

基于咔啉同分异构体的高性能四齿铂(II)配合物分子设计及其光电性能研究

张友明^{1*}, 邓益佳², 王练², 许可月¹, 黄曼莉¹, 陈展翔², 李能泉¹, 华涛¹, 黄宏¹, 杨楚罗^{2,3*}

1. 深圳信息职业技术学院, 未来产业技术研究院(科技仪器应用工程学院), 深圳 518172

2. 深圳大学, 深圳市新型信息显示与存储材料重点实验室, 深圳 518055

3. 深圳大学材料学院, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: zhangym@szit.edu.cn; clyang@szu.edu.cn

2025-06-07 收稿, 2025-08-14 修回, 2025-08-18 接受, 2025-08-19 网络版发表

广东省基础与应用基础研究基金(2025A1515010054)、深圳市新型信息显示与存储材料重点实验室(ZDSYS20210623091813040)、深圳市高等院校稳定支持计划(20231127120511001)、深圳信息职业技术学院博硕士教师科研启动项目(科技)(SZIIT2024KJ020)和广东省普通高校创新团队项目(2024KCXTD064)资助

摘要 有机电致发光材料与器件作为显示和固态照明领域的重要研究方向, 其高效率与长寿命器件的协同开发仍面临严峻挑战. 本研究针对这一问题, 设计并合成了两种以咔啉异构体为受体单元的四齿铂配合物发光材料, 通过理论计算与实验表征相结合的方法系统研究了分子结构与性能之间的构效关系. 结果表明, 通过改变咔啉单元的键连位置, 可以调控配合物的发光波长、激发态寿命和发光效率. 其中, 基于2号位键连的 γ -咔啉基配合物(Pt-1)表现出橙红光发射, 基于4号位键连的 γ -咔啉基配合物(Pt-2)表现出红光发射. 以Pt-1和Pt-2为客体发光材料制备的电致发光器件表现出峰值分别为587和628 nm的电致发光光谱, 最大外量子效率分别为32.5%和23.4%. 此外, 基于Pt-1的电致发光器件展现出优异的器件寿命, 其亮度衰减至初始值90%的器件寿命(LT₉₀)实测值为131小时(@9723 cd m⁻²). 本研究通过同分异构分子工程策略, 成功开发出兼具高效发光和优异稳定性的铂配合物体系, 其优异的器件性能为有机电致发光技术实际应用提供了重要参考.

关键词 电致发光, 铂配合物, 咔啉, 四齿, 器件寿命

有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)技术因其具有高对比度、宽视角、低能耗以及轻薄柔性等优势, 在显示技术领域尤其是智能手机、电视以及可穿戴设备上得到了广泛应用^[1]. 随着发光机制和技术的不断突破, 通过磷光材料和热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料已能实现100%的内量子效率^[2,3]. 然而在实际应用中, 器件寿命仍然面临着重大挑战. 目前的研究表明, 基于有机配体与无机过渡金属结合的磷光配合物器件在稳定性方面显著优于以TADF材料为发光客体的器

件. 值得注意的是, 尽管荧光敏化与磷光敏化技术可通过能量转移机制缓解效率滚降并延长器件寿命^[4-9], 但敏化剂的高比例掺杂导致材料成本和器件制备成本攀升, 制约了其大规模生产的经济性. 因此, 直接使用过渡金属磷光材料并开发其器件制备技术仍具有重要意义.

目前, OLED产业上红光与绿光发光层材料使用的是铱(III)配合物, 其核心优势在于铱原子强烈的自旋轨道耦合效应(spin-orbit coupling, SOC), 使得相关器件实现高达100%的三线态激子利用率, 结合其高的磷光量

引用格式: 张友明, 邓益佳, 王练, 等. 基于咔啉同分异构体的高性能四齿铂(II)配合物分子设计及其光电性能研究. 科学通报, 2026, 71: 3275–3284

Zhang Y, Deng Y, Wang L, et al. Molecular design and photoelectric properties of high-performance tetradentate platinum(II) complexes based on carboline isomers (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 3275–3284, doi: 10.1360/CSB-2025-5063

子产率和短的激发态寿命,可有效抑制三重态激子累积导致的效率滚降.以典型绿光材料Ir(ppy)₃为例,其商业化器件在1000 cd m⁻²亮度下仍能维持超过20%的外量子效率,且T₉₅寿命突破20000小时,成为高端显示产品的理想选择.与铱配合物相比,铂配合物同样具有重原子效应、*d*轨道参与激发态、光致发光效率(photoluminescence quantum yield, PLQY)高、半峰宽窄、稳定性高和分子取向易调控等优点,是一种潜在的铱配合物的替代品^[10-16].值得注意的是,当前铂配合物的核心专利布局尚未形成垄断态势,这为我国突破磷光铱配合物的专利壁垒、构建自主OLED材料技术体系提供了可能性.

在发展铂配合物电致发光材料的历程中,配体结构是调控配合物性能的核心要素.目前主流研究中,二齿、三齿及四齿配体及其铂配合物占据主导地位,不同配位模式的构效关系显著影响着材料的发光效率、光谱纯度及器件稳定性.其中,四齿配体铂配合物因独特的结构优势备受关注^[17-20].其一,四齿配体通过增强螯合效应有效提升配合物稳定性,其分子结构中无需引入辅助配体,避免了因配体解离导致的性能衰减;其二,刚性四齿配体框架可有效抑制激发态非辐射跃迁,不仅显著提高发光效率,还能通过限制分子振动实现窄谱带发射及高色纯度发光.2012年,日本NHK科学技术研究实验室的Hirohiko Fukagawa等人^[21]报道了一类以三苯胺为给体,吡啶为受体的四齿铂配合物发光材料TLEC-025和TLEC-027,以其为客体发光材料制备的掺杂器件最大外量子效率(maximum external quantum efficiency, EQE_{max})为19.5%,CIE值为(0.662, 0.337).值得注意的是,器件寿命(LT₈₀)估算为3330小时,充分显示了四齿铂配合物的应用前景.时至今日,采用四齿铂配合物制备的红光、绿光和蓝光磷光器件外量子效率均获得了较好的效果.例如,美国亚利桑那州立大学Jian Li团队(红光)^[22]、香港大学支志明教授团队(绿光)^[23]和三星电子Kim团队(蓝光)^[24]分别开发了四齿构型铂配合物发光材料PtN3N-ptb、tetra-Pt-S3和PtON-TBBI,其EQE_{max}分别为21.6%、22.4%和23.4%,且均表现出较小的效率滚降和较长的器件寿命.

