料本身就具有可离解的离子。在电场的作用下,在两个电极上会发生电化学掺杂,使得电荷注入更容易,有利于发光效率的提高^[58-61]。用于发光器件的典型金属配合物材料的化学结构如图 5 所示。在联三茈环上

链接有柔性的咪唑离子来改善配合物共混体系的离子传导特性或直接混入离子液体类材料,这种含有咪唑离子的小分子和二氮杂茈配合物的混合物将离子源,离子传导以及生色团集成在一起,形成了单层多组分的电致发光材料层^[62],离子传输特性得到改善。实际上,多数的二氮杂茈配合物为盐,可电离出离子,这使得二氮杂茈配合物主要用来做 LEC 的活性材料。但配合物本身的离子传输性能差,因而多数实验中均加入了离子液体材料来提高离子传输速率。

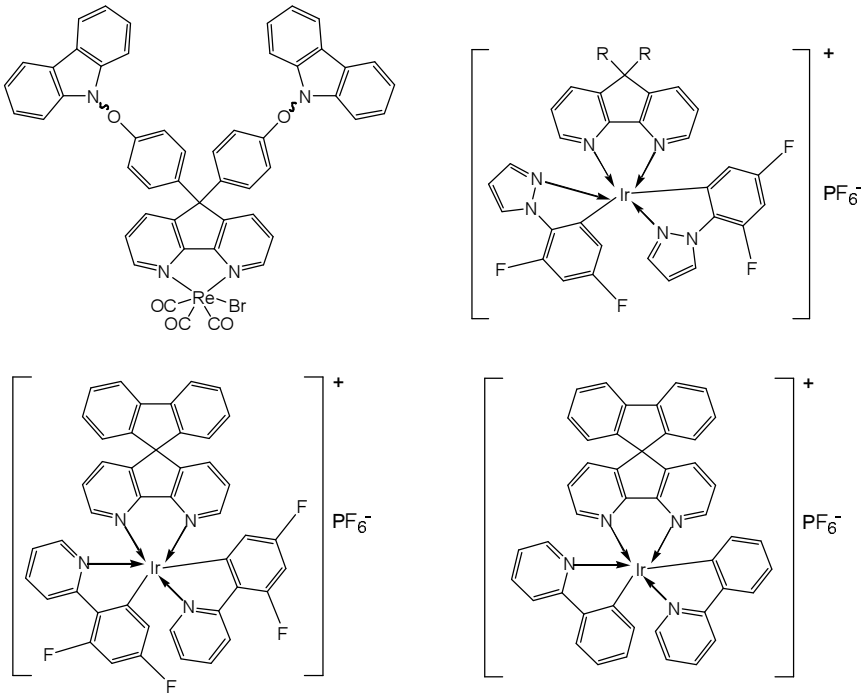


图 5 几种用于发光器件的二氮杂茈配合物的化学结构。

Fig. 5 Typical complexes of diazafluorene derivatives for light-emitting devices

利用主客体材料概念,将两种以上二氮杂茈衍生物的配合物按一定比例混合,减少了分子间的相互作用,可实现对发射光谱的调制,进而制备出了高效的 LEC 器件及白色发光器件^[63]。另外,将红外荧光客体材料引入到二氮杂茈的主体材料中,则可以制备出高效的发红外光的 LEC 器件^[64]。

5 二氮杂茈衍材料应用中存在的问题

二氮杂茈本身的化学结构决定了其本身的 HOMO 较低,而 LUMO 较高,因此在通过给受体概念,结合其他给体(或受体)来调节分子电子

结构的特性时会遇到轨道匹配的问题。目前,还没有较好解决办法。由于二氮杂茈的有机衍生物的能带普遍较宽,多数用作发光材料层的传输材料。

分子的电子结构直接决定其颜色表现,因此二氮杂茈衍生物的本身的吸收特性及发光颜色很难进行有效的调节。只有在与金属离子形成配合物后,才能很好地通过金属配体电荷传递 (MLCT) 来调节电致发光的颜色。然而,以二氮杂茈作为配体的金属配合物,其分子尺寸较大,结构多为刚性,使得溶解性不好。通过化学合成方法,将柔性链段引入或合成刚性的支化配体来改善金属配合物的溶解性是比较合理的解决途径

