



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103619859 B

(45) 授权公告日 2016.01.06

(21) 申请号 201280026446.0
 (22) 申请日 2012.05.30
 (30) 优先权数据
 61/491,711 2011.05.31 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2013.11.29
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/CN2012/076252 2012.05.30
 (87) PCT国际申请的公布数据
 WO2012/163273 EN 2012.12.06
 (73) 专利权人 港大科桥有限公司
 地址 中国香港数码港道100号数码港四
 座405A室
 (72) 发明人 支志明 李凯
 (74) 专利代理机构 北京兆君联合知识产权代理
 事务所(普通合伙) 11333
 代理人 胡敬红
 (51) Int. Cl.
 C07F 15/00(2006.01)
 C09K 11/06(2006.01)
 H05B 33/14(2006.01)
 (56) 对比文件
 US 2005/0233167 A1,2005.10.20,
 CN 100445294 C,2008.12.24,

WO 2006/058535 A2,2006.06.08,
 Takeyoshi Yagyu et al..Synthesis and
 Characterization of a Manganese(III) Complex
 with a Tetradentate N-Heterocyclic Carbene
 Ligand. 《Organometallics》.2009,第28卷(第7
 期),
 Sebastian Ahrens et al..Detour-free synthesis
 of platinum-bis-NHC chloride complexes,their
 structure and catalytic activity in the CH
 activation of methane. 《Inorganica Chimica
 Acta》.2006,第359卷
 Anke Meyer et al..Platinum(II)
 Complexes with Tetradentate Dianionic
 (O ^ C* ^ C* ^ O)-Ligands.
 《Organometallics》.2011,第30卷
 Kai Li et al..Blue electrophosphorescent
 organoplatinum(II) complexes with dianionic
 tetradentate bis(carbene) ligands. 《Chemical
 Communication》.2011,第47卷(第32期),
 审查员 张洁

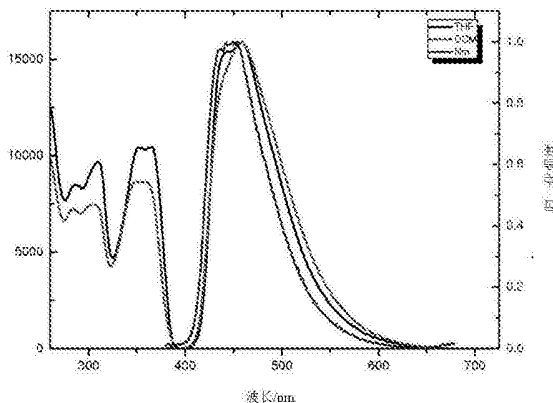
权利要求书3页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称
 磷光材料的制备及其应用

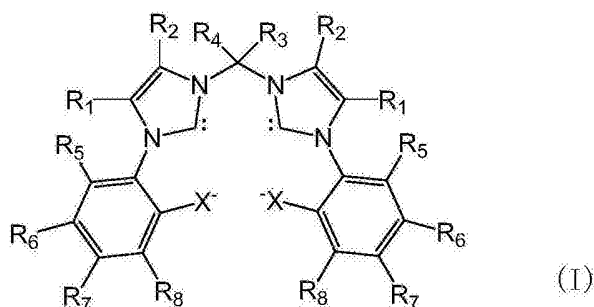
(57) 摘要

本发明主要涉及用于铂(II)配合物制备的
 双-(N-杂环卡宾)亚烷基四齿配体的铂(II)
 配合物、四齿双-(N-杂环卡宾)亚烷基配体
 以及它的配位体前体。铂(II)配合物的量子效
 率被提高了,具有深蓝色的蓝光发射,可以用于
 带有双-(N-杂环卡宾)亚烷基配体的铂(II)
 配合物的电致发光层的OLED制模。

CN 103619859 B



1. 具有双 - 阴离子 - 双 - (N- 杂环卡宾) 亚烷基的四齿配位体, 结构如下:



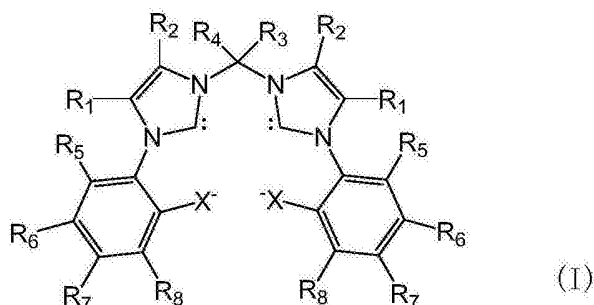
其中, R_1 - R_8 分别为氢, 氟, 氯, 溴, 碘;

其中, R_1 - R_8 中的至少一个不为氢;

其中, X 分别为氧或硫。

2. 根据权利要求 1 所述的四齿配位体, 其中 R_6 为氟。

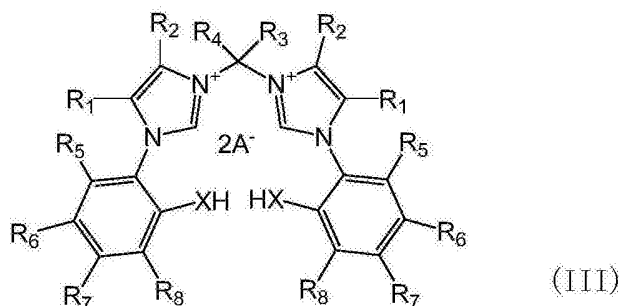
3. 具有双 - 阴离子 - 双 - (N- 杂环卡宾) 亚烷基的四齿配位体, 结构如下:



其中, R_1 - R_8 中的 R_6 为甲基或叔丁基, 其余为氢;

其中, X 为氧。

4. 权利要求 1 所述四齿配位体的前体, 结构如下:



其中, R_1 - R_8 分别为氢, 氟, 氯, 溴, 碘,

其中, R_1 - R_8 中的至少一个不为氢,

其中, X 分别为氧或硫,

其中, A^- 是氯离子, 溴离子, 碘离子, 甲苯磺酸阴离子, 对溴苯磺酸阴离子或三氟甲磺酸阴离子;

或者其中 XH 中的 H 被甲基所取代。

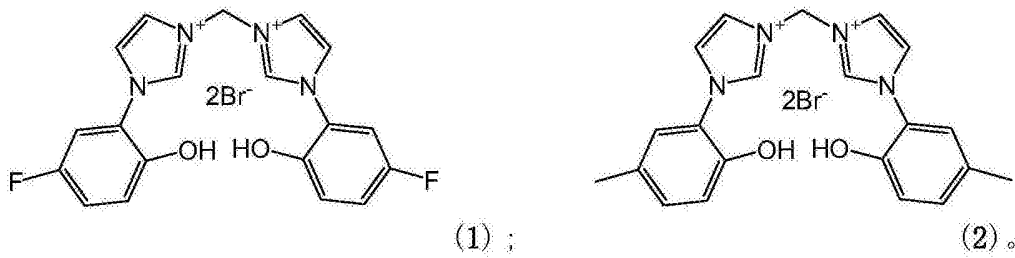
5. 根据权利要求 4 所述的前体, 其中 R_6 为氟。

6. 根据权利要求 4 所述的前体, 其中 A^- 是溴离子。

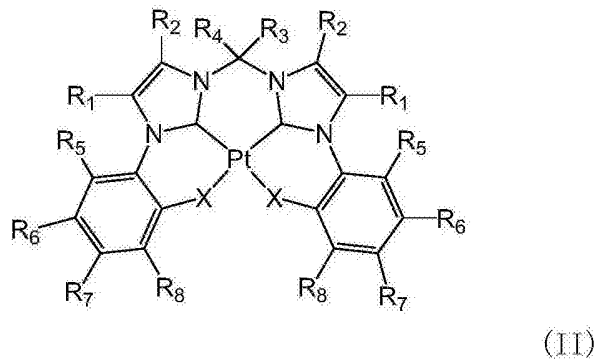
7. 权利要求 3 所述四齿配位体的前体, 为 1', 1'-双[(4-叔丁基-2-羟基苯基)-1H-咪

唑鎓]-3',3'-甲烷二溴化物、或1',1'-双[(4-甲基-2-羟基苯基)-1H-咪唑鎓]-3',3'-甲烷二溴化物。

8. 根据权利要求4或7所述的前体,其结构如下:



9. 具有权利要求1所述配位体的四齿双-(N-杂环卡宾)亚烷基配体的铂(II)配合物,具有如下结构:



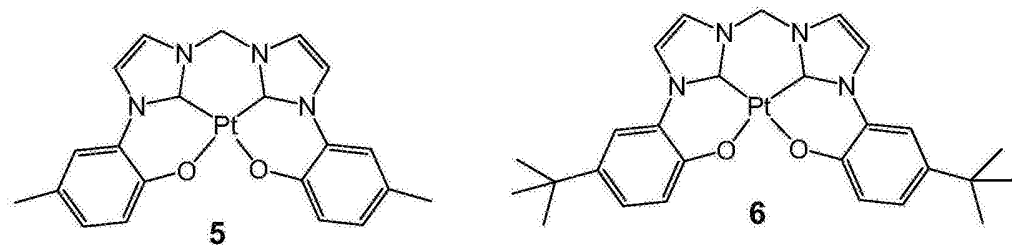
其中, R_1 - R_8 分别为氢,氟,氯,溴,碘,

其中, R_1 - R_8 中的至少一个不为氢,

其中, X分别为氧或硫。

10. 根据权利要求9所述的四齿双-(N-杂环卡宾)亚烷基配体的铂(II)配合物,其中 R_6 为氟。

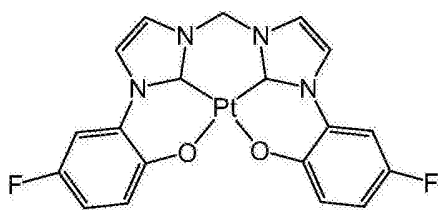
11. 具有权利要求3所述配位体的四齿双-(N-杂环卡宾)亚烷基配体的铂(II)配合物,具有如下结构:



