



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106632514 B

(45)授权公告日 2019.10.29

(21)申请号 201611155024.X

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2016.12.14

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 105481910 A, 2016.04.13,

申请公布号 CN 106632514 A

CN 104892685 A, 2015.09.09,

(43)申请公布日 2017.05.10

Damian Fernandez. "Ring-opening

(73)专利权人 中国科学院福建物质结构研究所

reactions induced by gold(I) of five- and four-coordinate palladium(II) and platinum(II) complexes containing tripodal or linear polyphosphines".

地址 350002 福建省福州市杨桥西路155号

《Dalton Trans.》.2004,(第7期),第2526-2533页.

(72)发明人 陈忠宁 舒辉星 王金云

(74)专利代理机构 北京知元同创知识产权代理
事务所(普通合伙) 11535

审查员 焦娜

代理人 刘元霞 牛艳玲

(51)Int.Cl.

C07F 19/00(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

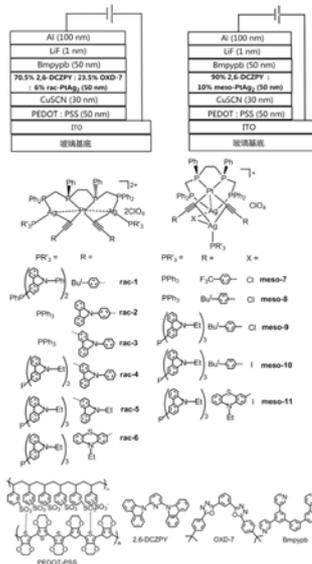
权利要求书4页 说明书10页 附图1页

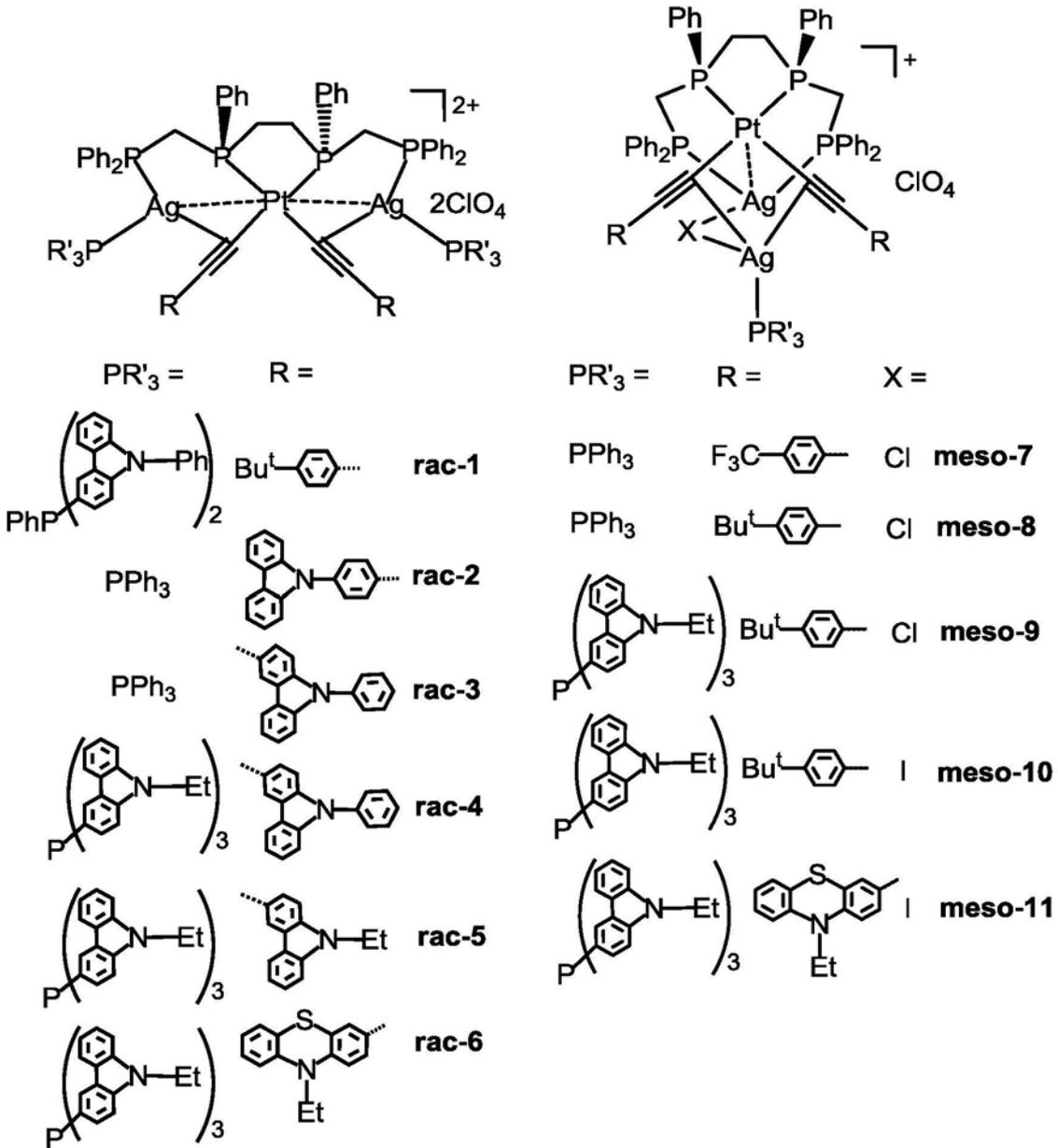
(54)发明名称

一种磷光PtAg₂配合物及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明涉及一种具有消旋结构的离子型磷光金属配合物及其制备方法和用途,所述配合物的结构为:[PtAg₂{rac-(PPh₂CH₂PPhCH₂-)₂}(C≡CR)₂(PR'₃)₂]²⁺A^{m-}_{2/n}或[PtAg₂{meso-(PPh₂CH₂PPhCH₂-)₂}(C≡CR)₂(PR'₃)(μ-X)]⁺_mA^{m-},其中,R可相同或不同,独立地选自:烷基、芳基、杂芳基、杂芳基芳基,R'可相同或不同,独立地选自:烷基、芳基、杂芳基;所述的烷基、芳基、杂芳基均可被一个或多个取代基取代,所述取代基选自烷基、烯基、炔基、烷氧基、氨基、卤素、卤烷基、芳基;X选自卤素;A^{m-}、Aⁿ⁻为一价或二价阴离子,m或n为1、2。本发明还涉及一种有机发光二极管及其制备方法和用途,以本发明所述的磷光金属配合物为发光层掺杂体,制备得到的有机发光二极管,具有高性能的有机电致发光,可应用于平板显示。





上述离子型磷光金属配合物为外消旋或内消旋。

4. 权利要求1-3任一项所述的离子型磷光金属配合物的制备方法,其中,所述式(I)离子型磷光金属配合物的制备方法包括如下步骤:

- 1) 将rac-(PPh₂CH₂PPhCH₂)₂和Pt(PPh₃)₂(C≡CR)₂在溶剂中反应,得到中间体;
- 2) 再将步骤1)中得到的中间体与[Ag(tht)](A^{m-})和PR'₃在溶剂中反应,得到所述式(I)离子型磷光金属配合物;

其中,所述tht为四氢噻吩,所述A^{m-}、R、R'、X如权利要求1-3任一项所定义;

或者,

所述式(II)离子型磷光金属配合物的制备方法包括如下步骤:

- A) 将meso-(PPh₂CH₂PPhCH₂)₂和Pt(PPh₃)₂(C≡CR)₂在溶剂中反应,得到中间体;
- B) 将PR'₃、ⁿBu₄NX、[Ag(tht)](A^{m-})与步骤A)中得到的中间体在溶剂中反应,得到所述式(II)离子型磷光金属配合物;

