

铂配合物的合成及其光电性质研究

夏清华^{1,2}

¹中石化（北京）化工研究院有限公司 北京

²橡塑新型材料合成国家工程研究中心 北京

【摘要】本研究合成了一支新型氮杂环卡宾铂配合物磷光材料，对其进行了核磁、质谱及光物理性质表征；并将其作为 OLED 发光材料，采用真空蒸镀法制备 OLED 器件，探究其电致发光性能。研究表明，该铂配合物在薄膜中的发光峰波长 447nm，半峰宽 19nm，是优异的蓝光发光。基于此配合物的 OLED 器件最大发射波长为 450nm，CIE 为 (0.14, 0.16)。该器件从 5mA/cm² 到 20mA/cm² 电流密度变化下，电流滚降小于 5%，并且该掺杂材料的器件具有较高的效率，电流效率为 14.2cd/A，功率效率为 4.03lm/W，外量子效率为 9.35%，说明此器件具有高效的发光性能，推动全色域 OLED 核心磷光发光材料的开发及应用。

【关键词】 OLED；磷光材料；铂配合物；氮杂环卡宾

【收稿日期】 2025 年 11 月 6 日

【出刊日期】 2025 年 12 月 30 日

【DOI】 10.12208/j.jer.20250406

Synthesis and photoelectronic properties of Pt-complex

Qinghua Xia^{1,2}

¹Sinopec (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd, Beijing

²National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials, Beijing

【Abstract】 This study synthesized a novel phosphorescent material based on a Pt-complex with an N-heterocyclic carbene ligand. The complex was characterized using NMR, MS and photophysical property analysis. It was then employed as an emissive material in OLED devices fabricated via vacuum deposition to investigate its electroluminescent performance. The research indicates that this platinum complex exhibits excellent blue emission with a luminescence peak at 447 nm and a full width at half maximum (FWHM) of 19 nm in films. The OLED device based on this complex achieved a maximum emission wavelength of 450 nm with CIE coordinates of (0.14, 0.16). The device demonstrated minimal efficiency roll-off, with a decrease of less than 5% as the current density increased from 5 mA/cm² to 20 mA/cm². Furthermore, the doped device exhibited high efficiency, with a current efficiency of 14.2 cd/A, a power efficiency of 4.03 lm/W, and an external quantum efficiency (EQE) of 9.35%. These results indicate that the device possesses highly efficient luminescent properties, contributing to the development and application of core phosphorescent materials for full-color OLED displays.

【Keywords】 OLED; Phosphorescent material; Pt-complex; N-Heterocyclic carbene

有机发光二极管（OLED）因其高效率、低重量、柔性和高亮度已成为大小屏幕的主流技术^[1-4]。绿色和红色磷光材料已成功应用于商业电子设备，然而，高效且稳定的深蓝色发光体仍然是一个发展挑战^[5-8]。近年来，人们投入了大量努力来克服深蓝色磷光 OLED 的固有局限性，如色纯度差、效率低和稳定性问题，由于其色纯度高、效率高、激发态寿命相对较短和热稳定性高，磷光铂配合物发光体被视为有前景的稳定、高效蓝

色发光体。开发具有高效率 and 窄带发射光谱的蓝色发光体至关重要。包含 N 杂环卡宾单元的铂配合物是克服蓝色 OLEDs 局限性的有力候选者^[5-6]。铂作为配合物的中心金属和自旋轨道耦合增强单元，能够发射单线态和三线态激子，从而实现比传统荧光材料理论内量子效率高四倍的效率。卡宾单元是设计高效材料的理想选择，可以防止从辐射性的金属到配体电荷转移/配体中心态向非辐射性的金属中心态跃迁^[9-12]。

作者简介：夏清华（1990-）女，山东临沂人，博士，高级工程师，研究方向：光电材料。

为了推动全色域 OLED 核心磷光材料的开发及应用, 本文合成了一支可发射窄光谱蓝磷光的新型氮杂环卡宾铂配合物, 对其进行了核磁、质谱、电化学和光物理性质表征, 并采用真空蒸镀法制备了电致发光器件, 探究了其光电性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂及原料

