

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 15/00

H05B 33/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410076658.7

[43] 公开日 2005 年 6 月 15 日

[11] 公开号 CN 1626540A

[22] 申请日 2004. 8. 6

[21] 申请号 200410076658.7

[30] 优先权

[32] 2003. 8. 7 [33] KR [31] 54778/2003

[32] 2004. 2. 17 [33] KR [31] 10414/2004

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 朴秀珍 李宽熙 郑东弦 申大烨

权泰赫 洪钟仁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 赵苏林

权利要求书 11 页 说明书 52 页 附图 27 页

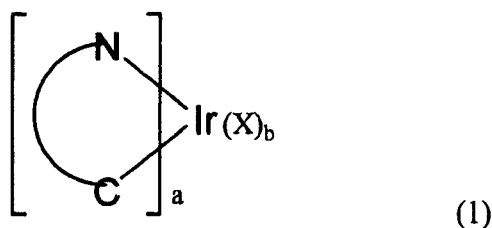
[54] 发明名称 铈化合物及使用该化合物的有机电致发光器件

[57] 摘要

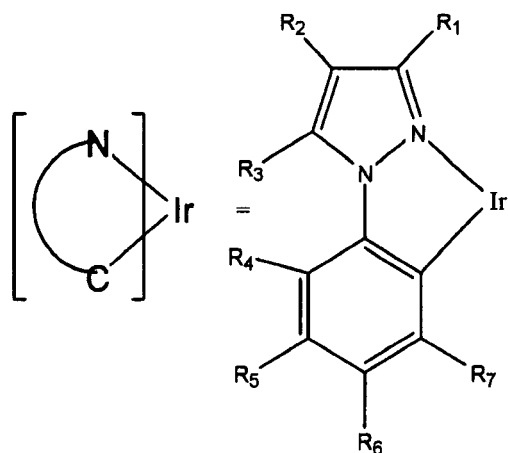
提供了一种蓝色磷光化合物及使用该化合物的有机电致发光器件。该蓝色磷光化合物用于有机电致发光器件时能发出深蓝色光，且能改善色纯度，并能降低功耗。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种下式 (1) 的铱化合物:



5 其中:



其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 独立选自卤素原子、氰基基团、羟基基团、硫醇基团、卤素原子、取代或未取代的C1—C30烷基、取代或未取代的C1—C30烷氧基团、取代或未取代的C2—C30烯基、取代或未取代的C6—C30芳基、取代或未取代的C6—C30芳烷基、取代或未取代的C6—C30芳氧基、取代或未取代的C2—C30杂芳基、取代或未取代的C2—C30杂芳烷基、取代或未取代的C2—C30杂芳氧基、取代或未取代的C5—C30环烷基、取代或未取代的C2—C30杂环烷基、C1—C30烷硫基、 $-\text{Si}(\text{R}')(\text{R}'')(\text{R}''')$, 其中 R' , R'' 和 R''' 各自独立为氢原子或C1—C30烷基、和 $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$, 其中 R' 和 R'' 各自独立为氢原子或C1—C30烷基, 其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 中至少两个基团可结合在一起;

X是单阴离子, 二齿配体;

a为1—3的整数; b为0—2的整数; a和b总和为3, 但要从中排出: 当 $a=3$ 且 $b=0$ 时, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 全部为氢的情况; 和 R_5 和 R_6 都为氟, X为

吡啶甲酸盐 (pic), $a=2$ 且 $b=1$ 时, R_1, R_2, R_3, R_4 和 R_7 全部为氢的情况。

2. 权利要求1的铱化合物, 其中 $a=3$ 且 $b=0$ 或 $a=2$ 且 $b=1$ 。

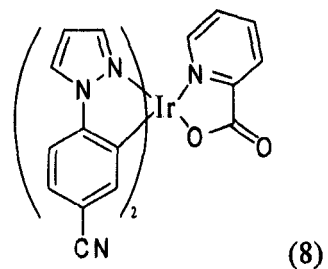
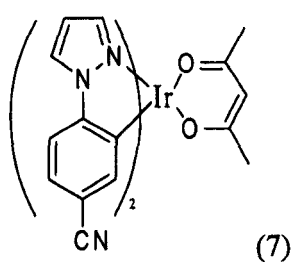
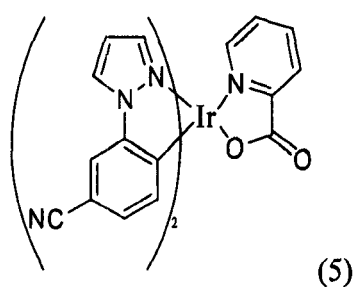
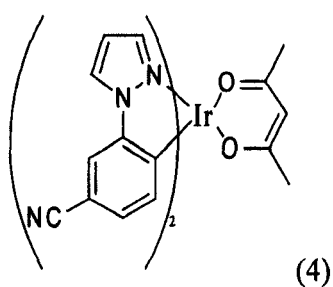
3. 权利要求1的铱化合物, 其中式(1)中的X选自乙酰丙酮化物、六氟乙酰丙酮化物、邻羟苯亚甲基、吡啶甲酸盐、8-羟基喹啉酸盐、 α -氨基酸L-脯氨酸、二苯甲酰甲烷、四甲基庚二酮盐、1-(2-羟基苯基)吡唑酸盐、3-异喹啉羧酸盐、1-异喹啉羧酸盐、1,5-二甲基-3-吡唑羧酸盐、苯基吡唑、喹啉羧酸盐和苯基吡啶。

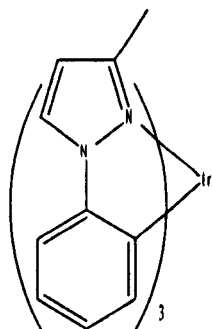
4. 权利要求1的铱化合物, 其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_7 各自独立选自甲基、乙基、丙基、正丁基、异丙基、叔丁基、仲丁基、叔戊基、三氟甲基、五氟乙基、全氟烷基、苄基、4-叔丁基苄基、3,5-二叔丁基苄基、3,5-二异丙基苄基、萘基、苯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、氰基、甲氧基、乙氧基和卤素原子。

5. 权利要求1的铱化合物, 其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_7 各自独立选自卤素原子、甲基、乙基、丙基、苯基、甲氧基和氰基。

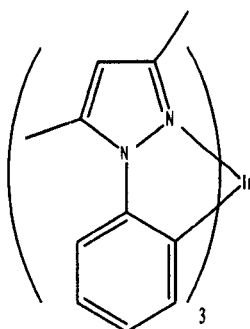
6. 权利要求1的铱化合物, 其中所述 R_1, R_2 和 R_3 各自独立选自甲基和乙基中的一个, 所述 R_4, R_5, R_6 和 R_7 各自独立为卤素原子、甲基、乙基、苯基、甲氧基和氰基。

7. 权利要求1的铱化合物, 其中铱化合物选自式(4), (5)和(7)至(24)的化合物:

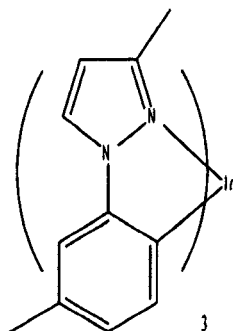




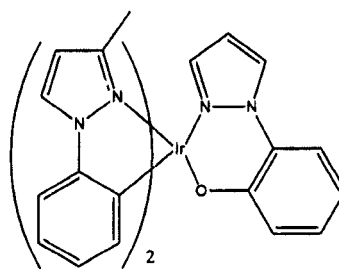
(9)



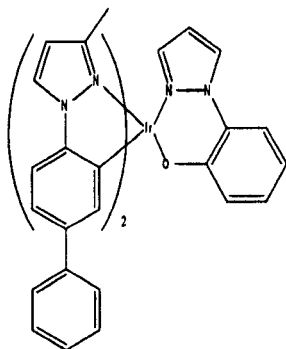
(10)



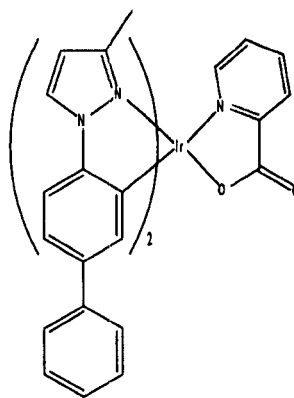
(11)



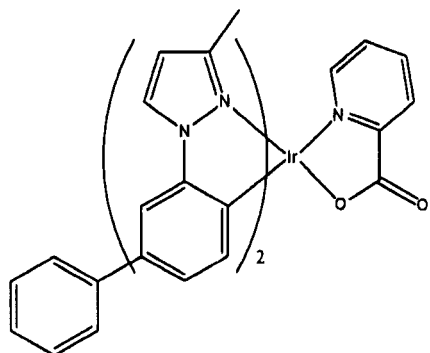
(12)



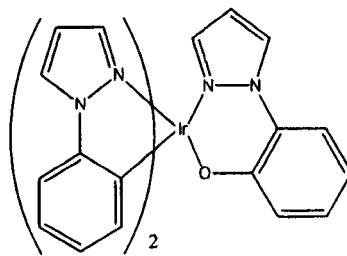
(13)



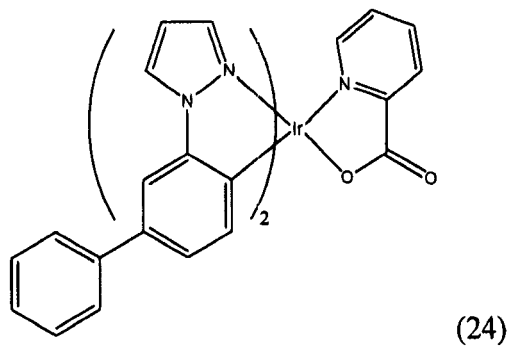
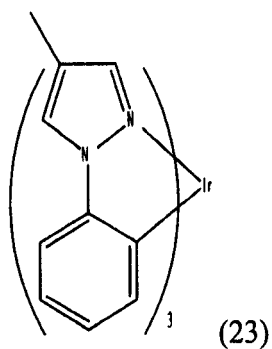
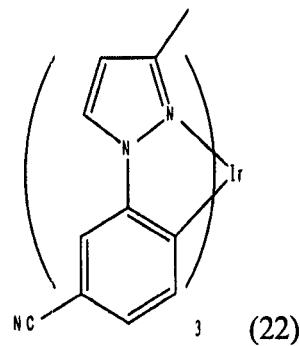
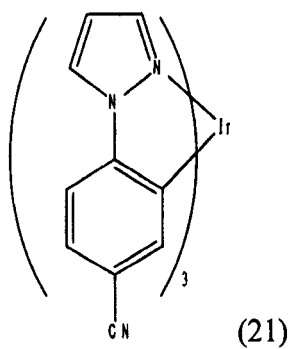
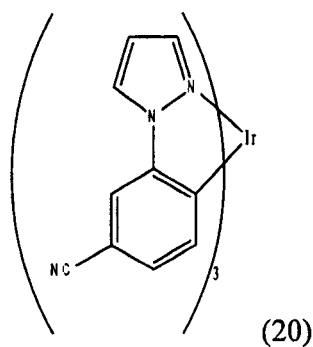
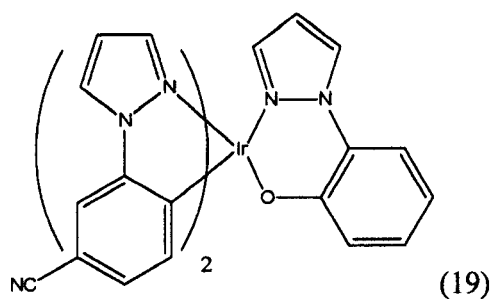
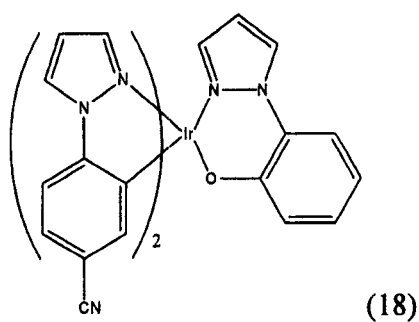
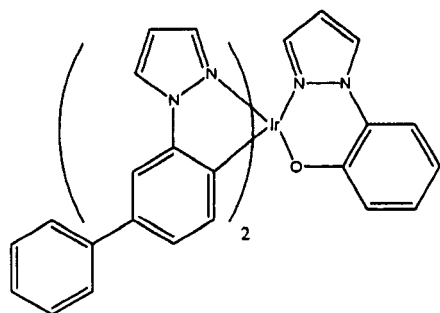
(14)



(15)



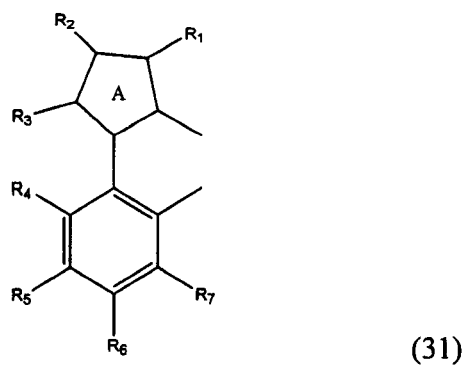
(16)



8. 一种有机电致发光器件，其包括介于电极对之间的有机层，该有机层包括如权利要求1的化合物。

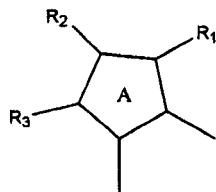
9. 一种有机电致发光器件，其包括介于电极对之间的有机层，该有机层包括如权利要求1—8任一项的化合物。

10. 一种具有下式 (31) 的二齿配体的金属化合物:

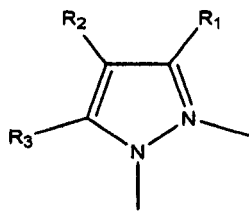
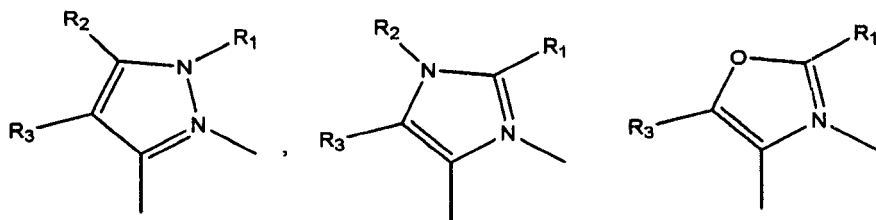


其中:

5



选自下列基团



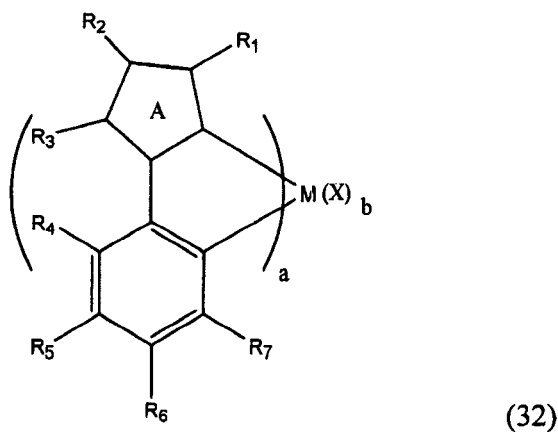
和

;

- 10 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 独立选自氢原子、氰基基团、羟基基团、硫醇基团、卤素原子、取代或未取代的C1—C30烷基、取代或未取代的C1—C30烷氧基、取代或未取代的C2—C30烯基、取代或未取代的C6—C30芳基、取代或未取代的C6—C30芳烷基、取代或未取代的C6—C30的芳氧基、取代或未取

代的C2—C30杂芳基、取代或未取代的C2—C30杂芳烷基、取代或未取代的C2—C30杂芳氧基、取代或未取代的C5—C30环烷基、取代或未取代的C2—C30杂环烷基、取代或未取代的C1—C30的烷羰基、取代或未取代的C7—C30的芳羰基、C1—C30的烷硫基、 $-\text{Si}(\text{R}')(\text{R}'')(\text{R}''')$ ，其中 R' ， R'' 和 R''' 各自独立为氢原子或C1—C30烷基、和 $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ ，其中 R' 和 R'' 各自独立为氢原子或C1—C30烷基，其中 R_1 ， R_2 ， R_3 ， R_4 ， R_5 ， R_6 和 R_7 中至少两个基团可结合在一起，且相邻的取代基形成不饱和或饱和环。

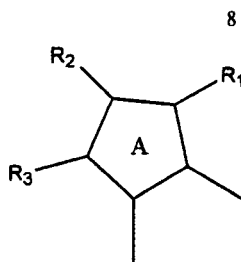
11. 权利要求10的金属化合物，其中二齿配体具有下面结构式 (32)：



10

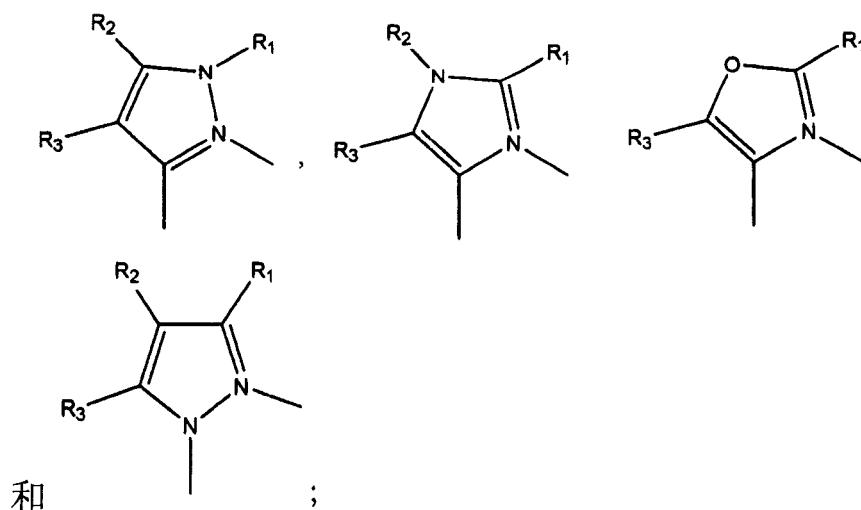
其中，M为Ir、Pt或Os；

且其中



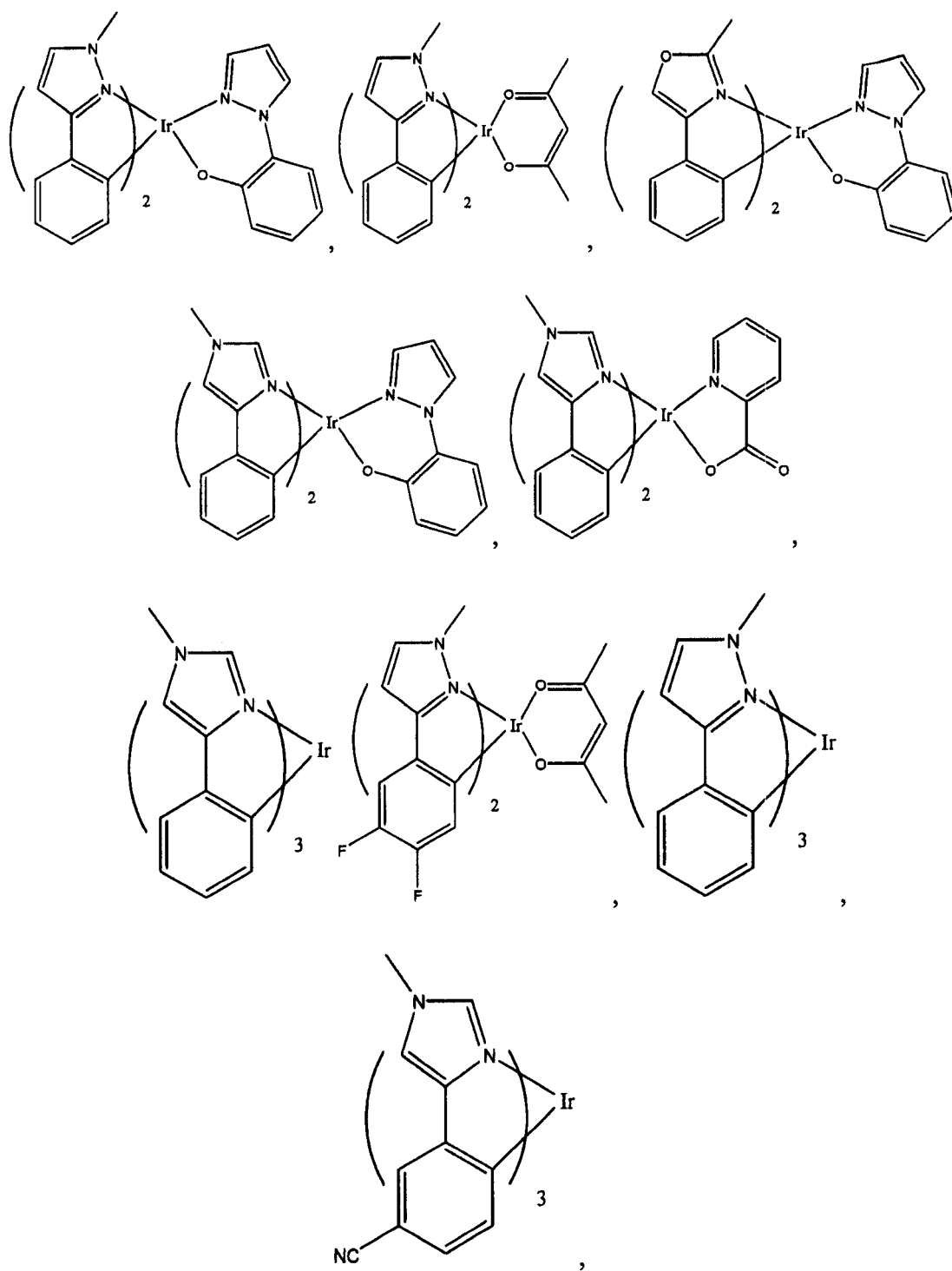
15

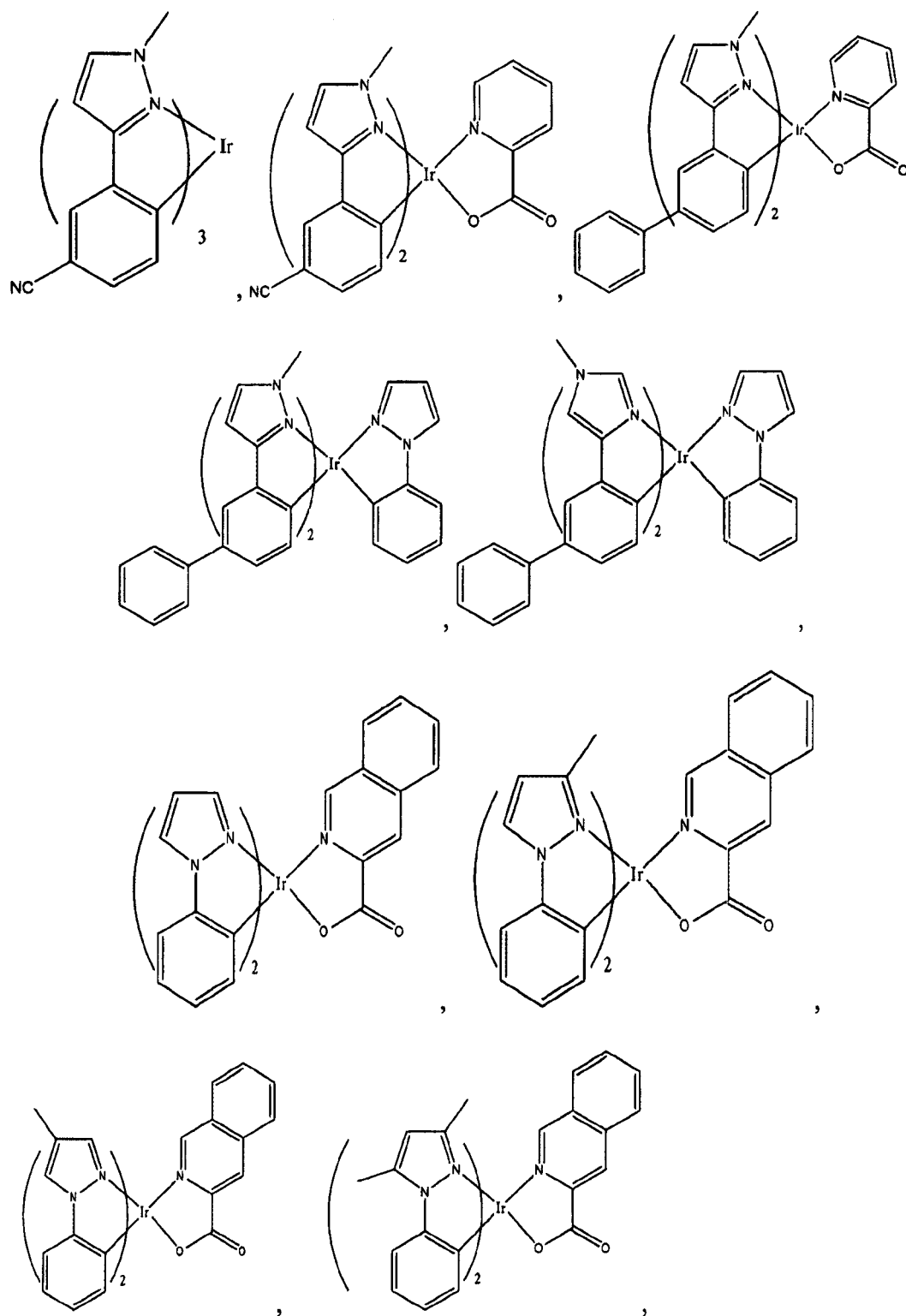
选自

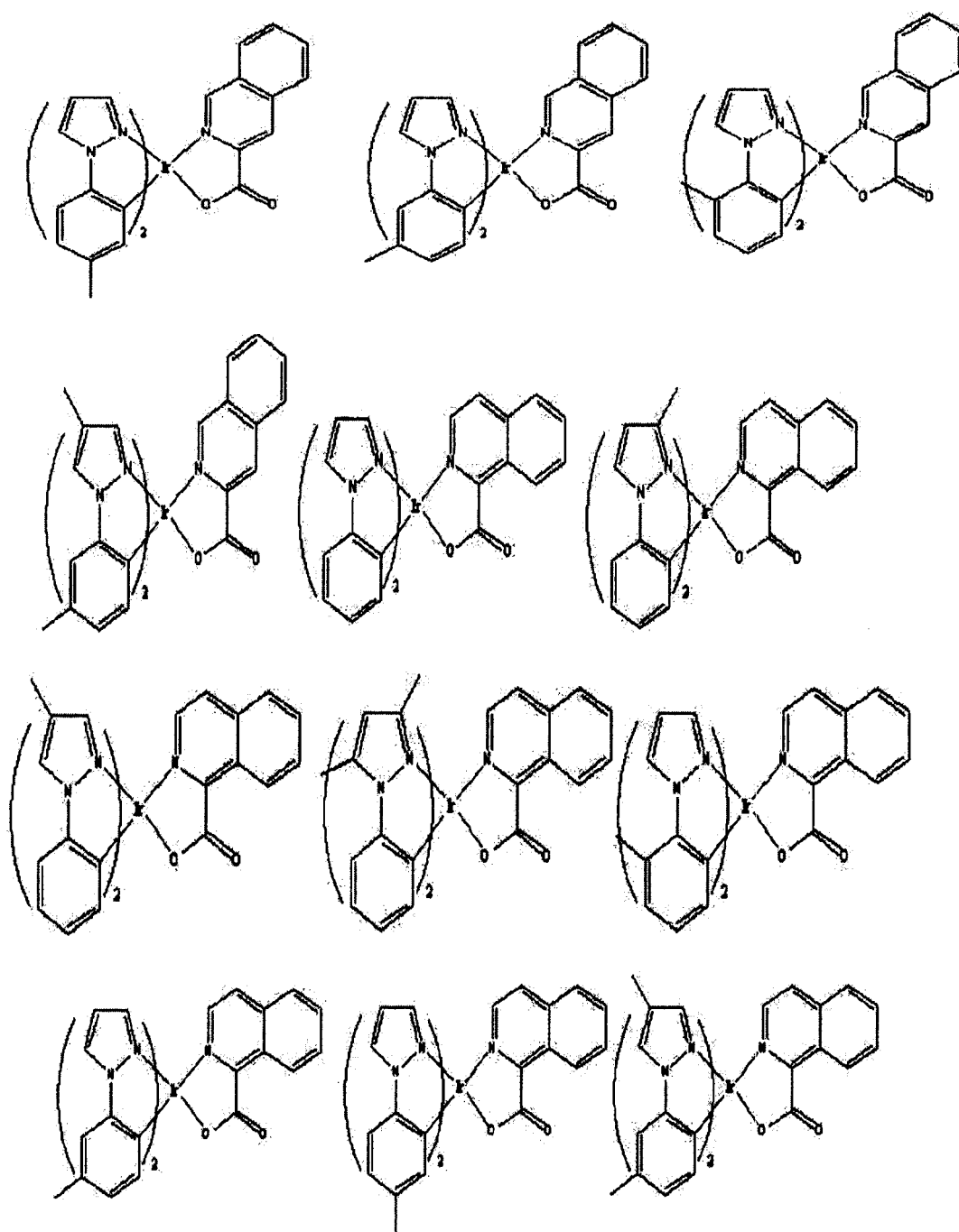


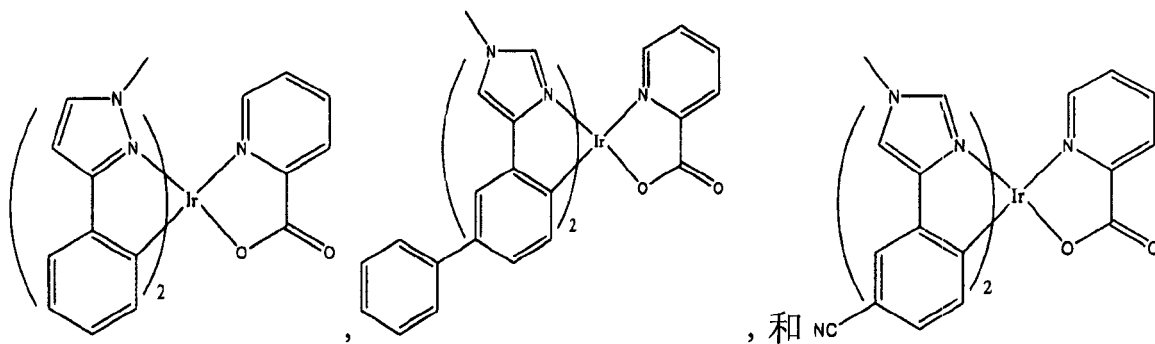
其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 与权利要求8中的定义相同; X为单阴离子, 二齿配体; a为1—3的整数; b为0—2的整数; 且a和b的总和等于3。