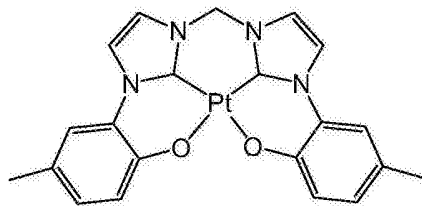
12. 根据权利要求9或11所述的四齿双-(N-杂环卡宾)亚烷基配体的铂(II)配合物,其中四齿配体的铂(II)配合物具有最大波长小于470纳米的蓝光发射。

13. 根据权利要求12所述的四齿双-(N-杂环卡宾)亚烷基配体的铂(II)配合物,其中,四齿配体的铂(II)配合物具有在溶液中量子效率至少5%的蓝光发射。

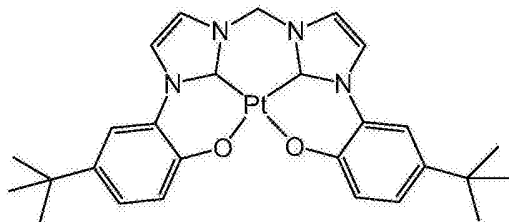
14. 根据权利要求9或11所述的四齿双-(N-杂环卡宾)亚烷基配体的铂(II)配合物,其结构如下:



(4) ;



(5) ; 或者



(6) 。

15. 权利要求 9 或 11 所述的四齿双-(N-杂环卡宾)亚烷基配体的铂(II)配合物的制备方法,其中,权利要求 4 或 7 所述的前体在质子受体的存在下与 Pt(II) 盐结合。

16. 根据权利要求 15 所述方法,其中,质子受体为叔胺。

17. 根据权利要求 15 所述方法,其中, Pt(II) 盐为 Pt(II) 卤化物。

18. 根据权利要求 17 所述方法,其中, Pt(II) 卤化物是 $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ 。

19. 有机发光二极管,其特征在于具有含权利要求 9 或 11 所述的四齿双-(N-杂环卡宾)亚烷基配体的铂(II)配合物的电致发光层。

20. 根据权利要求 19 所述的有机发光二极管,其中四齿双-(N-杂环卡宾)亚烷基配体的铂(II)配合物在稀释溶液中具有弱结构性的蓝光发射,最大波长小于 470nm,量子产率 Φ 大于 5%。

磷光材料的制备及其应用

[0001] 相关申请

[0002] 该申请要求享有美国临时申请的优先权,在先申请的申请号为 61/491,711,申请日为 2011 年 5 月 31 日。因此也包括表格、图例、制图在内的全文内容的参考文献。

技术领域

[0003] 本发明涉及一类磷光材料、该类材料的制备方法以及使用此类材料的有机发光二极管(OLED)。

背景技术

[0004] 最初的有机发光二极管是由唐等人在(U.S. Patent 4,356,429)和在(Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 12, 913)中首次披露的。随后出现大量关于 OLED 器件结构及其发光材料应用的研究。这些发光二极管对元件有如下要求:(1)超薄;(2)自发光;(3)低工作电压且高效能;(4)高对比度和高分辨率的显示。

[0005] OLED 元件具备的 25% 的单峰和 75% 的三线态激子,因此磷光材料成为放射性材料发展的主要方向。磷光材料制备元件的显示效率一般要高于荧光材料制备元件。铂配合物是一类能够提供高发光量子效率和良好热稳定性的放射性材料。高性能的 OLEDs 采用铂(II)配合物制备(Yan et al., Appl. Phys. Lett. 2007, 91(6)063508; Che et al., Chemistry-A European Journal 2010, 16(1), 233)。

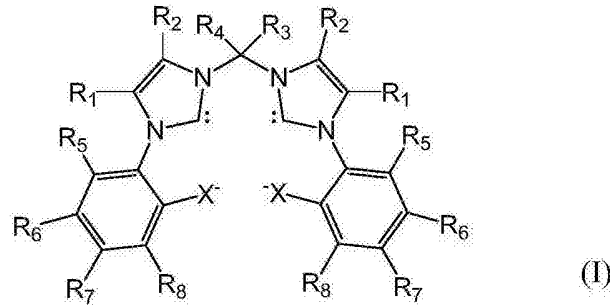
[0006] 尽管制备蓝色发光磷光材料已被证明具有挑战性,仍然无法通过铂(II)配合物制备高性能和使用寿命长的蓝色发光 OLEDs。要调整铂(II)配合物的发光颜色,适当的共轭长度的配位体是必不可少的。制备蓝色发光的中性铂(II)配合物,通过协调两个二齿配位体到 Pt(II)中心,从而得到最初的蓝色发光铂(II)配合物(Brooks et al., Inorg. Chem. 2002, 41, 3055; and Unger et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 10214)。形成这些双齿配位体铂(II)配合物的元件的寿命和稳定性较四齿铂(II)配合物元件要差。配位体含两个以上的芳基,非共轭单元耦合,没有波长小于 480nm 的发射峰(U.S. Patent No. 7,026,480, U.S. Patent No. 6,653,654)。蓝色发光材料不是由此类三齿或四齿配体产生。对于四齿铂(II)蓝色发光材料,共轭基连接配体芳基的研究,未能得到波长小于 480nm 的发射峰(U.S. Patent No. 7,361,415, U.S. Patent No. 7,691,495 and U.S. Published Patent Application 2007/0103060A1)。

[0007] N-杂环卡宾(NHC)是强的 σ 电子供体,但是是弱的 π 电子受体。Meyer 等人在(Organometallics, 2011, 30(11), 2980)中披露,使用环金属铂(II)配合物与 π -结合的短配体进行反应,没有发射光谱的报告。

发明内容

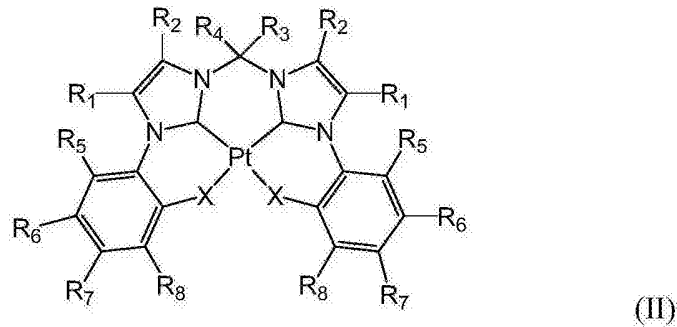
[0008] 本发明的实施例针对包含双-(N-杂环卡宾)亚烷基的四齿配位体,结构见双-阴离子-双-卡宾形式的结构式 I:

[0009]



[0010] 其中 R_1 - R_8 分别为氢, 氟, 氯, 溴, 碘, 羟基, 烷基, 取代的烷基, 环烷基, 取代的环烷基, 芳基, 取代芳基, 酰基, 烷氧基, 酰氧基, 氨基, 硝基, 酰氨基, 芳烷基, 氰基, 羧基, 硫代基, 苯乙烯基, 氨基羰基, 氨基甲酰基, 芳氧基羰基, 苯氧基羰基或烷氧羰基; 并且 R_1 - R_8 中至少有一个不是氢; X 是氧, 氮- R_9 , 硫, 磷- R_9 , 硒, R_9 为氢或者烷基。本发明一个实施例中, R_6 不是氢。本发明一个实施例中, R_8 不是氢。本发明的实施例针对由包含双-(N-杂环卡宾)的配位体制备稳定的蓝色发光铂(II)配合物, 双-(N-杂环卡宾)的配位体中四齿配体 I 的电子供体的取代基 X 在结构 II 铂配合物的阴离子上。

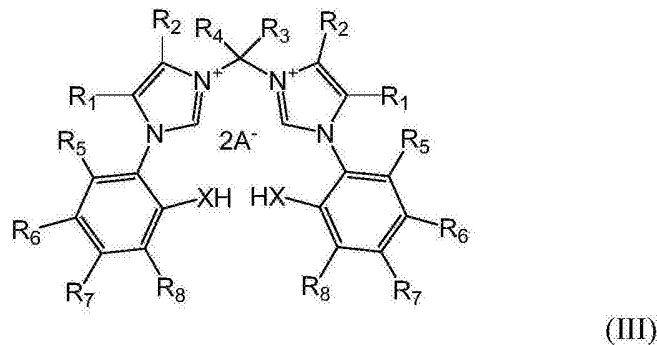
[0011]



[0012] 其中 R_1 - R_7 分别为氢, 氟, 氯, 溴, 碘, 羟基, 烷基, 取代的烷基, 环烷基, 取代的环烷基, 芳基, 取代芳基, 酰基, 烷氧基, 酰氧基, 氨基, 硝基, 酰氨基, 芳烷基, 氰基, 羧基, 硫代基, 苯乙烯基, 氨基羰基, 氨基甲酰基, 芳氧基羰基, 苯氧基羰基或烷氧羰基; 并且 R_1 - R_8 中至少有一个不是氢; X 是氧, 氮- R_9 , 硫, 磷- R_9 , 硒, R_9 为氢或者烷基。本发明一个实施例中, R_6 不是氢。本发明一个实施例中, R_8 不是氢。

[0013] 在本发明的一个实施例中, 四齿配位体前体的质子化形式:

[0014]

[0015] 其中 R_1 - R_7 分别为氢, 氟, 氯, 溴, 碘, 羟基, 烷基, 取代的烷基, 环烷基, 取代的环烷

基,芳基,取代芳基,酰基,烷氧基,酰氧基,氨基,硝基,酰氨基,芳烷基,氰基,羧基,硫代基,苯乙烯基,氨基羰基,氨基甲酰基,芳氧基羰基,苯氧基羰基或烷氧羰基;并且 R_1-R_8 中至少有一个不是氢;X 是氧,氮 $-R_9$, 硫,磷 $-R_9$, 硒, R_9 为氢或者烷基;A⁻ 是氯化物,溴化物,碘化物,甲苯磺酸酯,对溴苯磺酸盐,三氟甲磺酸酯,或其它亲核性低的阴离子。本发明一个实施例中, R_6 不是氢。本发明一个实施例中, R_8 不是氢。