2-(2-氯-6-甲基吡啶-4-基)氧基)-9-(吡啶-2-基)-9H-咔唑、2, 2, 2-三氟乙酰胺、碘化亚铜、N1, N2-二甲基乙烷-1, 2-二胺、碳酸钾、1, 4-二氧六环、2-溴-N-异丙基苯胺, 三(二亚苄基丙酮)二钯、1, 1'-联萘-2, 2'-双二苯膦、叔丁醇钠、甲苯、六氟磷酸铵、原甲酸三乙酯、二氯化铂、N, N-二甲基甲酰胺、乙酸乙酯、二氯甲烷。以上药品均购于北京伊诺凯科技有限公司; 石油醚购自北京百灵威科技有限公司。

1.2 铂配合物的合成

(1)向封管中加入 2-(2-氯-6-甲基吡啶-4-基)氧基)-9-(吡啶-2-基)-9H-咔唑, 2, 2, 2-三氟乙酰胺, 碘化亚铜, N1, N2-二甲基乙烷-1, 2-二胺, 碳酸钾, 1, 4-二氧六环, 得到的混合物经氮气鼓泡后加热搅拌; 冷却至室温, 加水淬灭反应, 用乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 用适量饱和氯化钠水溶液洗涤后加无水硫酸钠干燥; 减压蒸馏除去溶剂, 将所得粗产品通过硅胶柱色谱分离纯化, 洗脱剂为石油醚: 乙酸乙酯=3: 1, 得到白色固体 6-甲磺基-4-(9-(吡啶-2-基)-9H-咔唑-2-基)氧基)吡啶-2-胺。

(2)向 45mL 封管中加入 6-甲磺基-4-(9-(吡啶-2-基)-9H-咔唑-2-基)氧基)吡啶-2-胺, 2-溴-N-异丙基苯胺, 三(二亚苄基丙酮)二钯, 1, 1'-联萘-2, 2'-双二苯膦, 叔丁醇钠, 甲苯, 得到的混合物经氮气鼓泡后加热搅拌; 冷却至室温, 加水淬灭反应, 用乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 用适量饱和氯化钠水溶液洗涤后加无水硫酸钠干燥; 减压蒸馏除去溶剂, 将所得粗产品通过硅胶柱色谱分离纯化, 洗脱剂为石油醚: 乙酸乙酯=5: 1, 得到白色固体 N1-异丙基-N2-(6-甲磺酰基-4-(9-(吡啶-2-基)-9H-咔唑-2-基)氧基)吡啶-2-基)苯-1, 2-二胺。

(3)向 15mL 封管中加入 N1-异丙基-N2-(6-甲磺酰基-4-(9-(吡啶-2-基)-9H-咔唑-2-基)氧基)吡啶-2-基)苯-1, 2-二胺、六氟磷酸铵和原甲酸三乙酯。120°C加热过夜。冷却至室温后加入乙酸乙酯析出黄色沉淀, 过滤得到 9-(吡啶-2-基)-2-(2-(2, 4, 6-三甲基苯基)-6-(3-异丙基-2, 3-二氢-1H-苯并[d]咪

唑-1-基)吡啶-4-基)氧基)-9H-咔唑六氟磷酸盐。

(4)在 150mL 封管中加入配体 L40、二氯化铂、N, N-二甲基甲酰胺。在室温下搅拌一天, 120°C下加热 2 天。冷却至室温后旋干, 采用二氯甲烷: 石油醚=1: 1 作为洗脱液, 通过硅胶层析来纯化所获得的溶液, C¹⁸-N9-(吡啶-2-基)-2-(2-(2, 4, 6-三甲基苯基)-6-(3-异丙基-2, 3-二氢-1H-苯并[d]咪唑-1-基)吡啶-4-基)氧基)-9H-咔唑铂配合物 (Pt-GT), 黄绿色粉末, 即为目标产物。