- 5 12. 权利要求10的金属化合物, 其中X选自乙酰丙酮化物、六氟乙酰丙酮化物、邻羟苯亚甲基、吡啶甲酸盐、8-羟基喹啉酸盐、 α -氨基酸L-脯氨酸、二苯甲酰甲烷、四甲基庚二酮盐、1-(2-羟基苯基)吡唑酸盐、3-异喹啉羧酸盐、1-异喹啉羧酸盐、1,5-二甲基-3-吡唑羧酸盐、苯基吡唑、喹啉羧酸盐和苯基吡啶。
- 10 13. 权利要求10的金属化合物, 其中M为铱(Ir), a=2且b=1, 或a=3且b=0。
- 15 14. 权利要求10的金属化合物, 其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 独立为C1—C12烷基、C5—C10碳环基、C6—C20芳基、C1—C12烷氧基、氰基、C2—C20杂环烷基、C2—C20杂芳基或C6—C20稠芳基。
- 15 15. 权利要求10的金属化合物, 其中金属化合物结构式选自:









16. 一种有机电致发光器件，其包括介于电极对之间的有机层，该有机层包括如权利要求10—15任一项的化合物。

铱化合物及使用该
化合物的有机电致发光器件

5

本申请要求韩国知识产权局的韩国专利申请No.2003-54778（申请日为2003年8月7日），和No.2004-10414（申请日为2004年2月17日）的优先权，申请的全部公开内容引入本文作为参考。

技术领域

10 本发明涉及一种含铱（Ir）的有机金属化合物和使用该化合物的有机电致发光器件，更尤其涉及一种可用作蓝色磷光材料的铱化合物，及使用该化合物的有机电致发光器件。

背景技术

电致发光（EL）器件已知为自发光显示器，其具备大视角、高对比度和
15 短响应时间的优点。根据用作发射层的材料不同，可将EL器件分为无机EL器件或有机EL器件。与无机EL器件相比，有机EL器件的优点是具有更高的亮度、更低的驱动电压、更短的响应时间和显示更宽范围颜色的能力。

有机EL器件通常包括位于基片上表面的阳极。在阳极上依次形成空穴传输层、发射层、电子传输层和阴极。空穴传输层、发射层和电子传输层为由有
20 机化合物制得的薄膜。

带有上述结构的有机EL器件按照下列原理进行操作。电压穿过阳极和阴极时，阳极注入的空穴经由空穴传输层迁入发射层。从阴极注入的电子经电子传输层迁入发射层并于此与空穴结合产生激子（exciton）。当激子由激发态跃迁回基态时，发射层内的分子发光而形成可视图象。

25 根据其发光机理不同，可将发射层材料分为激子在单重态下发光的荧光材料，和激子在三重态下发光的磷光材料。通常，磷光材料是含有重原子和有机配体的有机金属化合物。在磷光材料的磷光现象中，基于重原子的存在而处于非发射三重态的激子可改变状态并参与发光。这种磷光材料可利用75%的三重态激子发光，与只利用25%单重态激子发光的荧光材料相比，其具有更高的发
30 光效率。

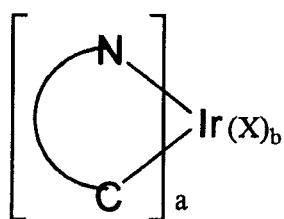
已经报导了许多三重态磷光材料，例如金属化合物，如铱和铂。蓝色磷光材料目前已发展到包括(4,6-F2ppy)2Irpic，带有氟化ppy配体结构的Ir化合物等。但是，这些材料发出天蓝色范围的光，且缺少适当的主材料，因此与红和绿色磷光材料相比，其具有很低的发光效率和短的寿命。因此，迫切需要研发深蓝色、高效率、长寿命的磷光材料。

发明内容

本发明实施方案提供了一种深蓝色磷光化合物，其具有改进的色纯度，且与传统的蓝色磷光材料相比消耗更少的能量，以及提供了含有新配体的金属磷光化合物。

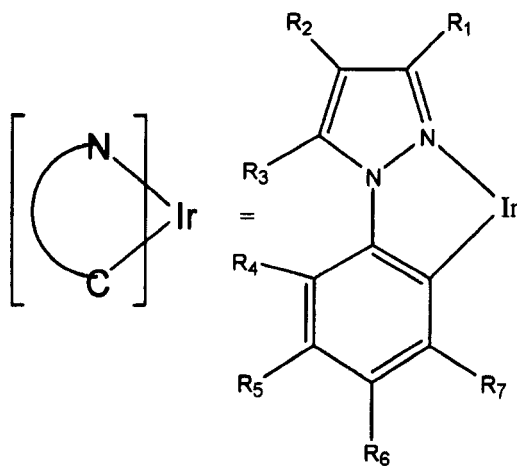
10 本发明实施方案还提供了一种使用该化合物并具有改进的发光效率、色纯度和能耗的有机电致发光(EL)器件。

本发明一方面提供了一种下式(1)的铱化合物：



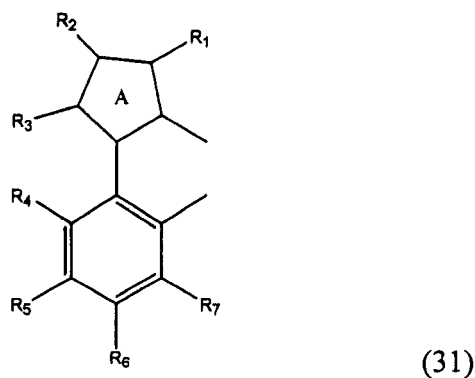
(1)

15 其中：

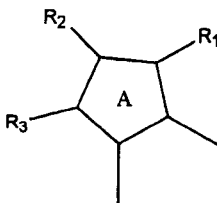


其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_7 独立选自卤素原子、氰基基团、羟基基团、硫醇基团、卤素原子、取代或未取代的C1—C30烷基、取代或未取代的C1—C30烷氧基团、取代或未取代的C2—C30烯基、取代或未取代的C6—C30芳基、取代或未取代的C6—C30芳烷基、取代或未取代的C6—C30芳氧基、取代或未取代的C2—C30杂芳基、取代或未取代的C2—C30杂芳烷基、取代或未取代的C2—C30杂芳氧基、取代或未取代的C5—C30环烷基、取代或未取代的C2—C30杂环烷基、C1—C30烷硫基、 $-\text{Si}(\text{R}')(\text{R}'')(\text{R}''')$ ，其中 R', R'' 和 R''' 各自独立为氢原子或C1—C30烷基、和 $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ ，其中 R' 和 R'' 各自独立为氢原子或C1—C30烷基，其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_7 中至少两个基团可结合在一起；X是单阴离子，二齿配体；a为1—3的整数；b为0—2的整数；a和b总和为3，但要从中排出：当a=3且b=0时， $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_7 全部为氢的情况；和 R_5 和 R_6 都为氟，X为吡啶甲酸盐（picolinate）（pic），a=2且b=1时， R_1, R_2, R_3, R_4 和 R_7 全部为氢的情况。

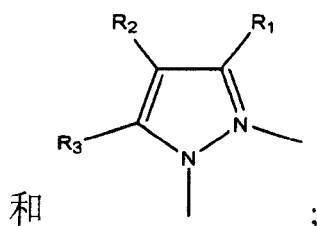
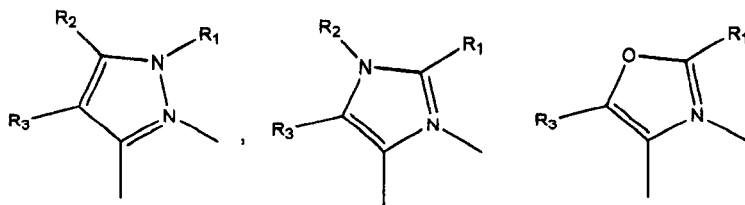
本发明另一方面提供了一种具有二齿配体的下式（31）的金属化合物：



其中：



选自下列基团：

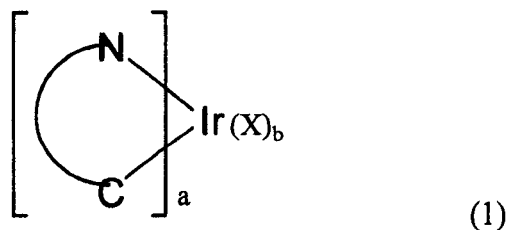


$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_7 独立选自氢原子、氰基基团、羟基基团、硫醇基团、卤素原子、取代或未取代的C1—C30烷基、取代或未取代的C1—C30烷氧基、取代或未取代的C2—C30烯基、取代或未取代的C6—C30芳基、取代或未取代的C6—C30芳烷基、取代或未取代的C6—C30的芳氧基、取代或未取代的C2—C30杂芳基、取代或未取代的C2—C30杂芳烷基、取代或未取代的C2—C30杂芳氧基、取代或未取代的C5—C30环烷基、取代或未取代的C2—C30杂环烷基、取代或未取代的C1—C30的烷羰基、取代或未取代的C7—C30的芳羰基、C1—C30的烷硫基、 $-\text{Si}(\text{R}')(\text{R}'')(\text{R}''')$ ，其中 R' ， R'' 和 R''' 各自独立为氢原子或C1—C30烷基、和 $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ ，其中 R' 和 R'' 各自独立为氢原子或C1—C30烷基，其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_7 中至少两个基团可结合在一起，且相邻的取代基形成不饱和或饱和环。

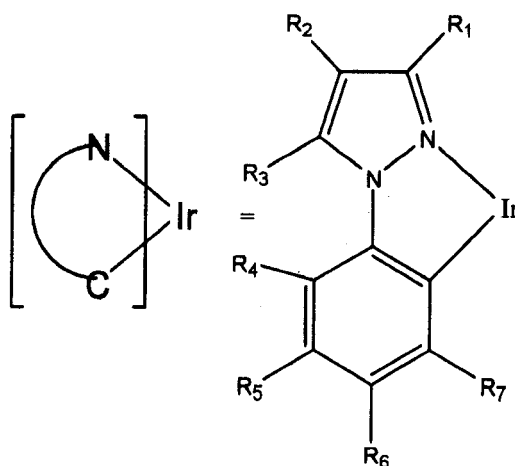
本发明另一方面还提供一种有机EL器件，其包括一种在电极对间含有上述化合物的有机膜。

15 发明详述

本发明实施方案提供了一种下式(1)的铱化合物，与传统的发蓝光的分子相比，其发出更深的蓝光，且可用作蓝色磷光掺杂剂用于全色有机电致发光器件：

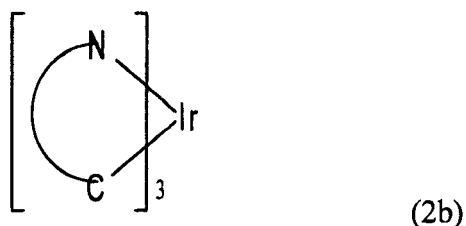
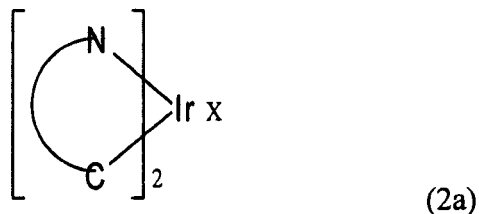


其中:

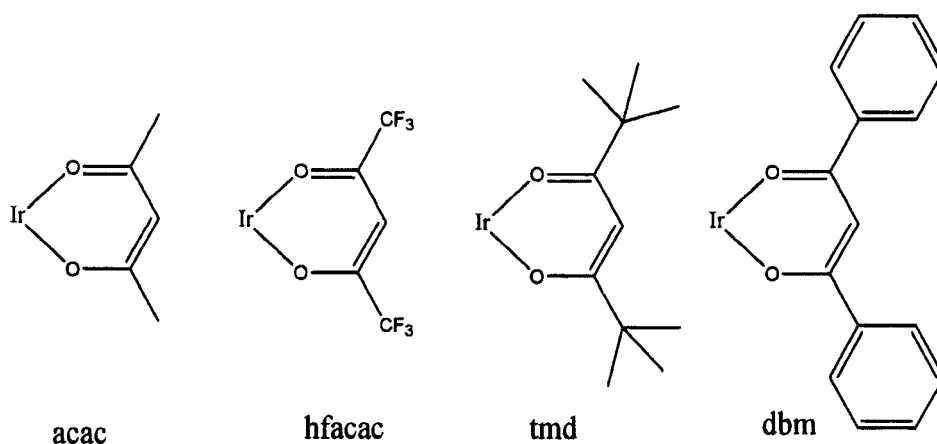


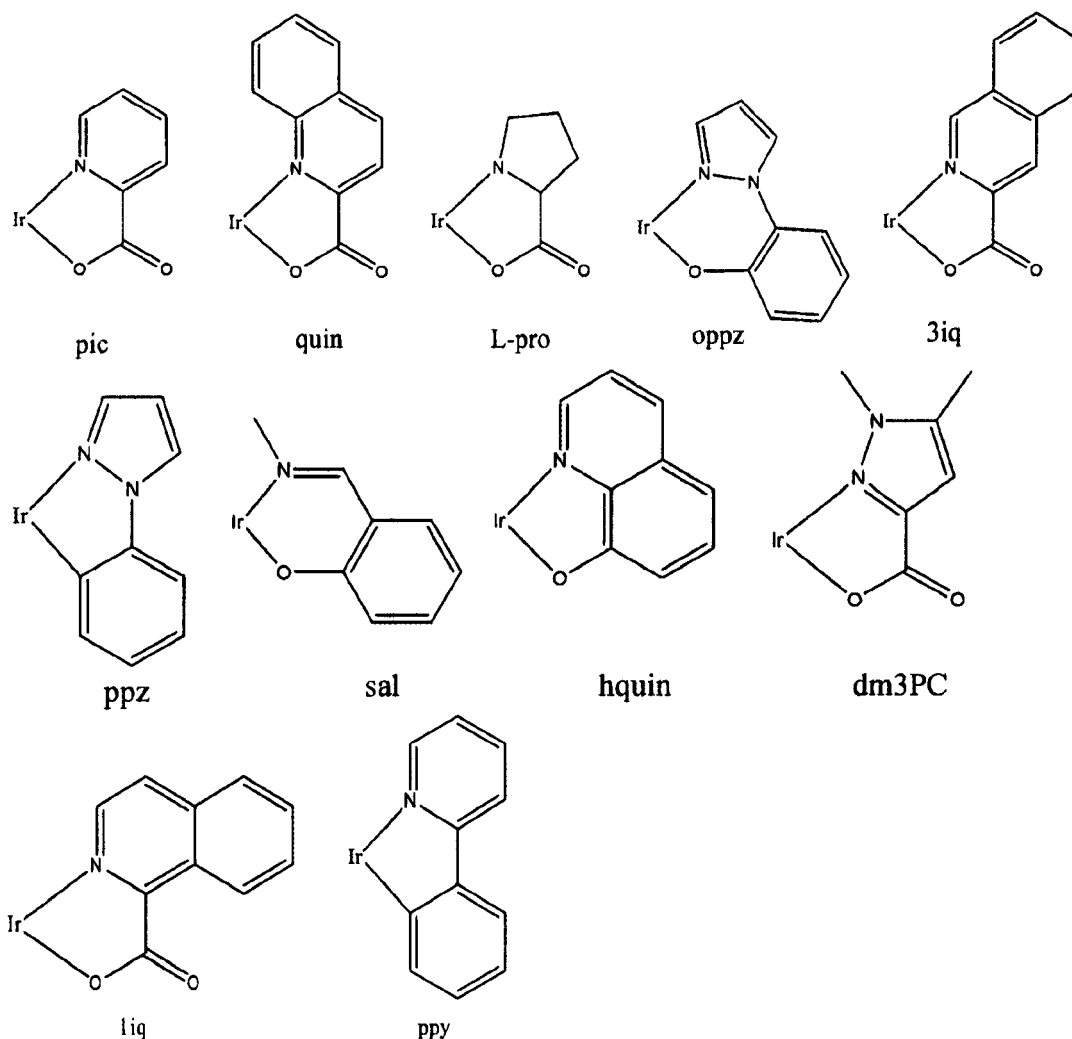
- 5 且其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 独立选自氢原子、氰基基团、羟基基团、硫醇基团、卤素原子、取代或未取代的C1—C30烷基、取代或未取代的C1—C30烷氧基、取代或未取代的C2—C30烯基、取代或未取代的C6—C30芳基、取代或未取代的C6—C30芳烷基、取代或未取代的C6—C30的芳氧基、取代或未取代的C2—C30杂芳基、取代或未取代的C2—C30杂芳烷基、取代或未取代的
- 10 C2—C30杂芳氧基、取代或未取代的C5—C20环烷基、取代或未取代的C2—C30杂环烷基、C1—C20烷硫基、 $-\text{Si}(\text{R}')(\text{R}'')(\text{R}''')$, 其中 R' , R'' 和 R''' 各自独立为氢原子或C1—C30烷基、和 $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$, 其中 R' 和 R'' 各自独立为氢原子或C1—C30烷基, 其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 中至少两个基团可结合在一起; X为单阴离子, 二齿配体; a为1—3的整数; b为0—2的整数; 且a和b总和为3, 但从中排
- 15 出下列情况: R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 全部为氢, a=3且b=0, 和 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 和 R_7 全部为氢, R_5 和 R_6 都为氟, X为吡啶甲酸盐 (picolinate) (pic), a=2且 b=1。至少两个选自 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 的基团可结合在一起形成环系。例如, R_1 和 R_2 ; R_2 和 R_3 ; R_1 , R_2 和 R_3 ; R_4 和 R_5 ; R_5 和 R_6 ; R_4 , R_5 和 R_6 ; R_6 和 R_7 ; 或 R_5 , R_6 和 R_7 可结合形成环系。

根据a和b组合的不同, 式(1)的铱化合物可表示为下式2a或2b。式2b代表a=3且b=0的铱化合物, 而式2c代表a=2且b=1的铱化合物。



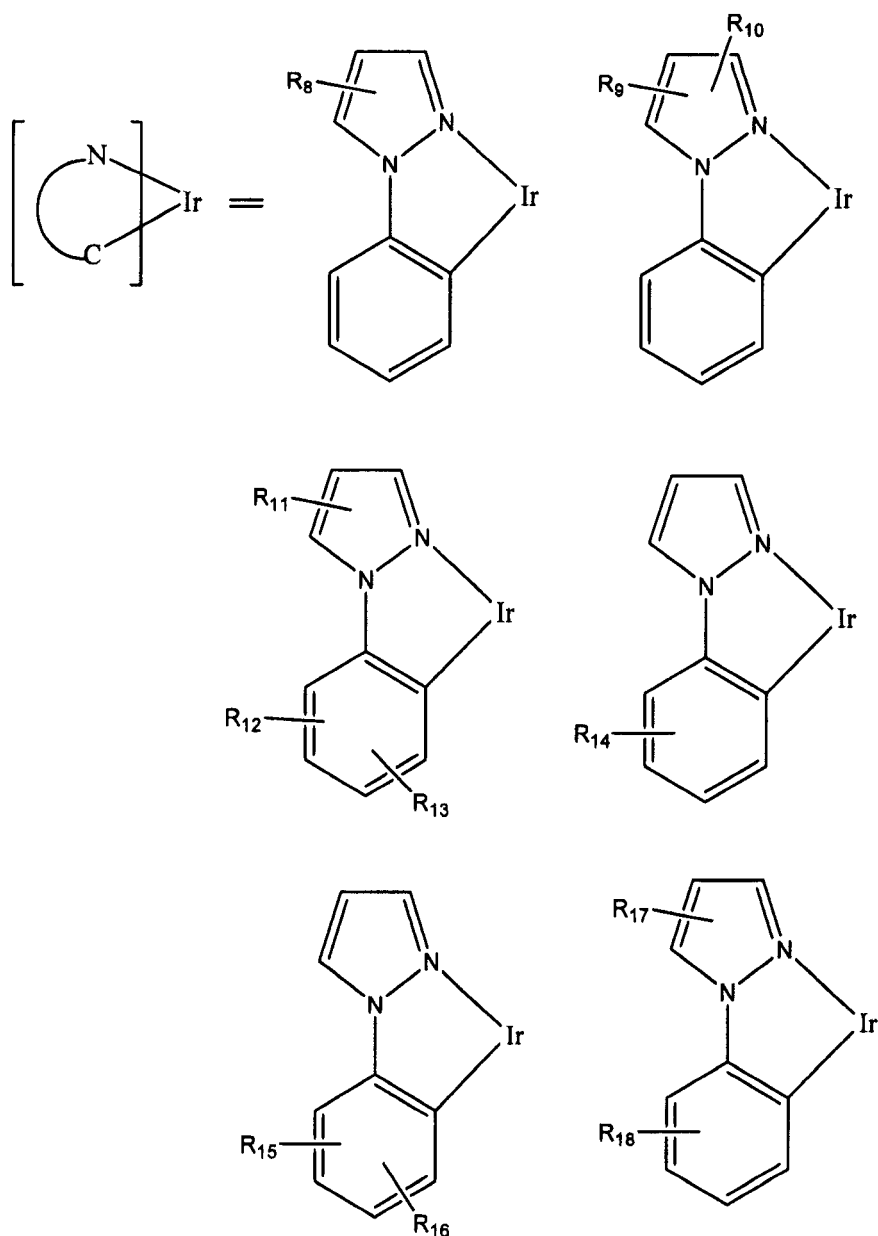
- 5 上式(1)中的X的例子包括乙酰丙酮化物(acac)、六氟乙酰丙酮化物(hfacac)、邻羟苯亚甲基(sal)、吡啶甲酸盐(pic)、8-羟基喹啉酸盐(hquin)、α-氨基酸L-脯氨酸(L-pro)、二苯甲酰甲烷(dbm)、四甲基庚二酮盐(tmd)、1-(2-羟基苯基)吡唑酸盐(oppz)、3-异喹啉羧酸盐(3iq)、1-异喹啉羧酸盐(1iq)、1,5-二甲基-3-吡唑羧酸盐(dm3PC)、苯基吡唑(ppz)、喹啉羧酸盐(quin)和苯基吡啶(ppy), 其具有下列结构式:
- 10





上式(1)中, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 可独立选自甲基、乙基、丙基、正丁基、异丙基、叔丁基、仲丁基、叔戊基、三氟甲基、五氟乙基、全氟烷基、苄基、4-叔丁基苄基、3,5-二叔丁基苄基、3,5-二异丙基苄基、萘基、5-苯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、氰基、甲氧基、乙氧基和卤素原子, 优选卤素原子、甲基、乙基、丙基、苯基和氰基。

根据本发明实施方案的式(1)的铱化合物中, R_1 , R_2 和 R_3 可独立选自甲基或乙基, R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 可独立选自卤素原子、甲基、乙基、苯基和氰基。这些铱化合物的例子包括:

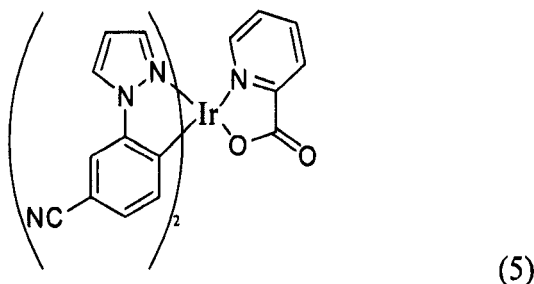
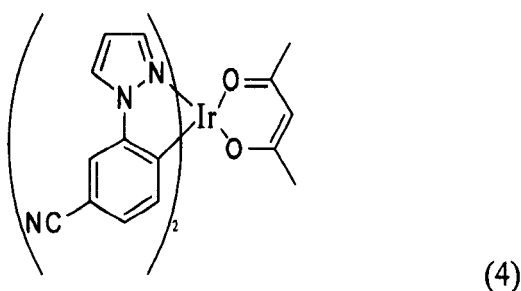


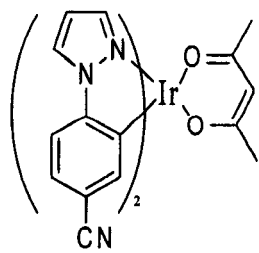
其中R₈, R₉, R₁₀, R₁₁和R₁₇全部为甲基, R₁₄和R₁₈为甲基、苯基、氰基、甲氧基或卤素原子, R₁₂, R₁₃, R₁₅和R₁₆各自独立为甲基、苯基、氰基、甲氧基或卤素原子。

根据本发明实施方案的式(1)的铱化合物为深蓝色发光材料。式(1)的铱化合物发出深蓝色光的能力在于ppy配体中的吡唑5-元环结构, 该结构由常见于常规材料的吡啶6-元环结构转化而来。吡唑5-元环结构具有较短的对位共轭长度和较大的带隙能量(E_g), 从而导致蓝移。尤其, 在苯环上引入吸电

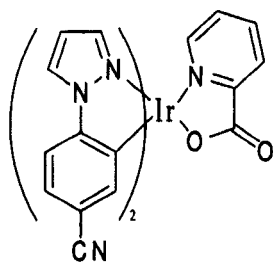
子基团—CN可提高分子排斥性和挥发性，因此易于沉积。—CN取代基还阻碍分子间相互作用，因而具有抑制浓度稀释的效应和结晶作用，并提高膜稳定性和发光效率。苯基被芳环取代基取代可提高热稳定性、膜稳定性和发光效率。引入烷基基团，如甲基，带来空间位阻效应并减少分子间相互作用，因而防止因分子间相互作用而出现的浓度稀释效应。结果，如图8所示，发光效率大大提高。减少分子间相互作用可抑制薄膜内的结晶作用，从而改善薄膜性能，因而产生更高的发光效率。

