

## 红色磷光喹喔啉铂(II)配合物及其有机电致发光器件的制备\*

张国林<sup>1,3</sup> 啜玉涛<sup>2</sup> 郭海清<sup>1</sup> 邹德春<sup>2</sup>(北京大学化学与分子工程学院,<sup>1</sup> 稀土材料化学及应用国家重点实验室; <sup>2</sup> 高分子科学与工程系, 北京 100871;<sup>3</sup> 辽宁大学化学科学与工程学院, 沈阳 110036)

**摘要** 利用 2,3-二苯基喹喔啉和氯亚铂酸钾( $K_2PtCl_4$ )反应, 合成了一种新型喹喔啉铂的配合物(DPQ)Pt(acac), 通过元素分析,  $^1H$  NMR 测定对配合物结构进行了表征, 结果显示得到的是目标化合物. 利用紫外光谱和荧光光谱对配合物进行了研究. 利用该材料作为磷光染料制备了结构为ITO/NPB (21 nm)/NPB:7%(DPQ)Pt(acac) (17.5 nm)/BCP (7 nm)/Alq<sub>3</sub> (21 nm)/Mg:Ag(10:1)(120 nm)/Ag(10 nm)的有机电致发光器件(OLED). 结果表明, 该配合物在 442 和 485 nm 处存在单重态  $^1MLCT$ (金属到配体的电荷跃迁)和三重态  $^3MLCT$  的吸收峰; 在 632 nm 处有较强的金属配合物三重态的磷光发射; 该器件的启动电压是 5.0 V, 器件的最大亮度为 1516  $cd \cdot m^{-2}$ , 外量子效率为 0.66%, 流明效率为 0.26  $lm \cdot W^{-1}$ , 是一种红色磷光材料.

**关键词:** 磷光材料, 重金属配合物, 三重态, 喹喔啉铂(II), OLED

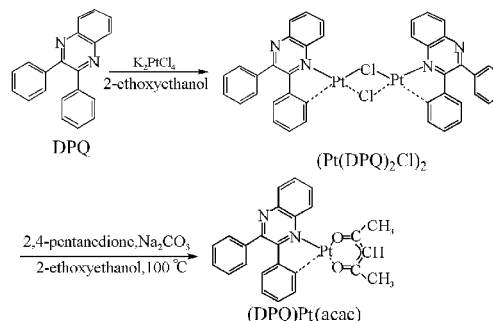
**中图分类号:** O614.33

自从人们发现重金属配合物能够作为高效的电致磷光材料以来<sup>[1,2]</sup>, 研究和开发新型的电致磷光材料已引起人们的极大兴趣. 如  $Pt^{2+}$  和  $Ir^{3+}$  等金属配合物相继合成出来并用于电致磷光器件中<sup>[3-6]</sup>. 这种金属配合物能够产生强烈的自旋-轨道耦合, 使原来禁阻的跃迁变为允许, 进而可以实现强的磷光发射. 金属配合物中有机配体的结构对发光效率和发射波长有很大的影响<sup>[7]</sup>, 因此设计合成新型的金属配合物, 对开发不同颜色的磷光材料具有重要意义. 本文设计合成了一种新型喹喔啉铂(II)配合物[(DPQ)Pt(acac)] (DPQ=2,3-二苯基喹喔啉, acac=2,4-戊二酮), 合成路线如图式 1 所示. 该配合物的光致发光和电致发光光谱中的峰值在 632 nm 左右, 是一种红色磷光材料.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

联苯甲酰(分析纯, 北京化工厂), 邻苯二胺(分析纯, 北京有机化工厂), 氯亚铂酸钾( $K_2PtCl_4$ , 北京有研亿金有限公司), 2-乙氧基乙醇(分析纯, 北京化学试剂公司), 2,4-戊二酮(分析纯, 北京益利精细化学品



**Scheme 1** The synthetic routes of [(DPQ)Pt(acac)]

有限公司).

X-4数字显微熔点测定仪(温度未校正); Elementar Vario EL 元素分析仪; 400 MHz 核磁共振仪, 内标 TMS, 溶剂  $CDCl_3$ ; Shimadzu UV-2550 型紫外-可见光谱仪; Hitachi F-4500 荧光光谱仪.