1.3 材料及器件表征

采用核磁共振仪测定化合物的 ¹H NMR 光谱: 将铂配合物溶解在含四甲基硅烷的氘代氯仿或氘代二甲亚砜中测试核磁氢谱。

质谱采用超高效液相色谱仪进行测试: 对中间体化合物进行电喷雾电离质谱测试, 对最终产物进行基质辅助电离飞行时间质谱测试。

通过电化学工作站测试化合物的分子最高占据轨道 (HOMO) 和分子最低未占轨道 (LUMO): 测试选用三电极系统, 铂柱为工作电极, 铂丝为对电极以及银/氯化银为参比电极。在氮气氛围下, 以含 0.1M 四丁基六氟磷酸铵的超干二甲基甲酰胺为溶剂对样品进行测试, 使用二茂铁为内标, 扫描速率为 100mV/s。

铂配合物溶液或者薄膜的吸收光谱和发射光谱采用稳态荧光光谱仪进行测试: 测试了铂配合物的室温二氯甲烷溶液光谱、5wt%含量的聚甲基丙烯酸甲酯薄膜变温光谱。

1.4 OLED 器件制备及表征

采用器件结构为 ITO/HATCN (10nm)/NPD (40nm)/TAPC (10nm)/2, 6-mCpy: 5%Pt-GT (25nm)/2, 6-mCpy (10nm)/TmPyPB (30nm)/LiF (1nm)/Al (100nm), 基于铂配合物 Pt-GT 制成发光器件, 分别使用 IVL 测试系统和寿命测试系统对器件性能进行评测, 测定 OLED 器件发光性能。

2 结果与讨论

2.1 铂配合物的核磁共振及质谱结果

由核磁氢谱谱图和质谱结果验证, 本研究中成功制备和分离纯化了铂化合物 PT-GT 材料。其中, 各峰归属如下: ¹H NMR (40MHz, DMSO) δ 9.51 (d, J=8.0Hz, 1H), 8.5–8.50 (m, 1H), 8.26–8.14 (m, 3H), 8.09 (d, J=8.0Hz, 1H), 7.98 (m, 1H), 7.92 (d, J=8.0Hz, 1H), 7.71–7.62 (m, 1H), 7.50–7.44 (m, 1H), 7.42–7.35 (m, 3H), 7.30 (m, 2H), 6.95 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 4.18 (t, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.10 (d, J=28.0Hz, 6H),

1.92–1.89(m, 3H), 1.51 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 3H). MS (ESI): 808.2[M+H]⁺.

2.2 铂配合物 Pt-GT 的发光性质

材料光谱结果表明, 配合物 Pt-GT 在各个波段的相对强度变化差别较大, 这说明取代基对激发态电荷的分布比例有较大影响。该吸收光谱在长波区 280–420nm 区间吸收非常强, 该吸收区域有别于配体前体。其中, 280–330nm 可以归属为配合物中以咪唑为中心的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 330nm 以后的吸收峰可以归属为配合物中心金属离子与配体之间的价态转移跃迁和不同配体部分的电荷跃迁。这一点说明此类分子具有较复杂的激发跃迁特征, 其能量吸收非常高效, 可以作为掺杂材料的优选分子结构。在 400–430nm 之间的吸收峰与金属到配体电荷转移跃迁相关, 且吸收带也较强, 说明该化合物具有很强的金属到配体电荷转移作用, 此作用可以增加分子的磷光发光效率, 配合物分子可以作为磷光器件掺杂材料的优选分子。

配合物 Pt-GT 在二氯甲烷溶液中的发光峰波长为 450nm, 在薄膜中的发光峰波长为 447nm, 处在深蓝光区, 并且光谱的半峰宽较窄, 仅为 19nm, 说明该系列配合物是很好的蓝色发光材料。铂配合物 Pt-GT 分子最高占据轨道和分子最低未占轨道的值分别为 -5.17eV 和 -2.33 eV, 带隙值 E_g 为 2.84eV。这些结果表明该配合物具有极好的发光性能, 使其成为制备 OLED 器件的理想选择。

2.3 OLED 器件的发光性能

器件发光光谱显示, 发光峰相对其在 PMMA 介质中的光致发光峰红移 5nm, 半峰宽相当, 保持了发光配合物 Pt-GT 本身的发光特性, 色度坐标值为 CIE(0.14, 0.16), 说明此器件适合用作深蓝光发光器件。根据归一化积分显示, 小于 450nm 的刺激性蓝光的成分只有 13.4%、73.6% 的光子能量在 500nm 以上。根据传统的蓝光归属, 在 450–500nm 之间的蓝光光子占有所有发射光子的数的 60.2%。