其中,所述tht为四氢噻吩,所述A^{m-}、R、R'、X如权利要求1-3任一项所定义。

5. 根据权利要求4所述的离子型磷光金属配合物的制备方法,其中,所述步骤1)、步骤A)中,所述溶剂为卤代烃;所述步骤2)、步骤B)中,所述溶剂为卤代烃。

6. 根据权利要求5所述的离子型磷光金属配合物的制备方法,其中,所述卤代烃为二氯甲烷。

7. 权利要求1-3任一项所述的离子型磷光金属配合物用于有机发光二极管的用途。

8. 一种有机发光二极管,包括发光层,其中,所述发光层中含有权利要求1-3任一项所述的式(I)或式(II)离子型磷光金属配合物。

9. 根据权利要求8所述的有机发光二极管,其中,在所述发光层中,权利要求1-3任一项所述的式(I)离子型磷光金属配合物占有所有材料的3-20%的重量百分比;权利要求1-3任一项所述的式(II)离子型磷光金属配合物占有所有材料的5-25%的重量百分比。

10. 根据权利要求9所述的有机发光二极管,其中,在所述发光层中,权利要求1-3任一项所述的式(I)离子型磷光金属配合物占有所有材料的5-10%的重量百分比;权利要求1-3任一项所述的式(II)离子型磷光金属配合物占有所有材料的8-15%的重量百分比。

11. 根据权利要求10所述的有机发光二极管,其中,所述的式(I)离子型磷光金属配合物以6%的重量百分比掺杂到主体材料中作为发光层;所述的式(II)离子型磷光金属配合物以10%的重量百分比掺杂到主体材料中作为发光层。

12. 根据权利要求8-11任一项所述的有机发光二极管,其中,所述有机发光二极管还包括:阳极层、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极层;或者,所述有机发光二极管还包括:阳极层、空穴注入层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极层。

13. 根据权利要求12所述的有机发光二极管,其中,阳极为铟锡氧化物,所述空穴注入层为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸);所述空穴传输层为CuSCN、CuI、CuBr;所述发光层含有权利要求1-3任一项所述的离子型磷光金属配合物,以及具有空穴传输特性的物质和/或具有电子传输特性的物质;其中,具有空穴传输特性的物质为2,6-二(3-(9-咪唑基)苯基)吡啶、1,3-双(9-咪唑基)苯、4,4'-二(9-咪唑基)-1,1'-联苯、或三(4-(9-咪唑基)苯基)胺中的一种或多种;具有电子传输特性的物质为1,3-双(5-(4-(叔丁基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯;所述电子传输层为3,3'',5,5''-四(3-吡啶基)-1,1':3',1''-三联苯、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉或OXD-7中的一种或多种;所述电子注入层为LiF,所述阴极为Al。

14. 根据权利要求13所述的有机发光二极管,其中,含有所述式(I)离子型磷光金属配合物的器件结构为:ITO/PEDOT:PSS/CuSCN/70.5wt%2,6-DCZPPY:23.5wt%OXD-7:6wt%权利要求1-3任一项所述的式(I)配合物/BmPyPB/LiF/Al,或者ITO/PEDOT:PSS/70.5wt%mCP:23.5wt%OXD-7:6wt%权利要求1-3任一项所述的式(I)配合物/BmPyPB/LiF/Al;

其中,ITO为氧化铟锡导电薄膜,PEDOT:PSS为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸),2,6-DCZPPY为2,6-二(3-(9-咪唑基)苯基)吡啶、mCP为1,3-双(9-咪唑基)苯,OXD-7为1,3-双(5-(4-(叔丁基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯,BmPyPB为3,3'',5,5''-四(3-吡啶基)-1,1':3',1''-三联苯。

15. 根据权利要求13所述的有机发光二极管,其中,含有所述式(II)离子型磷光金属配合物的器件结构为:ITO/PEDOT:PSS/CuSCN/90wt%2,6-DCZPPY:10wt%权利要求1-3任一项所述的式(II)配合物/BmPyPB/LiF/Al,或者ITO/PEDOT:PSS/90wt%mCP:10wt%权利要求1-

3任一项所述的式(II)配合物/BmPyPB/LiF/Al;

其中,ITO为氧化铟锡导电薄膜,PEDOT:PSS为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸),2,6-DCZPPY为2,6-二(3-(9-咔唑基)苯基)吡啶、mCP为1,3-双(9-咔唑基)苯,BmPyPB为3,3",5,5"-四(3-吡啶基)-1,1':3',1"-三联苯。

16.权利要求8-15任一项所述的有机发光二极管的制备方法,包括:

- 1) 采用溶液法在阳极上制备有机发光二极管中的空穴注入层;
- 2) 任选地采用溶液法制备有机发光二极管中的空穴传输层;
- 3) 采用溶液法制备掺杂有权利要求1-3任一项所述的离子型磷光金属配合物的发光层;
- 4) 再依次利用真空热蒸镀方法制备电子传输层、电子注入层、以及阴极层。

17.权利要求8-15任一项所述的有机发光二极管的用途,其用于平板显示和日常照明领域中。

一种磷光PtAg₂配合物及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光领域,可应用于彩色平板显示和照明领域。具体涉及一种PtAg₂ (meso-/rac-dpmppe) 异三核金属有机炔配合物用于制备有机发光二极管。

背景技术

[0002] 有机电致发光是有机发光二极管(OLED)在3-12V低直流电压作用下将电能直接转化为光能的发光现象,它在平板显示和照明领域具有非常广阔的应用。与传统照明和显示技术相比,有机电致发光具有全彩色显示、广视角、高清晰、快速响应、低功耗、耐低温等诸多优点;而且有机发光器件具有结构简单、超轻、超薄、柔性可折叠等优异特性。

[0003] 有机发光二极管的核心是发光薄膜材料,目前商用有机电致发光器件所用的磷光材料绝大多数是电中性环金属铱(III)配合物,将其掺杂于有机主体材料中组成发光层,其最大优势是便于真空热蒸镀制作理想的薄膜发光层。然而,真空蒸镀所需的设备昂贵,特别是制备有机掺杂发光薄膜层工艺复杂,极大地限制了有机发光二极管在大面积全色显示的产业发展和商业应用。为了突破这个技术瓶颈,选择量子效率高的离子型磷光金属有机化合物作为发光材料是一条可行的替代途径。与电中性化合物相比,离子型磷光金属配合物制备更简单、廉价,稳定性更好,而且易溶于有机溶剂,适合于大面积溶液旋涂或喷墨打印成膜,能够大幅度降低器件制备成本。

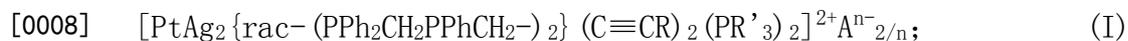
发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种具有内消旋(meso-)或外消旋(rac-)的离子型磷光PtAg₂配合物及其制备方法和用途。

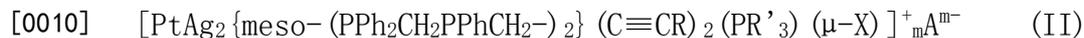
[0005] 本发明的另一目的是提供一种含有上述离子型磷光金属配合物的有机发光二极管。

[0006] 本发明的目的通过如下方式实现:

[0007] 一种具有消旋结构的离子型磷光金属配合物,其结构为如下式(I)或式(II)所示:



