



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110582550 A

(43)申请公布日 2019.12.17

(21)申请号 201880029866.1

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(22)申请日 2018.04.16

代理人 牟科 邹宗亮

(30)优先权数据

62/487,152 2017.04.19 US

(51)Int.Cl.

G09K 11/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

H01L 51/50(2006.01)

2019.11.05

C07D 235/18(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C07D 209/86(2006.01)

PCT/CN2018/083172 2018.04.16

C07F 15/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/192436 EN 2018.10.25

(71)申请人 香港大学

地址 中国香港波克福兰路

(72)发明人 任咏华 邝家炜 邓敏聪 陈美仪

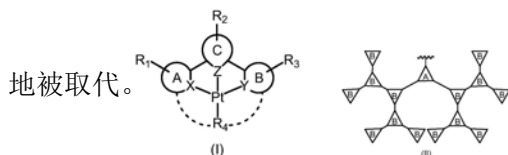
权利要求书4页 说明书24页 附图8页

(54)发明名称

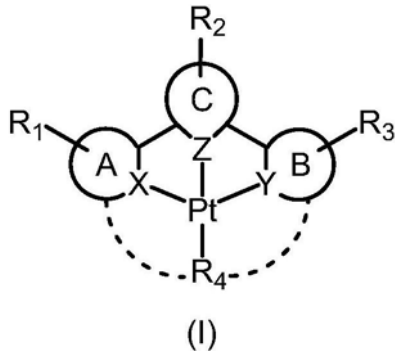
用于有机发光器件的包含发光铂(II)化合物的树状大分子及其制备

(57)摘要

本发明公开了一类树状大分子,其包含环金属化的三齿铂(II)化合物及一个单阴离子辅助配体,二者均与铂(II)金属中心配位;并且具有通式(I)所示的化学结构,其中R₁、R₂和R₃中的至少一个是通式(II)的树状大分子部分,各自任选地被取代。

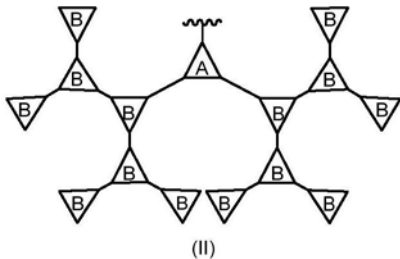


1. 一种发光树状大分子,其包含环金属化的三齿铂(II)化合物及一个单阴离子辅助配体,二者均与铂(II)金属中心配位,并且具有以下通式(I)所示的化学结构,



其中

- (a) X、Y和Z为环状结构;
- (b) 环X、Y和Z的任何组合都可以彼此稠和,或者环X、Y和Z可以彼此不稠和;
- (c) R_1 、 R_2 和 R_3 可以相同或不同,且独立选自氢、烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、 NR_2 、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、杂芳基、杂环基或通式(II)的树状大分子部分,其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基,且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个是通式(II)的树状大分子部分,各自任选地被取代;



其中:

- (i) 单元A是树突的中心部分和树状大分子的分支点;
- (ii) 单元B是树状大分子的表面基团或树突,或不存在;
- (d) R_4 是连接至铂(II)原子的任选地被取代的配体, R_4 可任选地连接或未连接至三齿配体。

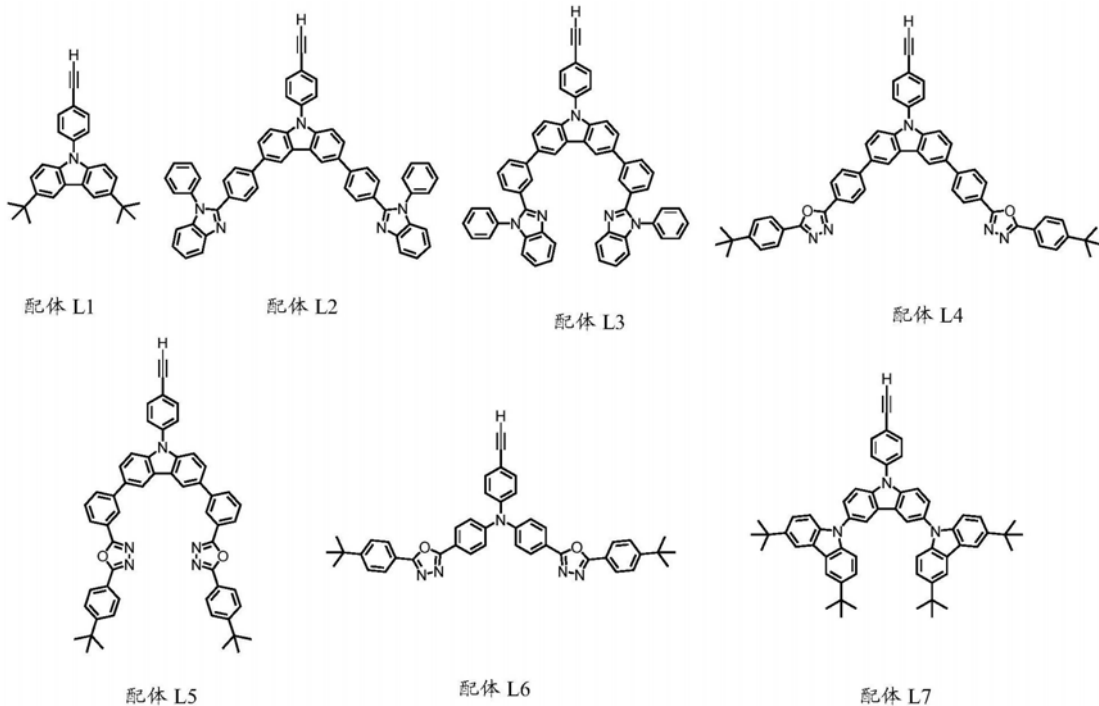
2. 根据权利要求1的铂(II)化合物,其中X和Y独立地选自,但不限于,吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、喹啉、异喹啉、喹喔啉、嘧啶、吡嗪、吡唑、三唑、四唑、哒嗪、三嗪、四嗪、三唑、吡啶、噁唑、异噁唑、异噻唑、苯并噻唑和苯并噁唑,各自任选地被取代;优选地,X和Y为苯并咪唑。

3. 根据权利要求1的铂(II)化合物,其中Z选自,但不限于苯、萘、蒽、苝、芴、苝、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、喹啉、异喹啉、喹喔啉、嘧啶、吡嗪、吡唑、三唑、四唑、哒嗪、三嗪、四嗪、三唑、吡啶、噁唑、异噁唑、异噻唑、苯并噻唑、苯并噁唑、噻吩、呋喃、苯并呋喃和二苯并呋喃,各自任选地被取代;优选地,Z是苯。

4. 根据权利要求1的铂(II)化合物,其中A和B为任选地取代的N或C原子、苯、苯基衍生物、吡啶或吡啶基衍生物、噻吩、呋喃、吡唑、咪唑、噁唑、异噁唑、噻唑、异噻唑、吡咯、吡嗪、哒嗪、嘧啶、苯并咪唑、苯并呋喃、苯并噻唑、吡啶、萘、三唑、四唑、吡喃、噻喃、噁二唑、三嗪、

四嗪、咪唑、二苯并噻吩、二苯并呋喃,所述取代基为一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、杂芳基、杂环基,其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基,或其它合适的芳香族部分,各自任选地被取代;优选地,A和B为任选地取代的N或C原子、苯、苯并咪唑、噁二唑和咪唑,并带有一个或多个烷基作为取代基。

5. 根据权利要求1的铂(II)化合物,其中R₄包括卤素、烷基、环烷基、烯基、芳烯基、芳基、炔基和芳炔基、杂芳基、杂环基,各自任选地被例如通式(II)的树状大分子部分取代;优选地,R₄包括卤素、芳炔基,各自任选地被例如通式(II)的树状大分子部分取代;优选地,R₄选自以下:



6. 根据权利要求1的铂(II)化合物,其中所述化合物以薄层形式沉积在基板层上。

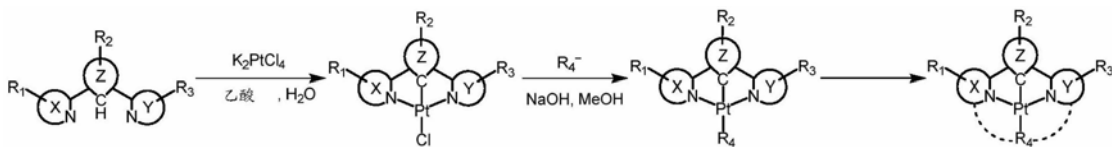
7. 根据权利要求6的铂(II)化合物,其中所述薄层通过真空沉积技术沉积。

8. 根据权利要求6的铂(II)化合物,其中所述薄层通过旋涂或喷墨印刷沉积。

9. 根据权利要求1的铂(II)化合物,其中所述化合物具有约380至1050nm范围内的光致发光特性。

10. 根据权利要求1的铂(II)化合物,其中所述化合物响应于电流的通过或强电场而发光。

11. 一种制备具有与铂(II)金属基团配位的环金属化的三齿配体和至少一个单芳基基团的发光化合物的方法,其包括下述反应:



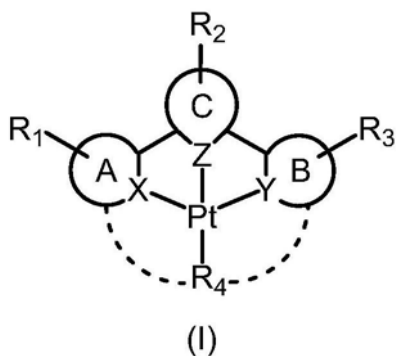
其中X和Y独立地选自,但不限于吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、喹啉、异喹啉、喹喔啉、嘧啶、吡嗪、吡唑、三唑、四唑、哒嗪、三嗪、四嗪、三唑、吡啶、噁唑、异噁唑、异噻唑、苯并

噻唑和苯并噻唑,各自任选地被取代;Z选自,但不限于苯、萘、蒽、芘、茈、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、喹啉、异喹啉、喹喔啉、嘧啶、吡嗪、吡唑、三唑、四唑、哒嗪、三嗪、四嗪、三唑、吡啶、噁唑、异噁唑、异噻唑、苯并噻唑、苯并噁唑、噻吩、呋喃、苯并呋喃和二苯并呋喃,各自任选地被取代; R_1 、 R_2 和 R_3 可以相同或不同,且独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、 NR_2 、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、杂芳基、杂环基或通式(II)的树状大分子部分,其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基,以及树状大分子部分,各自任选地被取代; R_4 是与铂原子连接的、任选地被取代的配体,其中, R_4 选自,但不限于卤素、烷基、环烷基、烯基、芳烯基、芳基、炔基、芳炔基、杂芳基、杂环基,各自任选地被例如通式(II)的树状大分子部分取代。

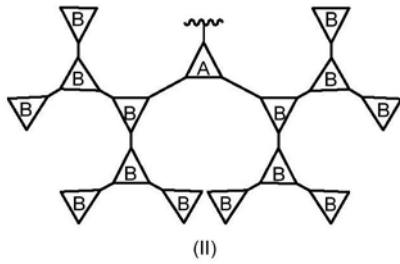
12. 根据权利要求11的方法,其中制备了一种发光化合物。

13. 根据权利要求11的方法,其中所述铂(II)金属中心是包含在发光器件的发光层中的掺杂剂。

14. 一种发光器件,其具有有序结构,包括阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极,其中所述发光层包括具有以下通式(I)所示化学结构的铂(II)化合物,



其中X和Y独立地选自,但不限于吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、喹啉、异喹啉、喹喔啉、嘧啶、吡嗪、吡唑、三唑、四唑、哒嗪、三嗪、四嗪、三唑、吡啶、噁唑、异噁唑、异噻唑、苯并噻唑和苯并噁唑,各自任选地被取代;Z选自,但不限于苯、萘、蒽、芘、茈、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、喹啉、异喹啉、喹喔啉、嘧啶、吡嗪、吡唑、三唑、四唑、哒嗪、三嗪、四嗪、三唑、吡啶、噁唑、异噁唑、异噻唑、苯并噻唑、苯并噁唑、噻吩、呋喃、苯并呋喃和二苯并呋喃,各自任选地被取代; R_1 、 R_2 和 R_3 可以相同或不同,且独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、 NR_2 、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、杂芳基、杂环基或通式(II)的树状大分子部分,其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基,以及通式(II)的树状大分子部分,各自任选地被取代;且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个是树状大分子部分; R_4 是与铂原子连接的、任选地被取代的配体; R_4 选自,但不限于卤素、烷基、环烷基、烯基、芳烯基、芳基、炔基、芳炔基、杂芳基、杂环基,各自任选地被例如通式(II)的树状大分子部分取代;



其中：

- (i) 单元A是树突的中心部分和树状大分子的分支点；
- (ii) 单元B是树状大分子的表面基团或树突,或不存在。

15. 权利要求14中的发光器件,其中所述发光层通过真空沉积技术制备。

16. 权利要求14中的发光器件,其中所述发光层通过溶液处理技术制备。

用于有机发光器件的包含发光铂(II)化合物的树状大分子及其制备

发明领域

[0001] 本发明的实施方案涉及包含环金属化的三齿铂(II)化合物的新树状大分子及这些化合物的制备。这些可溶液化或蒸发的化合物可用作磷光有机发光器件(OLED)中的发光材料。

[0002] 发明背景

[0003] 凭借低成本、轻便、低工作电压、高亮度、坚固性、色彩可调性、宽视角、易于在柔性基板上制造以及低能耗等优点,OLED被认为是平板显示技术和固态照明的极具吸引力的候选产品。由于存在重金属中心,过渡金属络合物是制造OLED的一类重要材料,其可以有效导致强自旋轨道耦合,从而促进有效的系统间交叉,从而产生磷光。由于三重态和单重态激子的获取,OLED的内量子效率理论上可以提高四倍,达到100%。

[0004] 通常OLED由夹在两个电极之间的几层半导体组成。阴极由通过真空蒸发沉积的功函数低的金属或金属合金组成,而阳极则是透明导体,例如铟锡氧化物(ITO)。通过施加直流电压,由ITO电极注入的空穴和由金属电极注入的电子将重新结合以形成激子,激子随后的弛豫将导致电致发光(EL)的产生。

[0005] 导致该领域成倍增长和其首批商业化产品的突破可以追溯到两个开创性的示范。1987年,Tang和VanSlyke[Tang,C.W.;VanSlyke,S.A.Appl.Phys.Lett.51,913(1987)]提出使用真空沉积的小分子膜的双层结构,其中三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)既用作发光层又用作电子传输层。后来,第一个聚合物发光器件由Burroughs等人于1990年开创[Burroughs,J.H.;Bradley,D.D.C.;Brown,A.R.;Marks,N.;Friend,R.H.;Burn,P.L.;Holmes,A.B.Nature 347,539(1990)],其中通过聚对苯乙烯(PPV)实现了黄绿色EL。从那时起,已经研究出了许多基于新的电致发光小分子的聚合物发光材料,其具有改进的发光性能。使用聚合物作为发光材料的主要优点是它们在大多数有机溶剂中高度可溶,并且可以通过使用低成本且高效的湿法加工技术(例如旋涂,丝网印刷或喷墨打印)容易地制造器件[Burrows,P.E.;Forrest,S.R.;Thompson,M.E.Curr.Opin.Solid State Mat.Sci.2,236(1997)]。

