

文章编号: 1000-7032(2026)02-0199-12

基于氟取代位点效应的铂(II)配合物电致发光性能调控

张志标¹, 叶子勤², 檀笑风^{2*}, 戴雷², 陈文铖^{1*}, 霍延平^{1*}

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006;

2. 广东阿格蕾雅光电材料有限公司, 广东 佛山 528300)

摘要: 设计并合成了三种新型环金属铂(II)配合物 PtB、PtB-F-2 与 PtB-F-1, 并系统探究了氟原子取代位置对其光电性能的影响。通过核磁共振氢谱/碳谱与质谱对其结构进行了确证。结合实验与理论计算, 系统研究了配体中氟取代对配合物光物理和电化学性质的调控作用。结果表明, 氟原子的取代位置对发光光谱具有显著影响。相较于未氟化的 PtB, PtB-F-2 的发射光谱发生红移, 而 PtB-F-1 则表现为蓝移。在室温脱氧的二氯甲烷溶液中, 所有配合物均在 505~533 nm 范围内呈现绿色发光, 光致发光量子产率为 20.1%~27.2%, 发光寿命为 1.96~3.87 μ s。进一步以其为发光中心制备了有机电致发光器件, 器件均表现出明亮的绿色电致发光, 其最大外量子效率为 19.4%~22.2%, 最大亮度达 24 761~30 316 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。其中, PtB-F-1 配合物及其对应器件表现出最佳的光致发光与电致发光性能。研究表明, 通过在母体 PtB 结构中调控氟原子取代位置, 可有效调节 Pt(II)配合物的发光特性, 为高性能有机发光材料和器件的分子设计提供了可行策略。

关键词: 有机发光二极管; 氟取代位点效应; 铂(II)配合物; 电致发光性能

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250242

CSTR: 32170.14.CJL.20250242

Fluorine Substitution Site Effects on Electroluminescent Properties of Platinum(II) Complexes

ZHANG Zhibiao¹, YE Ziqin², TAN Xiaofeng^{2*}, DAI Lei², CHEN Wencheng^{1*}, HUO Yanping^{1*}

(1. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Guangdong Aglaia Optoelectronic Materials Co. Ltd., Foshan 528300, China)

* Corresponding Authors, E-mail: rd89@aglaia-tech.com; wenchchen@gdut.edu.cn; yphuo@gdut.edu.cn

Abstract: Three new cyclometalated platinum(II) complexes, PtB, PtB-F-2, and PtB-F-1, were designed and synthesized to systematically investigate the influence of fluorine substitution sites on their photophysical and electroluminescent properties. The structures of these complexes were confirmed by $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR and mass spectrometry. Combined experimental characterization and theoretical calculations were employed to elucidate the regulatory effect of fluorine substituents on the photophysical and electrochemical behaviors of the complexes. The results reveal that the substitution position of the fluorine atom has a pronounced impact on the emission spectra. Compared with the non-fluorinated PtB, PtB-F-2 exhibits a red-shifted emission, whereas PtB-F-1 shows a blue-shifted emission. In degassed dichloromethane solutions at room temperature, all complexes display bright green emission in the range of 505–533 nm, with photoluminescence quantum yields of 20.1%–27.2% and lifetime of 1.96–3.87 μ s. When applied as the emissive dopants in organic light-emitting devices, the corresponding devices exhibit intense green electroluminescence with maximum external quantum efficiencies (EQEs) of 19.4%–22.2% and maximum luminance values of 24 761–30 316 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$. Among them, PtB-F-1 and its device demonstrate the best photoluminescent and

收稿日期: 2025-11-17; 修订日期: 2025-11-30

基金项目: 国家自然科学基金(U23A20594, U22A20399); 粤港澳大湾区(佛山)先进制造业国家卓越工程师创新研究院“揭榜挂帅”项目(JBGS2024007)

Supported by National Natural Science Foundation of China (U23A20594, U22A20399); National Excellent Engineers Innovation Institute of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area (Foshan) Advanced Manufacturing Industry (JBGS2024007)

electroluminescent performance. This study highlights that precise modulation of fluorine substitution sites within the PtB backbone effectively tunes the emission characteristics of Pt(II) complexes, offering a feasible molecular design strategy for high-performance organic light-emitting materials and devices.

Keywords: organic light-emitting diodes; fluorine substitution site effect; platinum(II) complexes; electroluminescent properties

1 引 言

有机电致发光二极管(OLED)凭借其高发光效率、宽色域、低能耗等显著优势,已在高端显示与固态照明领域得到广泛应用,成为新一代光电器件的研究热点^[1-4]。得益于有机材料的可设计性与柔性特征,OLED在可弯曲、可卷曲及可穿戴电子器件等前沿领域展现出巨大潜力^[5-6]。为了进一步提升器件的发光效率,发光材料的分子设计与光电性能调控已成为该领域的核心科学问题和研究焦点^[7-8]。

1998年,过渡金属配合物的引入取得了重大突破,使器件的内量子产率突破了传统荧光材料25%的效率上限,推动了新型磷光有机电致发光器件(PhOLED)的发展^[9-10]。在该类材料中,重原子效应有效促进了自旋轨道耦合(SOC)并提升了三重态激子的捕获效率,从而赋予材料独特的光物理性质,并实现了高达100%的内量子产率^[11]。尽管多种过渡金属被探索用于PhOLED发光层,但目前性能最突出、技术最成熟的体系仍集中于中性Ir(III)^[12-24]及环金属Pt(II)^[25-33]配合物。在铱配合物中,为提升发光量子产率并优化器件性能,最常用的策略是在配体中引入吸电子基团三氟甲基(—CF₃),以降低非辐射跃迁速率,抑制磷光分子的自猝灭^[34-36]。已有研究表明,含有氟或三氟甲基取代的2-苯基吡啶(Ppy)配体的Ir(III)配合物表现出优异的性能^[37-42],这也提示在铂(II)配合物中引入吸电子的含氟基团有望显著改善OLED性能。其机制在于:氟化可增强电子迁移率,大位阻的含氟取代基可调控分子堆积行为,并在金属中心周围提供空间位阻保护,从而有效抑制自猝灭^[43-44]。

尽管如此,该领域仍需要更系统与深入的研究。近年来,多个课题组致力于研究不同结构氟化铂配合物的性能。2011年,Che等^[45]在含有NHC配体的四齿铂(II)配合物(Pt2)中引入氟原子,在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜中实现了451 nm的蓝色发光,光致发光量子产率(PLQY)达

26.0%, CIE色坐标为(0.15, 0.10)。2017年,Zheng等^[46]在苯基配体的不同位置引入—CF₃,发现其取代位置显著影响配合物的发射光谱。基于Pt2所制备的器件G2在低效率滚降条件下,实现了39 196 cd·m⁻²的最大亮度、40.1 cd·A⁻¹的电流效率以及31.0 lm·W⁻¹的功率效率。2024年,Yang等^[47]在已报道的蓝色四齿铂配合物PtON-TBBI基础上,通过在不同位置引入—CF₃,有效压缩了发射光谱的半峰宽,其中基于PtON-CF3-2的器件实现了33.8%的最大外量子效率(EQE)。2025年,Li等^[48]在NHC配体的二异丙基苯基中的苯环上引入氟原子,合成出四齿铂(II)配合物PtCY-tBuF,相应器件实现了451 nm的电致蓝光发射,最大EQE达28.0%, CIE坐标为(0.13, 0.14)。上述结果表明,—CF₃或—F基团的取代位置不仅可调控发射光谱特性,还能显著提升器件的发光效率。