[0009] 或



[0011] 其中,

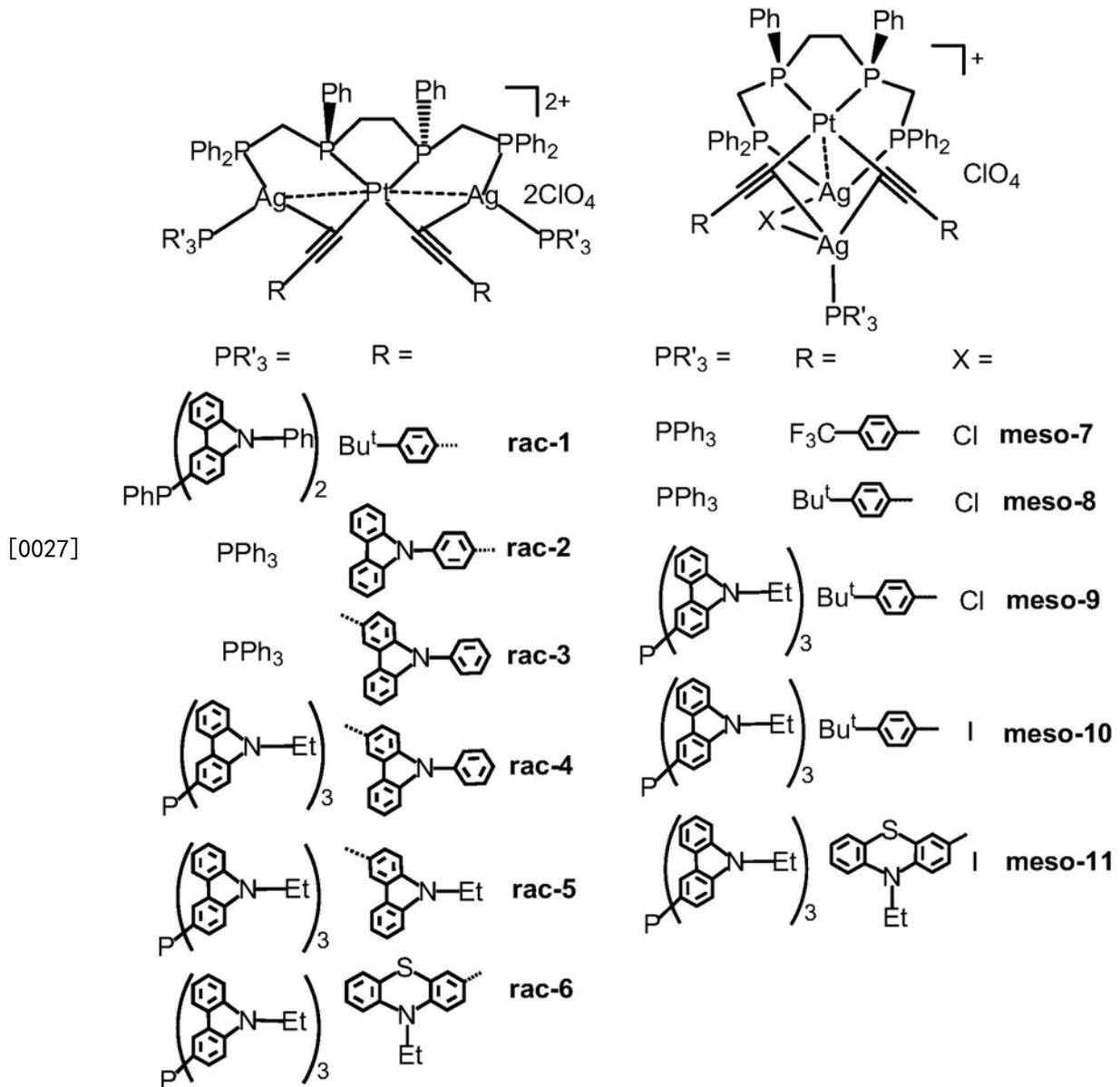
[0012] R可相同或不同,独立地选自:烷基、芳基、杂芳基、杂芳基芳基,

[0013] R'可相同或不同,独立地选自:烷基、芳基、杂芳基;

[0014] 所述的烷基、芳基、杂芳基均可被一个或多个取代基取代,所述取代基选自烷基、烯基、炔基、烷氧基、氨基、卤素、卤烷基、芳基;

[0015] X选自卤素;

[0016] A^{m-}、Aⁿ⁻为一价或二价阴离子,m或n为1、2,所述阴离子例如为ClO₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、



[0028] 本发明还提供了一种所述式 (I) 磷光配合物的制备方法,包括如下步骤: 1) 将 $\text{rac}-(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPhCH}_2)_2$ 和 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ 在溶剂中反应,得到中间体; 2) 再将步骤1) 中得到的中间体与 $[\text{Ag}(\text{tht})](\text{A}^m)$ 和 PR'_3 在溶剂中反应,得到所述式 (I) 磷光配合物。其中,所述 tht (tetrahydrothiophene) 为四氢噻吩,所述 A^m 、 R 、 R' 、 X 如上所定义。

[0029] 本发明还提供了一种所述式 (II) 磷光配合物的制备方法,包括如下步骤: A) 将 $\text{meso}-(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPhCH}_2)_2$ 和 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ 在溶剂中反应,得到中间体; B) 将 PR'_3 、 $^m\text{Bu}_4\text{NX}$ 、 $[\text{Ag}(\text{tht})](\text{A}^m)$ 与步骤A) 中得到的中间体在溶剂中反应,得到所述式 (II) 磷光配合物。其中,所述 tht (tetrahydrothiophene) 为四氢噻吩,所述 A^m 、 R 、 R' 、 X 如上所定义。

[0030] 根据本发明,所述步骤1)、步骤A) 中,所述溶剂优选为卤代烃,例如二氯甲烷。优选的,将反应得到的中间体进行浓缩重结晶。

[0031] 根据本发明,所述步骤2)、步骤B) 中,所述溶剂优选为卤代烃,例如二氯甲烷。优选的,所述步骤B) 中,先将 PR'_3 和 $^m\text{Bu}_4\text{NX}$ 混合,再将该混合溶液及 $[\text{Ag}(\text{tht})](\text{A}^m)$ 加入溶有上述步骤A) 中得到的中间体的溶液中。

[0032] 根据本发明,在所述方法中, $\text{rac}-(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPhCH}_2-)_2:\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2: [\text{Ag}(\text{tht})](\text{A}^m): \text{PR}'_3$ 的摩尔比为1~1.5:1~1.5:2~3:2~3,优选摩尔比为1:1:2:2; $\text{meso}-(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPhCH}_2-)_2:\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2: [\text{Ag}(\text{tht})](\text{A}^m): ^n\text{Bu}_4\text{NX}: \text{PR}'_3$ 的摩尔比为1~1.5:1~1.5:2~3:1~1.5:1~1.5,优选摩尔比为1:1:2:1:1。

[0033] 根据本发明,所述反应均在室温下进行。优选的,反应结束后,用硅胶柱色谱分离提纯。

[0034] 本发明所述的式(I)或式(II)磷光配合物在固体和薄膜中均具有较强磷光发射,其磷光量子产率在薄膜中高于50%;并且其发射光颜色分布较宽,从天蓝到橙红。故其可以作为发光层掺杂体,用于有机发光二极管的制备。

[0035] 本发明还提供了所述磷光配合物的用途,其用于有机发光二极管。

[0036] 进一步的,本发明还提供了一种有机发光二极管,包括发光层,其中,所述发光层中含有本发明所述的式(I)或式(II)磷光配合物。

[0037] 根据本发明,在所述发光层中,本发明所述的式(I)磷光配合物优选占有所有材料的3-20%(重量百分比),更优选5-10%,进一步优选的,本发明所述的式(I)磷光配合物以6%的重量百分比掺杂到主体材料中作为发光层;本发明所述的式(II)磷光配合物优选占有所有材料的5-25%(重量百分比),更优选8-15%,进一步优选的,本发明所述的式(II)磷光配合物以10%的重量百分比掺杂到主体材料中作为发光层。