之一。

尽管二氮杂茚环上具有强拉电子作用的 N 位于远离 9 位的远端,但通过 9 位衍生而合成的共轭衍生物也可能由于交叉共轭的原因造成电子离域性能较低而影响材料的电子输运性能^[65-66]。同时,该双键有可能由于分子本身会在分子得到电子的时候发生结构的变化,从而造成分子堆积的改变,这也有可能对其传输性能造成不良的影响^[67]。因此,未来的有关二氮杂茚的合成应该以 2,7 位衍生的电子传输材料为主要开发对象。通过合成线型共轭分子来避免上述的问题,以制备出新型高效的电子传输材料。

6 二氮杂茚材料的发展展望

未来的二氮杂茚材料开发会仍然以金属配位化合物的制备为主。延续目前的分子设计思路,以改善配合物的分子堆积和溶解性为目的,在二氮杂茚的 9 位或 1,7 位引入增溶基团或芳香环来增加电子离域性(最好引入噻吩类的五元环,这样可以保证五元环与二氮杂茚环的共平面特性。若

引入苯环类,则会由于空间位阻的原因使得苯环与二氮杂茚环之间存在二面角,影响分子的共轭特性)。也可以将二氮杂茚悬挂于柔性聚合物的主链上,制备出含有二氮杂茚或二氮杂茚配合物的聚合物材料。

合成以二氮杂茚为主要骨架的高分子的难度相对要大一些,因为它的电子得失能力差,不容易调节材料的电子特性。可以预见二氮杂茚高分子的光电表现不会突出。目前,还很难确认二氮杂茚高分子的具体应用,但可以想象二氮杂茚高分子在经热解碳化后,可用于制备高含氮量的碳材料以及用于研究非贵金属催化材料等^[68]。

二氮杂茚的有机小分子材料由于其荧光量子产率低,很难作为主要的发光材料。但通过引入二氮杂茚来调节材料的载流子传输特性,调节材料的荧光寿命将会是制备特殊有机光电材料的一个有效的手段。因而,开发以二氮杂茚为主的 n 型传输材料将是二氮杂茚有机小分子的主要研究方向。

参 考 文 献:

- [1] Dong H, Zhu H, Meng Q, *et al.* Organic photoresponse materials and devices [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(5):1754-1808.
- [2] Zhong C, Duan C, Huang F, *et al.* Materials and devices toward fully solution processable organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(3):326-340.
- [3] 高淑雅,孔祥朝,张方辉,等. 有机电致发光器件薄膜封装研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2012, 27(2):198-203.
- [4] 张胜兰,陈润锋,姜鸿基,等. 含磷有机电致发光材料 [J]. *化学进展*, 2010, 22(5):898-904.
- [5] 赵凡凡,梁春军,何志群. 全湿法制备聚合物电致发光器件 [J]. *发光学报*, 2012, 33(2):206-209.
- [6] 周智,王峰超,刘素琴,等. 高效率荧光粉转换型白光有机发光二极管的制备和性能研究 [J]. *发光学报*, 2012, 33(2):176-181.
- [7] 侯林涛,王平,王标,等. 高效叠层有机电致发光器件 [J]. *液晶与显示* 2011,26(2):142-146.
- [8] 张静,张方辉,阎洪刚. HAT-CN 作为空穴注入层的高效白色荧光有机电致发光二极管 [J]. *液晶与显示* 2011,26(4):490-495.
- [9] 殷月红,邓振波,伦建超,等. Znse(zns)纳米晶与 meh ppv 的共掺有机电致发光器件 [J]. *发光学报*, 2012, 33(2):171-175.
- [10] 李青,赵娟,王琦,等. 间隔层对双发光层白色有机电致发光器件性能的影响 [J]. *发光学报*, 2012, 33(1):45-50.
- [11] 丁磊,张方辉,马颖. 一种新型双空穴注入层微腔 OLED [J]. *液晶与显示* 2011,26(4):496-500.
- [12] 姜文龙,赵雷,张刚,等. 基于 DSA-ph 的高效蓝色有机电致发光器件 [J]. *液晶与显示* 2011,26(5):616-619.
- [13] Jung B, Tremblay N, Yeh M, *et al.* Molecular design and synthetic approaches to electron-transporting organic transistor semiconductors [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(3):568-582.
- [14] Anthony J, Facchetti A, Heeney M, *et al.* n-Type organic semiconductors in organic electronics [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(34):3876-3892.
- [15] Sonar P, Lim J, Chan K. Organic non-fullerene acceptors for organic photovoltaics [J]. *Energ. Environ. Sci.*,