然而,目前仅在四齿Pt配合物中引入氟原子(—F)的研究仍相对有限。相比—CF₃基团,—F具有体积小、电子负性高的特点,能够在不显著增加空间位阻的情况下精细调控分子的电子结构,同时通过调节分子间相互作用影响分子堆积行为,从而对发射波长、光致发光量子产率和器件性能产生显著影响。此外,—F的低振动频率有助于抑制非辐射衰减,降低猝灭效应,从而提升器件效率。因此,系统研究—F取代位点对四齿Pt(II)配合物光电性能的影响,不仅有助于深入理解分子结构-性能关系,也为高效OLED器件的分子设计提供了新的思路。基于此,本研究以不含氟的PtB作为母体结构,通过在苯基吡啶配体周围引入氟原子,合成了两种氟化衍生物PtB-F-2和PtB-F-1,并系统研究了它们的光致发光性质。同时,以这三种配合物作为发光掺杂剂,制备OLED,并对其电致发光性能进行了详细评估。

2 实 验

2.1 仪器

¹H和¹³C核磁共振谱分别采用OXFORD AS-400

和 Mercury Plu 400 型核磁共振仪;在 Bruker Q-TOF Maxis II 质谱仪上测量了高分辨质谱(ESI)谱;吸收光谱和室温发射光谱采用 TU-1810C 紫外可见吸收光谱仪和 FS5 荧光光谱仪;室温磷光光谱、光致发光量子产率和磷光寿命采用爱丁堡 FLS980 稳态/瞬态荧光

光谱仪;TGA 采用岛津 TGA-50 热重分析仪;DSC 采用岛津 DSC-60 差示扫描量热仪;电化学测试采用武汉科思特仪器公司生产的 CS300 电化学工作站。

2.2 合成

PtB、PtB-F-2、PtB-F-1 的合成路线如图 1。

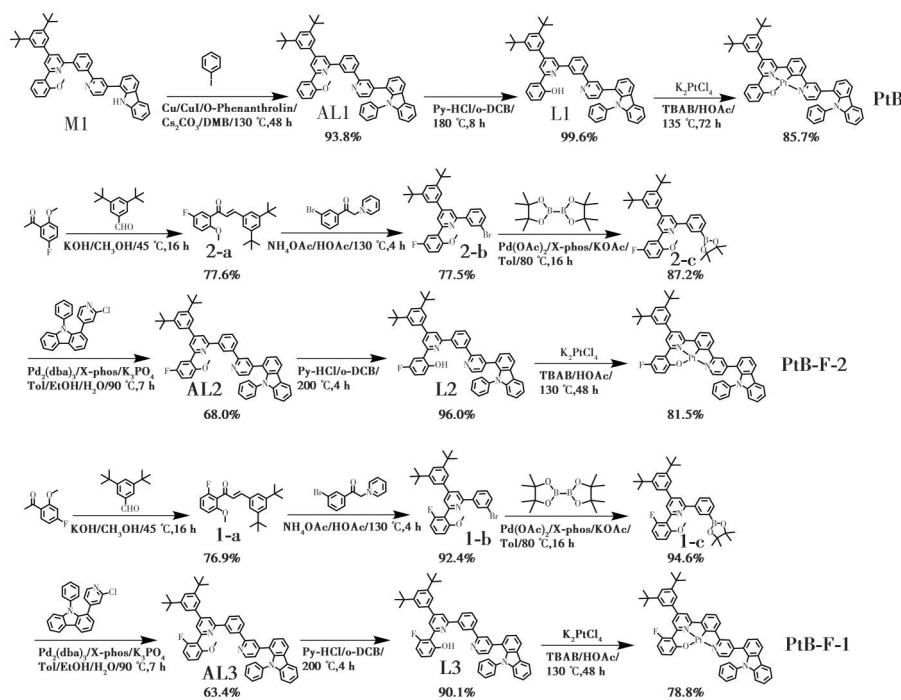


图1 PtB、PtB-F-2 和 PtB-F-1 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of PtB, PtB-F-2, PtB-F-1

PtB 的合成:将 L1 (21.48 g, 8.6 mmol)、四氯亚铂酸钾 (14.43 g, 10.4 mmol) 和四丁基溴化铵 (1.503 g, 1.72 mmol) 和 500 mL 乙酸,在氩气保护下,135 °C 搅拌反应 72 h。正己烷/四氢呋喃=4/1 (v/v) 点板,反应液加入 400 mL 水析出固体,抽滤干燥,用二氯甲烷做快速色谱柱分离,得到黄色粗产品;然后,用正己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯=15/15/1 (v/v/v) 做柱色谱分离,在室温下用二氯甲烷/正己烷=1/5 (v/v)=50 mL:250 mL 重结晶得到产品橙黄色粉末,24.0 g,产率为 85.7%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.78 (d, *J*=5.8 Hz, 1H), 8.31 (dd, *J*=9.1, 4.4 Hz, 2H), 8.23 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 8.13 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.62 (dd, *J*=13.9, 4.4 Hz, 5H), 7.47~7.41 (m, 6H), 7.32 (ddd, *J*=12.7, 11.2, 5.1 Hz, 5H), 7.20 (t, *J*=7.5 Hz, 3H), 6.94 (t, *J*=7.3 Hz, 1H), 6.76 (d, *J*=8.2 Hz, 1H), 1.45 (s, 18H)。¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 165.49 (s), 165.09 (s), 163.33 (s), 152.86 (s), 152.21 (s), 150.15 (d, *J*=26.2 Hz), 149.98~149.64 (m), 148.19 (s), 142.51 (s),

141.41 (s), 140.76 (s), 138.71 (s), 138.35 (s), 137.80 (s), 132.35 (s), 130.87 (s), 130.43 (d, *J*=7.8 Hz), 129.41 (s), 128.97 (dd, *J*=30.8, 11.8 Hz), 127.76~127.32 (m), 126.56 (d, *J*=35.4 Hz), 126.12 (s), 126.02~125.85 (m), 125.64 (s), 124.55 (d, *J*=53.0 Hz), 123.13 (s), 123.11~122.45 (m), 122.40 (s), 121.67 (s), 121.24 (d, *J*=11.4 Hz), 120.98 (s), 119.81 (dd, *J*=33.1, 22.5 Hz), 119.44~119.10 (m), 118.51 (s), 115.97 (s), 115.53 (s), 114.35 (s), 113.96 (s), 111.32 (s), 109.70 (s), 33.73 (s), 32.57~31 (m)。ESI-MS HRMS calcd for C₅₄H₄₅N₃O₂Pt[M+H]⁺, 947.327 3; found, 946.321 0。

PtB-F-2 的合成:将 L2 (5.4 g, 3.5 mmol)、四氯亚铂酸钾 (3.48 g, 4.2 mmol)、四丁基溴化铵 (112 mg, 0.17 mmol) 和乙酸 (500 mL),在氩气保护下,130 °C 反应 16 h。反应结束后,点板检测正己烷/乙酸乙酯=10/1 (v/v),检测原料消失,合并处理,加入过量的去离子水,固体析出,抽滤,固体用二氯甲烷溶解,旋干,进行硅胶柱色谱分离(淋洗剂为:

二氯甲烷),再用正己烷:二氯甲烷:乙酸乙酯=4:1:0.5(*v/v/v*)作为淋洗剂进行硅胶柱色谱分离。然后,在室温下用二氯甲烷:正己烷=20 mL:80 mL重结晶,得到红色固体7.2 g,之后再用二氯甲烷:正己烷=20 mL:40 mL进行第二次重结晶得到红色固体5.6 g,产率为81.47%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.72 (d, *J*=6.0 Hz, 1 H), 8.33~8.28 (m, 1 H), 8.25~8.17 (m, 2 H), 7.78 (dd, *J*=15.5, 3.3 Hz, 2 H), 7.63 (d, *J*=10.5 Hz, 2 H), 7.59 (d, *J*=1.6 Hz, 2 H), 7.44 (t, *J*=4.4 Hz, 3 H), 7.35 (dd, *J*=15.1, 5.8 Hz, 3 H), 7.31~7.26 (m, 3 H), 7.20 (t, *J*=6.1 Hz, 4 H), 7.09 (t, *J*=7.8 Hz, 2 H), 6.93 (t, *J*=7.3 Hz, 1 H), 1.46 (s, 18 H)。¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) 165.95 (s), 165.37 (s), 163.24 (s), 161.11 (s), 154.44 (s), 152.13 (d, *J*=4.5 Hz), 151.37 (d, *J*=2.6 Hz), 149.88 (d, *J*=10.3 Hz), 148.97 (s), 142.30 (s), 140.90 (s), 140.39 (s), 138.37 (s), 138.17 (s), 137.50 (s), 129.36 (s), 128.28 (s), 127.93 (s), 127.26 (s), 126.70 (s), 126.70~126.00 (m), 125.52 (s), 123.72 (s), 123.14 (d, *J*=19.5 Hz), 122.54 (s), 122.05 (s), 121.60~121.09 (m), 120.73 (s), 120.30 (d, *J*=10.5 Hz), 119.24 (s), 119.01 (s), 118.74 (s), 114.78 (s), 113.83 (s), 113.59 (s), 110.32 (s), 35.17 (s), 31.59 (s)。ESI-HRMS calcd for C₅₄H₄₄FN₃OPt [M+H]⁺, 965.318 0; found, 964.311 6。

PtB-F-1 的合成:将 L3 (2.1 g, 2.72 mmol)、四氯亚铂酸钾 (1.53 g, 3.67 mmol)、四丁基溴化铵 (87 mg, 0.27 mmol) 和醋酸 (50 mL), 在氩气保护下, 加热到 130 °C, 反应 48 h。点板检测正己烷/乙酸乙酯=3/1(*v/v*), 检测原料消失。反应结束, 恢复到室温, 加入水 (100 mL), 析出沉淀, 过滤, 干燥得到黄绿色固体, 做快速色谱分离, 二氯甲烷做淋洗剂, 得到黄色固体。第二次柱色谱分离, 采用正己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯=2/2/0.1(*v/v/v*)为淋洗剂, 得到黄色固体。在室温下加入二氯甲烷/甲醇=1/2(*v/v*)=15 mL:30 mL重结晶, 得到红色固体, 4.1 g, 产率为78.8%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.68 (d, *J*=5.7 Hz, 1 H), 8.42 (d, *J*=3.3 Hz, 1 H), 8.30 (dd, *J*=5.4, 3.6 Hz, 1 H), 8.22 (d, *J*=7.7 Hz, 1 H), 7.80 (s, 1 H), 7.61 (d, *J*=7.5 Hz, 4 H), 7.44 (dd, *J*=7.7, 5.6 Hz, 3 H), 7.33 (dt, *J*=

15.8, 7.5 Hz, 4 H), 7.20~7.13 (m, 4 H), 7.09 (t, *J*=7.7 Hz, 2 H), 6.95 (d, *J*=7.5 Hz, 1 H), 6.48 (dd, *J*=13.7, 7.5 Hz, 1 H), 1.45 (s, 18 H)。¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 167.08 (d, *J*=2.9 Hz), 165.95 (s), 164.78 (s), 164.07 (s), 161.68 (d, *J*=19.6 Hz), 151.93 (s), 150.03 (s), 149.29 (s), 149.00 (d, *J*=2.7 Hz), 142.29 (s), 141.39 (s), 140.47 (s), 138.06 (d, *J*=15.1 Hz), 137.49 (s), 130.30 (d, *J*=14.4 Hz), 129.37 (s), 128.10 (d, *J*=17.8 Hz), 127.34 (s), 126.67 (s), 125.46 (s), 123.63 (d, *J*=5.9 Hz), 123.32 (d, *J*=12.6 Hz), 123.00 (s), 122.52 (s), 122.25 (s), 121.49 (d, *J*=17.3 Hz), 120.71 (s), 120.68~119.94 (m), 114.64 (s), 113.10 (d, *J*=5.8 Hz), 110.31 (s), 102.04 (s), 101.77 (s), 99.99 (s), 31.56 (s)。ESI-HRMS calcd for C₅₄H₄₄FN₃OPt [M+H]⁺, 965.317 9; found, 964.311 6。

3 结果与讨论

3.1 理论计算

通过密度泛函理论计算, 对 PtB、PtB-F-2、PtB-F-1 的 S₀ 态进行分子构型优化, 并获得三个分子的前沿轨道分布。所用方法为 PBE0 和 UPBE0。计算中非金属原子所选择的基组为 6-31G(d), 铂原子则采用 SDD 赝势基组。所有计算都是在没有对称性限制的条件下用 Gaussian 09 软件包完成的^[49], 计算优化所得分子构型以及分子前沿轨道能级分布如图 2 所示。

图 2 展示了 3 个配合物的前线分子轨道分布。可以看到配合物的最高占据分子轨道(HOMO)主要分布在富含电子的酚氧基和铂原子上, 而最低未占据分子轨道(LUMO)则分布在缺电子的苯基吡啶和外围的咪唑上, 计算得到 PtB、PtB-F-2、PtB-F-1 的 HOMO/LUMO 能级分别为 -5.00/-1.65 eV、-4.99/-1.70 eV 和 -5.12/-1.70 eV, 因此能隙分别为 3.35, 3.29, 3.42 eV。因此, 推测引入氟原子后相对于 PtB, PtB-F-2 发生了红移, PtB-F-1 发生了蓝移。此外, 引入氟原子后, PtB-F-2 与 PtB-F-1 的 LUMO 都呈现降低趋势, 这是因为在 LUMO 区域增加了吸电子氟原子。另外, PtB-F-1 的 1 号位氟原子会与苯基吡啶形成氢键降低 HOMO 能级, 导致 HOMO 能级下降幅度比 LUMO 更多, 进而可能产生发光蓝移的结果。

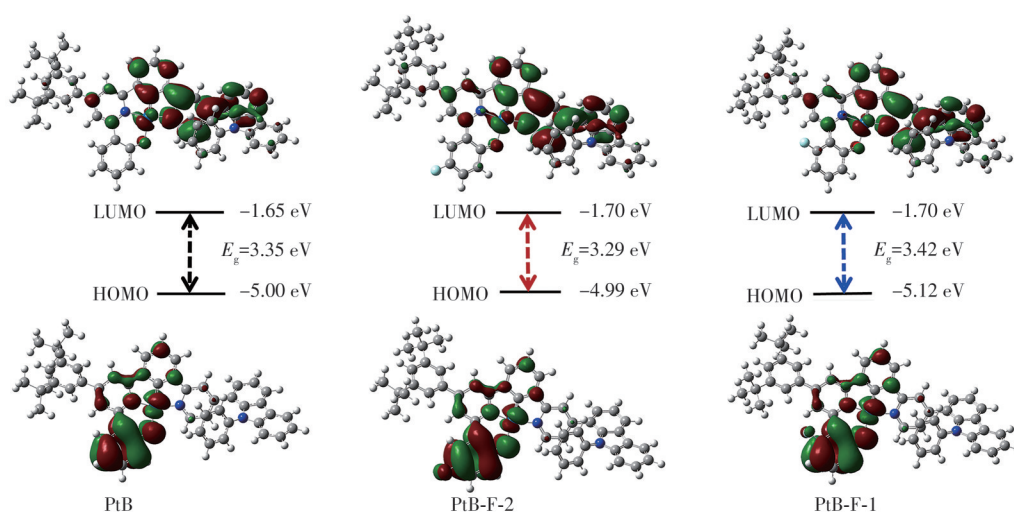


图2 基于密度泛函计算的PtB、PtB-F-2、PtB-F-1的HOMO/LUMO能级图

Fig.2 HOMO/LUMO energy level diagrams of PtB, PtB-F-2 and PtB-F-1 based on density functional theory calculation