[0038] 根据本发明,所述有机发光二极管的结构可以为现有技术中已知的各种结构。优选的包括:阳极层、空穴注入层、任选地空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极层。所述有机发光二极管还进一步包括基板(例如玻璃基板)。所述阳极可为铟锡氧化物,所述空穴注入层可为PEDOT:PSS(PEDOT:PSS=聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸))。所述空穴传输层可为CuSCN、CuI、CuBr。所述发光层含有本发明所述的磷光配合物,以及具有空穴传输特性的物质和/或具有电子传输特性的物质。其中,具有空穴传输特性的物质可以为2,6-DCZPPY(2,6-二(3-(9-咪唑基)苯基)吡啶)、mCP(1,3-双(9-咪唑基)苯)、CBP(4,4'-二(9-咪唑基)-1,1'-联苯)、或TCTA(三(4-(9-咪唑基)苯基)胺)中的一种或多种。具有电子传输特性的物质可以为OXD-7(1,3-双(5-(4-(叔丁基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯);所述电子传输层可为BmPyPB(3,3'',5,5''-四(3-吡啶基)-1,1':3',1''-三联苯)、TPBi(1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯)、BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉)或OXD-7中的一种或多种;所述电子注入层为LiF,所述阴极为Al。

[0039] 根据本发明,含有所述式(I)磷光配合物的器件结构优选为:ITO/PEDOT:PSS(50nm)/CuSCN(30nm)/70.5%2,6-DCZPPY:23.5%OXD-7:6%wt本发明式(I)配合物(50nm)/BmPyPB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),或者ITO/PEDOT:PSS(50nm)/70.5%mCP:23.5%OXD-7:6%wt本发明式(I)配合物(50nm)/BmPyPB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm);含有所述式(II)磷光配合物的器件结构优选为:ITO/PEDOT:PSS(50nm)/CuSCN(30nm)/90%2,6-DCZPPY:10%wt本发明式(II)配合物(50nm)/BmPyPB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),或者ITO/PEDOT:PSS(50nm)/90%mCP:10%wt本发明式(II)配合物(50nm)/BmPyPB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。其中ITO为氧化铟锡导电薄膜,PEDOT:PSS为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸),2,6-DCZPPY为(2,6-二(3-(9-咪唑基)苯基)吡啶)、mCP为(1,3-双(9-咪唑基)苯),OXD-7为1,3-双(5-(4-(叔丁基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯,BmPyPB为(3,

3",5,5"-四(3-吡啶基)-1,1':3',1"-三联苯)。

[0040] 本发明还提供了一种制备所述有机发光二极管的方法,包括:1)采用溶液法在阳极上制备有机发光二极管中的空穴注入层;2)任选地采用溶液法制备有机发光二极管中的空穴传输层;3)采用溶液法制备掺杂有本发明的磷光配合物的发光层;4)再依次利用真空热蒸镀方法制备电子传输层、电子注入层、以及阴极层。

[0041] 在一个优选的实施方式中,对于所述式(I)磷光配合物,所述方法包括:首先利用水溶性PEDOT:PSS制备空穴注入层;其次利用硫氰化亚铜的二乙硫醚溶液制备空穴传输层;再再利用具有空穴传输特性的2,6-DCZPPY和具有电子传输特性的OXD-7为混合主体材料,与本发明所述的式(I)磷光配合物掺杂制备发光层;再依次利用真空热蒸镀方法制备Bmpypb电子传输层、LiF电子注入层、以及A1阴极层;对于所述的式(II)磷光配合物,所述方法包括:首先利用水溶性PEDOT:PSS制备空穴注入层;其次利用硫氰化亚铜的二乙硫醚溶液制备空穴传输层;再再利用具有空穴传输特性的2,6-DCZPPY与本发明所述的式(II)磷光配合物掺杂制备发光层;再依次利用真空热蒸镀方法制备Bmpypb电子传输层、LiF电子注入层、以及A1阴极层。

[0042] 根据本发明,在所述方法中,PEDOT:PSS空穴注入层、2,6-DCZPPY:OXD-7或者2,6-DCZPPY掺杂发光层分别利用溶液旋涂法制备薄膜,BmPyPB电子传输层和LiF电子注入层采用真空热蒸镀法制备薄膜。

[0043] 由本发明的磷光配合物制备的有机发光二极管具有优异的性能,其具有较高的电-光转换效率。

[0044] 本发明进一步提供了所述有机发光二极管的用途,其可以用于平板显示和日常照明领域中。

[0045] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0046] 1)本发明的磷光配合物在固体和薄膜中均具有很强的磷光发射,薄膜磷光量子效率高于50%甚至高达90%;

[0047] 2)本发明首次利用磷光Pt-Ag异金属配合物为发光材料组装有机发光器件,用本发明磷光配合物为发光层掺杂体制备的有机发光二极管具有高的电致发光外量子转换效率;

[0048] 3)本发明利用正交溶液法制备有机发光二极管的空穴注入层和发光层,能够大幅度降低器件制备成本;

[0049] 4)本发明所述的磷光配合物的配体具有内/外消旋不同构型,且电致发光从天蓝到橙红变化,各颜色的发光效率均较高。

附图说明:

[0050] 图1为器件结构示意图及有机材料化学结构图。

具体实施方式:

[0051] 为了使本发明的发明目的、技术方案和技术效果更加清晰,以下结合附图和实施例对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的实施例只是为了解释本发明,而非限定本发明。

[0052] 在以下实施例中, dpmppe代表 $(PPh_2CH_2PPhCH_2)_2$, carb代表咪唑基, $PhBu^t-4$ 代表4-叔丁基-苯基, 9-Ph-carb-3代表9-苯基-咪唑-3-基, 9-Et-carb-3代表9-乙基咪唑-3-基, $PhCF_3-4$ 代表4-三氟甲基-苯基, 9-(4-Ph)-carb代表9-(4-苯基)-咪唑基, 10-Et-PTZ-3代表10-乙基吩噻嗪-3-基, tht为四氢噻吩。

[0053] 实施例1: 配合物 $[PtAg_2(rac-dpmppe)(C\equiv CC_6H_4Bu^t-4)_2\{PhP(9-Ph-carb-3)_2\}_2](ClO_4)_2(rac-1)$ 的制备

[0054] 向20mL溶解了 $Pt(PPh_3)_2(C\equiv CC_6H_4Bu^t-4)_2$ (80.6mg, 0.078mmol) 的二氯甲烷溶液中加入 $rac-dpmppe$ (50mg, 0.078mmol)。搅拌30分钟后, 浓缩, 加入20mL正己烷, 析出淡黄色固体, 为中间体, 产率90% (80.8mg)。向20mL溶解了上述中间体的二氯甲烷溶液中加入 $Ag(tht)ClO_4$ (41.4mg, 0.14mmol) 及 $PhP(9-Ph-carb-3)_2$ (82.9mg, 0.14mmol), 反应液在室温下搅拌1小时后变为浅绿色。利用硅胶柱色谱纯化产物, 使用 CH_2Cl_2-MeCN (8:1) 为洗脱液收集浅绿色产物。产率: 70%。元素分析 ($C_{148}H_{122}Ag_2Cl_2N_4O_8P_6Pt$) 计算值: C, 64.59; H, 4.47; N, 2.04。测量值: C, 64.40; H, 4.55; N, 1.96。电喷雾质谱 m/z (%): 1276.2909 (100) $[M-2ClO_4]^{2+}$ 。核磁共振氢谱 ($CDCl_3$, ppm): 8.20-8.14 (dd, 4H, $J_1=16Hz, J_2=12Hz$), 8.08-8.04 (dd, 4H, $J_1=12Hz, J_2=8Hz$), 7.73-7.59 (m, 12H), 7.53-7.35 (m, 36H), 7.27-7.11 (m, 20H), 6.95-6.88 (m, 12H), 6.69-6.67 (d, 4H, $J=8Hz$), 6.59-6.57 (d, 4H, $J=8Hz$), 4.29 (m, 2H), 3.02-2.93 (3, 2H), 2.63-2.46 (m, 2H), 0.97 (s, 18H), 0.54 (m, 2H)。核磁共振磷谱 ($CDCl_3$, ppm): 46.0 (d, 2P, $J_{P-P}=78Hz, J_{Pt-P}=2448Hz$), 13.8 (m, 2P, $J_{P-Ag}=526Hz$), 1.8 (m, 2P, $J_{P-Ag}=526Hz, J_{P-P}=52Hz$)。红外光谱 (KBr, cm^{-1}): 2081w ($C\equiv C$), 1099s (ClO_4^-)。