式(1)的铱化合物的例子包括下式(4)至(24)的化合物

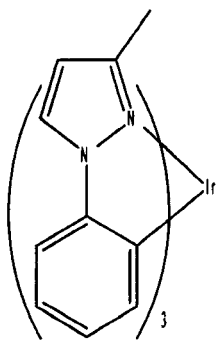




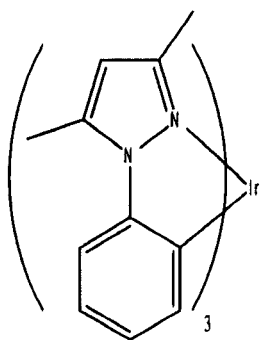
(7)



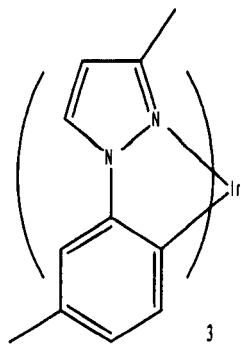
(8)



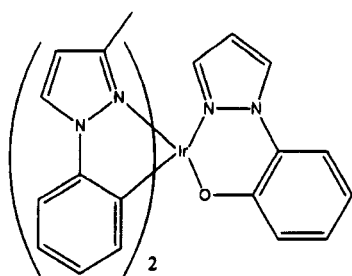
(9)



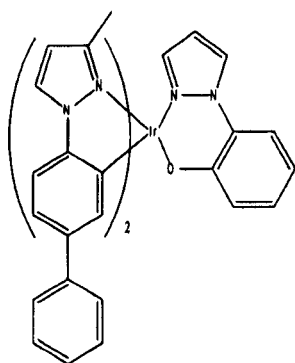
(10)



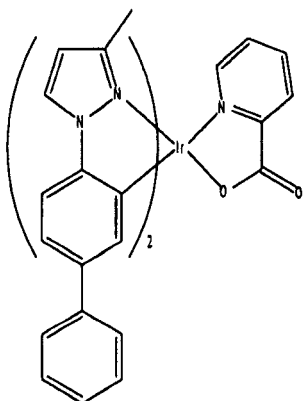
(11)



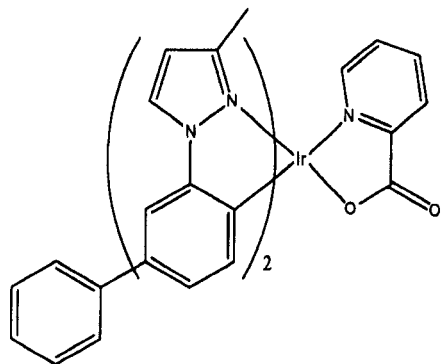
(12)



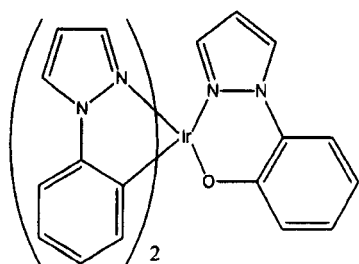
(13)



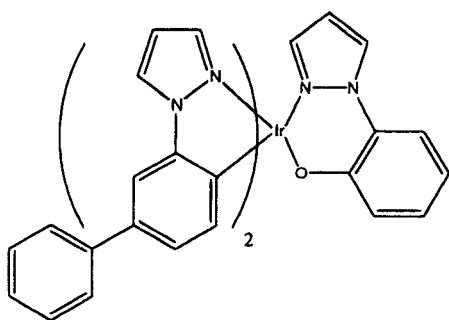
(14)



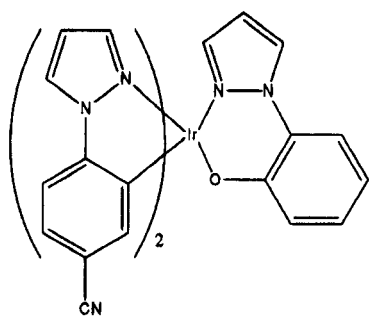
(15)



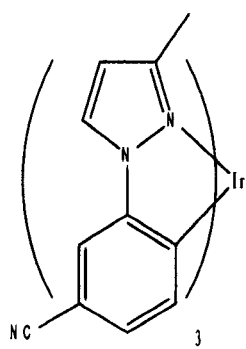
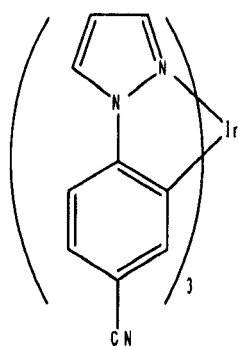
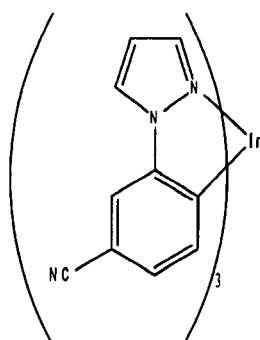
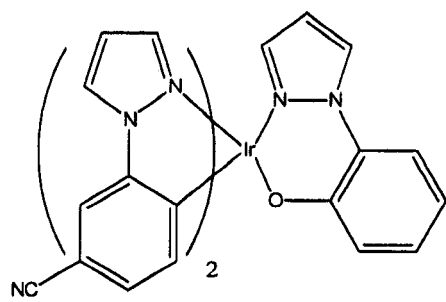
(16)

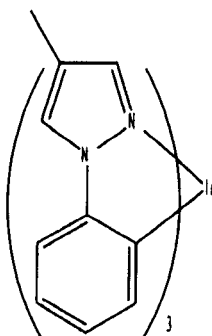


(17)

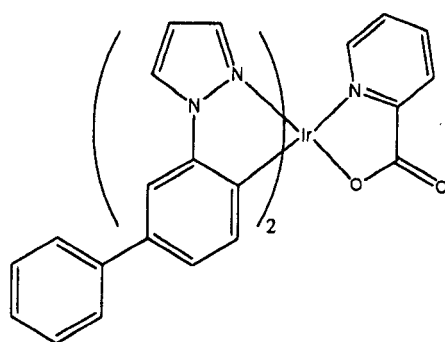


(18)





(23)



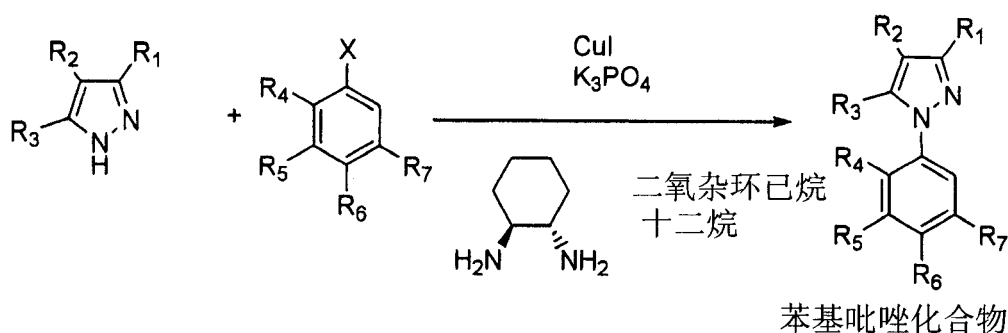
(24)

根据本发明的式(1)的铱化合物可通过本领域公知的各种反应途径合成。
下面将描述合成式(1)的铱化合物的示范性方法。

首先, 根据下面反应式(1)合成苯基吡唑化合物。

5

反应式(1)



反应式(1)中, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 如上所述, X为卤素原子。

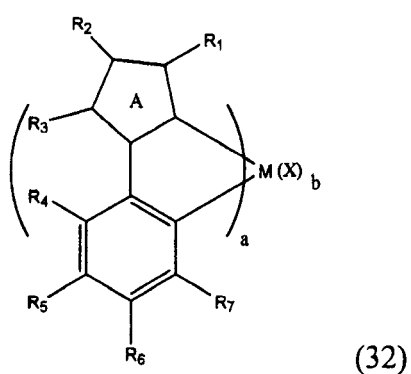
10 该苯基吡唑化合物与铱化合物, 例如 $\text{Ir}(\text{acac})_3$, 反应得到不含配体X的式(2b)的铱化合物。

苯基吡唑化合物、铱化合物, 例如 IrCl_3 , 与含配体X的化合物(XH)反应

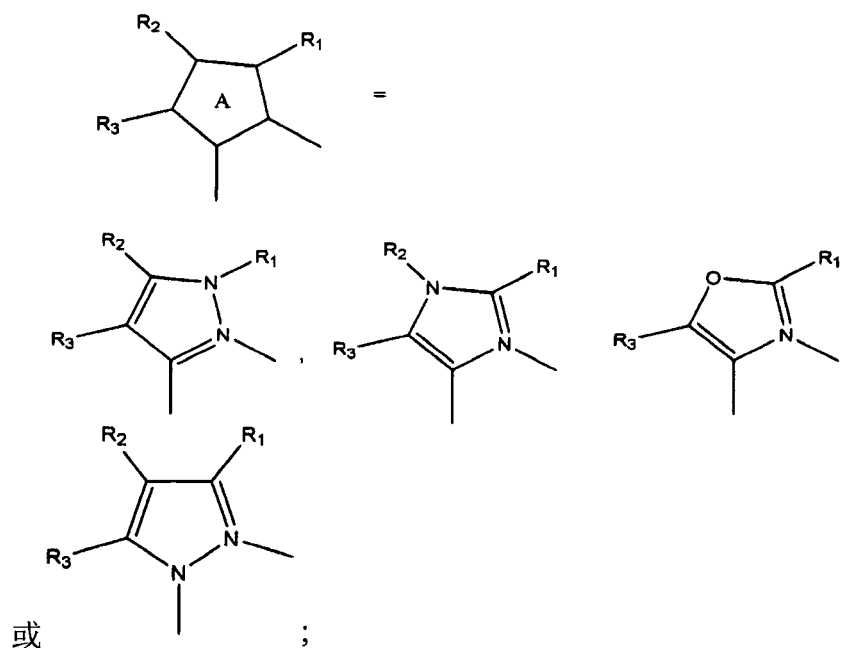
可合成含有配体X的式(2a)的钷化合物。

本发明上式(31)的具有新二齿配体的金属化合物为有机金属化合物,其可含有Ir等作为金属组分。不同于常规的具有吡啶环的ppy(2-苯基吡啶),式(31)的二齿配体含有吡唑环、咪唑环或噁唑环。

5 带有二齿配体的式(31)化合物的例子为下式(32)的金属化合物。



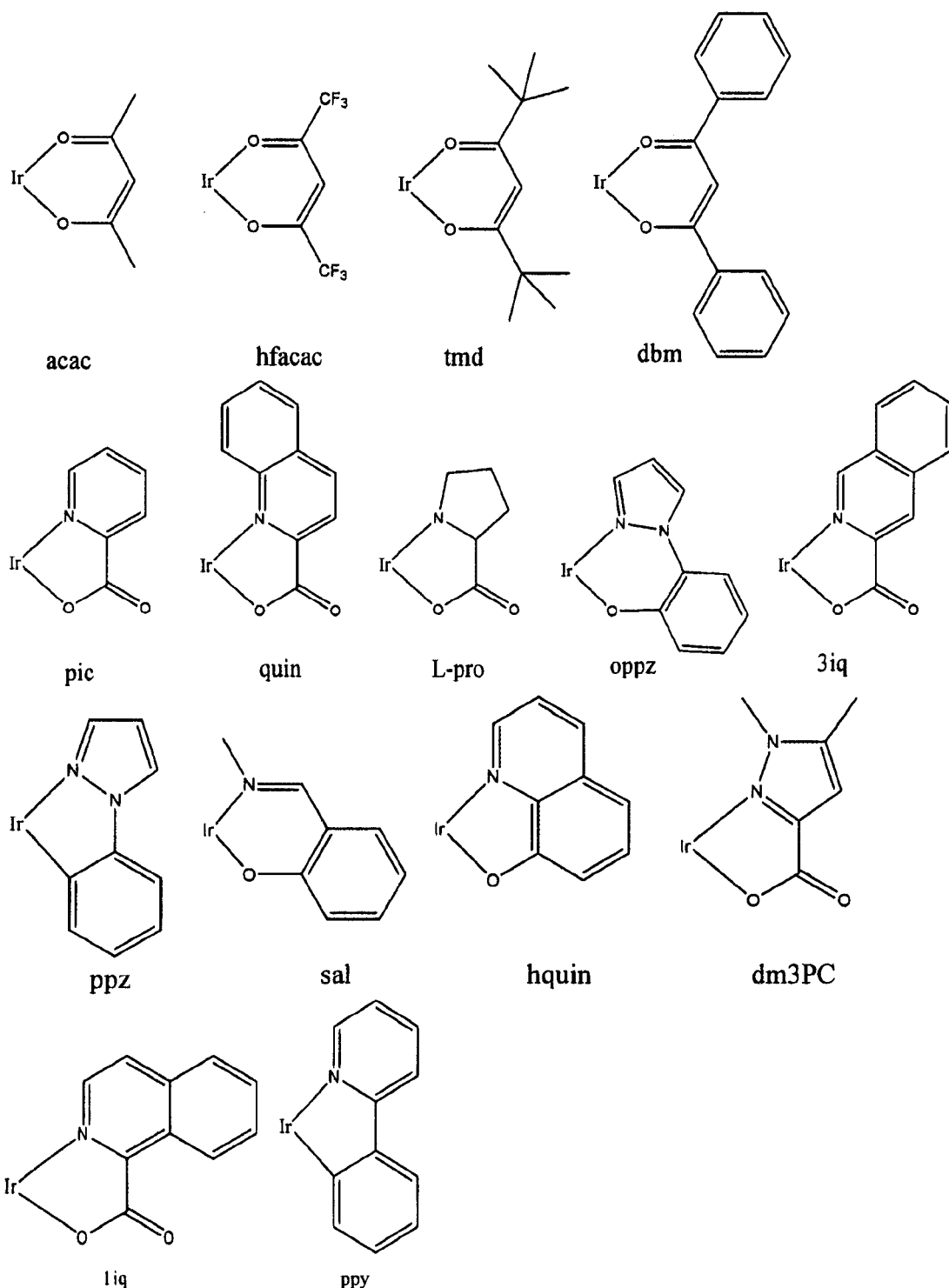
其中M为Ir、Pt和Os中的一个;



10 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 与上述描述相同; X为单阴离子, 二齿配体; a为1-3的整数; b为0-2的整数, 其中 $a+b=3$ 。

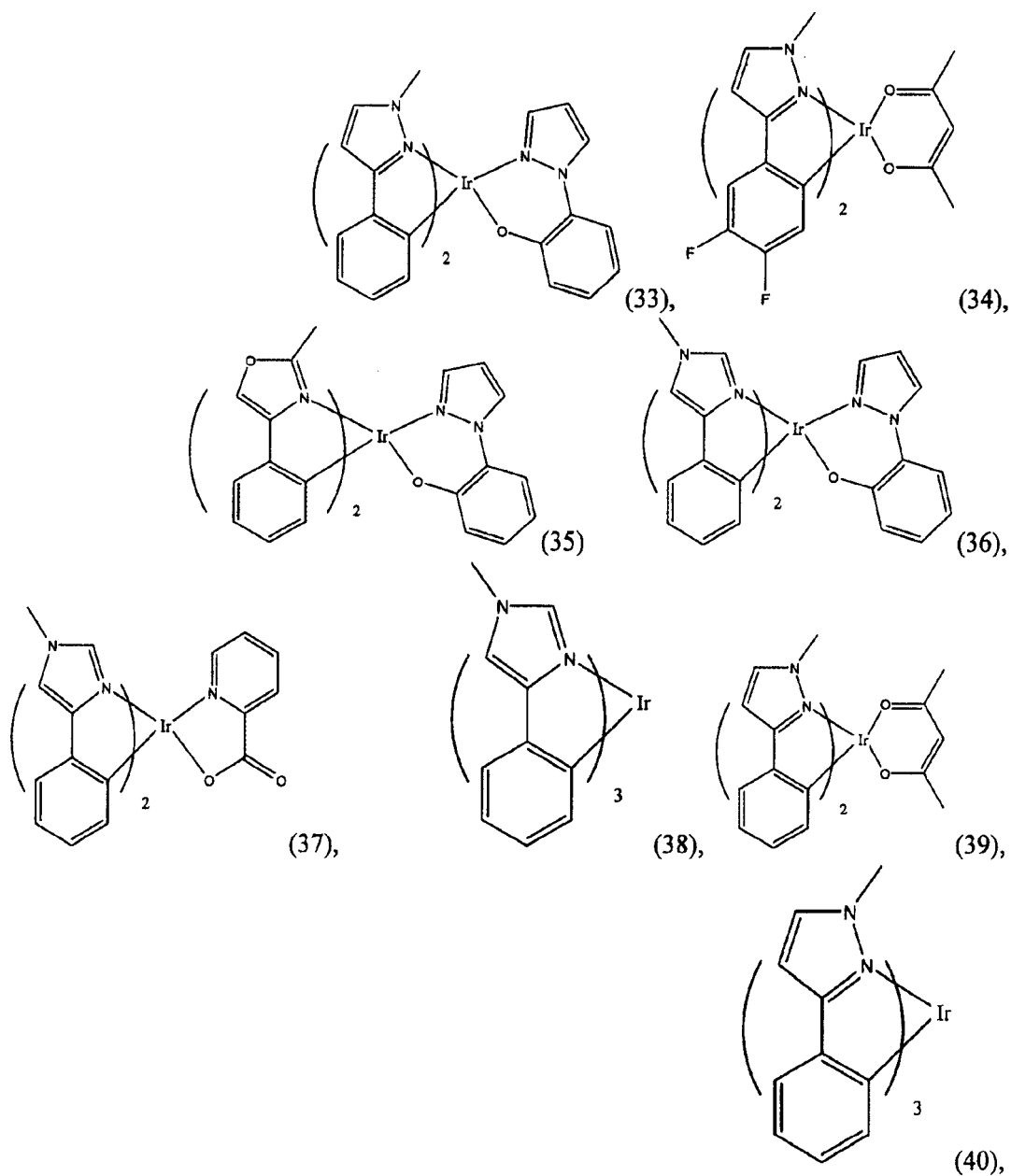
上式(32)的X的例子包括乙酰丙酮化物(acac)、六氟乙酰丙酮化物(hfacac)、邻羟苯亚甲基(sal)、吡啶甲酸盐(pic)、8-羟基喹啉酸盐(hquin)、 α -氨

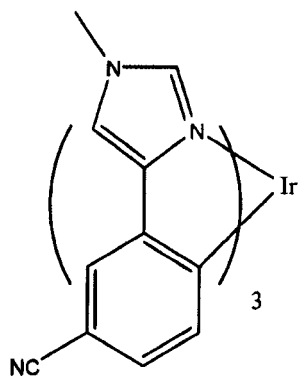
基酸L-脯氨酸 (L-pro)、二苯甲酰甲烷 (dbm)、四甲基庚二酮盐 (tmd)、1-(2-羟基苯基)吡唑酸盐 (oppz)、3-异喹啉羧酸盐 (3iq)、1-异喹啉羧酸盐 (1iq)、1,5-二甲基-3-吡唑羧酸盐 (dm3PC)、苯基吡唑 (ppz)、喹啉羧酸盐 (quin) 和苯基吡啶 (ppy)，这些配体具有下面结构式。下列结构式中，Ir是示范性金属组分。



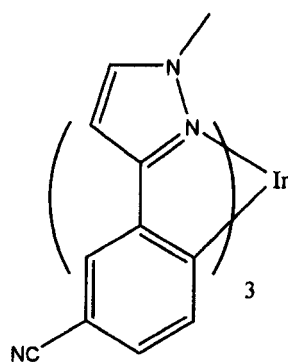
上式(32)的化合物中, 优选 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 R_7 独立为C1—C12烷基、C5—C10碳环基团、C6—C20芳基、C1—C12烷氧基、氰基、C2—C20杂环烷基、C2—C20杂芳基、耦合C6—C20芳基等。

具有二齿配体的上式(1)的金属化合物的例子包括下式(33)至(44)的化合物。

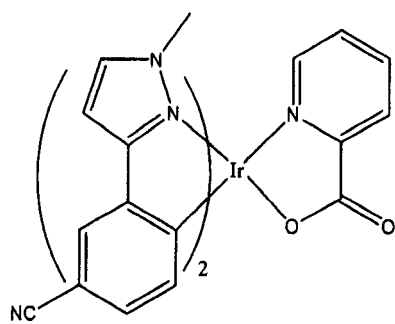




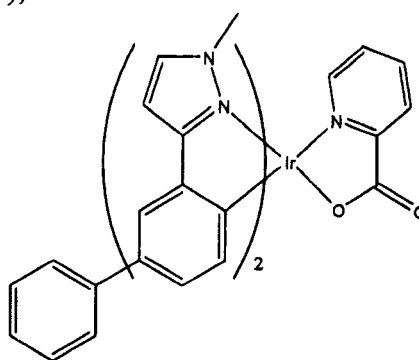
(41),



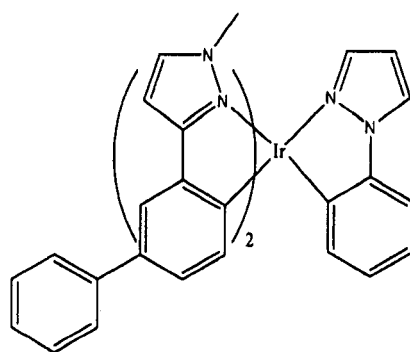
(42),



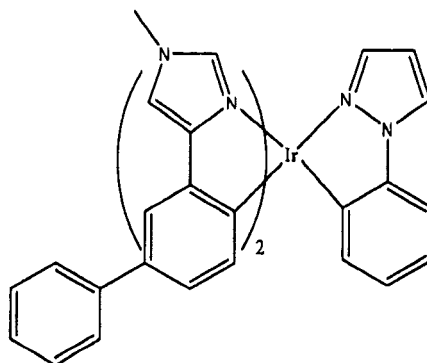
(43),



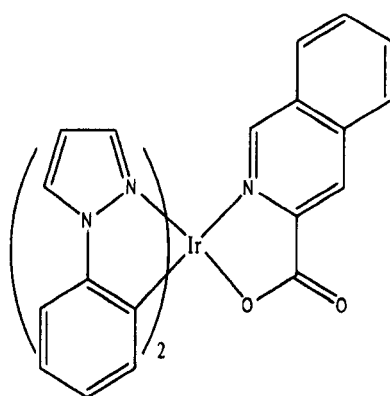
(44)



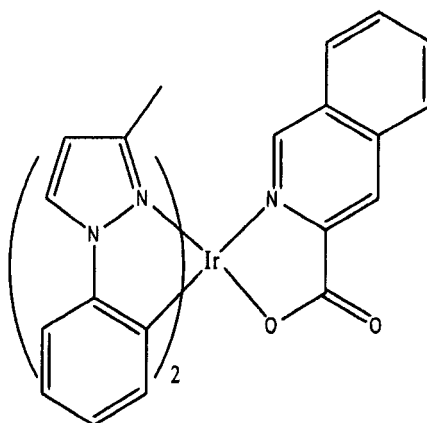
(45)



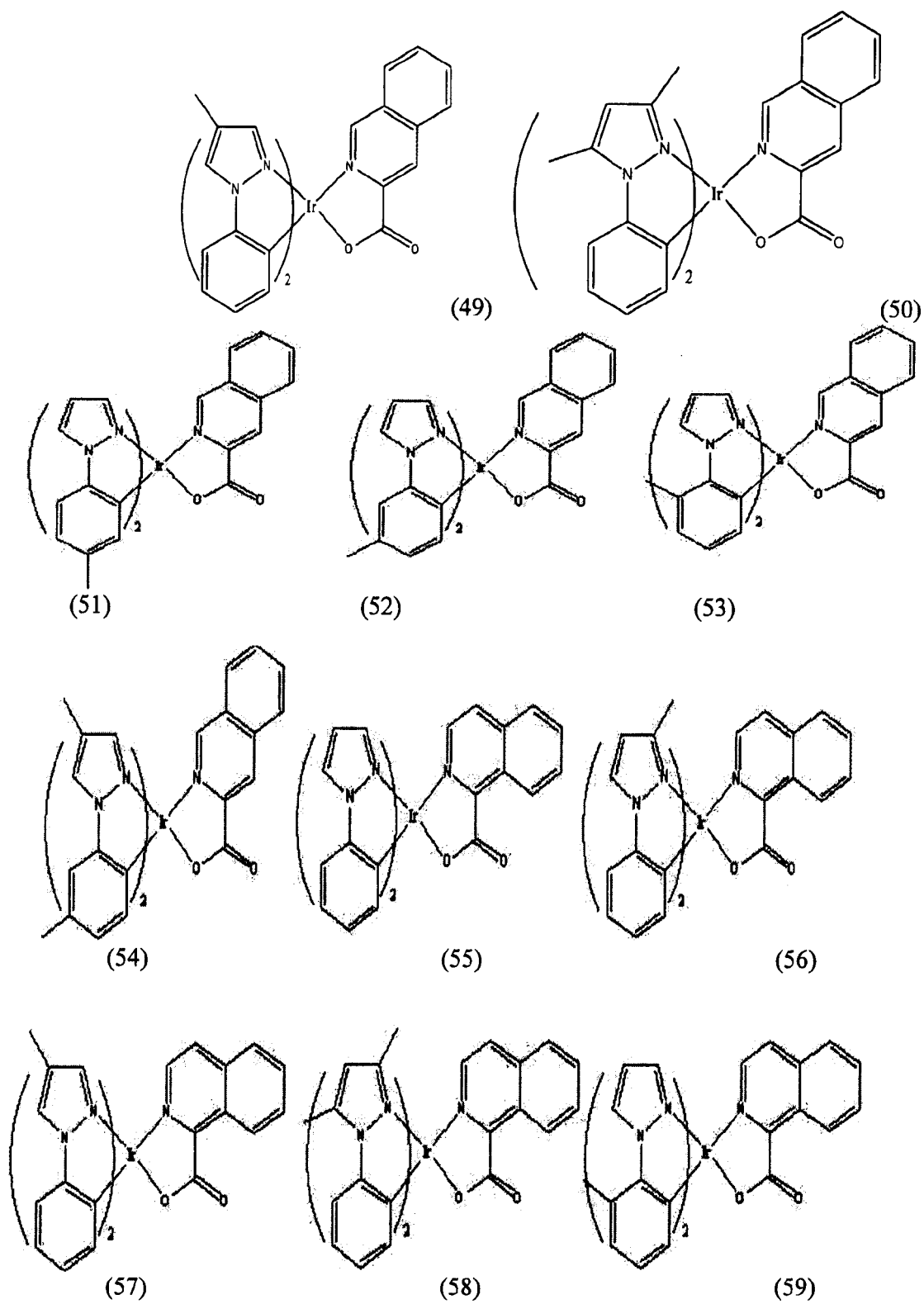
(46)

