

文章编号: 1000-7032(2025)11-2036-10

# 基于四齿铂配位构型的圆偏振发光材料构筑及其 深红光/近红外电致发光研究

张友明<sup>1</sup>, 邓益佳<sup>2,3</sup>, 王 练<sup>2,3</sup>, 黄曼莉<sup>1</sup>, 华 涛<sup>1</sup>, 李能泉<sup>1</sup>,  
黄 宏<sup>1\*</sup>, 陈展翔<sup>2,3</sup>, 杨楚罗<sup>2,3\*</sup>

(1. 深圳信息职业技术大学 未来产业技术研究院(科技仪器应用工程学院), 广东 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, 广东 深圳 518055;

3. 深圳大学 材料学院, 广东 深圳 518055)

**摘要:** 采用金属配位协同末端受体位阻策略构筑了一种螺手性电致发光材料外消旋体(Pt-TPA- $\delta$ -Cbl), 并通过手性色谱分离技术制备光学纯的对应异构体(*P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 和 *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl)。通过理论与实验相结合的手段系统研究了其分子结构、光物理性能及器件应用性能, 探讨了结构与性能之间的构效关系。实验结果表明, 配合物具有较好的热稳定性( $T_d > 450^\circ\text{C}$ )和较强的深红光/近红外发光特性( $\lambda_{\text{em}} = 698\text{ nm}$ ), 无论在溶液或薄膜状态下, 制备的手性异构体均表现出强烈的圆偏振电致发光性能, 其不对称因子( $|g_{\text{PL}}|$ )在  $10^{-3}$  级别。采用真空沉积法制备的电致发光器件表现出较好的近红外电致发光性能, 其电致发光波长为 685 nm, 最大外量子效率( $\text{EQE}_{\text{max}}$ )超过 17.6%, 为文献中报道的基于铂配合物深红光/近红外电致发光器件外量子效率最高值之一。采用溶液旋涂法制备的手性发光器件电致发光不对称因子( $|g_{\text{EL}}|$ )在  $10^{-4}$  级别。该工作为高效深红光/近红外发光材料及手性电致发光器件的开发提供了设计策略和理论依据。

**关键词:** 铂配合物; 圆偏振发光; 螺手性; 深红光/近红外

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250165

CSTR: 32170.14.CJL.20250165

## Tetradentate Pt(II)-based Circularly Polarized Luminescent Materials for Deep Red/Near-infrared Electroluminescence

ZHANG Youming<sup>1</sup>, DENG Yijia<sup>2,3</sup>, WANG Lian<sup>2,3</sup>, HUANG Manli<sup>1</sup>, HUA Tao<sup>1</sup>, LI Nengquan<sup>1</sup>,  
HUANG Hong<sup>1\*</sup>, CHEN Zhanxiang<sup>2,3</sup>, YANG Chuluo<sup>2,3\*</sup>

(1. Institute of Technology for Future Industry, School of Science and Technology Instrument Application Engineering,  
Shenzhen University 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: huangxiaoli1985@126.com; clyang@szu.edu.cn

**Abstract:** In this work, spiro-chiral electroluminescent emitter (Pt-TPA- $\delta$ -Cbl) was constructed *via* a steric hindrance strategy at the terminal acceptor of a tetradentate Pt(II) coordination system. Optically pure enantiomers (*P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl and *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl) were successfully isolated through chiral chromatographic separation. The molecular structures, photophysical properties, and device performance were systematically investigated using combined

收稿日期: 2025-06-05; 修订日期: 2025-06-15

基金项目: 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(ZDSYS-20210623091813040); 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士教师科研启动项目(科技)(SZIIT2024KJ020); 广东省普通高校创新团队项目(2024KCXTD064)

Supported by Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2025A1515010054); Shenzhen Science and Technology Program (ZDSYS20210623091813040, 20231127120511001); Shenzhen Institute of Information Technology Research Initiation Project for Master's/Doctoral Faculty (Science & Technology) (SZIIT2024KJ020); The Scientific Research Projects of University of Guangdong Provincial Education Office (2024KCXTD064)

theoretical and experimental approaches, elucidating structure-property relationships. The complexes exhibit excellent thermal stability (decomposition temperature  $> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and intense deep red/near-infrared (DR/NIR) emission ( $\lambda_{\text{em}}=698\text{ nm}$ ). Remarkably, the chiral enantiomers demonstrate strong circularly polarized photoluminescence (CPL) in both solution and thin-film states, with photoluminescence dissymmetry factors ( $|g_{\text{PL}}|$ ) reaching  $10^{-3}$ . Vacuum-deposited devices achieve NIR electroluminescence at 685 nm, delivering a maximum external quantum efficiency ( $\text{EQE}_{\text{max}}$ ) of over 17.6%, ranking among the highest reported values for Pt(II)-based deep-red/NIR electroluminescent systems. The solution-processed circularly polarized phosphorescent organic light emitting diodes (CP-OLEDs) exhibit an electroluminescence dissymmetry factor ( $|g_{\text{EL}}|$ ) of  $\sim 10^{-4}$ . This work provides a strategic design paradigm and theoretical foundation for developing high-performance deep-red/NIR luminescent materials and chiral electroluminescent devices.

**Key words:** Pt complexes; circularly polarized luminescence; spiro-chirality; deep-red to near-infrared (NIR)

## 1 引言

有机电致发光二极管(OLEDs)作为一种新型的平板显示器件,由于其诸多的优点,如自发光、高柔性、高分辨率、高效率、反应时间快、使用温度范围宽、低驱动电压以及低能耗等,在平面显示和照明等领域备受国内外学术界和工业界的关注。然而,当前 OLEDs 显示通常使用偏振片和 1/4 波片来减少环境的反射以获取更高的图像对比度,导致一半的 OLEDs 光会被偏振片吸收。因此,将发光材料设计成具有圆偏振发光(Circularly polarized luminescence, CPL)的特性可以去除偏振片的吸收,从而提高出光效率以减少 OLEDs 显示器的能耗。同时,圆偏振发光材料还可用于 3D 显示、信息存储与处理、电磁耦合器件、断层扫描等前沿科技。因此,开发具有圆偏振发光特性的手性分子获得了包括合成化学家在内的研究者的特别关注。目前,主要通过各向异性因子( $g$ )来衡量圆偏振光的不对称程度, $g$  值可以由公式  $g = 2(I_{\text{L}} - I_{\text{R}})/(I_{\text{L}} + I_{\text{R}})$  计算,其中  $I_{\text{L}}$  和  $I_{\text{R}}$  分别代表左旋和右旋圆偏振光强度,其大小范围在  $-2 \sim +2$  之间。