我们团队于2023年报道了一种基于N⁺C⁺C⁺N配位构型的四齿铂配合物发光材料,通过使用*N*-桥连接的方式,以三苯胺为给体、 δ -咔啉(δ -Cbl)和喹啉为末端受体构筑了一种四齿铂配合物发光材料[Pt(TPA)(iq)(δ -3-Cbl)](Pt-3),以其为发光客体制备的OLED器件表现出

优异的红光发射,其色坐标为(0.67, 0.33),符合美国电视标准委员会(NTSC)1953年制订的红色色域空间标准.此外,其器件EQE_{max}达到30.8%,在1000 cd m⁻²的初始亮度下,其器件寿命达到14685小时,表明了该类型发光材料巨大的应用潜力^[25].

为深入研究四齿铂配合物发光材料结构与性能的关系,本研究结合团队前期研究成果,进一步发展了基于咔啉受体结构的四齿铂配合物,分别采用2号位和4号位键连的 γ -咔啉构筑了配合物Pt-1和Pt-2,与前期发展的Pt-3互为同分异构体,并通过理论计算与实验表征相结合的方法,系统研究了分子结构与性能之间的构效关系(图1).以Pt-1和Pt-2为客体发光分子制备的OLED器件分别表现出峰值为587和628 nm的发射,最大外量子效率分别为32.5%和23.4%.此外,基于Pt-1的电致发光器件展现出优异的器件寿命,其亮度衰减至初始值90%的器件寿命(LT₉₀)实测值为131小时(@9723 cd m⁻²).本研究通过同分异构分子工程策略进一步丰富了四齿铂配合物发光材料,并获得了性能优异的电致发光器件,为突破磷光金属配合物效率-稳定性的矛盾提供了重要参考.

1 实验

(1) 试剂. 3,5-二叔丁基-N-(3-(异喹啉-3-基)苯基)苯胺^[25]. 其余中间体和配合物的合成路线与合成方法见图S1和S2. 2-氯-4-氨基-5-溴嘧啶、碘苯、4,6-双(二苯基膦基)二苯并呋喃、3-氯苯硼酸、1-溴-2-硝基苯和2-氯吡啶-3-硼酸采购自上海毕得医药有限公司,三(二亚苄基丙酮)二钯、四三苯基膦钯、2-二环己基磷-2',6'-二异丙氧基-1,1'-联苯和三苯基膦采购自北京百灵威科技有限公司,叔丁醇钠、特戊酸、碳酸铯和碘化亚铜采购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, *L*-脯氨酸和氯亚铂酸钾采购自安耐吉化学, 甲苯采购自深圳市博莱恩科技有限公司, 1,4-二氧六环、乙酸、二甲苯和邻二氯苯采购自上海泰坦科技股份有限公司. 石油醚、二氯甲烷和乙酸乙酯等常规有机溶剂采购自深圳市博莱恩科技有限公司. 以上原材料均为分析纯,没有进一步处理和提纯.

(2) 仪器. 有机化合物的¹H NMR表征采用Bruker DRX系列核磁共振谱仪完成. 质谱分析使用美国安捷伦公司的Agilent 6540型号测试. 热重分析实验在Discovery TGA 55热分析系统(TA Instruments, USA)上测试. 紫外-可见吸收光谱数据采用Shimadzu UV-2600双

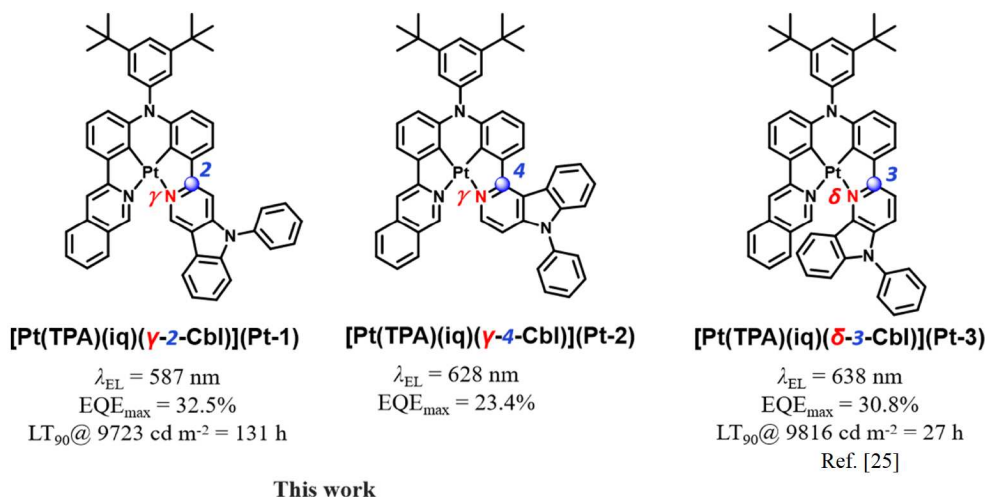


图1 本研究新设计的铂配合物(Pt-1和Pt-2)和本团队前期报道的铂配合物(Pt-3)的分子结构式及其性能数据

Figure 1 The molecular structures and performance data of the newly designed Pt(II) complexes (Pt-1 and Pt-2) in this study, along with the previously reported Pt(II) complex (Pt-3) by our group

光束分光光度计采集, 荧光光谱测试使用Hitachi F-7100荧光光谱仪完成. 时间分辨荧光衰减曲线通过FluoTime 300时间相关单光子计数系统(PicoQuant GmbH)获取. 循环伏安测试在CHI 660E电化学工作站(上海辰华)上完成.