[0006] 除了小分子和聚合物材料的开发外,最近关于树状大分子作为发光材料的设计和合成的论证提供了另一个新颖而有趣的方向。树状大分子是具有明确定义的尺寸和一些外围基团的大分子。这些材料通常由三部分组成:核心单元、周围的树突和外围基团。周围树突的分支水平决定了树状大分子的代数,其中附着在周围树突表面上的外围基团可以控制树状大分子的分子间相互作用、溶解性、粘度和可加工性。树状大分子的发色团可位于树状大分子的核心,周围的树突内或树状大分子的外围基团处。通常,发色团总是连接在核心单元上。一般来说,树状大分子可分为共轭树突和饱和树突两类。共轭树突或树状大分子的分支点必须完全共轭,但基本上不离域[Burn,P.L.;Lo,S.C.;Samuel,I.D.W.Adv.Mater.19,1675(2007)]。

[0007] 树状大分子的独特特性使它们成为制造OLED的优秀候选。与聚合物不同,树状大

分子具有定义明确的结构和精确的分子量,其中产物的纯度可以得到很好的控制并且可重现。两者都是商业化的关键因素。此外,它们在大多数有机溶剂中的高溶解度为通过溶液处理技术(例如旋涂和喷墨印刷)制造器件提供了可能性。这样的技术不仅对于大面积显示器和固态照明面板的图形化(patterning)必不可少,而且避免了制备基于小分子的OLED所需的昂贵且高温的真空蒸发技术的使用。更重要的是,树状大分子的代数可以控制分子间的相互作用。众所周知,分子间的相互作用会影响OLED的效率。实际上,许多发光体在溶液中显示出很强的发光特性。然而,固态中存在的强分子间相互作用导致二聚体、准分子或聚集体的形成,从而降低了OLED的效率。在高电流密度下,三重态-三重态湮灭会进一步降低性能。鉴于这些,引入庞大的外围基团可以使分子彼此分开以避免这些问题。此外,可以简单地通过选择核心的不同组合,树状大分子的代数和外围基团的类型来微调发光的颜色。例如,具有相同分支水平的周围树突和表面基团的化合物与不同的核心结合会导致发射颜色的不同。这些大分子的玻璃化转变温度通常很高,从而使器件具有良好的操作稳定性[Liu, D.; Li, J. Y. *J. Mater. Chem.* 19, 7584 (2009)]

[0008] 第一个用树状大分子作为发光材料的OLED由Wang等人首次提出[Wang, P. W.; Liu, Y. J.; Devadoss, C.; Bharathi, P.; Moore, J. S. *Adv. Mater.* 8, 237 (1996)]。这些树状大分子包含一个具有高度荧光性的核心,9,10-双(苯基乙炔基)蒽,一个苯乙炔作为围绕树枝状分子用于电子捕获,以及叔丁基作为外围基团以保持其溶解性。这种器件在480和510nm处展现出两个主要的光致发光带,在600nm处表现出较宽的无结构发射带。但是,该器件的性能相当低,实际上没有报告任何关于效率的数据。之后,Halim等人报告了基于PPV结构的共轭发光树状大分子家族[Halim, M.; Pillow, N. G.; Samuel, I. D. W.; Burn, P. L. *Adv. Mater.* 11, 371 (1999)]。这些树状大分子由用于发出蓝色光的二苯乙烯基苯核心、均二苯乙烯树突和作为外围基团,用于提供溶液加工性质的叔丁基组成。所有三代树状大分子都可以通过旋涂从氯仿中形成无定形薄膜,并在光致发光光谱中显示出蓝色发射。在第一代树状大分子的EL光谱中观察到红移。通过增加大型基团以形成不同代数的树状大分子,浓度猝灭作用被显著抑制。这说明树状大分子可以有效防止分子间相互作用以及二聚体、受激准分子或聚集体的形成。

[0009] 虽然基于荧光树状大分子的可溶液化处理的OLED已经实现,其效率总是很低,甚至可低至0.1%。为了改善器件性能,希望可以利用自旋轨道耦合以混合单重态和三重态激发态。因此,与纯有机材料相比,在OLED中优选使用重金属络合物。最近,Ding等人[Ding, J. Q.; Gao, J.; Cheng, Y.; Xie, Z.; Wang, L. X.; Ma, D.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Adv. Funct. Mater.* 16, 571 (2006)]报道了一系列发绿光的卟啉共轭树状大分子,其包含铱(III)络合物。受益于树状结构的优点,获得了高溶解度、非掺杂、低成本和可溶液化处理的OLED。随着树突代数的增加,分子间相互作用显著减少,并获得了卟啉的良好的空穴传输性质。获得了优异的器件性能,其中对于非掺杂的发绿光OLED,其外量子效率(EQE)峰值达到10.3%,电流效率(CE)达到34.7cd A⁻¹。同时,2007年还报告了含有铱(III)络合物的发红光的三苯胺树状大分子[Zhou, G. J.; Wang, W. Y.; Yao, B.; Xie, Z. Y.; Wang, L. X. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 1149 (2007)]。三苯胺树突的扩展的 π 共轭体系提高了最高占据分子轨道(HOMO)的水平,并且富电子的三苯胺部分有助于从阳极进行有效的空穴注入。器件的EQE和CE分别达到7.4%和3.7cd A⁻¹,甚至达到或高于具有类似国际照明委员会

(CIE) 颜色的真空沉积器件。这表明树状大分子是可溶液化处理的OLED的有前途的发光材料之一。

[0010] 除了基于铱(III)络合物的OLED, 铂(II)络合物由于其高的发光量子产率, 短的激发态寿命以及高的热稳定性和电化学稳定性而成为另一类有前景的磷光发光体。具体地, 三齿1,3-二吡啶基苯($N^{\wedge}C^{\wedge}N$)环金属化的铂(II)络合物由于其分子设计的多样性和易于合成的特性而成为磷光OLED(PHOLED)应用的重要候选之一[Cárdenas, D. J.; Arellano, A. M. E. *Organometallics* 1999, 18, 3337]。Yam及其同事在2011年报告了使用以2,6-双(N-烷基-苯并咪唑-2'-基)苯(bzimb)作为螯合配体的高发光三齿环金属化的铂(II)络合物, 用于通过气相沉积制备OLED[Tam, A. Y.-Y.; Tsang, D. P.-K.; Chan, M.-Y.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Chem. Commun.* 47, 3383 (2011)]。经过优化的OLED的EQE达到11.5%, CE达到38.9 $cd A^{-1}$ 。后来, Yam和同事进一步报道了一系列相关的环金属化的铂(II)络合物, 其具有 $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ 配体, 如2,6-双(苯并噁唑-2'-基)苯(bzoxb)、2,6-双(苯并噻唑-2'-基)苯(bzthb)和2,6-双(N-烷基萘并咪唑-2'-基)苯(萘啶), 来微调从黄色至红色的发射颜色[Chan, A. K.-W.; Lam, E. S.-H.; Tam, A. Y.-Y.; Tsang, D. P.-K.; Lam, W. H.; Chan, M.-Y.; Wong, W.-T.; Yam, V. W.-W. *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 13910]。选定的铂(II)络合物也已被用作PHOLED的磷光掺杂剂, 其实现了CIE坐标为(0.50, 0.49)的饱和黄色发光, 最大CE为16.9 $cd A^{-1}$, EQE为6.9%。这表明就效率和热稳定性而言, 铂(II)络合物是有前途的磷光材料。然而, 可溶液化处理的铂(II)络合物的可选范围很小, 而且其EL性能通常不如其真空沉积相似物。例如, 基于[Pt(bzimb)($C\equiv C-C_6H_4$ -咪唑)]的可溶液化处理的PHOLED, 其EQE相当低(即3.4%) [Lam, E. S.-H.; Tam, A. Y.-Y.; Tsang, D. P.-K.; Lam, W. H.; Chan, M.-Y.; Yam, V. W.-W. *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 6385]。性能差可能是由于其在有机溶剂中的溶解度有限。为了解决这一难题, Yam和他的同事首先报道了一种新的可溶液化处理的铂(II)络合物, 其中结合了咪唑树状大分子作为辅助配体, 以改善其有限的溶解度[Kong, F. K.-W.; Tang, M.-C.; Wong, Y.-C.; Chan, M.-Y.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 6281]。更重要的是, 分别实现了CE最大值和EQE分别为惊人的37.6 $cd A^{-1}$ 和10.4%的高性能可溶液化处理的PHOLED。据我们所知, 包含树状大分子的连接到铂(II)中心的环金属化的三齿配体与任选地连接或未连接到三齿配体的取代或未取代的单阴离子配体的整合尚未被文献报道。更重要的是, 可以通过使用低成本、低耗材和高效的溶液处理, 真空沉积或其它制造技术来制造这种新的发光材料并用于制备高性能的基于磷光的OLED。

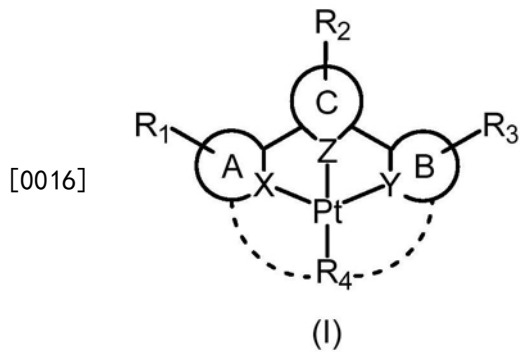
[0011] 本发明在本文中公开了发光铂(II)树状大分子的设计, 合成和光致发光行为, 以及使用溶液处理, 真空沉积或其它制造技术的器件制造方法, 以产生高效PHOLED。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明的实施方案涉及新的发光环金属化的铂(II)树状大分子及其制备。本发明的其它实施方案涉及来自新的发光铂(II)树状大分子的OLED。

[0014] 新的发光铂(II)树状大分子是与三齿环金属化配体相连的共轭的树状大分子, 与铂(II)金属中心配位。

[0015] 新的发光铂(II)树状大分子具有通式(I)所示的化学结构,

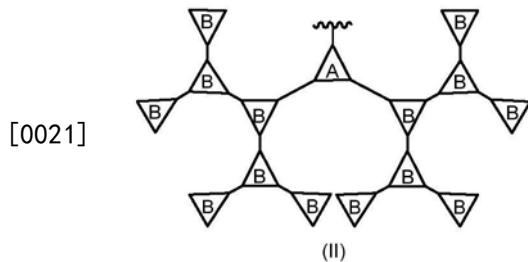


[0017] 其中

[0018] a) X、Y和Z为环状结构；

[0019] b) 环X、Y和Z的任何组合都可以彼此稠和，或者环X、Y和Z可以彼此不稠和；

[0020] c) R₁、R₂和R₃可以相同或不同，且独立选自氢、烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、杂芳基、杂环基或通式(II)的树状大分子部分，其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基，且R₁、R₂和R₃中的至少一个是通式(II)的树状大分子部分，各自任选地被取代；



[0022] 其中：

[0023] (i) 单元A是树突的中心部分和树状大分子的分支点；

[0024] (ii) 单元B是树状大分子的表面基团或树突，或不存在；

[0025] d) R₄是连接至铂(II)原子的任选地被取代的配体，R₄可任选地连接或未连接至三齿配体。

[0026] 根据本发明，这些新的发光铂(II)树状大分子在光致激发后通过三重激发态显示出很强的光致发光，或者在施加DC电压后通过三重激发子显示出很强的EL。根据本发明实施方案的这些化合物在常见的有机溶剂中溶解度很高，例如二氯甲烷、氯仿和甲苯。或者，可以通过旋涂或喷墨印刷或其它已知的制造方法将化合物掺杂到主体基质中以进行薄膜沉积。在一些实施方案中，该化合物可以作为磷光发光体用于OLED的制造或作为掺杂剂以产生EL。

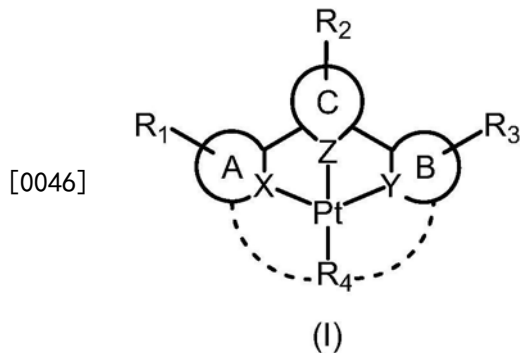
[0027] 如图1所示，根据本发明的实施方案，环金属化的铂(II)树状大分子包含在OLED的发光层中。OLED具有分层结构，该分层结构包括阴极层、电子传输层、发光铂(II)化合物作为发光层、空穴传输层和沉积在玻璃基板上的阳极。

附图说明

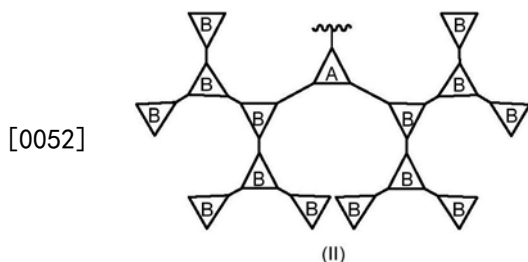
[0028] 方案1是化合物1-14的化学结构。

[0029] 图1是根据本发明实施方案的OLED的基本结构的示意图。

- [0030] 图2表示化合物1-4在298K在二氯甲烷中的UV-vis吸收光谱。
- [0031] 图3表示化合物5和11在298K在二氯甲烷中的UV-vis吸收光谱。
- [0032] 图4表示化合物12和13在298K在二氯甲烷中的UV-vis吸收光谱。
- [0033] 图5表示化合物6-9在298K在二氯甲烷中的UV-vis吸收光谱。
- [0034] 图6表示化合物10和14在298K在二氯甲烷中的UV-vis吸收光谱。
- [0035] 图7表示化合物1-4在298K在二氯甲烷中的归一化光致发光光谱。
- [0036] 图8表示化合物5和11-13在298K在二氯甲烷中的归一化光致发光光谱。
- [0037] 图9表示化合物6-9在298K在二氯甲烷中的归一化光致发光光谱。
- [0038] 图10表示化合物10和14在298K在二氯甲烷中的归一化光致发光光谱。
- [0039] 图11显示了掺杂到4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA):2,7-双(二苯基磷酰基)-9,9'-螺二芴(SPP013)(1:1)中的20wt%化合物6-9的薄膜在298K的归一化光致发光光谱。
- [0040] 图12表示掺杂到1,3-双(咔唑-9-基)苯(MCP)中的5wt%化合物5和11-13的薄膜在298K的归一化光致发光光谱。
- [0041] 图13显示了用不同浓度掺杂的(a)6,(b)7,(c)8和(d)9制成的可溶液化处理的OLED的归一化EL光谱。
- [0042] 图14显示了用不同浓度掺杂的(a)6,(b)7,(c)8和(d)9制成的可溶液化处理的OLED的EQE值。
- [0043] 图15显示了掺有15wt%6-9、12和13的可溶液化处理的OLED的归一化EL光谱。
- [0044] 发明详述
- [0045] 本发明涉及一类新的树状大分子的合成和发光研究,该类树状大分子含有带有一个单阴离子辅助配体的环金属化的三齿铂(II)化合物,它们均与铂(II)金属中心配位并具有通式(I)中所示的化学结构,



- [0047] 其中
- [0048] a) X、Y和Z为环状结构;
- [0049] b) 环X、Y和Z的任何组合都可以彼此稠和,或者环X、Y和Z可以彼此不稠和;
- [0050] c) R₁、R₂和R₃可以相同或不同,且独立选自氢、烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、杂芳基、杂环基或通式(II)的树状大分子部分,其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基,且R₁、R₂和R₃中的至少一个是通式(II)的树状大分子部分,
- [0051] 各自任选地被取代;