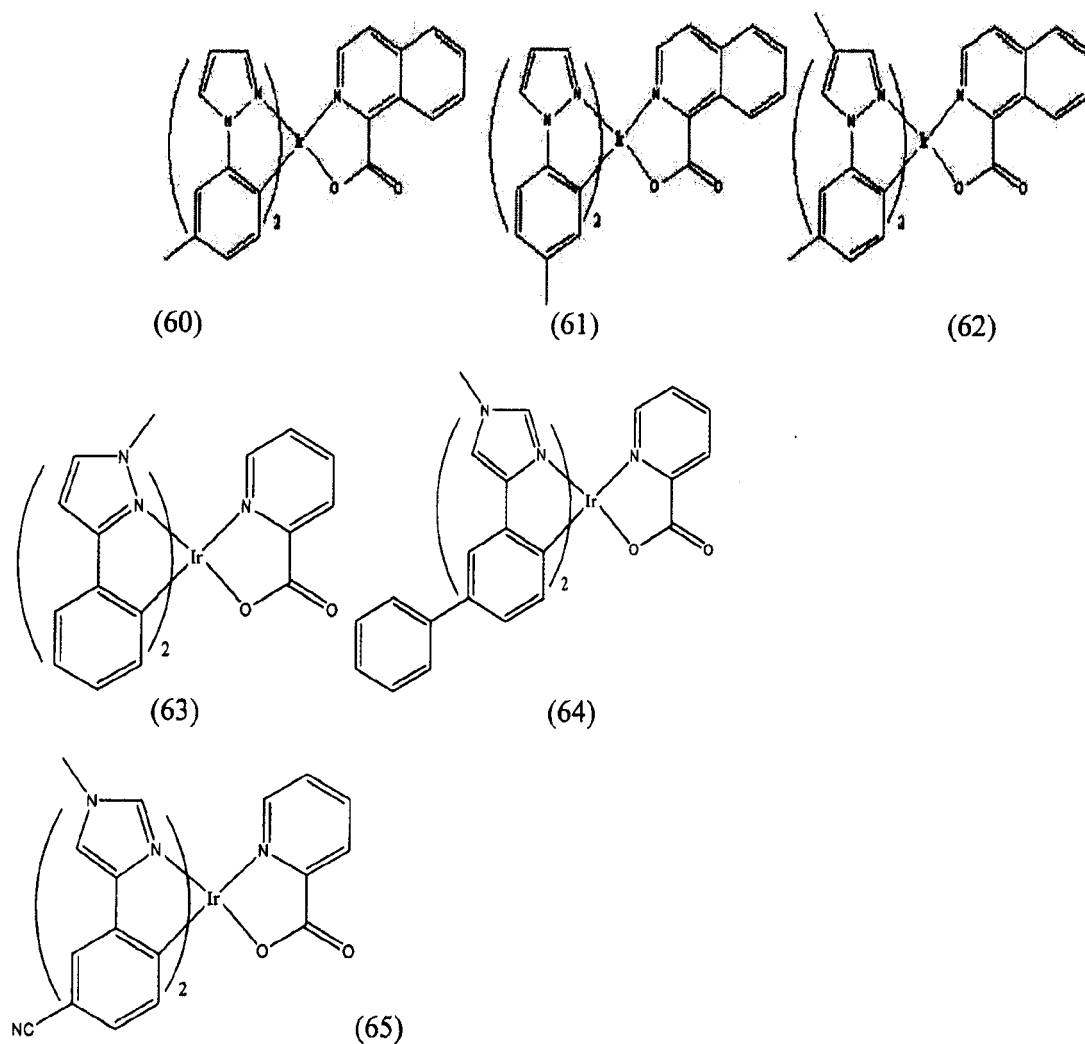


(47)



(48)



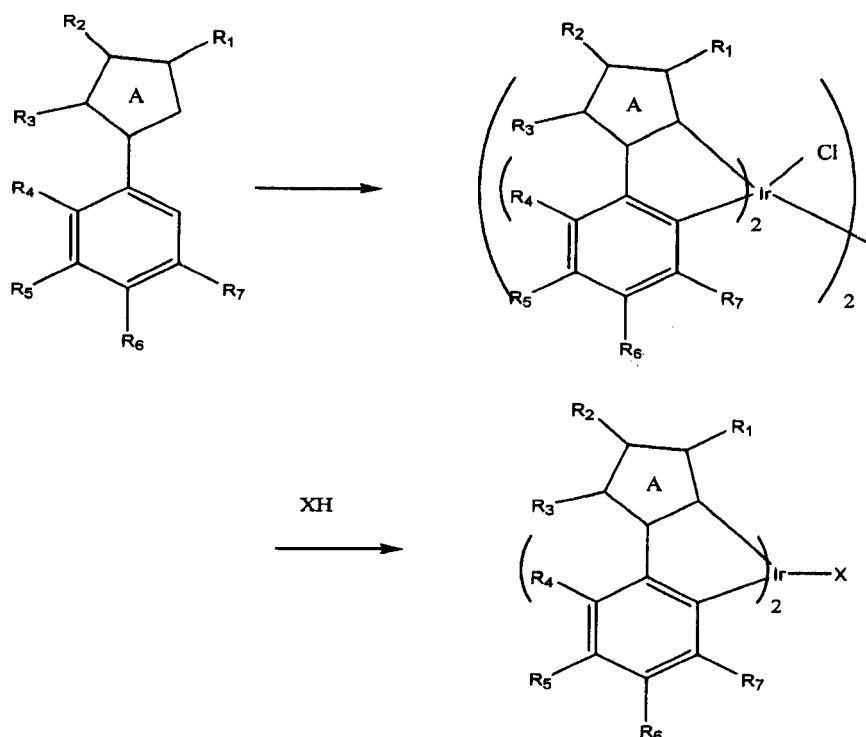


许多反应途径可用于合成具有二齿配体的上式 (31) 的金属化合物。要描述的是合成具有二齿配体的式 (31) 的金属化合物的示范性方法。

如下面反应式所示, 首先, 合成含有二齿配体的式 (31) 化合物。该化合物与铱化合物反应得到铱二聚物。铱化合物可为 IrCl_3 。

然后, 铱二聚物与含配体X的化合物 (XH) 反应。

反应式 (2)



未取代的C1—C30烷基可作为根据本发明实施方案的铱化合物的取代基团，
 5 其例子包括甲基、乙基、丙基、异丁基、仲丁基、戊基、异戊基、己基等。烷基基团的至少一个氢原子可被卤素原子、C1—C30烷基、C1—C30烷氧基、较低级烷基氨基、羟基、硝基、氰基、氨基、脒基、肼、胂、羧基、磺酸基、磷酸基等取代。

未取代的C2—C30烯基可作为根据本发明实施方案的铱化合物的取代基团，
 10 其例子包括乙烯、丙烯、异丁烯、乙烯基、烯丙基等。烯基基团的至少一个氢原子可被卤素原子、C1—C30烷基、C1—C30烷氧基、较低级烷基氨基、羟基、硝基、氰基、氨基、脒基、肼、胂、羧基、磺酸基、磷酸基等取代。

未取代的C1—C30烷氧基可作为根据本发明实施方案的铱化合物的取代基团，其例子包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丁氧基、仲丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基等。烷氧基基团的至少一个氢原子可被上述适用于C1—C30烷基的任意取代基取代。
 15

用于取代铱化合物的芳基基团可为含有至少一个环的C6—C30碳环芳系。芳基的环可悬开连接或稠合连接。术语“芳基”包括芳香系，如苯基、萘基、

四氢萘基等。芳基基团的至少一个氢原子可被上述适用于C1—C20烷基的任意取代基取代。

用于取代铱化合物的芳烷基可为一种上述定义的其中一些氢原子被较低级烷基如甲基、乙基、丙基等取代的芳基基团。这种芳烷基的例子包括苄基、苯基乙基、4-叔丁基苄基、3, 5-二叔丁基苄基、3, 5-二异丙基苄基等。芳烷基基团的至少一个氢原子可被上述适用于C1—C30烷基的任意取代基取代。

用于取代铱化合物的杂芳基基团可为含有一、二或三个选自N、O、P和S的杂原子的C2—C30单碳环系，且至少具有一个环。杂芳基的环可悬开连接或稠合连接。该杂环基团的例子包括吡啶基、噻吩基、呋喃基等。

10 用于取代铱化合物的杂芳烷基可为一种上述定义的其中一些氢原子被较低级烷基取代的杂芳基基团，杂芳烷基基团的至少一个氢原子可被上述适用于C1—C20烷基的任意取代基取代。

用于取代铱化合物的环烷基基团可为C5—C30的单价单碳环系。环烷基基团的至少一个氢原子可被上述适用于C1—C30烷基的任意取代基取代。

15 用于取代铱化合物的杂环烷基基团可为C1—C30的单价单碳环系，其含有一、二或三个选自N、O、P和S的杂原子，且一些氢原子被较低级烷基取代。杂环烷基基团的至少一个氢原子可被上述适用于C1—C20烷基的任意取代基取代。

20 根据本发明实施方案的式(1)和(31)的化合物可用作蓝色发光材料而用于各种显示系统，尤其作为主材料或掺杂剂用于制造有机电致发光(EL)器件的红(R)、绿(G)和蓝(B)色发光层。

下面参考图1来描述根据本发明实施方案的，含有式(1)或(31)的化合物的有机EL器件，和制造该有机EL器件的方法。

25 如图1所示，首先在基底11表面上形成第一电极12作为型板。可将任何常用于有机EL器件的基底作为第一电极12。大多数实施方案中使用玻璃基底或透明塑料基底，因为其易于处理且防水，并具有均匀表面。基底11厚度可为0.3—0.7mm。

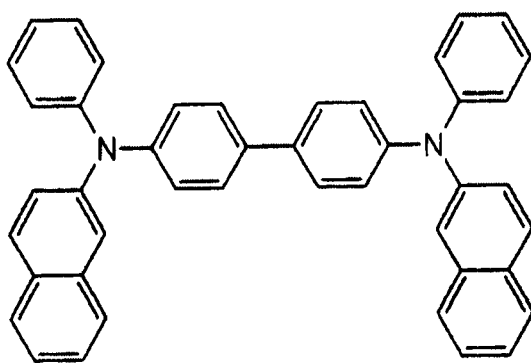
30 第一电极12由导电金属制成，这样易于空穴注入，或由导电金属氧化物制成。第一电极12的材料例如包括铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)、镍(Ni)、铂(Pt)、金(Au)、铱(Ir)等。

带第一电极12的基底11, 例如, 使用有机溶剂如异丙醇 (IPA)、丙酮等进行清洗。清洗后, 基底11进行UV/臭氧处理。

然后, 在位于基底11上的第一电极12上任选形成空穴注入层 (HIL) 13。HIL13减少第一电极12和形成于其上的空穴运输层 (HTL) 14间的接触电阻, 5 并提高HTL14将空穴由第一电极12传输至发射层 (EML) 15的能力。其还改进了器件的驱动电压和寿命。适用于HIL13的材料包括水溶性PEDOT{聚(3, 4-亚乙二氧基噻吩)}、PSS(聚苯乙烯对磺酸盐)、星爆式(starburst)氨, 如IDE 406(购自Idemitsu Kosan 公司)等。在第一电极12上涂覆该材料并干燥即形成HIL13。

10 将水溶性PEDOT用于HIL13时, 优选于100—250℃, 例如, 约200℃干燥涂层。将适于真空沉积的材料用于形成HIL13时, HIL13形成后、覆盖层沉积前无需附加工艺, 如干燥。

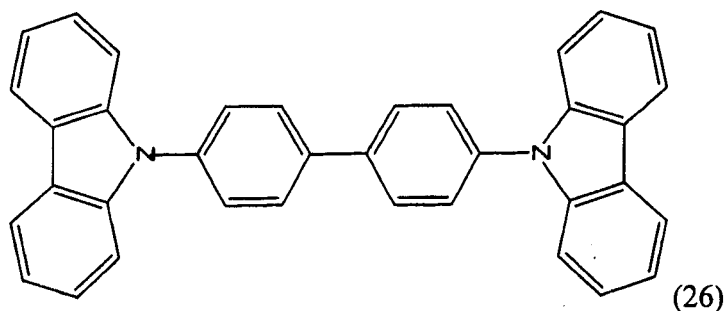
然后, 在HIL13上形成HTL14。用于HTL14的示范性材料包括N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺(TPD)、下式(25)的N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺{N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺(NPB)} 15 等。HTL14可通过任意方法形成, 包括旋涂和真空沉积。若使用较低分子量的材料, 则真空沉积法有利。



(25)

20 然后, 在HTL14上形成EML15。EML15可单独由式(1)化合物制成, 或结合使用常用主材料制成。后一种情况下, 式(1)化合物作为掺杂剂。适合的主材料包括下式(26)的4, 4'-双(咔唑-9-基)-联苯(CBP)等。

EML15可单独由式(31)化合物制成,或结合使用常用掺杂剂材料制成。后一种情况下,式(31)的磷光金属化合物作为主材料。



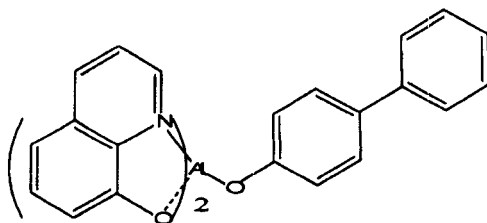
- 5 可使用任何方法,例如同时沉积法,形成EML层15。用作掺杂剂的式(1)化合物的量不受限制。但一些实施方案中,用作掺杂剂的式(1)化合物的量相对于100重量份EML层15的材料,其为5—40重量份。掺杂剂的量更多或更少都会影响EL器件的发光性能。

- 10 可使用任何方法,例如同时沉积法,形成EML层15。用作主材料的式(31)化合物的量不受限制。但一些实施方案中,用作主材料的式(31)化合物的量相对于100重量份EML层15的材料,其为60—95重量份。主材料的量更多或更少都会影响EL器件发光性能的衰退。

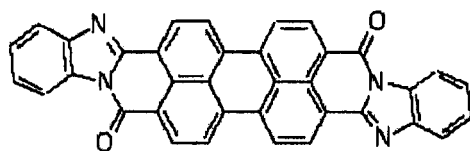
EML层15的厚度可为100—500Å。EML层15厚度小于100 Å,发光效率会下降。EML层15厚度大于500 Å,驱动电压会增大。

- 15 在EML层15上形成空穴阻挡层(HBL)16。HBL16阻挡激子(其由EML层15的发射材料产生)或空穴迁入电子传输层(ETL)17。适用于HBL16的材料包括菲咯啉,例如购自Universal Display Corporation(UDC)的BCP;咪唑;三唑;噁二唑,例如PBD;铝络合物,例如下式的BALq(购自UDC)等。可使用任何方法形成HBL16而不受限制。例如,取决于形成HBL16所用材料的不同,
- 20 可使用真空沉积法或旋涂法形成HBL16。

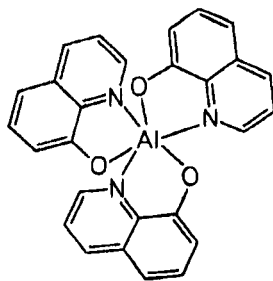
- 在HBL16上形成ETL17。适用于ETL17的材料包括下式(27)的化合物;噁唑;异噁唑;三唑;异噻唑;噁二唑;噻二唑;茈(见下式);铝络合物,例如Alq3(三(8-喹啉醇)化铝)、BALq、SALq和Almq3(参见下式);镓络合物,例如Gaq₂OPiv、Gaq₂OAc和2(Gaq₂) (参见下式)等。取决于形成ETL17
- 25 所用材料的不同,可使用真空沉积法或旋涂法形成ETL17。



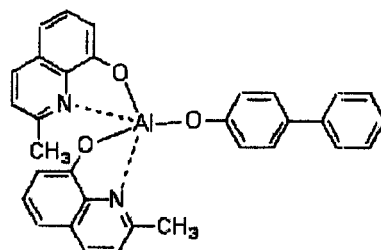
(27)



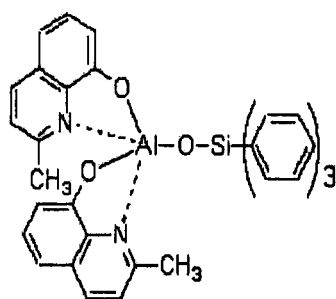
芘



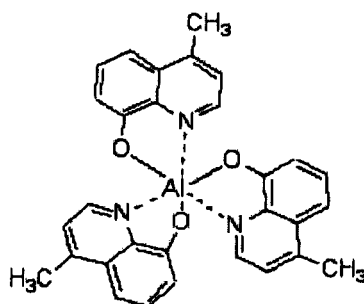
Alq3



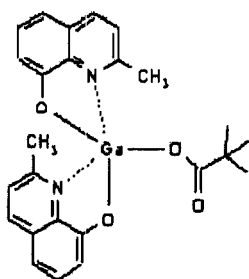
Balq



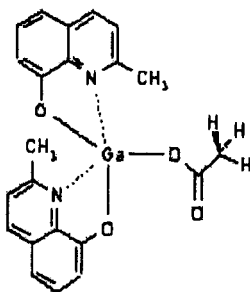
SAlq



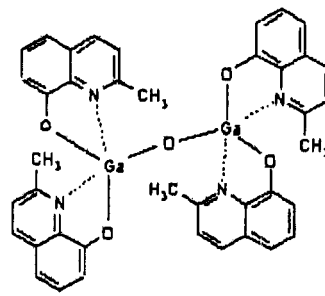
Almq3



Gaq'2OPiv



Gaq'2OAc,



2(Gaq'2)

然后, 在ETL17上形成电子注入层(EIL) 18。适用于EIL18的材料包括Alq3、LiF、NaCl、CsF等。可使用真空沉积法和旋涂法形成EIL18。EIL18厚度可

为1—15Å。

接下来，在EIL18上形成第二个电极19，并将器件封接上以完成制造过程。第二电极19由低自由能（work function）金属通过沉积制成，例如，Li、Ca、LiF/Ca、LiF/Al、Al、Mg或Mg合金。第二电极19厚度可为800—3000Å。

- 5 根据本发明的有机EL器件可具有图1所示的叠层结构，或者需要的话还可具有单个或两个中间层。HIL、HBL和EIL是任选的。

附图说明

参考附图对本发明的示范性实施方案进行详细描述，从而可使本发明的上述和其它特征以及本发明的各个方面更加清楚，其中：

- 10 图1为依照本发明实施方案的一种典型的有机电致发光（EL）器件结构截面图；

图2为根据本发明实施方案的式（4），（5），（7）和（8）的铱化合物在CH₂Cl₂溶液中的光致发光（PL）谱图；

图3为本发明式（7）的铱化合物在77K的PL光谱；

- 15 图4为本发明实施方案的式（8）的铱化合物在77K的PL光谱；

图5为用6重量份的根据本发明实施方案的式（8）化合物掺杂94重量份聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）制得的固体膜的PL谱图；

图6为根据本发明实施方案的式（17）的铱化合物在CHCl₃溶液中的NMR谱图；

- 20 图7为Ir(ppz)₃和式（9），（10）和（11）的铱化合物在CH₂Cl₂溶液中的PL谱图；

图8为室温和77K下，式（11）的铱化合物在CH₂Cl₂溶液中的PL谱图；

图9为根据本发明实施方案的式（12），（13），（16）和（17）的铱化合物在CH₂Cl₂溶液中的PL谱图；

- 25 图10为根据本发明实施方案的式（15）的铱化合物在CH₂Cl₂溶液中的PL谱图；

图11为根据本发明实施方案的式（17）的铱化合物在77K下的PL谱图；

图12图示了根据本发明实施方案的式（9）的铱化合物的晶体结构；

- 30 图13A为根据本发明实施方案的式（A-1）的化合物在CHCl₃溶液中的NMR谱图；

图13B为根据本发明实施方案的，式(33)的有机电致发光(EL)化合物的差示扫描量热(DSC)曲线；

图14为根据本发明实施方案的式(33)有机EL化合物在CHCl₃溶液中的NMR谱图；

5 图15为根据本发明实施方案的式(33)有机EL化合物的质量分析结果图；

图16为根据本发明实施方案的式(33)有机EL化合物于固态的PL谱图；

图17为根据本发明实施方案的式(C-1)化合物在CHCl₃溶液中的NMR谱图；

图18为根据本发明实施方案的式(C-1)化合物的质量分析结果图；

图19为根据本发明实施方案的式(34)有机EL化合物的吸收谱图；

10 图20为根据本发明实施方案的式(34)有机EL化合物的质量分析结果图；

图21为根据本发明实施方案的式(34)有机EL化合物的DSC曲线；

图22为根据本发明实施方案的式(D-1)化合物在CHCl₃溶液中的NMR谱图；

图23为根据本发明实施方案的式(D-1)化合物的质量分析结果图；

图24为根据本发明实施方案的式(37)有机EL化合物的DSC曲线；

15 图25为根据本发明实施方案的式(37)有机EL化合物的质量分析结果图；

图26为根据本发明实施方案的式(36)有机EL化合物的质量分析结果图；

图27为根据本发明实施方案的式(36)有机EL化合物的DSC曲线；

图28为根据本发明实施方案的式(E-1)化合物在CHCl₃溶液中的NMR谱图；

20 图29为根据本发明实施方案的式(35)有机EL化合物在CHCl₃溶液中的NMR谱图；

图30为根据本发明实施方案的式(35)有机EL化合物的质量分析结果图；

图31为根据本发明实施方案的式(35)有机EL化合物的DSC曲线；

图32为根据本发明实施方案的式(F-1)化合物在CHCl₃溶液中的NMR谱图；

图33为根据本发明实施方案的式(F-1)化合物的质量分析结果图。

25 具体实施方式

参考下列实施例对本发明进行更详细的描述。下列实施例仅用于说明性目的，其并不意图限制发明范围。

所用试剂

单水合磷酸三钾、1,4-二噁烷、碘化铜和(+,-)反-1,2-二氨基环己烷
30 购自Acros Co.。氯化铍水合物、乙酰丙酮合氯化铍、甘油、2-甲氧基乙醇、2

一乙氧基乙醇、1-吡唑、3-甲基-1-苯基吡唑、3-甲基-1-间甲苯基吡唑、3,5-二甲基-1-苯基吡唑、3-碘代苄腈、4-碘代苄腈、乙酰丙酮和吡啶甲酸购自Aldrich Co.。二氯甲烷、甲醇、己烷、硫酸镁和碳酸镁购自Ducksan Chemicals Co.。

- 5 吡唑、2-碘代苯甲醚、苯乙酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基甲酰胺二甲基乙缩醛、硫酸二甲酯、1H-4-苯基咪唑、2-溴代苯乙酮和乙酰氨购自Tokyo Kasei Co.Ltd. (TCI)。

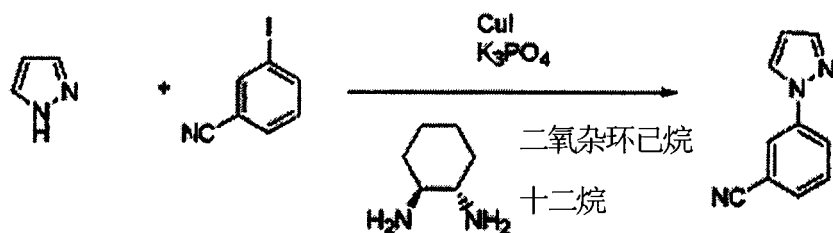
- 硝基苯、碳酸钾 (K_2CO_3)、HBr、一水合肼、乙醇、丙酮、乙基溶纤剂、碳酸钠、1,2-二氯乙烷、2-吡啶羧酸、乙酰丙酮、THF、NaHa购自Wako Pure
10 Chemical Co.Ltd. (WAKO)。氯化铯盐酸盐合物、氯化铯、3,4-二氟苯乙酮、3-氰基苯乙酮、1-苯基吡唑、1-异喹啉羧酸和3-异喹啉羧酸购自Aldrich Co.。

分析方法

使用 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、UV分光仪和荧光分光光度计确定下列实施例中合成的化合物的结构。 1H -NMR和 ^{13}C -NMR使用Bruker AM-300分光仪进行测定。

- 15 所用UV分光仪为BECKMAN DU-650。所用荧光分光光度计为JASCO FP-750。溶剂的化学位移以ppm计。

合成实施例1：式(3)的3-吡唑苄腈的合成



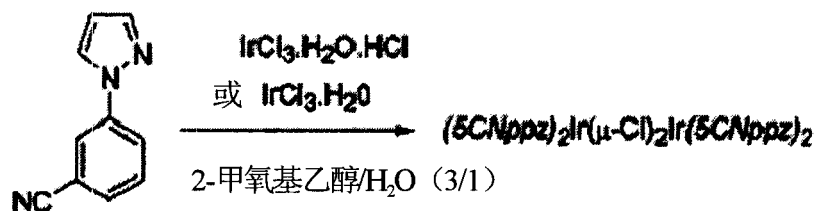
- 20 将0.01mmol碘化铜、2.1mmol磷酸三钾单水合物、1.2mmol 1-吡唑和10mL1,4-二氧杂环己烷置入封口管内，之后注入氮气并搅拌30分钟。将3-碘代苄腈和0.01mmol(+,-)-反-1,2-二氨基环己烷加入至反应混合物中，用塞子塞住管口，并在搅拌条件下于110℃下加热24小时。

- 使用薄层色谱 (TLC) 监测反应进程，以确定反应是否完全。反应完全后，
25 高真空蒸馏除去溶剂。反应产物用二氯甲烷萃取并以饱和NaCl溶液洗涤。萃取后的二氯甲烷相用 $MgSO_4$ 干燥并用闪蒸柱色谱法 (洗脱液为二氯甲烷和甲醇)

纯化为固体形式。所得固体物质在真空下干燥3小时，得到产率为50%的式(3)化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): δ (ppm) 8.04 (d, $J=1.11.1\text{H}$) 7.99~7.95 (m, 2H) 7.78 (d, $J=1.53.1\text{H}$) 7.62~7.53 (m, 2H) 6.54 (t, $J=2.11.1\text{H}$)

5 合成实施例2: 化合物(A)的合成



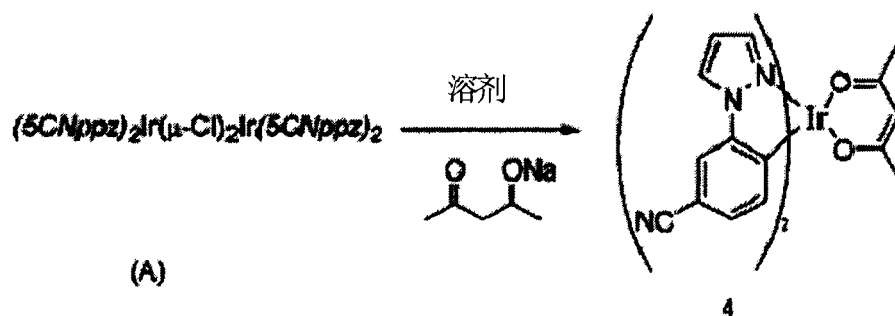
(A)

将100mL 2-甲氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟，加入4mmol氯化铱盐酸水合物和10mmol化合物(3)，并在氮气氛下加热12小时。

10 反应完全后，反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂，之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤，并用 MgSO_4 干燥，之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质，并真空干燥约3小时，得到产率为50%的化合物A。

合成实施例3: 式(4)的 $\text{Ir}(\text{5-CN苯基吡唑})_2(\text{acac})$ 的合成

15

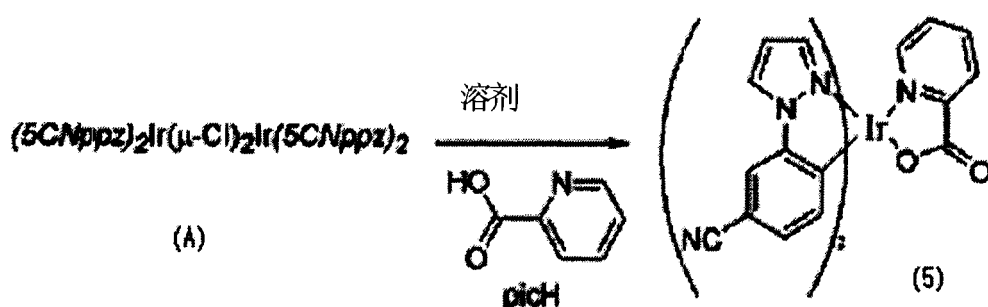


20 将100mL 2-乙氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟，加入5mmol化合物(A)、15mmol acac盐和2.5mL 3N的 Na_2CO_3 ，边搅拌边在氮气氛下加热12小时，并使用TLC检测反应进程，以确定反应是否完全。反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂，之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤，

并用MgSO₄干燥,之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质,使用柱色谱法纯化,并在真空下干燥约3小时后,得到产率为50%的式(4)化合物。

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz): δ (ppm) 8.82 (d, J=2.874Hz, 2H), 7.86 (d, J=1.5Hz, 2H), 7.81 (d, J=2.157Hz, 2H), 6.97~6.52 (m, 4H), 6.41 (d, J=7.773Hz, 2H), 5.34 (s, 1H), 1.77 (s, 6H)

合成实施例4: 式(5)的Ir(5-CN苯基吡唑)₂(pic)的合成

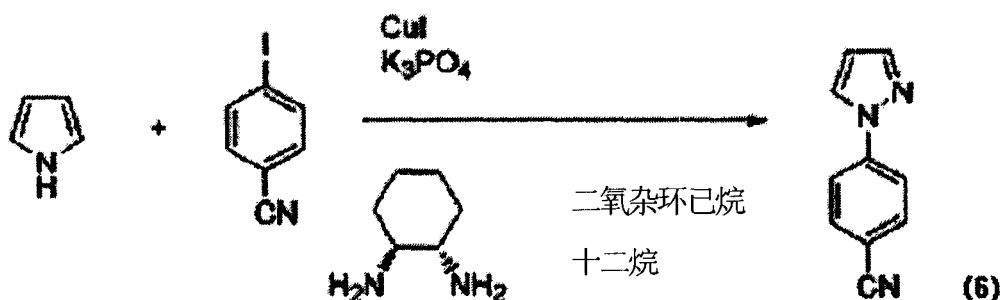


将100mL 2-乙氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟,加入5mmol化合物(A)、15mmol 吡啶甲酸和2.5mL3N的Na₂CO₃,边搅拌边在氮气氛下加热12小时,并使用TLC检测反应进程,以确定反应是否完全。