### 1.2 2,3-二苯基喹喔啉(DPQ)的合成

按文献[8]方法合成. 由 5 g 联苯甲酰和 3.1 g 邻苯二胺在 10 mL 新制的无水乙醇中回流得到白色针状晶体, 产率 48%, m.p 128~129 °C(文献值 125 °C).  $^1H$  NMR( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.19(2H), 7.77(2H), 7.5 (4H), 7.3(6H). 元素分析, 理论值( $C_{20}H_{14}N_2$ , %): C 85.08, H 4.99, N 9.92; 测定值: C 85.15, H 5.07, N 9.80.

### 1.3 配合物[(DPQ)Pt(acac)]的合成

称取0.8 g 2, 3-二苯基喹啉(DPQ)于50 mL反应瓶中, 加 15 mL 2-乙氧基乙醇, 在氮气保护下搅拌, 然后向上述反应液中加入 0.53 g 氯亚铂酸钾( $K_2PtCl_4$ )和 4.5 mL 蒸馏水, 控制反应温度 80 °C 反应 20 h. 反应液冷却至室温, 过滤, 沉淀分别用无水乙醇、丙酮洗涤, 真空干燥得红褐色固体 $((DPQ)_2PtCl_2)$ .

称取0.48 g $((DPQ)_2PtCl_2)$ 于25 mL反应瓶中, 加 10 mL 2-乙氧基乙醇. 搅拌, 氮气保护下加入 0.09 mL 2, 4-戊二酮、0.32 g 无水碳酸钠, 在 100 °C 加热反应 20 h. 反应混合液冷却至室温, 过滤, 沉淀分别用蒸馏水、无水乙醇和无水乙醚洗涤, 再用二氯甲烷溶解, 过滤, 将滤液中的溶剂用旋转蒸发仪蒸除, 然后真空干燥得红色固体粉末, 产率 42%.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 2.07 (d, 6H), 5.60 (s, 1H), 6.75 (m, 2H), 7.13(m, 1H), 7.53(m, 3H), 7.74(m, 5H), 8.09 (d, 1H), 9.32(d, 1H). 元素分析, 理论值( $C_{25}H_{20}PtN_2O_2$ , %): C 52.17, H 3.50, N 4.87; 测定值: C 51.37, H 3.83, N 4.70.

### 1.4 光谱测定

分别称取一定量的二苯基喹啉配体和[(DPQ)Pt(acac)]配合物于容量瓶中, 用二氯甲烷稀释至刻度, 得到浓度为  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液, 利用紫外-可见光谱仪、荧光光谱仪测定有机配体及金属配合物的吸收光谱和光致发光光谱. 紫外和荧光光谱均在室温下测定. 紫外光谱的扫描波长范围是 200~700 nm, 荧光光谱测定的狭缝宽度为 5 nm, 激发波长 388 nm.

### 1.5 器件的制备及测试

电致发光器件ITO/NPB (21 nm)/NPB: 7% [(DPQ)Pt(acac)](17.5 nm)/BCP (7 nm)/Alq<sub>3</sub> (21 nm)/Mg:Ag

(10:1 质量比)(120 nm)/Ag(10 nm)采用标准的真空蒸镀方法制备, 具体制作过程如下: 将刻好的 ITO 基板分别用洗涤剂、去离子水和有机溶剂超声清洗, 最后用UVO(紫外臭氧)处理. 然后在真空( $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ )中连续蒸发有机材料和金属电极, NPB 作空穴传输层并兼作主体材料, BCP 作空穴阻挡层, Alq<sub>3</sub> 作电子传输层, 镁银合金作阴极. 在镁金属上面镀 10 nm 银是为了防止金属电极的氧化. 有机材料蒸发速率为  $0.03 \sim 0.04 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 金属电极的蒸发速率为  $0.25 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 每个器件的发光面积为  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ . 电致发光光谱用 Ocean Optics 2000 光谱仪测量; 电流-电压-亮度特性由 R6145(Advantest)电压计、multimeter 2000(Keithley)电流计和 LS-110(Minolta)亮度计测量. 量子效率由亮度、发射光谱和电流密度的数据计算得出. 所有测量都由计算机系统自动控制(软件由本实验室编制). 电致发光器件的结构和器件中各种膜材料的分子结构如图 1 所示.