圆偏振发光是指发光体发射出的光子具有特定的圆偏振态(左旋或右旋)的现象。其产生本质源于发光跃迁过程中涉及的电偶极矩和磁偶极矩的量子干涉。圆偏振电致发光材料的分子设计策略主要包括:(1)“手性微扰”策略,即将手性源通过化学键连接在非手性发光分子结构上,实现圆偏振发光;(2)“固有手性”策略,即通过抑制两个非手性的生色团在三维空间上的旋转来构筑手性发光体骨架。通过上述策略,圆偏振电致发光材料和器件已经在可见光范围内取得了较大的进步<sup>[1-11]</sup>,器件最大外量子效率(EQE)已经突破

30%。然而,CP-OLED 的不对称因子( $g$ )仍然相对较低。虽然通过构建手性共轭高分子的策略能够提升不对称因子( $g$ ),例如引入手性侧链<sup>[12]</sup>、利用手性溶剂诱导非手性分子产生圆偏振光<sup>[13]</sup>、在非手性发光高分子中掺杂手性小分子<sup>[14]</sup>、在透明液晶矩阵中加入含荧光基团的手性或非手性高分子等<sup>[15]</sup>,但是它们的手性信号受温度、pH、浓度等外界环境因素影响较大,且在器件中的光电性能较差,阻碍了它们在以可见光为主的显示领域的应用。

近年来,鉴于近红外圆偏振有机电致发光二极管(NIR CP-OLED)在生物成像与检测、防伪、传感器、远程医疗、显微摄影、夜视等方面巨大的应用潜力,且与以可见光为主的显示领域相比,其应用领域对发光器件不对称因子( $g_{\text{EL}}$ )的要求较低,有望成为圆偏振电致发光器件的重要发展方向之一。然而,受“能隙定律”的限制,有机近红外发光材料的发光量子产率较低,且随带隙的减小,其辐射跃迁速率显著下降,导致高效的圆偏振有机近红外发光材料及其电致发光器件的发展面临着巨大的挑战。

目前,关于 NIR CP-OLED 的报道较少。2019 年,西北大学吕兴强教授等开发了一类以 S 型席夫碱为辅助配体的二齿型铂配合物  $\text{Pt}(\text{iqbt})(\text{S-L}^{\text{n}})$ <sup>[16]</sup>,该类型配合物表现出 730 nm 的主峰和 806 nm 的肩峰发射,其光致发光的  $g$  因子约为  $-2 \times 10^{-3}$ ,相关 NIR CP-OLED 的最大外量子效率(EQE)仅为 0.93%,相应的电致发光  $g$  因子为  $-2 \times 10^{-3}$ ;2022 年,武汉大学谢国华教授等开发了两类四硼化合物延迟荧光材料 *R/S*-DOBP 和 *R/S*-HDOBP,其在二氧六环溶液中光致发光的  $g$  因子分别为  $\pm 2.5 \times 10^{-4}$  和

$\pm 1.5 \times 10^{-4}$ , 其非掺杂型电致发光器件表现出近红外发光, EQE 也仅为 1.9%<sup>[17]</sup>。2023 年, 北京理工大学姚长江教授等通过将轴手性的联萘酚与不同取代基的深红色发色团连接, 成功合成了两种圆偏振发光分子((*R*)/(*S*)-BIT 和(*R*)/(*S*)-BITM), 其中, 甲氧基取代的分子(*R*)/(*S*)-BITM 在聚集状态下表现出最大发射峰为 720 nm, 光致发光不对称因子(*g*)为  $\pm 4.8 \times 10^{-3}$ , 其非掺杂的 OLED 表现出较小的效率滚降, 电致发光峰位于 709 nm, 最大 EQE 为 4.2%<sup>[18]</sup>。以上研究结果表明, 通过合理的分子设计获得近红外圆偏振发光材料是可行的, 但同时面临着发光效率较低, 以及材料种类特别是适用于制备电致发光器件的近红外圆偏振发光材料严重匮乏的困境, 亟需进一步深入研究。

针对上述问题, 我们以叔丁基取代的三苯胺为给体单元、大平面的  $\delta$ -咔啉为受体单元设计并合成了一种四齿配体, 利用过渡金属铂原子配位的方式锚定其空间结构, 构筑了一种末端位阻较大的四齿铂配合物电致发光材料(Pt-TPA- $\delta$ -Cbl), 并采用手性色谱分离技术制备光学纯的对应异构体(*P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 和 *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl)。通过 X-射线单晶衍射、紫外-可见吸收光谱、圆偏振光谱和发光器件表征等手段对其光物理和电致发光特性进行了详细研究。结果表明, Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 具备优异的深红光/近红外发光性能, 具有较短的激发态寿命。*P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 和 *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 的光致发光和基于其的电致发光器件均表现出明显的圆偏振深红光/近红外发光性能。这些结果为深红光/近红外圆偏振电致发光材料的制备与调控提供了重要的理论依据和实际参考。

## 2 实 验

### 2.1 试剂与仪器

化合物 1 的合成见参考文献[19]。3-叔丁基-

5-氯苯硼酸、3, 5-二叔丁基苯胺、氯亚铂酸钾、四三苯基膦钯(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)和三(二亚苄基丙酮)二钯(Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>)从上海毕得医药科技有限公司购买; 碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、叔丁醇钠(*t*-BuONa)、2-二环己基膦-2, 6-二甲氧基联苯(*S*-Phos)从安耐吉化学公司采购; 有机溶剂 1, 4-二氧六环、甲苯、冰醋酸均从天津希恩思奥普德科技有限公司采购。以上试剂采购后均未经过其他处理, 直接使用。其他溶剂均购买自天津市江天化工技术有限公司, 除另有说明外, 均无需进一步提纯。

本研究采用 Gaussian09 量子化学计算软件、基于密度泛函理论(DFT/TDDFT)框架开展理论模拟。有机化合物的 <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C NMR 表征采用 Bruker DRX 系列核磁共振谱仪(400/500/600 MHz)完成。元素分析采用德国 elementar 公司的 Various MACRO cube 型号完成。热重分析实验在 Discovery TGA 55 热分析系统(TA Instruments, USA)上进行。紫外-可见吸收光谱通过 Shimadzu UV-2600 双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。

### 2.2 理论模拟计算

在进行分子制备之前, 我们利用密度泛函(DFT/TDDFT)对分子进行了理论模拟, 结合 Visual Molecular Dynamics<sup>[20]</sup>和 Multiwfn<sup>[21]</sup>软件进行分析。如图 1 所示, 配合物经过优化后的空间构型呈现出明显的螺旋结构, 这主要由受体单元末端的空位阻造成。配合物的最高占据轨道(HOMO)主要分布于供体单元三苯胺骨架及铂原子上, 最低空轨道(LUMO)则主要分布在  $\delta$ -咔啉受体单元上, 表明其电荷转移主要由金属到配体电荷转移和分子内供体到受体电荷转移组成。此