反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂,之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤,并用MgSO₄干燥,之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质,使用柱色谱法纯化,并在真空下干燥3小时,得到产率为50%的式(5)化合物。

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz): δ (ppm) 8.38 (d, J=7.626Hz, 1H), 8.19 (d, J=2.859Hz, 1H), 8.165 (d, J=2.87Hz, 1H), 8.017 (td, J=1.45Hz, 7.713Hz, 1H), 7.467 (m, 3H), 7.029 (dd, J=1.53 Hz, 7.78Hz, 1H), 6.96 (dd, J=1.428 Hz, 7.73Hz, 1H), 6.8392 (d, J=2.172Hz, 1H), 6.7514 (t, J=5.154Hz, 1H), 6.5772 (t, J=5.05Hz, 1H), 6.5022 (d, J=7.82Hz, 1H), 6.1772 (d, J=7.797Hz, 1H)

合成实施例5: 式(6)的4-吡唑苄腈的合成

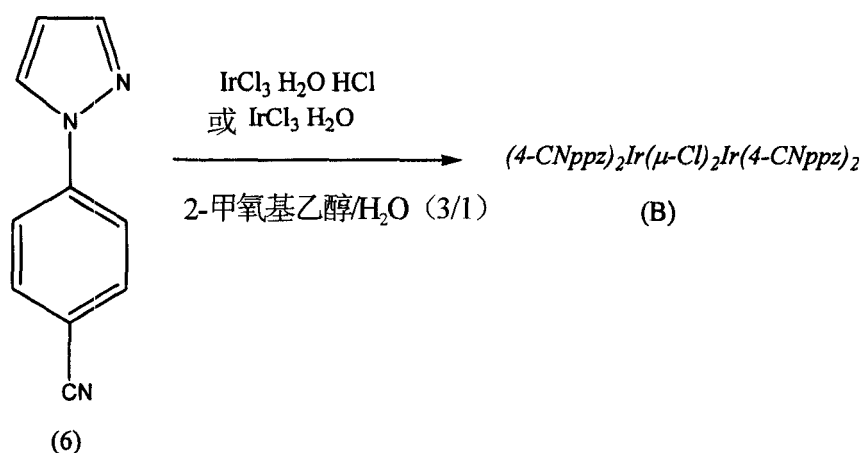


将0.01mmol碘化铜、2.1mmol磷酸三钾单水合物、1.2mmol 1-吡唑和10mL1, 4-二氧杂环己烷置入封口管内，之后在氮气氛下搅拌30分钟。将4-碘代苄腈
 5 和0.01mmol(+,-)-反-1, 2-二氨基环己烷加入至反应混合物中，用塞子塞住管口，并在搅拌条件下于110℃下加热24小时。

使用TLC监测反应进程，以确定反应是否完全。反应完全后，高真空蒸馏除去溶剂。反应产物用二氯甲烷萃取并以饱和NaCl溶液洗涤。萃取后的二氯甲烷相用MgSO₄干燥并用闪蒸柱色谱法（洗脱液为二氯甲烷和甲醇）纯化为固体
 10 形式。所得固体物质在真空下干燥3小时，得到产率为75%的式（6）化合物。

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz): δ (ppm) 8.00 (d, J=2.86, 1H) 7.84~7.81 (m, 2H) 7.77~7.71 (m, 3H) 6.53 (t, J=2.06, 1H)

合成实施例6：化合物（B）的合成

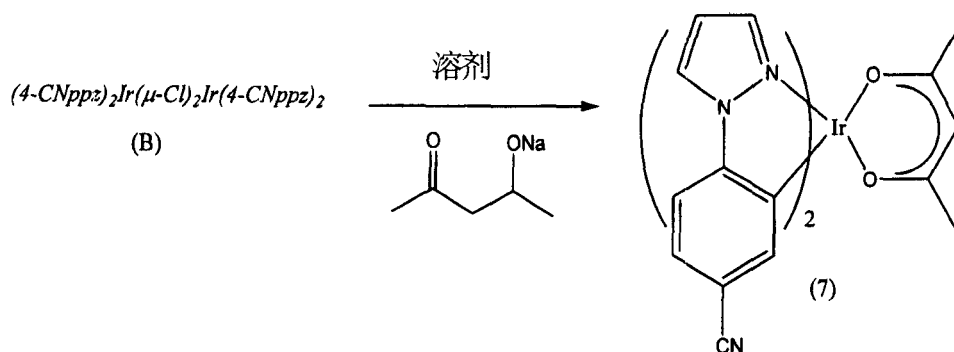


15

将100mL 2-甲氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟，加入4mmol氯化铱盐酸盐水合物和10mmol化合物（6），边搅拌边在氮气氛下加热。

使用TLC监测反应进程，以确定反应是否完全。反应完全后，反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂，之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤，并用MgSO₄干燥，之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质，并真空干燥约3小时，得到产率为75%的化合物B。

合成实施例7：式（7）的Ir(4-CN苯基吡唑)₂(acac)的合成

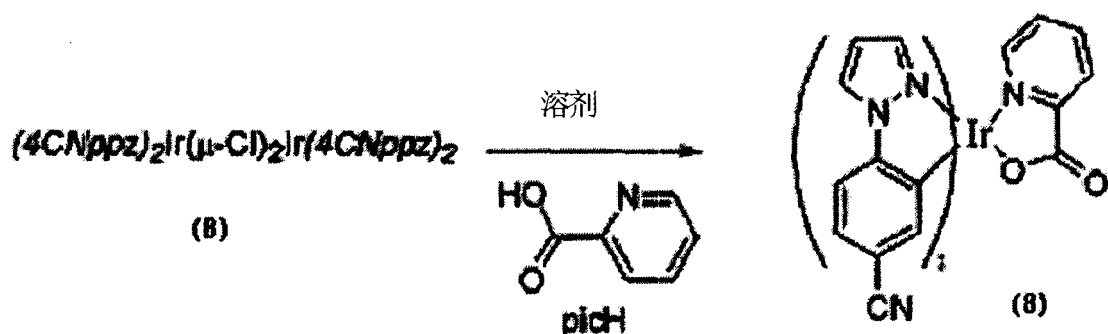


将100mL 2-乙氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟，加入5mmol化合物（B）、15mmol acac盐和2.5mL3N的Na₂CO₃，边搅拌边在氮气氛下加热12小时。

使用TLC检测反应进程，以确定反应是否完全。反应完全后，反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂，之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤，并用MgSO₄干燥，之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质，使用柱色谱法纯化，并在真空下干燥3小时后，得到产率为50%的式（7）化合物。

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz): δ (ppm) 8.15 (d, J=2.78Hz, 2H), 7.66 (d, J=1.74Hz, 2H), 7.22 (d, J=4.59Hz, 4H), 6.78 (t, J=4.73Hz, 2H), 6.4778 (s, 2H), 5.2902 (s, 1H), 1.8508 (s, 6H), 1.5848 (s, 5H)

合成实施例8：式（8）的Ir(4-CN苯基吡唑)₂(pic)的合成



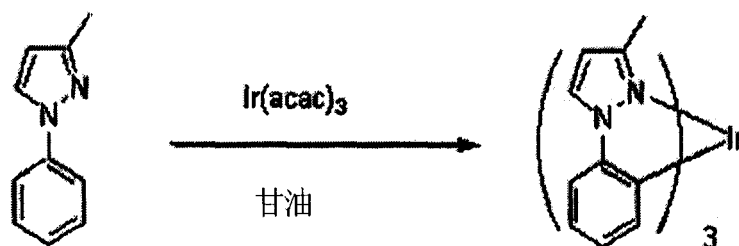
将100mL 2-乙氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟，加入5mmol化合物 (B)、15mmol 吡啶甲酸和2.5mL3N的 Na_2CO_3 ，边搅拌边在氮气氛下加热12
5 小时，并使用TLC检测反应进程，以确定反应是否完全。

反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂，之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和 NaCl 溶液洗涤，并用 MgSO_4 干燥，之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质，使用柱色谱法纯化，并在真空下干燥3小时，得到产率为50%的式(8)化合物。

10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): δ (ppm) 8.37 (d, $J=7.79\text{Hz}$, 1H), 8.176 (t, $J=5.28\text{Hz}$, 2H), 8.0084 (td, 1H), 8.3834 (d, $J=2.364\text{Hz}$, 2H), 7.4492 (td, 14.29Hz, 1H), 7.3456 (s, 2H), 7.2812 (m, 3H), 6.8580 (d, $J=2.18\text{Hz}$, 1H), 6.77422 (t, $J=5.187\text{Hz}$, 1H), 6.64209 (m, 2H), 6.45282 (s, 1H)

合成实施例9: 式(9)的 $\text{fac Ir}(5\text{-甲基苯基吡唑})_3$ 的合成

15



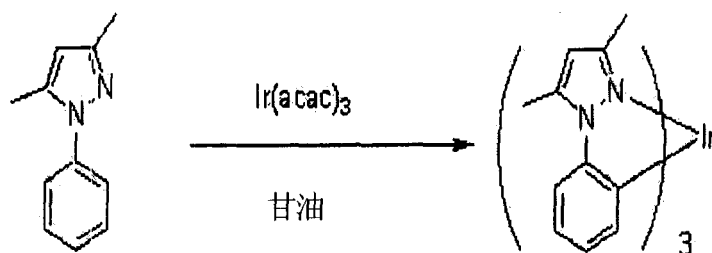
将100mL甘油在室温的氮气氛下搅拌30分钟，加入 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 和6当量的3-甲基-1-苯基吡唑，在搅拌条件下于180-200℃下加热24小时。

反应完全后，向反应产物中加入水并用玻璃过滤器过滤获得粗产物。该粗
20 产物经己烷洗涤、溶于二氯甲烷、用闪蒸柱色谱法纯化并在真空下干燥3小时，

从而获得产率为20%的式(9)的化合物。将1重量份甲醇溶液中的己烷分散体系溶于二氯甲烷,并用该分散体系确定化合物9的晶体结构,如图12所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 7.93 (d, $J=2.31$, 3H) 7.18 (d, $J=13.44$, 3H) 6.92 (t, $J=3.58$, 3H) 6.74~6.62 (m, 6H) 6.14 (d, $J=2.55$, 3H) 1.708 (s, 9H)

合成实施例10: 式(10)的 $\text{fac Ir}(3, 5\text{-二甲基苯基吡唑})_3$ 的合成

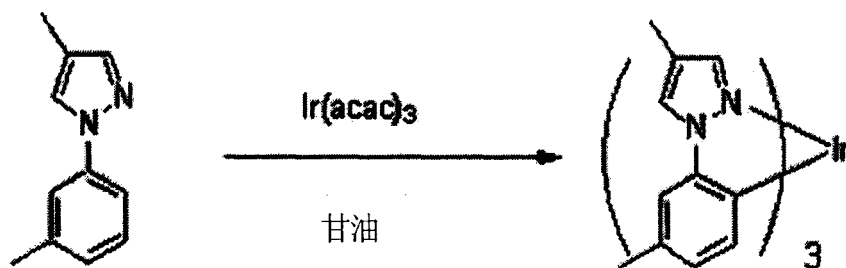


将100mL甘油在室温的氮气氛下搅拌30分钟,加入 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 和6当量的3, 5一二甲基-1-苯基吡唑,在搅拌条件下于180—200℃下加热24小时。

反应完全后,向反应产物中加入水并用玻璃过滤器过滤获得粗产物。该粗产物经己烷洗涤、溶于二氯甲烷、用闪蒸柱色谱法纯化并在真空下干燥3小时,获得产率为20%的式(10)的化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 7.39 (d, $J=8.04$, 3H) 6.90~6.84 (m, 3H) 6.70~6.61 (m, 6H) 5.86 (s, 3H) 2.75 (s, 9H) 1.62 (s, 9H)

合成实施例11: 式(11)的 $\text{fac Ir}(5\text{-甲基苯基-4-甲基吡唑})_3$ 的合成



将100mL甘油在室温的氮气氛下搅拌30分钟,加入 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 和6当量的3甲基-1-间甲苯基吡唑,在搅拌条件下于180—200℃下加热24小时。

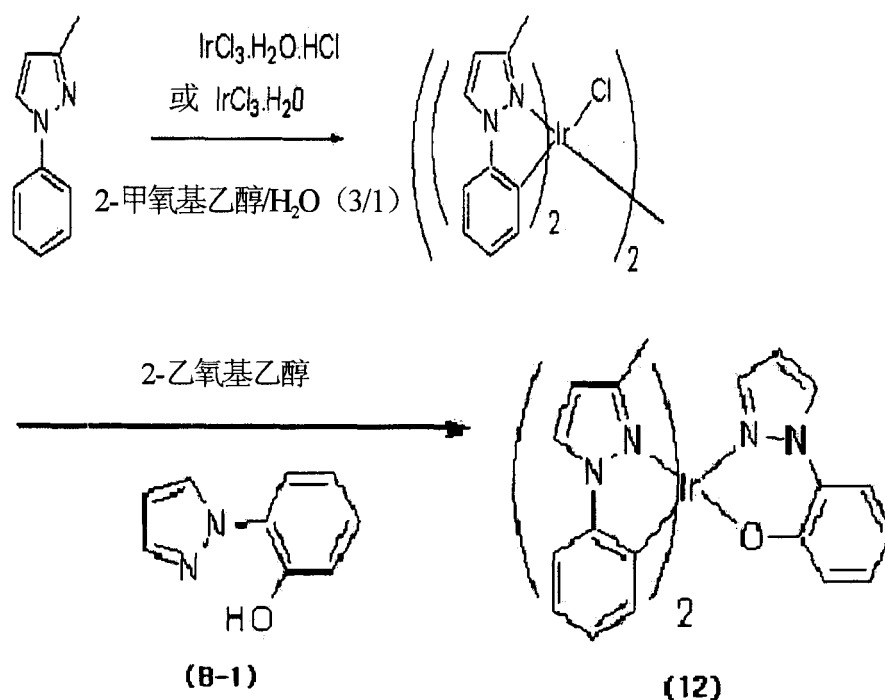
反应完全后,向反应产物中加入水并用玻璃过滤器过滤获得粗产物。该粗产物经己烷洗涤、溶于二氯甲烷、用闪蒸柱色谱法纯化并在真空下干燥3小时,

获得产率为20%的式(11)的化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 8.36 (s, 3H) 7.20 (s, 3H) 6.81 (s, 3H) 6.48~6.41 (m, 6H) 2.17 (s, 9H) 2.02 (s, 9H)

合成实施例12: 式(12)的 $\text{Ir}(\text{5-甲基苯基吡唑})_2$ (oppz) 的合成

5



将100mL 2-甲氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟, 加入4mmol氯化铱盐酸盐水合物和10mmol 3-甲基-1-苯基吡唑, 边搅拌边在氮气氛下加热12小时。

10 使用TLC检测反应进程, 以确定反应是否完全。反应完全后, 反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂, 之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤, 并用 MgSO_4 干燥, 之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质, 并真空干燥约3小时, 得到产率为50%的二聚物。

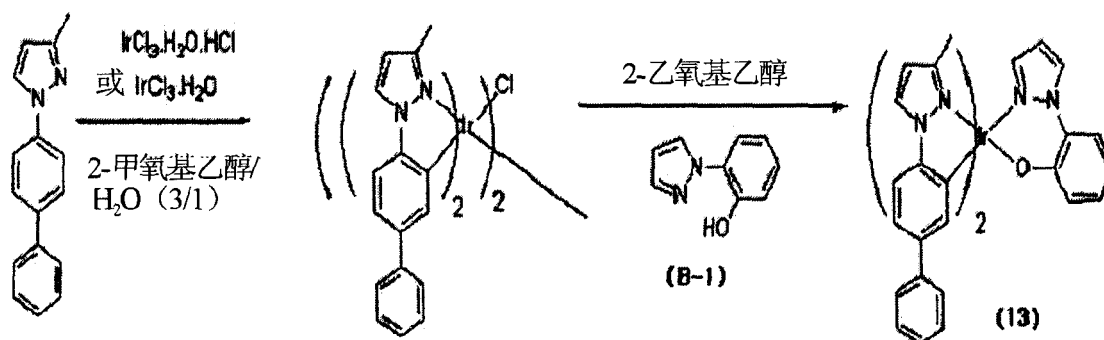
15 将100mL 2-乙氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟, 加入5mmol二聚物、15mmol 化合物(B-1)和2.5mL 3N的 Na_2CO_3 , 边搅拌边在氮气氛下加热12小时, 并使用TLC检测反应进程, 以确定反应是否完全。

反应完全后, 反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂, 之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤, 并用 MgSO_4 干燥, 之后再减压蒸馏

以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质，使用柱色谱法纯化，并在真空下干燥3小时，得到产率为50%的式(12)化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 8.02 (d, $J=2.76$, 2H) 7.98 (d, $J=2.12$, 2H) 7.857 (d, $J=2.76$, 1H) 7.205 (d, $J=7.638$, 1H), 7.134~7.082 (m, 2H) 6.955~6.86 (m, 3H) 6.749~6.636 (m, 4H) 6.539~6.48 (m, 2H) 6.34~6.28 (m, 3H) 6.099 (d, $J=2.73$, 1H)

合成实施例13: 式(13)的 $\text{Ir}(2-(4\text{-苯基-苯基})\text{-5-甲基吡唑})_2$ (oppz) 的合成



将100mL 2-甲氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟，加入4mmol氯化铱盐酸盐水和10mmol 1-联苯-4-基-3-甲基-1H-吡唑，边搅拌边在氮气氛下加热12小时。

使用TLC检测反应进程，以确定反应是否完全。反应完全后，反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂，之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤，并用 MgSO_4 干燥，之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质，并真空干燥约3小时，得到产率为50%的二聚物。

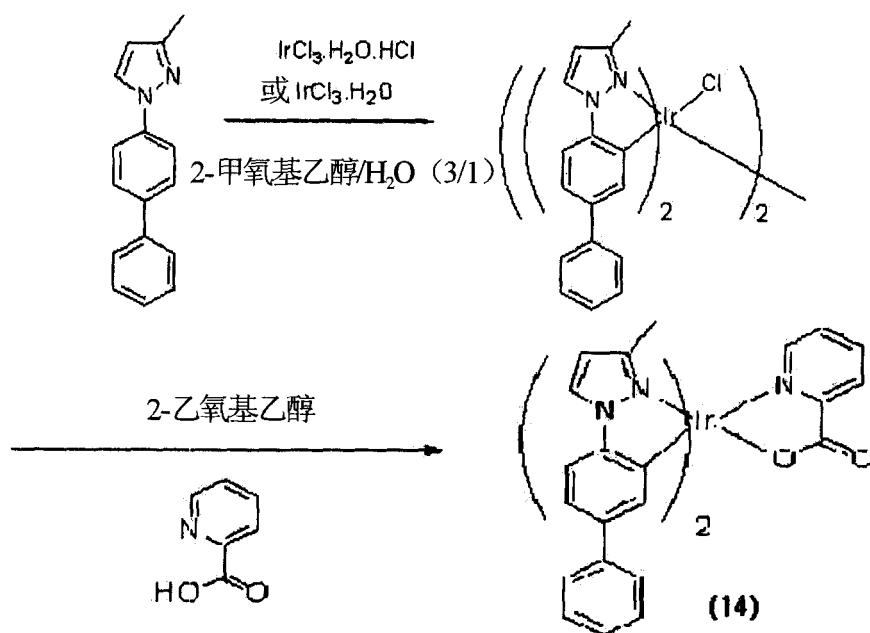
将100mL 2-乙氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟，加入5mmol二聚物、15mmol 化合物(B-1)和2.5mL 3N的 Na_2CO_3 ，边搅拌边在氮气氛下加热12小时，并使用TLC检测反应进程，以确定反应是否完全。

反应完全后，反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂，之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤，并用 MgSO_4 干燥，之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质，使用柱色谱法纯化，并在真空下干燥3小时，得到产率为50%的式(13)化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 8.57 (d, $J=2.79$, 1H) 8.37 (d, $J=2.65$, 2H) 7.55 (d, $J=8.17$, 1H) 7.44~7.09 (m, 14H), 6.87~6.80 (m, 2H) 6.72 (d, $J=1.94$, 1H) 6.56~6.40 (m, 5H) 6.32 (d, $J=2.75$, 1H)

合成实施例14: 式(14)的 $\text{Ir}(2-(4\text{-苯基-苯基})-5\text{-甲基吡唑})_2(\text{pic})$ 的合成

5



将100mL 2-甲氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟, 加入4mmol氯化铱盐酸盐水合物和10mmol 1-联苯-4-基-3-甲基-1H-吡唑, 边搅拌边在氮气氛下加热12小时。

10 使用TLC检测反应进程, 以确定反应是否完全。反应完全后, 反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂, 之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤, 并用 MgSO_4 干燥, 之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质, 并真空干燥约3小时, 得到产率为50%的二聚物。

15 将100mL 2-乙氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟, 加入5mmol二聚物、15mmol 吡啶甲酸和2.5mL 3N的 Na_2CO_3 , 边搅拌边在氮气氛下加热12小时, 并使用TLC检测反应进程, 以确定反应是否完全。

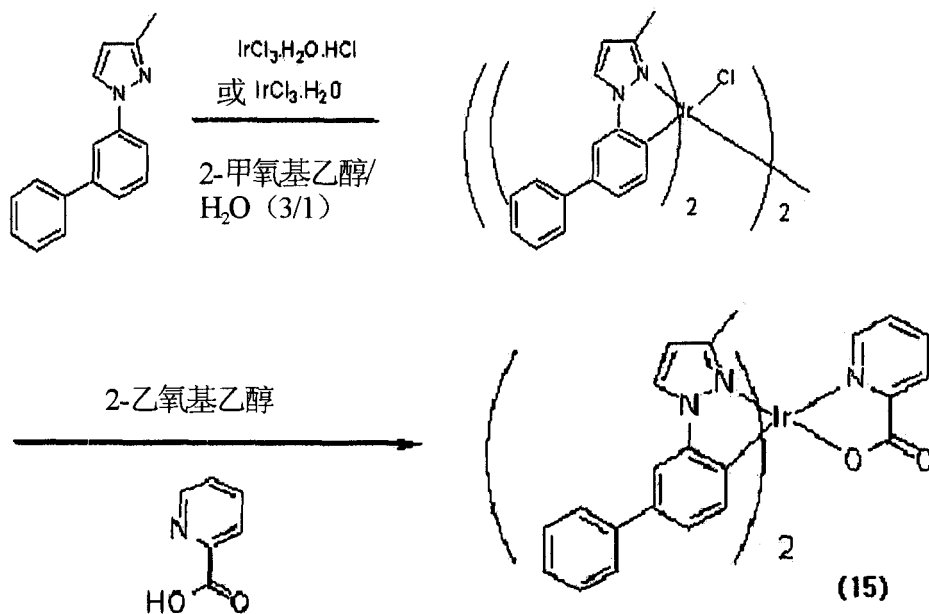
反应完全后, 反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂, 之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤, 并用 MgSO_4 干燥, 之后再减压蒸馏
20 以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质, 使用

柱色谱法纯化,并在真空下干燥3小时,得到产率为50%的式(14)化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 8.37 (s, 1H) 8.00~7.96 (m, 4H), 7.39~7.19 (m, 17H) 6.44~6.40 (m, 2H) 2.51 (s, 3H) 1.65 (s, 3H)

合成实施例15: 式(15)的 $\text{Ir}(2\text{-(5-苯基-苯基)-5-甲基吡唑})_2$ (pic) 的合成

5



将100mL 2-甲氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟,加入4mmol氯化铱盐酸盐水合物和10mmol 1-联苯-4-基-3-甲基-1H-吡唑,边搅拌边在氮气氛下加热12小时。

10 使用TLC检测反应进程,以确定反应是否完全。反应完全后,反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂,之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤,并用 MgSO_4 干燥,之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质,并真空干燥约3小时,得到产率为50%的二聚物。

15 将100mL 2-乙氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟,加入5mmol二聚物、15mmol吡啶甲酸和2.5mL3N的 Na_2CO_3 ,边搅拌边在氮气氛下加热12小时,并使用TLC检测反应进程,以确定反应是否完全。

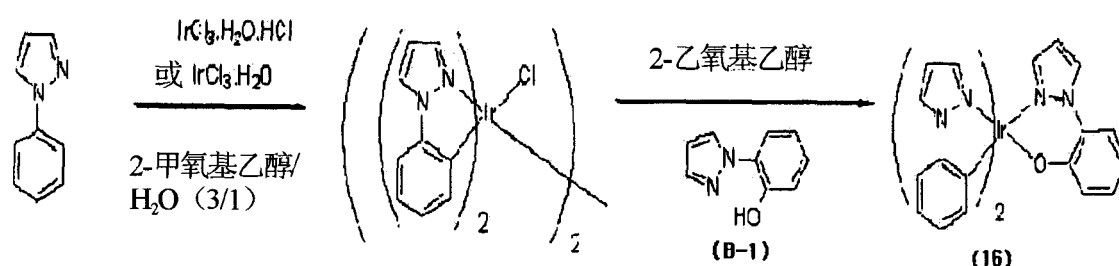
反应完全后,反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂,之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤,并用 MgSO_4 干燥,之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质,使用

20

柱色谱法纯化,并在真空下干燥3小时,得到产率为50%的式(15)化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 9.01 (t, $J=3.58$, 2H) 8.11 (s, 2H) 7.98 (d, $J=1.70$, 1H) 7.94~7.90 (m, 2H) 7.70~7.62 (m, 6H) 7.44~7.38 (m, 4H) 7.31~7.29 (m, 2H) 7.09~7.06 (m, 2H) 7.01 (d, $J=7.41$, 1H) 6.81 (t, $J=2.49$, 1H) 6.76 (t, $J=2.54$, 1H) 6.35 (d, $J=7.80$, 1H) 6.23 (d, $J=7.80$, 1H)

合成实施例16: 式(16)的 $\text{fac Ir}(\text{ppz})_2(\text{oppz})$ 的合成



10 将100mL 2-甲氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟,加入4mmol氯化铱盐酸盐水和10mmol ppz,边搅拌边在氮气氛下加热12小时。

使用TLC检测反应进程,以确定反应是否完全。反应完全后,反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂,之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤,并用 MgSO_4 干燥,之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质,并真空干燥约3小时,得到产率为50%的二聚物。

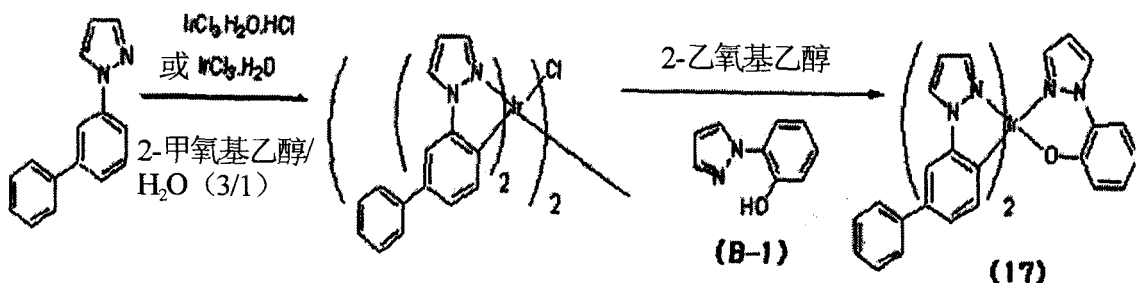
将100mL 2-乙氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟,加入5mmol二聚物、15mmol化合物(B-1)和2.5mL3N的 Na_2CO_3 ,边搅拌边在氮气氛下加热12小时,并使用TLC检测反应进程,以确定反应是否完全。

