

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580036932.0

[43] 公开日 2008 年 1 月 2 日

[11] 公开号 CN 101098946A

[22] 申请日 2005.9.28

[21] 申请号 200580036932.0

[30] 优先权

[32] 2004.10.29 [33] US [31] 10/977,200

[86] 国际申请 PCT/CN2005/001589 2005.9.28

[87] 国际公布 WO2006/045235 英 2006.5.4

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.26

[71] 申请人 港大科桥有限公司

地址 中国香港薄扶林道

共同申请人 香港科技大学

[72] 发明人 任咏华 黄文忠 郭海成 朱秀玲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张轶东 林 森

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 12 页

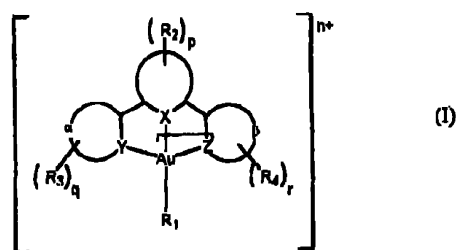
[54] 发明名称

发光的金(III)化合物、其制备和含有它们的
发光装置

[57] 摘要

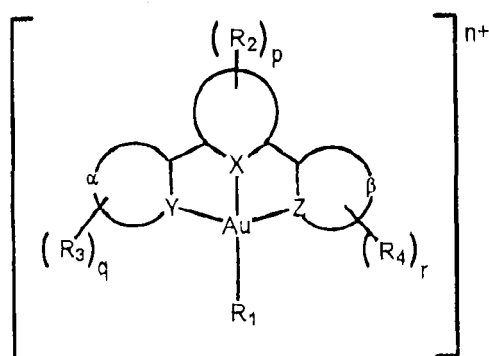
一类含有与金(III)金属中心配位的三齿配体和至少一个强 σ -供体基团并且具有用通式(I)表示的化学结构的发光化合物: 其中 R_1-R_4 各自独立地表示含有氢、卤素、链炔基、取代的链炔基、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、烷氧基、取代的烷氧基、氨基、取代的氨基、氰基、硝基、烷基羰基、烷氧基羰基、芳基羰基、芳氧基羰基、一-或二烷基氨基羰基、烷基羰基氧基、芳基羰基氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基氧基等的基团; X、Y 和 Z 各自独立地表示杂原子或碳; C-X-C 表示芳族或杂环 5-或 6-员环; α 和 β 各自独立地表示芳族或杂环 5-或 6-员环的桥或表示非环部分的断片; C-X、C-Y 和 C-Z 各自独立地表示单键或双键; n 表示

0 或整数; p、q 和 r 表示正整数。这些新的化合物被合成并且发现具有光致发光和电致发光。它们中的一些对于真空沉积是热稳定的并且可以作为新的有机发光装置(OLEDs)的发光材料,发挥发射体和掺杂剂两种作用,产生高亮度和效率。本申请描述了使用这种通过真空沉积、自旋涂层或其他装置制备方法制备的发光化合物的有机发光装置(OLEDs)。电致发光颜色在施加的 DC 电压改变时发生变化,并且电致发光的波长在掺杂剂浓度增加时移动到红色。



1. 一种含有与金(III)金属中心配位的三齿配体和至少一个强 σ -供体基团的发光化合物。

2. 一种具有下面通式(I)所示的化学结构的发光化合物, 其中 $R_1 - R_4$ 各自独立地表示含有氢、卤素、链炔基、取代的链炔基、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、烷氧基、取代的烷氧基、氨基、取代的氨基、氰基、硝基、烷基羰基、烷氧基羰基、芳基羰基、芳氧基羰基、一-或二烷基氨基羰基、烷基羰基氧基、芳基羰基氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基氧基等的基团; X、Y和Z各自独立地表示杂原子或碳; C-X-C表示芳族或杂环5-或6-员环; α 和 β 各自独立地表示芳族或杂环5-或6-员环的桥或表示非环部分的断片; C-X、C-Y和C-Z各自独立地表示单键或双键; n表示0或整数; p、q和r表示正整数。