- 2011, 4(5):1558-1574.
- [16] Yun S, Kim J, Shin S, *et al.* High-performance n-type organic semiconductors: incorporating specific electron-withdrawing motifs to achieve tight molecular stacking and optimized energy levels [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(7): 911-915.
- [17] Kulkarni A, Tonzola C, Babel A, *et al.* Electron transport materials for organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(23):4556-4573.
- [18] Meng H, Wudl F. A robust low band gap processable n-type conducting polymer based on poly(isothianaphthene) [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(6):1810-1816.
- [19] O'Neill M, Kelly S. Ordered materials for organic electronics and photonics [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(5): 566-584.
- [20] Hertel D, Bassler H. Photoconduction in amorphous organic solids [J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2008, 9(5): 666-688.
- [21] Chua L, Zaumseil J, Chang J, *et al.* General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors [J]. *Nature*, 2005, 434(7030):194-199.
- [22] Chaskar A, Chen H, Wong K. Bipolar host materials: a chemical approach for highly efficient electrophosphorescent devices [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(34):3876-3895.
- [23] Ono K, Saito K. Chemistry and applications of 4,5-diazafluorenes [J]. *Heterocycles*, 2008, 75(10):2381-2413.
- [24] Riklin M, von Zelewsky A, Bashall A, *et al.* Synthesis, structure and chemistry of a twisted olefinic bis-didentate proligand: 5,5'-Bi-5H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridinylidene [J]. *Helv. Chim. Acta.*, 1999, 82(10):1666-1680.
- [25] Wang Q, Yuen MC-W, Lu G-L, *et al.* Synthesis of 9,9-dialkyl-4,5-diazafluorene derivatives and their structure-activity relationships toward human carcinoma cell lines [J]. *Chem. Med. Chem.*, 2010, 5(4):559-566.
- [26] Sako K, Misaki Y, Fujiwara M, *et al.* Synthesis of diazafluorene-functionalized TTF donors [J]. *Chem. Lett.*, 2002, 31(6):592-593.
- [27] Sako K, Mugishima Y, Iwanaga T, *et al.* Synthesis and redox properties of pi-conjugated 4,5-diazafluorene derivatives incorporating 9-cyanomethylene moiety as an electron acceptor [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52(44): 5865-5868.
- [28] Wong K, Chen R, Fang F, *et al.* 4,5-diazafluorene-incorporated ter(9,9-diarylf luorene): A novel molecular doping strategy for improving the electron injection property of a highly efficient OLED blue emitter [J]. *Org. Lett.*, 2005, 7(10):1979-1982.
- [29] Ono K, Nagano K, Suto M, *et al.* Synthesis and electron-transporting ability of 3,6-diaryl-4,5-diazafluorenes modified using direct arylation [J]. *Heterocycles*, 2007, 71(4):799-804.
- [30] Ohru H, Senoo A, Kosuge T. Diazafluorene Compound; US patent, US20080161574 A1 [P]. 2008-07-03.
- [31] 铃木幸一, 笠原麻纪, 川合达人, 等. ツアザフルオレン化合物及びそれを用いた有機発光素子: 日本专利, JP200491444A [P]. 2004-03-25.
- [32] Mlochowski J, Szulc Z. Electrophilic substitution in the azafluorenone systems - bromination of azafluorenones [J]. *J. Pract. Chem.*, 1980, 332(6):971-980.
- [33] Deshpande M, Kumbhar A. Mixed-ligand complexes of ruthenium(II) incorporating a diazo ligand: synthesis, characterization and DNA binding [J]. *J. Chem. Sci.*, 2005, 117(2):153-159.
- [34] Jiang H, Song D. Syntheses, characterizations, and reactivities of 4,5-diazafluorene complexes of palladium(II) and rhodium(I) [J]. *Organometallics*, 2008, 27(14):3587-3592.
- [35] Jiang H, Stepowska E, Song D. Syntheses, structures and reactivities of rhodium 4,5-diazafluorene derivatives [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 2009(14):2083-2089.
- [36] Kraft B, Eppley H, Huffman J, *et al.* Cu(II)-mediated intramolecular carbene cation radical formation: Relevance to unimolecular metal-ligand radical intermediates [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(2):272-280.
- [37] Liu Z, Wen F, Li W. Synthesis and electroluminescence properties of europium(III) complexes with new second ligands [J]. *Thin Solid Film*, 2005, 478(1-2):265-270.