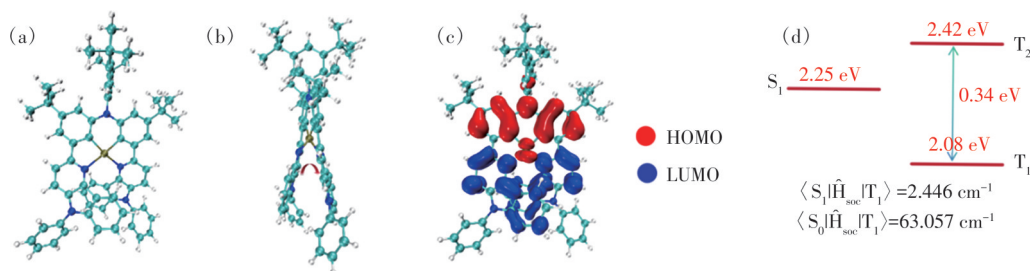


图 1 配合物的(a)主视图、(b)侧视图、(c)HOMO-LUMO 电子云分布图、(d)激发态能级与自旋轨道耦合常数

Fig.1 (a) Main view, (b) side view, (c) HOMO-LUMO electron cloud distribution diagram, (d) excited state energy levels and spin-orbit coupling constant of the Pt(II) complex



外,配合物第一单重态( $S_1$ )和第一三重态( $T_1$ )的能级分别为 2.25 eV 和 2.08 eV,预示该配合物具有较长的发光波长。进一步分析发现,其  $T_2$  与  $T_1$  的能级差为 0.34 eV,这种较大的能级间隔可能限制了高阶三重态对光物理过程的影响。进一步计算其自旋轨道耦合常数,结果显示配合物  $\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SOC}} | T_1 \rangle$  和  $\langle S_0 | \hat{H}_{\text{SOC}} | T_1 \rangle$  自旋轨道耦合常数分别为  $2.446 \text{ cm}^{-1}$  和  $63.057 \text{ cm}^{-1}$ ,表明  $S_0/S_1$  态和  $T_1$  态之间均具有较强的自旋轨道耦合作用。

### 2.3 合成与表征

**化合物 2-(3-叔丁基-5-氯苯基)-5-苯基-5H-吡啶并[3,2-b]咪唑(2)的合成:**将 2-氯-5-苯基-5H-吡啶并[3,2-b]咪唑(1.0 g, 3.6 mmol)、4-叔丁基-3-氯苯硼酸(1.1 g, 5.4 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (100 mg)、碳酸钾(1.5 mg, 10.8 mmol)依次加入装有搅拌子的 250 mL 两口瓶中,进行三次抽真空和充氩气操作。接着,加入 1,4-二氧六环(48 mL)和去离子水(12 mL)作为溶剂,将反应体系加热至  $90^\circ\text{C}$ ,持续搅拌 18 h。反应结束后,冷却至室温,加入 100 mL 水进行萃取,通过二氯甲烷(DCM)萃取有机相,旋转蒸发去除溶剂后,粗产物以石油醚(PE)/乙酸乙酯(EA)体积比 10:1 为洗脱剂,经柱层析分离提纯,得到白色固体(1.14 g, 收率 70%)。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$  8.06 (d,  $J=8.7$  Hz, 1H), 7.87 (d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 7.76 (d,  $J=8.6$  Hz, 1H), 7.63 (t,  $J=7.8$  Hz, 2H), 7.57 (t,  $J=1.8$  Hz, 0H), 7.55~7.49 (m, 1H), 7.45 (d,  $J=7.4$  Hz, 1H), 7.41~7.34 (m, 2H), 7.33 (d,  $J=1.8$  Hz, 1H), 7.12 (dd,  $J=8.4, 7.4$  Hz, 1H), 7.05 (ddd,  $J=8.4, 7.1, 1.3$  Hz, 1H), 6.88 (d,  $J=8.3$  Hz, 1H), 6.46~6.27 (m, 2H), 1.41 (s, 9H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$  153.53, 149.96, 142.47, 141.90, 136.96, 134.45, 133.59, 130.11, 128.08, 126.75, 125.38, 124.49, 122.78, 118.05, 110.14, 35.14, 24.87。

**化合物 3,5-二叔丁基-N,N-双(3-叔丁基-5-**

**(5-苯基-5H-吡啶并[3,2-b]咪唑-2-基)苯胺(3)的合成:**将 3,5-二叔丁基苯(125 mg, 0.6 mmol)、化合物 2(1.0 g, 2.5 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (60 mg)、2-二环己基膦-2,6-二甲氧基联苯(80 mg)、叔丁醇钠(200 mg, 2.1 mmol)依次加入装有磁力搅拌子的 100 mL 两口圆底烧瓶中,抽换气后,加入甲苯(40 mL),将反应体系在  $110^\circ\text{C}$  反应 18 h。反应结束后将反应体系冷却至室温,加入水(60 mL)进行萃取,收集有机层,旋蒸去除溶剂,粗产物以石油醚(PE)/乙酸乙酯(EA)体积比 8:1 为洗脱剂,经柱层析分离提纯,得到黄色固体(370 mg, 收率 65%)。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$  8.51 (d,  $J=7.7$  Hz, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.66 (d,  $J=8.6$  Hz, 2H), 7.64 (s, 2H), 7.61 (s, 2H), 7.59 (d,  $J=7.4$  Hz, 4H), 7.54 (d,  $J=7.4$  Hz, 4H), 7.47 (q,  $J=7.6, 7.0$  Hz, 6H), 7.34 (t,  $J=7.2$  Hz, 2H), 7.31 (s, 2H), 7.13~7.10 (m, 2H), 7.07 (s, 1H), 1.38 (s, 18H), 1.27 (s, 18H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$  152.47, 151.93, 151.39, 148.29, 147.28, 142.18, 141.86, 141.04, 137.07, 133.32, 130.03, 127.80, 127.66, 122.86, 121.56, 120.69, 120.44, 120.35, 120.23, 118.85, 118.72, 118.58, 117.31, 116.49, 110.02, 35.10, 35.07, 31.58, 31.49。