3. 权利要求2的化合物, 其中所述的化合物可以被沉积为薄膜。

4. 权利要求3的化合物, 其中可以通过升华、真空沉积和自旋涂层来沉积所述的薄层。

5. 权利要求2的化合物, 其中所述的化合物具有光致发光性质。

6. 权利要求5的化合物, 其中所述的化合物具有电致发光性质。

7. 权利要求2的化合物, 其中所述的化合物可以被制成发光装置。

8. 一种发光装置, 其中将权利要求2的化合物用作发光层。

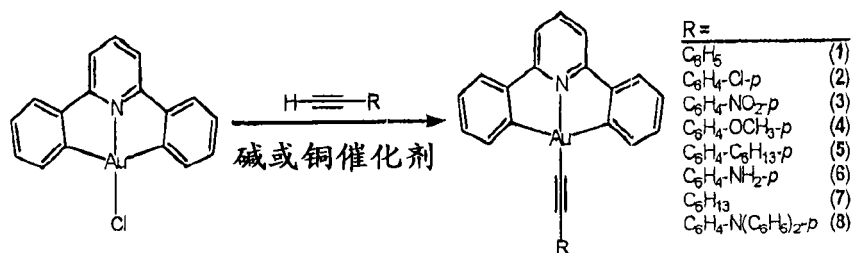
9. 权利要求8的发光装置, 其中权利要求2的化合物被用作发光层中的掺杂剂。

10. 权利要求8的发光装置, 其中所述化合物的发光颜色随着施加

的电压而改变。

11. 权利要求9的发光装置，其中所述化合物的发光带最大值随着掺杂剂的浓度而改变。

12. 一种制备具有与金(III)金属中心配位的三齿配体和至少一个强 σ -供体基团的发光化合物的方法，包括下列反应：



(A) 发明名称

发光的金(III)化合物、其制备和含有它们的发光装置

(B) 交叉对相关申请的引用

没有可申报的。

(C) 有关联邦赞助的研究或开发的声明

没有可申报的。

(D) 引入参考的用光盘提交的材料

没有可申报的。

(E) 发明背景**(1) 发明领域**

本发明涉及一类新的含有三齿配体和具有至少一个强 σ -供体基团的发光的金(III)化合物。此类化合物可以作为基于磷光的有机发光装置(OLEDs)中的发光材料,其中通过改变施加的DC电压或者所述化合物的掺杂浓度可以得到不同的颜色。

(2) 包括根据37 C.F.R. 1.97和1.98公开的信息的有关现有技术

平面显示器的市场吸引了人们的注意和电致发光材料的研发。所用的电致发光材料一般分为共轭聚合物或低分子量的小分子。在用于商业平面显示器的电致发光材料中OLEDs是最重要的候选者,因为OLEDs具有稳健、容易制造和颜色协调、视角宽、高亮度和对比度、低接通电压和低能耗的优点。

一类OLED结构由有机材料的薄膜组成,该薄膜夹在透明导体例如氧化铟锡(ITO)和蒸气沉积的金属阴极之间。当施加电势时,分别由ITO电极和金属阴极注入的金属空穴和电子的重组形成激子。在有机材料中由于激子的辐射弛豫产生电致发光。利用多个有机层来分开空穴和电子传送层可以得到更高性能的装置。

虽然由有机聚合物产生的电致发光在数年之前已有报道[Kaneto,

K.; Yoshino, K.; Koa, K.; Inuishi, Y. Jpn. J. Appl Phys. 18, 1023 (1974)], 但是仅仅是在有关聚(对-亚苯基亚乙烯基) (PPV)产生黄绿色电致发光之后, 人们才非常关注发光聚合物和OLEDs[Burroughs, J.H.; Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Marks, N.; Friend, R.H.; Burn, P.L.; Holmes, A.B., Nature 347, 539 (1990)]。不久后, 类似的研究报导了利用PPV衍生物作为发光聚合物[Braun, D.; Heeger, A J., Appl. Phys. Lett. 58, 1982 (1991)]。从那时起人们为了改进性质研究了许多新的电致发光聚合物。

1965年在浸泡在液体电解质中的蒽晶体中发现有机材料的电致发光[Helfrich, W.; Schneider, W. G. Phys. Rev. Lett. 14, 229 (1965)]。虽然低操作电压可以利用蒽薄膜和固体电极来获得, 但是遇到了此类单层装置效率非常低。有机小分子三(喹啉酸)铝(Alq3)的高效绿色电致发光在1987年被首次报导[Tang, C.W.; VanSlyke, S.A. Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)]。公开了具有高效率的低操作电压的双层OLED, 其中Alq3被用作放射层和电子传输层。随后具有三层结构的装置的改进产生更好的性能和更高的效率。

利用磷光材料从单重和三重激发态产生发光已经提高了一些OLED效率。一种方法, 特别是对于小分子OLED来说, 是通过掺杂重金属中心来有效地获取三重态激发, 这提高了自旋轨道偶合并由此系间窜越到三重态。在1998中, Baldo等证实磷光电致发光装置并且通过使用铂(II) 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩(PtOEP)作为染料具有高量子效率[Baldo, M.A.; O'Brien, D.F.; You, Y.; Shoustikow, A.; Sibley, S.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. Nature 395, 151 (1998)]。一种其中Alq3的发射层掺杂有PtOEP的多层装置在650 nm下具有强发射, 这归因于PtOEP的三重态激发。已知环金属化的铱(III)具有磷光并且是另一类用于高效OLEDs的材料。Baldo等报导称fac-三(2-苯基吡啶)铱(III)[Ir(ppy)₃]作为磷发光材料的应用, 在OLED中该材料被掺杂在作为主体的4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)中, 产生高量子效率[Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P.E.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)]。此外, fac-三(2-苯基吡啶)铱(III)[Ir(ppy)₃]作为磷光敏化剂用于高效荧光OLED [Baldo, M. A.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. Nature, 403,