[0055] 实施例2: 配合物 $[PtAg_2(rac-dpmppe)\{(C\equiv C-4)C_6H_4-carb-9\}_2(PPh_3)_2](ClO_4)_2(rac-2)$ 的制备

[0056] 制备方法与实施例1中方法基本相同, 仅是使用 $Pt(PPh_3)_2\{(C\equiv C-4)C_6H_4-carb-9\}_2$ 替代 $Pt(PPh_3)_2(C\equiv CC_6H_4Bu^t-4)_2$, PPh_3 替代 $PhP(9-Ph-carb-3)_2$ 。产率: 71%。元素分析 ($C_{116}H_{92}Ag_2Cl_2N_2O_8P_6Pt$) 计算值: C, 60.33; H, 4.02; N, 1.21。测量值: C, 60.12; H, 4.02; N, 1.15。电喷雾质谱 m/z (%): 1055.1713 (100%, $[M-2ClO_4]^{2+}$)。核磁共振氢谱 ($CDCl_3$, ppm): 8.21-8.13 (m, 8H), 7.59-7.54 (m, 14H), 7.48-7.14 (m, 18H), 7.34-7.24 (m, 22H), 7.20-7.12 (m, 14H), 7.02-6.98 (m, 4H), 6.86-6.85 (d, 4H, $J=7Hz$), 4.59 (m, 2H), 3.15-3.06 (m, 2H), 2.73-2.59 (m, 2H), 0.61 (m, 2H)。核磁共振磷谱 ($CDCl_3$, ppm): 47.0 (d, 2P, $J_{P-P}=76Hz, J_{Pt-P}=2375Hz$), 11.8 (m, 2P, $J_{P-Ag}=506Hz$), 3.4 (m, 2P, $J_{P-Ag}=410Hz, J_{P-P}=45Hz$)。红外光谱 (KBr, cm^{-1}): 2091w ($C\equiv C$), 1099s (ClO_4^-)。

[0057] 实施例3: 配合物 $[PtAg_2(rac-dpmppe)\{C\equiv C-(9-Ph-carb-3)\}_2(PPh_3)_2](ClO_4)_2(rac-3)$ 的制备

[0058] 制备方法与实施例1中方法基本相同, 仅是使用 $Pt(PPh_3)_2(C\equiv C-(9-Ph-carb-3))_2$ 替代 $Pt(PPh_3)_2(C\equiv CC_6H_4Bu^t-4)_2$, PPh_3 替代 $PhP(9-Ph-carb-3)_2$ 。产率: 71%。元素分析 ($C_{116}H_{92}Ag_2Cl_2N_2O_8P_6Pt$) 计算值: C, 60.33; H, 4.02; N, 1.21。测量值: C, 60.10; H, 4.05; N, 1.16。电喷雾质谱 m/z (%): 1055.1717 (100%, $[M-2ClO_4]^{2+}$)。核磁共振氢谱 ($CDCl_3$, ppm): 8.17-8.12 (dd, 4H, $J_1=12Hz, J_2=8Hz$), 7.67-7.63 (t, 4H, $J=8Hz$), 7.54-7.46 (m, 22H), 7.43-7.40 (m, 8H), 7.37-7.31 (m, 10H), 7.29-7.18 (m, 10H), 7.13-7.03 (m, 20H), 6.95-6.92 (m, 4H), 6.83-6.81 (d, 2H), 4.45 (m, 2H), 3.18-3.09 (m, 2H), 2.69-2.50 (m, 2H), 0.59 (m,

2H).核磁共振磷谱(CDCl₃,ppm):46.3(d,2P,J_{P-P}=75Hz,J_{Pt-P}=2384Hz),11.9(m,2P,J_{P-Ag}=510Hz),2.4(m,2P,J_{P-Ag}=398Hz,J_{P-P}=51 Hz)..红外光谱(KBr,cm⁻¹):2075w(C≡C),1093s(C10₄⁻).

[0059] 实施例4:配合物

[0060] [PtAg₂(rac-dpmppe)(C≡C-(9-Ph-carb-3))₂{P(9-Et-carb-3)₃}₂](C10₄)₂(rac-4)的制备。

[0061] 制备方法与实施例1中方法基本相同,仅是使用 Pt(PPh₃)₂{C≡C-(9-Ph-carb-3)}₂替代Pt(PPh₃)₂(C≡CC₆H₄-Bu^t-4)₂,P(9-Et-carb-3)₃替代PhP(9-Ph-carb-3)₂。产率:71%。元素分析(C₁₆₄H₁₃₄Ag₂Cl₂N₈O₈P₆Pt)计算值:C,65.39;H,4.48;N,3.72。测量值:C,65.14;H,4.53;N,3.53。电喷雾质谱 m/z(%):1406.8446[M-2C10₄]²⁺。核磁共振氢谱(CDCl₃,ppm):8.27-8.22(dd,4H,J₁=12Hz,J₂=8Hz),8.20-8.17(d,6H,J=12Hz),8.04-7.99(dd,6H,J₁=12 Hz,J₂=8Hz),7.71(s,2H),7.50-7.40(m,16H),7.37-7.32(m,12H),7.27-7.25(m,10H),7.17-7.14(m,6H),7.07-7.03(t,2H,J=7Hz),7.0-6.90(m,12H),6.88-6.77(m,16H),6.73-6.66(m,4H),4.4(m,2H),3.88-3.83(q,12H,J=7Hz),3.27-3.18(m,2H),2.62-2.44(m,2H),1.0-0.97(d,18H,J=7Hz),0.72(m,2H)。核磁共振磷谱(CDCl₃,ppm):46.5(d,2P,J_{P-P}=78Hz,J_{Pt-P}=2380Hz),15.3(m,2P,J_{P-Ag}=534Hz),0.8(m,2P,J_{P-Ag}=378Hz,J_{P-P}=53Hz)。红外光谱(KBr,cm⁻¹):2081w(C≡C),1093s(C10₄⁻)。

[0062] 实施例5:配合物

[0063] [PtAg₂(rac-dpmppe){C≡C-(9-Et-carb-3)}₂{P(9-Et-carb-3)₃}₂](C10₄)₂(rac-5)的制备。

[0064] 制备方法与实施例1中方法基本相同,仅是使用 Pt(PPh₃)₂{C≡C-(9-Et-carb-3)}₂替代Pt(PPh₃)₂(C≡CC₆H₄Bu^t-4)₂,P(9-Et-carb-3)₃替代PhP(9-Ph-carb-3)₂。产率:72%。元素分析(C₁₅₆H₁₃₄Ag₂Cl₂N₈O₈P₆Pt)计算值:C,64.25;H,4.63;N,3.84。测量值:C,64.02;H,4.65;N,3.58。电喷雾质谱 m/z(%):1358.3459(100%)[M-2C10₄]²⁺。核磁共振氢谱(CDCl₃,ppm):8.25-8.16(m,8H),8.01(m,6H),7.73-7.68(m,10H),7.44-7.27(m,28H),7.18-7.02(m,10H),6.94-6.82(m,22H),6.70-6.64(m,4H),4.33(m,2H),4.05-3.99(q,4H,J=7Hz),3.85-3.79(q,12H,J=7Hz),3.26-3.22(m,2H),2.64-2.51(m,2H),1.29-1.15(t,6H,J=7Hz),1.11-0.97(t,18H,J=7Hz),0.71(m,2H)。核磁共振磷谱(CDCl₃,ppm):46.2(d,2P,J_{P-P}=78Hz,J_{Pt-P}=2376Hz),15.3(m,2P,J_{P-Ag}=524Hz),0.6(m,2P,J_{P-Ag}=369Hz,J_{P-P}=52Hz)。红外光谱(KBr,cm⁻¹):2073w(C≡C),1093s(C10₄⁻)。