[0016] 制备四齿配位体前体 III 的一系列反应见图 1, 其中 A⁻ 是 Br⁻。合成反应通过 X 保护的邻卤代反应, 咪唑不取代和 4- 取代, 或者 4, 5- 取代苯酚, 硫醇, 硒醇, 苯胺, N- 烷基苯胺, 磷酸一苯酯或 P- 烷基磷酸一苯酯。技术纯熟条件下, 可得到 N- 芳基取代咪唑二取代宝石二卤代烷烃, 或功能相当的亲核取代。受保护的前体中 XH 中的 H 由保护基团取代, 也可以氢取代, 例如甲基取代。其反应结果为在 X 保护的双 - (N- 杂环卡宾) 亚烷基前体中, 当出现脱保护时, 双 - (N- 杂环卡宾) 亚烷基配位体被提供作为在四质子化形式的前体。根据本发明的一个实施例, 典型的四 - 质子化双 - (N- 杂环卡宾) 亚烷基配位体前体见图 2。

[0017] 根据本发明的一个实施例, 典型的四齿双 - (N- 杂环卡宾) 亚烷基配位体铂(II) 配合物见图 4。根据本发明的一个实施例, 四齿双 - (N- 杂环卡宾) 亚烷基配位体铂(II) 配合物具有一个电声结构吸收带, 最大峰值在 350nm 左右, 摩尔吸光系数约为 $1 \times 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, 在溶液中, 具有结构性弱的发射峰, 最大在 460nm 左右, 光量子产率 Φ 超过 5%, 存在期 τ 大于 $1.5 \mu\text{s}$ 。根据本发明的一个实施例, 双 - (N- 杂环卡宾) 亚烷基配位体铂(II) 配合物的蓝光发射, 在稀释溶液中具有最大峰值低于 470nm 以及光量子产率超过 5% 的蓝光发射。双 - (N- 杂环卡宾) 亚烷基配位体铂(II) 配合物是一个平面四边形的中性铂(II) 配合物, 刚性、热稳定, 热分解出现在 280°C 以上。

[0018] 在本发明的一个实施例中, 质子化的四亚烷基双 - (N- 杂环卡宾) 配位体前体结合 Pt(II) 盐形成四齿双 - (N- 杂环卡宾) 亚烷基配体的铂(II) 配合物, 见图 3。铂(II) 盐可以是溶剂化的或未溶剂化的铂卤化物或者其等效物。例如采用二甲亚砜溶剂化的 PtCl_2 , $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ 都可以被使用。质子受体, 如胺存在下, 溶液中发生络合反应。在本发明的一个实施例中, 质子受体是一类叔胺, 例如但不限于以下: 三甲胺, 三乙胺, 吡啶, N, N, N, N- 四甲基乙二胺以及 1, 4- 二甲基哌嗪。

[0019] 根据本发明的一个实施例, 四齿双 - (N- 杂环卡宾) 亚烷基配体铂(II) 配合物分散并固定化在惰性聚合物基体上, 例如但不限于以下: 聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA), 从而在一个聚合物的重量比大于等于 1% 的蓝色光谱区域, 以形成一个高电子发射膜。室温下通过积分球法测得该膜的绝对量子发射产率为 30% 左右。溶液中的双 - (N- 杂环卡宾) 亚烷基配体铂(II) 配合物在该膜的最大发射峰可出现大小达到 10nm 的蓝移, 从而可以看出聚合物分散体中的固溶体的状态。根据国际照明委员会标准, 该膜的发射色度为 $\text{CIE}_{x,y} < 0.2$ 和 $\text{CIE}_{x,y} < 0.3$ 。如, 配合物 4, $\text{CIE}_{x,y}$ 为 (0.15, 0.10), 见图 4, 接近于较理想的深蓝色, 深蓝色的 $\text{CIE}_{x,y}$ 为 (0.14, 0.10)。

[0020] 所有的专利和出版物无论在参考文献、全文, 还是图或者表格提及或引用本文, 均不符合本规范的明确了实效性。

附图说明

[0021] 图 1 所示为四齿双 - (N- 杂环卡宾) 配位体前体的制备反应方案。

[0022] 图 2 所示为三个典型的四齿双-(N-杂环卡宾)配位体前体的结构。

[0023] 图 3 所示由四齿双-(N-杂环卡宾)配位体前体转换到四齿双-(N-杂环卡宾)配位体配合物的反应方案。

[0024] 图 4 为三个典型的四齿双-(N-杂环卡宾)配体的铂(II)配合物 4-6 的结构。

[0025] 图 5 为配合物 5 的 X-射线晶体结构:a)热椭球在 50% 的概率水平的透视图,为便于观察排除氢原子和溶剂化分子干扰;b)沿 c 轴的堆积图。

[0026] 图 6 为配合物 4 在二甲基甲酰胺的二氯甲烷溶液(19:1, v/v),十二烷基硫酸钠-二甲基甲酰胺溶液(19:1, v/v)(蓝移),含配合物 4 的聚(甲基丙烯酸甲酯)膜(1wt%)(仅有发射和进一步蓝移)中的吸收和发射光谱,吸收低于 382,发射高于 382。

[0027] 图 7 为配合物 5 在二甲基甲酰胺的二氯甲烷溶液(19:1, v/v),十二烷基硫酸钠-二甲基甲酰胺溶液(19:1, v/v)(蓝移),含配合物 5 的聚(甲基丙烯酸甲酯)膜(1wt%)(仅有发射和进一步蓝移)中的吸收和发射光谱,吸收低于 382,发射高于 382。

[0028] 图 8 为配合物 6 在十二烷基硫酸钠-二甲基甲酰胺溶液(19:1, v/v)(蓝移),含配合物 6 的聚(甲基丙烯酸甲酯)膜(1wt%)(仅有发射和进一步蓝移)中的吸收和发射光谱,吸收低于 382,发射高于 382。

[0029] 图 9 为配合物 4-7 的热重曲线。

[0030] 图 10 为构建配合物 5 所需的带有发光层的典型的 OLED 所使用的 NPB, 2-TNATA, TPBi 的化学结构。

[0031] 图 11 为构建配合物 5 所需的带有发光层的典型的 OLED 电致发光光谱。

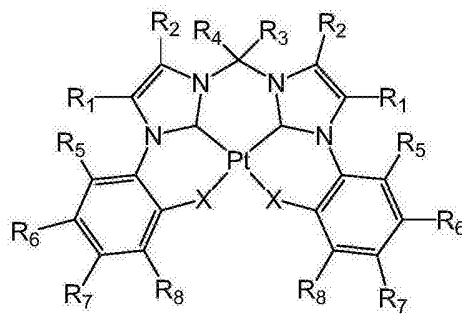
[0032] 图 12 为典型的带有包含配合物 5 的发光层的 OLED 的 JVB 曲线。

具体实施方式

[0033] 以下通过举例,说明用于实施本发明的程序。但本发明不局限于这些实施例。除非另有说明,百分数均按重量计,所有溶剂混合物的比例按体积计。

[0034] 发明概要

[0035]



(II)

[0036] 本发明的实施例针对结构 II 双阴离子四齿双-(N-杂环卡宾)配位体的蓝色磷光铂(II)配合物:其中 R_1 - R_8 分别为氢,氟,氯,溴,碘,羟基,烷基,取代的烷基,环烷基,取代的环烷基,芳基,取代芳基,酰基,烷氧基,酰氧基,氨基,硝基,酰氨基,芳烷基,氰基,羧基,硫代基,苯乙烯基,氨基羰基,氨基甲酰基,芳氧基羰基,苯氧基羰基或烷氧羰基;X 分别为氧,氮,硫,磷,或硒。本发明的其他实施例针对双-(N-杂环卡宾)的四齿配体的制备,其中 R_1 - R_8

中的至少一个不为氢,并且 OLEDs 包含四齿双-(N-杂环卡宾)配体的铂(II)配合物。

[0037] 材料与方法

[0038] 所有的起始原料为市售材料。光物理测量使用的溶剂为色谱纯级别。由北京中国科学院化学研究所进行元素分析。快原子轰击(FAB)质谱,采用 Finnigan Mat95 型质谱仪测得。¹H(300MHz or 400MHz)核磁共振波谱采用 DPX300 型和 Avance400Bruker FT 型核磁共振波谱仪进行记录。紫外-可见光谱采用 Perkin-Elmer Lambda19 型紫外分光光度计测定。298K 上的稳态激发和发射光谱以及石英沉积膜上的光致发光通过带有 Hamamatsu R928PMT 型检测器的 Spex1681Fluorolog-2Model F111 型分光光度计进行测定。除非另行规定,光物理测量所需溶液都在高真空条件下进行至少四次冷冻-抽气-解冻循环进行在线脱气。发射寿命通过 Quanta-Ray Q-switch DCR-3Nd:YAG 型脉冲激光系统进行测定。发射量子产率采用脱气的乙腈溶液([Ru(bpy)₃](PF₆)₂(bpy=2, 2'-bipyridine))进行测定,计算方法为 $\phi_s = \phi_r (B_r/B_s) (n_s/n_r)^2 (D_s/D_r)$, 公式中,下标 s 和 r 分别指代样品和参比标准溶液, n 指代溶剂的折射率, D 为积分强度, ϕ 为发光量子产率。B 量通过公式 $B = 1 - 10^{-AL}$ 进行计算,公式中 A 为激发波长下的吸光度, L 为光程长度。波长及 ϕ 的误差分别在 1nm 和 10%。

[0039] 根据文献方法(Lygo 等人, Tetrahedron Lett., 1999, 40, 1389), 在 K₂CO₃ 中通过 4-甲基-2-溴苯酚和 4-(叔丁基)-2-溴苯酚与 MeI 的反应, 制备 4-甲基-2-溴苯甲醚和 4-(叔丁基)-2-溴苯甲醚。其中 4-甲基-2-溴苯甲醚:¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.36 (d, J=2.1Hz, 1H), 7.05 (dd, J=8.3Hz, 2.1Hz, 1H), 6.79 (d, J=8.3Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 2.28 (s, 3H); 4-(叔丁基)-2-溴苯甲醚:¹H-NMR(300MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.54 (d, J=2.2Hz, 1H), 7.27 (dd, J=8.6Hz, 2.2Hz, 1H), 6.83 (d, J=8.6Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 1.28 (s, 9H)。