2 结果与讨论

2.1 理论模拟计算

为了从理论模拟方面探究配合物的性能, 我们采用Gaussian 09程序下的B3LYP/6-31G(d)泛函理论(density functional theory, DFT)和含时密度泛函理论(time dependent density functional theory, TD-DFT)方法计算了配合物的电子结构及激发态性质. 如图2(a)所示, 对于最高占据轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO, 红色), 配合物Pt-1和Pt-2电子云均分布在供体单元和金属中心周围; 对于最低空轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO, 蓝色), 电子云仅仅分布在喹啉单元骨架上, 在 γ -咔啉上几乎没有分布. 值得注意的是, 我们前期报道的以 δ -咔啉为受体的配合物Pt-3(图1), 其LUMO电子云在咔啉和喹啉上均有明显的分布^[25], 说明相较于 δ -咔啉, γ -咔啉的吸电子性能较弱, 这将会对配合物分子内供体-受体电荷转移产生差异. 进一步, 计算得到Pt-1和Pt-2的HOMO和LUMO能级($E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$)分别为-4.21/-1.60 eV和-4.20/-1.60 eV, 三线态能级(E_{T})分别为2.08和2.02 eV. 此外, 配合物内

量子效率可达100%的主要原因是其具有强烈的自旋轨道耦合效应. 我们基于上一步计算得到的最优构型, 采用PySOC文件进一步计算了配合物的自旋轨道耦合常数(SOC), 结果显示配合物Pt-1和Pt-2的 $\langle S_0 | \hat{H}_{\text{SOC}} | T_1 \rangle / \langle S_1 | \hat{H}_{\text{SOC}} | T_1 \rangle$ 自旋轨道耦合常数分别为79.7/143.1和63.4/44.9 cm^{-1} , 表明 S_0/S_1 态与 T_1 态之间均具有较强的自旋轨道耦合作用, 且Pt-1的自旋轨道耦合常数明显大于Pt-2. 图2(b)展示了配合物 S_0 、 S_1 和 T_1 态的最优构型. 我们通过Visual Molecular Dynamics (VMD)和Multiwfn计算了不同激发态最优构型之间的几何偏差(RMSD)^[26,27], 配合物Pt-1和Pt-2的 S_0 与 S_1 态之间的RMSD值分别为0.082和0.124 Å, S_1 与 T_1 态之间的RMSD值分别为0.067和0.041 Å, S_0 与 T_1 态之间的RMSD值分别为0.109和0.125 Å, 其最优构型的RMSD值都很小, 进一步说明四齿配位构型具有较强的刚性. 此外, Pt-1和Pt-2不同基态/激发态RMSD之和分别为0.258和0.029 Å, 明显小于Pt-3^[25], 这可能是由于Pt-1和Pt-2的受体单元之间(咔啉和喹啉)空间位阻较小, 导致其构型畸变率更小.

2.2 晶体结构

为研究配合物的空间构型, 以二氯甲烷为良溶剂、甲醇为不良溶剂, 采用扩散法培养出Pt-1的单晶, 其形貌为橙色颗粒状固体. 使用X-射线晶体学对结构进行解析, 得到晶体结构数据(图3, 表S1). 通过对单个分子晶体结构分析, 配合物三苯胺单元中非配位的苯环几

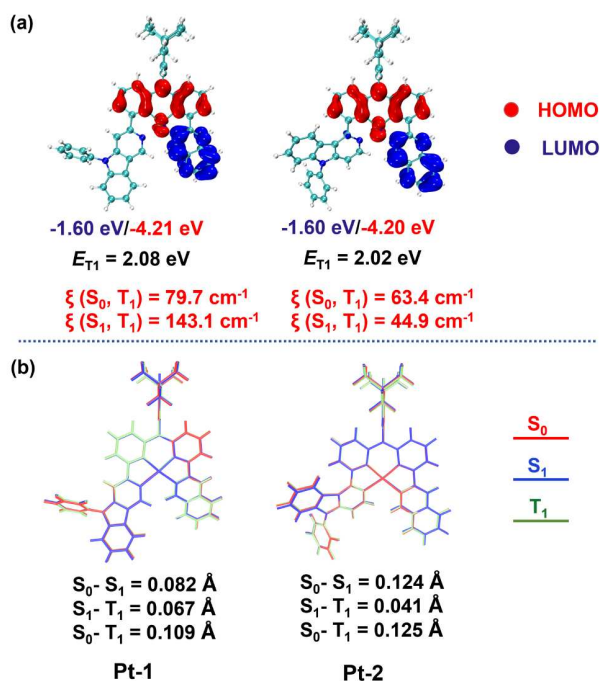


图2 (a) 配合物的前线轨道、能级和自旋轨道耦合常数. (b) 配合物 S₀(蓝色)、S₁(红色)和T₁(绿色)态的最优构型以及它们之间的几何偏差

Figure 2 (a) Distributions of frontier molecular orbitals (FMOs), energy levels, and spin-orbit coupling (SOC) constants. (b) Comparison of the S₀ (blue), S₁ (red), and T₁ (green) structures with the order of Pt-1, Pt-2 and Pt-3

乎与配位平面垂直. 这种空间构型能够改善配合物的溶解性, 同时在一定程度上抑制了分子间聚集, 改善了分子因聚集导致的猝灭现象. 另一方面, 分析其晶胞, 相邻Pt-1分子间的配位平面呈现出头-尾近似平行排列, 其面-面距离约为3.44 Å, 说明其存在一定的 π - π 堆积. 此外, 配合物两个C^{*}N配位平面之间的二面角约为11°,

与Pt-3(~37°)相比^[25], 其二面角明显更小, 这是因为2号位键连的 γ -吡啶单元与喹啉之间的空间位阻较小. Pt-1的Pt-C键键长为1.995(Pt1-C1)、1.966(Pt1-C2) Å, Pt-N键键长为2.146(Pt1-N1)、2.127(Pt1-N2) Å, 平均键长与Pt-3(图S3)相似. 虽然未成功培养出Pt-2的单晶, 但是从分子结构上分析, 我们认为由4号位键连的 γ -吡啶构筑的配合物Pt-2的空间构型与Pt-1相似.

2.3 热稳定性与电化学性能

我们测试了配合物在高温条件下的稳定性, 以评估其是否可以满足蒸镀器件对温度的需求. 如图4(a)所示, Pt-1和Pt-2失重5%时的温度分别为454和442°C, 说明两个材料热稳定性均较好, 且均优于Pt-3^[25], 这可能是与其具有较好的平面性, 金属与配体之间的键张力较小有关. 进一步, 我们以二茂铁为内标, 测试了配合物在二氯甲烷溶液中的循环伏安曲线. 如图4(b)所示, Pt-1和Pt-2第一氧化电位分别为0.50和0.47 V, 根据公式 $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} - E_{\text{Fc/Fc}^{2+}}) - 4.8$ eV, 计算出Pt-1和Pt-2的HOMO能级(E_{HOMO})分别为-4.82和-4.79 eV, 依次略微升高, 说明吡啶键连位置的变化(由2-号位变到4-号位)导致配合物更加容易失去电子. 所有配合物均未测到明显的还原电位, 说明该类型配合物具有典型的 p -型半导体材料的特性.