3.2 热稳定性和电化学性质研究

高效 OLED 器件的客体材料要求具有较高的热稳定性,以防止蒸镀时出现热分解,或高温下出现玻璃化转变而造成器件寿命和效率的损失。采用差示扫描量热法(DSC)和热重分析法(TGA)研究了 PtB、PtB-F-2、PtB-F-1 的熔点温度(T_m)和分解温度(T_d ,相当于5%的失重)。如图3(a)所示,PtB、PtB-F-2、PtB-F-1 的热分解温

度分别为 488 °C、512 °C 和 513 °C,这表明氟原子的引入也提高了铂(II)配合物的热稳定性,可能是由于 C—F 键的键能比较大导致的。此外,三者均在 DSC 测试过程中观察到较高的熔点温度(分别为 351 °C、351 °C 和 317 °C),并且没有呈现出明显的玻璃化转变温度区域,如图3(b)所示。所有材料都表现出极好的热稳定性,符合器件制备的热物理要求。

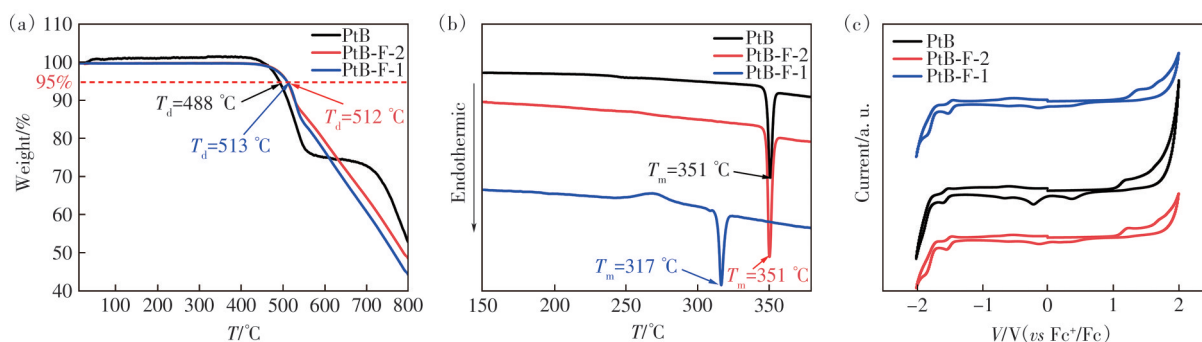


图3 PtB、PtB-F-2、PtB-F-1的TGA(a)和DSC(b)曲线以及循环伏安(c)曲线

Fig.3 Characterization of thermal and electrochemical properties: (a) TGA, (b) DSC, and (c) cyclic voltammetry curves for complexes PtB, PtB-F-2 and PtB-F-1

采用循环伏安法(CV)对材料的电化学性质进行测定,其氧化还原电位分别对应于材料的垂直电离能(VIP)和垂直电子亲和能(VEA),二者通常与分子的前线轨道能级(HOMO/LUMO)呈正相关关系。因此,我们在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,通过CV测试对配合物的前线轨道能级进行定性分析。实验条件为:以 $0.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四丁基六氟磷酸铵($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$)为电解质,二茂铁(Fc/Fc^+)为内标。测试结果如图3(c)所示。PtB、PtB-F-2 和 PtB-F-1 的初始氧化电位分别为

1.03, 1.05, 1.17 V,对应的初始还原电位分别为 -1.48, -1.42, -1.40 V。根据公式 $E_{\text{HOMO}} = -[E_{\text{ox}} + 4.8 - E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)}] \text{ eV}$,计算得到PtB、PtB-F-2和PtB-F-1的HOMO能级分别为-5.29,-5.25,-5.30 eV;而根据 $E_{\text{LUMO}} = -[E_{\text{red}} + 4.8 - E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)}] \text{ eV}$,其LUMO能级分别为-2.78,-2.78,-2.80 eV。由此可得,三者的电化学带隙分别为2.51,2.47,2.57 eV,其能级趋势与理论计算结果一致。值得注意的是,所有铂(II)配合物均表现出不可逆的氧化还原行为,这主要归因于铂(II)中心具有空的d轨道,

易受到极性亲核溶剂分子的进攻^[50-52]。此外,在阴极扫描中,各配合物均出现两个不可逆的还原峰,可能源于O⁻N⁻C⁻N四齿配体骨架中两个吡啶基团的还原过程。

3.3 光物理研究

图4展示了配合物PtB、PtB-F-2和PtB-F-1在二氯甲烷(CH₂Cl₂)溶液中的紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱和光致发光(PL)光谱(室温),相关光物理参数汇总于表1中。在图4(a)的吸收光谱中,三种配合物均在约285 nm处表现出强烈的吸收带,对应于Pt[O⁻N⁻C⁻N]配体内的 $\pi-\pi^*$ 跃迁;在约390 nm处出现较弱而宽的吸收峰,可归因于单重态金属-配体电荷转移(¹MLCT);而在约450 nm附近的宽弱吸收则可归属于自旋禁阻的S₀→T₁

跃迁。这表明,其磷光发射依赖于SOC所促进的系间窜越过程^[53]。与溶液相比,薄膜状态下的吸收光谱普遍发生红移,主要源于分子间 $\pi-\pi$ 堆积增强导致能量降低、波长延长(见表1)。图4(b)为三种配合物的发射光谱,所有配合物在室温下均表现出强烈的绿色磷光发射,发射峰分别位于514 nm (PtB)、533 nm (PtB-F-2)和505 nm (PtB-F-1)。三者均呈现相似的无结构发射特征。与未氟化的母体PtB相比,PtB-F-1(1号位氟取代)出现约9 nm的蓝移,说明氟原子取代降低了酚氧基单元的电子密度,从而降低了Pt(II)配合物的HOMO能级并拓宽了能带。相反,PtB-F-2(2号位氟取代)显示约19 nm的红移,这是因为PtB-F-2的能隙(3.29 eV)和PtB的能隙