[0040] 2-(1H-咪唑-1-yl)苯甲醚:在氮气保护下,向含有咪唑(1.0g, 15mmol)的脱气的二甲基亚砜溶液(20mL)中添加溴苯甲醚(1.25mL, 10mmol), KOH(1.12g, 20mmol)和 Cu₂O(280mg, 2mmol)。将得到的混合物在氮气保护下,在 140℃ 搅拌 24 小时。后冷却至室温,将混合物倒入乙酸乙酯中(EA)(50mL),并过滤。将滤液进行水洗(50mL×3),后用无水硫酸镁干燥。经过旋转蒸发后,粗的油状物采用硅胶柱色谱法进行纯化,洗脱剂采用乙酸乙酯/甲醇(9/1, v/v),得到浅黄色液体(50%)。¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.79 (s, 1H), 7.36 (t, J=7.8Hz, 1H), 7.28 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.05 (m, 2H), 3.85 (s, 3H)。

[0041] 4-氟-2-(1H-咪唑-1-yl)苯甲醚:在氮气保护下,向含有咪唑(1.0g, 15mmol)的脱气的二甲基亚砜溶液(20mL)中添加 4-氟-2-溴苯甲醚(1.25mL, 10mmol), KOH(1.12g, 20mmol)和 Cu₂O(280mg, 2mmol)。将得到的混合物在氮气保护下,在 140℃ 搅拌 24 小时。后冷却至室温,将混合物倒入乙酸乙酯中(EA)(50mL),并过滤。将滤液进行水洗(50mL×3),后用无水硫酸镁干燥。经过旋转蒸发后,粗的油状物采用硅胶柱色谱法进行纯化,洗脱剂采用乙酸乙酯/甲醇(9/1, v/v),得到浅黄色液体(47%)。¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.82 (s, 1H), 7.21 (m, 1H), 7.17 (m, 1H), 7.07 (m, 2H), 7.00 (m, 1H), 3.84 (s, 3H)。

[0042] 4-甲基-2-(1H-咪唑-1-yl)苯甲醚:在氮气保护下,向含有咪唑(1.0g, 15mmol)的脱气的二甲基亚砜溶液(20mL)中添加 4-甲基-2-溴苯甲醚(1.25mL, 10mmol), KOH(1.12g, 20mmol)和 Cu₂O(280mg, 2mmol)。将得到的混合物在氮气保护下,在 140℃ 搅拌

24 小时。后冷却至室温,将混合物倒入乙酸乙酯中 (EA) (50mL),并过滤。将滤液进行水洗 (50mL×3),后用无水硫酸镁干燥。经过旋转蒸发后,粗的油状物采用硅胶柱色谱法进行纯化,洗脱剂采用乙酸乙酯/甲醇 (9/1, v/v),得到浅黄色液体 (57%)。¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.78 (s, 1H), 7.16 (m, 3H), 7.09 (d, J=1.8Hz, 1H), 6.94 (d, J=8.4Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.33 (s, 3H)。

[0043] 4-叔丁基-2-(1H-咪唑-1-yl)苯甲醚:在氮气保护下,向含有咪唑 (1.0g, 15mmol) 的脱气的二甲基亚砷溶液 (20mL) 中添加 4-甲基-2-溴苯甲醚 (1.25mL, 10mmol), KOH (1.12g, 20mmol) 和 Cu₂O (280mg, 2mmol)。将得到的混合物在氮气保护下,在 140℃ 搅拌 24 小时。后冷却至室温,将混合物倒入乙酸乙酯中 (EA) (50mL),并过滤。将滤液进行水洗 (50mL×3),后用无水硫酸镁干燥。经过旋转蒸发后,粗的油状物采用硅胶柱色谱法进行纯化,洗脱剂采用乙酸乙酯/甲醇 (9/1, v/v),得到浅黄色液体 (47%)。¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.77 (s, 1H), 7.37 (dd, J₁=8.6Hz, J₂=2.4Hz, 1H), 7.27 (d, J=2.4Hz, 1H), 7.21 (1H), 7.17 (1H), 6.99 (d, J=8.6Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 1.32 (s, 9H)。

[0044] 1,1'-双[(2-甲氧基苯基)-1H-咪唑]-3,3'-甲烷二溴化物:在 110℃ 下,含 2-(1H-咪唑-1-yl)苯甲醚 (0.82g, 4.7mmol) 和溴甲烷 (1mL, 14mmol) 的溶液在 5mL 四氢呋喃中回流 48h。冷却至室温后通过抽滤得到的白色沉淀物,用四氢呋喃洗涤,经风干得到 0.9g 固体 (73%)。¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) 10.01 (s, 2H), 8.30 (m, 2H), 8.22 (m, 2H), 7.64 (m, 4H), 7.41 (d, J=8.3Hz, 2H), 7.22 (t, J=7.7Hz, 2H), 6.90 (s, 2H), 3.90 (s, 6H)。

[0045] 1,1'-双[(4-氟-2-甲氧基苯基)-1H-咪唑]-3,3'-甲烷二溴化物:在 110℃ 下,含 4-氟-2-(1H-咪唑-1-yl)苯甲醚 (0.90g, 4.7mmol) 和溴甲烷 (1mL, 14mmol) 的溶液在 5mL 四氢呋喃中回流 48h。冷却至室温后通过抽滤得到的白色沉淀物,用四氢呋喃洗涤,经风干得到白色固体,产率 70%。¹H-NMR (400MHz, MeOD) δ (ppm) 8.33 (d, J=2.1Hz, 2H), 8.11 (d, J=2.1Hz, 2H), 7.66 (m, 2H), 7.40 (m, 4H), 7.11 (s, 2H), 3.98 (s, 6H)。注:在 MeOD 溶剂中,没有出现咪唑 NCHN 信号。

[0046] 1,1'-双[(4-甲基-2-甲氧基苯基)-1H-咪唑]-3,3'-甲烷二溴化物:在 110℃ 下,含 4-甲基-2-(1H-咪唑-1-yl)苯甲醚 (0.88g, 4.7mmol) 和溴甲烷 (1mL, 14mmol) 的溶液在 5mL 四氢呋喃中回流 48h。冷却至室温后通过抽滤得到的白色沉淀物,用四氢呋喃洗涤,经风干得到白色固体,产率 70%。¹H-NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) 9.93 (s, 2H), 8.26 (m, 2H), 8.20 (m, 2H), 7.47 (d, J=1.6Hz, 2H), 7.44 (dd, J₁=8.6Hz, J₂=1.6Hz, 2H), 7.31 (d, J=8.6Hz, 2H), 6.86 (s, 2H), 3.88 (s, 3H), 2.33 (s, 3H)。

[0047] 1,1'-双[(4-叔丁基-2-甲氧基苯基)-1H-咪唑]-3,3'-甲烷二溴化物:在 110℃ 下,含 4-叔丁基-2-(1H-咪唑-1-yl)苯甲醚 (1.08g, 4.7mmol) 和溴甲烷 (1mL, 14mmol) 的溶液在 5mL 四氢呋喃中回流 48h。冷却至室温后通过抽滤得到的白色沉淀物,用四氢呋喃洗涤,经风干得到白色固体,产率 74%。¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) 10.00 (s, 2H), 8.31 (m, 2H), 8.24 (m, 2H), 7.64 (m, 4H), 7.33 (d, J=8.8Hz, 2H), 6.89 (s, 2H), 3.89 (s, 3H), 1.28 (s, 18H)。

[0048] 1,1'-双[(2-羟基苯基)-1H-咪唑鎓]-3,3'-甲烷二溴化物:在 120℃ 下,1,1'-双[(2-甲氧基苯基)-1H-咪唑]-3,3'-甲烷二溴化物 (0.81g, 1.55mmol) 溶液在溴化氢 (48wt.% aq. 6.5mL)/醋酸 (6.5mL) 混合溶液中加热回流 48h。反应结束后,混合物

经旋转蒸发,得到残余物加入丙酮,生成褐色固体沉淀,经乙酸乙酯洗涤并过滤,使用二甲基甲酰胺/乙酸乙酯使之再沉淀,得到白色固体(0.52g,68%)。¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆) δ(ppm) 11.08(br s, 2H), 9.99(s, 2H), 8.29(s, 2H), 8.22(s, 2H), 7.57(d, J=7.86Hz, 2H), 7.44(t, J=7.77Hz, 2H), 7.19(d, J=8.13Hz, 2H), 7.06(t, J=7.58Hz, 2H), 6.90(s, 2H)。

[0049] 1,1'-双[(4-氟-2-羟基苯基)-1H-咪唑鎓]-3,3'-甲烷二溴化物(1):在120℃下,1,1'-双[(4-氟-2-甲氧基苯基)-1H-咪唑鎓]-3,3'-甲烷二溴化物溶液在溴化氢(48wt.%aq. 6.5mL)/醋酸(6.5mL)混合溶液中加热回流48h。反应结束后,混合物经旋转蒸发得到残余物,加入丙酮,棕色固体析出,经乙酸乙酯洗涤并过滤,使用甲醇/乙酸乙酯使之再沉淀,得到白色固体,产率84%。¹H-NMR(300MHz, MeOD) δ(ppm) 9.97(im NCHN, s, active), 8.23(d, J=2.0Hz, 2H), 8.13(d, J=2.0Hz, 2H), 7.52(dd, J₁=8.4Hz, J₂=3.0Hz, 2H), 7.26(td, J₁=9.0Hz, J₂=3.0Hz, 2H), 7.14(dd, J₁=9.0Hz, J₂=4.8Hz, 2H), 7.00(s, 2H)。

[0050] 1,1'-双[(4-甲基-2-羟基苯基)-1H-咪唑]-3,3'-甲烷二溴化物(2):在120℃下,1,1'-双[(4-甲基-2-甲氧基苯基)-1H-咪唑]-3,3'-甲烷二溴化物溶液在溴化氢(48wt.%aq. 6.5mL)/醋酸(6.5mL)混合溶液中加热回流48h。反应结束后,混合物经旋转蒸发,得到残余物加入丙酮,棕色固体析出,经乙酸乙酯洗涤并过滤,使用甲醇/乙酸乙酯使之再沉淀,得到白色固体,产率65%。¹H-NMR(300MHz, DMSO-d₆) δ(ppm) 10.82(br s, 2H), 9.96(s, 2H), 8.28(m, 2H), 8.20(m, 2H), 7.39(d, J=1.6Hz, 2H), 7.25(dd, J₁=8.4Hz, J₂=1.6Hz, 2H), 7.08(d, J=8.4Hz, 2H), 6.88(s, 2H), 2.28(s, 6H)。(300MHz, MeOD) δ(ppm) 9.91(im NCHN, s, 2H), 8.20(m, 2H), 8.09(m, 2H), 7.43(d, J=1.6Hz, 2H), 7.28(dd, J₁=8.4Hz, J₂=1.6Hz, 2H), 7.03(d, J=8.4Hz, 2H), 6.98(s, 2H), 2.35(s, 6H)。