2.4 光物理性能

配合物在二氯甲烷(DCM)溶液(10⁻⁵ mol/L)中的紫外-可见吸收光谱及发射光谱如图5(a)所示. 其紫外-可见吸收光谱主要由三个波段组成: 300~350 nm处的吸收可归因于分子骨架的 π - π^* 跃迁, 350~450和450~600 nm处的吸收则分别源自单重态和三重态金属-配体

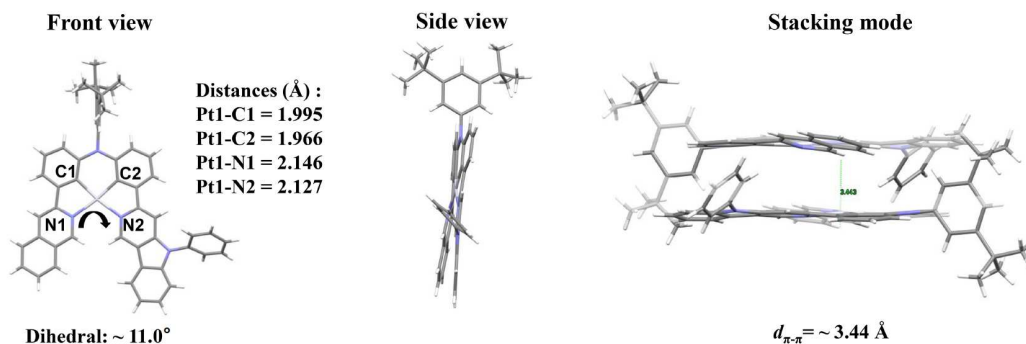


图3 Pt-1的单晶结构及其单晶中分子的堆积方式
Figure 3 Single-crystal structure and packing mode of Pt-1

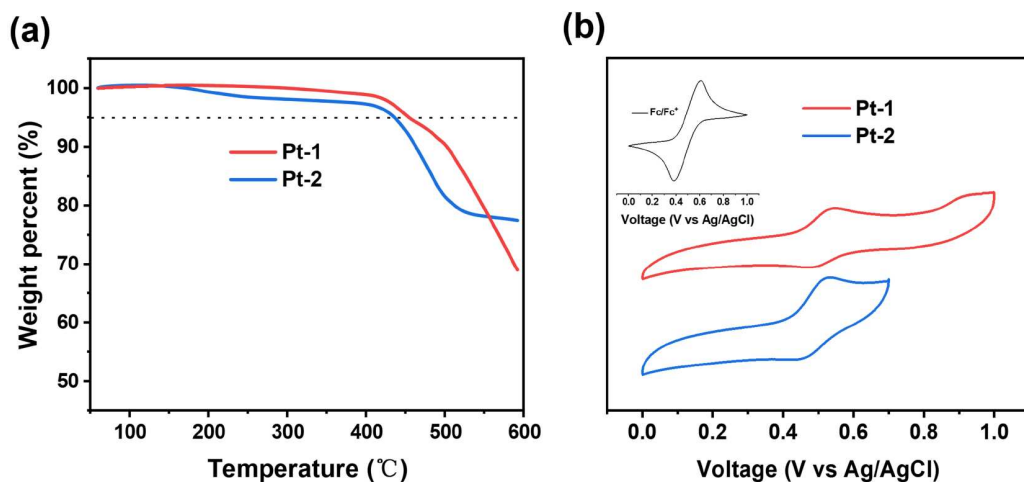


图 4 (a) 配合物热失重曲线. (b) 配合物循环伏安曲线

Figure 4 (a) Thermogravimetric analysis curves, and (b) cyclic voltammograms of Pt(II) complexes

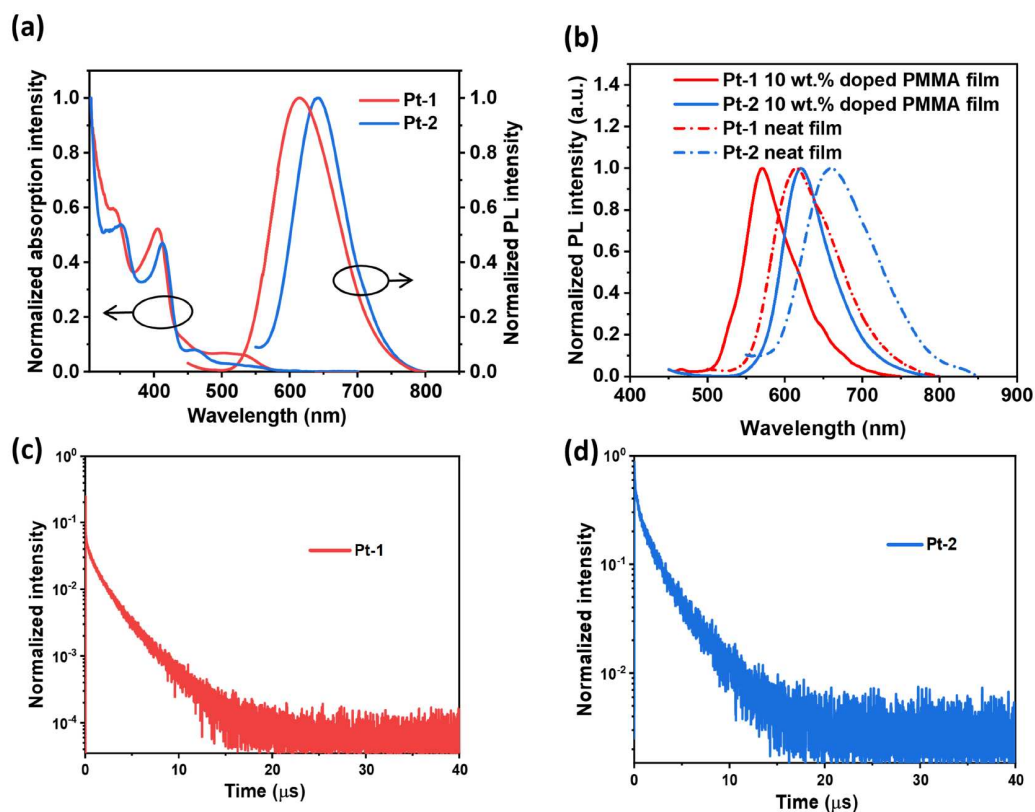


图 5 (a) 配合物在DCM中的UV-Vis和PL光谱(10^{-5} mol/L). (b) 10wt.%配合物掺杂于PMMA中薄膜和纯膜的PL光谱. (c) Pt-1和(d) Pt-2质量分数为10wt.%掺杂于PMMA薄膜中激发态衰减曲线

Figure 5 (a) UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of Pt(II) complexes in DCM (10^{-5} mol/L). (b) PL spectra of Pt(II) complexes in PMMA film (10wt.% doped) and neat film. PL decay characteristics of (c) Pt-1 and (d) Pt-2 10wt.% doped PMMA films

电荷转移($^1\text{MLCT}/^3\text{MLCT}$). 在二氯甲烷中, 配合物表现出较强的发光, 其中Pt-1和Pt-2的发射峰分别位于613和

637 nm. 为研究配合物在固态下的发光特性, 进一步测试了其掺杂于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜(10wt.

