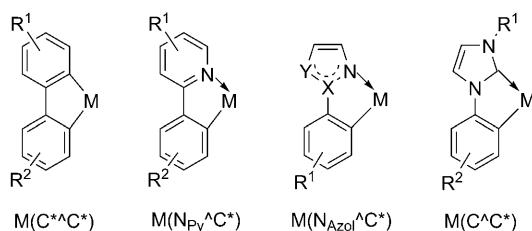


Grünblaue Emitter: NHC-basierte cyclometallierte [Pt(C⁺C^{*})(acac)]-Komplexe**

Yvonne Unger, Dirk Meyer, Oliver Molt, Christian Schildknecht, Ingo Münster,
Gerhard Wagenblast und Thomas Strassner*

Weltweit besteht ein sehr großes Interesse an Übergangsmetallkomplexen, die als Emitter für phosphoreszierende Leuchtdioden (PhOLEDs) geeignet sind.^[1] Im Mittelpunkt stehen dabei Iridium- und Platinverbindungen mit konjugierten Liganden wegen ihrer außergewöhnlichen Lumineszenzeigenschaften.^[1,2] In Iridiumkomplexen liegen meist zweizähnige Liganden zwei- oder dreifach cyclometalliert vor, wobei homoleptische und heteroleptische Komplexe zu unterscheiden sind.^[1,2b] Platin(II)-Komplexe dagegen sind sowohl mit zwei- als auch mit drei- und vierzähnigen Liganden bekannt.^[2]

Oft werden als cyclometallierende Liganden Verbindungen verwendet, die sich von Biphenyl,^[2a,3] 2-Phenylpyridin^[2,4] oder Phenylazolen wie Phenylpyrazol^[1,2b] und 2-Phenylimidazol^[5] ableiten (Schema 1). Bisher nicht untersucht und nur in



Schema 1. Komplexe mit cyclometallierenden Liganden, die sich von Biphenyl, 2-Phenylpyridin, 2-Phenylpyrazol ($X=N$, $Y=CH$), 2-Phenylimidazol ($X=C$, $Y=NR$) oder 1-Phenylimidazol ableiten.

Patenten^[6] erwähnt sind Platin(II)-Verbindungen mit 1-Phenylimidazolliganden, die über den Benzolring cyclometallieren (C^*) und über das Carbenkohlenstoffatom eine stark donierende Wechselwirkung mit dem Metall zeigen

[*] Y. Unger, D. Meyer,^[+] Prof. Dr. T. Strassner
Physikalische Organische Chemie, Technische Universität Dresden
01069 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-463-39679
E-Mail: thomas.strassner@chemie.tu-dresden.de
Homepage: <http://www.chm.tu-dresden.de/oc3>
Dr. O. Molt, Dr. C. Schildknecht, Dr. I. Münster, Dr. G. Wagenblast
BASF SE, 67056 Ludwigshafen (Deutschland)

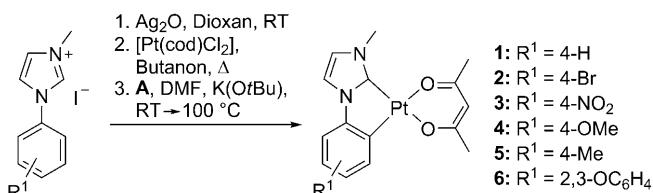
[+] Kristallstrukturanalyse

[**] Die Autoren danken dem BMBF (FKZ: 13N10477) für die Förderung des Verbundprojektes und Dr. N. Langer (BASF) für die Synthese des Matrixmaterials. D. Meyer dankt der Degussa-Stiftung (seit 1/2009 Evonik-Stiftung) für die finanzielle Unterstützung. NHC: N-heterocyclics Carben.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001316> zu finden.

(Schema 1). Da in der Literatur beschrieben ist, dass die photophysikalischen Eigenschaften von cyclometallierten β -Diketonat-Platin(II)-Komplexen ($[\text{Pt}(\text{N}^+\text{C}^*)(\text{O}^+\text{O})]$) stark durch das Substitutionsmuster der Liganden beeinflusst werden können,^[7] haben wir einen Zugang zur neuen Klasse der $[\text{Pt}(\text{C}^+\text{C}^*)(\text{O}^+\text{O})]$ -Komplexe gesucht. Wir stellen hier die Synthese und photophysikalischen Eigenschaften dieser neuen Platin(II)-Komplexe vor, die N-heterocyclische Carbene (NHCs) als cyclometallierende (C^+C^*)-Liganden enthalten. Die Geometrie dieser neuartigen NHC-Platin(II)-Komplexe wird anhand einer Kristallstruktur diskutiert, das Verhalten in der Leuchtdiode durch ein Beispiel illustriert.