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外-可见吸收光谱

图 2 中曲线 a 和 b 分别是自由配体和配合物 [(DPQ)Pt(acac)]的紫外光谱. 自由配体在 230、245 和 343 nm 处有 3 个吸收峰, 前两者可归属为配体分子中  $\pi-\pi^*$  跃迁的吸收, 后者为配体分子中  $n-\pi^*$  跃迁的吸收. 配合物的吸收峰出现在 233、253 和 388 nm, 都发生了红移, 并且  $n-\pi^*$  跃迁的吸收发生的红移更显著. 原因可能是, 首先自由配体与金属铱形成配合物后, 使整个分子中电子的离域程度增大, 致使电子跃迁时需要的能量降低, 使吸收峰发生红移; 其次配体分子中苯环上的碳原子与金属配位后, 苯分子中的双键与喹啉环上的 C=N 双键形成一个

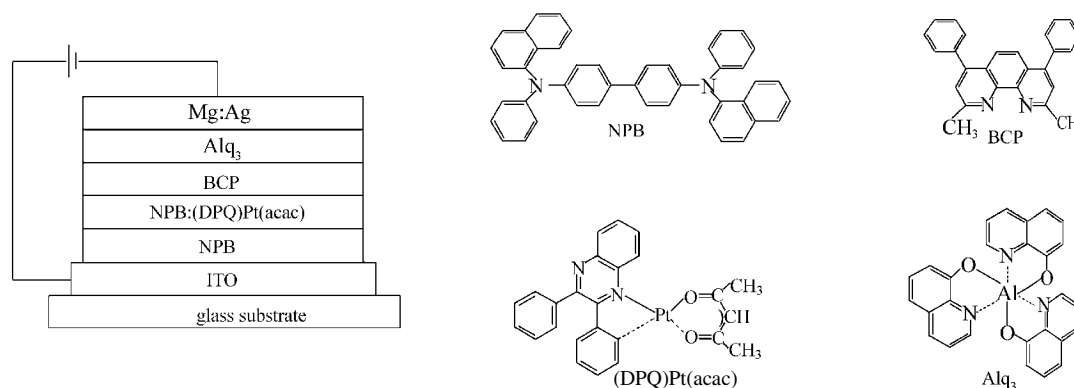


图 1 电致发光器件的结构和器件中各种膜材料的分子结构

Fig.1 Structure for EL device ITO/NPB (21 nm)/NPB: 7% [(DPQ)Pt(acac)](17.5 nm)/BCP (7 nm)/Alq<sub>3</sub> (21 nm)/Mg:Ag (10:1)(120 nm)/Ag(10 nm) and molecular structure of the materials used in the device

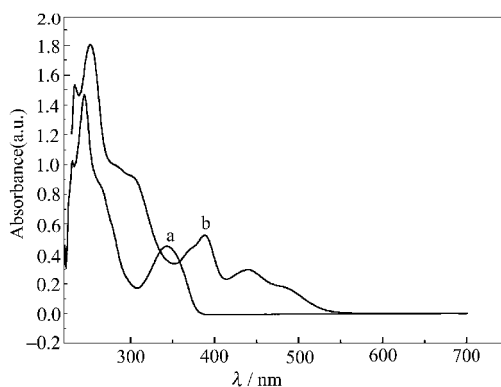


图2 自由配体(a)和配合物(b)的吸收光谱

Fig.2 The UV-Vis absorptions of ligand (DPQ) (a) and the platinum complex [(DPQ)Pt(acac)] (b) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at room temperature

共平面,使电子跃迁的能量降低,也使吸收峰红移。另外,在配合物的吸收曲线上,442和485 nm处有两个吸收峰,这分别是单重态的 $^1\text{MLCT}$ (金属到配体的电荷跃迁)和三重态的 $^3\text{MLCT}$ 的吸收峰<sup>[9]</sup>。

## 2.2 荧光光谱

图3是自由配体和配合物[(DPQ)Pt(acac)]在二氯甲烷溶液中的荧光光谱。其中曲线a和b分别是自由配体[DPQ]和配合物[(DPQ)Pt(acac)]的荧光光谱。从曲线上可以看出,自由配体在397 nm处有一发射峰,而配合物在632 nm处出现较强的发射峰。从配体到配合物,发射峰的波长发生了很大的红移。根据相关文献,在632 nm处的发光可归属于金属配合物三重态的磷光发射<sup>[9]</sup>。由此可以判断该金属配合物是一种新型的红色磷光材料,其最大发射波长在632 nm处。