%)及纯膜状态下的发射光谱(图5(b)), Pt-1和Pt-2在10wt.% PMMA薄膜中的发射峰分别位于568和620 nm, 而在纯膜中则分别位于616和660 nm. 进一步计算发现, Pt-1和Pt-2在相同浓度掺杂膜与纯膜间的发射峰能量差分别为0.17和0.12 eV(对应波长差分别为48和40 nm), 明显大于Pt-3的相应值(0.06 eV/20 nm)^[25]. 我们推测, 该能量差的大小与分子间堆积作用的强弱相关: 分子间堆积作用越弱(即堆积程度越小), 发射峰能量差越小, 意味着掺杂态与纯膜态间的红移或蓝移程度越小; 反之, 分子间堆积作用越强, 能量差越大, 红移或蓝移程度越大. 对于10wt.% PMMA薄膜中的样品, Pt-1和Pt-2的激发态寿命(τ , 图5(c)和(d))分别为2.1和2.6 μs , 光致发光量子产率(PLQY, Φ)分别为90%和80%. 根据辐射跃迁速率(k_r)和非辐射跃迁速率(k_{nr})公式: $k_r = \Phi/\tau$ 以及 $k_{nr} = (1-\Phi)/\tau$, 计算得出Pt-1和Pt-2在10wt.% PMMA薄膜中的 k_r 分别为 $4.29 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 和 $3.08 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, k_{nr} 分别为 $0.48 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 和 $0.77 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. 与Pt-3相比, Pt-1和Pt-2表现出更快的辐射跃迁速率. 表1总结了两个配合物的光物理数据.

2.5 电致发光性能

为研究配合物电致发光性能, 我们制备了结构为ITO/HAT-CN(5 nm)/TAPC(30 nm)/TCTA(15 nm)/DMIC-TRZ+DMIC-CZ: x wt.% Pt(II)配合物(50 nm)/ANT-BIZ(30 nm)/Liq(2 nm)/Al(100 nm)的电致发光器件, 器件结构和功能层材料结构式如图S4. 其中, HAT-CN(2,3,6,7,10,11-六氟基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲)作为空穴注入层, TAPC(4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺])和TCTA(4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺)作为空穴传输层, DMIC-Trz(5-(3'-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)[1,1'-联苯基]-3-基)-7,7-二甲基-5,7-二氢吡啶[2,1-B]并咔唑)和DMIC-Cz(7,7-二甲基-5-苯基-2-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-5,7-二氢吡啶并[2,1-B]咔唑)作为共混主体材料, ANT-BIZ(3,6-双(N-苯基咔唑-3-基)-N-苯基咔唑)作为电子传输层, Liq作为电子注入层.

我们表征了不同主客体掺杂浓度(3wt.%、6wt.%

和9wt.%)器件的性能, 其相关图谱和性能数据总结于图S5、S6和表S2、S3. 实验结果表明, 器件电致发光光谱(EL)与光致发光光谱(PL)几乎一致, 表明其电致发光主要来自客体材料的发射. 当掺杂浓度从3wt.%增加到9wt.%时, 检测到光谱略有红移, 这可能是发光层内的分子间相互作用导致. 即使在低掺杂浓度(3wt.%)下, 也未观察到主体材料的发射, 表明器件中主体到客体能量转移完全. 此外, 低的启亮电压说明器件中高效的载流子注入和传输. 尽管文献中已报道基于铂配合物的高性能非掺杂器件, 但其发光严重依赖于固态堆积的状态, 对器件制备条件有严格的要求. 本研究工作中, 由于聚集导致猝灭(ACQ)和三线态-三线态湮灭(TTA)效应, 器件效率随客体材料掺杂比例增加呈现下降趋势, 基于不同配合物的发光器件均在3wt.%掺杂条件下性能表现最佳. 如图6所示, 在最优条件下, 基于Pt-1和Pt-2器件的电致发光光谱峰值(λ_{EL})分别为587和627 nm, 色坐标($\text{CIE}_{x,y}$)分别为(0.56, 0.44)和(0.66, 0.34), 最大亮度(L_{max})分别为147878和29606 cd m^{-2} , 最大电流效率(CE_{max})分别为75.0和23.6 cd A^{-1} , 最大能量效率(PE_{max})分别为90.5和28.9 lm W^{-1} , 最大外量子效率(EQE_{max})分别为32.5%和23.4%. 其中, 基于Pt-1器件发光效率为目前文献报道的最高值之一. 受益于其较短的激发态寿命, 器件表现出极低的效率滚降: 在1000 cd m^{-2} 亮度下, 基于Pt-1和Pt-2器件的EQE值仍分别高达31.8%和20.5%. 特别值得注意的是, 10000 cd m^{-2} 亮度下基于Pt-1的器件仍保持25.0%的外量子效率. 此外, 基于Pt-2的器件的 $\text{CIE}_{x,y}$ 值为(0.66, 0.34), 非常接近美国国家电视系统委员会(NTSC)定义的红光色域标准. 表2总结了器件性能关键数据.