750 (2000)]。利用磷发光体的概念和较高数量的发射, 在由Ir(ppy)₃和DCM2掺杂层组成的多层OLED中发现了[2-甲基-6-[-(2,3,6,7-四氢-1H,5H-苯并[II]喹啉-9-基)-乙基]-4H-吡喃-4-亚基]丙二腈(DCM2)产生的高效红色荧光。在敏化过程中, 能量被从Ir(ppy)₃转移到DCM2, 产生这种高效荧光。

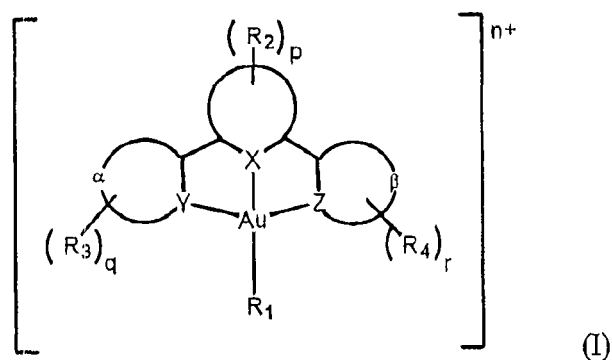
除了发射效率提高之外, 带来发射色彩变化的性能也非常重要。大多数常规方法包括使用具有不同发射特性的不同发光材料或多组分混合的发光材料的混合物用于颜色调谐。使用单一发光材料作为掺杂剂来产生不止一种发射颜色的实例非常罕见。最近的研究证明, 通过利用磷光材料经过改变偏压的方向或者掺杂剂的浓度可以得到单一发射性掺杂剂的不同发射颜色。Welter等报导称由半导体聚合物PPV和磷光钉聚吡啶掺杂剂组成的简单OLED的制造[Welter, S.; Krüner, K.; Hofstraat, J.W.; De Cola, D. *Nature*, 421, 54 (2003)]。在正向偏压(bias)时, 观察到发磷光的钉聚吡啶掺杂剂激发态产生的红色发射, 同时OLED在反向偏压时发射出绿色发射光, 其中最低激发单重态的PPV是流行的。Adamovich等报导称使用了一系列的发磷光的[2-(4,6-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'}]β-二酮酸铂(II)作为OLED中的单一掺杂剂[Adamovich, V.; Brooks, J.; Tamayo, A.; Alexander, A.M.; Djurovich, P.R.; D'Andrade, B.W.; Adachi, C.; Forrest, S.R.; Thompson, M.E. *New J. Chem.* 26, 1171 (2002)]。在这样的OLED中观察到单体物质的蓝色发射光和聚集体的橙色发射光并且传送发射光的相对强度随着掺杂水平的增加而提高。因此, 电致发光的颜色可以通过改变掺杂剂的浓度来调谐, 并且可以在具有相等的单体带和聚集体带强度的掺杂浓度下获得OLED的白色发光源。在两种情况中, OLED的电致发光颜色的改变可以通过外部刺激或制造条件的改变来完成, 同时保持发光材料相同。

尽管最近感兴趣的是电致磷光材料, 特别是具有重金属中心的金属配合物, 但是大多数工作已经集中在铱(III)、铂(II)和钌(II)的应用, 而其他金属中心相对较少广泛地被开发。与已知具有丰富发光性质的等电子铂(II)化合物相反, 很少报导发光的金(III)化合物, 可能这是因为存在低能d-d配体场(LF)态和金(III)金属中心的亲电性。将强σ-供体配体引入到金(III)化合物来增强发光性质, 这被认为是由于增大了d

-d分裂。Yam等首先证实金(III)芳基化合物是光稳定的并且能够显示感兴趣的光致发光性质,甚至在室温下也可以出现这种发光[Yam, V. W. W.; Choi, S.W.K.; Lai, T.F.; Lee, W.K. J. Chem. Soc, Dalton Trans. 1001(1993)]。另一感兴趣的供体配体是炔基。尽管事实上许多金(I)炔基化合物是已知的并且已被证实具有感兴趣的发光性质,但金(III)炔基化合物的化学基本上被忽略,除了文献中简单报导了6-苄基-2,2'-联吡啶的炔基金(III)化合物的合成之外[Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Pinna, M. V.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Manassero, M. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2823 (1999)],但其发光行为仍然完全未被开发。本发明人在此描述了具有三齿配体和至少一个强 σ -供体基团的发光的金(III)化合物的设计、合成和光致发光行为,并且这样的化合物作为电致磷光材料用于以高效率在OLEDs中产生强的电致发光。

(F) 发明简述

本发明涉及新的发光的金(III)化合物、其制备和含有它们的OLED。所述的化合物具有通式(I)所示的化学结构:



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地代表选自下列的取代基: 氢、卤素、链炔基、取代的链炔基、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、烷氧基、取代的烷氧基、氨基、取代的氨基、氰基、硝基、烷基羰基、烷氧基羰基、芳基羰基、芳氧基羰基、单-或二烷基氨基羰基、烷基羰基氧基、芳基羰基氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基氧基等; X、Y和Z各自独立地表示杂原子或碳; C-X-C表示芳族或杂环5-或6-员环; α 和 β 各自独立地表示芳族或杂环5-或6-员环的桥或非环状部分的断片; C-X、C-Y和C-Z各自