**配合物 Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 的合成:**将化合物 3(360 mg, 0.4 mmol)与氯亚铂酸钾(170 mg, 0.4 mmol)置于装有磁子的 50 mL 两口瓶中,抽换气后,加入醋酸(25 mL)作为溶剂,并通过针头鼓泡 20 min,以确保反应体系无氧。将反应体系加热至  $135^\circ\text{C}$ ,持续搅拌 48 h。反应结束后,冷却至室温,加入去离子水析出沉淀,过滤并收集滤渣,粗产物以石油醚(PE)/二氯甲烷(DCM)体积比 1:1 为洗脱剂,经柱层析分离提纯,得到红色固体(270 mg, 收率 50%) (图 2)。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$  8.05 (d,  $J=8.9$  Hz, 2H), 7.90 (d,  $J=7.8$  Hz, 2H), 7.73

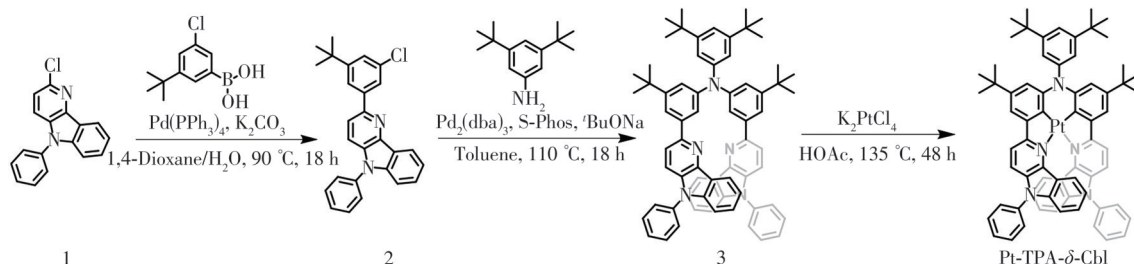


图 2 配合物 Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 的合成路线

Fig.2 Synthetic routes of Pt-TPA- $\delta$ -Cbl

(d,  $J=8.5$  Hz, 2H), 7.61 (t,  $J=7.8$  Hz, 4H), 7.52 (t,  $J=1.7$  Hz, 1H), 7.49 (t,  $J=7.5$  Hz, 2H), 7.44~7.42 (m, 2H), 7.35 (s, 4H), 7.32 (d,  $J=1.7$  Hz, 2H), 7.01 (t,  $J=7.6$  Hz, 2H), 6.85 (d,  $J=8.3$  Hz, 2H), 6.44 (d,  $J=1.3$  Hz, 1H), 6.29 (t,  $J=7.1$  Hz, 2H), 1.38 (s, 18H), 1.21 (s, 18H)。 Anal. Calcd for:  $C_{68}H_{65}N_3Pt$ : C, 71.18; H, 5.71; N, 6.10。 Found: C, 71.59; H, 5.52; N, 6.34。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 晶体结构和热稳定性

为深入解析目标配合物的结构特征,采用溶剂扩散法在四氢呋喃(THF)/甲醇混合溶剂体系中培养出高质量晶体。通过X射线单晶衍射仪采集数据并解析晶体结构(如图3所示),获得精

确的晶体学参数(详见表S1)。结构分析表明:(1)两个 $\delta$ -卟啉末端基团呈现约 $32^\circ$ 的二面角扭曲,该构型特征为分子螺旋结构的形成提供了构象基础;(2)配位键参数显示Pt—C键长分别为0.197 1(3) nm和0.196 6(3) nm, Pt—N键长均为0.214 5(2) nm,键长离散度小于0.3%,表明该配合物具有良好的分子对称性及适度的键张力;(3)晶体堆积分析发现C<sup>N</sup>平面以准平行方式排列,测得层间距为0.562 nm,显著超出典型 $\pi$ - $\pi$ 相互作用的有效作用范围(0.35~0.45 nm),预示分子间可能存在弱范德华相互作用主导的堆积模式。此外,配合物表现出较好的热稳定性(图S1),其失重5%(质量分数)时的分解温度为465  $^\circ\text{C}$ ,初步表明能够满足蒸镀型器件制备对材料热稳定性的要求。

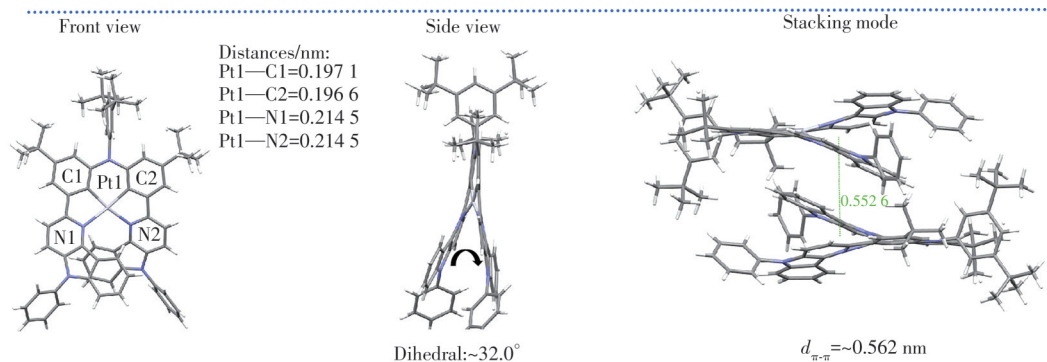


图3 配合物的单晶结构

Fig.3 Single crystal structure of the Pt( II ) complex

#### 3.2 光物理性质

配合物在DCM溶液中( $10^{-5}$  mol/L)的紫外-可见吸收光谱及发射光谱如图4(a)所示。其中,300~350 nm范围内吸收峰可归属于分子内 $\pi$ - $\pi^*$ 跃迁,400~500 nm和500~650 nm范围内吸收峰可分别归属于单线态金属-配体电荷转移吸收峰

( $^1\text{MLCT}$ )和三线态金属-配体电荷转移吸收峰( $^3\text{MLCT}$ )。在450 nm激发下,配合物表现出强烈的深红光发射,其发射光谱峰值为676 nm,激发态寿命为365 ns(图S2(a))。为了探究配合物在固体状态下的发光特性,我们测试了配合物掺杂在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, 10%(质量分数))