## 2.3 电致发光性质

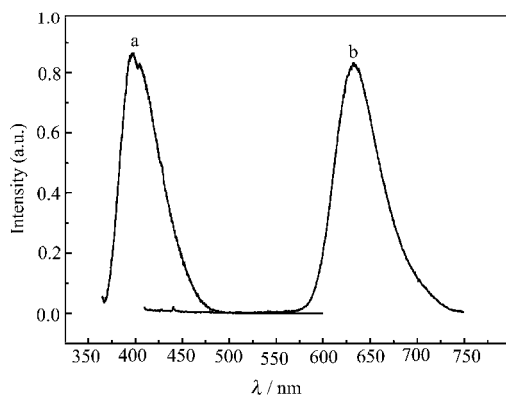


图3 自由配体(a)和配合物(b)的荧光光谱

Fig.3 The photoluminescence spectra of ligand (DPQ) (a) and the platinum complex (DPQ)Pt(acac) (b) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at room temperature

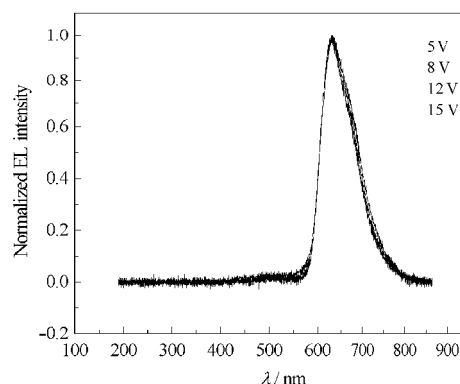


图4 器件在不同驱动电压下的电致发光光谱

Fig.4 The electroluminescence spectra of the device

图4是在不同电压驱动下器件ITO/NPB(21 nm)/NPB:7%[(DPQ)Pt(acac)](17.5 nm)/BCP(7 nm)/Alq<sub>3</sub>(21 nm)/Mg:Ag(10:1)(120 nm)/Ag(10 nm)的电致发光光谱。从曲线上可以看出,得到的是红色电致发光,其最大发射波长在630 nm,与染料的荧光光谱基本一致,其中2 nm的差异可以认为是由于溶液和固体膜之别而造成的。从电致发光光谱还可以看出,峰的位置在5~15 V的电压范围内不随驱动电压的变化而变化,发光曲线基本重合。表明BCP起到了很好的空穴阻挡作用,磷光染料和主体材料之间能够进行显著的能量转移,进而产生较强的磷光。从发射峰的波长看,在630 nm处为红光。

图5是电致发光器件的电流密度-电压-亮度( $j$ - $V$ - $L$ )特性曲线。当电压达到5.0 V时,器件有明显的红光发射,电流密度和亮度随电压的增大而增大,当驱动电压达到21 V时,达到的亮度为1516  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

图6是同一电致发光器件的流明效率-电流密度-外量子效率( $P$ - $j$ - $Q$ )特性曲线。当驱动电压为7.2 V时,器件的外量子效率达到0.66%,流明效率达到

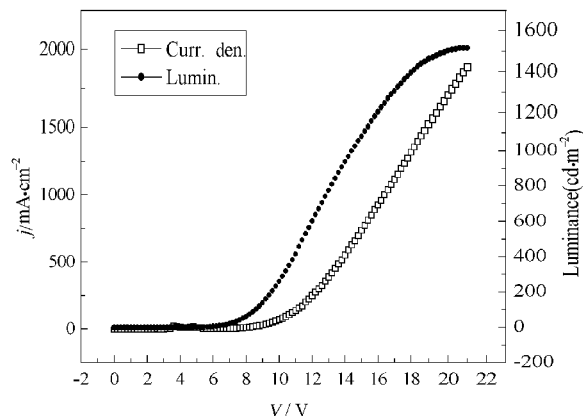


图5 器件的电流密度-电压-亮度特性曲线

Fig.5 The current density-voltage-luminance ( $j$ - $V$ - $L$ ) characteristics of the device

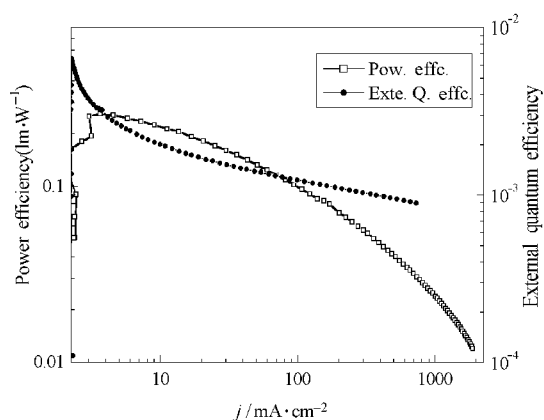


图6 器件的流明效率-电流密度-外量子效率特性曲线

Fig.6 The power efficiency-current-external quantum efficiency ( $P$ - $j$ - $Q$ ) characteristics of the device

0.26  $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ . 对材料和器件的优化工作正在进行中.