独立地表示单键或双键； n 是0或整数；以及 p 、 q 和 r 是正整数。本发明的化合物各自含有一个三齿配体和至少一个与金(III)金属中心配位的强 σ -供体基团。

本发明的发光金(III)化合物在光致激发下经三重激发态表现出光致发光。本发明的优选化合物是热稳定的和挥发性的，从而确保通过升华或真空沉积形成薄层。

本发明还涉及通式(I)的发光化合物作为装配在OLEDs内的磷发光体或掺杂剂以产生电致发光的应用。在一实施方式中，在OLED中用作磷发光体或掺杂剂的发光材料可以含有与一个三齿配体和至少一个强 σ -供体配体配位的金(III)化合物。

在本发明的OLED中，发光化合物被包含在发光层中或者作为掺杂剂被排列在一对电极之间。利用本发明的发光化合物作为无电子阻隔层的发光层的OLED的典型结构按照图1中所示的顺序：阳极/空穴传送层/作为发光层的发光的金(III)化合物/电子注入层/阴极。

利用本发明的发光化合物作为有电子阻隔层的发光层的OLED的典型结构按照图2中所示的顺序：阳极/空穴传送层/作为发光层的发光的金(III)化合物/空穴阻隔层/电子注入层/阴极。

利用本发明的发光化合物作为有电子阻隔层的掺杂剂的OLED的典型结构按照图3中所示的顺序：阳极/空穴传送层/掺杂在主体中的发光的金(III)化合物/空穴阻隔层/电子传送层/阴极。

(G) 附图简述

图1表示利用本发明的发光化合物作为无电子阻隔层的发光层的OLED的结构。

图2表示利用本发明的发光化合物作为有电子阻隔层的发光层的OLED的结构。

图3表示利用本发明的发光化合物作为有电子阻隔层的掺杂剂的OLED的结构。

图4表示化合物1在二氯甲烷中在298°K下具有的UV-可见光吸收和发射光谱。没有对发射波长进行仪器校正。

图5表示化合物4在二氯甲烷中在298°K下具有的UV-可见光吸收和发射光谱。没有对发射波长进行仪器校正。

图6表示化合物6在二氯甲烷中在298°K下具有的UV-可见光吸收和发射光谱。没有对发射波长进行仪器校正。

图7表示化合物8在二氯甲烷中在298°K下具有的UV-可见光吸收和发射光谱。没有对发射波长进行仪器校正。

图8表示化合物1在298°K下的固态(薄膜)发射光谱。没有对发射波长进行仪器校正。

图9表示化合物8在298°K下的固态(薄膜)发射光谱。没有对发射波长进行仪器校正。

图10A表示具有ITO/NPB(60nm)/化合物1(30nm)/Alq₃(10nm)/LiF(1 nm)/Al(90 nm)的结构的多层OLED。

图10B表示装置1(参见图1)在不同的施加DC电压下的电致发光光谱;在450-480 nm的范围内将发射强度标准化。

图11A表示具有ITO/TPD(70 nm)/化合物1(10nm)/Alq₃(40 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(150 nm)结构的装置2(参见图2)的多层OLED。

图11B表示在施加7V DC电压时装置2(参见图2)的电致发光光谱。

图11C表示装置2(参见图2)的电流密度和亮度相对于电压的特性。

图11D表示装置2(参见图2)的电流和功率相对于电流密度的特性。

图12A表示具有装置3(参见图3)ITO/TPD(70 nm)/化合物8(30 nm)/BCP(30nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(150 nm)的结构的多层OLED。

图12B表示在施加9V DC电压时装置3(参见图3)的电致发光光谱。

图12C表示装置3(参见图3)的电流密度和亮度相对于电压的特性。

图12D表示装置3(参见图3)的电流和功率相对于电流密度的特性。

图13A表示具有结构:ITO/TPD(40 nm)/掺杂有(X%)化合物8(30 nm)的CBP/BCP(20 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(150 nm)[X=1(装置4a)、3(装置4b)、6(装置4c)、12(装置4d)、18(装置4e)、100(装置4f)]的装置4的多层OLED。

图13B表示装置4a-f在含有不同浓度的化合物8 1%(装置4a)、3(装置4b)、6(装置4c)、12(装置4d)、18(装置4e)、100(装置4f)作为掺杂剂在施加12V DC电压时的标准化的电致发光光谱。

图14A表示装置5: ITO/TPD(70 nm)/CBP(化合物8, 6wt%)(30 nm)/TPBi(60nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm)。

图14B表示装置5的电流密度和发光相对于电压的曲线。

图14C表示装置5的电流和功率相对于电流密度的曲线。

图14D表示量子效率相对于电流密度的曲线。插图：装置5的光谱特性。

(H) 发明详述

本发明涉及一类含有一个三齿配体和至少一个强 σ -供体基团的金(III)化合物的合成、光谱表征和发光性质；和此类化合物作为发光材料在OLEDs中用以以高效率和亮度提供电致发光的用途。这些化合物具有下列结构特征：