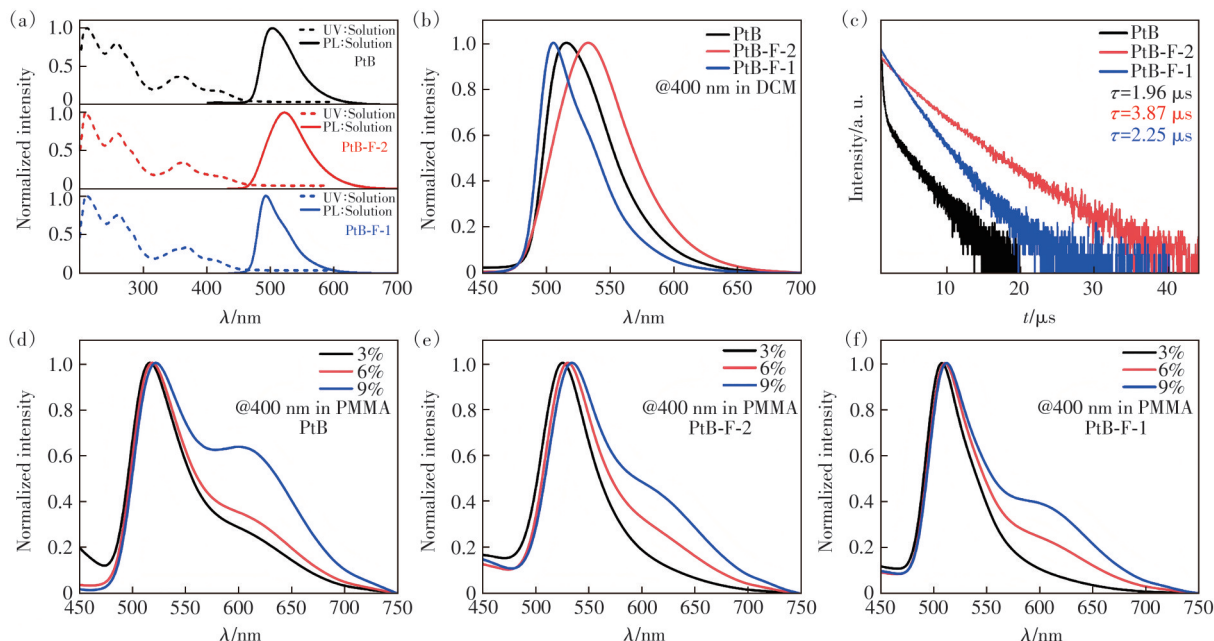


图4 (a)在 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二氯甲烷溶液中配合物的吸收光谱和发射光谱;(b)在 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二氯甲烷溶液中测量的发射光谱对比;(c)以3%掺杂在混合主体(DPCz:DBFTRzCz)薄膜中的瞬态衰减光谱;不同掺杂浓度的PMMA薄膜中(d)PtB、(e)PtB-F-2、(f)PtB-F-1的发射光谱

Fig.4 (a) Absorption and photoluminescence (PL) spectra in CH₂Cl₂ solution (room temperature). (b) PL spectral comparison. (c) Transient PL decay of the 3% doped mixed-host (DPCz:DBFTRzCz) film. PL spectra of (d) PtB, (e) PtB-F-2, and (f) PtB-F-1 in PMMA films with varying doping concentrations

表1 铂配合物的光物理数据汇总

Tab. 1 Summary of photophysical data for platinum complexes

名称	$\lambda_{\text{abs}}^a/\text{nm}$	$\lambda_{\text{pl}}^a/\text{nm}$	$\lambda_{\text{pl}}^b/\text{nm}$	$\Phi_{\text{pl}}^b/\%$	$\tau^b/\mu\text{s}$	$k_t^c/10^5 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{nr}}^c/(10^5 \text{ s}^{-1})$	$T_d^d/^\circ\text{C}$	E_{ox}/V	E_{red}/V	HOMO/LUMO ^e /eV
PtB	240, 285, 391	514	525	0.26	1.96	1.3	3.7	488	1.03	-1.48	-5.29/-2.78
PtB-F-2	240, 286, 384	533	538	0.20	3.87	0.2	2.5	512	1.05	-1.42	-5.25/-2.78
PtB-F-1	241, 286, 388	505	517	0.27	2.25	1.2	3.2	513	1.17	-1.40	-5.30/-2.80

^a脱氧二氯甲烷溶液中室温测量;^b3%掺杂在混合主体(DPCz:DBFTRzCz)薄膜中室温测量的磷光寿命;^c辐射衰减速率常数(k_t)与非辐射衰减速率常数(k_{nr})通过公式 $k_t = \Phi_{\text{pl}}/\tau$ 、 $k_{\text{nr}} = (1/\tau) - k_t$ 计算;^d热分解温度表征;^e以二茂铁为内标,通过循环伏安法测得 $E_{\text{HOMO}} = -[E_{\text{ox}} + 4.8 - E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)})] \text{ eV}$, $E_{\text{LUMO}} = -[E_{\text{red}} + 4.8 - E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)})] \text{ eV}$ 。

(3.35 eV)相比减小,导致激发所需的能量降低,发射光谱发生了红移;而PtB-F-1的能隙(3.42 eV)与PtB的能隙相比增大,导致激发需要的能量增加,发射光谱发生了蓝移,表明氟取代位置对Pt(II)配合物的发光能量和电子结构具有显著影响。为了更好地了解三种配合物的发射性质,进一步测试了时间分辨光谱,结果显示,PtB、PtB-F-2和PtB-F-1的发光寿命分别为1.96, 3.87, 2.25 μs (图4(c)),表明其均经历快速的辐射跃迁过程,具有典型的磷光特性。结合PLQY(分别为0.26, 0.20, 0.27),可计算得到辐射衰减速率常数(k_r)分别为 1.3×10^5 , 0.5×10^5 , $1.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$,对应的非辐射衰减速率常数(k_{nr})分别为 3.7×10^5 , 2.0×10^5 , $3.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。结果表明,引入氟原子后非辐射跃迁速率有所降低,这可能归因于氟原子增强了金属-配体间的相互作用并增加了分子的空间位阻,从而有效抑制了非辐射衰变过程。

此外,我们考察了不同掺杂浓度(3%~9%(质量分数))下三种铂(II)配合物在PMMA的发射行为,以探讨其分子间相互作用。随着掺杂浓度的升高,三种配合物的发射光谱均在长波方向出现聚集诱导的肩峰,并伴随轻微红移。当掺杂浓度达到9%时,母体PtB的聚集发射最为明显,而PtB-F-2的最弱。这表明,2号位氟取代能够显著抑制由分子堆积导致的³MMLCT(³metal-metal-to-ligand charge transfer)发射,从而使PtB-F-2在较宽掺杂范围内仍能保持较高的颜色纯度。

3.4 电致发光性质研究

采用真空蒸镀法制备了以PtB、PtB-F-2和PtB-F-1为发光客体的电致发光器件,其结构为:ITO/BPBPA:PD01(3%, 10 nm)/BPBPA(50 nm)/FSF4A(10 nm)/DPCz:DBFTRzCz:Pt(II)配合物(40 nm, 1:1:9%)/NAPBI:Liq(50%, 35 nm)/Yb(1 nm)/Ag(100 nm)。其中,氧化铟锡(ITO)和银(Ag)分别作为阳极和阴极,镱(Yb)为电子注入层; N_4 , N_4 , N_4 , N_4 -四([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(BPBPA)作为空穴传输层;N-([1,1'-联苯]-2-基)-N-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-9,9-螺双[芴]-4-胺(FSF4A)用作电子阻挡层。发光层(EML)采用双主体结构,由(9,9'-二([1,1'-联苯]-4-基)-9H,9'H-3,3'-联咔唑)(DPCz)和(9-[4-苯基-6-(9-苯基二苯

并[b,d]咪唑-3-基)-1,3,5-三嗪-2-基]-9H-咔唑)(DBFTRzCz)共同构建,以平衡载流子传输与复合。电子传输层(ETL)采用1-(4-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)-2-苯基-1H-苯并[d]咪唑(NAPBI),并与Liq共掺以提升电子注入性能。所有功能层材料的分子结构及其能级如图5(a)所示,相关电致发光性能参数列于表2中。

为获得最佳器件性能,对主客体掺杂比例进行了系统优化。不同掺杂浓度下的性能曲线见补充文件图S22~S24。由图6可以发现,发射体的吸收光谱与主体材料DPCz:DBFTRzCz的发射光谱有较大程度的重叠,表明了主客体间的有效能量转移,电致发光(EL)发射完全源于Pt(II)配合物。所有器件均表现出较低的开启电压(约2.6 V)和高亮度(最大亮度 L_{max} 约30 000 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$)(图5(c)),表明载流子注入与传输过程高效。