20 反应完全后,反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂,之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤,并用 MgSO_4 干燥,之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质,使用柱色谱法纯化,并在真空下干燥3小时,得到产率为50%的式(16)化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 8.02 (d, $J=2.76$, 1H) 7.96~7.92 (m, 2H) 7.32 (d, $J=1.89$, 1H) 7.17~7.02 (m, 7H) 6.89~6.82 (m, 2H) 6.74~6.66

(m, 2H) 6.62~6.54 (m, 1H) 6.50~6.36 (m, 4H) 6.23 (d, J=7.35, 1H)

合成实施例17: 式(17)的 $\text{Ir}(2\text{-(5-苯基)-苯基吡唑})_2(\text{oppz})$ 的合成



- 5 将100mL 2-甲氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟, 加入4mmol氯化铱盐酸盐水和10mmol 1-联苯-3-基-1H-吡唑, 边搅拌边在氮气氛下加热12小时。

使用TLC检测反应进程, 以确定反应是否完全。反应完全后, 反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂, 之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl
10 溶液洗涤, 并用 MgSO_4 干燥, 之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质, 并真空干燥约3小时, 得到产率为50%的二聚物。

将100mL 2-乙氧基乙醇在室温的氮气氛下搅拌30分钟, 加入5mmol二聚物、15mmol化合物(B-1)和2.5mL 3N的 Na_2CO_3 , 边搅拌边在氮气氛下加热12小时,
15 并使用TLC检测反应进程, 以确定反应是否完全。

反应完全后, 反应产物在高真空下蒸馏除去溶剂, 之后用二氯甲烷萃取。萃取后的二氯甲烷相用饱和NaCl溶液洗涤, 并用 MgSO_4 干燥, 之后再减压蒸馏以使剩余溶剂减至最少。加入己烷以沉淀出固体物质。过滤该固体物质, 使用柱色谱法纯化, 并在真空下干燥3小时, 得到产率为50%的式(17)化合物。
20 式(17)化合物在 CHCl_3 中的NMR谱图如图6所示。

观察了上述合成实施例中制备的式(4)、(5)、(7)和(8)的铱化合物的光致发光(PL)特性。所得PL谱图如图2所示。

由图2显而易见发现, 铱化合物在435nm—450nm的深蓝区域内为光致发光性的。

25 观察了式(7)和(8)的铱化合物在77K的低温下, 而非室温下的PL特性,

以确定由，例如，金属一至一配体的电子转移态或配体中心态产生的发射峰。结果如图3和4所示。

由图3和4显而易见得出，两个铱化合物的主发射峰出现在454nm—448nm的深蓝区域。

- 5 使用固体膜测定式(8)的铱化合物的固体PL特性，该固体膜是通过用式(8)的铱化合物掺杂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)制得。PMMA为非发射性聚合物，且不会影响铱化合物膜的发射性质。尤其，通过用6重量份的式(8)的铱化合物掺杂94重量份的PMMA制得固体膜。结果如图5所示。正如图5所示，式(8)化合物在蓝光区的452nm附近有主发射峰，即使将其加工为薄膜依然如
- 10 此，这说明由自身聚结引起的红移达到了最小。

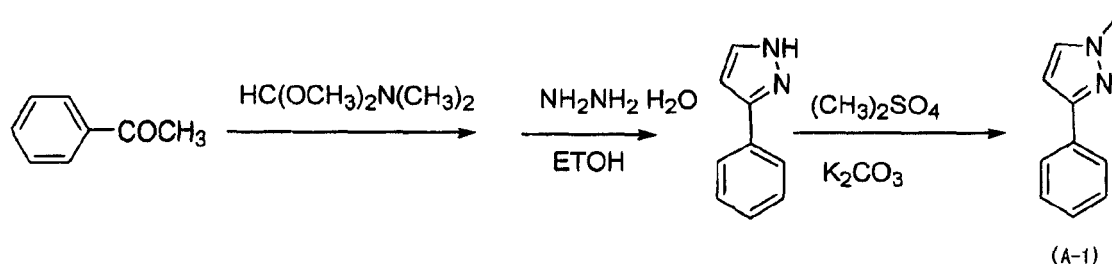
测定了上述合成实施例中制备的式(9)、(10)和(11)的铱化合物和Ir(ppz)₃在CH₂Cl₂溶液中的PL特性。结果如图7所示。由图7显而易见得出，式(9)、(10)和(11)的铱化合物在深蓝区域的440nm附近处发光，且比Ir(ppz)₃发光效率大。

- 在室温和77K下测定了式(11)的铱化合物在CH₂Cl₂溶液中的PL特性。结果如图8所示。由图8显而易见得出，式(11)的铱化合物在室温和77K下均在深蓝区域的435nm附近处发光。
- 15

- 测定了上述合成实施例中制备的式(12)、(13)、(16)和(17)化合物在CH₂Cl₂溶液中的PL特性。结果如图9所示。由图9得出，式(12)、(13)、(16)和(17)的铱化合物在深蓝区域的430nm和440nm附近发光，且当化合物浓度相同时，式(13)铱化合物的发光强度比式(12)、(16)和(17)化合物的发光强度大。
- 20

- 测定了式(15)的铱化合物在CH₂Cl₂溶液中的PL特性，并测定了式(17)的铱化合物在77K下的PL特性。结果分别如图10和11所示。由图10和11显而易见得出，式(15)的铱化合物在432nm处有主发射峰，式(17)的铱化合物在463nm处有主发射峰，二者均位于蓝光范围。
- 25

合成实施例18：化合物(A-1)的合成



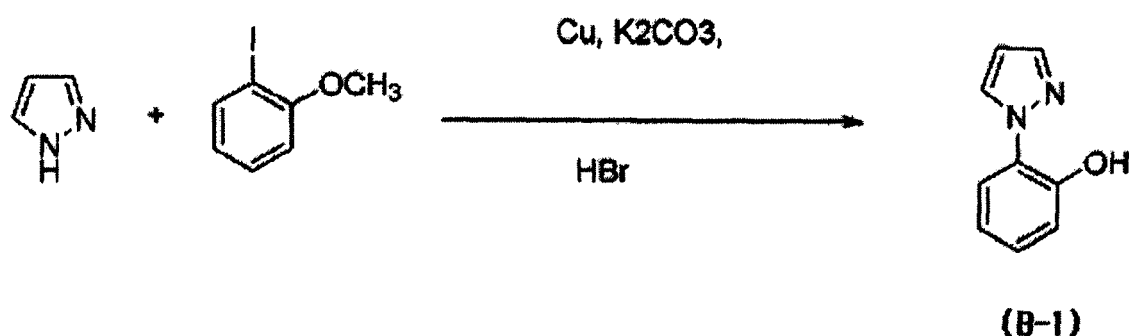
将249.8mmol苯乙酮加入1399mmolN,N-二甲基甲酰胺二甲基乙缩醛中并回流1小时。将217.6mmol一水合肼和100mL乙醇加入反应产物中，再回流1小时。

- 5 使用TLC测定反应进程，以确定反应是否完全。反应完全后，将213.5mmol硫酸二甲酯、丙酮和234.9mmol碳酸钾加入反应产物中，并回流1小时，得到产率为29.6%的化合物（A-1）。

用NMR确定化合物（A-1）的结构。结果如图13a所示。

合成实施例19：化合物（B-1）的合成

10



- 15 在密封管内放入7.86mmol铜、210.6mmol碳酸钾和10mL硝基苯。将35.10mmol吡唑和35.10mmol 2-碘代苯甲醚加入反应混合物中，用塞子塞住管口，边搅拌混合物边回流加热10小时。向产物中加入50mL48%的HBr，并再回流10小时，获得产率为83.5%的化合物（B-1）。

合成实施例20：式（33）化合物的合成

- 20 将20mL乙基溶纤剂在室温的氮气氛围下搅拌30分钟，加入26.1mmol化合物（A-1）和13.05mmol氯化铈盐酸盐水合物，边搅拌边加热24小时。使用TLC检测反应进程，以确定反应是否完全。反应产物用二氯甲烷萃取。用MgSO₄处理萃取后的二氯甲烷相以除去水，再过滤并真空干燥3小时，得到产率为70.7%的

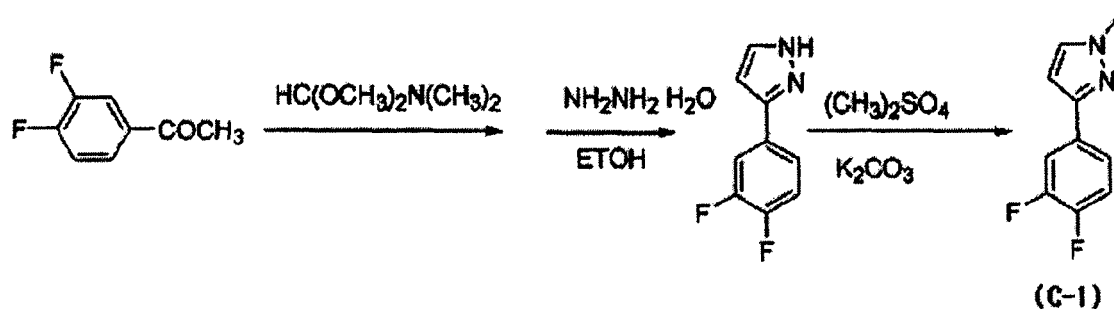
二聚物。

室温下，向20mL乙基溶纤剂中加入3.755mmol二聚物和7.51mmol化合物(B-1)，并向混合物中加入8.26mL的 Na_2CO_3 作为基本成分，之后边搅拌混合物边在氮气氛下加热24小时，并使用TLC检测反应进程，以确定反应是否完全。

5 结果，得到产率为20%的式(33)的化合物。

分别用NMR和质谱分析式(33)化合物的结构和分子质量。结果如图14和15所示。根据图13B的DSC曲线分析数据可推测出式(33)化合物的热特性。如图13B所示，式(33)化合物的 T_m 为296℃。图16为式(33)化合物在固态下的PL谱图。如图16所示，式(33)的化合物在460nm处发出蓝光。

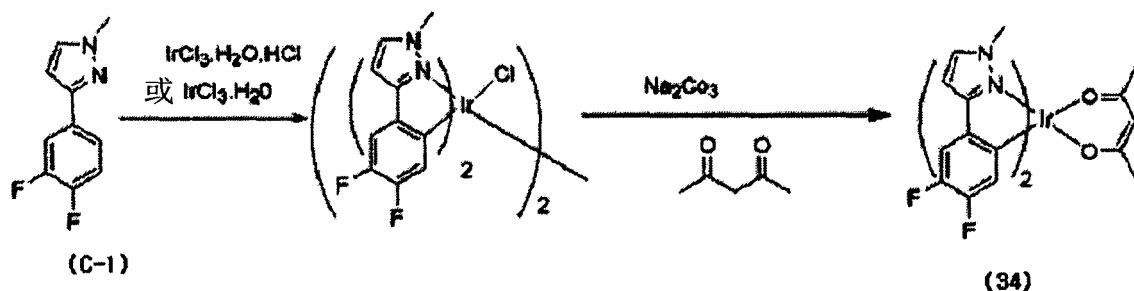
10 合成实施例21：化合物(C-1)的合成



将171.5mmol的3,4-二氟苯乙酮和686mmol的N,N-二甲基甲酰胺二甲基乙缩醛混合在一起，并回流1小时。向反应产物中加入106.7mmol的一水合肼，并用乙醇为溶剂回流1小时。向所得产物中加入103mmol硫酸二甲酯和113.3mmol K_2CO_3 ，并使用100mL丙酮回流3小时，得到产率为30%的化合物(C-1)。

分别用NMR和质谱分析化合物(C-1)的结构和分子质量。结果如图17和18所示。

20 合成实施例22：式(34)化合物的合成

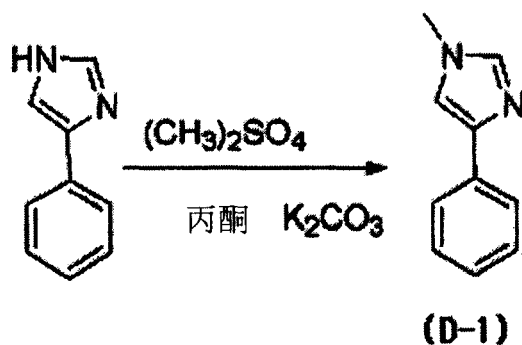


将10mL乙基溶纤剂在室温的氮气氛下搅拌30分钟，向其中加入13.7mmol 化合物 (C-1) 和6.85mmol氯化铱 (III)，边搅拌边加热24小时。使用TLC检测
5 反应进程，以确定反应是否完全。反应产物用二氯甲烷萃取。用MgSO₄处理萃
取后的二氯甲烷相以除去水，再过滤并真空干燥3小时，得到产率为95.1%的二
聚物。

将10mL乙基溶纤剂在室温的氮气氛下搅拌30分钟，向其中加入2.46mmol
二聚物、4.92mmol乙酰丙酮和5.412mLNa₂CO₃作为基本成分，之后边搅拌混合
10 物边在氮气氛下加热24小时，并使用TLC检测反应进程，以确定反应是否完全。
结果，得到产率为30%的式 (34) 的化合物。

用质谱测定式 (34) 化合物的分子质量。结果如图20所示。图19说明了式
(34) 的化合物的光吸收特性，图21为式 (34) 化合物的DSC曲线。如图19和
21所示，式 (34) 的化合物在230nm处有吸收峰，且其T_m为324℃。

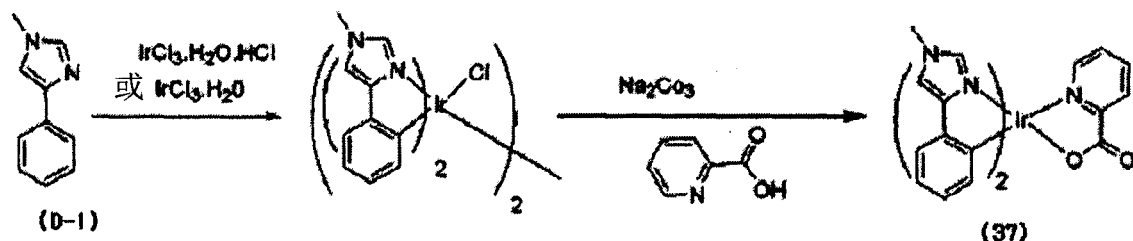
15 合成实施例23：化合物 (D-1) 的合成



在密封管内放入92.04mmol 1H-4-苯基咪唑、92.04mmol硫酸二甲酯和
101.2mmol碳酸钾，用塞子塞住管口，边搅拌混合物边回流加热约3小时，用TLC
20 监测反应进程，以确定反应是否完全。结果，获得产率为41.2%的化合物 (D-1)。

分别用NMR和质谱分析化合物(D-1)的结构和分子质量。结果如图22和23所示。

合成实施例24: 式(37)化合物的合成



5

将10mL乙基溶纤剂在室温的氮气氛下搅拌30分钟, 向其中加入16.58mmol 化合物(D-1)和8.292mmol氯化铱(III), 边搅拌边加热24小时。使用TLC检测反应进程, 以确定反应是否完全。反应产物用二氯甲烷萃取。用MgSO₄处理萃取后的二氯甲烷相以除去水, 再过滤并真空干燥3小时, 得到产率为44.5%的二聚物。

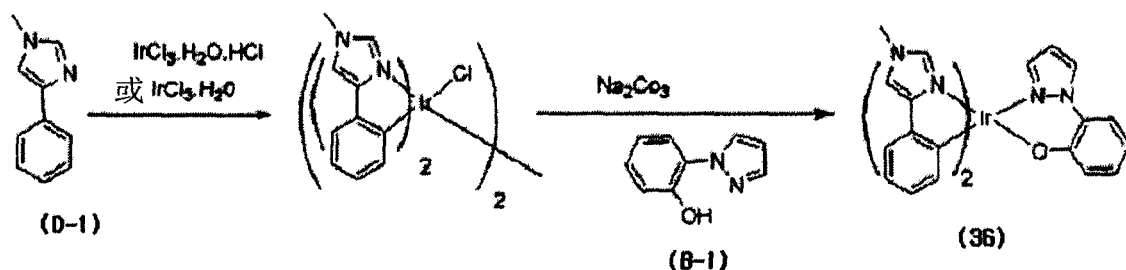
10

将10mL1, 2-二氯乙烷在室温的氮气氛下搅拌30分钟, 向其中加入1.487mmol二聚物、2.974mmol 2-吡啶羧酸和5.412mLNa₂CO₃作为基本成分, 之后边搅拌混合物边在氮气氛下加热24小时, 并使用TLC检测反应进程, 以确定反应是否完全。结果, 得到产率为53.5%的式(37)的化合物。

15

图24为式(37)化合物的DSC曲线。如图24所示, 式(37)化合物的T_m为361℃。式(37)化合物的分子质量如图25所示。

合成实施例25: 式(36)化合物的合成



20

将10mL乙基溶纤剂在室温的氮气氛下搅拌30分钟, 向其中加入24.88mmol 化合物(D-1)和12.44mmol氯化铱(III), 边搅拌边加热24小时。使用TLC检测反应进程, 以确定反应是否完全。反应产物用二氯甲烷萃取。用MgSO₄处理

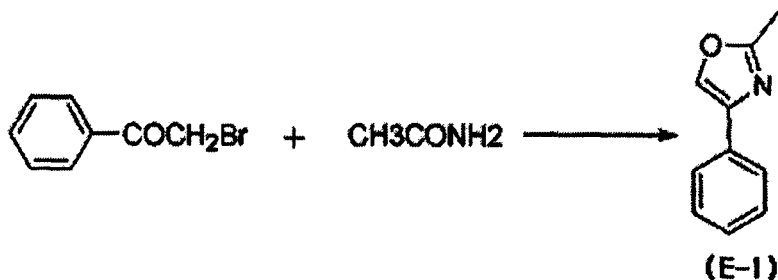
萃取后的二氯甲烷相以除去水，再过滤并真空干燥3小时，得到产率为44.5%的二聚物。

将10mL乙基溶纤剂在室温的氮气氛下搅拌30分钟，向其中加入2.504mmol二聚物、5.007mmol化合物(B-1)和5.508mLNa₂CO₃作为基本成分，之后边搅
5 拌混合物边在氮气氛下加热24小时，并使用TLC检测反应进程，以确定反应是否完全。结果，得到产率30%的式(36)的化合物。

用质谱测定式(36)化合物的分子质量。结果如图26所示。图27为式(36)化合物的DSC曲线。如图27所示，式(36)化合物的T_m为306℃。

合成实施例26：化合物(E-1)的合成

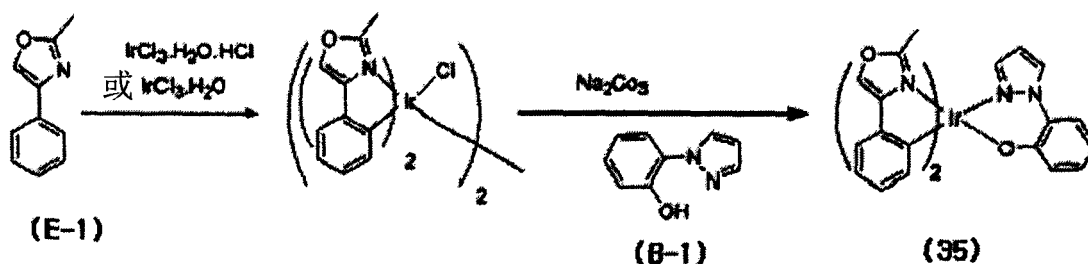
10



109.1mmol 2-溴代苯乙酮和218.2mmol乙酰氨回流反应2小时，获得产率为16.5%的化合物(E-1)。

用NMR确定化合物(E-1)的结构。结果如图28所示。

15 合成实施例27：式(35)化合物的合成

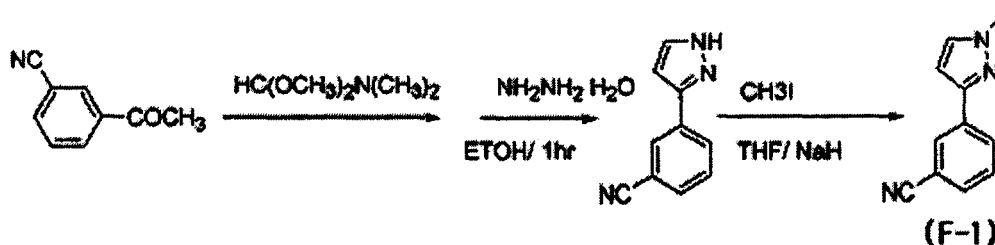


将30mL乙基溶纤剂在室温的氮气氛下搅拌30分钟，向其中加入18mmol化合物(E-1)和9mmol氯化铱(III)，边搅拌边加热24小时，使用TLC检测反应
20 进程，以确定反应是否完全。反应产物用二氯甲烷萃取。用MgSO₄处理萃取后的二氯甲烷相以除去水，再过滤并真空干燥3小时，得到产率为31.1%的二聚物。

将40mL乙基溶纤剂在室温的氮气氛下搅拌30分钟,向其中加入1.345mmol二聚物、2.69mmol化合物(B-1)和2.6mmolNa₂CO₃作为基本成分,之后边搅拌混合物边在氮气氛下加热24小时,并使用TLC检测反应进程,以确定反应是否完全。结果,得到产率为56.7%的式(35)的化合物。

- 5 分别用NMR和质谱分析式(35)化合物的结构和分子质量。结果如图29和30所示。图31为式(35)化合物的DSC曲线。如图31所示,式(35)化合物的T_m为271℃。

合成实施例28: 化合物(F-1)的合成



10

将68.49mmol 3-氰基苯乙酮与274mmolN,N-二甲基甲酰胺混合并回流1小时。将48.42mmol一水合肼加入反应产物中,使用100mL乙醇为溶剂回流1小时。向反应产物中加入61.51mmolNaH、55.92mmol甲基碘和50mLTHF并回流3小时,得到产率为48.8%的化合物(F-1)。

- 15 分别用NMR和质谱测定化合物(F-1)的结构和分子质量。结果如图32和33所示。

合成实施例29: 式(47)化合物的合成

除使用1-苯基吡唑代替化合物(A-1),使用3-异喹啉羧酸盐(3iq)代替化合物(B-1)外,其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式(47)的化合物。

20

合成实施例30: 式(48)化合物的合成

除使用3-甲基-1-苯基-1H-吡唑代替化合物(A-1),使用3-异喹啉羧酸盐(3iq)代替化合物(B-1)外,其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式(48)的化合物。

25

合成实施例31: 式(49)化合物的合成

除使用4-甲基-1-苯基-1H-吡唑(用韩国专利申请No.2003-54778中

公开的方法合成，该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考）代替化合物（A-1），使用3-异喹啉羧酸盐（3iq）代替化合物（B-1）外，其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式（49）的化合物。

合成实施例32：式（50）化合物的合成

- 5 除使用3,5-二甲基-1-苯基-1H-吡唑（用韩国专利申请No.2003-54778中公开的方法合成，该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考）代替化合物（A-1），使用3-异喹啉羧酸盐（3iq）代替化合物（B-1）外，其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式（50）的化合物。

合成实施例33：式（51）化合物的合成

- 10 除使用1-对甲苯基-1H-吡唑（用韩国专利申请No.2003-54778中公开的方法合成，该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考）代替化合物（A-1），使用3-异喹啉羧酸盐（3iq）代替化合物（B-1）外，其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式（51）的化合物。

合成实施例34：式（52）化合物的合成

- 15 除使用1-间甲苯基-1H-吡唑（用韩国专利申请No.2003-54778中公开的方法合成，该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考）代替化合物（A-1），使用3-异喹啉羧酸盐（3iq）代替化合物（B-1）外，其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式（52）的化合物。

合成实施例35：式（53）化合物的合成

- 20 除使用1-邻甲苯基-1H-吡唑（用韩国专利申请No.2003-54778中公开的方法合成，该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考）代替化合物（A-1），使用3-异喹啉羧酸盐（3iq）代替化合物（B-1）外，其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式（53）的化合物。

合成实施例36：式（54）化合物的合成

- 25 除使用4-甲基-1-间甲苯基-1H-吡唑（用韩国专利申请No.2003-54778中公开的方法合成，该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考）代替化合物（A-1），使用3-异喹啉羧酸盐（3iq）代替化合物（B-1）外，其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式（54）的化合物。

合成实施例37：式（55）化合物的合成

- 30 除使用1-苯基吡唑（用韩国专利申请No.2003-54778中公开的方法合成，

该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考)代替化合物(A-1),使用1-异喹啉羧酸盐(1iq)代替化合物(B-1)外,其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式(55)的化合物。

合成实施例38: 式(56)化合物的合成

5 除使用3-甲基-1-苯基-1H-吡唑(用韩国专利申请No.2003-54778中公开的方法合成,该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考)代替化合物(A-1),使用1-异喹啉羧酸盐(1iq)代替化合物(B-1)外,其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式(56)的化合物。

合成实施例39: 式(57)化合物的合成

10 除使用4-甲基-1-苯基-1H-吡唑(用韩国专利申请No.2003-54778中公开的方法合成,该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考)代替化合物(A-1),使用1-异喹啉羧酸盐(1iq)代替化合物(B-1)外,其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式(57)的化合物。

合成实施例40: 式(58)化合物的合成

15 除使用3,5-二甲基苯基吡唑(用韩国专利申请No.2003-54778中公开的方法合成,该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考)代替化合物(A-1),使用1-异喹啉羧酸盐(1iq)代替化合物(B-1)外,其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式(58)的化合物。

合成实施例41: 式(59)化合物的合成

20 除使用1-邻甲苯基-1H-吡唑(用韩国专利申请No.2003-54778中公开的方法合成,该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考)代替化合物(A-1),使用1-异喹啉羧酸盐(1iq)代替化合物(B-1)外,其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式(59)的化合物。

合成实施例42: 式(60)化合物的合成

25 除使用1-间甲苯基-1H-吡唑(用韩国专利申请No.2003-54778中公开的方法合成,该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考)代替化合物(A-1),使用1-异喹啉羧酸盐(1iq)代替化合物(B-1)外,其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式(60)的化合物。

合成实施例43: 式(61)化合物的合成

30 除使用1-对甲苯基-1H-吡唑(用韩国专利申请No.2003-54778中公开的

方法合成，该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考）代替化合物（A-1），使用1-异喹啉羧酸盐（1iq）代替化合物（B-1）外，其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式（61）的化合物。

合成实施例44：式（62）化合物的合成

- 5 除使用4-甲基-1-间甲苯基-1H-吡唑（用韩国专利申请No.2003-54778中公开的方法合成，该专利申请中公开该方法的内容引入本文作为参考）代替化合物（A-1），使用1-异喹啉羧酸盐（1iq）代替化合物（B-1）外，其余按照与合成实施例20相同的方式来合成式（62）的化合物。

测定了合成实施例中得到的化合物的光致发光谱图。结果概括在下表1中。

10

表1

化合物	PL (nm)
式 (36)	420
式 (47)	532
式 (48)	544
式 (49)	537
式 (50)	555
式 (51)	542
式 (52)	553
式 (53)	540
式 (54)	558
式 (55)	574
式 (56)	587
式 (57)	575
式 (58)	599
式 (59)	582
式 (60)	594
式 (61)	577
式 (62)	603

实施例1

电阻为 $10\ \Omega/\text{cm}^2$ 的铟锡氧化物（ITO）基底（购自Corning Co.）作为阳极。

用真空沉积法在阳极上形成厚度为600Å的IDE 406 空穴注入层。接下来，通过真空下将N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)沉积成300Å厚度，而在空穴注入层上形成空穴传输层。通过将4,4'-双(咔唑-9-基)联苯(CBP)旋涂成200Å厚度，而在空穴传输层上形成发射层。

- 5 通过真空下将BCP沉积成50Å厚度，而在发射层上形成空穴阻挡层。通过真空下将Alq3沉积成200Å厚度，而在空穴阻挡层上形成电子传输层。最后，通过真空下依次将LiF沉积成10Å厚度，将Al沉积成3,000Å厚度，而在电子传输层上形成LiF/Al电极，从而制得完整的有机EL器件。

测定了实施例1制得的有机EL器件的亮度、色度坐标和效率。结果发现，
10 该有机EL器件具有更高的效率，可在低电压下操作，且其色度坐标可提供最佳的蓝光亮度。

实施例2

电阻为10 Ω/cm²的铟锡氧化物(ITO)基底(购自Corning Co.)作为阳极。用真空沉积法在阳极上形成厚度为600Å的IDE 406 空穴注入层。接下来，通过
15 真空下将N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)沉积成300Å厚度，而在空穴注入层上形成空穴传输层。通过将式(33)的化合物旋涂成200Å厚度，而在空穴传输层上形成发射层。