- (1) 至少一个处于+3氧化态的金金属中心；
- (2) 所述的一个金金属中心具有4个配位位点；
- (3) 一个与金金属中心配位的具有1-3个芳族环或杂环环的三齿配体；
- (4) 一个与金金属中心配位的单齿配体；
- (5) 至少一个与金金属中心配位的强 σ -供体配体；和
- (6) 化合物是带电的或中性的。

与已知显示丰富的发光性质的等电子铂(II)化合物相反，很少观察到金(III)化合物发射光。金(III)化合物缺少发光行为可能归因于位于低位的d-d配体场(LF)态的存在和金(III)金属中心的亲电性。金(III)芳基化合物[Yam, V.W.W.; Choi, S.W.K.; Lai, T.F.; Lee, W.K. J. Chem. Soc, Dalton Trans. 1001(1993)]却是例外，其中它们甚至在室温下表现出令人感兴趣的发光性质并且在光辐射下具有光稳定性。不希望受理论的约束，相信强 σ -供体配体与金(III)的偶联使金属中心更加富含电子，由此升高了d-d态的能量，因此通过增强发射态总体数量的机会来提高或增强发光。一类含有一个三齿配体和至少一个强 σ -供体配体的金(III)化合物将在下文中被详细说明。

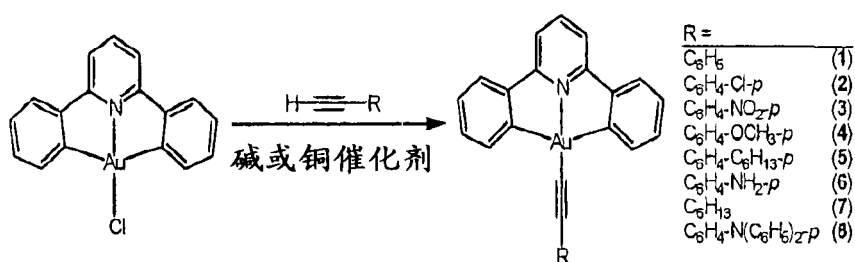
本发明的发光金(III)化合物可以通过真空沉积、自旋涂层或其他已知制备方法形成薄膜。已经利用本发明的化合物作为发光材料或作为发射层中的掺杂剂而制成了不同的多层OLEDs。一般，OLEDs由一个阳极和一个阴极组成，其间是空穴传送层、发光层和电子传送或注入层。

通过下列非限定实施例更具体地举例说明本发明，应理解在不脱离本发明的范围和实质下可以对本发明进行变化和改进。

实施例1

合成和表征

按照下列方法合成化合物1-8。按照文献报导的方法的改进方案制备[Wong, K.H.; Cheung, K.K.; Chan, M.C.W.; Che, C.M. *Organometallics*, 17, 5305(1998)]前体化合物[Au(C[^]N[^]C)Cl]。通过使[Au(C[^]N[^]C)Cl]与不同的炔烃在碱或铜催化剂的存在下于有机溶剂中反应来合成所需化合物。例如，向[Au(C[^]N[^]C)Cl]、最终的炔烃和Et₃N在脱气二氯甲烷溶液中的混合物内加入CuI。将该反应混合物在氮气气氛和室温下搅拌6小时。将粗产物通过柱色谱在硅胶上纯化，用二氯甲烷作为洗脱剂。从乙醚缓慢扩散到化合物的二氯甲烷溶液中而得到浅黄色晶体。



化合物1-8的特征光谱性质如下：

[Au(C[^]N[^]C)C≡C - C₆H₅] (化合物1)

收率：88%。¹H NMR (300MHz, CH₂Cl₂, 298°K, 相对于Me₄Si): δ 8.04 (dd, 7.4和1.0 Hz, 2 H, C[^]N[^]C), 7.92 (t, 8.0 Hz, 1 H, C[^]N[^]C), 7.62 (m, 4 H, C[^]N[^]C和C₆H₅), 7.54 (d, 8.0 Hz, 2 H, C[^]N[^]C), 7.26 - 7.44 (m, 7 H, C[^]N[^]C和C₆H₅); 正性EI-MS: m/z 527 [M]⁺; IR (KBr): 2147 cm⁻¹ ν(C≡C); C₂₅H₁₆NAu的元素分析计算值(实测值): C 56.93 (56.57), H 3.04 (3.05), N 2.66 (2.66)。

[Au(C[^]N[^]C)C≡C - C₆H₄ - Cl - *p*] (化合物2)

收率：85%。¹H NMR (300 MHz, CH₂Cl₂, 298°K, 相对于Me₄Si):

δ 8.00 (dd, 7.2和1.0 Hz, 2 H, C^NC), 7.90 (t, 8.0 Hz, 1 H, C^NC), 7.50 – 7.60 (m, 6 H, C^NC和C₆H₄), 7.25 – 7.42 (m, 6 H, C^NC和C₆H₄); 正性EI – MS: m/z 562 [M]⁺; IR (KBr): 2157 cm⁻¹ ν (C $\equiv$ C); C₂₅H₁₅NClAu • 1/2H₂O的元素分析计算值(实测值): C 52.59 (52.85), H 2.80 (2.66), N 2.45 (2.40)。