如图5(b)所示,三种器件均呈现绿色电致发光,发射峰分别位于527 nm(PtB)、539 nm(PtB-F-2)和517 nm(PtB-F-1),其半峰宽(FWHM)分别为43, 49, 48 nm,对应的CIE色坐标为(0.31, 0.65)、(0.35, 0.61)和(0.25, 0.67)。有趣的是,配体中氟原子取代位置对器件的发光性能产生了显著影响。与母体PtB器件相比,PtB-F-2器件的最大电流效率与最大功率效率基本保持不变(分别为67.7 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和80.7 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$),但最大EQE略降至19.4%;相比之下,PtB-F-1器件性能全面提升,其最大EQE、电流效率与功率效率分别达22.2%、78.3 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和90.3 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$,表现出最佳的电致发光性能。此外,所有器件的EL发射峰相较PL发射峰均出现轻微红移,这可能归因于器件环境中较高的极性及发光中心与主体间的弱相互作用^[41,54]。值得注意的是,在实际工作亮度(1 000 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$)下,三种器件均表现出优异的效率保持能力,其EQE分别维持在20.3%、18.9%和21.8%,对应的效率滚降仅为1.9%、2.5%和1.8%,其中PtB-F-1器件的效率滚降最小。基于优异的器件效率,我们进一步评估了三种器件的操作稳定性。在初始亮度为10 000 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 条件下,测得PtB、PtB-F-2和PtB-F-1的LT₉₅(亮度降至初始值95%所需的时间)寿命分别为186.9 h、1.7 h和7.7 h(图5(f))。稳定性差异显著,可能主要源于三重态-三重态湮灭(TTA)过程的加剧,该过程所产生的高能单重态激子易引发不可逆化学键断裂,从而显著缩短器

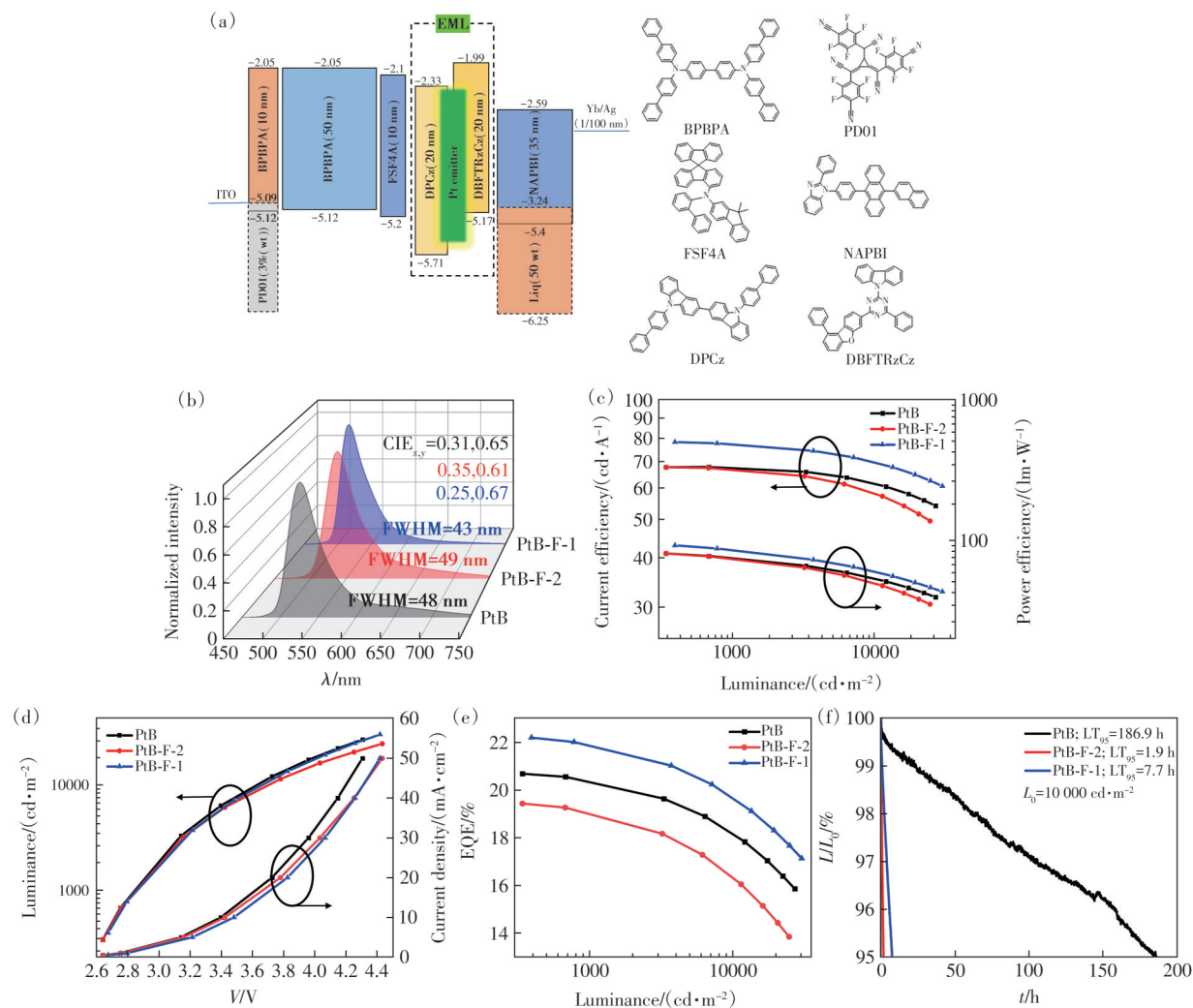


图 5 (a)与相关材料能级对齐的器件结构;(b)电致发光光谱;(c)电流密度和亮度与电压的关系曲线;(d)电流效率和功率效率与亮度的关系曲线;(e)外量子效率-亮度曲线;(f)器件寿命曲线

Fig.5 (a)Device architecture and energy level alignment. (b)EL spectra. (c)Current density and luminance *vs.* voltage (*L-V-J*) curves. (d)Current efficiency and power efficiency *vs.* luminance (*CE-PE-L*) curves. (e)External quantum efficiency *vs.* luminance (*EQE-L*) curves. (f)Device lifetime curves

表 2 电致发光性质汇总

Tab. 2 Summary of device performance characteristics					
化合物	V_{on}^a/V	$L_{max}^b/(cd\cdot m^{-2})$	$\eta_{e,max}^c/(cd\cdot A^{-1})$	$\eta_{p,max}^d/(lm\cdot W^{-1})$	
PtB	2.6	27 057	67.7	80.7	
PtB-F-2	2.6	24 761	67.7	80.7	
PtB-F-1	2.6	30 316	78.3	90.3	
EQE/%	Roll-off/%	$\lambda_{el,max}/nm$	CIE ^e (<i>x,y</i>)	LT ₉₅ /h	
20.7/20.3	1.9	527	(0.31,0.65)	186.9	
19.4/18.9	2.5	539	(0.35,0.61)	1.9	
22.2/21.8	1.8	517	(0.25,0.67)	7.7	

^a在 1 cd/m² 时启亮电压; ^b4.4 V 下所能达到的最大亮度; ^c最大电流效率; ^d最大功率效率; ^e@最大 EQE@1 000 cd·m⁻²; ^f国际色坐标。

件寿命。综合表 2 的性能数据可以确认,基于 PtB-F-1 的器件在发光效率、色纯度及稳定性等方面均表现出最佳综合性能。

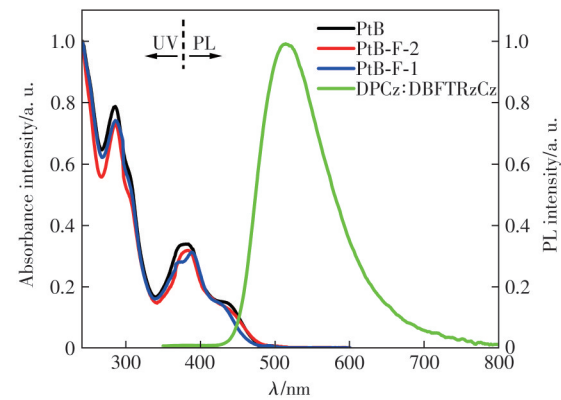


图 6 DPCz:DBFTRzCz 混合薄膜的光致发光光谱与 Pt (II) 发射体的紫外吸收光谱

Fig.6 PL spectrum of the mixed DPCz:DBFTRzCz film and UV spectra of the Pt (II) emitters