[0051] 1,1'-双[(4-叔丁基-2-羟基苯基)-1H-咪唑鎓]-3,3'-甲烷二溴化物(3):在120℃下,1,1'-双[(4-叔丁基-2-甲氧基苯基)-1H-咪唑]-3,3'-甲烷二溴化物溶液在溴化氢(48wt.%aq. 6.5mL)/醋酸(6.5mL)混合溶液中加热回流48h。反应结束后,混合物经旋转蒸发,得到残余物加入丙酮,棕色固体析出,经乙酸乙酯洗涤并过滤,使用二甲基甲酰胺/乙酸乙酯使之再沉淀,得到白色固体,产率62%。¹H-NMR(400MHz, DMSO) δ(ppm) 10.85(s, 2H), 9.91(s, 2H), 8.24(m, 4H), 7.48(m, 4H), 7.11(d, J=8.4Hz), 6.84(s, 2H), 1.29(s, 18H)。

[0052] 双[3,3'-(2-苯氧基)-1H-咪唑-2,2'-diylidene]的甲烷-1,1'-二基-铂(II)(7):1,1'-双[(2-羟基苯基)-1H-咪唑鎓]-3,3'-甲烷二溴化物(193mg, 0.39mmol), 二氯双二甲基亚砷合铂(Pt(DMSO)₂Cl₂, 164mg, 0.39mmol)和三乙胺(Et₃N, 0.325mL, 6eq.)的混合物,在80℃下加热6h。反应完成后,冷却至室温,离心,收集物用乙醇、醚冲洗,真空干燥,得到淡黄色固体(60%)。¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆) δ(ppm) 8.34(d, J=2.3Hz, 2H), 7.71(d, J=2.3Hz, 2H), 7.69(d, J=8.35Hz, 2H), 7.06(t, J=7.65Hz, 2H), 6.92(d, J=8.27Hz, 2H), 6.57(t, J=7.57Hz, 2H), 6.31(s, 2H) FAB-MS :526.0[M+H]⁺。C₁₉H₁₄N₄O₂Pt·H₂O 平均值 :C, 41.99 ;H, 2.97 ;N, 10.31。其中 :C, 42.06 ;H, 2.88 ;N, 9.99。

[0053] 双[3,3'-(4-氟-2-苯氧基)-1H-咪唑-2,2'-diylidene]的甲烷-1,1'-二基-铂(II)(4):1(207mg, 0.39mmol)、二氯双二甲基亚砷合铂(Pt(DMSO)₂Cl₂, 164mg, 0.39mmol)、三乙胺(Et₃N, 0.325mL, 6eq.)和乙醇(20mL)的混合物,在80℃下加热6h。反应完成后,冷却至室温,离心,收集物用乙醇、醚冲洗,真空干燥,得到白色固体,产率49%。¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆) δ(ppm) 8.34(d, J=1.8Hz, 2H), 7.72(d, J=1.8Hz, 2H), 7.66(d, J=10.5Hz, 2H),

6.90(m, 4H), 6.32(s, 2H) FAB-MS :561.0[M+H]⁺. C₁₉H₁₂N₄O₂Pt • H₂O 平均值 :C, 39.38 ;H, 2.44 ;N, 9.67。其中 :C, 38.77 ;H, 2.40 ;N, 9.35。

[0054] 双 [3,3'-(4-甲基-2-苯氧基)-1H-咪唑鎓-2,2'-diylidene] 甲烷-1,1'-二基-铂(II) (5):2(204mg, 0.39mmol)、二氯双二甲基亚砷合铂(Pt(DMSO)₂Cl₂, 164mg, 0.39mmol)、三乙胺(Et₃N, 0.325mL, 6eq.) 和乙醇(20mL)的混合物, 在80℃下加热6h。反应完成后, 冷却至室温, 离心, 收集物用乙醇、醚冲洗, 真空干燥, 得到白色固体, 产率56%。¹H-NMR(300MHz, DMSO-d₆) δ(ppm) 8.31(d, J=2.1Hz, 2H), 7.69(d, J=2.1Hz, 2H), 7.51(s, 2H), 6.87(d, J=8.2Hz, 2H), 6.80(d, J=8.2Hz, 2H), 6.29(s, 2H), 2.25(s, 6H) FAB-MS :553.0[M+H]⁺. C₂₁H₁₈N₄O₂Pt • CH₂Cl₂ 平均值 :C, 41.39 ;H, 3.16 ;N, 8.78。其中 :C, 41.38 ;H, 3.22 ;N, 8.82。

[0055] 适用于X-射线衍射分析的5的单晶, 由二氯甲烷稀释溶液在空气中缓慢蒸发后得到。正交晶系空间群的络合物结晶见下表1。在图5a中可以看到, 配合物5具有沿Pt1-C11轴的C₁₁轴的C₂对称。围绕铂(II)的四个键角范围为90±2°, 表明了平面四边形的配位构型, 其中含铂(II)离子的四齿配体的作用力可以忽略不计。铂-碳(N-杂环卡宾)距离小于1.93 Å, 这要小于四(N-杂环卡宾)铂(II)(2.03 Å)和双(N-杂环卡宾)铂(II)乙炔化物(1.98 Å)。这说明, 铂-碳(N-杂环卡宾)具有较强的氢键作用。铂-氧(酚)的距离为2.05 Å, 略大于稀土水杨醛合铂(II)(Salphen-Pt(II))(1.99 Å)和二氧化氮合铂(II)配合物(N₂O₂)-Pt(II)(1.98 Å)。这可能是由于N-杂环卡宾基团的强烈的反效应引起的弱铂-氧(酚)键合作用。由于两个N-杂环卡宾基团之间具有非共轭C11亚甲基的连接, 5的分子具有弯曲的骨架。这些骨架弯曲的分子以头尾共面形式堆叠成无限队列, 分子间π-π键距离沿轴3.5 Å, 见图5b。一个配合物分子的两个酚氧原子上氢键键合一个溶剂化的水分子, 无序溶解的二氯甲烷分子置于由5的分子堆叠所形成的列之间的通道中。

[0056] 表1, 配合物3晶体数据

	分子式	$C_{22}H_{22}Cl_2N_4O_3Pt$
	分子量	656.43
	颜色	无色
	晶粒尺寸	$0.1 \times 0.04 \times 0.02$
	晶系	正交晶系
	空间群	<i>Pnma</i>
	<i>a</i> , Å	6.7618(2)
	<i>b</i> , Å	24.1817(7)
	<i>c</i> , Å	13.4445(4)
	α , deg	90
	β , deg	90
	γ , deg	90
	<i>V</i> , Å ³	2198.33
[0057]	<i>Z</i>	4
	<i>D</i> _c , g cm ⁻³	1.983
	μ , cm ⁻¹	14.461
	<i>F</i> (000)	1272
	$2\theta_{max}$, deg	130.81
	no. unique data	1872
	no. obsd. data	
	GOF	1.191
	其中 $D > 2\sigma(I)$	
	no. variables	155
	<i>R</i> ^a	0.0517
	<i>R</i> _w ^b	0.0968
	residual ρ , e Å ⁻³	1.364, -2.386

[0058] ^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$.

[0059] 双 [3,3'-(4-叔丁基-2-苯氧基)-1H-咪唑-2,2'-diylidene 的] 甲烷-1,1'-二基-铂(II) (6): 含 3 (237mg, 0.39mmol), 二氯双二甲基亚砷合铂 (Pt(DMSO)₂Cl₂, 164mg, 0.39mmol) 和三乙胺 (0.325mL, 6eq.) 的混合物在 20mL 乙醇中加热至 80°C, 加热 6h。反应完成后, 混合物冷却至室温, 离心收集物真空环境下用乙醇、醚冲洗, 得到白色固体, 产率 58%。¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) 8.42 (d, 2.3Hz, 2H), 7.71 (d, 2.3Hz, 2H), 7.52 (d, J=2.3Hz, 2H), 7.08 (dd, J₁=8.6Hz, J₂=2.3Hz, 2H), 6.83 (d, J=8.6Hz, 2H), 6.30 (s, 2H), 1.29 (s, 18H) FAB-MS :638.2 [M+H]⁺。平均值 :C₂₇H₃₀N₄O₂Pt · H₂O :C, 49.46 ;H, 4.92 ;N, 8.55。其中 :C, 49.36 ;H, 4.64 ;N, 8.46。

[0060] 配合物 4-7 的吸收和发射光谱见下表 2, 溶液测定采用四氢呋喃 - 二甲基甲酰胺 (19:1, v/v)。所有配合物都显示了最大峰值在 350nm 左右的电子振动吸收光谱, 摩尔消光系数约为 $1 \times 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。在溶液中, 配合物 5 和 6 显示出弱结构性的发射峰, 中心位置在约 460nm 附近, 量子产率 8%, 周期 $1.8 \mu\text{s}$, 明显由于未取代配体的配合物 7。带有配位氧苯酚的吸电子取代基的配合物 4 的蓝移的最大发射波长在 443nm 处, 具有 18% 的高量子产率, 以及 $3.5 \mu\text{s}$ 的长周期。选用二氯甲烷 - 二甲基甲酰胺 (19:1, V/V) 代替四氢呋喃 - 二甲基甲酰胺作为溶剂, 观察到配合物 4-7 的发射峰的 5nm 的红移。配合物 4-6 的代表性的吸收和发射光谱示见图 6-8。

[0061] 在惰性聚合物 (在实施例 1 中为聚 (甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)) 中的配体分散液制备的膜上测定, 配合物 4-7 在蓝色光谱区域具有很强的发射, 配合物与聚合物的质量比低至 1%。在室温条件下, 配合物 4-7 采用四氢呋喃 - 二甲基甲酰胺, 最大发射峰具有 10nm 的蓝移动, 固态膜的绝对发射量子产率通过积分球法测量, 在实验误差内测得约 30%, 以此可以看出膜上的固 - 溶状态。所有的膜都具有发射, 色度为 $\text{CIE}_{x,y} < 0.2$ ($\text{CIE}_{x,y}$ = Commission Internationale de L' Eclairage coordinates (国际照明委员会坐标)) 和 $\text{CIE}_{x,y} < 0.3$, 值得注意的是配合物 4 的膜 $\text{CIE}_{x,y}$ 为 (0.15, 0.10), 接近了理想的深蓝色 ($\text{CIE}_{x,y}$ 为 (0.14, 0.10))。