[0053] 其中：

[0054] (i) 单元A是树突的中心部分和树状大分子的分支点；

[0055] (ii) 单元B是树状大分子的表面基团或树突，或不存在；

[0056] d) R_4 是连接至铂(II)原子的任选地被取代的配体， R_4 可任选地连接或未连接至三齿配体。

[0057] X和Y独立地选自，但不限于，吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、喹啉、异喹啉、喹喔啉、嘧啶、吡嗪、吡唑、三唑、四唑、哒嗪、三嗪、四嗪、三唑、吡啶、噁唑、异噁唑、异噻唑、苯并噻唑和苯并噁唑，各自任选地被取代；

[0058] Z选自，但不限于苯、萘、蒽、芘、茚、芘、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、喹啉、异喹啉、喹喔啉、嘧啶、吡嗪、吡唑、三唑、四唑、哒嗪、三嗪、四嗪、三唑、吡啶、噁唑、异噁唑、异噻唑、苯并噻唑、苯并噁唑、噻吩、呋喃、苯并呋喃和二苯并呋喃，各自任选地被取代；

[0059] A和B为任选地取代的N或C原子、苯、苯基衍生物、吡啶或吡啶基衍生物、噻吩、呋喃、吡唑、咪唑、噁唑、异噁唑、噻唑、异噻唑、吡咯、吡嗪、哒嗪、嘧啶、苯并咪唑、苯并呋喃、苯并噻唑、吡啶、萘、三唑、四唑、吡嗪、噻吩、噁二唑、三嗪、四嗪、呋唑、二苯并噻吩、二苯并呋喃，取代基为一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、 NR_2 、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、杂芳基、杂环基，其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基，或其它合适的芳香族部分，各自任选地被取代。

[0060] R_4 选自，但不限于卤素、烷基、环烷基、烯基、芳烯基、芳基、炔基和芳炔基、杂芳基、杂环基，各自任选地被例如通式(II)的树状大分子部分取代。在一个实施方案中， R_4 是任选地取代的单阴离子配体。

[0061] 本发明中使用了以下术语。

[0062] 术语“任选的”或“任选地”是指随后描述的事件或情况可能发生或可能不发生，并且该描述包括所述事件或情况发生的情况以及事件或情况没有发生的情况。例如，“任选取代的烷基”包括如下定义的“烷基”和“取代的烷基”。本文所用的术语“卤素”包括氟、氯、溴和碘。如本文所用，术语“烷基”包括直链和支链烷基，以及具有环状结构的烷基的环烷基。优选的烷基含有1至18个碳原子，包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基等。另外，烷基可以任选地被一个或多个取代基取代，取代基选自OR、 NR_2 、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素和环氨基。本文所用的术语“烯基”包括直链和支链烯基。优选的烯基是含有2个至18个碳原子的那些烯基。另外，烯基可以任选地被一个或多个取代基取代，取代基选自OR、 NR_2 、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素和环氨基。本文所用的术语“炔基”包括直链和支链炔基。优选的炔基是含有2个至18个碳原子的那些炔基。另外，炔基可以任选地被一个或多个取代基取代，取代基选自OR、 NR_2 、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素和环氨基。如本文所用，术语“芳炔

基”包括具有芳基作为取代基的炔基。另外，芳炔基可以任选地被一个或多个取代基取代，取代基选自OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素和环氨基。本文所用的术语“烷基芳基”包括具有芳基作为取代基的烷基。另外，烷基芳基可以任选地被一个或多个取代基取代，取代基选自OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素和环氨基；且R选自，但不限于芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、杂环芳基和取代的杂环芳基。

[0063] 单独或组合的芳基包括碳环芳香族系统。该系统可能包含一个，两个或三个环，其中每个环可以悬垂的方式连接在一起或稠和在一起。优选地，环是5元或6元环。

[0064] 单独或组合的杂芳基包括杂环芳香族系统。该系统可能包含一个，两个或三个环，其中每个环可以悬垂的方式连接在一起或稠和在一起。优选地，环是5元或6元环。

[0065] 杂环是指包含至少一个杂原子的3至7元环。这包含芳香环，包含但不限于吡啶、噻吩、呋喃、吡唑、咪唑、噁唑、异噁唑、噻唑、异噻唑、吡咯、吡嗪、哒嗪、嘧啶、苯并咪唑、苯并呋喃、苯并噻唑、吡啶、萘、三唑、四唑、吡喃、噻喃、噁二唑、三唑、四唑、呋唑、二苯并噻吩、二苯并呋喃、氟，和非芳香环，包含但不限于哌嗪、哌啶和吡咯烷。本发明的基团可以是取代或非取代的。优选的取代基包括但不限于烷基、烷氧基、芳基。

[0066] 杂原子指S、O、N、P、Se、Si、Te。

[0067] 取代是指任何水平的取代，优选单取代，二取代和三取代。优选的取代基包括氢、卤素、芳基、烷基和杂芳基。

[0068] 苯包括取代或未取代的苯。

[0069] 吡啶包括取代或未取代的吡啶。

[0070] 噻吩包括取代或未取代的噻吩。

[0071] 呋喃包括取代或未取代的呋喃。

[0072] 吡唑包括取代或未取代的吡唑。

[0073] 咪唑包括取代或未取代的咪唑。

[0074] 噁唑包括取代或未取代的噁唑。

[0075] 异噁唑包括取代或未取代的异噁唑。

[0076] 噻唑包括取代或未取代的噻唑。

[0077] 异噻唑包括取代或未取代的异噻唑。

[0078] 吡咯包括取代或未取代的吡咯。

[0079] 吡嗪包括取代或未取代的吡嗪。

[0080] 哒嗪包括取代或未取代的哒嗪。

[0081] 嘧啶包括取代或未取代的嘧啶。

[0082] 苯并咪唑包括取代或未取代的苯并咪唑。

[0083] 苯并呋喃包括取代或未取代的苯并呋喃。

[0084] 苯并噻唑包括取代或未取代的苯并噻唑。

[0085] 吡啶包括取代或未取代的吡啶。

[0086] 萘包括取代或未取代的萘。

[0087] 三唑包括取代或未取代的三唑。

[0088] 四唑包括取代或未取代的四唑。

[0089] 吡喃包括取代或未取代的吡喃。

[0090] 噻喃包括取代或未取代的噻喃。

[0091] 噁二唑包括取代或未取代的噁二唑。

[0092] 三嗪包括取代或未取代的三嗪。

[0093] 四嗪包括取代或未取代的四嗪。

[0094] 咪唑包括取代或未取代的咪唑。

[0095] 二苯并噻吩包括取代或未取代的二苯并噻吩。

[0096] 二苯并呋喃包括取代或未取代的二苯并呋喃。

[0097] 哌嗪包括取代或未取代的哌嗪。

[0098] 哌啶包括取代或未取代的哌啶。

[0099] 吡咯烷包括取代或未取代的吡咯烷。

[0100] 本发明的一些实施方案中,制备的发光铂(II)化合物具有高纯度。合成方法包括在铜催化的反应条件下使含三齿配体的氯化铂(II)与相应的辅助配体反应。该反应在温和的条件下进行。可以通过任何方法或方法的组合进行纯化,包括色谱法,萃取,结晶,升华或其任何组合。

[0101] 发光铂(II)络合物可用于通过真空沉积、旋涂、喷墨印刷或其它可应用于OLED的已知制造方法来形成薄膜。参考图1,OLED依次具有基板、空穴注入阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入阴极。

[0102] 基板是电绝缘的,并且可以是光学透明的,并且包括玻璃,塑料箔或其它适当材料,或者,可以是不透明的,并且包括一种或多种半导体材料或陶瓷。在本发明的一个实施方案中,EL发射可通过基板或通过器件的两面被观察到,且基板包括透明玻璃基板或塑料箔。在另一实施方案中,EL发射仅能通过顶部电极被观察到,并且基板包含不透明的半导体或陶瓷晶片。当对阳极施加正偏压时,空穴注入阳极将空穴注入有机EL层。阳极由导电和任选地透射层组成。在本发明的一个实施方案中,需要能通过基板观察到EL发射,并且空穴注入阳极是透明的。在另一实施方案中,可通过顶部电极观察到EL发射,并且阳极的透射特性并不重要,因此可以使用任何合适的材料,包括功函数大于4.1eV的金属或金属化合物。适当的金属包括金、银、铝、钨和铂。在一些实施方案中,阳极是透射性的,并且合适的材料是金属氧化物,包括铟锡氧化物,铝或铟掺杂的氧化锌、氧化锡、镁铟氧化物、镍钨氧化物和镉锡氧化物。优选的金属和金属氧化物可以通过蒸发、溅射、激光烧蚀和化学气相沉积来沉积。用于空穴传输层的合适材料包括多环芳香族化合物,例如,4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯氨基]联苯(NPB)、4,4'-双[N-(3-甲基苯基)-N-苯氨基]联苯(TPD)、4,4',4''-三[(3-甲基苯基)苯氨基]三苯胺(MTDATA)和二-[4-(N,N-二甲苯基-氨基)苯基]环己烷(TAPC)。另外,可使用空穴传输聚合材料包括聚(N-乙烯基咪唑)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯和聚苯胺,以及共聚物,包括聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(4-苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)。

[0103] 图1中的发光层是通过将磷光铂(II)化合物作为掺杂剂掺杂到主体化合物中而形成的。应该选择合适的主体材料,以便三重态激子可以有效地从主体材料转移到磷光掺杂剂材料上。合适的主体材料包括某些芳基胺,三唑和咪唑化合物。理想的主体的例子有4,4'-双(咪唑-9-基)联苯(CBP)、MCP、TCTA、SPP013、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,丁基苯基-1,2,4-三唑(TAZ)、对双(三苯基甲硅烷基)苯(UGH2)和PVK。

[0104] 电子传输层由具有高电离势和宽光学带隙的材料或材料的混合物组成。合适的电子传输材料包括1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑基)苯(TPBI)、浴铜灵(BCP)、红菲绕啉(BPhen)和双(2-甲基-8-喹啉基)-4-(苯酚盐)铝(BAlq)、三-[2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基]硼烷(3TPyMB)、1,3,5-三[(3-吡啶基)-苯-3-基]苯(TmPyPB)和1,3-双[3,5-二(吡啶-3-基)-苯基]苯(BmPyPhB)。在本发明的一个实施方案中,电子传输层作为有机膜,可通过热蒸发、旋涂、从溶液中进行喷墨印刷或其它已知的制造方法制备。电子注入阴极用作透射电子注入器,当阴极受到负偏压时,它将电子注入阳极的有机EL层中。阴极包括薄的氟化物层(可以省略)和金属或金属合金,优选其功函数小于4eV。合适的材料包括Mg:Ag,Ca,Li:Al,Al。

[0105] 本发明的一些实施方案中,新型发光铂(II)络合物是器件中的主要发光材料或辅助发光材料。在一些实施方案中,铂(II)化合物在EQE为16.0%的多层可溶液化处理的OLED中用作电致磷光掺杂剂。有利地,可以通过真空沉积、旋涂、丝网印刷或喷墨印刷将铂(II)化合物沉积在OLED中。这些发光铂(II)络合物在各种有机溶剂中的优异溶解性,可实现大面积显示器的简单经济的制造和图形化。

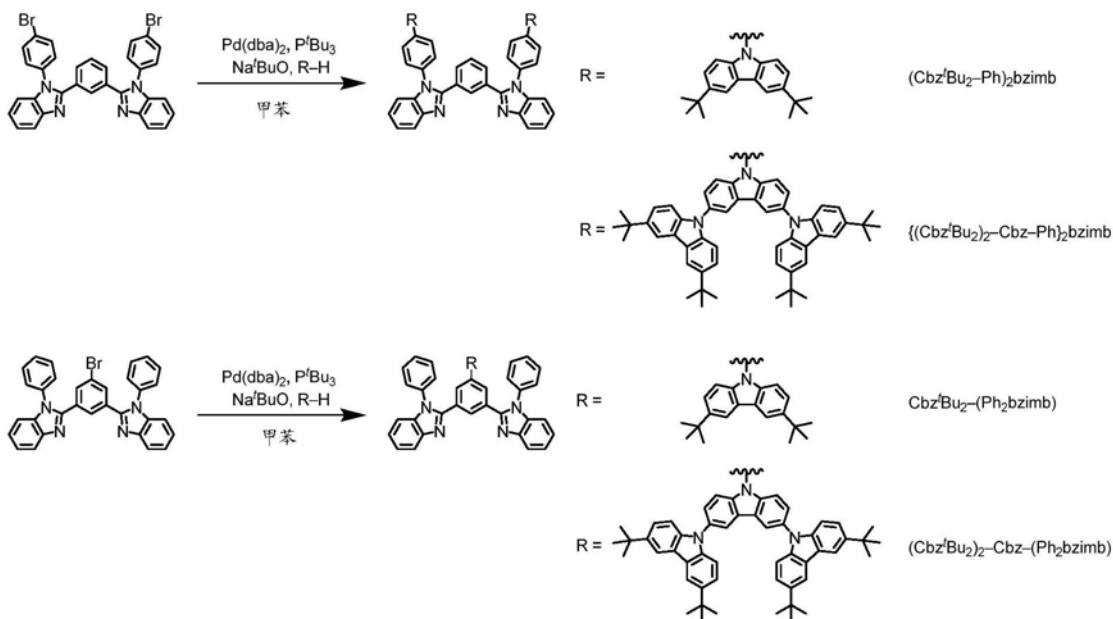
[0106] 通常,发光层被夹在空穴传输层和电子传输层之间。为了确保主体材料和掺杂剂材料之间有效的放热能量转移,主体材料的三重态能量必须大于掺杂剂材料的三重态能量。此外,主体材料的电离势和电子亲和力都应大于掺杂剂材料,以便实现从主体到掺杂剂的有效Förster能量转移。为了将三重态激子限制在发光层内,空穴传输材料和电子传输材料的三重态能量应大于掺杂剂材料的三重态能量。

[0107] 通过以下非限制性实施例更具体地说明本发明,应当理解,可以在其中做出改变和变化而不会背离如随附所要求保护的本发明的范围和精神。还应理解,关于本发明为何起作用的各种理论并非旨在进行限制。

[0108] 实施例1

[0109] 树状三齿配体L1-L7的合成与表征

[0110] 根据修改过的文献中报道的操作合成树状三齿配体, $(\text{Cbz}^t\text{Bu}_2\text{-Ph})_2\text{bzimb}$ 、 $\{(\text{Cbz}^t\text{Bu}_2)_2\text{-Cbz-Ph}\}_2\text{bzimb}$ 、 $\text{Cbz}^t\text{Bu}_2\text{-}(\text{Ph}_2\text{bzimb})$ 和 $(\text{Cbz}^t\text{Bu}_2)_2\text{-Cbz-}(\text{Ph}_2\text{bzimb})$ [Wing, K.-T.; Lin, Y.-H.; Wu, H.-H.; Fungo, F. *Org. Lett.* 9, 4531 (2007)]。例如,向充分脱气的1,3-双(N-(4-溴苯基)-苯并咪唑-2'-基)苯(1.08g, 1.75mmol), 3,6-二叔丁基咪唑(0.97g, 3.66mmol), 叔丁醇钠(350mg, 3.66mmol)和三(二亚苄基丙酮)二钨(0)(80mg, 0.09mmol)的甲苯(10mL)溶液中加入三叔丁基膦(18mg, 0.09mmol)。搅拌所得混合物,并在120°C下加热至回流24小时。然后向混合物中加入去离子水(20mL)分离有机相,用盐水溶液洗涤3次,然后用二氯甲烷萃取3次。有机萃取物用无水 Na_2SO_4 干燥并过滤。通过柱色谱(70-230目)进行进一步纯化,使用己烷-乙酸乙酯(6:1, v/v)作为洗脱剂。随后通过将乙醚蒸气扩散到产物的浓溶液中进行重结晶,得到白色固体 $(\text{Cbz}^t\text{Bu}_2\text{-Ph})_2\text{bzimb}$ (950mg)。