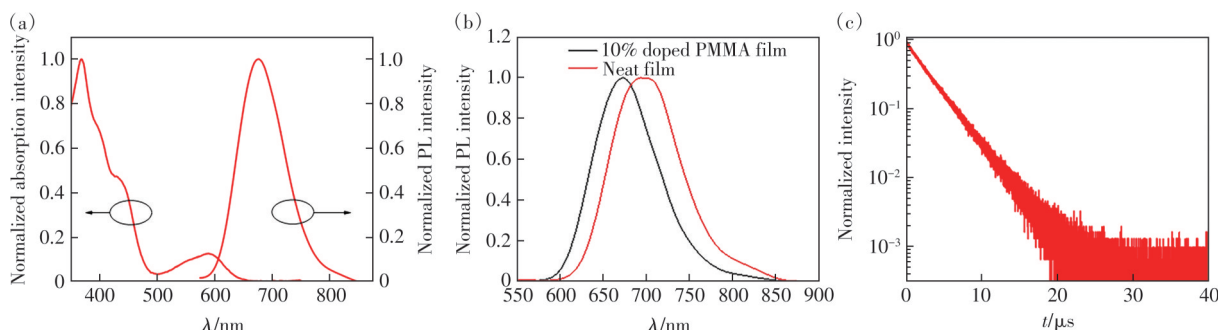


图4 (a)在DCM中的紫外-可见吸收光谱和发射光谱;(b)10%掺杂的PMMA薄膜(黑色)和纯膜状态下(红色)的发射光谱;(c)10%掺杂的PMMA薄膜中的激发态衰减曲线

Fig.4 (a)UV-Vis absorption and emission spectra in dichloromethane. (b)Emission spectra of 10% doped PMMA film (black) and neat film (red). (c)Excited-state decay profiles in 10% doped PMMA film

中和纯膜状态下的发射,如图4(b)所示,配合物在掺杂和纯膜状态下的发射光谱峰值分别为 672 nm 和 698 nm。相比于 DCM 溶液中的发射,其分别表现出蓝移和红移的特点,这种现象可归因于分子周围极性的不同导致的激发态能级出现的差异。值得注意的是,在纯膜状态下,配合物的发射光谱出现了明显的畸变,说明其分子间相互作用比较明显。此外,在 10% PMMA 薄膜中,配合物的激发态寿命( $\tau$ )为 3.0  $\mu$ s,表明其激发态寿命较短。配合物在 10% PMMA 掺杂膜中的绝对荧光量子产率(PLQY( $\Phi$ ))为 60%,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  $k_{nr} = (1 - \Phi)/\tau$ ,计算出配合物在 10% PMMA 薄膜中的  $k_r$  为  $2.00 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{nr}$  为  $1.33 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。

3.3 配合物的电致发光性能

我们以配合物为客体材料,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(OLED)。其中, HAT-CN(2,3,6,7,10,11-六氰基-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。OLED 器件结构和功能层材料的结构式如图 5(a)和图 S3 所示。

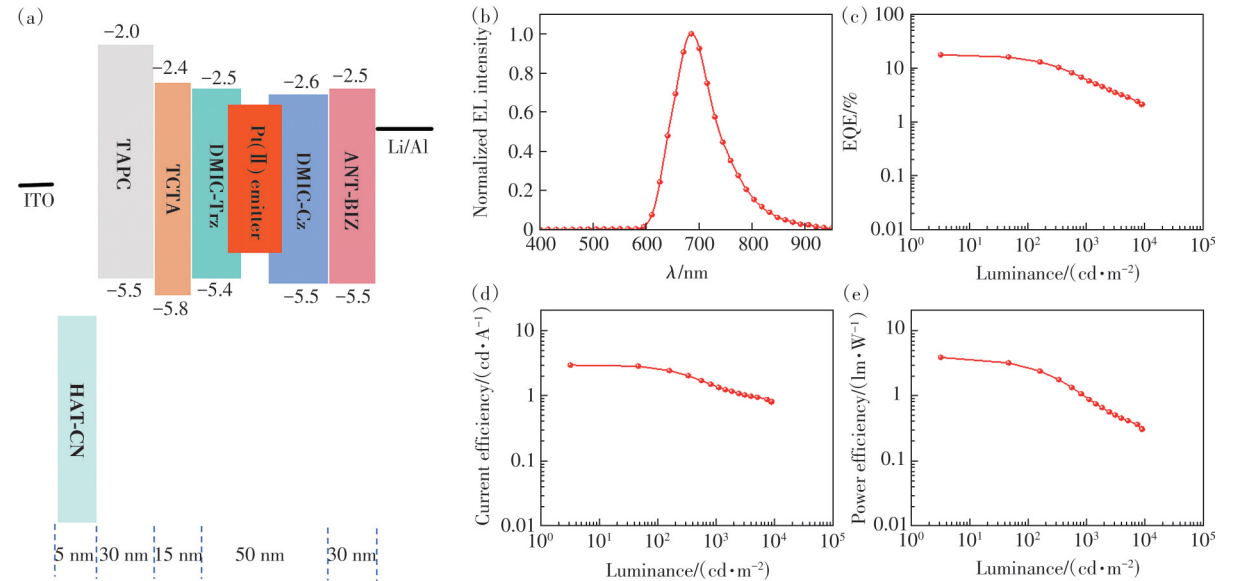


图 5 (a)器件结构;(b)最优条件下器件电致发光光谱;(c)最优条件下器件外量子效率-亮度图;(d)最优条件下器件电流效率-亮度图;(e)最优条件下器件能量效率-亮度图

Fig.5 (a)Device structure with energy level alignment of the relevant materials. (b)EL spectra. (c)External quantum efficiency vs luminance (EQE-L) curves. Current efficiency (CE-L)(d) and power efficiency (e) vs luminance (PE-L) curves

为了获得最佳性能,我们将配合物掺杂在 DMIC-Trz 和 DMIC-Cz 的共混主体中,分别考察了质量分数 6% 和 9% 的掺杂浓度对器件发光性能的影响(图 S4)。在不同的掺杂浓度下,电致发光光谱均未观察到主体的发射峰,表明其主-客体间

基本实现能量的完全转移,且其启亮电压为 2.6 V 左右,说明器件中载流子注入和传输情况良好。如图 5(b)~5(e)和表 1 所示,在最优条件下(质量分数 6% 掺杂),器件发光光谱峰值为 685 nm,最大外量子效率(EQE<sub>max</sub>)为 17.6%,最大电流效率(CE<sub>max</sub>)

表 1 基于铂配合物 Pt-TPA-δ-Cb 为客体材料的发光器件最优性能数据

| Tab. 1 Optimal performance data of light-emitting devices based on platinum complex Pt-TPA-δ-Cb as the guest material |      |                    |                                         |                                          |                                          |                       |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------|------------|
| Emitter                                                                                                               | λ/nm | V <sub>on</sub> /V | L <sub>max</sub> /(cd·m <sup>-2</sup> ) | CE <sub>max</sub> /(cd·A <sup>-1</sup> ) | PE <sub>max</sub> /(lm·W <sup>-1</sup> ) | EQE <sub>max</sub> /% | CIE(x, y)  |
| Pt-TPA-δ-Cb                                                                                                           | 685  | 2.5                | 9 108                                   | 2.9                                      | 3.8                                      | 17.6                  | 0.71, 0.29 |