通过真空下将BCP沉积成50Å厚度，而在发射层上形成空穴阻挡层。通过真空下将Alq3沉积成200Å厚度，而在空穴阻挡层上形成电子传输层。最后，通过
20 真空下依次将LiF沉积成10Å厚度，将Al沉积成3,000Å厚度，而在电子传输层上形成LiF/Al电极，从而制得完整的有机EL器件。

测定了实施例2制得的有机EL器件的亮度、色度坐标和效率。结果发现，该有机EL器件具有更高的效率，可在低电压下操作，且可用作有效的有机EL材料。

25 如上所述，根据本发明的上式(1)的铋化合物用于有机EL器件时，跟常规的蓝色磷光材料相比，其可发出更深的蓝色光，且能改善色纯度，并降低功耗。而且，根据本发明实施方案的金属化合物包括上式(31)的新二齿化合物，该金属化合物可以高产率合成，并可作为全色有机EL材料用于制造有机EL器件。

30 虽然本发明针对示范性实施方案进行了特别的描述和图示，但在不偏离下

列权利要求所限定的本发明的范围的情况下，本领域普通技术人员可对其进行各种形式和内容上的改变。

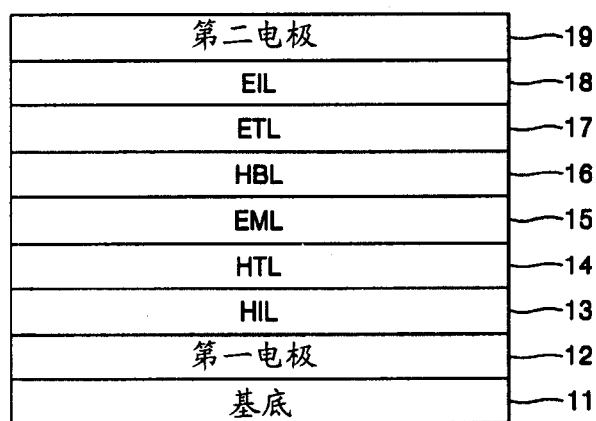


图 1

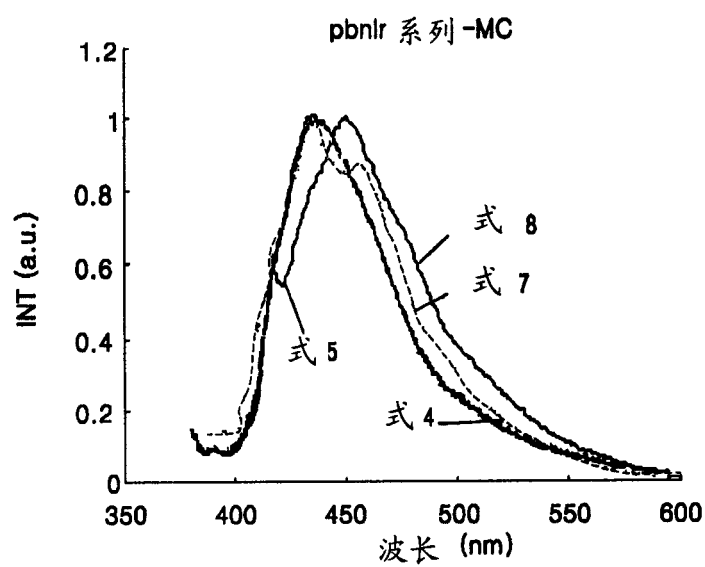


图 2

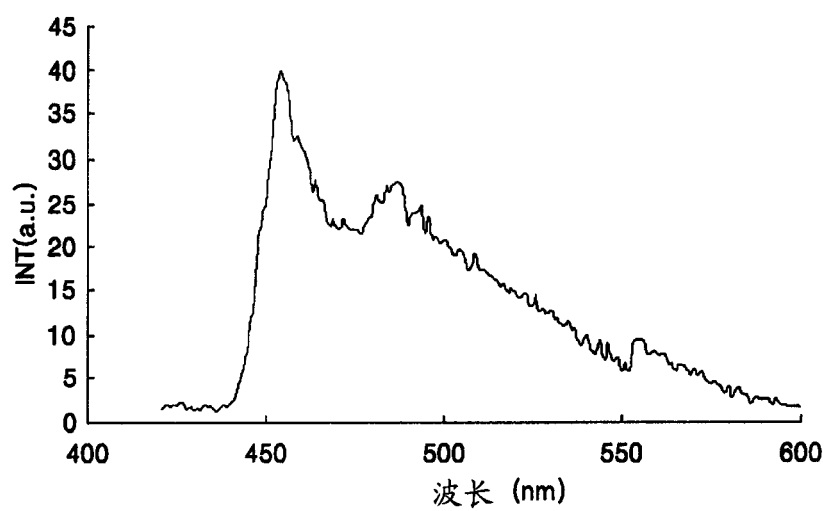


图 3

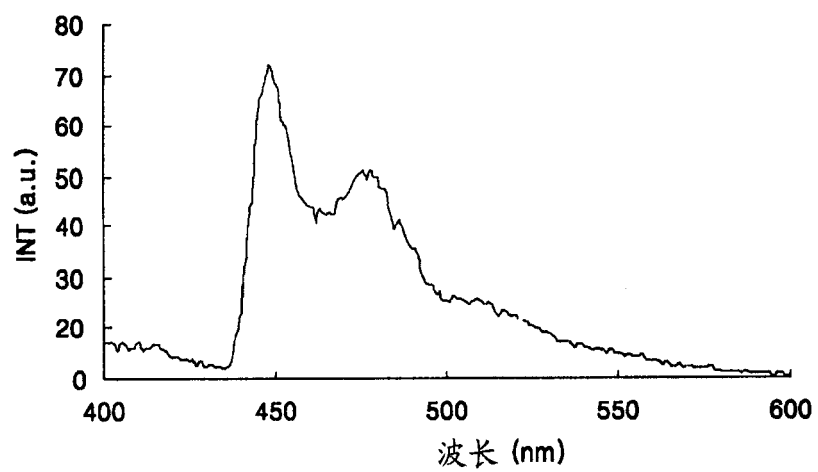


图 4

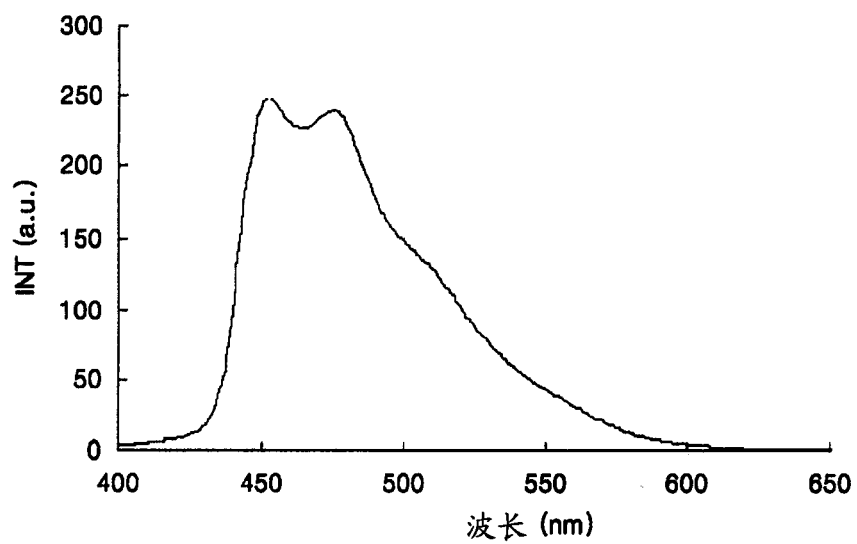


图 5

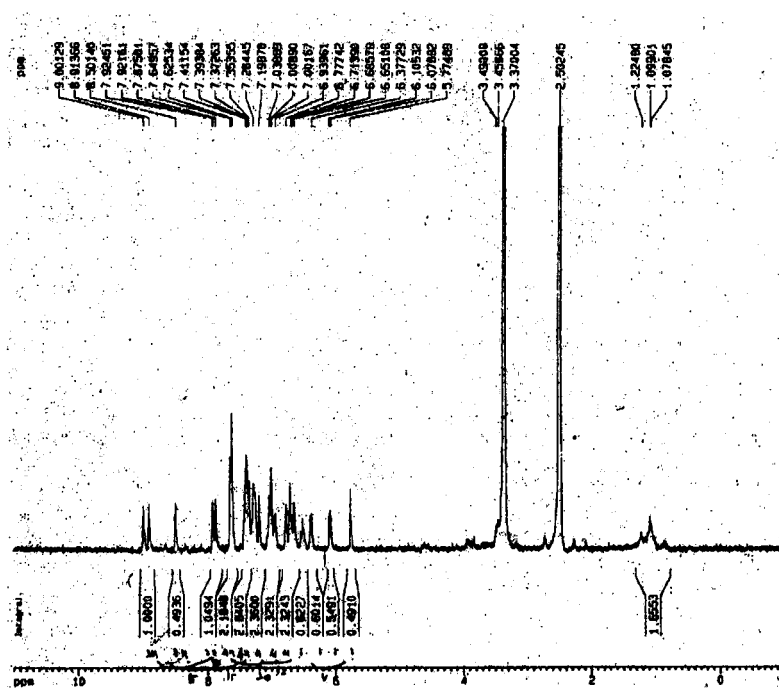


图 6

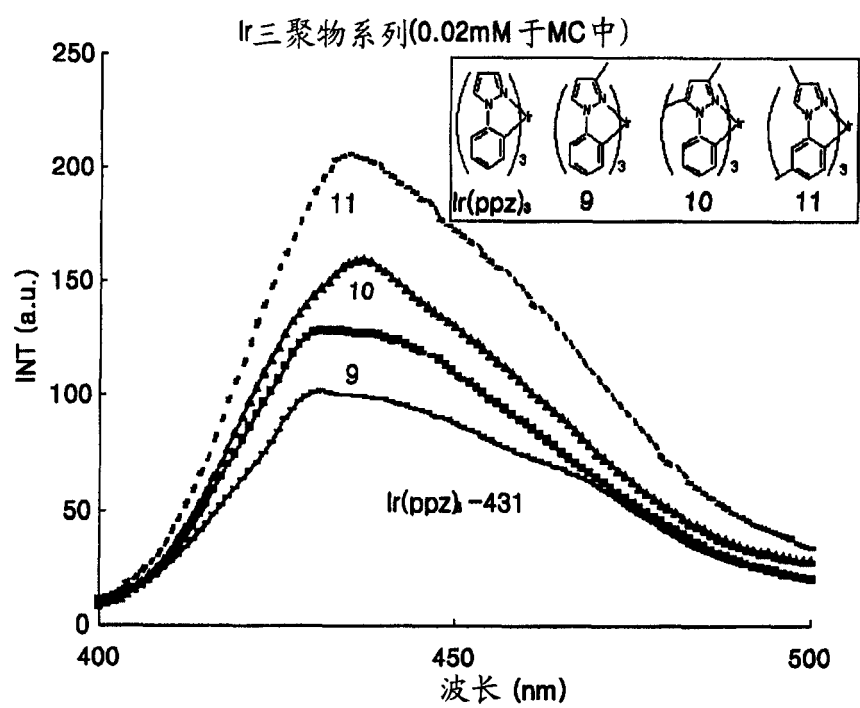


图 7

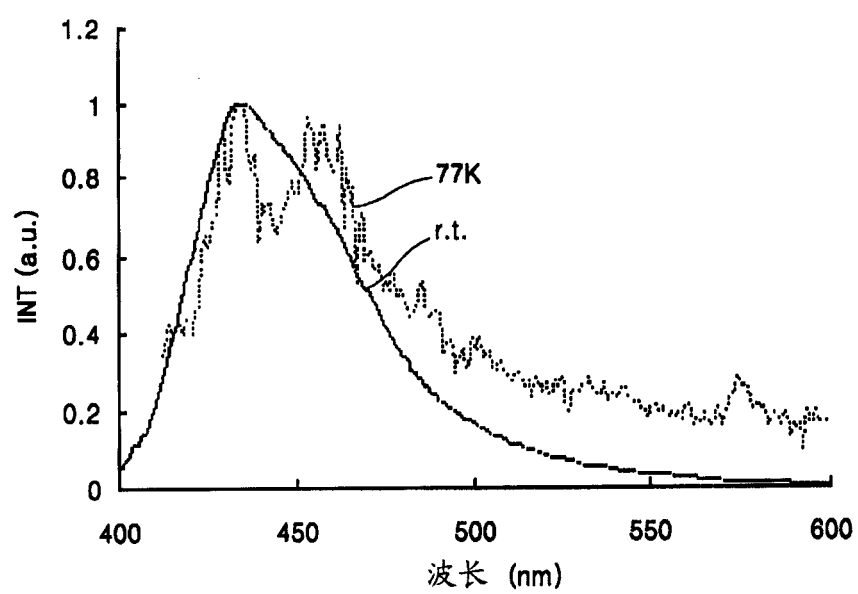


图 8

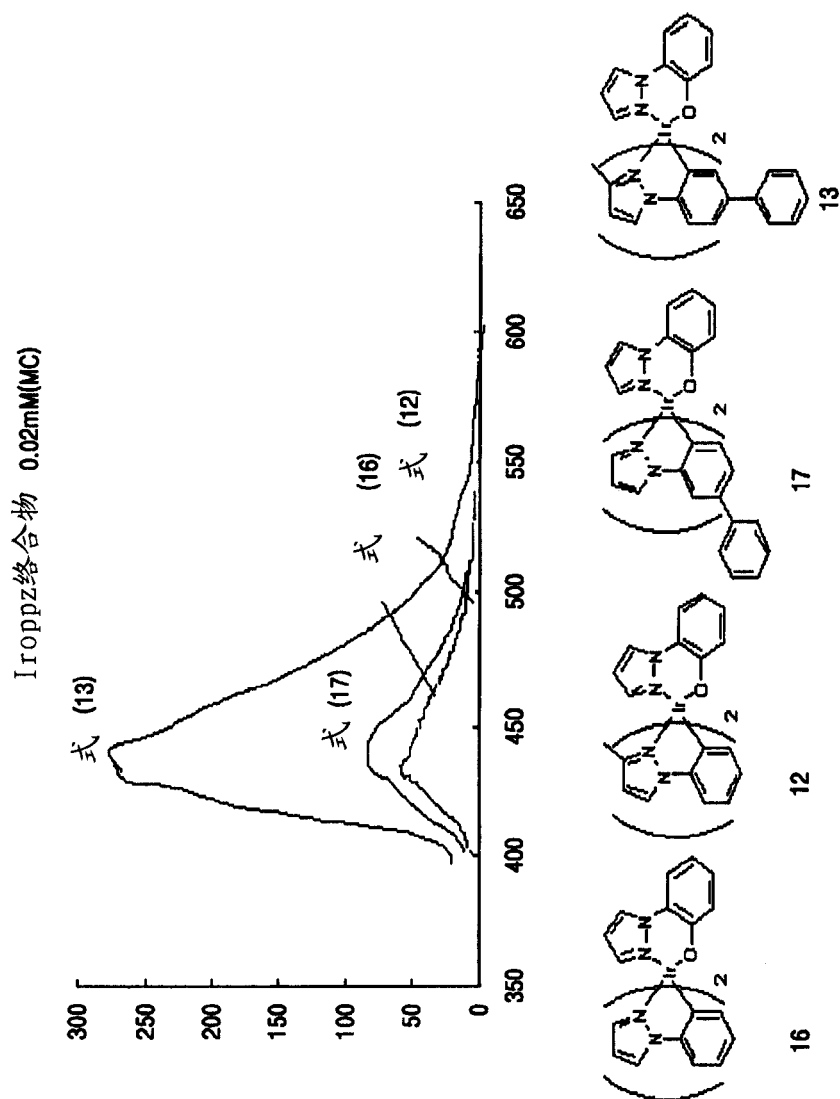


图 9

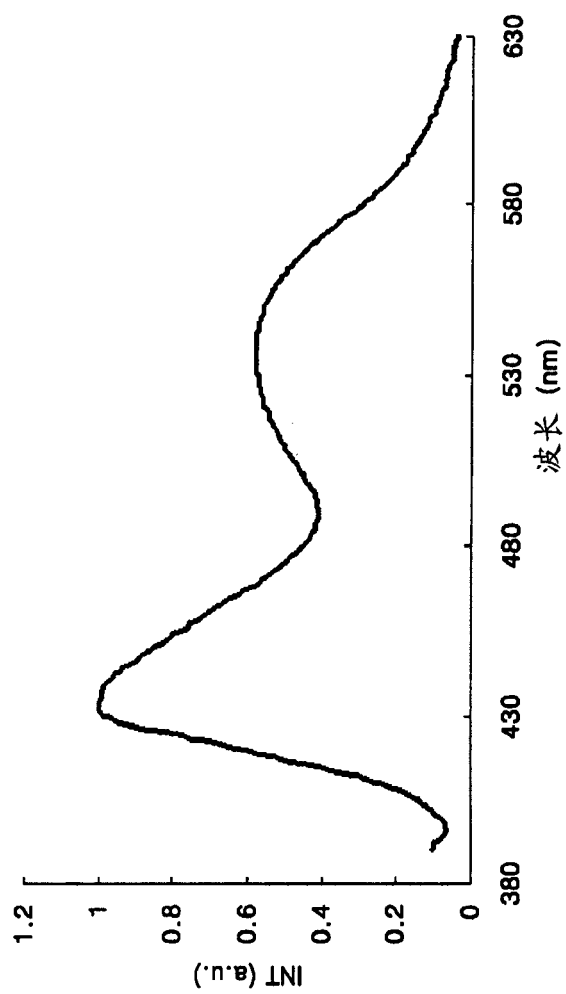


图 10

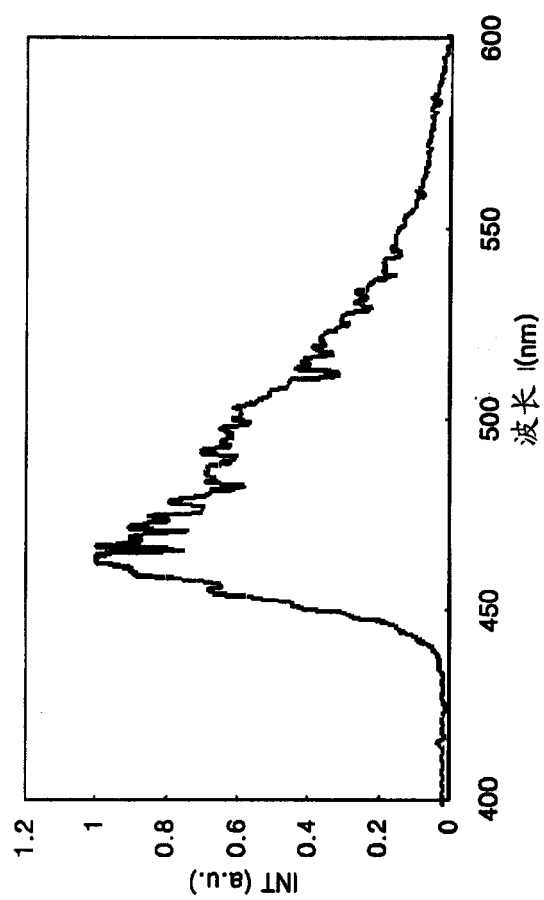


图 11

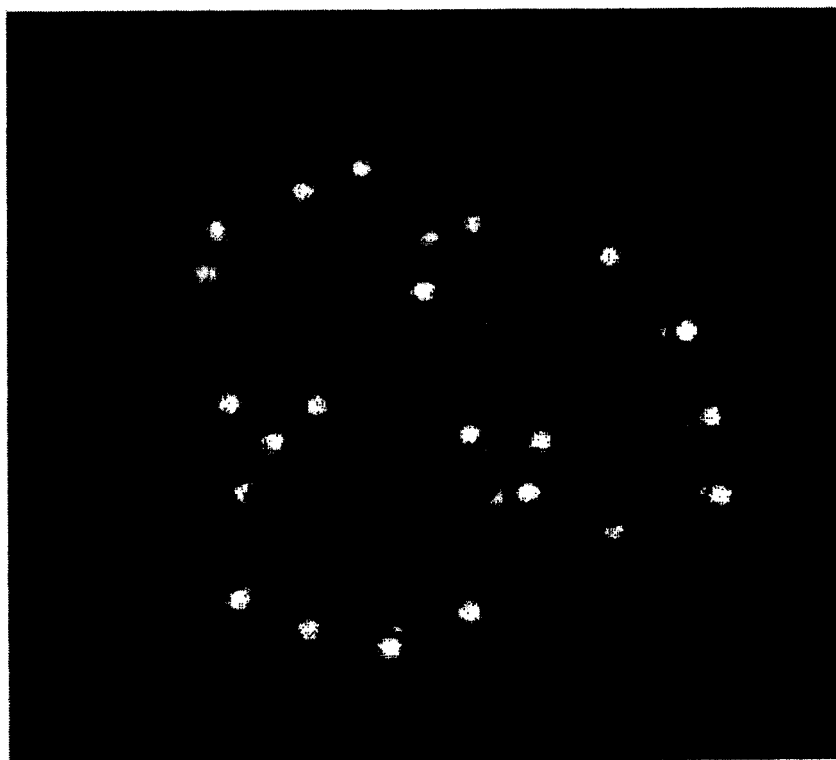


图 12

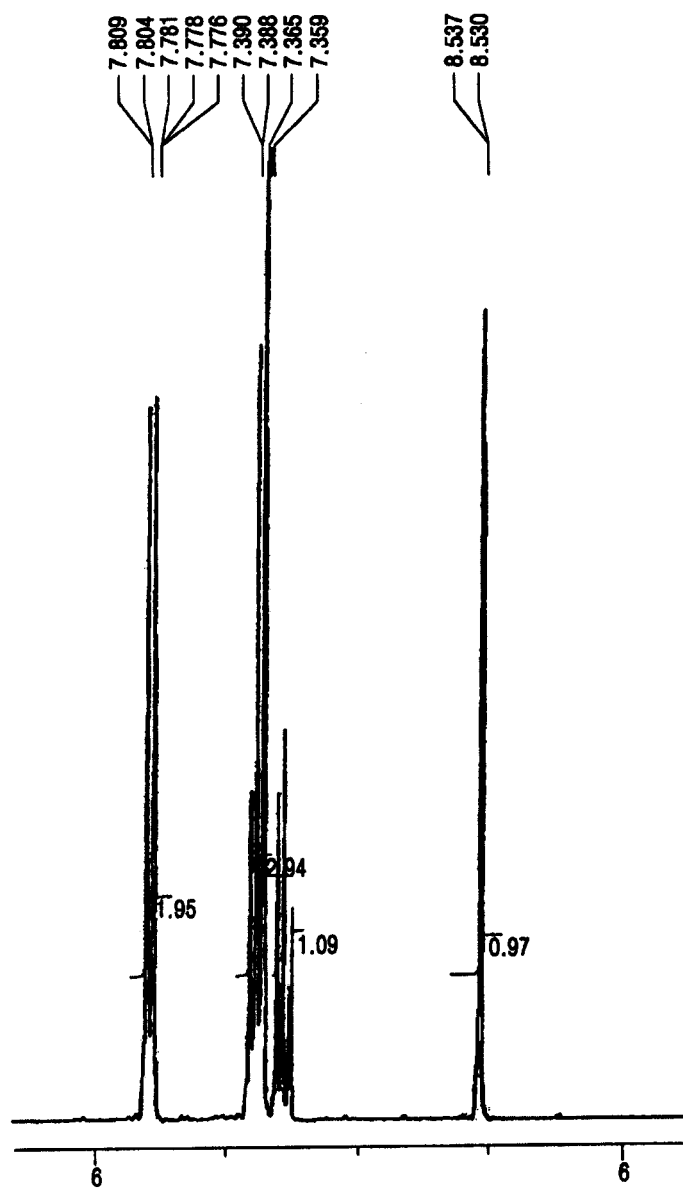


图 13A

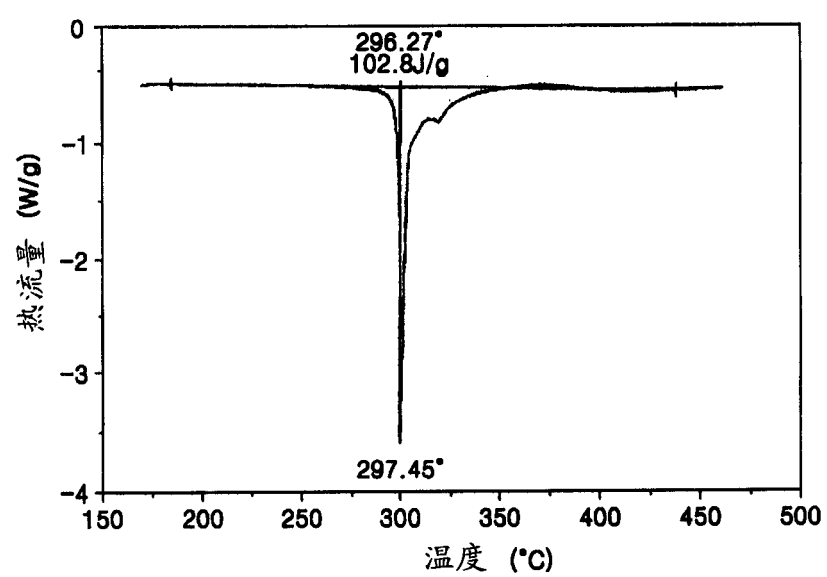


图 13B



图 14

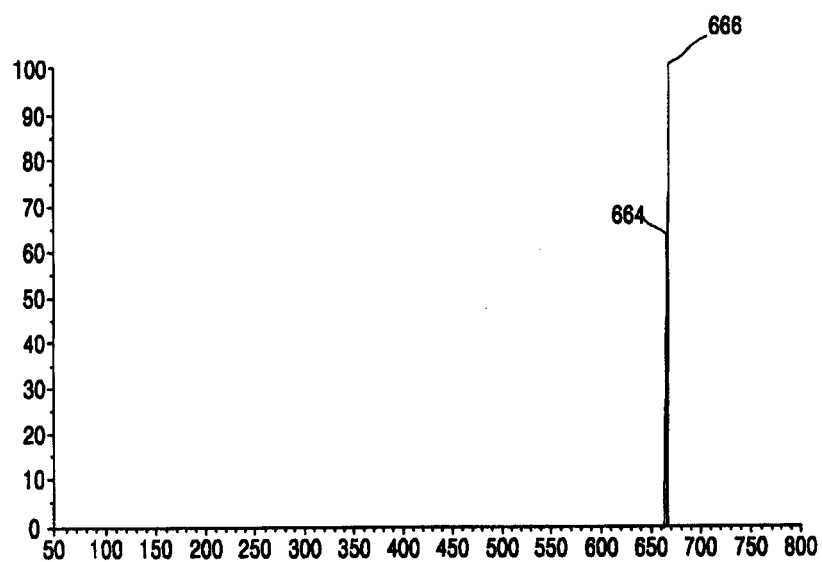


图 15

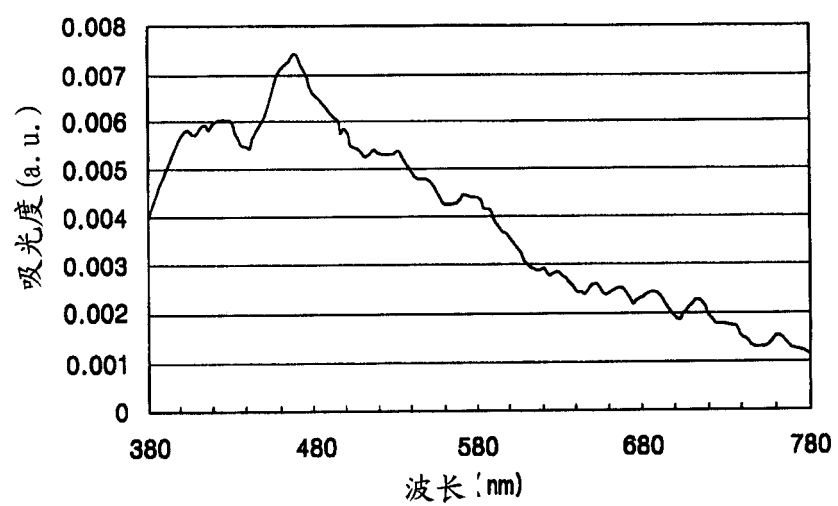


图 16

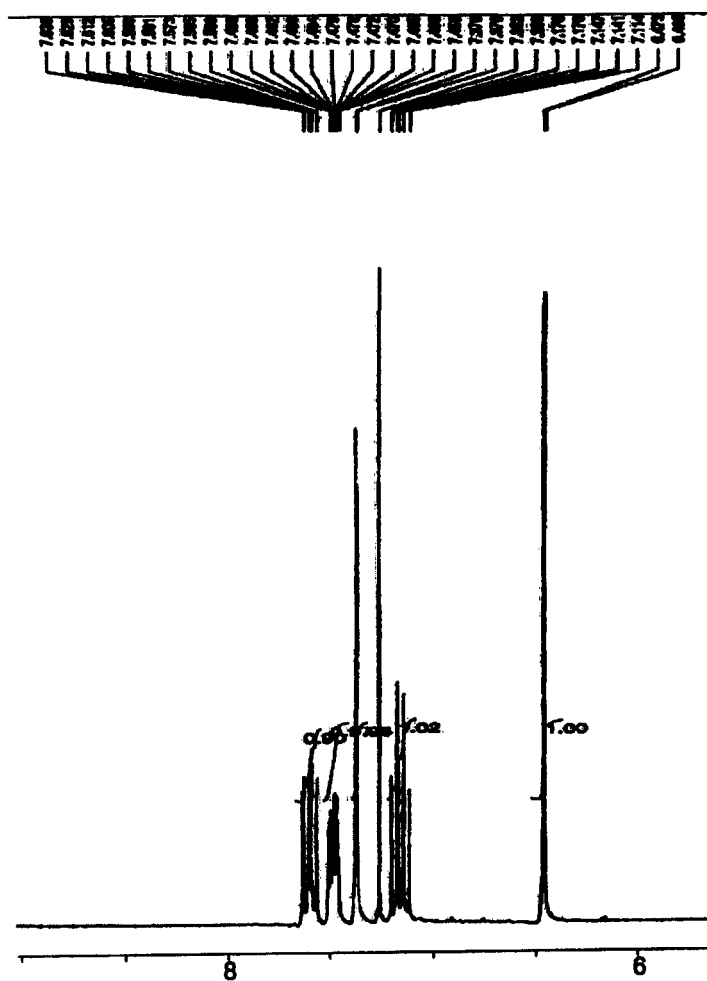


图 17

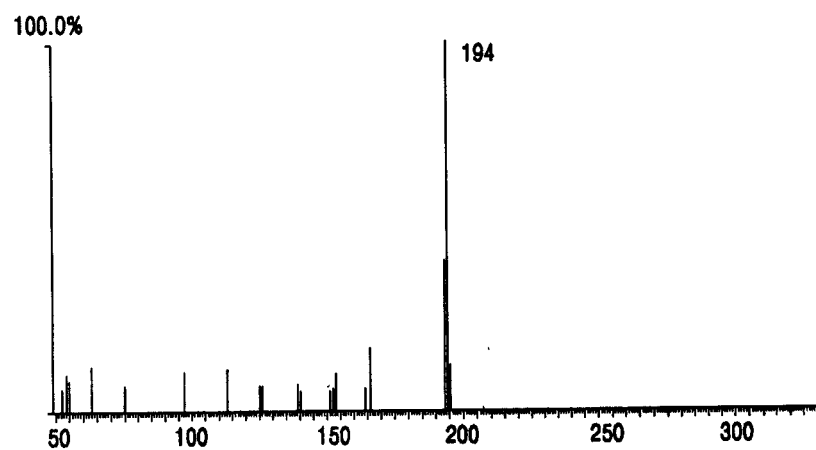


图 18