从 5mA/cm² 到 20mA/cm² 电流密度变化下, 电流滚降小于 5%, 并且该掺杂材料的器件具有较高的效率, 器件在 5mA/cm² 电流效率分别为 14.2cd/A, 说明配合物 Pt-GT 作为蓝光发光掺杂材料具有高效的、稳定发光的光转化性能。

从 1000cd/cm² 到 5000cd/cm² 亮度变化下, 外量子效率滚降小于 5%, 并且该掺杂材料的器件具有较高的效率, 其中 4% 掺杂的器件在 711cd/cm² 亮度条件下外量子效率为 9.35%, 说明配合物 Pt-GT 作为蓝光发光

掺杂材料具有高效的、稳定发光的光转化性能。

3 结论

本文成功合成了一支新型氮杂环卡宾铂配合物磷光材料, 该铂配合物在薄膜中的发光波长 447nm, 半峰宽 19nm, 是优异的蓝光发光。将其作为 OLED 掺杂材料, 采用真空蒸镀法制备了 OLED 器件。该器件 CIE 为 (0.14, 0.16), 从 5mA/cm² 到 20mA/cm² 电流密度变化下, 电流滚降小于 5%, 并且器件具有较高的效率, 电流效率为 14.2cd/A, 功率效率为 4.03lm/W, 外量子效率为 9.35%, 这将为 OLED 的发展提供更多的选择, 并进一步推动其在显示器、电视屏幕、照明和可穿戴设备等领域的广泛应用。

参考文献

- [1] Xiao L, Chen Z, Qu B, Luo J, Kong S, Gong Q, Kido J. Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices. *Adv Mater* 2011;23:926–52.
- [2] Minaev B, Baryshnikov G, Agren H. Principles of phosphorescent organic light emitting devices. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16:1719–58.
- [3] Adachi C, Baldo MA, Thompson ME, Forrest SR. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *J Appl Phys* 2001; 90:5048–51.
- [4] Cho, H.-H. et al. Suppression of Dexter transfer by covalent encapsulation for efficient matrix-free narrowband deep blue hyperfluorescent OLEDs. *Nat. Mater.* 23, 519–526 (2024).
- [5] Jung, Y. H. et al. Modified t-butyl in tetradentate platinum complexes enables exceptional lifetime for blue-phosphorescent organic light-emitting diodes. *Nat. Commun.* 15, 2977 (2024).
- [6] Zhao, H., Arneson, C. E., Fan, D. & Forrest, S. R. Stable blue phosphorescent organic LEDs that use polariton-enhanced Purcell effects. *Nature* 626, 300–305 (2024).
- [7] Ha, J. M., Hur, S. H., Pathak, A., Jeong, J.-E. & Woo, H. Y. Recent advances in organic luminescent materials with narrowband emission. *NPG Asia Mater.* 13, 53 (2021).
- [8] Sun, J. et al. Exceptionally stable blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Nat. Photon.* 16, 212–218 (2022).
- [9] Hang, X.-C.; Fleetham, T.; Turner, E.; Brooks, J.; Li, J. Highly Efficient Blue-Emitting Cyclometalated

- Platinum(II) Complexes by Judicious Molecular Design. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, 52 (26), 6753–6756.
- [10] Cheong, K.; Jo, U.; Hong, W. P.; Lee, J. Y. Fused Cycloalkyl Unit-Functionalized Tetradentate Pt(II) Complexes for Efficient and Narrow-Emitting Deep Blue Organic Light-Emitting Diodes. *Small Methods* 2024, 8 (3), No. 2300862.
- [11] Visbal, R.; Gimeno, M. C. N-heterocyclic carbene metal complexes: photoluminescence and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43 (10), 3551–3574.
- [12] Yan, J.; Xue, Q.; Yang, H.; Yiu, S.-M.; Zhang, Y.-X.; Xie, G.; Chi, Y. Regioselective Syntheses of Imidazo[4,5-b]pyrazin-2-ylidene Based Chelates and Blue Emissive Iridium(III) Phosphors for Solution-Processed OLEDs. *Inorg. Chem.* 2022, 61 (23), 8797–8805.

版权声明: ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