为  $2.9 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ , 最大能量效率 ( $\text{PE}_{\text{max}}$ ) 为  $3.8 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ , 最大亮度 ( $L_{\text{max}}$ ) 为  $9108 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ , 色坐标为 (0.71, 0.29)。在质量分数 9% 掺杂浓度下, 器件的发射光谱虽未发生变化, 但其发光效率和亮度均有所下降, 说明在高掺杂浓度下, 器件发光层内部三重态-三重态湮灭的概率增大, 出现了一定的猝灭现象。此外, 我们测试了器件最优条件下发光层的激发态寿命 (图 S2(b)), 为  $1.33 \mu\text{s}$ 。因其较短的激发态寿命和优异的器件性能, 我们预测其也适合作为磷光敏化剂提升深红光/近红外电致发光器件的性能, 特别是近红外多重共振电致发光材料<sup>[22]</sup>。

### 3.4 圆偏振发光性能

为了研究配合物的圆偏振发光性能, 我们联合大赛璐药物手性技术(上海)有限公司, 通过高效液相色谱仪成功拆分了 Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 的两个手性异构体。如图 S5 所示, Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 在纯二氯甲烷溶液中呈现两个完整的信号峰, 且手性制备后的配合物对映体过量百分率 (ee%) 均为 99% 左右, 说明其拆分效果良好。为了深入探究两个组分的手性光学性质, 分别测试了其圆二色谱 (CD) 和圆偏振发光光谱 (CPL), 并结合 DFT/TDDFT 计

算对手性性质进行了理论模拟。如图 6 所示, 通过分析 TDDFT 计算模拟的 CD 光谱的趋势<sup>[23]</sup>, 确定两组分分别对应左螺旋 (*M*) 和右螺旋 (*P*) 构型, 即 *P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 和 *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl。CD 光谱结果表明, *P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 和 *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 在二氯甲烷溶液中呈现明显的科顿效应, 其光谱与紫外-可见吸收光谱呈现对应关系, 300~400 nm 范围内吸收峰可归属于分子内  $\pi$ - $\pi^*$  跃迁, 400~500 nm 和 500~650 nm 范围内吸收峰可分别归属于 <sup>1</sup>MLCT 和 <sup>3</sup>MLCT 吸收, 其中 400~500 nm 范围内的强吸收峰证实了过渡金属配位对发光材料手性信号的贡献。在二氯甲烷溶液中, *P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 和 *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 显示了较为明显的圆偏振发光特性, 其发光圆偏振发光峰值为 700 nm 左右, 光谱的平均  $g_{\text{PL}}$  分别为  $+1.5 \times 10^{-3}$  和  $-1.2 \times 10^{-3}$ ; 在质量分数 10% PMMA 掺杂膜中, 其光谱的平均  $g_{\text{PL}}$  分别为  $+1.3 \times 10^{-3}$  和  $-1.2 \times 10^{-3}$ , 略小于溶液中的数值, 这可能是由于固态环境下分子间相互作用增强抑制了分子运动, 从而降低了手性光学响应。遗憾的是, 在真空蒸镀条件下, *P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 和 *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 均发生不同程度的消旋化现象, 导致我们无法制备蒸镀型圆偏振发光器件。

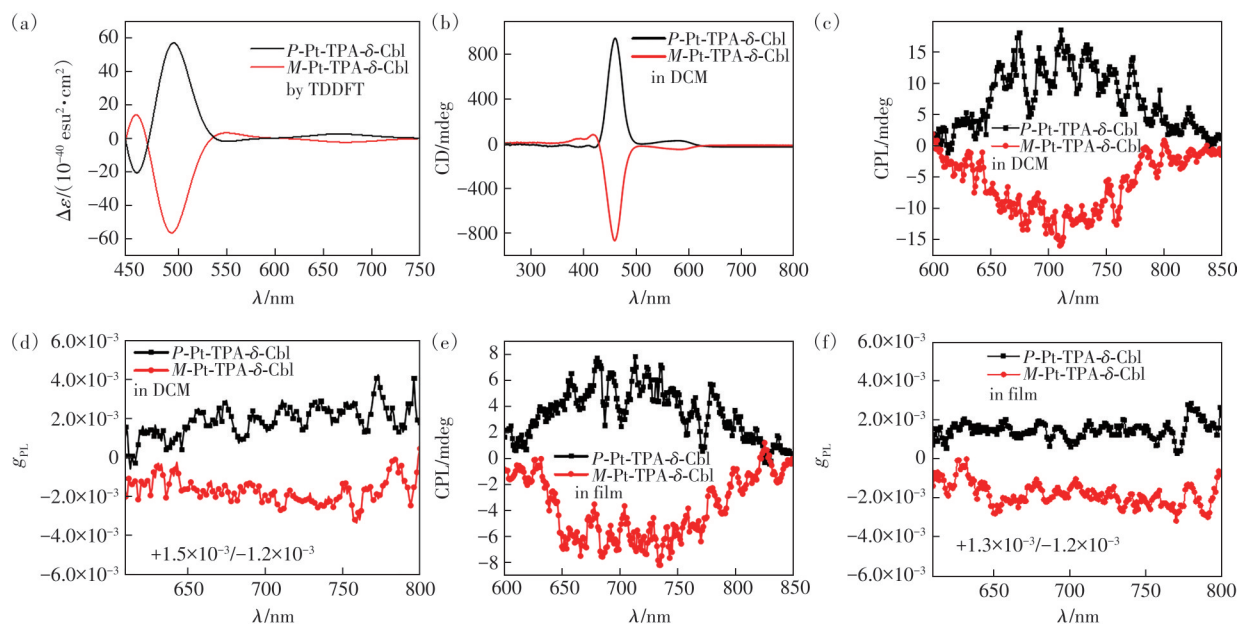


图 6 (a) *P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 和 *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl TDDFT 模拟的圆二色谱吸收光谱; DCM 溶液中的 (b) 圆二色谱吸收光谱、(c) 圆偏振发光光谱、(d) 不对称因子; 10% PMMA 掺杂膜中的 (e) 圆偏振发光光谱、(f) 不对称因子

Fig.6 (a) TDDFT-simulated circular dichroism (CD) absorption spectra of *P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl and *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl. (b) CD absorption spectra, (c) circularly polarized luminescence (CPL) spectra and (d) asymmetric factor of *P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl and *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl in DCM. (e) Circularly polarized luminescence (CPL) spectra and (f) asymmetric factor of *P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl and *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl in 10% doped PMMA film