优异的器件性能促使我们进一步探索配合物在OLED中实用化的可能性. 以Pt-1为客体, 我们进一步制备了结构为ITO/HATCN(5 nm)/TBBP(30 nm)/o-SFAF(15 nm)/DMIC-CZ+DMIC-TRZ:3wt.% Pt-1(50 nm)/ANT-BIZ(30 nm)/Liq(2 nm)/Al(100 nm)的器件(图S7). 其中, TBBP(四(4-联苯基)-4,4'-联苯二胺)和o-SFAF(*N*-

表1 配合物光物理数据汇总

Table 1 Photophysical data for the Pt(II) complexes

配合物	λ_{abs} (nm) ^{a)}	λ_{em} (nm) ^{b)}	T (ms) ^{c)}	Φ_p (%) ^{d)}	k_r (10^5 s^{-1}) ^{e)}	k_{nr} (10^5 s^{-1}) ^{e)}
Pt-1	405/507	613/568/616	2.1	90	4.29	0.48
Pt-2	412/528	637/620/660	2.6	80	3.08	0.77

a) 在DCM溶液中, ¹MLCT/³MLCT最大吸收峰; b) 在DCM溶液、10wt.%掺杂PMMA以及纯膜中的PL峰值; c) 10wt.%掺杂PMMA膜中除氧后的寿命; d) 10wt.%掺杂PMMA膜中测得的PLQY; e) 计算方法: $k_r = \Phi/\tau$, $k_{nr} = (1-\Phi)/\tau$

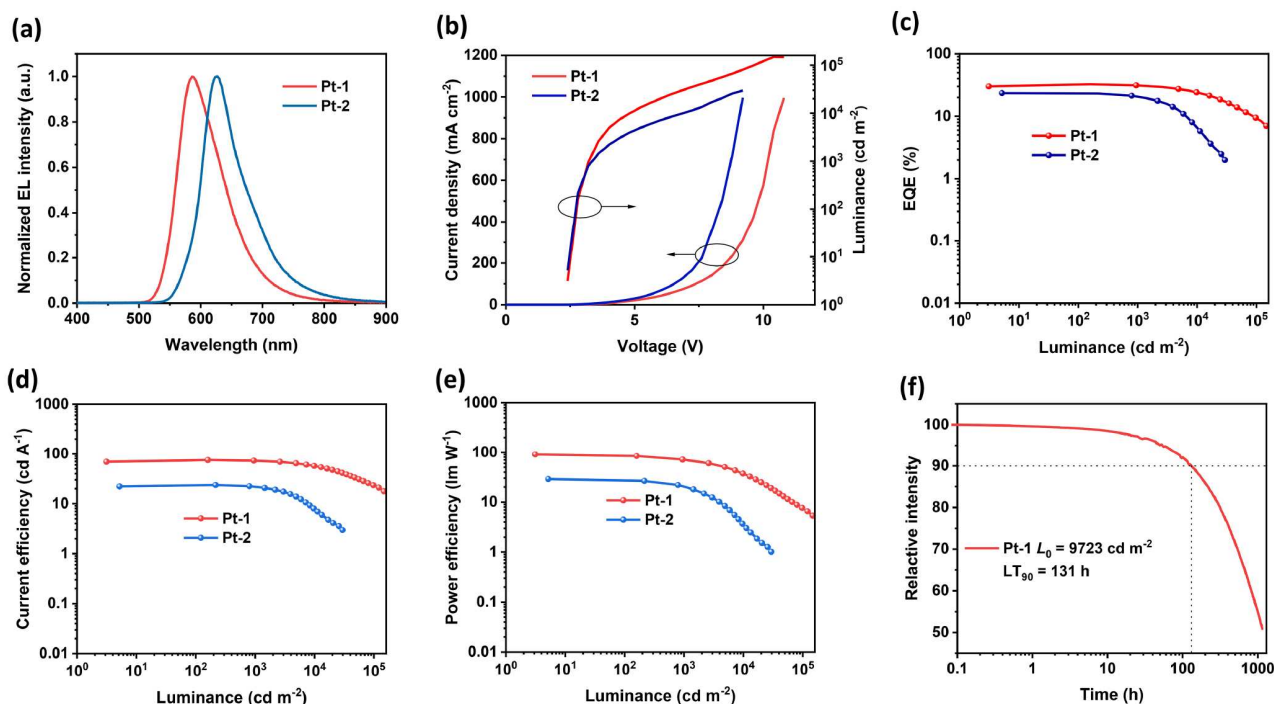


图 6 (a) 器件电致发光光谱图. (b) 电流密度、电压和亮度曲线图. (c) 外量子效率随亮度变化曲线图. (d) 电流效率随亮度变化曲线图. (e) 能量效率随亮度变化曲线图. (f) 基于配合物Pt-1的器件亮度随时间衰减曲线图

Figure 6 (a) Normalized EL spectra of the devices. (b) J - V - L characteristics of the OLEDs. (c) EQE, (d) current efficiency, and (e) power efficiency versus the luminance. (f) Normalized EL intensity of the device versus operating time with Pt-1 as emitter

表 2 器件性能关键数据汇总

Table 2 Key device data for selected OLEDs

配合物	λ (nm) ^{a)}	V_{on} (V) ^{b)}	L_{max} (cd m ⁻²) ^{c)}	CE_{max} (cd A ⁻¹) ^{d)}	PE_{max} (lm W ⁻¹) ^{e)}	EQE (%) ^{f)}	CIE (x, y) ^{g)}	LT ₉₀ (h) ^{h)}
Pt-1	587	2.4	147878	75.0	90.5	32.5/31.2/25.0	0.56, 0.44	131 (@9723 cd m ⁻²)
Pt-2	627	2.4	29606	23.6	28.9	23.4/20.6/6.5	0.66, 0.34	\

a) 电致发光光谱峰值; b) 启亮电压(1 cd m⁻²); c) 最大亮度; d) 最大电流效率; e) 最大能量效率; f) 最大外量子效率/亮度为1000 cd m⁻²时的外量子效率/亮度为10000 cd m⁻²时的外量子效率; g) 最高效率时的色坐标; h) 器件寿命

(1,1'-联苯-2-基)-*N*-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-9,9'-螺二芴-2-胺)由于稳定性优于TAPC和TCTA被用作空穴传输层. 在运行电流为2.0 mA, 初始亮度为9723 cd m⁻²的条件下, 亮度衰减至初始值的97%、95%和90%所需的时间(LT₉₇/LT₉₅/LT₉₀)分别为26、54和131 h. 在相同条件下, 基于Pt-3的器件在9816 cd m⁻²初始亮度下的寿命值(LT₉₇/LT₉₅/LT₉₀)分别为8、14和27 h^[25], 基于Pt-1器件的稳定性显著提升. 根据寿命衰减公式 $LT(L_1)=LT(L_0)(L_0/L_1)^n$, 若取加速因子 n 为文献报道的1.70^[10], 计算得到在1000 cd m⁻²亮度下, 基于Pt-1和Pt-3器件的LT₉₀分别为1290和6259 h. 此外, 若参考基于Pt-3器件实测的加速因子2.91^[25], 基于Pt-1和Pt-3器件的LT₉₀分别为14685和98112 h, 为目前文献报道的基于铂配合物器件

的最高寿命值^[28], 也远高于已经报道的基于铱配合物^[29~31]和延迟荧光材料^[32~35]器件的寿命值, 具有较好的实用化潜力.