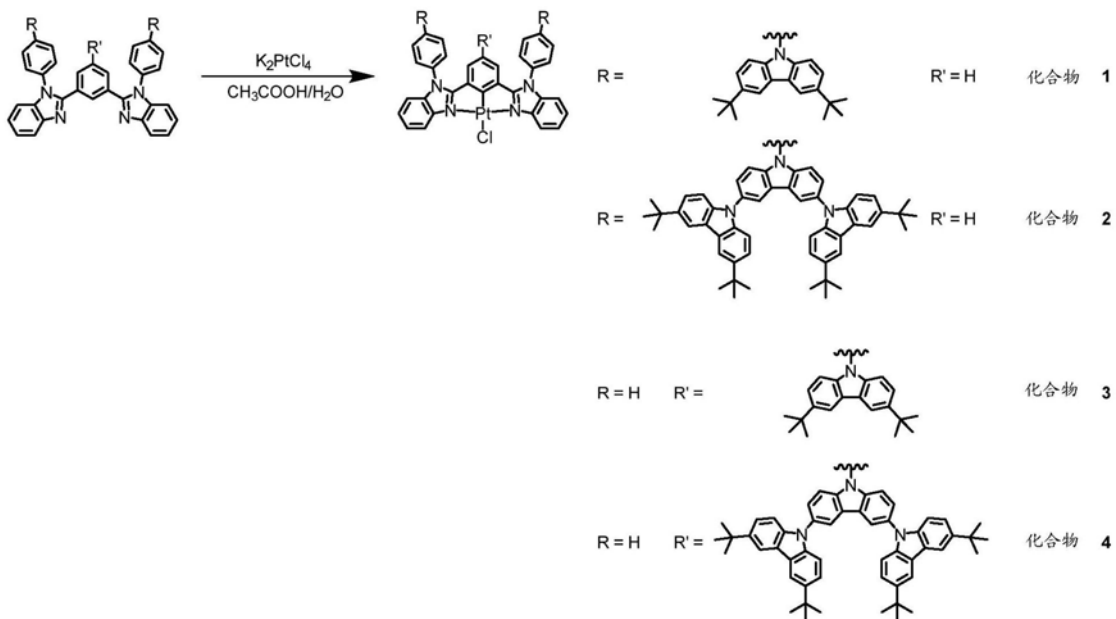


[0112] 实施例2

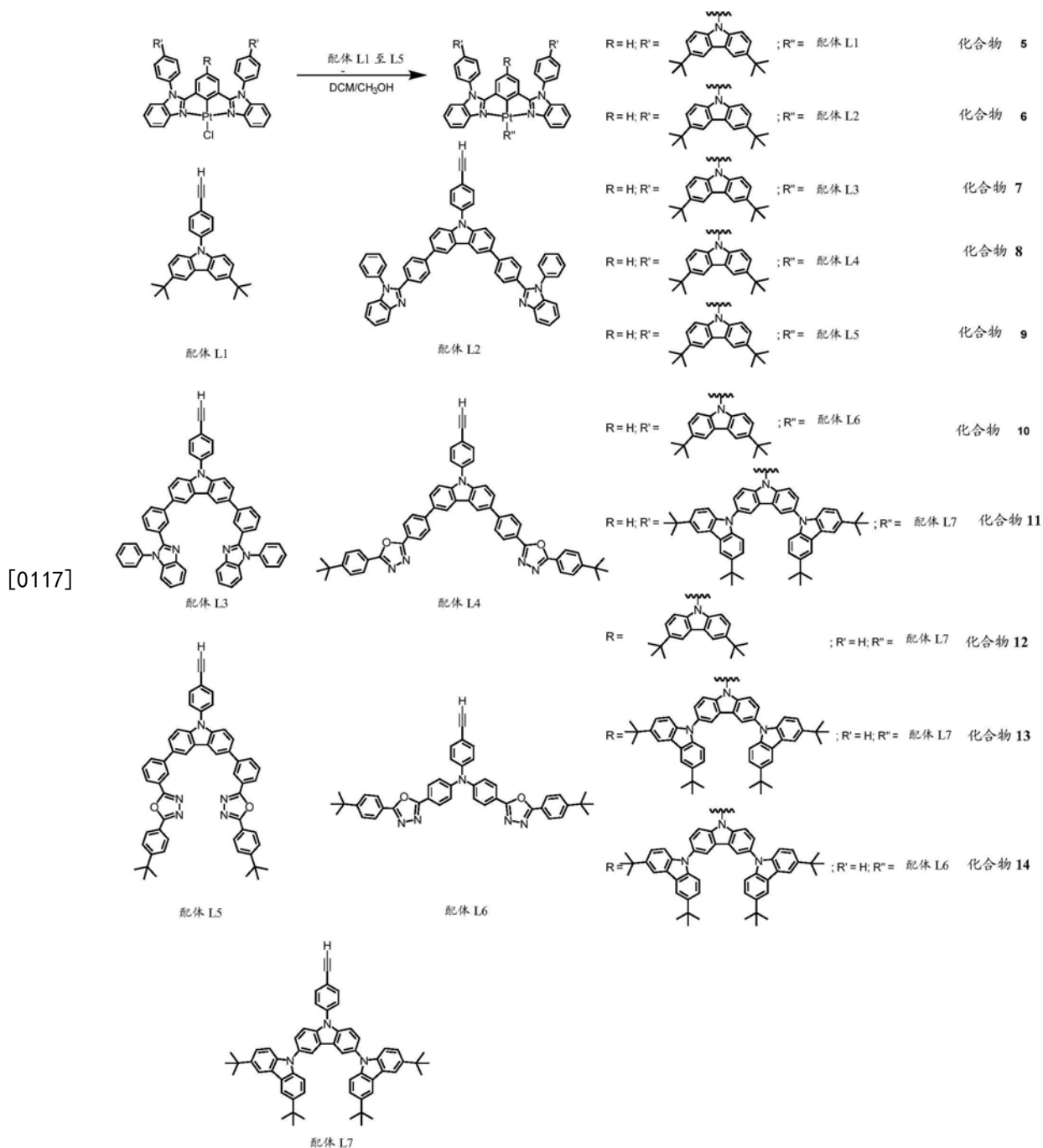
[0113] 铂(II)树状大分子1-14的合成与表征

[0114] 根据下述方法合成 $[Pt\{(Cbz^tBu_2-Ph)_2bzimb\}Cl]$ (化合物1), $[Pt\{(Cbz^tBu_2)_2-Cbz-Ph\}_2bzimb]Cl]$ (化合物2), $[Pt\{Cbz^tBu_2-(Ph_2bzimb)\}Cl]$ (化合物3) 和 $[Pt\{(Cbz^tBu_2)_2-Cbz-(Ph_2bzimb)\}Cl]$ (化合物4)。氯铂(II)化合物1-4是由它们对应的环金属化配体通过与四氯铂酸钾(II)在乙酸和水的混合物中反应而合成的。例如,向充分脱气的 $(Cbz^tBu_2-Ph)_2bzimb$ (500mg, 0.49mmol) 与乙酸(30mL)的反应混合物中加入四氯铂酸钾(II) (225mg, 0.54mmol) 的去离子水溶液(5ml)。搅拌所得混合物,并在150°C下加热至回流48小时。过滤后,将黄色沉淀物用水、甲醇和乙醚洗涤。随后通过将乙醚扩散到产物的浓二氯甲烷溶液中进行重结晶,得到黄色固体的化合物1(308mg)。

[0115] 根据下述方法合成化合物5-14。通过在碱和有机溶剂存在下,使各自的氯铂(II)化合物与不同的炔烃反应,合成目标化合物。例如,在L1(100mg, 0.33mol)和氢氧化钠(15mg, 0.37mmol)的混合物中合成化合物5,并在脱气的甲醇溶液(5mL)中搅拌30分钟。然后加入化合物1(410mg, 0.33mmol)的脱气的二氯甲烷(20mL)溶液,并将所得溶液回流12小时。过滤后,将黄色沉淀物用水(10mL)、甲醇(10mL)和乙醚(10mL)洗涤。随后通过将乙醚扩散到产物的浓二氯甲烷溶液(30mL)中进行重结晶,得到黄色固体化合物5(377mg)。



[0116]



[0118] 在Bruker AVANCE 400 (400MHz) 傅里叶变换NMR光谱仪上记录¹H NMR光谱,并记录相对于四甲基硅烷的化学位移。在Thermo Scientific DFS高分辨率磁区质谱仪上记录正离子FAB质谱图。在Bruker maXis IITM高分辨率LC-QTOF质谱仪上记录高分辨率ESI质谱图。在Bio-Rad FTS-7FTIR光谱仪上使用KBr压片法记录红外光谱(4000-400cm⁻¹)。金属络合物的元素分析在北京的中国科学院化学研究所的Carlo Erba 1106元素分析仪上进行。表征分析的令人满意的结果表明所有化合物1-14的纯度都很高。化合物1-14的特征光谱表征如下。

[0119] 化合物1 [Pt { (Cbz^tBu₂-Ph)₂bzimb}Cl]。产率:308mg, 45%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, 298K, 相对于Me₄Si): δ1.49 (s, 36H, 叔丁基质子), 6.61 (d, J=8.0Hz, 2H, 苯基质子), 6.85 (t, J=8.0Hz, 1H, 苯基质子), 7.29 (d, J=7.8Hz, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.41 (t, J=7.8Hz,

2H, 苯并咪唑基质子), 7.52-7.55 (m, 10H, 苯并咪唑基和咪唑基质子), 7.81 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H, 苯基质子), 7.94 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H, 苯基质子), 8.19 (d, $J=1.0\text{Hz}$, 4H, 咪唑基质子), 9.22 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子). 正离子FAB-MS: m/z 1210 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. 元素分析: 发现值(%): C, 69.25; H, 5.72; N, 6.48. 对 $\text{C}_{72}\text{H}_{67}\text{N}_6\text{PtCl}$ 的计算值: C, 69.36; H, 5.42; N, 6.74.

[0120] 化合物2 $[\text{Pt}\{(\text{Cbz}^t\text{Bu}_2)_2\text{-Cbz-Ph}\}_2\text{bzimb}]\text{Cl}$. 产率: 220mg, 80%. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , 298K, 相对于 Me_4Si): δ 1.46 (s, 72H, 叔丁基质子), 6.78 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, 苯基质子), 6.96 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 1H, 苯基质子), 7.31 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.34 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 8H, 咪唑基质子), 7.44-7.46 (m, 10H, 苯并咪唑基和咪唑基质子), 7.58 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.70 (dd, $J=8.6$ 和 1.0Hz , 4H, 咪唑基质子), 7.84 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H, 咪唑基质子), 7.99 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H, 苯基质子), 8.11-8.15 (m, 12H, 咪唑基和苯基质子), 8.29 (d, $J=1.0\text{Hz}$, 4H, 咪唑基质子), 9.28 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子). 正离子FAB-MS: m/z 2095 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. 元素分析: 发现值(%): C, 74.54; H, 6.30; N, 6.24. 对 $\text{C}_{136}\text{H}_{127}\text{N}_{10}\text{PtCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的计算值: C, 74.72; H, 6.13; N, 6.41.

[0121] 化合物3 $[\text{Pt}\{\text{Cbz}^t\text{Bu}_2\text{-}(\text{Ph}_2\text{bzimb})\}\text{Cl}]$. 产率: 220mg, 80%. ^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2 , 298K, 相对于 Me_4Si): δ 1.47 (s, 18H, 叔丁基质子), 6.65 (s, 2H, 苯基质子), 7.02 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H, 咪唑基质子), 7.21 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.39-7.47 (m, 6H, 苯并咪唑基和咪唑基质子), 7.54 (t, $J=8.2\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.57-7.64 (m, 8H, 苯并咪唑基和苯基质子), 8.05 (d, $J=1.8\text{Hz}$, 2H, 咪唑基质子), 9.10 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子). 正离子FAB-MS: m/z 933 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. 元素分析: 发现值(%): C, 63.85; H, 4.44; N, 7.12. 对 $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{PtCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的计算值: C, 63.83; H, 4.64; N, 7.16.

[0122] 化合物4 $[\text{Pt}\{(\text{Cbz}^t\text{Bu}_2)_2\text{-Cbz-}(\text{Ph}_2\text{bzimb})\}\text{Cl}]$. 产率: 220mg, 80%. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , 298K, 相对于 Me_4Si): δ 1.48 (s, 36H, 叔丁基质子), 6.78 (s, 2H, 苯基质子), 7.17 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.30 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H, 咪唑基质子), 7.35 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H, 咪唑基质子), 7.38 (t, $J=8.2\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.49 (dd, $J=8.6$ 和 1.8Hz , 4H, 咪唑基质子), 7.54-7.57 (m, 6H, 苯并咪唑基, 咪唑基和苯基质子), 7.76-7.78 (m, 8H, 苯基质子), 8.15 (d, $J=1.8\text{Hz}$, 2H, 咪唑基质子), 8.18 (d, $J=1.8\text{Hz}$, 4H, 咪唑基质子), 9.21 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子). 正离子FAB-MS: m/z 1376 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. 元素分析: 发现值(%): C, 70.58; H, 5.20; N, 6.81. 对 $\text{C}_{84}\text{H}_{74}\text{N}_7\text{PtCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的计算值: C, 70.55; H, 5.36; N, 6.86.

[0123] 化合物5 $[\text{Pt}\{(\text{Cbz}^t\text{Bu}_2\text{-Ph})_2\text{bzimb}\}(\text{配体1})]$. 产率: 377mg, 72%. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , 298K, 相对于 Me_4Si): δ 1.49 (s, 54H, 叔丁基质子), 6.72 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 6.86 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 1H, 苯并咪唑基质子), 7.31 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.42 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.35 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 4H, 咪唑基质子), 7.48 (dd, $J=8.7$ 和 1.9Hz , 4H, 咪唑基质子), 7.72 (dd, $J=8.7$ 和 1.9Hz , 2H, 咪唑基质子), 7.78-7.81 (m, 8H, 咪唑基和苯基质子), 7.91-7.96 (m, 8H, 苯基质子), 8.17 (d, $J=1.1\text{Hz}$, 4H, 咪唑基质子), 8.19 (s, 2H, 咪唑基质子), 9.28 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子). 正离子FAB-MS: m/z 1589 $[\text{M}]^+$. IR (KBr压片): 2089cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). 元素分析: 发现值(%): C, 74.62; H, 6.33; N, 6.10. 对 $\text{C}_{100}\text{H}_{95}\text{N}_7\text{Pt} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的计算值: C, 74.69; H, 6.08; N, 6.10.