[Au(C^NC)C $\equiv$ C – C₆H₄ – NO₂ – ^] (化合物3)

收率: 80%。¹H NMR (400 MHz, CH₂Cl₂, 298°K, 相对于Me₄Si): δ 8.22 (d, 9.0 Hz, 2 H, C₆H₄), 8.00 (dd, 7.6和1.2 Hz, 2 H, C^NC), 7.94 (t, 8.0 Hz, 1 H, C^NC), 7.73 (d, 9.0 Hz, 2 H, C₆H₄), 7.64 (dd, 7.6和1.2 Hz, 2 H, C^NC), 7.55 (d, 8.0 Hz, 2 H, C^NC), 7.41 (dt, 7.3和1.3 Hz, 2 H, C^NC), 7.32 (dt, 7.3和1.3 Hz, 2 H, C^NC); 正性EI – MS: m/z 572 [M]⁺; IR (KBr): 2146 cm⁻¹ ν (C $\equiv$ C); C₂₅H₁₅N₂O₂Au的元素分析计算值(实测值): C 51.64 (51.62), H 2.75 (2.69), N 4.82 (4.75)。

[Au(C^NC)C $\equiv$ C – C₆H₄ – OCH₃ – p] (化合物4)

收率: 86%。¹H NMR (400 MHz, CH₂Cl₂, 298°K, 相对于Me₄Si): δ 8.02 (dd, 7.6和1.0 Hz, 2 H, C^NC), 7.90 (t, 8.0 Hz, 1 H, C^NC), 7.60 (dd, 7.6和1.0 Hz, 2 H, C^NC), 7.50 – 7.56 (m, 4 H, C^NC和C₆H₄), 7.40 (dt, 7.3和1.3 Hz, 2 H, C^NC), 7.27 (dt, 7.3和1.3 Hz, 2 H, C^NC), 6.91 (d, 8.9 Hz, 2 H, C₆H₄), 3.88 (s, 3 H, OCH₃); 正性EI – MS: m/z 557 [M]⁺; IR (KBr): 2157 cm⁻¹ ν (C $\equiv$ C); C₂₆H₁₈NOAu • 1/2H₂O的元素分析计算值(实测值): C 55.12 (55.15), H 3.36 (3.28), N 2.47 (2.48)。

[Au(C^NC)C $\equiv$ C – C₆H₄ – C₆H₁₃ – p] (化合物5)

收率: 75%。¹H NMR (300 MHz, CH₂Cl₂, 298°K, 相对于Me₄Si): δ 8.00 (dd, 7.4和1.0 Hz, 2 H, C^NC), 7.87 (t, 8.0 Hz, 1 H, C^NC), 7.57 (dd, 7.4和1.0 Hz, 2 H, C^NC), 7.47 – 7.51 (m, 4 H, C^NC和C₆H₄), 7.37 (dt, 7.3和1.3 Hz, 2 H, C^NC), 7.24 (dt, 7.3和1.3 Hz, 2 H, C^NC), 7.18 (d, 8.3 Hz, 2 H, C₆H₄), 2.64 (t, 7.7 Hz, 2 H, CH₂)

-CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 1.64 (m, 2 H, CH₂-CH₂-(CH₂VCH₃), 1.34 (m, 6 H, CH₂-CH₂-(CH₂VCH₃), 0.90 (t, 7.0 Hz, 3 H, CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃); 正性EI-MS: m/z 611 [M]⁺; IR (KBr): 2149 cm⁻¹ v(C≡C); C₃₁H₂₈NAu • 1/2H₂O的元素分析计算值 (实测值): C 60.00 (59.91), H 4.68 (4.60), N 2.26 (2.25)。

Au(C[^]N[^]C)C≡C - C₆H₄ - NH₂ - p] (化合物6)

收率: 80%。¹H NMR (300 MHz, CH₂Cl₂, 298°K, 相对于Me₄Si): δ 8.07 (dd, 7.4和1.0 Hz, 2 H, C[^]N[^]C), 7.92 (t, 8.0 Hz, 1 H, C[^]N[^]C), 7.65 (dd, 7.4和1.0 Hz, 2 H, C[^]N[^]C), 7.56 (d, 8.0 Hz, 2 H, C[^]N[^]C), 7.39 - 7.45 (m, 4 H, C[^]N[^]C和C₆H₄), 7.30 (dt, 7.5和1.3 Hz, 2 H, C[^]N[^]C), 6.67 (d, 8.6 Hz, 2 H, C₆H₄), 3.84 (s, 2 H, NH₂); 正性EI-MS: m/z 542 [M]⁺; IR (KBr): 2143 cm⁻¹ v(C≡C); C₂₅H₁₇N₂Au • 1/2H₂O的元素分析计算值 (实测值): C 54.45 (54.59), H 3.27 (3.13), N 5.08 (5.04)。

[Au(C[^]N[^]C)C≡C - C₆H₁₃] (化合物7)