Bisher ist nur ein cyclometallierter NHC-Platin(II)-Komplex mit einem Cyano-Substituenten beschrieben worden, der als weiteren Liganden ein β -Diketonat enthält (Kurzschreibweise: $[\text{Pt}(\text{C}^+\text{C}^*)(\text{acac})]$).^[6f,g] Unsere Synthese von $[\text{Pt}(\text{C}^+\text{C}^*)(\text{acac})]$ -Komplexen^[6f,g] beginnt mit der Umsetzung des entsprechenden Imidazoliumsalzes mit Silber(I)-oxid (Schema 2). Die entstandene Zwischenstufe wird ohne



Schema 2. Synthese der cyclometallierten NHC-Komplexe **1–6**. cod: Cyclooctadien.

Isolierung mit (1,5-Cyclooctadien)dichloroplatin(II) transmetalliert. Nach dem Wechsel des Lösungsmittels (von Dioxan/Butanon zu Dimethylformamid) werden Acetylaceton **A** und Kalium-*tert*-butylalkoholat im Überschuss zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden gerührt und anschließend aufgearbeitet. Dabei konnten die Komplexe **1–6** (Schema 2) mit Ausbeuten von 16–67% erhalten werden.

Die Verbindungen wurden mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie ausführlich untersucht, um eine eindeutige Signalzuordnung treffen zu können. Für die Zuordnung der Protonensignale dienten COSY- und ROESY-Spektren, für die der Kohlenstoffsignale HSQC- und HMBC-Spektren. Als Beispiel sind die Spektren von Verbindung **4** in den Hintergrundinformationen gezeigt. Weiterhin konnte die dreidimensionale Struktur der Verbindungen durch eine Festkörperstrukturanalyse von **6** bestimmt werden (Abbildung 1); für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle

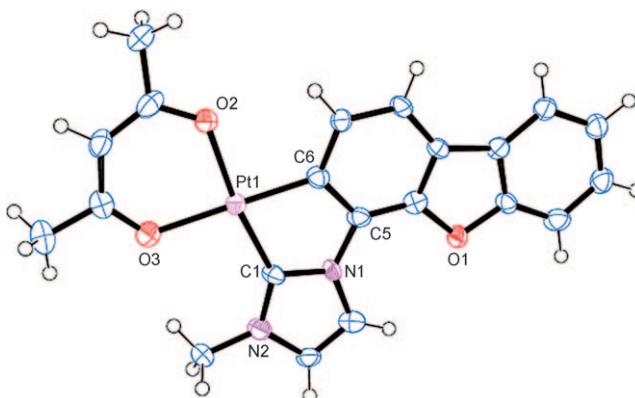


Abbildung 1. Struktur von **6** im Festkörper; die Ellipsoide geben eine 50-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit an. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Pt1-C1 1.937(8), Pt1-C6 1.960(6), Pt1-O2 2.055(6), Pt1-O3 2.089(6); C1-Pt1-C6 80.5(3), O2-Pt1-O3 90.0(2), C6-Pt1-O2 91.4(3), C1-Pt1-O3 98.0(3), C1-N1-C5-C6 –2.8(10).

wurden durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus einer gesättigten Dichlormethanlösung des Komplexes erhalten.^[8]

Das zentrale Metallion ist nahezu perfekt quadratisch-planar koordiniert, und die Pt-C-Bindungslängen sind wie erwartet unterschiedlich – der Abstand zum cyclometallierten C6 ist länger als der zum Carbenkohlenstoffatom C1. Die Planarität des Systems zeigt sich im sehr kleinen Diederwinkel der Atome, die mit dem Platin(II)-Zentrum den zentralen Fünfring bilden (C1-N1-C5-C6 –2.8°). Während der Winkel C1-Pt1-C6 mit 80.5° deutlich vom optimalen 90°-Winkel abweicht, ist der O2-Pt1-O3-Winkel des Acetylacetonatliganden mit 90° ideal für eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie. Quantenchemische Daten (DFT-Rechnungen, siehe die Hintergrundinformationen) sind in Einklang mit den gemessenen Werten. Ähnliche Winkel sind bereits für andere cyclometallierte Platin(II)-Komplexe mit β -Diketonatliganden beschrieben worden.^[9]

Zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften wurden die Absorptions- und Emissionsspektren in einem Polymethylmethacrylat(PMMA)-Film bei mehreren Temperaturen aufgenommen. An den Absorptionsspektren der Komplexe **1–6** (Abbildung 2a) wird deutlich, dass die Komplexe unabhängig von den Substituenten am Benzolring bei ca. 220 nm ein Absorptionsmaximum sowie zwischen 300 und 350 nm eine schwächere Absorptionsbande aufweisen.

Die Emissionsspektren ausgewählter Verbindungen sind in Abbildung 2b dargestellt, die der übrigen Komplexe sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Mit Ausnahme von Komplex **3** – bei diesem führt der stark desaktivierende Ligand am Benzolring zu einem Emissionsmaximum bei ca. 550 nm – zeigen alle Verbindungen ein Emissionsmaximum im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums bei ca. 450–460 nm. Die ausgeprägte bathochrome Verschiebung der Emission bei **3** könnte auf Aggregate und einen MMLCT-Charakter des Übergangs zurückzuführen sein, was sich aber auch durch konzentrationsabhängige Messungen nicht aufklären ließ.^[10]

Die von anderen cyclometallierten Platin(II)-Komplexen bekannte Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von den

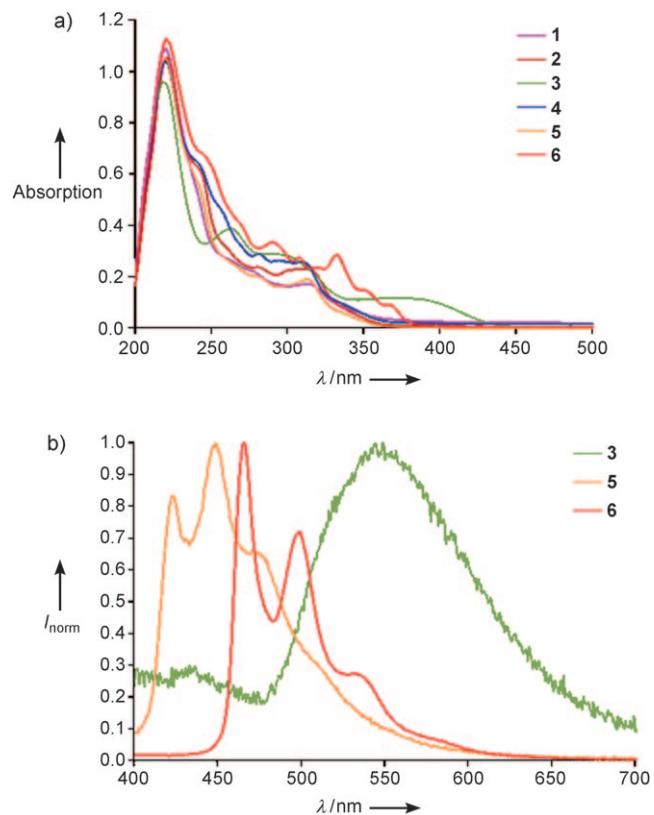


Abbildung 2. a) Absorptionsspektren der cyclometallierten NHC-Komplexe **1–6** und b) Emissionsspektren von **3**, **5** und **6**.

Substituenten am Benzolring kann auch bei dieser neuen Klasse von Verbindungen beobachtet werden,^[7] was eine gezielte Einstellung bestimmter Wellenlängen möglich scheinen lässt.

In Tabelle 1 sind die Photolumineszenzdaten der Verbindungen **1–6** bei Raumtemperatur zusammengefasst. Die Verbindungen **1–5** zeigen einen signifikanten UV-Anteil und sind daher für Diode weniger geeignet, während die Emissionsbanden von **6** im sichtbaren Bereich liegen. Die Komplexe mit elektronenschiebenden Substituenten am Benzolring erzielen moderate bis gute Quantenausbeuten, wobei vor allem Komplex **6** mit einer Quantenausbeute von 90 % auffällt. Die starke Strukturierung der Banden und die relativ lange Triplettlebensdauer weisen auf einen hohen LC- und einen geringen MLCT-Charakter hin.