### 3 结论

成功合成了[(DPQ)Pt(acac)]配合物. 荧光光谱结果显示, 该配合物在 632 nm 处有较强的金属配合物三重态的磷光发射. 有机电致发光器件ITO/NPB (21 nm)/NPB:7%[(DPQ)Pt(acac)](17.5 nm)/BCP(7 nm)/Alq<sub>3</sub>(21 nm)/Mg:Ag(10:1)(120 nm)/Ag(10 nm)]的启动电压是 5.0 V, 器件的最大亮度为 1516  $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ , 外量子效率为 0.66%, 器件的流明效率为 0.26  $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ .

与相同配体的 Ir 配合物[(DPQ)<sub>2</sub>Ir(acac)]相比<sup>[10]</sup>, [(DPQ)Pt(acac)]的发光波长蓝移.

### References

- Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature*, **2000**, **403**: 750
- Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature*, **1998**, **395**: 151
- Pomestcheako, I. E.; Luman, C. R.; Hissler, M.; Ziesler, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**: 1394
- Zhang, G. L.; Liu, Z. H.; Guo, H. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**: 889 [张国林, 刘泽华, 郭海清. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**: 889]
- Zhang, G. L.; Liu, Z. H.; Guo, H. Q.; Chuai, Y. T.; Zhen, C. G.; Zou, D. C. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2004**, **25**: 397 [张国林, 刘泽华, 郭海清, 啜玉涛, 甄常刮, 邹德春. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2004**, **25**: 397]
- Chen, X. W.; Liao, J. L.; Liang, Y. M.; Ahmed, M. O.; Tseng, H. E.; Chen, S. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 636
- Duan, J. P.; Sun, P. P.; Cheng, C. H. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**: 224
- Ohta, A.; Masano, S.; Iwakura, S.; Tamura, A.; Watahiki, H.; Tsutsui, M.; Akita, Y.; Watanabe, T. *J. Heterocycl. Chem.*, **1982**, **19**: 465
- Lamansky, S.; Djarovich, P.; Murphy, D.; Razzaq, F. A.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**: 4304
- Zhang, G. L.; Guo, H. Q.; Chuai, Y. T.; Zou, D. C. *Acta Chim. Sin.*, **2005**, **63**: 143 [张国林, 郭海清, 啜玉涛, 邹德春. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2005**, **63**: 143]

## Synthesis and Electrophosphorescence of a Red Platinum (II) Quinoxaline Complex\*

ZHANG, Guo-Lin<sup>1,3</sup> CHUAI, Yu-Tao<sup>2</sup> GUO, Hai-Qing<sup>1</sup> ZOU, De-Chun<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Application; <sup>2</sup>Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871; <sup>3</sup>School of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036)

**Abstract** The synthesis and luminescence study of a new platinum quinoxaline complex are reported. The complex, [(DPQ)Pt(acac)](DPQ=2, 3-diphenylquinoxaline, acac=2, 4-pentanedione) was synthesized by reaction of 2, 3-diphenylquinoxaline with K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> and shows strong <sup>1</sup>MLCT (singlet metal to ligand charge-transfer) and <sup>3</sup>MLCT (triplet metal to ligand charge-transfer) absorption at 442 and 485 nm, respectively. Organic light emitting diode (OLED) with a configuration of [ITO/NPB(21 nm)/NPB:7% (DPQ)Pt(acac)(17.5 nm)/BCP(7 nm)/Alq<sub>3</sub>(21 nm)/Mg:Ag(10:1)(120 nm)/Ag(10 nm)] (ITO: indium tin oxide; NPB: 4, 4'-bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenyl-amino] biphenyl; BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline; Alq<sub>3</sub>: tris(8-hydroxyquinoline) aluminum) shows a red emission at 632 nm with an external quantum efficiency of 0.66% at 7.2 V and brightness of 1516  $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$  at 21 V. The power efficiency of the device was 0.26  $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$  at 7.2 V.

**Keywords:** Photoluminescence, Heavy metal complex, Triplet, Platinum (II) quinoxaline, OLED

Received: April 20, 2005; Revised: June 6, 2005. Correspondents: GUO, Hai-Qing (E-mail: guohq@pku.edu.cn; Tel & Fax: 010-62755702) and ZOU, De-Chun (E-mail: dczou@pku.edu.cn). \*The Project Supported by the Grant 863 Program of China (2002AA324080), NSFC(90401028, 20474003) and NKBRP(2002CB613405)