收率: 85%。¹H NMR (300 MHz, CH₂Cl₂, 298°K, 相对于Me₄Si): δ 8.00 (dd, 7.2和1.0 Hz, 2 H, C[^]N[^]C), 7.90 (t, 8.0 Hz, 1 H, C[^]N[^]C), 7.62 (dd, 7.2和1.0 Hz, 2 H, C[^]N[^]C), 7.53 (d, 8.0 Hz, 4 H, C[^]N[^]C), 7.40 (dt, 7.3和1.3 Hz, 2 H, C[^]N[^]C), 7.28 (dt, 7.3和1.3 Hz, 2 H, C[^]N[^]C), 2.49 (t, 6.9 Hz, 2 H, CH₂-(CH₂V(CH₂VCH₃), 1.63 - 1.71 (m, 4 H, CH₂-(CH₂)₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.40 (m, 4 H, CH₂-(CH₂V(CH₂VCH₃), 0.95 (t, 7.0 Hz, 3 H, CH₂-(CH₂)₂-(CH₂)₂-CH₃); 正性EI-MS: m/z 536 [M]⁺; IR (KBr): 2155 cm⁻¹ v(C≡C); C₂₅H₂₄NAu的元素分析计算值 (实测值): C 56.08 (55.96), H 4.52 (4.60), N 2.62 (2.53)。

[Au(C[^]N[^]C)C≡C - C₆H₄ - N(C₆H₅)₂ - p] (化合物 8)

收率: 72%。收率: 80 %。¹H NMR (300 MHz, CH₂Cl₂, 298°K, 相对于Me₄Si): δ 8.05 (dd, 7.2和1.2 Hz, 2 H, C[^]N[^]C), 7.92 (t, 8.0 Hz, 1 H, C[^]N[^]C), 7.64 (dd, 7.2和1.2 Hz, 2 H, C[^]N[^]C), 7.56 (d, 8.0 Hz,

2 H, C^NC), 7.48 (d, 8.8 Hz, 2 H, C^NC), 7.42 (t, 7.2 Hz, 2 H, C^NC H's), 7.32 – 7.26 (m, 6H, C^NC, C₆H₄和N – C₆H₅), 7.14 – 7.02 (m, 8H, C^NC, C₆H₄和N – C₆H₅); 正性EI – MS: m/z 694 [M]⁺; IR (KBr): 2143 cm⁻¹ ν(C≡C); C₃₇H₂₅N₂Au • 1/2H₂O的元素分析计算值(实测值): C 60.85 (61.10), H 3.67 (3.53), N 3.78 (3.80)。

UV – 可见光吸收性质

在二氯甲烷中在298°K下所有发光的金(III)化合物在312 – 327 nm处具有强吸收带并且在362 – 426 nm处具有中等强度振动结构的吸收带。1 – 8的光物理数据被概括在表1中。通常, 电子吸收能对于链炔基配体的本性不敏感。低能振动结构的吸收带具有1310 – 1380 cm⁻¹的振动级数间距, 对应于C^NC配体的骨架振动频率。此类低能吸收被归属于配体内(IL)的π – π*跃迁。化合物6和8的电子吸收光谱中各自出现的另一肩峰分别位于约415和426 nm处(参见图6和7)。由于具有富电子的氨基取代基的链炔基配体具有更好的电子供体性质, 可能存在位于低位的链炔基 – 至 – 二芳基吡啶配体 – 至 – 配体的电荷传递(LLCT)跃迁。所以化合物6和8中的低能吸收被归属于配体内(EL)的π – π*(C^NC)/LLCT π (C≡C – C₆H₄ – NR₂ – p) → π*(C^NC)跃迁。

光致发光性质

与大多数其他非发射性或者只在低温下发光的Au(III)化合物不同, 化合物1 – 8以溶液态在室温下在468 – 625 nm处具有强发光。通常, 发现化合物的发射能量对于链炔基配体的性质不敏感(图1和2)。发现化合物1 – 5和7在二氯甲烷中和室温下具有振动结构的发射带并且最大值位于473 nm。约1300 cm⁻¹的振动级数间隔与激发态起源中的三齿配体的C=C和C=N拉伸频率一致。与电子吸收研究中的低能吸收带类似, 将发光归定于起源于三齿C^NC配体的金属 – 扰动的配体内³[π – π*]态。化合物6和8在二氯甲烷中室温下具有低能的无结构发射带。固态的化合物1 – 8的发射光谱在约570nm处显示了低能的无结构带(图4和5)。固态发射相对于溶液态发射的红移归因于C^NC配体的π堆积导致的激基配体内发射, 可能是因为固体分子的有序填充所致。