[0124] 化合物6 $[\text{Pt}\{(\text{Cbz}^t\text{Bu}_2\text{-Ph})_2\text{bzimb}\}(\text{配体2})]$. 产率: 196mg, 75%. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , 298K, 相对于 Me_4Si): δ 1.49 (s, 36H, 叔丁基质子), 6.73 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, $(\text{Cbz}^t\text{Bu}_2\text{-}$

Ph) ₂bzimb的苯基质子), 6.87 (t, J=8.0Hz, 1H, (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb的苯基质子), 7.31-7.39 (m, 6H, -C≡C-C₆H₄-Cbz-(PBI-4) ₂的苯基和苯并咪唑基质子), 7.41-7.45 (m, 6H, (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb的咪唑基和苯并咪唑基质子), 7.52-7.58 (m, 18H, -C≡C-C₆H₄-Cbz-(PBI-4) ₂的苯基和苯并咪唑基质子, (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb的咪唑基质子), 7.60-7.63 (m, 4H, -C≡C-C₆H₄-Cbz-(PBI-4) ₂的咪唑基质子和 (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb的苯并咪唑基质子), 7.72 (s, 8H, (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb的苯基质子), 7.74 (dd, J=8.3和1.6Hz, 2H, -C≡C-C₆H₄-Cbz-(PBI-4) ₂的咪唑基质子), 7.85 (d, J=8.6Hz, 4H, -C≡C-C₆H₄-Cbz-(PBI-4) ₂的苯基质子), 7.92-7.99 (m, 8H, -C≡C-C₆H₄-Cbz-(PBI-4) ₂的苯基和苯并咪唑基质子, (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb的苯并咪唑基质子), 8.19 (d, J=1.6Hz, 4H, (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb的咪唑基质子), 8.44 (d, J=1.6Hz, 2H, -C≡C-C₆H₄-Cbz-(PBI-4) ₂的咪唑基质子), 9.28 (d, J=8.0Hz, 2H, (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb的苯并咪唑基质子). HRMS (正离子ESI) 发现值2014.8128[M+H]⁺; 对C₁₃₀H₁₀₄N₁₁Pt (m/z) 的计算值: 2014.8147. IR (KBr压片): 2085cm⁻¹v (C≡C). 元素分析: 发现值(%): C, 70.53; H, 4.84; N, 6.94. 对C₁₃₀H₁₀₃N₁₁Pt · 2CHCl₃的计算值: C, 70.37; H, 4.70; N, 6.84.

[0125] 化合物7 [Pt { (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb } (配体3)]. 产率: 208mg, 83%. ¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂, 298K, 相对于Me₄Si): δ1.50 (s, 36H, 叔丁基质子), 6.85 (d, J=8.0Hz, 2H, (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb的苯基质子), 6.96 (t, J=8.0Hz, 1H, (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb的苯基质子), 7.31-7.39 (m, 6H, -C≡C-C₆H₄-Cbz-(PBI-3) ₂的苯基和苯并咪唑基质子), 7.41-7.45 (m, 6H, 咪唑基和苯并咪唑基质子), 7.52-7.58 (m, 18H, 苯基, 咪唑基和苯并咪唑基), 7.60-7.63 (m, 4H, 咪唑基质子和苯并咪唑基质子), 7.72 (s, 8H, 苯基质子), 7.74 (dd, J=8.3和1.6Hz, 2H, 咪唑基质子), 7.85 (d, J=8.6Hz, 4H, 苯基质子), 7.92-7.99 (m, 8H, 苯基和苯并咪唑基质子), 8.19 (d, J=1.6Hz, 4H, 咪唑基质子), 8.44 (d, J=1.6Hz, 2H, 咪唑基质子), 9.28 (d, J=8.0Hz, 2H, 苯并咪唑基质子). HRMS (正离子ESI) 发现值: 2014.8018[M+H]⁺; 对C₁₃₀H₁₀₄N₁₁Pt (m/z) 的计算值: 2014.8147. IR (KBr压片): 2085cm⁻¹v (C≡C). 元素分析: 发现值(%): C, 74.94; H, 5.26; N, 7.36. 对C₁₃₀H₁₀₃N₁₁Pt · CH₂Cl₂的计算值: C, 74.95; H, 5.04; N, 7.34.

[0126] 化合物8 [Pt { (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb } (配体4)]. 产率: 202mg, 80%. ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, 298K, 相对于Me₄Si): δ1.39 (s, 18H, 叔丁基质子), 1.49 (s, 36H, 叔丁基质子), 6.73 (d, J=8.0Hz, 2H, 苯基质子), 6.88 (t, J=8.0Hz, 1H, 苯基质子), 7.33 (d, J=7.9Hz, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.45 (t, J=7.9Hz, 2H, (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb的苯并咪唑基质子), 7.56-7.66 (m, 16H, 苯并咪唑基, 咪唑基和苯基质子), 7.70 (d, J=8.5Hz, 2H, 咪唑基质子), 7.82-7.87 (m, 6H, 咪唑基和苯基质子), 7.95-7.98 (m, 8H, 苯基质子), 8.02 (d, J=8.2Hz, 2H, 苯基质子), 8.12 (d, J=8.4Hz, 4H, 苯基质子), 8.20 (d, J=1.7Hz, 4H, 咪唑基质子), 8.28 (d, J=8.4Hz, 4H, 苯基质子), 8.56 (d, J=1.7Hz, 2H, 咪唑基质子), 9.29 (d, J=7.9Hz, 2H, (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb的苯并咪唑基质子). HRMS (正离子ESI) 发现值: 2030.8533[M+H]⁺; 对C₁₂₈H₁₁₂N₁₁O₂Pt (m/z) 的计算值: 2030.8671. IR (KBr压片): 2085cm⁻¹v (C≡C). 元素分析: 发现值(%): C, 71.82; H, 5.31; N, 7.25. 对C₁₂₈H₁₁₁N₁₁O₂Pt · CHCl₃的计算值: C, 72.07; H, 5.25; N, 7.17.

[0127] 化合物9 [Pt { (Cbz^tBu₂-Ph) ₂bzimb } (配体5)]. 产率: 212mg, 84%. ¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂, 298K, 相对于Me₄Si): δ1.39 (s, 18H, 叔丁基质子), 1.50 (s, 36H, 叔丁基质子), 6.86 (d, J=7.5Hz, 2H, 苯基质子), 6.88 (t, J=7.5Hz, 1H, 苯基质子), 7.41 (d, J=8.0Hz, 2H, 苯并

咪唑基质子), 7.50 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.57-7.63 (m, 12H, 咪唑基和苯基质子), 7.66 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.71-7.76 (m, 6H, 咪唑基和苯基质子), 7.91 (m, 6H, 咪唑基和苯基质子), 7.99-8.05 (m, 8H, 苯基质子), 8.12-8.17 (m, 6H, 苯基质子), 8.23 (d, $J=1.8\text{Hz}$, 4H, 咪唑基质子), 8.61 (d, $J=1.8\text{Hz}$, 2H, 苯基质子), 8.67 (d, $J=1.8\text{Hz}$, 2H, 咪唑基质子), 9.24 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子). HRMS (正离子ESI) 发现值: 2030.8534 $[M+H]^+$; 对 $C_{128}H_{112}N_{11}O_2Pt$ (m/z) 的计算值: 2030.8671. IR (KBr压片): $2085\text{cm}^{-1}\nu$ ($C\equiv C$). 元素分析: 发现值 (%): C, 73.81; H, 5.40; N, 7.33. 对 $C_{128}H_{111}N_{11}O_2Pt \cdot 0.5CHCl_3$ 的计算值: C, 73.84; H, 5.38; N, 7.37.

[0128] 化合物10 $[Pt\{(Cbz^tBu_2-Ph)_2bzimb\}$ (配体6)]. 产率: 210mg, 83%. 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, 298K, 相对于 Me_4Si): δ 1.39 (s, 18H, 叔丁基质子), 1.49 (s, 36H, 叔丁基质子), 6.71 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 2H, 苯基质子), 6.71 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 1H, 苯基质子), 7.25 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H, 苯基质子), 7.30 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.35 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H, 苯基质子), 7.41 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.55-7.58 (m, 14H, 苯并咪唑基, 咪唑基质子和苯基质子), 7.64 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H, 苯基质子), 7.73 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H, 苯基质子), 7.80 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H, 苯基质子), 7.84 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H, 苯基质子), 7.95 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H, 苯基质子), 8.10 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H, 苯基质子), 8.19 (d, $J=1.8\text{Hz}$, 4H, 咪唑基质子), 8.22 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H, 苯基质子), 9.27 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子). 正离子FAB-MS: m/z 2031 $[M]^+$. IR (KBr压片): $2083\text{cm}^{-1}\nu$ ($C\equiv C$). 元素分析: 发现值 (%): C, 74.20; H, 5.53; N, 7.47. 对 $C_{128}H_{113}N_{11}O_2Pt \cdot 0.5CH_2Cl_2$ 的计算值: C, 74.38; H, 5.54; N, 7.43.

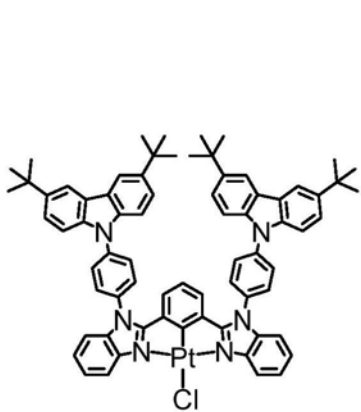
[0129] 化合物11 $[Pt\{(Cbz^tBu_2-Ph)_2bzimb\}$ (配体7)]. 产率: 500mg, 52%. 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, 298K, 相对于 Me_4Si): δ 1.46 (s, 72H, 叔丁基质子), 1.48 (s, 36H, 叔丁基质子), 6.90 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 2H, 苯基质子), 6.98 (t, $J=7.7\text{Hz}$, 1H, 苯基质子), 7.35 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 8H, 咪唑基质子), 7.38 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H, 咪唑基质子), 7.45-7.49 (m, 14H, 苯并咪唑基和咪唑基质子), 7.64-7.69 (m, 4H, 苯并咪唑基和咪唑基质子), 7.71 (dd, $J=8.6$ 和 1.4Hz , 4H, 咪唑基质子), 7.77 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 2H, 苯基质子), 7.80 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H, 咪唑基质子), 7.85 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H, 咪唑基质子), 8.03 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 4H, 苯基质子), 8.07 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 2H, 苯基质子), 8.13-8.19 (m, 18H, 苯并咪唑基, 咪唑基和苯基质子), 8.27 (d, $J=1.4\text{Hz}$, 2H, 咪唑基质子), 8.29 (d, $J=1.4\text{Hz}$, 4H, 咪唑基质子), 9.34 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子). 正离子FAB-MS: m/z 2915 $[M]^+$. IR (KBr压片): $2083\text{cm}^{-1}\nu$ ($C\equiv C$). 元素分析: 发现值 (%): C, 77.10; H, 6.41; N, 5.91. 对 $C_{196}H_{185}N_{13}Pt \cdot CH_2Cl_2$ 的计算值: C, 77.02; H, 6.17; N, 5.90.

[0130] 化合物12 $[Pt\{(Cbz^tBu_2-Ph)_2bzimb\}$ (配体7)]. 产率: 370mg, 64%. 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, 298K, 相对于 Me_4Si): δ 1.47 (s, 18H, 叔丁基质子), 1.48 (s, 36H, 叔丁基质子), 6.68 (s, 2H, 苯基质子), 7.01 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H, 苯基质子), 7.19 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子), 7.37-7.43 (m, 10H, 苯并咪唑基, 咪唑基和苯基质子), 7.48 (dd, $J=8.7$ 和 1.4Hz , 4H, 咪唑基质子), 7.54-7.62 (m, 10H, 苯并咪唑基, 咪唑基和苯基质子), 7.66 (dd, $J=8.7$ 和 1.4Hz , 2H, 咪唑基质子), 7.75 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H, 苯基质子), 7.79 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, 咪唑基质子), 8.03 (d, $J=1.4\text{Hz}$, 2H, 咪唑基质子), 8.05 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H, 苯基质子), 8.17 (d, $J=1.4\text{Hz}$, 4H, 咪唑基质子), 8.26 (d, $J=1.4\text{Hz}$, 2H, 咪唑基质子), 9.26 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H, 苯并咪唑基质子). 正离子FAB-MS: m/z 1754 $[M]^+$. IR (KBr压片): $2089\text{cm}^{-1}\nu$ ($C\equiv C$). 元素分析: 发现值 (%): C,

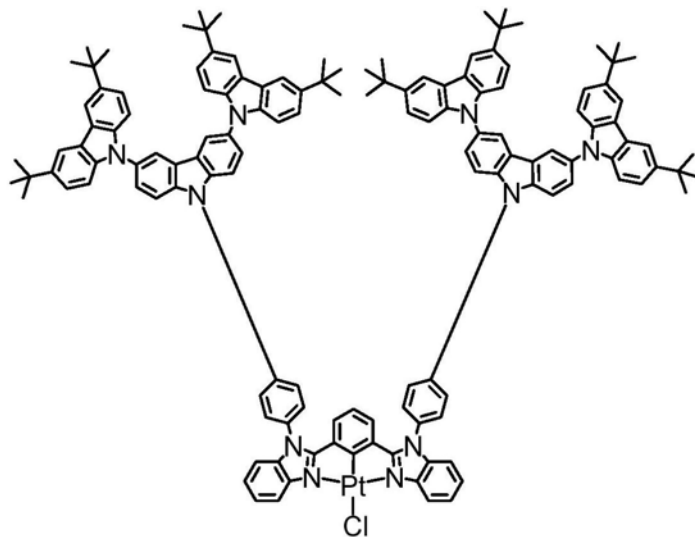
74.56;H,5.65;N,6.30.对 $C_{112}H_{102}N_8Pt \cdot 0.5CHCl_3$ 的计算值:C,74.45;H,5.69;N,6.17.

[0131] 化合物13 $[Pt\{(Cbz^tBu_2-Ph)_2bzimb\}$ (配体7)].产率:406mg,56%. 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, 298K, 相对于 Me_4Si): δ 1.48(s,36H,叔丁基质子),1.49(s,36H,叔丁基质子),6.88(s,2H,苯基质子),7.23(d, $J=8.3Hz$,2H,苯并咪唑基质子),7.32(d, $J=8.6Hz$,4H,咪唑基质子),7.37-7.40(m,6H,咪唑基质子),7.43(t, $J=8.3Hz$,2H,苯并咪唑基质子),7.47-7.51(m,8H,咪唑基质子),7.55-7.58(m,4H,咪唑基和苯基质子),7.62-7.72(m,12H,苯并咪唑基,咪唑基和苯基质子),7.77(d, $J=8.5Hz$,2H,苯基质子),7.80(d, $J=8.1Hz$,2H,咪唑基质子),8.07(d, $J=8.5Hz$,2H,苯基质子),8.16-8.19(m,10H,咪唑基质子),8.27(d, $J=1.4Hz$,2H,咪唑基质子),9.30(d, $J=8.3Hz$,2H,苯并咪唑基质子).正离子FAB-MS: m/z 2196 $[M]^+$. IR (KBr压片): $2083cm^{-1}_v$ (C \equiv C).元素分析:发现值(%):C,77.40;H,6.18;N,6.08.对 $C_{144}H_{132}N_{10}Pt \cdot 2H_2O$ 的计算值:C,77.43;H,6.14;N,6.27.