4 结 论

本研究通过在配体结构中引入氟原子修饰,成功设计并合成了三种新型 Pt(II)配合物——PtB(无氟)、PtB-F-2 和 PtB-F-1。通过系统的光物理、电化学测试及理论计算,深入揭示了分子结构与发光性能之间的内在关联。研究结果表明,在配体酚氧基的不同位置引入氟原子能够有效调控配合物在光致发光和电致发光过程中的发光特性。值得注意的是,氟原子取代位置对发射行为具有显著影响:与母体 PtB 相比,PtB-F-2 的发射光谱发生红移,而 PtB-F-1 则出现蓝移。其中,掺杂 9% 于 PMMA 中的 PtB-F-2 在抑制³MMLCT 发射中

表现出最佳效果。同时,PtB-F-1 不仅展现出更高的光致发光量子产率,其制备的 OLED 器件亦表现出卓越的综合性能,最大亮度达 30 316 cd·m⁻²,最大外量子效率为 22.2%,效率滚降低至 1.8%,最大电流效率与功率效率分别为 78.3 cd·A⁻¹和 90.3 lm·W⁻¹。本研究提出的分子设计策略简洁高效,能够通过氟取代位点精准调控发光中心的电子结构,为新型高效 Pt(II)磷光配合物的分子设计与器件优化提供了有价值的指导思路。

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.20250242>

参 考 文 献:

- [1] CHEN G W, CHEN S W, SU Y Z, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes based on spatially compacted π -stacked MR-TADF emitters [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(38): 2501039.
- [2] ZHENG F, LIU X L, XING L J, *et al.* Highly efficient circularly polarized luminescence based on center-chiral frustrated Lewis pairs [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(29): e202504057.
- [3] SHI C X, JIN J M, WANG R J, *et al.* Highly efficient narrowband circularly polarized luminescence from discrete supramolecular aggregates [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(30): 2420611.
- [4] REINEKE S, LINDNER F, SCHWARTZ G, *et al.* White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency [J]. *Nature*, 2009, 459(7244): 234-238.
- [5] LIN Y Q, HUANG Y Z, WANG T Y, *et al.* Bioinspired flexible photonic sensing chips for wearable multiparameter monitoring [J]. *FlexMat*, 2025, 2(3): 365-389.
- [6] LIU X L, WU W L, WANG R J, *et al.* Blue-hazard-free single-emissive-layer white organic LEDs based on an anti-quenching narrowband blue emitter [J]. *FlexMat*, 2025, Doi: 10.1002/flm2.70024.
- [7] DU M X, CHEN Y, MAI M Q, *et al.* Understanding and modulating the horizontal orientations and short-range charge transfer excited states for high-performance narrowband emitters [J]. *FlexMat*, 2024, 1(1): 46-53.
- [8] LUO X F, WANG J Y, WANG C, *et al.* 3D interlocking triggers intramolecular interactions to achieve an efficient deep-blue multiple resonance thermal activation delayed fluorescence material [J]. *FlexMat*, 2025, 2(3): 303-311.
- [9] BALDO M A, O'BRIEN D F, YOU Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(6698): 151-154.
- [10] LU C W, WANG Y, CHI Y. Metal complexes with azolate-functionalized multidentate ligands: tactical designs and optoelectronic applications [J]. *Chem. Eur. J*, 2016, 22(50): 17892-17908.
- [11] 黄宏, 张友明, 华涛, 等. 基于四取代咔唑衍生物的双极主体材料及溶液加工绿色磷光 OLED [J]. *发光学报*, 2025, 46(11): 1971-1979.
HUANG H, ZHANG Y M, HUA T, *et al.* Novel bipolar hosts for solution-processable green phosphorescent OLEDs based on tetrasubstituted carbazole derivatives [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(11): 1971-1979. (in English)
- [12] KIM J J, YOU Y, PARK Y S, *et al.* Dendritic Ir(III) complexes functionalized with triphenylsilylphenyl groups: synthesis, DFT calculation and comprehensive structure-property correlation [J]. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(44): 8347-8359.
- [13] LAMANSKY S, DJUROVICH P, MURPHY D, *et al.* Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(18): 4304-4312.

- [14] ZHENG Z, WANG L, XIN Y Y, *et al.* Iridium(III) carbene phosphors with fast radiative transitions for blue organic light emitting diodes and hyperphosphorescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(21): 2311692.
- [15] WU Y X, XIN Y Y, PAN Y, *et al.* Ir(III) metal emitters with cyano-modified imidazo[4,-5-b]pyridin-2-ylidene chelates for deep-blue organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Sci.*, 2024, 11(26): 2309389.
- [16] CHEN M, XIAO Y P, WANG Y, *et al.* Highly efficient solution processed OLEDs based on iridium complexes with steric phenylpyridazine derivative [J]. *Inorg. Chim. Acta*, 2021, 516: 120100.
- [17] YAN Z P, MAO M X, LIU Q M, *et al.* Rigidity-enhanced narrowband iridium(III) complexes with finely-optimized emission spectra for efficient pure-red electroluminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(38): 2402906.
- [18] KIM S, KIM J M, CHOI J, *et al.* Rational ligand design of heteroleptic iridium(III) complexes toward nearly perfect horizontal dipole orientation for highly efficient red-emitting phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(48): 2214233.
- [19] WONG W Y, HO C L. Functional metallophosphors for effective charge carrier injection/transport: new robust oled materials with emerging applications [J]. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(26): 4457-4482.
- [20] WONG W Y, HO C L. Heavy metal organometallic electrophosphors derived from multi-component chromophores [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2009, 253(13-14): 1709-1758.
- [21] 常桥稳, 陈祝安, 王姿奥, 等. 基于苯基喹啉配体修饰的铱磷光配合物及其高效纯红光有机电致发光器件 [J]. *发光学报*, 2022, 43(10): 1583-1591.
- CHANG Q W, CHEN Z A, WANG Z A, *et al.* Iridium phosphorescent complexes based on modified phenylquinoline ligand and their high-efficiency pure red organic electroluminescent device [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(10): 1583-1591. (in Chinese)
- [22] 吴少华, 陆光照, 钟祥永, 等. 中性蓝光铱配合物及其 OLED 研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(11): 1794-1810.
- WU S H, LU G Z, ZHONG X Y, *et al.* Research progress of neutral blue iridium complexes in OLEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(11): 1794-1810. (in Chinese)
- [23] 陈俊, 徐颖, 徐超, 等. 辅助配体功能化铱(III)配合物近红外电致发光材料的合成及其性能 [J]. *发光学报*, 2022, 43(8): 1217-1226.
- CHEN J, XU Y, XU C, *et al.* Synthesis and properties of near infrared-emitting iridium(III) complexes with auxiliary ligand functionalized [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(8): 1217-1226. (in Chinese)
- [24] YANG X L, SUN N, DANG J S, *et al.* Versatile phosphorescent color tuning of highly efficient borylatediridium(III) cyclometalates by manipulating the electron-accepting capacity of the dimethylboron group [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(20): 3317-3326.
- [25] YOU Y. Pt(II) complexes with tetradentate ligands: toward commercially applicable blue organic electroluminescence devices [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2025, 526: 216374.
- [26] RAJAKANNU P, LEE W, PARK S, *et al.* Molecular engineering for shortening the Pt...Pt distances in Pt(II) dinuclear complexes and enhancing the efficiencies of these complexes for application in deep-red and near-IR OLEDs [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(16): 2211853.
- [27] YOON S, TEETS T S. Ancillary ligand steric effects and cyclometalating ligand substituents control excited-state decay kinetics in red-phosphorescent platinum complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146(41): 28407-28413.
- [28] LI X M, LI J X, ZHANG K P, *et al.* Syntheses, crystal structures and properties of four unsymmetric single-wing butterfly-shaped platinum(II) bis-alkynyl complexes with tunable emissive colors [J]. *J. Mol. Struct.*, 2025, 1335: 141983.
- [29] CHOI J, MOON J, RYU C H, *et al.* Strategic pyrimidine functionalization of tetradentate Pt(II) complexes for high-performance deep-blue organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 523: 168156.
- [30] JIAO X T, WANG Y Q, ZHU R Z, *et al.* High-color-quality phosphorescent white organic light-emitting diodes utilizing broad-spectrum yellow emitters [J]. *FlexMat*, 2025, 2(3): 442-451.
- [31] 张友明, 邓益佳, 王练, 等. 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 [J]. *发光学报*, 2025, 46(11): 2036-2045.
- ZHANG Y M, DENG Y J, WANG L, *et al.* Tetradentate Pt(II)-based circularly polarized luminescent materials for deep red/near-infrared electroluminescence [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(11): 2036-2045. (in Chinese)
- [32] 操青松, 曾欣, 王晓理, 等. 聚集诱导发光铂(II)配合物对硝基芳烃的高效发光光检测 [J]. *发光学报*, 2024,