[0062] 表 2, 配合物 4-7 的光物理参数

[0063]

	吸收 ^[a]	放射 ^[a]	放射 ^[b]
	λ_{max} in nm (ϵ in $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{max} (nm); τ (μs); ϕ (%)	λ_{max} / nm; ϕ
4	286 (8.5), 310 (9.7), 353 (10.4), 365 (10.5)	443, 459; 3.5; 18%	434, 451; 26%
5	284 (10.0), 308 (9.4), 351 (9.7), 362 (9.7)	460; 1.8; 7%	448; 24%
6	282 (11.5), 308 (10.5), 352 (12.3), 363 (12.7)	461; 1.8; 8%	449; 26%
7	277 (8.4), 302 (7.3), 342 (7.1), 353 (7.1)	457; 0.5; 3%	443; 29%

[0064] [a] 采用溶液浓度 $2 \times 10^{-5} \text{M}$ 的四氢呋喃 - 二甲基甲酰胺溶液 (19:1, v/v), 记录各项数值为: 吸收峰的肩峰出现在 305nm, 发射峰最大波长 350nm。采用 1% 的聚甲基丙烯酸甲酯膜, 记录数值为: 发射峰最大波长 350nm。

[0065] 配合物 4-6 在氮气环境下的热分解温度分别为 410°C , 390°C , 400°C , 其热重分析见图 9。配合物 4-6 满足 OLED 制模的这些配合物的热解沉积条件, 同时配合物 4-6 的热分解起始温度要大于配合物 7 的 250°C 的热分解起始温度。

[0066] 在蓝色 OLED 中配合物 6 被用作磷光掺杂剂。器件结构为 ITO/2-TNATA (40nm) / NPB (20nm) / DP4-Pt3% (30nm) / TPBi (40nm) / LiF (0.5nm) / Al (100nm)。2-TNATA, NPB 和 TPBi 分别作为空穴注入层 (HIL), 空穴输送层 (HTL) 以及电子传输层 (ETL)。DP4 主机由北京阿格蕾雅科技发展有限公司提供。基于专利性的考虑, 化学结构不便透露。所有的材料, 在不破坏真空度的情况下, 进行连续的高真空热沉积。待整个沉积过程完成后, 设备加玻璃盖封装, 并在室温条件下进行测试。电致发光采 PR650 光谱仪进行记录, 电源采用 K2400 设备。

[0067] 采用配合物 6 进行 OLED 的制模, 配合物 6 经真空沉积后作为 OLED 发光层的

掺杂剂, 该 OLED 的配置如下:ITO/2-TNATA(40nm)/NPB(20nm)/DP4-Complex102(30nm)/TPBi(40nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)。2-TNATA, NPB 和 TPBi, 分别作为空穴注入层, 空穴输送层以及电子传输层, 其结构见图 10。采用宽缝主机 (DP4, 北京阿格蕾雅科技发展有限公司提供) 的配合物 6 的共沉积, 其掺杂水平为 3wt%。元件的电致发光光谱和 JVB 曲线分别见图 11, 12。电压为 15V 出现 1200cd/m² 的最大亮度。该元件在电压为 11V 的色度为 CIE_{x,y} (0.16, 0.16), 进入到了蓝色光谱区域。电压为 11V 时, 峰的发光效率为 0.5cd/A。

[0068] 需要明确的是文中所描述的例子和实施例仅出于说明目的, 其后的任何的修改或变动的信息, 本技术领域的技术人员都会知晓, 同时其变动及修改内容也将被包括在本申请及权利要求书的范围之内。此外, 本文所公开的任何发明或实施例的任何元素或限制条件可以与本文其他任何发明或实施例的任何和 / 或所有元素或限制条件 (单独地或以任何组合形式) 组合使用, 同时, 所有这样的组合都属于本发明的范围, 但不仅限于此。