3 结论

本研究通过咪唑异构体策略, 以四齿配位构型为基础, 设计并合成了一系列基于咪唑单元为末端受体的同分异构体铂配合物电致发光材料, 并系统研究了分子结构与性能的关系. 研究表明, 配合物中咪唑单元的键连位置对材料的发光波长、激发态寿命和发光效率有不同程度的影响. 受益于分子内的金属-配体电荷转移, 配合物均表现出强烈的橙红光或红光发射, 且具有较短的激发态寿命和高的荧光量子产率. 以这

些配合物为客体发光分子制备的电致发光器件表现出较高的发光效率和极小的效率滚降, 其中, 基于Pt-1电致发光器件展现了优异的器件寿命, 在1000 cd m⁻²的

初始亮度下, 器件寿命(LT₉₀)突破90000小时. 本研究成果为开发兼具高效率和高稳定性的电致磷光材料提供了重要参考.

参考文献

- 1 Jia S, Zhang H, Yin D, et al. Research progress on stretchable organic light-emitting devices based on buckled structures (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 96–111 [贾士鑫, 张浩洋, 银达, 等. 基于褶皱结构的可拉伸有机电致发光器件研究进展. 科学通报, 2024, 69: 96–111]
- 2 Ma Y, Zhang H, Shen J, et al. Electroluminescence from triplet metal—ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes. *Synth Met*, 1998, 94: 245–248
- 3 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–238
- 4 Wei P, Zhang D, Duan L. Modulation of Förster and Dexter interactions in single-emissive-layer all-fluorescent WOLEDs for improved efficiency and extended lifetime. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1907083
- 5 Abroshan H, Zhang Y, Zhang X, et al. Thermally activated delayed fluorescence sensitization for highly efficient blue fluorescent emitters. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2005898
- 6 Cai M, Zhang D, Duan L. High performance thermally activated delayed fluorescence sensitized organic light-emitting diodes. *Chem Record*, 2019, 19: 1611–1623
- 7 Baek S, Park J Y, Woo S, et al. Synergistic enhancement of emitting dipole orientation between pt-based phosphorescent sensitizers and boron-based multi-resonance fluorescent emitters for high-performance phosphor-sensitized fluorescent organic light-emitting diodes. *Small Struct*, 2024, 5: 2300564
- 8 Nam S, Kim J W, Bae H J, et al. Improved efficiency and lifetime of deep-blue hyperfluorescent organic light-emitting diode using Pt(II) complex as phosphorescent sensitizer. *Adv Sci*, 2021, 8: 2100586
- 9 Wu C, Tong K, Shi K, et al. New [3+2+1] iridium complexes as effective phosphorescent sensitizers for efficient narrowband saturated-blue hyper-OLEDs. *Adv Sci*, 2023, 10: 2301112
- 10 Fleetham T, Huang L, Li J. Tetradentate platinum complexes for efficient and stable excimer-based white OLEDs. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 6066–6073
- 11 Liu W, Xu S, Yang X, et al. Thianthrene 5,5,10,10-tetraoxide-based phosphorescent platinum(II) complexes for solution-processed organic light-emitting diode (OLED) with external quantum efficiency approach 25%. *Chem Eng J*, 2025, 503: 158284
- 12 Wu S, Chen J, Zhang Z, et al. High-performance solution-processed OLEDs utilizing a nonplanar terdentate chloroplatinum emitter. *Sci China Chem*, 2025, <https://doi.org/10.1007/s11426-024-2582-3>
- 13 Kong F K W, Tang M C, Wong Y C, et al. Strategy for the realization of efficient solution-processable phosphorescent organic light-emitting devices: design and synthesis of bipolar alkynylplatinum(II) complexes. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6351–6362
- 14 Chan A K W, Ng M, Wong Y C, et al. Synthesis and characterization of luminescent cyclometalated platinum(II) complexes with tunable emissive colors and studies of their application in organic memories and organic light-emitting devices. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10750–10761
- 15 Klimes K, Zhu Z, Li J. Efficient blue phosphorescent OLEDs with improved stability and color purity through judicious triplet exciton management. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1903068
- 16 Ikai M, Ishikawa F, Aratani N, et al. Enhancement of external quantum efficiency of red phosphorescent organic light-emitting devices with facially encumbered and bulky Pt^{II} porphyrin complexes. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 515–519
- 17 Wu C, Zhang Y, Miao J, et al. Tetradentate cyclometalated platinum complex enables high-performance near-infrared electroluminescence with excellent device stability. *Chin Chem Lett*, 2023, 34: 107445
- 18 Jung Y H, Lee G S, Muruganantham S, et al. Modified t-butyl in tetradentate platinum (II) complexes enables exceptional lifetime for blue-phosphorescent organic light-emitting diodes. *Nat Commun*, 2024, 15: 2977
- 19 Cheng G, Chow P, Kui S C F, et al. Light-emitting devices: high-efficiency polymer light-emitting devices with robust phosphorescent platinum(II) emitters containing tetradentate dianionic O⁻N⁻C⁻N ligands (Adv. Mater. 46/2013). *Adv Mater*, 2013, 25: 6774
- 20 Zhu J, Huang M, Zhang Y, et al. Improving the blue color purity of tetradentate Pt(II) complexes with the assistance of F...H interaction towards high-performance blue phosphorescent OLEDs with EQE over 33%. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202418770
- 21 Fukagawa H, Shimizu T, Hanashima H, et al. Highly efficient and stable red phosphorescent organic light-emitting diodes using platinum complexes. *Adv Mater*, 2012, 24: 5099–5103
- 22 Fleetham T, Li G, Li J. Efficient red-emitting platinum complex with long operational stability. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 16240–16246