- [38] Querol M, Stoekli-Evans H, Belser P. 4,5-diazafluorene-based overcrowded alkene: A new ligand for transition metal complexes [J]. *Org. Lett.*, 2002, 4(7):1067-1070.
- [39] Chen H, Wong K, Liu Y, *et al.* Bis(diphenylamino)-9,9'-spirobifluorene functionalized Ir(III) complex: a conceptual design an route to a three-in-one system possessing emitting core and electron and hole transport peripherals [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(3):768-774.
- [40] Ono K, Tanaka H, Shiozawa M, *et al.* A dye-sensitized solar cell using a red ruthenium(II) complex with 9,9-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diazafluorene [J]. *Chem. Lett.*, 2007, 36(7):892-893.
- [41] Staniszewski A, Heuer W, Meyer G. High-extinction ruthenium compounds for sunlight harvesting and hole transport [J]. *Inorg. Chem.*, 2008, 47(16):7062-7064.
- [42] Dragonetti C, Valore A, Colombo A, *et al.* An investigation on the second-order NLO properties of novel cationic cyclometallated Ir(III) complexes of the type [Ir(2-phenylpyridine)(2) (9-R-4,5-diazafluorene)]⁺ (R=H, fulleridene) and the related neutral complex with the new 9-fulleriden-4-monoazafluorene ligand [J]. *Inorg. Chim. Acta.*, 2012, 382:72-78.
- [43] Valore A, Balordi M, Colombo A, *et al.* Novel ruthenium(II) complexes with substituted 1,10-phenanthroline or 4,5-diazafluorene linked to a fullerene as highly active second order NLO chromophores [J]. *Dalton Trans.*, 2010, 39(42):10314-10318.
- [44] Eppley H, Sato S, Ellington A, *et al.* Transition metal kinamycin model as a DNA photocleaver for hypoxic environments: bis(9-diazo-4,5-diazafluorene)copper(II) nitrate [J]. *Chem. Commun.*, 1999, 1999(23):2405-2406.
- [45] Yin Q, Han W, Zhu Y, *et al.* Direct electrochemical behavior of cytochrome C immobilized on 4,5-diazafluorene-9-one modified glassy carbon electrode [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2009, 37(1):95-98.
- [46] Li G, Liu N, Liu S, *et al.* Electrochemical biosensor based on the interaction between copper(II) complex with 4,5-diazafluorene-9-one and bromine ligands and deoxyribonucleic acid [J]. *Electrochim. Acta.*, 2008, 53(6):2870-2876.
- [47] Reineke S, Linder F, Schwartz G, *et al.* White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency [J]. *Nature*, 2009, 459(7244):234-239.
- [48] 张小伟, 杨楚罗, 秦金贵. 金属有机电致磷光材料研究进展 [J]. *有机化学*, 2005, 25(8):873-880.
- [49] 廖章金, 朱彤珺, 密保秀, 等. 小分子铱配合物及其电致发光 [J]. *化学进展*, 2011, 23(8):1627-1643.
- [50] Ono K, Yanase T, Ohkita M, *et al.* Synthesis and properties of 9,9'-Diaryl-4,5-diazafluorenes. A new type of electron-transporting and hole-blocking material in EL device [J]. *Chem. Lett.*, 2004, 33(3):276-277.
- [51] Zheng C, Ye J, Lo M, *et al.* New ambipolar hosts based on carbazole and 4,5-diazafluorene units for highly efficient blue phosphorescent OLEDs with low efficiency roll-off [J]. *Chem. Mater.*, 2012, 24(4):643-650.
- [52] Li X, Zhang D, Li W, *et al.* New rhenium complexes containing 4,5-diazafluorene ligand for high-efficiency green electrophosphorescence [J]. *Synth. Met.*, 2009, 159(13):1340-1344.
- [53] Li X, Zhang D, Chi H, *et al.* Reduced efficiency roll-off in electrophosphorescent devices by a short-living rhenium emitter with well-matched energy levels [J]. *App. Phys. Lett.*, 2010, 97(26):263303.
- [54] Wagenknecht P S, Ford P C. Metal centered ligand field excited states: Their roles in the design and performance of transition metal based photochemical molecular devices [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2011, 255(5-6):591-616.
- [55] Cicoira F, Santato C. Organic light emitting field effect transistors: advances and perspectives [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17(17):3421-3434.
- [56] Oyamada T, Chang C-H, Chao T-C, *et al.* Optical properties of oligo(9,9-diarylfuorene) derivatives in thin films and their application for organic light-emitting field-effect transistors [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(1):108-115.
- [57] Pei Q, Yu G, Zhang C, *et al.* Polymer light-emitting electrochemical cells [J]. *Science*, 1995, 269(5227):1086-1088.
- [58] Chen H-F, Wong K-T, Liu Y-H, *et al.* Bis(diphenylamino)-9,90-spirobifluorene functionalized Ir(III) complex: a conceptual design en route to a three-in-one system possessing emitting core and electron and hole transport peripherals [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(3):768-774.