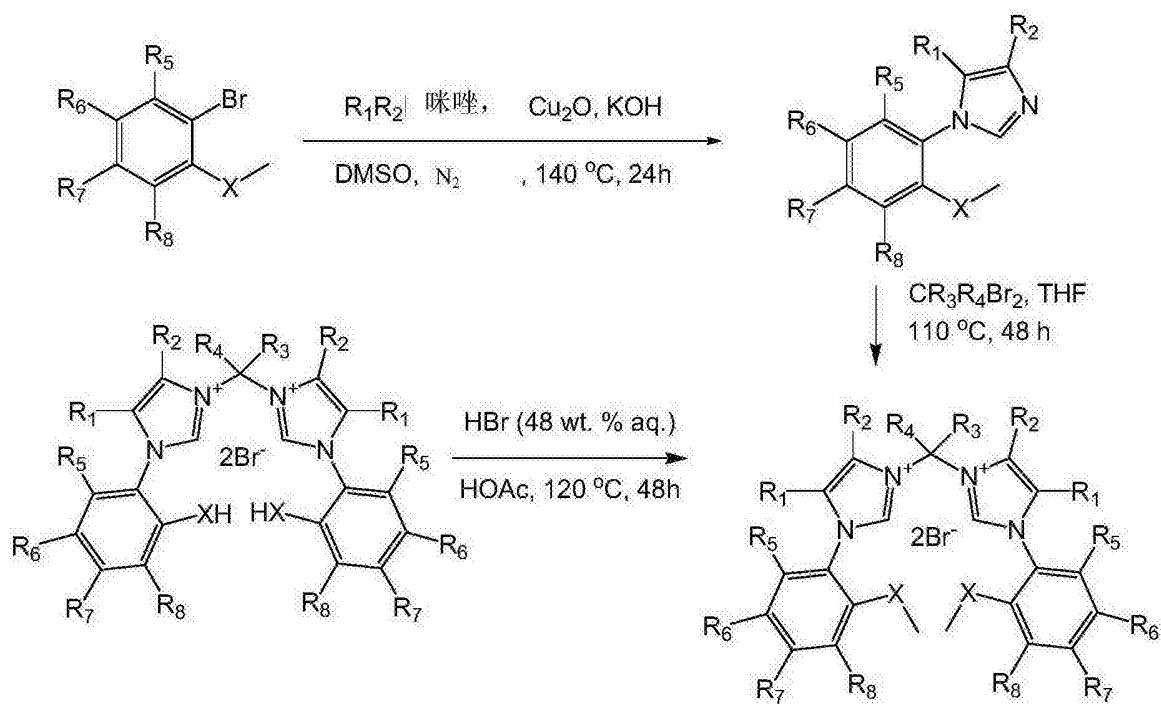


图 1

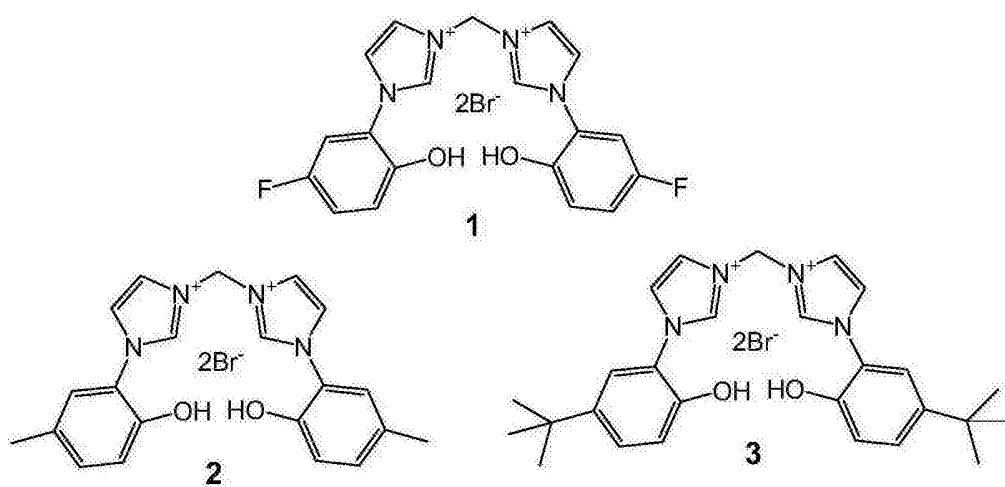


图 2

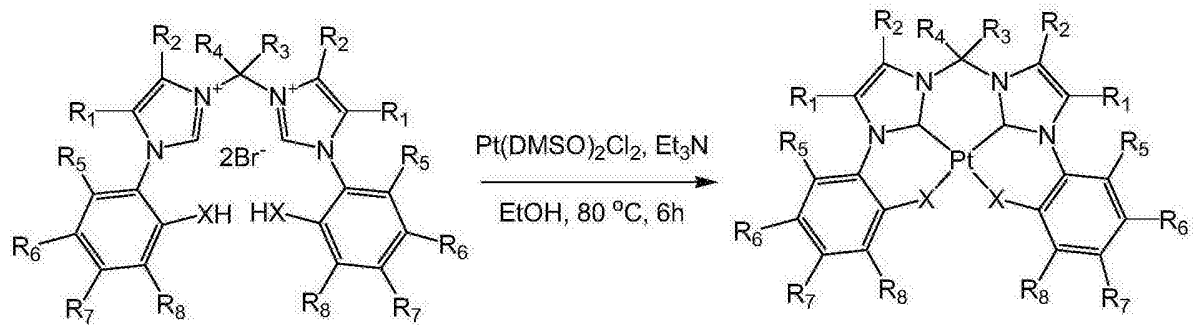


图 3

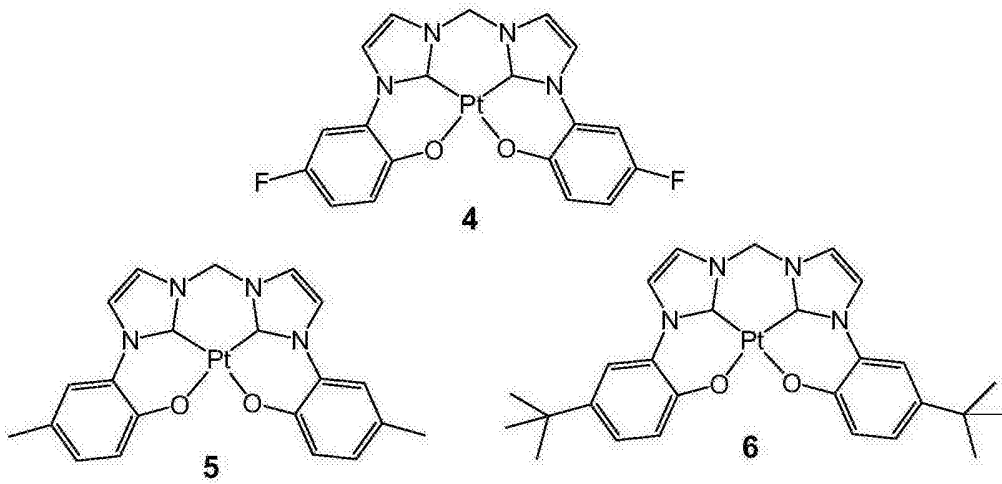


图 4

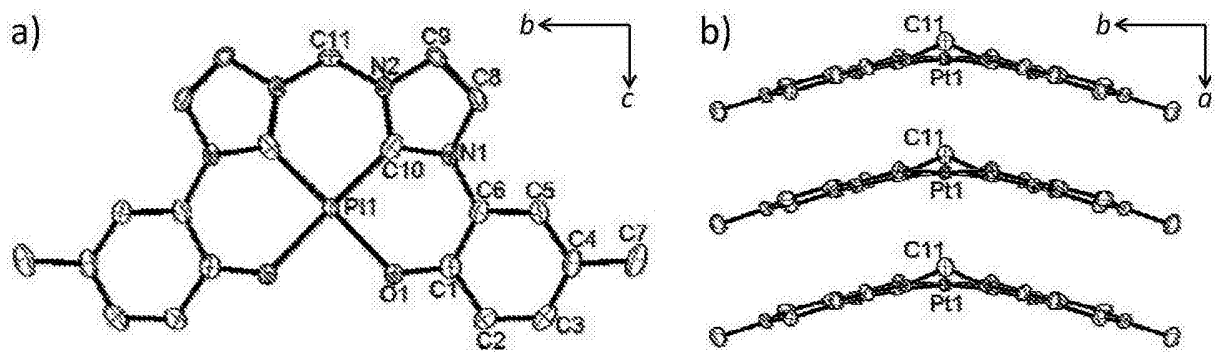


图 5

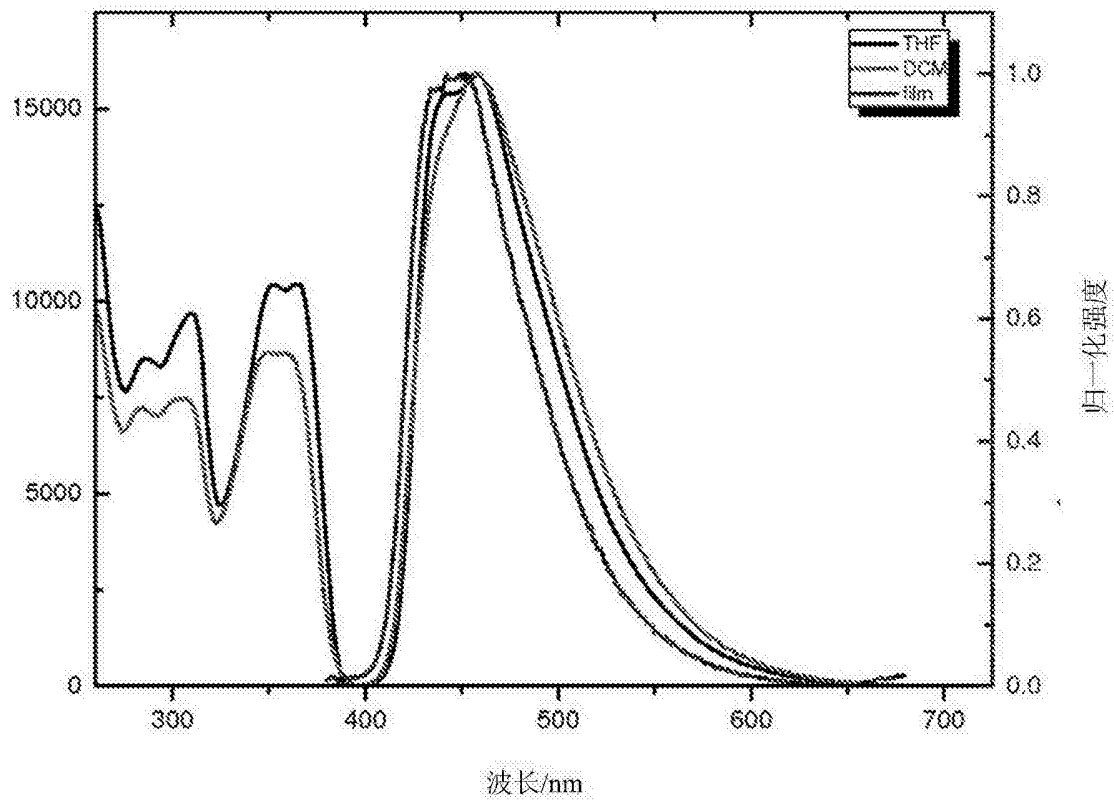


图 6