基于以上原因,我们采用旋涂法进一步制备了器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/5%*P*/M-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl:DMIC-Trz/DPEEPO/TmPyPB/LiF/Al 的发光器件(CP-OLEDs,图 7(a)和图 S6),其中 PEDOT:PSS(聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐)作为空穴注入/传输层,DMIC-Trz 为主体材料,DPEEPO(二[2-((氧代)二苯基膦基)苯基]醚)为电子传输层,TmPyPB(3',1''-三联苯-3,3''-二基二吡啶)为空穴阻挡层。如图 7(b)~(f)所示,基于 *P*型和 *M*型发光材料的器件发光峰值均为 680 nm 左右,与蒸镀型器件相仿,色坐标为(0.65,0.32),器件的外量子效率均未超过 5%。显然,旋涂型器件的发光效率远低于蒸镀型器件,我们推测主要原因在于两种成膜工艺对活性层微观结构和界面特性的影响。真空蒸镀过程中,分子在基底上缓慢沉积并有序排列,倾向于形成高度结晶、致密均匀且分子堆积紧密有序的薄膜,这不仅极大地促进了激子的高效扩散与分离,更显著提升了电荷载流子的迁移率并抑制了非辐射复合;同时,蒸镀薄膜优异的平整性和致密性确保了与电极及传输层形成低阻、紧密的欧姆接触,从而优化了载流子的注入与传输过程。相比之下,溶液旋涂工艺受

限于溶剂快速挥发,分子自组装能力不足,易形成结晶性差、晶界与缺陷较多、分子堆积相对无序的薄膜,这不仅加剧了激子猝灭(如聚集诱导猝灭)和电荷复合,阻碍了载流子传输,而且薄膜较高的表面粗糙度及潜在的溶剂侵蚀下层界面问题,也显著恶化了界面接触质量,抬高了接触电阻并降低了载流子注入与传输效率。此外,基于 *P*型和 *M*型发光材料器件的电致发光不对称因子( $g_{EL}$ )分别为 $+3.6 \times 10^{-4}$ 和 $-4.2 \times 10^{-4}$ ,也低于光致发光不对称因子( $g_{PL}$ )。这是因为 CP-EL 中,激子由电注入的、非手性且自旋随机的电子和空穴在发光层内复合形成,缺乏初始的手性极化优势。同时,CP-EL 器件必需的金属电极(如阴极)会引入强烈的镜像效应,反射光导致左/右旋圆偏振分量部分抵消,显著削弱了实测的净圆偏振信号。此外,器件中的非手性电荷传输层可能导致载流子穿越界面时发生自旋散射或去极化,并可能干扰发光层的手性有序微环境;加之电注入过程伴随的高浓度载流子、强电场及器件运行产生的热量,更容易引发激子猝灭(如三重态湮灭、载流子诱导猝灭等),这些非辐射损耗过程优先消耗了部分手性激子,进一步降低了有效的圆偏振发光比例。

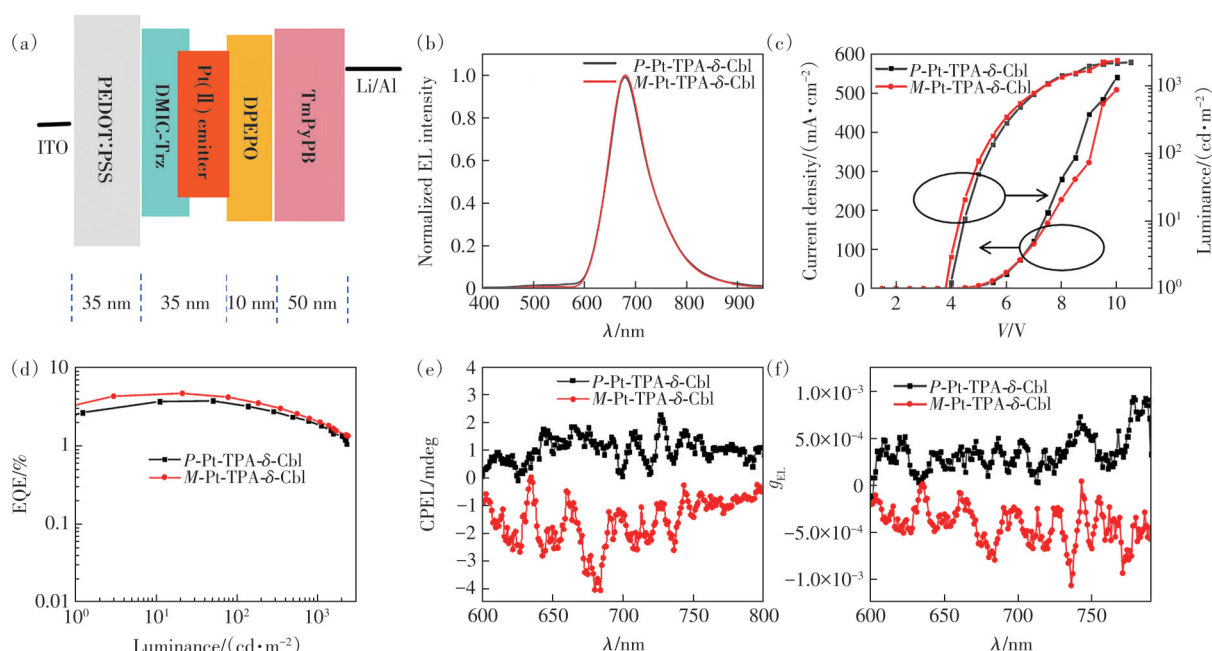


图 7 (a) 器件结构;(b) 器件电致发光光谱;(c) 电流密度-电压-亮度曲线;(d) 器件外量子效率-亮度曲线;(e) 器件圆偏振电致发光光谱;(f) 圆偏振发光器件不对称因子曲线

Fig.7 (a) Device structure with energy level alignment of the relevant materials. (b) EL spectra. (c) Current density and luminance vs voltage (*J-V-L*) curves. (d) External quantum efficiency vs luminance (EQE-*L*) curves. Circularly polarized luminescence (CPL) spectra (e) and asymmetric factor(f) of the *P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl and *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl-based devices



## 4 结 论

本文采用金属配位协同末端位阻的策略构建了螺手性铂配合物圆偏振电致近红外发光材料 Pt-TPA- $\delta$ -Cbl, 并通过高效液相色谱仪成功拆分出一对 ee% 值为 99% 左右的光学纯异构体 (*P* 型和 *M* 型)。光物理研究表明, Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 表现出强烈的深红光/近红外发光特性, 在 DCM 溶液和掺杂膜中的发光波长分别为 676/672 nm, 激发态寿命为 3.0  $\mu$ s, PLQY 为 60%。基于 Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 为发光客体的蒸镀型器件发光光谱峰值为 685 nm, 最大外量子效率为 17.6%。我们进一步研究了 *P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 和 *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 手性异构体的圆偏振发光性能, 其在溶液和薄膜状态下均表现