[59] Su H, Chen H, Wu C, *et al.* Decreased turn-on times of single-component light-emitting electrochemical cells by tethering an ionic iridium complex with imidazolium moieties [J]. *Chem. Asian J.*, 2008, 3(11):1922-1928.

[60] Su H C, Fang F C, Hwu T Y, *et al.* Highly efficient orange and green solid-state light-emitting electrochemical cells based on cationic IrIII complexes with enhanced steric hindrance [J]. *Adv. Funct. Mater*, 2007, 17(6):1019-1027.

[61] Su H C, Wu C C, Fang F C, *et al.* Efficient solid-state host-guest light-emitting electrochemical cells based on cationic transition metal complexes [J]. *App. Phys. Lett.*, 2006, 89(26):261118.

[62] Liao C T, Chen H F, Su H C, *et al.* Improving the balance of carrier mobilities of host-guest solid-state light-emitting electrochemical cells [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14(3):1262-1269.

[63] Su H C, Chen H F, Fang F C, *et al.* Solid-State White light-emitting electrochemical cells using iridium-based cationic transition metal complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(11):3413-3419.

[64] Ho C C, Chen H F, Ho Y C, *et al.* Phosphorescent sensitized fluorescent solid-state near-infrared light-emitting electrochemical cells [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13(39):17729-17736.

[65] Andrews D, Solomon G, Van Duyne R, *et al.* Single molecule electronics: increasing dynamic range and switching speed using cross-conjugated species [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(51):17309-17319.

[66] Ricks A, Solomon G, Colvin M, *et al.* Controlling electron transfer in donor-bridge-acceptor molecules using cross-conjugated bridges [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(43):15427-15434.

[67] Brunetti F, Gong X, Tong M, *et al.* Strain and Hueckel aromaticity: driving forces for a promising new generation of electron acceptors in organic electronics [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(3):532-536.

[68] Jaouen F, Proietti E, Lefevre M, *et al.* Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells [J]. *Energ. Environ. Sci.*, 2011, 4(1):114-130.



数值范围的表示法

1. 数值范围采用波浪号“~”。
2. 书写百分数范围,每个百分数后面的“%”都要重复写出。例如“10 %~20 %”不能写成“10~20 %”。
3. 书写用万或亿表示的数值范围,每个数值中的万或亿不得省略。例如 2 万~5 万,不能写成 2~5 万。
4. 书写具有相同幂次的数值范围,每个数值中的幂次都要重复写出。例如“ $3\times 10^5\sim 5\times 10^5$ ”不能写成“ $3\sim 5\times 10^5$ ”,但可以写“ $(3\sim 5)\times 10^5$ ”。
5. 单位相同的量值范围,前一个量值的单位可以省略,只需在后一个量值上写出。例如:“5 mm~8 mm”应写作“5~8 mm”。
6. 单位不完全相同的量值范围,每个量值的单位应全部写出。例如:2 h~2 h30 min(但最好改为“2~2.5 h”)。