Tabelle 1: Photolumineszenzdaten (2% in PMMA, RT) der cyclometallierten NHC-Komplexe **1–6**.

	λ_{exc} [nm] ^[a]	CIE $x; y$ ^[b]	λ_{em} [nm] ^[c]	ϕ ^[d]	τ_0 [μs] ^[e]
1	320	0.190; 0.190	416, 441, 464	0.07	
2	310	0.171; 0.163	418, 446	0.05	
3	355	0.362; 0.469	546	0.11	91
4	355	0.167; 0.157	456	0.32	24
5	315	0.161; 0.131	419, 445	0.20	25
6	355	0.162; 0.314	463, 497	0.90	23

[a] Anregungswellenlänge. [b] CIE-Koordinaten bei Raumtemperatur.

[c] Emissionswellenlänge. [d] Quantenausbeute, Bestrahlung unter N_2 .
[e] Strahlungslebensdauer (2% in PMMA, 355 nm Anregungswellenlänge, Laser).

Aufgrund der vorteilhaften Emissionseigenschaften von Komplex **6** wurde dieser in einer Diode mit dem neuen Matrixmaterial **7** getestet,^[11] wobei der in Abbildung 3 darge-

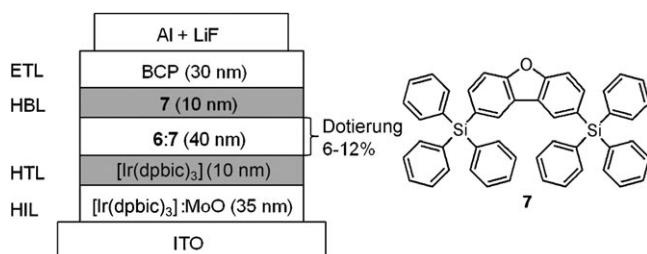


Abbildung 3: Aufbau des Testsystems (links) und Struktur von Verbindung **7** (rechts). ETL: electron-transport layer, HBL: hole-blocking layer, HTL: hole-transporting layer, HIL: hole-injecting layer, BCP: 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin.

stellte OLED-Aufbau verwendet wurde. Das Testsystem wurde durch thermisches Aufdampfen im Hochvakuum auf ein mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtetes Glas hergestellt, wobei Komplex **6** in verschiedenen Konzentrationen dotiert wurde (6, 8, 10 und 12%). Die CIE-Koordinaten von 0.162/0.314 lassen ein grünliches Blau erwarten, was auch im Experiment beobachtet wurde. Damit ist **6** gut als Blaukomponente für weiße OLEDs geeignet, da bei Beleuchtungen kein farbreines Blau benötigt wird. „Blauere Verbindungen“ wie **4** mit CIE = 0.167/0.157 haben leider eine deutlich schlechtere Quantenausbeute.

Unabhängig vom Grad der Dotierung zeigen die Elektroluminesenzspektren (siehe Hintergrundinformationen) ihr Maximum bei 480 nm und eine folgende Schwingungsprogression der Emissionsbande. Die maximale Leuchtdichte weist in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad ein Maximum zwischen 4900 (13 V, 6% Dotierung) und 6750 cd m⁻² (13.2 V, 12% Dotierung) auf. Das Testsystem erreicht die beste externe Quanteneffizienz bei der höchsten Dotierung von 12% (Tabelle 2).

Tabelle 2: Leistungsmerkmale des Bauelements.

Dotierungsgrad	Stromdichte bei 300 cd m ⁻² [mA cm ⁻²]	Spannung bei 300 cd m ⁻² [V]	Leuchtdichte [cd m ⁻²]	EQE [%] ^[a]
6%	3.7	8.6	4900	5.4
8%	3.5	8.5	5000	5.6
10%	3.2	8.5	5900	6.0
12%	2.8	8.4	6750	6.2

[a] Externe Quantenausbeute.

Wir haben hier eine neue Verbindungsklasse von Platin(II)-Komplexen mit cyclometallierenden 1-Phenylimidazolen und ihre photophysikalischen Eigenschaften vorgestellt. Die Festkörperstruktur der Komplexe wurde am Beispiel von **6** bestimmt. Mit Ausnahme von **3** emittieren alle Komplexe im grünblauen Bereich des sichtbaren Spektrums und zeigen interessante photophysikalische Eigenschaften.