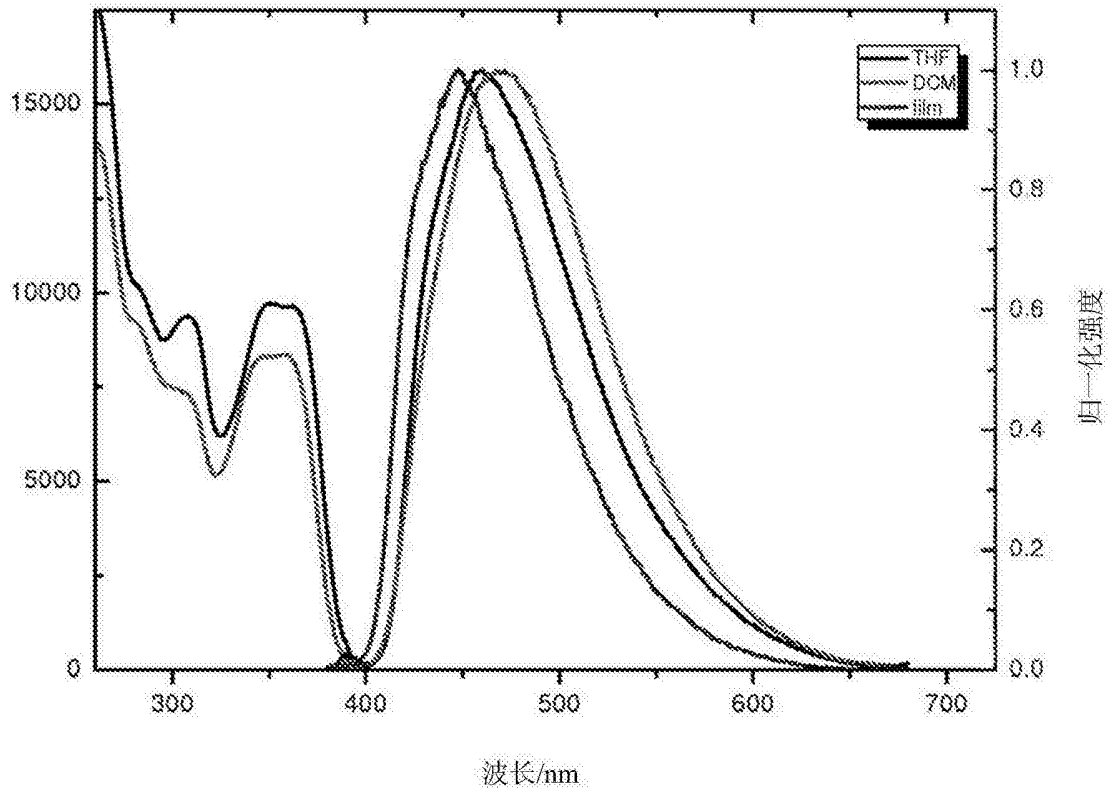


图 7

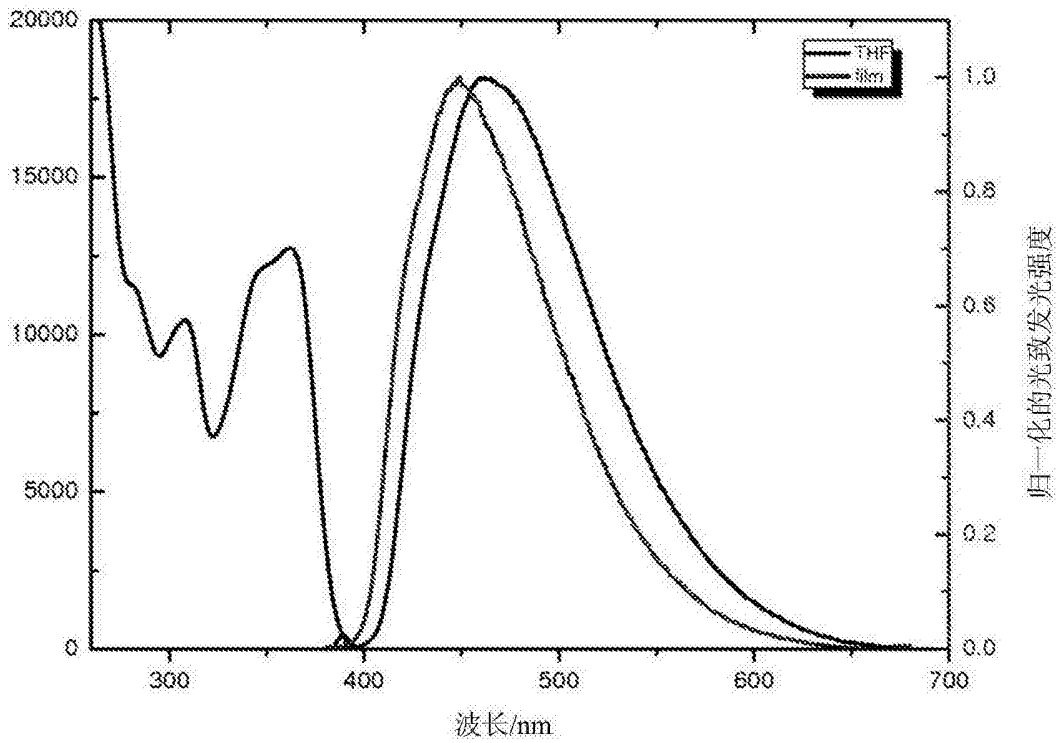


图 8

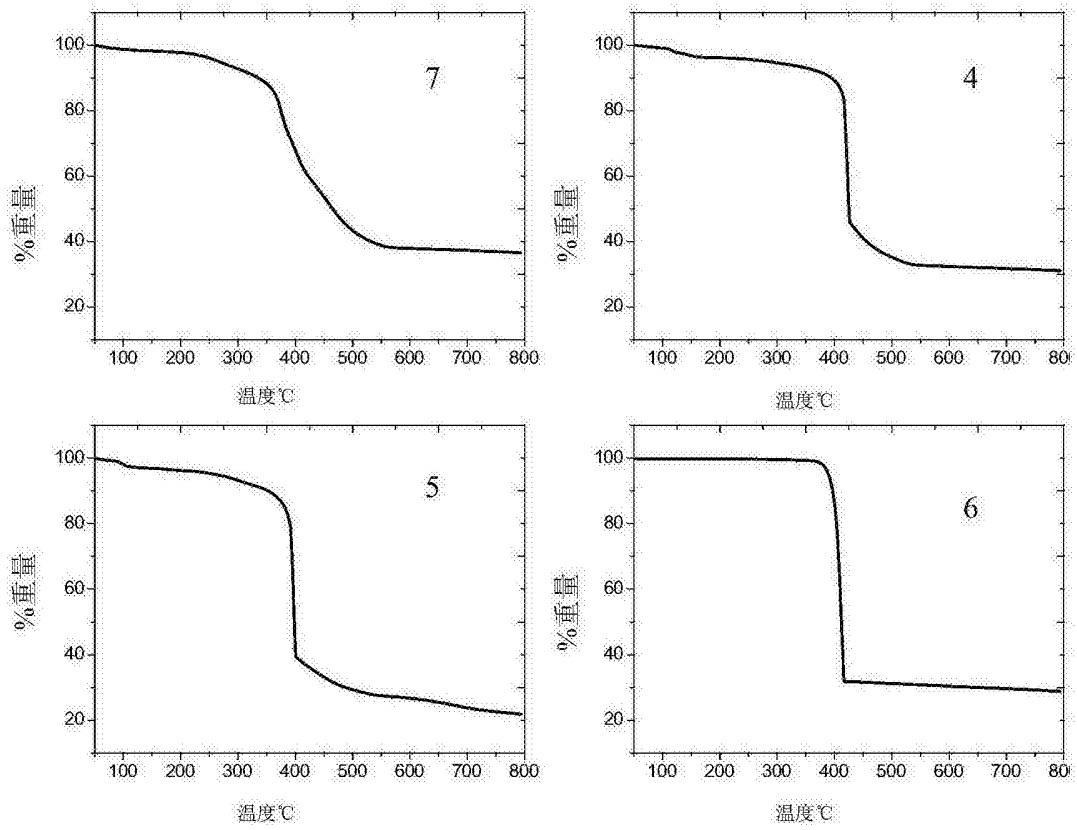


图 9

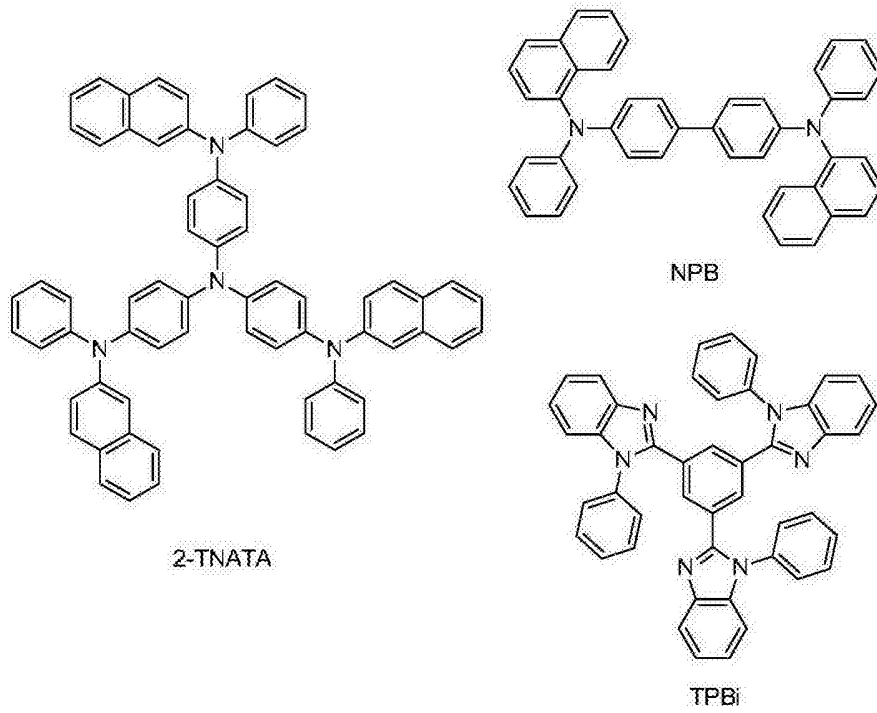


图 10

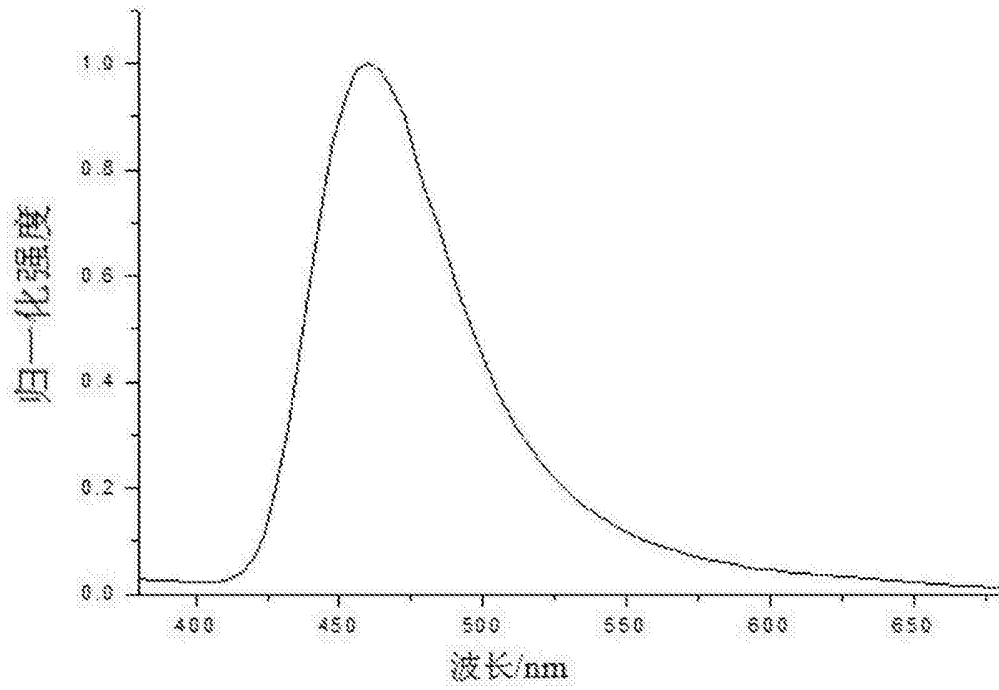


图 11

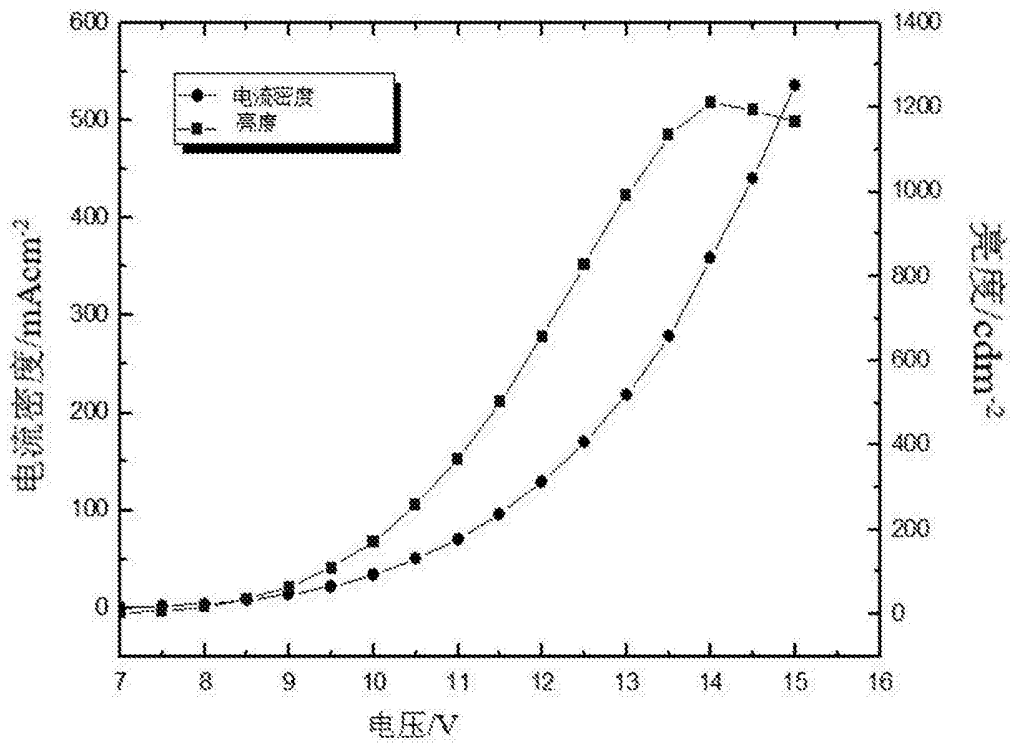


图 12