[0065] 实施例6:配合物 [PtAg₂(rac-dpmppe){C≡C-(10-Et-PTZ-3)}₂{P(9-Et-carb-3)₃}₂](C10₄)₂(rac-6)的制备。

[0066] 制备方法与实施例1中方法基本相同,仅是使用 Pt(PPh₃)₂{C≡C-(10-Et-PTZ-3)}₂替代Pt(PPh₃)₂(C≡CC₆H₄Bu^t-4)₂,P(9-Et-carb-3)₃替代PhP(9-Ph-carb-3)₂。产率:73%。元素分析(C₁₅₆H₁₃₄Ag₂Cl₂N₈O₈P₆PtS₂)计算值:C,62.86;H,4.53;N,3.76。测量值:C,62.62;H,4.57;N,3.59。电喷雾质谱 m/z(%):1390.8150(100%)[M-2C10₄]²⁺。核磁共振氢谱(CDCl₃,ppm):8.16-8.13(m,8H),8.01-7.96(dd,6H,J=8Hz),7.58-7.55(m,6H),7.42-7.38(m,12H),7.34-7.30(m,8H),7.15-6.99(m,22H),6.90-6.86(m,14H),6.69-6.67(d,2H,J=8Hz),6.54-6.52(d,2H,J=8Hz),6.35-6.32(m,4H),5.92-5.90(d,2H,J=8 Hz),

4.23 (m, 2H), 4.05-3.99 (q, 12H, $J=7\text{Hz}$), 3.45-3.39 (q, 4H, $J=7\text{Hz}$), 3.06-2.97 (m, 2H), 2.64-2.45 (m, 2H), 1.18-1.14 (t, 18H, $J=7\text{Hz}$), 1.06-1.02 (t, 6H, $J=7\text{Hz}$), 0.59 (m, 2H). 核磁共振磷谱 (CDCl_3 , ppm): 46.5 (d, 2P, $J_{\text{P-P}}=78\text{Hz}$, $J_{\text{Pt-P}}=2376\text{Hz}$), 15.2 (m, 2P, $J_{\text{P-Ag}}=536\text{Hz}$), 1.5 (m, 2P, $J_{\text{P-Ag}}=381\text{Hz}$, $J_{\text{P-P}}=54\text{Hz}$). 红外光谱 (KBr , cm^{-1}): 2081w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1093s (C10_4^-).

[0067] 实施例7:配合物 $[\text{PtAg}_2(\text{meso-dpmppe})(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}](\text{C10}_4)$ (meso-7) 的制备。

[0068] 向20mL溶解了 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)_2$ (82.5mg, 0.078mmol) 的二氯甲烷溶液中加入 meso-dpmppe (50mg, 0.078mmol)。搅拌30分钟后, 浓缩, 加入20mL正己烷, 析出淡黄色固体, 为中间体, 产率90% (82.4mg)。先混合 PPh_3 (18.3mg, 0.07mmol) 和 $^n\text{Bu}_4\text{NCl}$ (19.5mg, 0.07mmol), 将该混合溶液及 $\text{Ag}(\text{tht})\text{C10}_4$ (41.4mg, 0.14mmol) 加入溶有上述中间体的二氯甲烷溶液, 反应液在室温下搅拌1小时后变为浅蓝色。利用硅胶柱色谱纯化产物, 使用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeCN}$ (15:1) 为洗脱液收集黄色产物。产率: 75%。元素分析 ($\text{C}_{76}\text{H}_{61}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{F}_6\text{O}_4\text{P}_5\text{Pt}$) 计算值: C, 51.03; H, 3.44. 测量值: C, 51.21; H, 3.60. 电喷雾质谱 m/z (%): 1688.0808 (100%, $[\text{M-C10}_4]^+$). 核磁共振氢谱 (CDCl_3 , ppm): 8.03-7.96 (m, 8H), 7.59-7.36 (m, 22H), 7.33-7.29 (t, 4H, $J=7\text{Hz}$), 7.25-7.17 (m, 11H), 6.92-6.89 (m, 4H), 6.65-6.62 (m, 4H), 3.86 (m, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.28-2.11 (m, 4H). 核磁共振磷谱 (CDCl_3 , ppm): 47.6 (dd, 2P, $J_{\text{P-P}}=30\text{Hz}$, $J_{\text{Pt-P}}=2412\text{Hz}$), 7.6 (m, 1P, $J_{\text{P-Ag}}=579\text{Hz}$), -8.9 (m, 2P, $J_{\text{P-Ag}}=422\text{Hz}$, $J_{\text{P-P}}=59\text{Hz}$). 红外光谱 (KBr , cm^{-1}): 2092w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1104s (C10_4^-).

[0069] 实施例8:配合物 $[\text{PtAg}_2(\text{meso-dpmppe})(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Bu}^t-4)_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}](\text{C10}_4)$ (meso-8) 的制备。

[0070] 制备方法与实施例7中方法基本相同, 仅是使用 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Bu}^t-4)_2$ 替代 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)_2$ 。产率: 74%。元素分析 ($\text{C}_{82}\text{H}_{79}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_5\text{Pt}$) 计算值: C, 55.80; H, 4.51. 测量值: C, 56.02; H, 4.74. 电喷雾质谱 m/z (%): 1665.2304 (100%, $[\text{M-C10}_4]^+$). 核磁共振氢谱 (CDCl_3 , ppm): 8.03-7.97 (m, 8H), 7.53-7.50 (m, 7H), 7.41-7.31 (m, 20H), 7.24-7.16 (m, 12H), 6.71-6.59 (m, 8H), 3.81 (m, 2H), 3.46 (m, 2H), 2.18-2.01 (m, 4H), 1.45 (s, 18H). 核磁共振磷谱 (CDCl_3 , ppm): 47.1 (q, 2P, $J_{\text{P-P}}=30\text{Hz}$, $J_{\text{Pt-P}}=2409\text{Hz}$), 7.2 (m, 1P, $J_{\text{P-Ag}}=565\text{Hz}$), -9.5 (m, 2P, $J_{\text{P-Ag}}=417\text{Hz}$, $J_{\text{P-P}}=58\text{Hz}$). 红外光谱 (KBr , cm^{-1}): 2092w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1093s (C10_4^-).