[0132] 化合物14 $[Pt\{(Cbz^tBu_2-Ph)_2bzimb\}$ (配体6)].产率:205mg,78%. 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, 298K, 相对于 Me_4Si): δ 1.39(s,18H,叔丁基质子),1.48(s,36H,叔丁基质子),6.86(d, $J=7.5Hz$,2H,苯基质子),7.20(d, $J=8.0Hz$,2H,苯并咪唑基质子),7.25(d, $J=8.5Hz$,2H,苯基质子),7.31(d, $J=8.6Hz$,4H,咪唑基质子),7.34-7.41(m,10H,苯并咪唑基和苯基质子),7.49(dd, $J=8.6$ 和 $1.8Hz$,4H,咪唑基质子),7.54-7.60(m,10H,苯并咪唑基,咪唑基和苯基质子),7.63-7.69(m,10H,咪唑基和苯基质子),7.74(d, $J=8.5Hz$,2H,苯基质子),7.80(d, $J=8.5Hz$,4H,苯基质子),8.15(d, $J=1.8Hz$,2H,咪唑基质子),8.18(d, $J=1.8Hz$,4H,咪唑基质子),8.22(d, $J=8.5Hz$,4H,苯基质子),9.28(d, $J=8.0Hz$,2H,苯并咪唑基质子).正离子FAB-MS: m/z 2194 $[M]^+$. IR (KBr压片): $2083cm^{-1}_v$ (C \equiv C).元素分析:发现值(%):C,75.56;H,5.48;N,7.52.对 $C_{140}H_{120}N_{12}O_2Pt \cdot 1.5H_2O$ 的计算值:C,75.59;H,5.57;N,7.56.

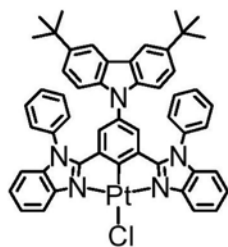


化合物 1

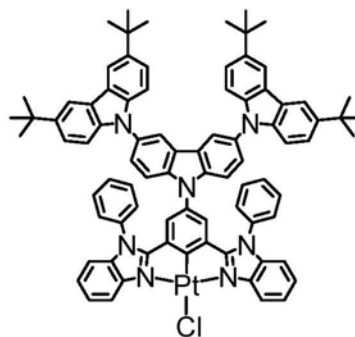


化合物 2

[0133]

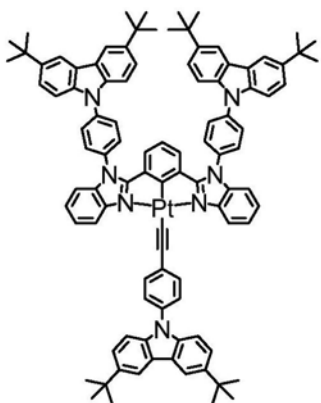


化合物 3

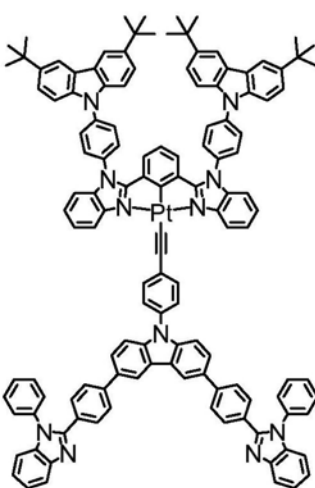


化合物 4

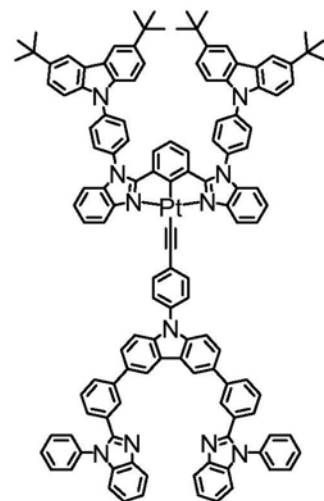
[0134]



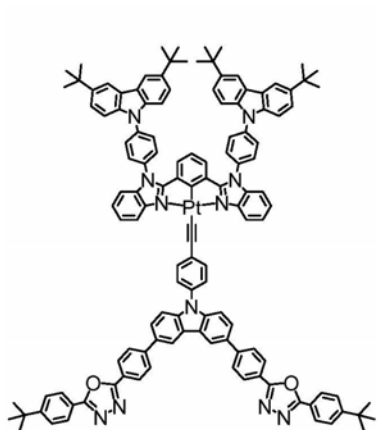
化合物 5



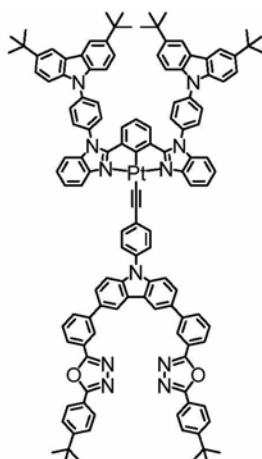
化合物 6



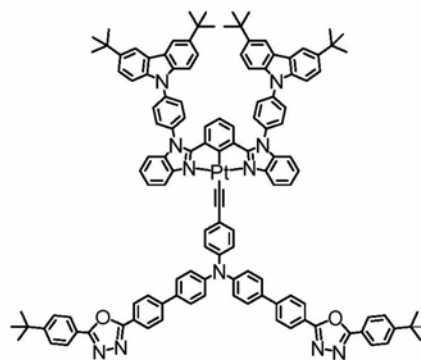
化合物 7



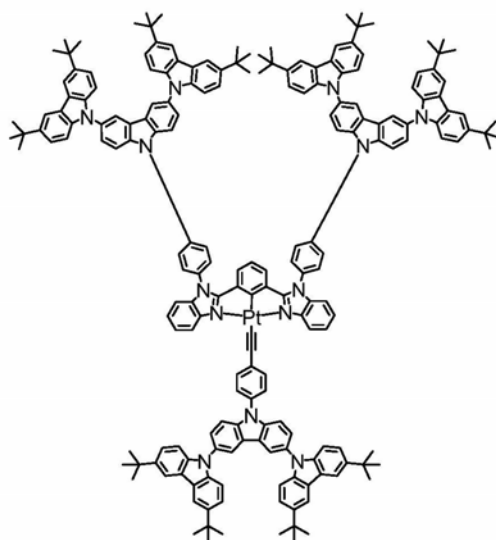
化合物 8



化合物 9

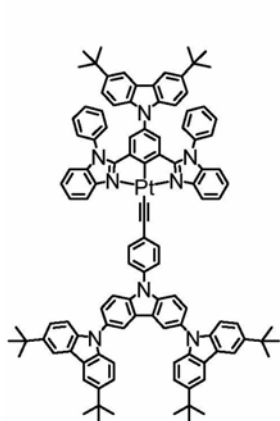


化合物 10

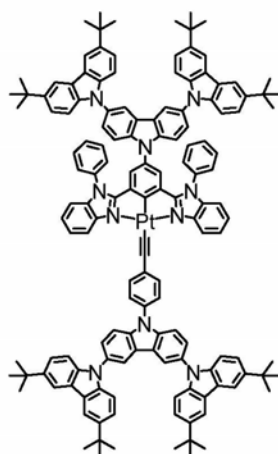


化合物 11

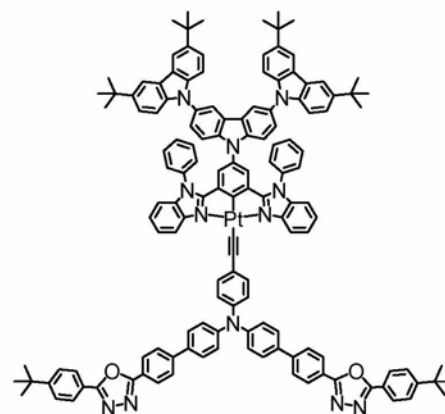
[0135]



化合物 12



化合物 13



化合物 14

[0136] 方案1

[0137] 实施例3

[0138] UV-Vis吸收性质

[0139] 化合物1-14在二氯甲烷溶液中在298K的UV-vis吸收光谱显示出在283-330nm处有

强烈的振动结构吸收带且在345-480nm处有中等强度的振动结构吸收带。UV-vis吸收数据总结于表1中。

[0140] 图2描绘了化合物1-4的UV-vis吸收光谱。化合物1-4的较高能量吸收来自环金属化的bzimb配体和咪唑单元的自旋允许的配体内部(IL)的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。较低的能量吸收归因于环金属化的bzimb配体的IL $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,以及金属对配体的电荷转移(MLCT) [$d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{bzimb})$]的大量混合。化合物5、11-13在280-330nm处的较高能量吸收带归因于环金属化的bzimb配体和咪唑单元的自旋允许的IL $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,摩尔消光系数随络合物中咪唑单元数的增加而增加。从图3所示的化合物5和11之间的比较以及图4所示的化合物12和13之间的比较中可以看出这种趋势。较低能量吸收带归因于环金属化的bzimb配体的IL $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,以及MLCT [$d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{bzimb})$]和配体对配体的电荷转移(LLCT) [$\pi(\text{C}\equiv\text{CR}) \rightarrow \pi^*(\text{bzimb})$]特征的大量混合,由对炔烃的选择性不敏感所支持。然而,发现该较低能量的吸收带对bzimb配体的5位上的取代敏感。如图4所示,与其它没有取代基的络合物相比,在bzimb配体的5位上含有咪唑树状大分子的化合物12和13中观察到明显的红移。可以通过在bzimb配体的5位直接掺入咪唑树状大分子来解释这种红移,该bzimb配体通过给电子氮原子连接。这将导致化合物12和13的HOMO能级相对于最低未占据分子轨道(LUMO)能级不稳定,因此使HOMO-LUMO能量间隙变窄,导致跃迁能量的红移。

[0141] 化合物6-10和14的UV-vis吸收光谱如图5和图6所示。化合物6-10和14在290-340nm处有强烈的振动结构吸收带且在365-410nm处有中等强度的振动结构吸收带。 $\lambda \leq 300\text{nm}$ 处的吸收带归因于咪唑或三苯基胺和bzimb单元的自旋允许的IL $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,而大约305-390nm处的较低能量的吸收带可归因于从给电子供体咪唑或三苯基胺部分到电子受体苯基苯并咪唑或噁二唑部分的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,并与环金属化的bzimb配体的IL $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁混合。通过间位取代而不是对位取代来弱化供体和受体部分之间的 π 共轭,可在对比化合物6(352nm)和化合物7(305nm)及对比化合物8(363nm)和化合物9(307nm)时观察到电荷转移带的蓝移,如图5所示。另外,这些电荷转移带的跃迁能取决于给电子和受电子单元的性质。从化合物6(352nm)到化合物8(363nm)观察到红移吸收带,如图5所示,它们分别带有苯基苯并咪唑和噁二唑单元。当将含有三苯基胺的化合物6(383nm)与含有咪唑的化合物7(363nm)进行比较时,也会发现明显的红移。可以通过三苯基胺的HOMO能级高于咪唑的HOMO来解释,如图5和图6所示。390nm以上的较低能量吸收归因于bzimb配体的IL $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,以及MLCT [$d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{bzimb})$]和LLCT [$\pi(\text{C}\equiv\text{CR}) \rightarrow \pi^*(\text{bzimb})$]特征的大量混合。

[0142] 实施例4

[0143] 光致发光性质

[0144] 在脱气的二氯甲烷溶液中,化合物1-9和11-13表现有一个振动结构发射带,其发射最大值为大约511-530nm,和大约 1300cm^{-1} 的渐进间距,对应基于bzimb的配体的典型芳香族振动模式,如图7-9所示。发射被认为源自 $^3\text{IL}[\pi \rightarrow \pi^*(\text{bzimb})]/\text{MLCT}[d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{bzimb})]$ 激发态,由发射带对炔烃的选择性不敏感所支持。发射能量对bzimb配体的5位上的取代敏感。如图7所示,在化合物12和13中观察到发射带的红移且在530nm处具有最大发射带。在bzimb配体的5位上引入的树状咪唑部分,其通过电子供体氮原子连接到配体上,其使HOMO能级的能量提高的程度比使LUMO能级的能量提高的程度更大,类似于UV-vis吸收研究。因此这将导致能量红移。图10显示了在298K在二氯甲烷中化合物10和14的光致发光光

谱。观察到化合物10和14的双重发射行为。除了与其它化合物相似的³IL发射外,在大约468nm处还发现了另一种较高能量非结构发射。该带可以被认定为炔上的三苯基胺-噁二唑供体-受体对的分子内电荷转移激发态(¹ICT)。

[0145] 图11显示了掺杂在由TCTA:SPP013 (1:1)组成的混合主体中的20wt%的化合物6-9的薄膜发射光谱,而图12显示了掺杂在MCP中的5wt%化合物5、11-13的薄膜发射光谱。发射光谱与溶液中的相应发射光谱几乎相同,而没有不希望的主体材料发射,表明了从主体材料到客体络合物的完全能量转移。

[0146] 表1

[0147] 化合物1-14的光物理学数据

化合物	介质 (T/K)	吸收 λ_{max} / nm (ϵ / $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	发射 λ_{max} / nm (τ_0 / μs)	$\Phi_{\text{溶液}}$	$\Phi_{\text{薄膜}}$
1	CH ₂ Cl ₂ (298)	287 (48360), 297 (65310), 313 (48360), 344 (22310), 386 (15910), 405 (16460)	517, 555, 600 (6.0)	0.34 ^[a]	0.74 ^[c]
2	CH ₂ Cl ₂ (298)	287 (112995), 298 (128500), 318 (60290), 349 (31580), 380 (10290), 407 (9130)	517, 555, 600 (5.8)	0.48 ^[a]	0.54 ^[c]
3	CH ₂ Cl ₂ (298)	298 (49070), 308 (40990), 322 (36960), 352 (18300), 393 (9270), 440 (10800)	525, 567, 616 (3.1)	0.55 ^[a]	0.68 ^[c]
4	CH ₂ Cl ₂ (298)	298 (100060), 323 (51880), 349 (27630), 392 (11750), 433 (11750)	525, 567, 616 (3.3)	0.69 ^[a]	0.79 ^[c]
[0148] 5	CH ₂ Cl ₂ (298)	290 (79780), 300 (104160), 316 (75820), 346 (38490), 390 (22565), 414 (14650)	518, 556, 600 (5.7)	0.47 ^[a]	0.83 ^[c]
6	CH ₂ Cl ₂ (298)	297 (121970), 318 (134385), 342 (103920), 352 (84960), 412 (13650)	511, 550, 595 (3.3)	0.49 ^[a]	0.47 ^[d]
7	CH ₂ Cl ₂ (298)	297 (167070), 305 (147940), 342 (50900), 365 (31705), 412 (13650)	511, 550, 595 (3.3)	0.59 ^[a]	0.62 ^[d]
8	CH ₂ Cl ₂ (298)	297 (133250), 316 (131570), 343 (103320), 363 (85560), 412 (13650)	511, 550, 595 (3.6)	0.64 ^[a]	0.63 ^[d]
9	CH ₂ Cl ₂ (298)	297 (187940), 307 (162030), 342 (50900), 365 (31705), 412 (13650)	511, 550, 595 (3.5)	0.59 ^[a]	0.65 ^[d]