Eingegangen am 4. März 2010,
veränderte Fassung am 30. September 2010
Online veröffentlicht am 29. November 2010

Stichwörter: Carbenliganden · Cyclometallierungen · Lumineszenz · OLEDs · Platin

- [1] H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] a) J. A. G. Williams, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 205–268; b) Y. Chi, P.-T. Chou, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 638–655.
- [3] C. B. Blanton, Z. Murtaza, R. J. Shaver, D. P. Rillema, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3230–3235.
- [4] L. Chassot, E. Mueller, A. Von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4249–4253.
- [5] H. Li, J. Ding, Z. Xie, Y. Cheng, L. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2777–2785.
- [6] a) J. Li, Z. Wang, E. Turner (Arizona State University, USA), WO 2009111299, **2009**; b) T. Murakami, K. Yagi, S. Ichijima, T. Igarashi, T. Satou (Fuji Photo Film Co., Japan), WO 2006115301, **2006**; c) R. Pretot, P. A. Van Der Schaaf, J. Schmidt, B. Schmidhalter, T. Schaefer, B. Lamatsch (Ciba Specialty Chemicals Holding, Schweiz), WO 2006067074, **2006**; d) M. E. Thompson, A. Tamayo, P. Djurovich, T. Sajoto, S. R. Forrest, P. B. MacKenzie, R. Walters, J. Brooks, X.-C. Li, B. Alleyne, J.-Y. Tsai, C. Lin, B. Ma, M. S. Barone, R. Kwong (The University of Southern California, USA; The Trustees of Princeton University; Universal Display Corporation), WO 2005113704, **2005**; e) R. Walters, P. B. MacKenzie, M. E. Thompson (USA), US 2005260445, **2005**; f) M. Egen, K. Kahle, M. Bold, T. Gessner, C. Lennartz, S. Nord, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, M. Baete, C. Neuber, W. Kowalsky, C. Schildknecht, H.-H. Johannes (BASF Aktiengesellschaft, Deutschland), WO 2006056418, **2006**; g) O. Molt, E. Fuchs, M. Egen, K. Kahle, C. Lennartz (BASF Aktiengesellschaft, Deutschland), WO 2007088093, **2007**.
- [7] J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055–3066.
- [8] C₂₁H₁₈N₂O₃Pt, $M_w = 541.46$, $0.33 \times 0.13 \times 0.12 \text{ mm}^3$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 9.333(1)$, $b = 18.052(1)$, $c = 11.185(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.05(1)$, $V = 1781.3(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.019 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 7.902 \text{ mm}^{-1}$, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 198(2) \text{ K}$, 18766 gemessene Reflexe, 3628 unabhängige, $R_{\text{int}} = 0.0767$, $R_1 = 0.0460$ ($F^2 > 2\sigma(F^2)$), $wR^2 = 0.1291$ (alle Daten), GOF = 1.226, $\Theta = 4.84\text{--}26.40^\circ$, max./min. Elektronendichte 2.685/–3.930 e Å^{–3}. CCDC 794937 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Verbindung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [9] a) B. Ma, P. I. Djurovich, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8022–8031; b) Z. He, W.-Y. Wong, X. Yu, H.-S. Kwok, Z. Lin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10922–10937; c) B. Yin, F. Niemeyer, J. A. G. Williams, J. Jiang, A. Boucekkine, L. Toupet, H. Le Bozec, V. Guerchais, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8584–8596.
- [10] a) B. Ma, P. I. Djurovich, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 28–29; b) S.-W. Lai, H.-W. Lam, L. Wei, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *Organometallics* **2002**, *21*, 226–234; c) A. F. Rausch, H. H. Homeier, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, H. Yersin, *Proc. SPIE* **2007**, *6655*, 66550F1.
- [11] a) N. Langer, K. Kahle, C. Lennartz, O. Molt, E. Fuchs, J. Rudolph, C. Schildknecht, S. Watanabe, G. Wagenblast (BASF SE, Deutschland), WO 2009003919, **2009**; b) N. Langer, K. Kahle, C. Lennartz, O. Molt, E. Fuchs, J. Rudolph, C. Schildknecht, S. Watanabe, G. Wagenblast (BASF SE, Deutschland), WO 2009003898, **2009**.