- 45(2): 364-373.
- CAO Q S, ZENG X, WANG X L, *et al.* High-efficiency luminescence detection of nitroaromatics by platinum (II) complex with aggregation-induced emission [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(2): 364-373. (in Chinese)
- [33] 李家乐, 方辉, 龚少龙, 等. 基于四配位铂配合物敏化多重共振热激活延迟荧光的窄发射蓝色溶液加工有机发光二极管 [J]. *发光学报*, 2024, 45(5): 699-710.
- LI J L, FANG H, GONG S L, *et al.* Tetradentate Pt(II) complex sensitized multi-resonant thermally activated delayed fluorescence for narrow bandwidth blue solution-processed OLEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(5): 699-710. (in English)
- [34] WANG J S, XU X J, TIAN Y, *et al.* Obtaining highly efficient single-emissive-layer orange and two-element white organic light-emitting diodes by the solution process [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(25): 5036-5045.
- [35] SREE V G, MAHESHWARAN A, KIM H, *et al.* Synthesis and characterization of highly efficient solution-processable green Ir(III) complexes with high current efficiency and very low efficiency roll-off [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(44): 1804714.
- [36] NIU Z G, CHEN J, TAN P, *et al.* Efficient yellow electroluminescence of four iridium(III) complexes with benzo[d]thiazole derivatives as main ligands [J]. *Dalton Trans.*, 2018, 47(24): 8032-8040.
- [37] YANG C H, LI S W, CHI Y, *et al.* Heteroleptic cyclometalated iridium(III) complexes displaying blue phosphorescence in solution and solid state at room temperature [J]. *Inorg. Chem.*, 2005, 44(22): 7770-7780.
- [38] ULBRICHT C, BEYER B, FRIEBE C, *et al.* Recent developments in the application of phosphorescent iridium(III) complex systems [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(44): 4418-4441.
- [39] HO C L, WONG W Y, WANG Q, *et al.* A multifunctional iridium-carbazolyl orange phosphor for high-performance two-element OLED exploiting exciton-managed fluorescence/phosphorescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18(6): 928-937.
- [40] COPPO P, PLUMMER E A, DE COLA L. Tuning iridium(III) phenylpyridine complexes in the “almost blue” region [J]. *Chem. Commun.*, 2004, (15): 1774-1775.
- [41] WEN L L, ZHANG J M, HAN Y P. Boosting the efficiency of deep-red Ir(III) complexes by modulating nitrogen atoms for high-performance OLEDs [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2024, 11(1): 133-141.
- [42] ZHANG L, YAN Z P, TU Z L, *et al.* Green-emitting iridium(III) complexes containing pyridine sulfonic acid as ancillary ligands for efficient OLEDs with extremely low efficiency roll-off [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(37): 11606-11611.
- [43] CHIU Y C, HUNG J Y, CHI Y, *et al.* En route to high external quantum efficiency (>12%), organic true-blue-light-emitting diodes employing novel design of iridium(III) phosphors [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(21): 2221-2225.
- [44] SAKAMOTO Y, SUZUKI T, MIURA A, *et al.* Synthesis, characterization, and electron-transport property of perfluorinated phenylene dendrimers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(8): 1832-1833.
- [45] LI K, GUAN X G, MA C W, *et al.* Blue electrophosphorescent organoplatinum(II) complexes with dianionic tetradentate bis(carbene) ligands [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(32): 9075-9077.
- [46] LU G Z, HAN H B, LI Y, *et al.* Photoluminescence and electroluminescence of four platinum complexes with trifluoromethyl-substituted 2-phenylpyridine and tetraphenylimidodiphosphinate ligands [J]. *Dyes Pigm.*, 2017, 143: 33-41.
- [47] ZHU J N, HUANG M L, ZHANG Y M, *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% [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(6): e202418770.
- [48] ZHANG C Y, XU K W, YANG Y F, *et al.* Dual regulation of molecular rigidity and orbital engineering of Pt(II) emitters for high-performance deep-blue OLEDs [J]. *Adv. Sci.*, 2025, 12(48): e09722.
- [49] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, *et al.* Gaussian 16 Rev. C. 01 [R]. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2016.
- [50] SHE Y B, XU K W, FANG X L, *et al.* Tetradentate platinum(II) and palladium(II) complexes containing fused 6/6/6 or 6/6/5 metallocycles with azacarbazolylcarbazole-based ligands [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(17): 12972-12983.
- [51] LI G J, FLEETHAM T, TURNER E, *et al.* Highly efficient and stable narrow-band phosphorescent emitters for OLED applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2015, 3(3): 390-397.

- [52] LI G J, WOLFE A, BROOKS J, *et al.* Modifying emission spectral bandwidth of phosphorescent platinum (II) complexes through synthetic control [J]. *Inorg. Chem.* , 2017, 56(14): 8244-8256.
- [53] TAO Y T, YANG C L, QIN J G. Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Soc. Rev.* , 2011, 40(5): 2943-2970.
- [54] BEEBY A, BETTINGTON S, SAMUEL I D W, *et al.* Tuning the emission of cyclometalated iridium complexes by simple ligand modification [J]. *J. Mater. Chem.* , 2003, 13(1): 80-83.



张志标(1999-),男,广东惠东人,硕士研究生,2023年于仲恺农业工程学院获得学士学位,主要从事金属铂(II)材料的合成和表征研究。
E-mail: 1585217602@qq.com



陈文铖(1988-),男,广东中山人,博士,副教授,2018年于中国香港城市大学获得博士学位,主要从事有机光功能材料的设计、合成与应用研究。
E-mail: wencchen@gdut.edu.cn



檀笑风(1989-),男,河南洛阳人,博士,2021年于立陶宛考纳斯工业大学获得博士学位,主要从事 OLED 发光层材料等方面的研究。
E-mail: rd89@aglaia-tech.com



霍延平(1974-),男,河北张家口人,博士,教授,博士生导师,2006年于中国科学院广州化学研究所获得博士学位,主要从事新型有机光电功能材料等方面的研究。
E-mail: yphuo@gdut.edu.cn