	10	CH ₂ Cl ₂ (298)	296 (153220), 310 (121910), 353 (73390), 383 (86880), 433 (14550)	468, 504, 549, 595 (<0.1, 3.8) ^[e]	0.60 ^[b]	0.42 ^[c]
	11	CH ₂ Cl ₂ (298)	287 (208510), 298 (245840), 317 (122330), 350 (69615), 384 (26520), 414 (13480)	520, 558, 602 (6.2)	0.54 ^[a]	0.59 ^[c]
[0149]	12	CH ₂ Cl ₂ (298)	297 (126770), 310 (81420), 350 (36140), 373 (27650), 440 (7080)	526, 565, 610 (5.8)	0.64 ^[a]	0.76 ^[c]
	13	CH ₂ Cl ₂ (298)	297 (184820), 313 (101290), 349 (51020), 373 (37550), 438 (10660)	525, 568, 607 (6.5)	0.64 ^[a]	0.65 ^[c]
	14	CH ₂ Cl ₂ (298)	297 (182900), 309 (132160), 338 (58750), 384 (87420), 440 (17790)	468, 515, 558, 610 (<0.1, 2.8) ^[e]	0.56 ^[b]	0.65 ^[d]

[0150] ^[a]发光量子产率,在室温下测定,以[Ru(bpy)₃]Cl₂水溶液为参考(激发波长=436nm, $\Phi_{\text{发光}}=0.042$)

[0151] ^[b]发光量子产率,在室温下测定,以1.0N H₂SO₄中的硫酸奎宁为参考(激发波长=366nm, $\Phi_{\text{光子}}=0.546$)

[0152] ^[c]掺杂在MCP中的Pt(II)化合物的 $\Phi_{\text{薄膜}}$,在300nm波长激发

[0153] ^[d]掺杂在TCTA:SPP013(1:1)中的Pt(II)化合物的 $\Phi_{\text{薄膜}}$,在300nm波长激发

[0154] ^[e]双指数衰减

[0155] 实施例5

[0156] 通过以下方式构建根据本发明实施方案的有机EL器件:

[0157] a) 涂有透明阳极ITO的硼硅酸盐玻璃基板(38mm×38mm),其每平方米的薄层电阻为30 Ω ,将其在商用洗涤剂Decon90中超声处理,在电阻率为18.2兆欧的去离子水中冲洗15分钟,然后在120℃的烤箱中干燥1小时。然后在配备有汞栅灯的Jelight 42-220UV0-清洁器中进行UV-臭氧处理15分钟,以提高涂有ITO的玻璃基板的功函数,从而更好地将空穴注入有机层中;

[0158] b) 通过使用Laurell WS-400Ez-6NPP-Lit2单晶片旋转处理器以7000rpm在30秒内将70nm厚的PEDOT:PSS空穴传输层旋涂到步骤a中的涂有ITO的玻璃基板上,然后在110℃在空气中烘烤10分钟;

[0159] c) 通过使用Laurell WS-400Ez-6NPP-Lit2单晶片旋转处理器以6000rpm在25秒内将60nm厚的发光层旋涂到步骤b的PEDOT:PSS层上,然后在80℃在空气中烘烤10分钟,其中化合物6被掺杂在TCTA:SPP013(1:1)发光层中,化合物6的各种浓度范围为5~50wt%。

[0160] d) 将基板放入真空室中,并将该室从1bar抽至 5×10^{-6} mbar;

[0161] e) 通过热蒸发将30nm厚的BmPyPhB电子传输层沉积到步骤c的发光层上。

[0162] f) 通过热蒸发在步骤e的BmPyPhB上沉积0.8nm厚的LiF层和80nm厚的Al层,以形成电子注入阴极。

[0163] 所有材料都是通过对钽皿施加电流而在钽皿中进行热蒸发制备的。用石英振荡晶体和Sigma SQM-242石英晶体卡对有机和金属层的沉积速率进行监控,并控制在0.1-0.2nm s⁻¹。在环境空气条件下,使用可编程的Keithley型2420电源和Spectrascan PR 655色度计测量有机EL器件的电流密度-电压-亮度特性。

[0164] 实施例6

[0165] 除了将化合物7-9掺杂到TCTA:SPP013中作为发光层外,采用与实施例5中所述相同的材料和加工程序。

[0166] 图13为在20mAcm⁻²的电流密度下器件的归一化EL光谱。所有器件均表现出振动结构发射,且所有器件的EL光谱与它们在溶液中的发射光谱完全相同。值得注意的是,当掺杂剂浓度从5wt%增加到20wt%时,所有器件的半峰全宽保持不变。此外,所有器件的x和y色度坐标仅相差不到0.02。这种与浓度无关的EL表明,双极铂(II)络合物通过Pt...Pt和/或 π - π 堆叠在薄膜中形成聚集体的趋势很低,这与光致发光研究非常吻合。

[0167] 图14显示掺有化合物6-9的可溶液化处理的OLED的EQE,表2总结了关键的器件性能。不出所料,具有OXD电子传输基团的器件要比具有相同键合模式的PBI部分的器件好得多。例如,由于存在对位取代的电子传输基团,电流效率和EQE从使用6制成的器件的24.5cd A⁻¹和7.1%增加到掺杂有8的器件的35.1cd A⁻¹和9.8%。认为器件效率的差异是由于OXD的电子传输性能优于PBI。更重要的是,通过引入间位取代,可以进一步提高器件性能。具有间位取代的PBI部分(即7)的器件比具有对位取代的对等物(即6)的器件要好得多,其中,电流效率和EQE都通过间位连接而增加了~64%。对于具有OXD电子传输基团(即8和9)的器件,可以获得类似的EQE增量。使用9制成的器件可以实现57.4cd A⁻¹的高电流效率和16.0%的EQE。如此高的EQE值是基于铂(II)络合物的可溶液化处理的PHOLED以及基于双极性铱(III)和金(III)络合物的可溶液化处理的PHOLED中最高的之一。

[0168] 实施例7

[0169] 除了将化合物12和13掺杂到TCTA:MCP(1:3)中作为发光层外,采用与实施例5中所述相同的材料和加工程序。

[0170] 图15显示了在20mAcm⁻²的电流密度下掺杂了6-9、12和13的器件的归一化EL光谱。用化合物12和13制成的器件的EL光谱略微红移了~8nm,这与发射研究很好地吻合。可以通过在bzimb配体的5位直接引入咔唑树状大分子来解释这种红移,从而导致12和13中HOMO能级的去稳定化。

[0171] 表2

[0172] 基于化合物6-9,12和13的可溶液化处理的OLED的关键参数

	络合物	掺杂浓度/wt%	最高电流效率/cd A ⁻¹	最高能量效率/lm W ⁻¹	最大 EQE/%	CIE (x,y) ^[a]
	6	15	24.5	8.1	7.1	0.38, 0.59
	7	10	43.6	18.3	12.1	0.36, 0.61
[0173]	8	10	35.1	14.7	9.8	0.37, 0.60
	9	15	57.4	27.7	16.0	0.37, 0.60
	12	15	19.2	12.5	5.3	0.37, 0.60
	13	20	17.7	10.1	5.0	0.38, 0.60