出明显的圆偏振发光特性, 其不对称因子处于  $10^{-3}$  水平, 与文献报道的大多数过渡金属配合物圆偏振发光材料数值相当。基于 *P*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 和 *M*-Pt-TPA- $\delta$ -Cbl 为发光客体的旋涂型器件也表现出明显的圆偏振发光性能, 其电致发光峰值在 680 nm 左右, 电致发光不对称因子在  $10^{-4}$  水平。本工作一方面为构建高效率深红光/近红外电致发光材料提供了新的示例, 另一方面, 为构筑螺旋形深红光/近红外圆偏振电致发光材料提供了一条可行的途径。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250165>

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] PEETERS E, CHRISTIAANS M P T, JANSSEN R J, *et al.* Circularly polarized electroluminescence from a polymer light-emitting diode [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(41): 9909-9910.
- [ 2 ] ASHIZAWA M, YANG L, KOBAYASHI K, *et al.* Syntheses and photophysical properties of optical-active blue-phosphorescent iridium complexes bearing asymmetric tridentate ligands [J]. *Dalton Trans.*, 2009(10): 1700-1702.
- [ 3 ] 张铭江, 苏蕊琪, 庄涛涛. 圆偏振发光液晶体系的构建与应用 [J]. *液晶与显示*, 2025, 40(1): 111-127.  
ZHANG M J, SU R Q, ZHUANG T T. Endowing circularly polarized luminescence in liquid crystal composites for desired applications [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2025, 40(1): 111-127.
- [ 4 ] SCHULTE T R, HOLSTEIN J J, KRAUSE L, *et al.* Chiral-at-metal phosphorescent square-planar Pt(II)-complexes from an achiral organometallic ligand [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(20): 6863-6866.
- [ 5 ] CRASSOUS J, DI BARI L, WONG W Y, *et al.* Circularly polarized luminescence: a themed collection [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(18): 5905-5907.
- [ 6 ] ZHANG X Y, XU Z R, ZHANG Y, *et al.* High brightness circularly polarized electroluminescence from conjugated polymer F8BT induced by chiral binaphthyl-pyrene [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(44): 15669-15676.
- [ 7 ] ZHANG H W, HAN J L, JIN X, *et al.* Improving the overall properties of circularly polarized luminescent materials through arene-perfluoroarene interactions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(9): 4575-4580.
- [ 8 ] ZHANG D W, LI M, CHEN C F, *et al.* Recent advances in circularly polarized electroluminescence based on organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(5): 1331-1343.
- [ 9 ] 连宁晓, 黄国斌, 田凯丽, 等. 手性花酰亚胺衍生物的超分子结构与圆偏振发光性质 [J]. *发光学报*, 2025, 46(6): 1075-1081.  
LIAN N X, HUANG G B, TIAN K L, *et al.* Supramolecular structure and circularly polarized luminescence property of chiral perylene diimide derivatives [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(6): 1075-1081.
- [ 10 ] YE Z Y, WU H, XU Y L, *et al.* Deep-blue narrowband hetero[6]helicenes showing circularly polarized thermally activated delayed fluorescence toward high-performance OLEDs [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(1): 2308314.
- [ 11 ] WU X G, HUANG J W, SU B K, *et al.* Fabrication of circularly polarized MR-TADF emitters with asymmetrical peripheral-lock enhancing helical B/N-doped nanographenes [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(1): 2270006.
- [ 12 ] DI NUZZO D, KULKARNI C, ZHAO B D, *et al.* High circular polarization of electroluminescence achieved via self-assembly of a light-emitting chiral conjugated polymer into multidomain cholesteric films [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(12): 12713-12722.
- [ 13 ] ZHAO Y, YIN L, LIU J J, *et al.* Advance in chirality of achiral substance induced by chiral solvent [J]. *J. Funct.*

- Polym.*, 2016, 29(1): 20-28.
- [14] WAN L, WADE J, SALERNO F, *et al.* Inverting the handedness of circularly polarized luminescence from light-emitting polymers using film thickness [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 8099-8105.
- [15] ZHENG Z G, HU H L, ZHANG Z P, *et al.* Digital photoprogramming of liquid-crystal superstructures featuring intrinsic chiral photoswitches [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(3): 226-234.
- [16] FU G R, HE Y N, LI W T, *et al.* Efficient polymer light-emitting diodes (PLEDs) based on chiral [Pt(C<sup>∞</sup>N)(N<sup>∞</sup>O)] complexes with near-infrared (NIR) luminescence and circularly polarized (CP) light [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(44): 13743-13747.
- [17] GUO L J, ZHANG Y Y, WANG Y, *et al.* Directing Multivalent aptamer-receptor binding on the cell surface with programmable atom-like nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(18): e202117168.
- [18] LIU J X, HE T F, GONG Z L, *et al.* Rational design of circularly polarized luminescent molecular structures toward NIR and single molecule white light emission [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(11): 2302486.
- [19] WANG L, MIAO J S, ZHANG Y M, *et al.* Discrete mononuclear platinum(II) complexes realize high-performance red phosphorescent OLEDs with EQEs of up to 31.8% and superb device stability [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(32): 2303066.
- [20] HUMPHREY W, DALKEA, SCHULTEN K. VMD: visual molecular dynamics [J]. *J. Mol. Graph.*, 1996, 14(1): 33-38.
- [21] LU T, CHEN F W. Quantitative analysis of molecular surface based on improved marching tetrahedra algorithm [J]. *J. Mol. Graph. Modell.*, 2012, 38: 314-323.
- [22] HUA T, LI N Q, HUANG Z Y, *et al.* Narrowband near-infrared multiple-resonance thermally activated delayed fluorescence emitters towards high-performance and stable organic light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(7): e202318433.
- [23] JIAO M Y, ZHANG B B, WANG Z C, *et al.* Design of new visible light pt photocatalyst based on the tddft study of properties of transition metal complexes [J]. *Appl. Organomet. Chem.*, 2022, 36(5): e6637.



张友明(1989-),男,湖南常德人,博士,讲师,2017年于湘潭大学获得博士学位,主要从事有机发光材料及其器件的研究。

E-mail: zhangym@szit.edu.cn



杨楚罗(1966-),男,湖南岳阳人,博士,教授,1997年于武汉大学获得博士学位,主要从事有机高分子光电功能材料及器件的研究

E-mail: clyang@szu.edu.cn



黄宏(1985-),男,湖南邵阳人,博士,高级工程师,2012年于华中科技大学获得博士学位,主要从事有机电致发光二极管(OLED)材料与器件的研究。

E-mail: huangxiaoli1985@126.com