- 23 Cheng G, Kwak Y, To W P, et al. High-efficiency solution-processed organic light-emitting diodes with tetradentate platinum(II) emitters. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 45161–45170
- 24 Sun J, Ahn H, Kang S, et al. Exceptionally stable blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Nat Photon*, 2022, 16: 212–218
- 25 Wang L, Miao J, Zhang Y, et al. Discrete mononuclear platinum(II) complexes realize high-performance red phosphorescent OLEDs with EQEs of up to 31.8% and Superb device stability. *Adv Mater*, 2023, 35: 2303066
- 26 Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics. *J Mol Graphics*, 1996, 14: 33–38
- 27 Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *J Comput Chem*, 2012, 33: 580–592
- 28 Xue M, Lam T, Cheng G, et al. Exceedingly stable luminescent dinuclear Pt(II) complexes with ditopic formamidinate bridging ligands for high-performance red and deep-red OLEDs with LT₉₇ up to 2446 h at 1000 cd m⁻². *Adv Opt Mater*, 2022, 10: 2200741
- 29 Kang J, Park K M, Lee K H, et al. Improvement in color purity and lifetime of blue PHOLEDs using a homoleptic iridium(III) complex with fluorinated dibenzofuranyl-imidazole ligand. *Dyes Pigments*, 2021, 190: 109334
- 30 Jung M, Lee K H, Lee J Y, et al. A bipolar host based high triplet energy electrophor for an over 10000 h lifetime in pure blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Mater Horiz*, 2020, 7: 559–565
- 31 Kim J S, Jeong D, Bae H J, et al. Improved efficiency and stability of blue phosphorescent organic light emitting diodes by enhanced orientation of homoleptic cyclometalated Ir(III) complexes. *Adv Opt Mater*, 2020, 8: 2001103
- 32 Wang J, Li N, Zhong C, et al. Metal-perturbed multiresonance TADF emitter enables high-efficiency and ultralow efficiency roll-off nonsensitized OLEDs with pure green gamut. *Adv Mater*, 2023, 35: 2208378
- 33 Zou Y, Hu J, Yu M, et al. High-performance narrowband pure-red OLEDs with external quantum efficiencies up to 36.1% and ultralow efficiency roll-off. *Adv Mater*, 2022, 34: 2201442
- 34 Kotadiya N B, Blom P W M, Wetzelaer G J A H. Efficient and stable single-layer organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence. *Nat Photonics*, 2019, 13: 765–769
- 35 Cui L S, Gillett A J, Zhang S F, et al. Fast spin-flip enables efficient and stable organic electroluminescence from charge-transfer states. *Nat Photonics*, 2020, 14: 636–642

补充材料

- 图S1 配合物Pt-1的合成路线
- 图S2 配合物Pt-2的合成路线
- 图S3 Pt-3的单晶结构及其单晶中分子的堆积方式
- 图S4 器件结构和功能层材料结构式
- 图S5 基于Pt-1为发光客体在3wt.%~9wt.%掺杂浓度下的器件性能图
- 图S6 基于Pt-2为发光客体在3wt.%~9wt.%掺杂浓度下的器件性能图
- 图S7 用于测试器件稳定性的器件结构和功能层材料结构式
- 表S1 配合物Pt-1的晶体学数据
- 表S2 以Pt-1为发光客体的器件的性能参数汇总表
- 表S3 以Pt-2为发光客体的器件的性能参数汇总表

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “基于咪啉同分异构体的高性能四齿铂(II)配合物分子设计及其光电性能研究”

Molecular design and photoelectronic properties of high-performance tetradentate platinum(II) complexes based on carboline isomers

Youming Zhang^{1*}, Yijia Deng², Lian Wang², Keyue Xu¹, Manli Huang¹, Zhanxiang Chen², Nengquan Li¹, Tao Hua¹, Hong Huang¹ & Chuluo Yang^{2,3*}

¹ Institute of Technology for Future Industry, School of Science and Technology Instrument Application Engineering, Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen 518172, China

² Shenzhen Key Laboratory of New Information Display and Storage Materials, Shenzhen University, Shenzhen 518055, China

³ College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518055, China

* Corresponding authors, E-mail: zhangym@szit.edu.cn; clyang@szu.edu.cn

Organic electroluminescent (EL) materials and devices represent a critical research frontier for display and solid-state lighting technologies. However, developing devices that simultaneously achieve high efficiency and long operational lifetime remains a formidable challenge. Currently, in the OLED industry, iridium(III) complexes are the dominant materials for red and green light-emitting layers. Their core advantage stems from the strong spin-orbit coupling (SOC) effect of the iridium atom, which enables up to 100% triplet exciton utilization. Combined with high phosphorescent quantum yield and short excited-state lifetime, this effectively suppresses efficiency roll-off caused by triplet exciton accumulation.

Compared to iridium complexes, platinum complexes offer significant advantages, including the heavy atom effect, *d*-orbital participation in the excited state, high photoluminescence quantum yield (PLQY), narrow full width at half maximum (FWHM), high stability, and easy tunability of molecular orientation, positioning them as a promising alternative. Notably, the core patent landscape for platinum complexes has not yet consolidated into a monopoly, presenting an opportunity for our country to circumvent the patent barriers associated with phosphorescent iridium complexes and establish an independent OLED material technology system.

Addressing these challenges, this study designed and synthesized a series of tetradentate platinum(II) complexes using isomeric carboline derivatives as electron-accepting units. A systematic methodology integrating theoretical calculations with comprehensive experimental characterization was employed to elucidate the fundamental structure-property relationships governing their photophysical characteristics.

The results demonstrate that altering the linking position on the carboline unit significantly modulates the emission wavelength, excited-state lifetime, and luminescence efficiency of the target complexes: (1) the complex featuring γ -carboline linked at the 2-position (Pt-1) exhibited orange-red emission. In contrast, the complex with γ -carboline linked at the 4-position (Pt-2) displayed red emission. (2) Electroluminescent devices fabricated using Pt-1 and Pt-2 as emissive dopants exhibited EL spectra with peak maxima at 587 and 627 nm, respectively. These devices achieved maximum external quantum efficiencies (EQE_{max}) of 32.5% and 23.4%. Furthermore, devices based on Pt-1 demonstrated exceptional operational stability, with a measured LT₉₀ lifetime (time for luminance to decay to 90% of its initial value) reaching a remarkable 131 hours at an initial luminance of 9723 cd m⁻².

The outstanding device performance, particularly the record-high EQE exceeding 30% for Pt-1, coupled with significantly enhanced LT₉₀ values for these orange-red/red emitters-provides crucial insights and establishes a valuable benchmark. These findings offer significant reference value for advancing the practical application of organic electroluminescent technology in both display and solid-state lighting fields.

electroluminescence, platinum complex, carboline, tetradentate coordination, device lifetime

doi: [10.1360/CSB-2025-5063](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5063)