[0071] 实施例9:配合物 $[\text{PtAg}_2(\text{meso-dpmppe})(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Bu}^t-4)_2\{\text{P}(9\text{-Et-carb-3})_3\}\text{Cl}](\text{C10}_4)$ (meso-9) 的制备。

[0072] 制备方法与实施例7中方法基本相同, 仅是使用 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Bu}^t-4)_2$ 替代 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)_2$, $\text{P}(9\text{-Et-carb-3})_3$ 替代 PPh_3 。产率: 74%。元素分析 ($\text{C}_{106}\text{H}_{100}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_5\text{Pt}$) 计算值: C, 60.15; H, 4.76; N, 1.99. 测量值: C, 60.32; H, 4.73; N, 1.88. 电喷雾质谱 m/z (%): 2016.4011 (100%, $[\text{M-C10}_4]^+$). 核磁共振氢谱 (CDCl_3 , ppm): 8.48-8.45 (d, 2H, $J=12\text{Hz}$), 8.08-8.04 (dd, 4H, $J_1=12\text{Hz}$, $J_2=8\text{Hz}$), 7.94-7.92 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$), 7.89 (m, 4H), 7.53-7.41 (m, 26H), 7.25-7.15 (m, 13H), 6.61-6.59 (m, 4H), 6.40-6.38 (m, 4H), 4.41-4.37 (q, 6H, $J=7\text{Hz}$), 3.76 (m, 2H), 3.49 (m, 2H), 2.24-2.05 (m, 4H), 1.49-1.47 (t, 9H, $J=7\text{Hz}$), 0.76 (s, 18H). 核磁共振磷谱 (CDCl_3 , ppm): 47.5 (q, 2P, $J_{\text{P-P}}=29\text{Hz}$,

$J_{Pt-P} = 2394\text{Hz}$), 10.4 (m, 1P, $J_{P-Ag} = 601\text{Hz}$), -9.3 (m, 2P, $J_{P-Ag} = 417\text{Hz}$, $J_{P-P} = 56\text{Hz}$) . 红外光谱 (KBr, cm^{-1}): 2110w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1093s ($\text{C}10_4^-$) .

[0073] 实施例10:配合物 $[\text{PtAg}_2(\text{meso-dpmppe})(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Bu}^t-4)_2\{\text{P}(9\text{-Et-carb-3})_3\text{I}\}(\text{C}10_4)(\text{meso-10})]$ 的制备。

[0074] 制备方法与实施例7中方法基本相同,仅是使用 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Bu}^t-4)_2$ 替代 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)_2$, $\text{P}(9\text{-Et-carb-3})_3$ 替代 PPh_3 , $^n\text{Bu}_4\text{NI}$ 替代 $^n\text{Bu}_4\text{NCl}$. 产率:72% . 元素分析 ($\text{C}_{106}\text{H}_{100}\text{Ag}_2\text{Cl}_1\text{I}_1\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_5\text{Pt}$) 计算值:C, 57.66; H, 4.56; N, 1.90 . 测量值:C, 57.57; H, 4.60; N, 1.83 . 电喷雾质谱 m/z (%): 2108.3387 (100%, $[\text{M}-\text{C}10_4]^+$) . 核磁共振氢谱 (CDCl_3 , ppm): $8.51-8.48$ (d, 2H, $J = 12\text{Hz}$), $8.11-8.07$ (dd, 4H, $J_1 = 12\text{Hz}$, $J_2 = 8\text{Hz}$), $7.98-7.96$ (d, 2H, $J = 8\text{Hz}$), 7.82 (m, 4H), $7.54-7.40$ (m, 26H), $7.29-7.16$ (m, 13H), $6.54-6.52$ (m, 4H), $6.37-6.35$ (m, 4H), $4.39-4.35$ (q, 6H, $J = 7\text{Hz}$), 3.71 (m, 2H), 3.52 (m, 2H), $2.25-2.05$ (m, 4H), $1.49-1.47$ (t, 9H, $J = 7\text{Hz}$), 0.72 (s, 18H) . 核磁共振磷谱 (CDCl_3 , ppm): 48.5 (q, 2P, $J_{P-P} = 30\text{Hz}$, $J_{Pt-P} = 2391\text{Hz}$), 9.0 (m, 1P, $J_{P-Ag} = 547\text{Hz}$), -11.7 (m, 2P, $J_{P-Ag} = 386\text{Hz}$, $J_{P-P} = 59\text{Hz}$) . 红外光谱 (KBr, cm^{-1}): 2104w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1093s ($\text{C}10_4^-$) .

[0075] 实施例11:配合物 $[\text{PtAg}_2(\text{meso-dpmppe})(\text{C}\equiv\text{C}(10\text{-Et-PTZ-3}))_2\{\text{P}(9\text{-Et-carb-3})_3\}(\mu\text{-I})](\text{C}10_4)(\text{meso-11})]$ 的制备。

[0076] 制备方法与实施例7中方法基本相同,仅是使用 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}\equiv\text{C}(10\text{-Et-PTZ-3})\}_2$ 替代 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)_2$, $\text{P}(9\text{-Et-carb-3})_3$ 替代 PPh_3 , $^n\text{Bu}_4\text{NI}$ 替代 $^n\text{Bu}_4\text{NCl}$. 产率:75% . 元素分析 ($\text{C}_{114}\text{H}_{98}\text{Ag}_2\text{Cl}_1\text{I}_1\text{N}_5\text{O}_4\text{P}_5\text{PtS}_2$) 计算值:C, 57.19; H, 4.13; N, 2.93 . 测量值:C, 57.42; H, 4.33; N, 2.84 . 电喷雾质谱 m/z (%): 2294.2671 (100%, $[\text{M}-\text{C}10_4]^+$) . 核磁共振氢谱 (CDCl_3 , ppm): $8.54-8.51$ (d, 2H, $J = 12\text{Hz}$), $8.09-8.04$ (dd, 4H, $J_1 = 12\text{Hz}$, $J_2 = 8\text{Hz}$), $7.95-7.93$ (d, 2H, $J = 8\text{Hz}$), 7.80 (m, 4H), $7.59-7.29$ (m, 29H), $7.18-7.01$ (m, 12H), 6.75 (m, 4H), $6.51-6.49$ (d, 2H, $J = 8\text{Hz}$), $6.41-6.39$ (d, 2H, $J = 8\text{Hz}$), 6.22 (s, 2H), $5.63-5.61$ (d, 2H, $J = 8\text{Hz}$), $4.45-4.27$ (q, 6H, $J = 7\text{Hz}$), 3.71 (m, 2H), 3.46 (m, 2H), $3.14-3.08$ (q, 4H, $J = 6\text{Hz}$), $2.28-2.03$ (m, 4H), $1.44-1.40$ (t, 9H, $J = 7\text{Hz}$), $0.86-0.81$ (t, 6H, $J = 6\text{Hz}$) . 核磁共振磷谱 (CDCl_3 , ppm): 48.6 (q, 2P, $J_{P-P} = 29\text{Hz}$, $J_{Pt-P} = 2391\text{Hz}$), 9.1 (m, 1P, $J_{P-Ag} = 548\text{Hz}$), -11.4 (m, 2P, $J_{P-Ag} = 384\text{Hz}$, $J_{P-P} = 60\text{Hz}$) . 红外光谱 (KBr, cm^{-1}): 2101w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1094s ($\text{C}10_4^-$) .

[0077] 实施例12:光致发光性能测试

[0078] 在Edinburgh FLS920荧光光谱仪上分别测试实施例1、4、5、6中制备的配合物 rac-1 、 rac-4 、 rac-5 、 rac-6 在固体粉末及70.5% 2,6-DCZPPY:23.5% OXD-7:6% 本发明配合物 rac-1 、4、5、或6 (重量比) 薄膜中和实施例11 中制备的配合物 meso-11 在固体粉末及90% 2,6-DCZPPY:10% 本发明配合物 meso-11 (重量比) 薄膜中的激发光谱、发射光谱、发光寿命和发光量子产率。利用直径为142mm的积分球测定固体粉末样品的发光量子产率。

[0079] 配合物 rac-1 、 rac-4 、 rac-5 、 rac-6 、或 meso-11 的固体状态发射波长和量子产率分别为 500nm 和 15.1% (rac-1), 566nm 和 37.1% (rac-4), 580nm 和 30.4% (rac-5), 662nm 和 1.7% (rac-6), 600nm 和 8.1% (meso-11);

[0080] 配合物 rac-1 、 rac-4 、 rac-5 、或 rac-6 在70.5% 2,6-DCZPPY:23.5% OXD-7:6% 本发明配合物 rac-1 、4、5、或6 (重量比) 薄膜中的发射波长和量子产率分别为 487nm 和 52.2% (rac-1), 527nm 和 90.5% (rac-4), 535nm 和 77.0% (rac-5), 616nm 和 56.8% (rac-6); 配合