[0174] ^[a]数据收集于20mA cm⁻²电流密度下。



图1

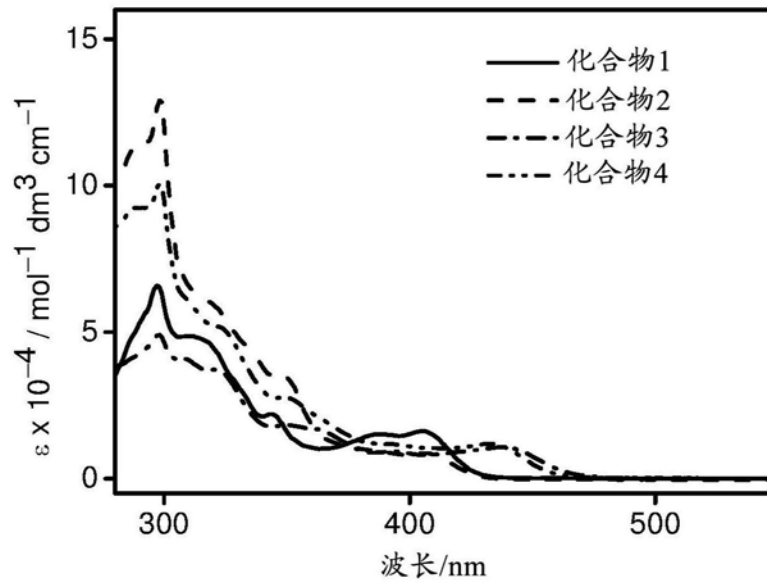


图2

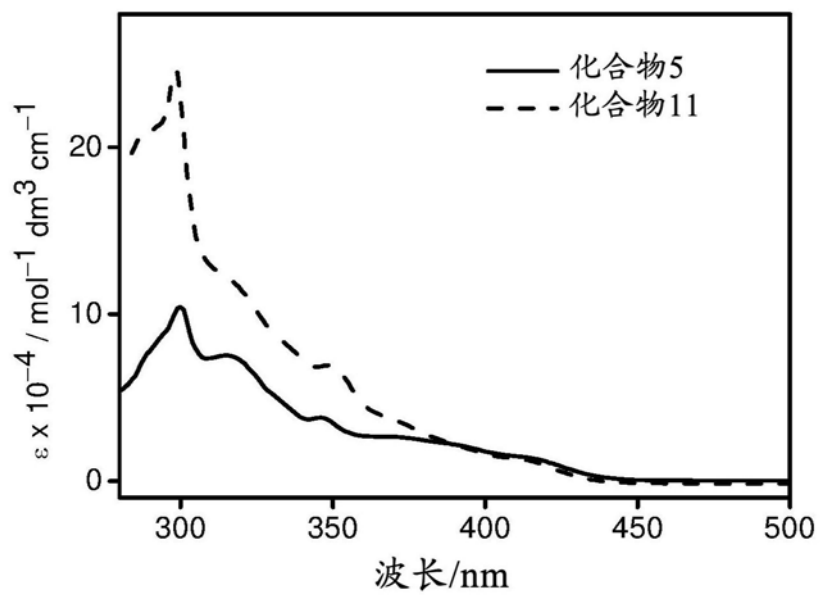


图3

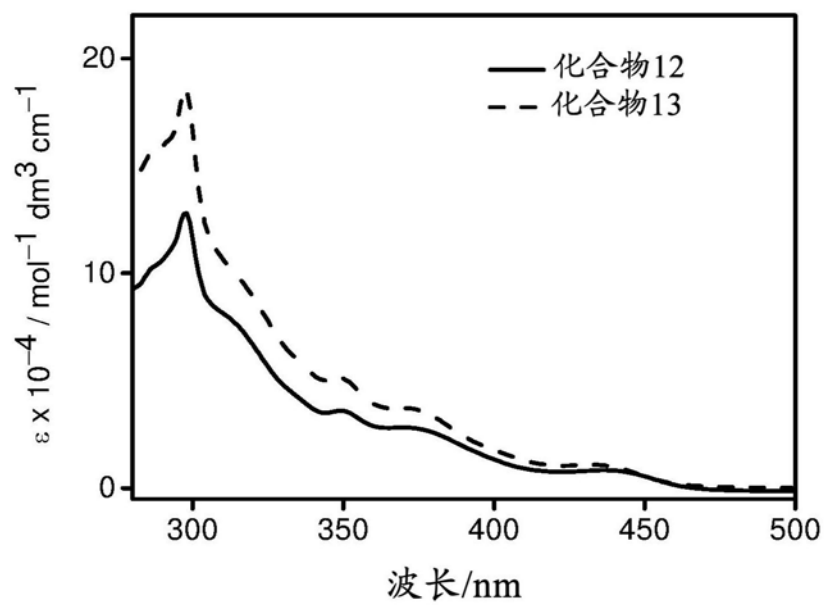


图4

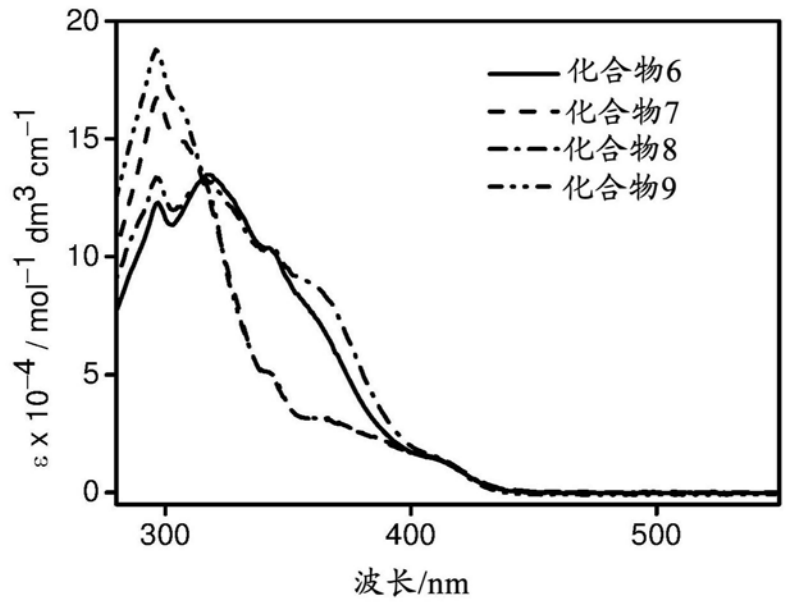


图5

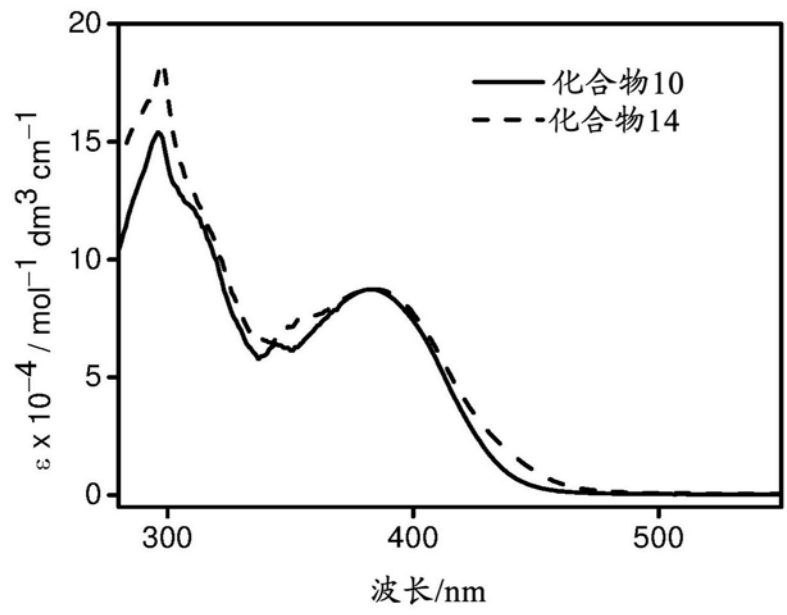


图6

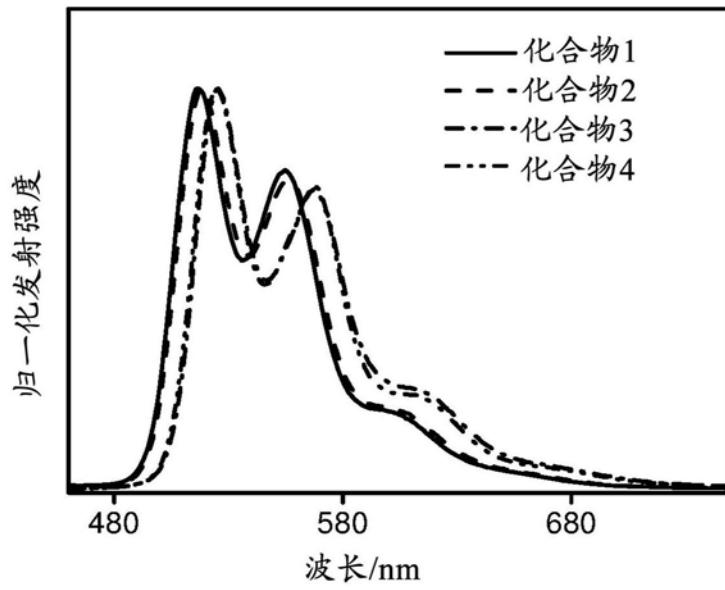


图7

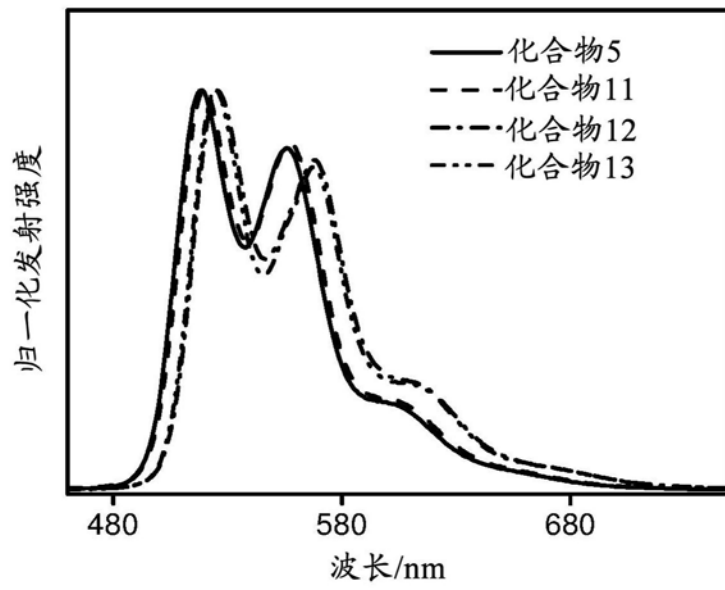


图8

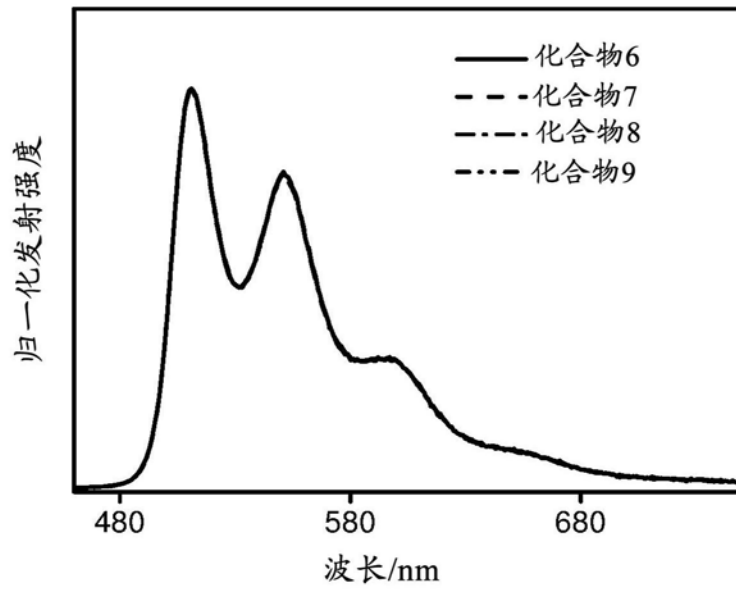


图9

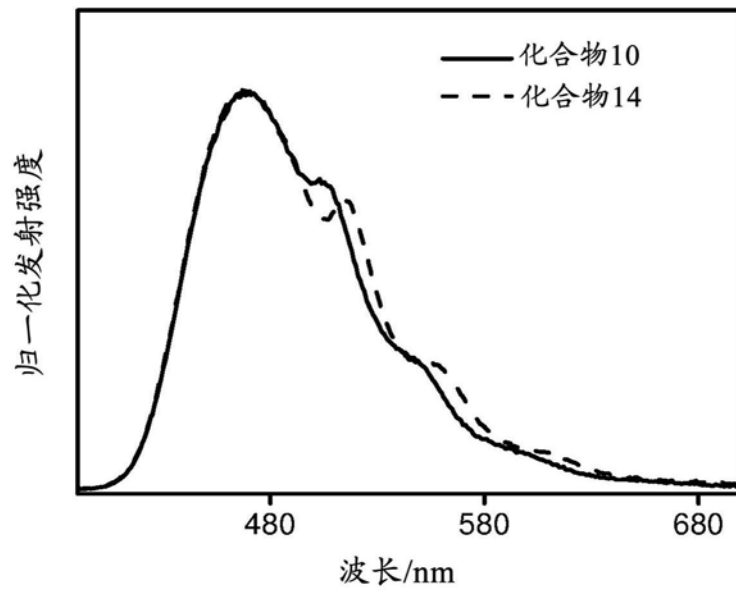


图10

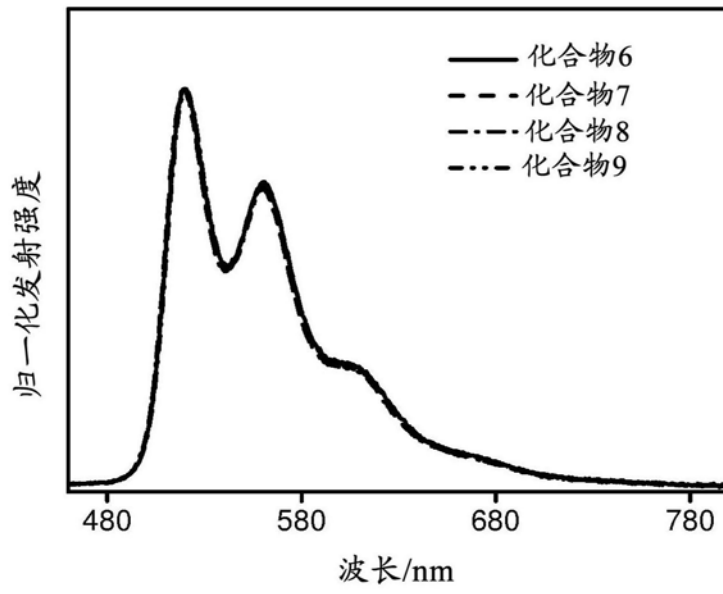


图11

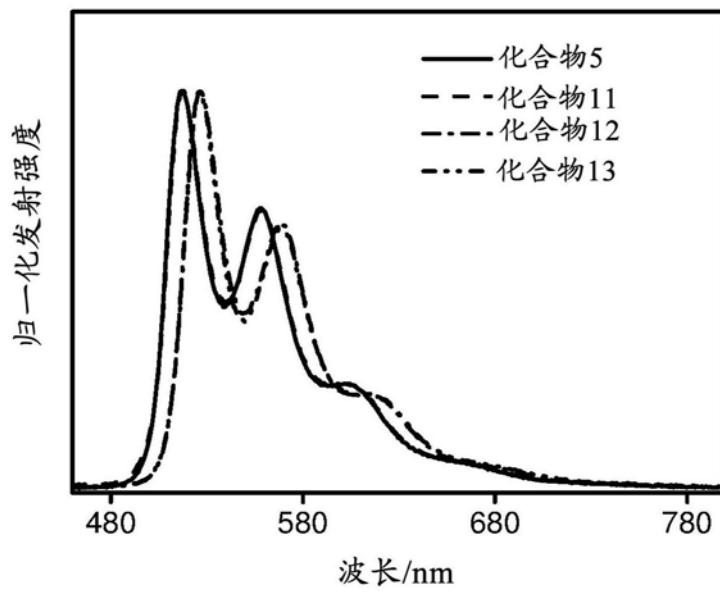


图12

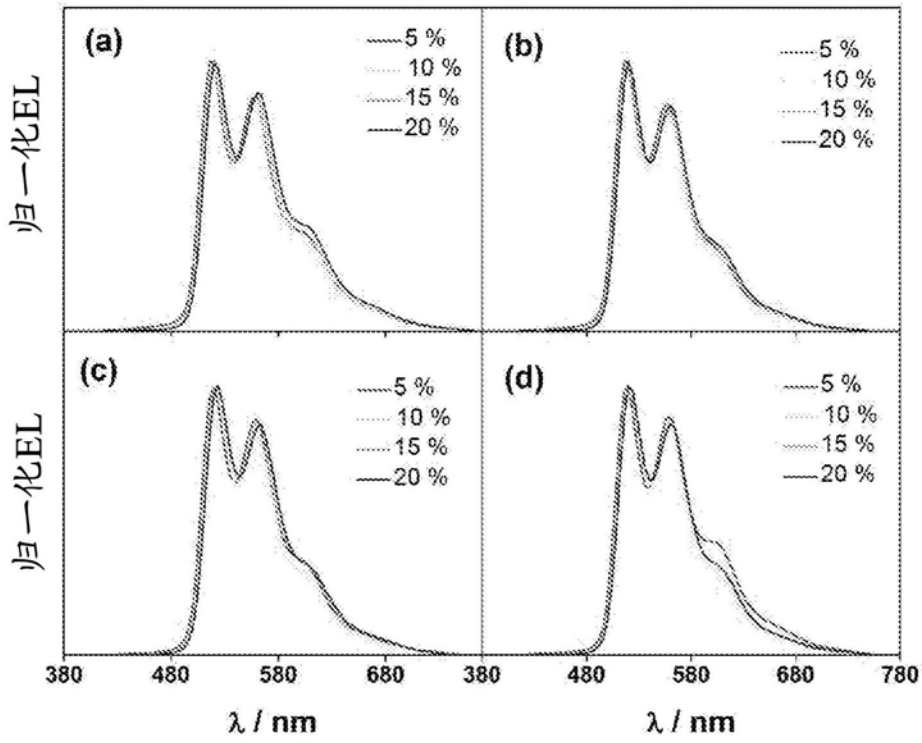


图13

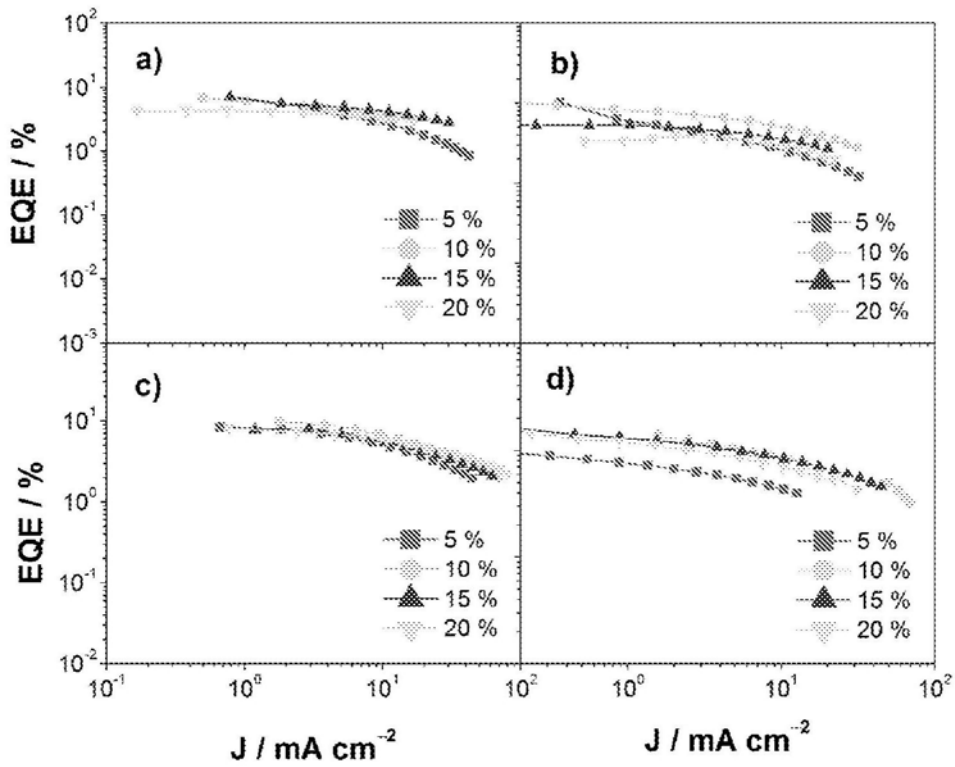


图14

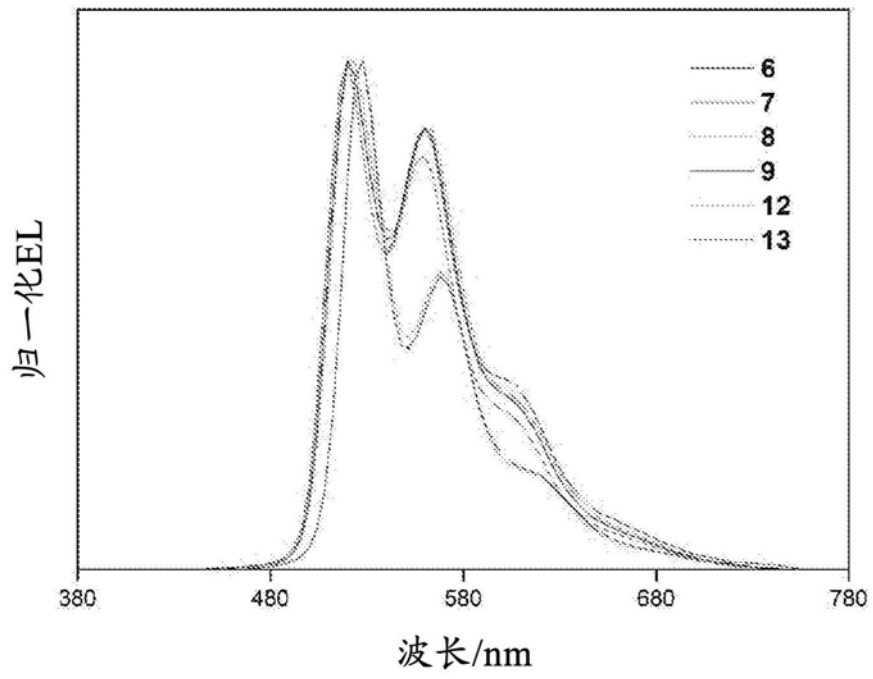


图15

专利名称(译)	用于有机发光器件的包含发光铂(II)化合物的树状大分子及其制备		
公开(公告)号	CN110582550A	公开(公告)日	2019-12-17
申请号	CN201880029866.1	申请日	2018-04-16
[标]申请(专利权)人(译)	香港大学		
申请(专利权)人(译)	香港大学		
当前申请(专利权)人(译)	香港大学		
[标]发明人	任咏华 邓敏聪 陈美仪		
发明人	任咏华 邝家炜 邓敏聪 陈美仪		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D235/18 C07D209/86 C07F15/00		
CPC分类号	C07D209/86 C07D209/88 C07D271/107 C07D403/14 C07D413/14 C07F15/0086 C09K11/06 C09K2211/182 H01L51/5016 C09K2211/1059 C09K2211/1062 C09K2211/1074 C09K2211/185 H01L51/0003 H01L51/001 H01L51/0087		
代理人(译)	牟科		
优先权	62/487152 2017-04-19 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一类树状大分子，其包含环金属化的三齿铂(II)化合物及一个单阴离子辅助配体，二者均与铂(II)金属中心配位；并且具有通式(I)所示的化学结构，其中R₁、R₂和R₃中的至少一个是通式(II)的树状大分子部分，各自任选地被取代。