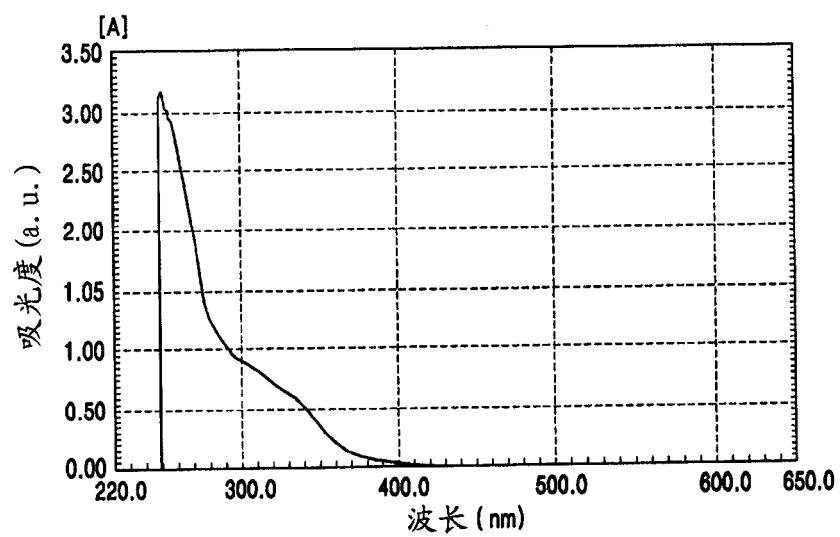


图 19

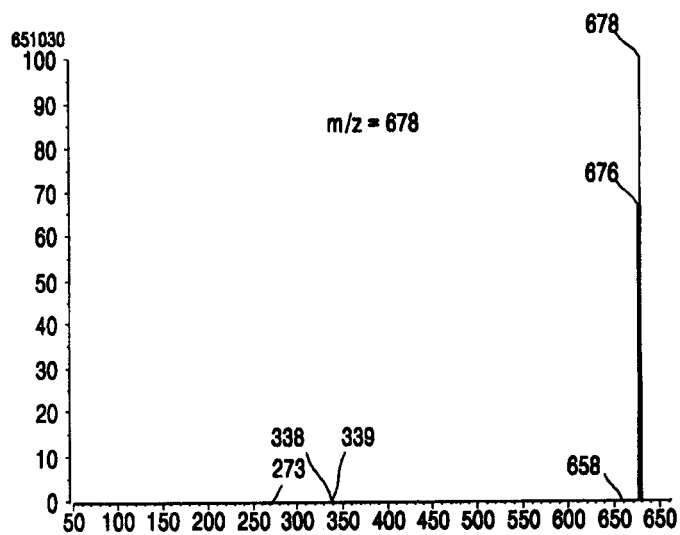


图 20

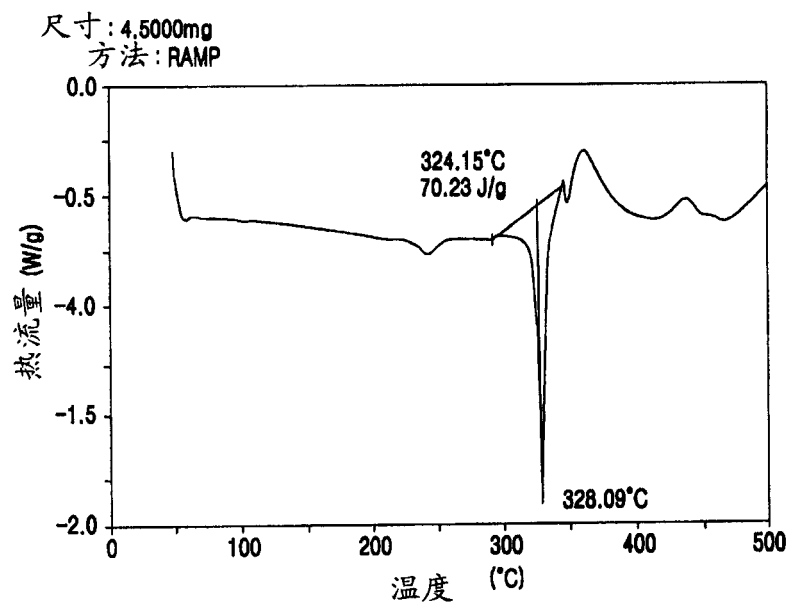


图 21

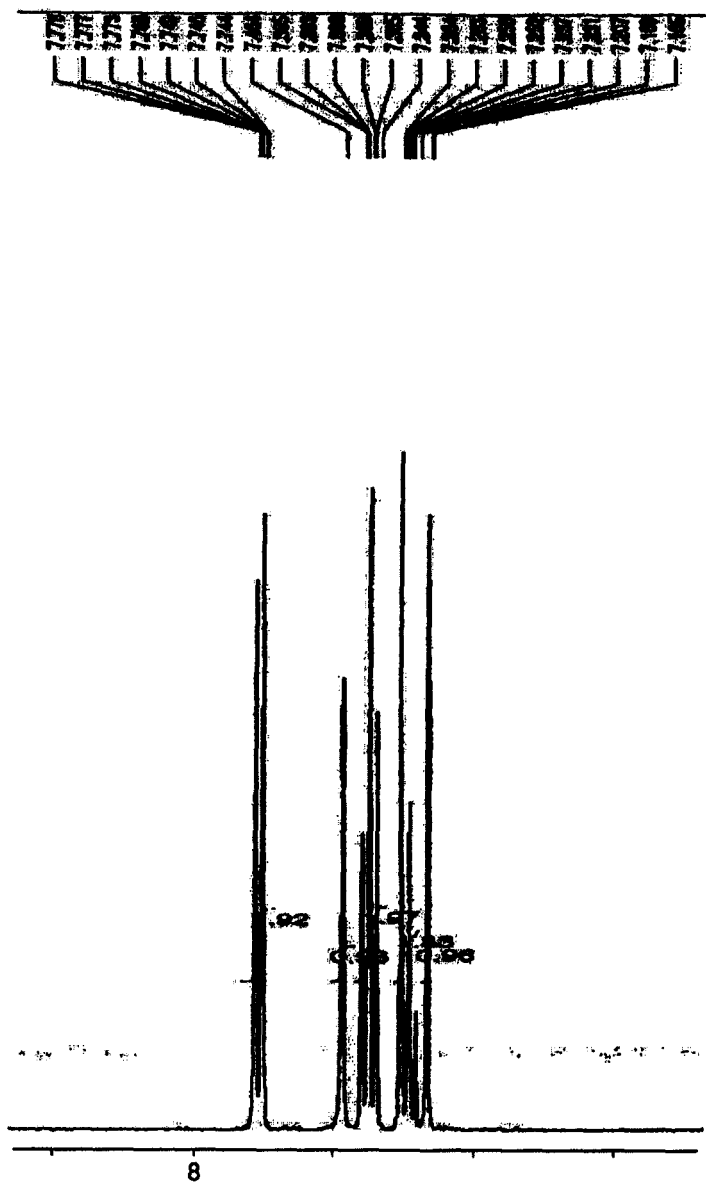


图 22

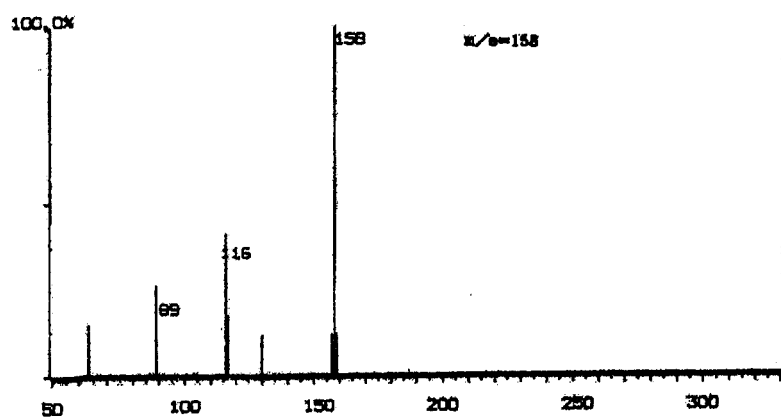


图 23

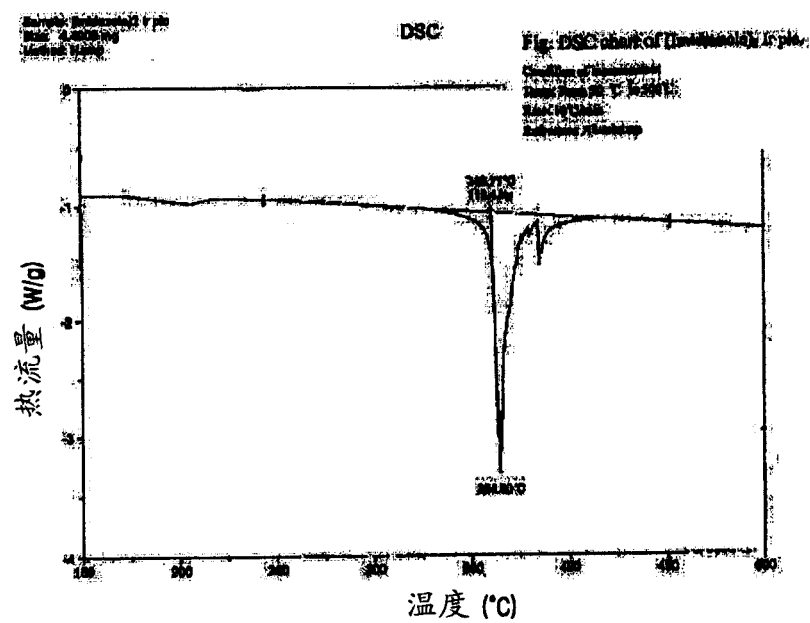


图 24

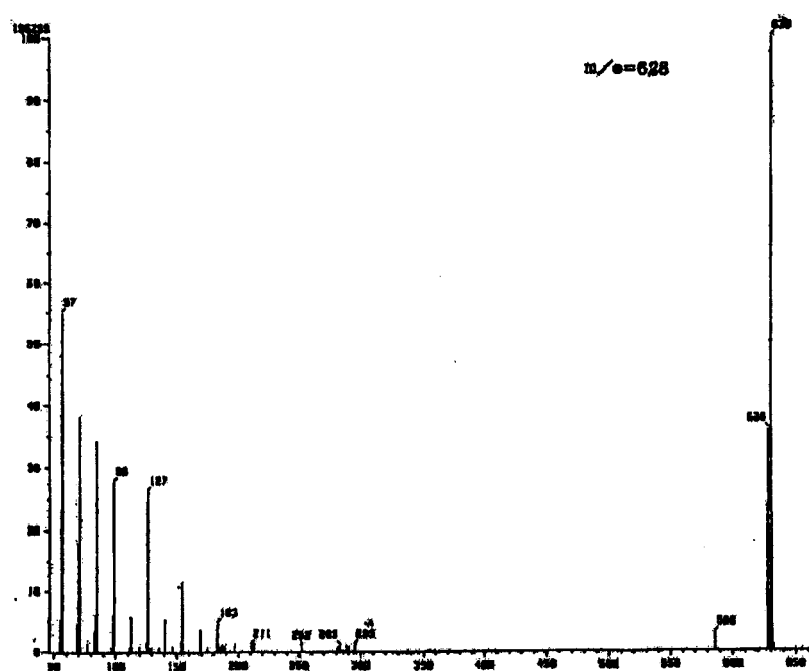


图 25

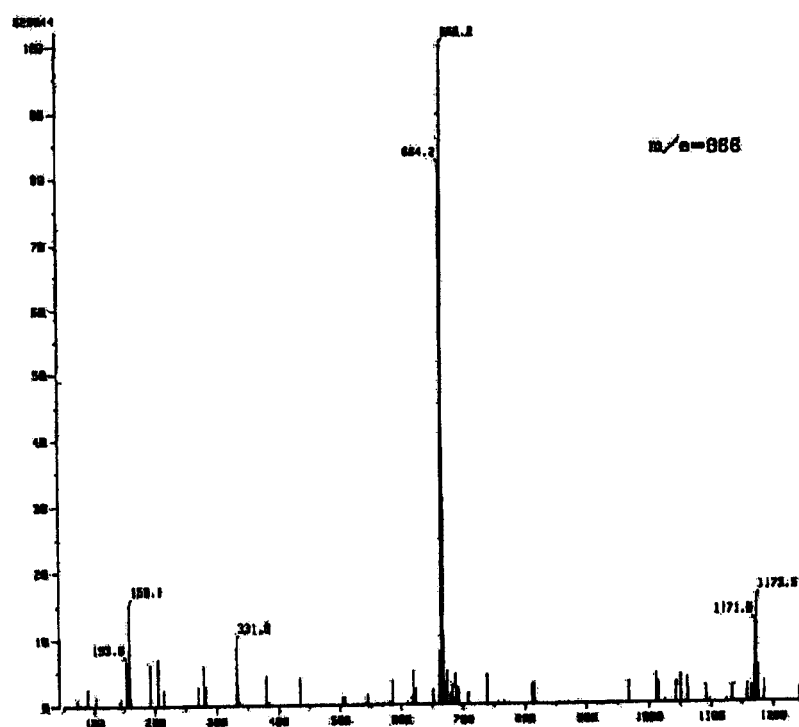


图 26

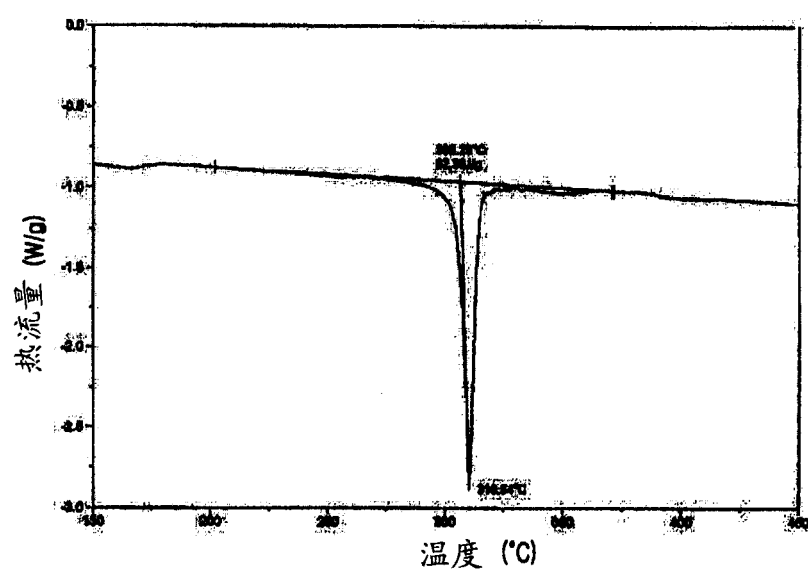


图 27

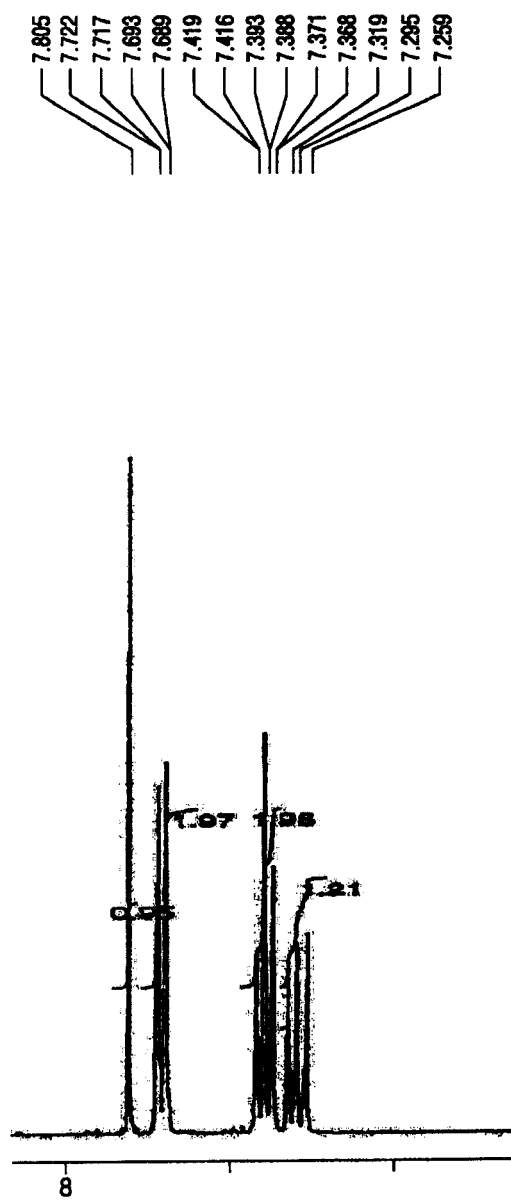


图 28

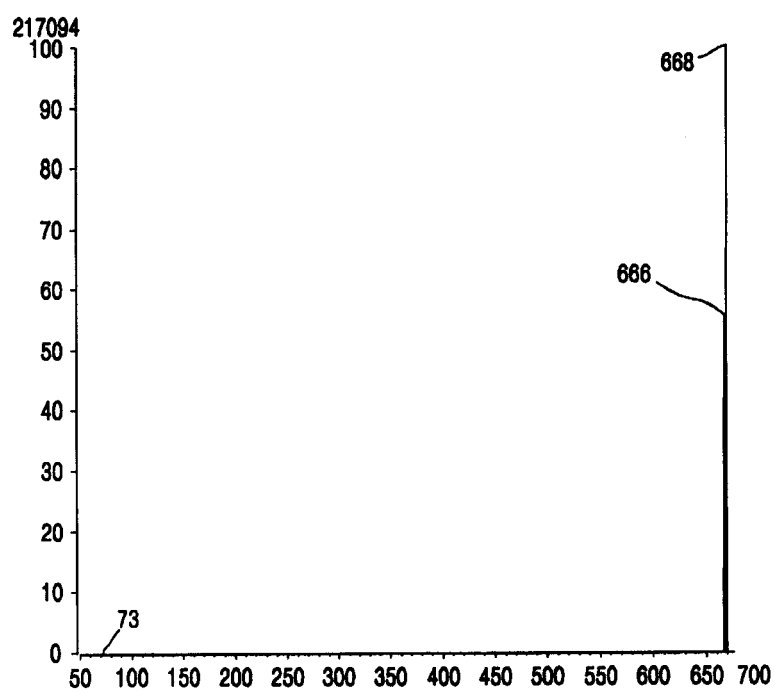


图 30

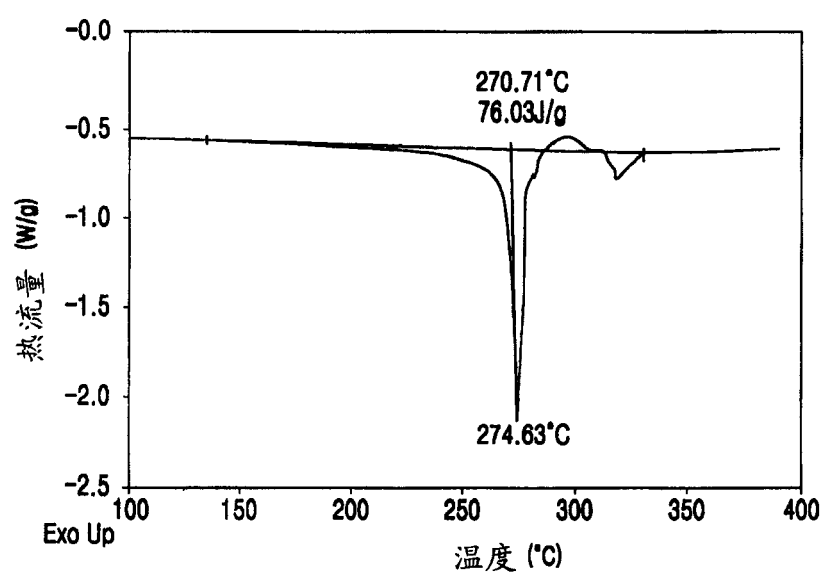


图 31

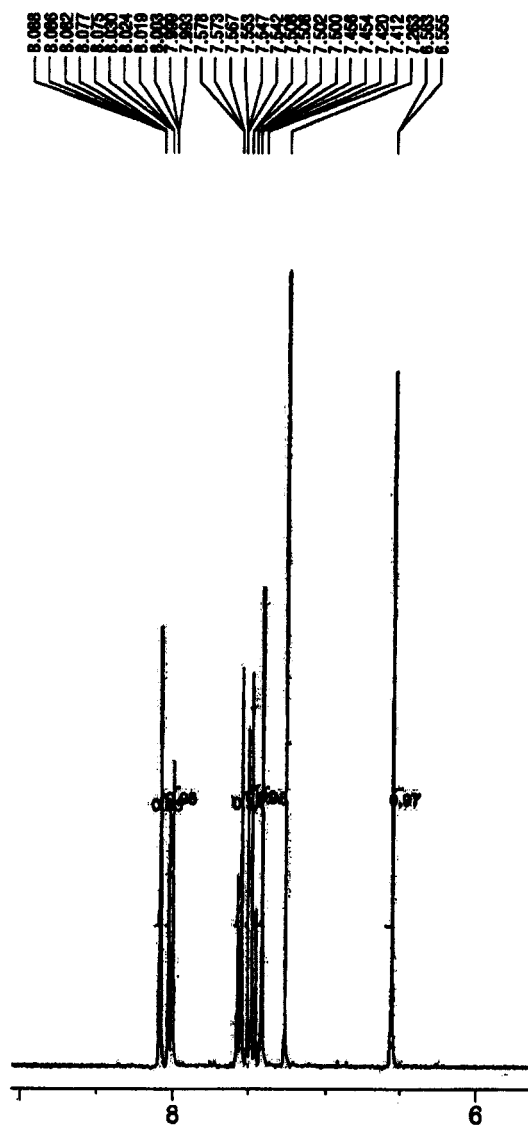


图 32

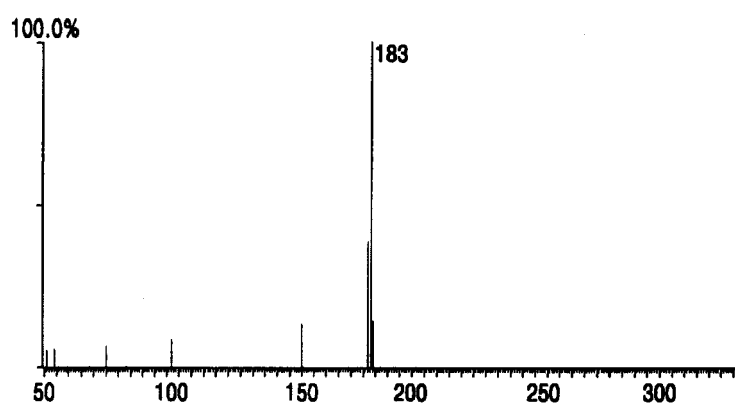
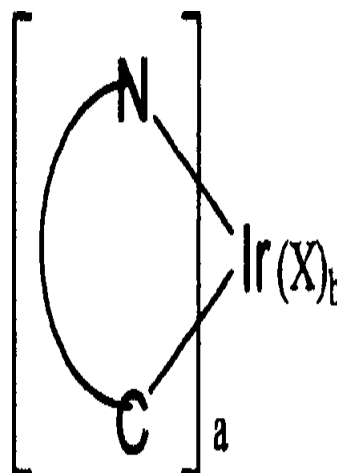


图 33

专利名称(译)	铱化合物及使用该化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN1626540A	公开(公告)日	2005-06-15
申请号	CN200410076658.7	申请日	2004-08-06
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
[标]发明人	朴秀珍 李宽熙 郑东弦 申大烨 权泰赫 洪钟仁		
发明人	朴秀珍 李宽熙 郑东弦 申大烨 权泰赫 洪钟仁		
IPC分类号	H01L51/50 C07C49/92 C07D213/79 C07D217/26 C07D231/12 C07D233/54 C07F15/00 C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1044 C09K2211/185 H05B33/14 Y10S428/917		
优先权	1020030054778 2003-08-07 KR 1020040010414 2004-02-17 KR		
其他公开文献	CN100497358C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供了一种蓝色磷光化合物及使用该化合物的有机电致发光器件。该蓝色磷光化合物用于有机电致发光器件时能发出深蓝色光，且能改善色纯度，并能降低功耗。



(1)