物meso-11在90%2,6-DCZPPY:10%本发明配合物meso-11(重量比)薄膜中的发射波长和量子产率分别为570nm和 52.2% (meso-11)。

[0081] 实施例13:有机发光二极管器件制备与电致发光性能测试

[0082] 分别利用实施例1、4、5、6中制备的磷光配合物rac-1、rac-4、rac-5、或 rac-6为发光材料以6%的重量百分比掺杂到2,6-DCZPPY(70.5%):OXD-7(23.5%)混合主体材料中作为发光层制备有机发光二极管,器件结构为:ITO/PEDOT:PSS(50nm)/CuSCN(30nm)/70.5%2,6-DCZPPY:23.5% OXD-7:6%本发明配合物rac-1、4、5、或6(50nm)/Bmppyb(50nm)/LiF(1 nm)/Al(100nm);实施例11中制备的磷光配合物meso-11为发光材料以10%的重量百分比掺杂到2,6-DCZPPY(90%)主体材料中作为发光层制备有机发光二极管,器件结构为:ITO/PEDOT:PSS(50nm)/CuSCN(30nm)/90% 2,6-DCZPPY:10%本发明配合物meso-11(50nm)/Bmppyb(50nm)/LiF(1 nm)/Al(100nm)。

[0083] 首先分别利用去离子水、丙酮、异丙醇清洗ITO基底,再采用UV-臭氧处理15分钟。将过滤后的PEDOT:PSS水溶液在旋涂仪上以4800转/分钟的转速旋涂到ITO基底上,在140℃干燥20分钟后得到50nm厚度的空穴注入层。然后将CuSCN的二乙基硫醚溶液(10mg/mL)以4800转/分钟的转速旋涂到 PEDOT:PSS空穴注入层,在120℃干燥30分钟后得到30nm厚度的空穴传输层。其次利用旋涂仪将过滤后的浓度为5.5mg/mL的70.5%2,6-DCZPPY:23.5% XD-7:6%本发明配合物rac-1、rac-4、rac-5、或rac-6(重量百分比)或者5.5mg/mL的90%2,6-DCZPPY:10%本发明配合物meso-11(重量百分比)的二氯甲烷溶液以2100转/分钟的转速旋涂到PEDOT:PSS薄膜上形成50 nm厚度的发光层。随后,将ITO基底置于真空度不低于 4×10^{-4} Pa的真空腔中,依次热蒸镀50nm厚的Bmppyb、1nm厚的LiF电子注入层、以及100nm厚度的Al为器件阴极。

[0084] 发光二极管器件性能测试在室温干燥的空气环境中进行。电致发光性能参数包括电致发光波长(λ_{EL}),启亮电压(V_{on}),最大亮度(L_{max}),最大电流效率(CE_{max}),最大功率效率(PE_{max}),最大外量子效率(EQE_{max})列于表 1。

[0085] 表1.本发明磷光配合物rac-1、rac-4、rac-5、rac-6、或meso-11电致发光器件性能数据

[0086]

配合物	λ_{EL} [nm]	V_{on} [V] ^{a)}	L_{max} [cd/m ²] ^{b)}	CE_{max} [cd/A] ^{c)}	PE_{max} [lm/W] ^{d)}	EQE_{max} [%] ^{e)}	CIE
rac-1	486	4.8	1703	27.20	13.25	11.1	0.19, 0.24
rac-4	527	4.8	7764	60.96	30.89	18.1	0.24, 0.48
rac-5	537	4.7	6652	57.00	28.70	16.6	0.28, 0.53
rac-6	616	4.6	1898	19.84	9.89	12.4	0.53, 0.46
meso-11	572	3.9	2336	30.65	18.68	10.4	0.41, 0.54

[0087] ^{a)}亮度为1cd/m²的启亮电压,^{b)}最大亮度,^{c)}最大电流效率,^{d)}最大功率效率,^{e)}最大外量子效率,CIE为色度坐标。

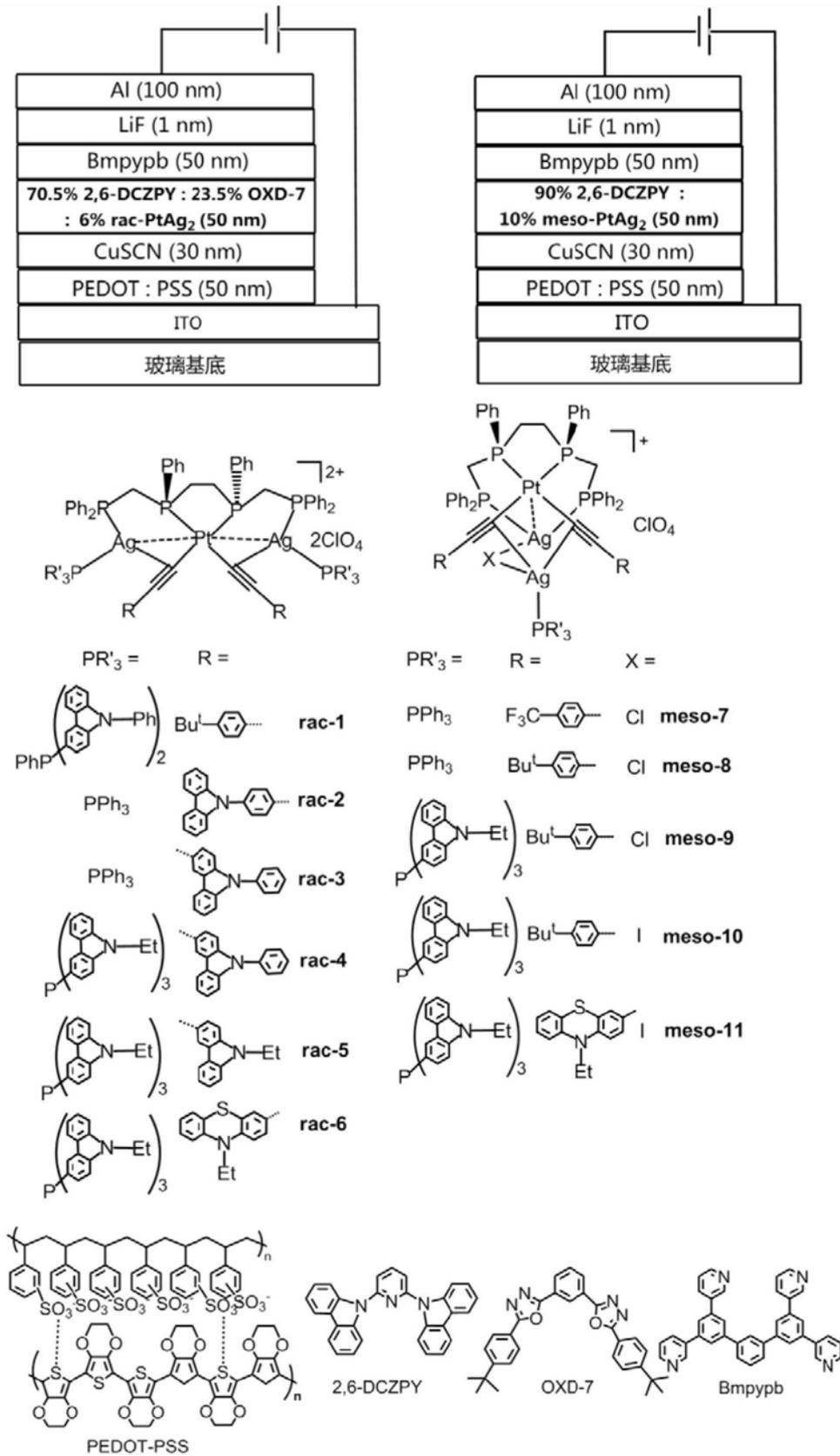


图1