表1 化合物1-8的光物理数据

化合物	介质 (T[K])	吸收	发射
		λ_{max} [nm] (ϵ_{max} [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹])	λ_{max} [nm]
1	CH ₂ Cl ₂ (298)	312 (19890), 322 (19980), 364 (5050), 381 (5870), 402 (4870)	476, 506, 541, 582
	固体(298)		588
	薄膜 (298) ^a		568
2	CH ₂ Cl ₂ (298)	312 (19400), 322 (19640), 365(4640), 382(5170), 402(4305)	476, 506, 539, 584
	固体(298)		558
3	CH ₂ Cl ₂ (298)	312肩峰(27160), 327 (36005), 364肩峰(17995), 382 肩峰 (10170), 403 (5630)	477, 508, 546, 593
	固体(298)		563
4	CH ₂ Cl ₂ (298)	312 (13820), 322 (13455), 362 (6400), 380 (6245), 400 (4190)	474, 505, 539, 584
	固体(298)		555
5	CH ₂ Cl ₂ (298)	312 (17855), 322 (18100), 363 (5785), 381 (5945), 401 (4455)	475, 505, 538, 583
	固体(298)		556
6	CH ₂ Cl ₂ (298)	310 (19195), 322肩峰(15680), 365 (8855), 381 (10100), 399 (8300), 415 肩峰 (3410)	611
	固体(298)		585
7	CH ₂ Cl ₂ (298)	311 (14775), 320 (13925), 364 (3810), 380 (4900), 400 (4280)	473, 505, 537, 583
	固体(298)		555
8	CH ₂ Cl ₂ (298)	312 (37090), 322 (38325), 364 (8525), 384 (10040), 400 (10035), 426 肩峰 (4145)	625
	薄膜 (298) ^a		564

^a 通过真空沉积制备

实施例2

图10A表示装置1的一个举例说明的OLED结构：ITO/4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯(NPB) (60 nm)/化合物1(30 nm)/三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃) (10 nm)/LiF(1 nm)/Al(90 nm)。NPB和Alq₃分别充当空穴传送材料和电子传送或注入材料。在不同的施加DC电压下的装置1的电致发光光谱如图10B所示。通常，在施加DC电压下观察到NPB在450-520 nm范围内的发射带和化合物1在约585 nm处的发射带。在较低的DC电压下，化合物1产生的发射比NPB的发射带更强。在增加DC电压时，化合物1：NPB的相对发射强度比逐渐降低。所以，可以通过施加不同的DC电压使装置1的发射颜色从橙色调谐为绿色。

实施例3

图11A表示装置2的一个举例说明的OLED结构：ITO/N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-[1,19-联苯基]-4,4'-二胺(TPD) (70 nm)/化合物1(10 nm)/Alq₃(40 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(150 nm)。TPD作为空穴传送材料。装置2的电致发光光谱如图11B所示。EL光谱显示只在约585 nm处出现一个带。将化合物1的EL光谱与光致发光(PL)光谱充分对比，表明EL和PL两者都由相同的激发态或相同类型的激子产生，这归因于C[^]N[^]C配体的 π 堆积导致的激基配体内发射。图11C和11D表示装置2的特性和电流密度、亮度和电压之间的关系；以及电流、功率和电流密度之间的关系。开启电压是约5V。

实施例4

图12A表示装置3的一个举例说明的OLED结构：ITO/TPD (70 nm)/化合物8(30 nm)/2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)(30 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(150 nm)。BCP作为空穴阻隔材料。装置3的电致发光光谱如图12B所示。EL光谱表示只在约580 nm处存在一个带。将化合物8的EL光谱与光致发光(PL)光谱充分比较(如图5所示)，表明EL和PL两者都由相同的激发态或相同类型的激子产生，这归因于C[^]N[^]C配体的 π 堆积导致的激基配体内发射。图12C和12D表示装置3的特性和电流密度、亮度和电压之间的关系；以及电流、功率和电流密度之间的关系。开启电压是约6.5V。相对较高的开启电压是由于发射层厚度增加(30 nm)并且引入了附加的空穴阻隔层。

实施例5

图13A表示一般的OLED结构：ITO/TPD (70 nm)/掺杂了(X%)化合物8的4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)(30 nm)/BCP(30 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(150 nm)[X = 1(装置4a)、3(装置4b)、6(装置4c)、12(装置4d)、18(装置4e)、100(装置4f)]。CBP作为主体材料。图13B表示在施加12V DC电压时具有不同浓度的作为掺杂剂的化合物8的装置4a-f的标准化EL光谱。显然在掺杂剂浓度增加时EL带从500 nm红移到580 nm。由于装置4的发射层是通过化合物8和主体的同时真空沉积法来制

造的，较高掺杂剂浓度的化合物8可以使分子的级数更高并且堆积更好，产生更强的C[^]N[^]C配体的 π 堆积，并且由此产生较低能量的激基配体内发射。所以，可以在本发明中实现导致浓度依赖性颜色调谐的EL颜色对于发光金(III)化合物掺杂浓度的依赖性。

实施例6

制造了具有下列OLED结构：制备ITO/TPD(70 nm)/CBP(化合物8, 6wt%)(30nm)/1,3,5 - 三(2' - (1' - 苯基 - 1' - H - 苯并咪唑)苯(TPBi)(60nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm)(图13)的装置5。装置5通过使用TPBi作为电子传送材料得到了较高的效率，该材料具有比Alq₃更高的迁移率。在图13B举例说明了装置5的特性，该图显示(a)电流密度和亮度相对于电压的曲线；(b)电流和功率相对于电流密度的曲线；和(c)量子效率相对于电流密度的曲线。插图：装置5的光谱特性。

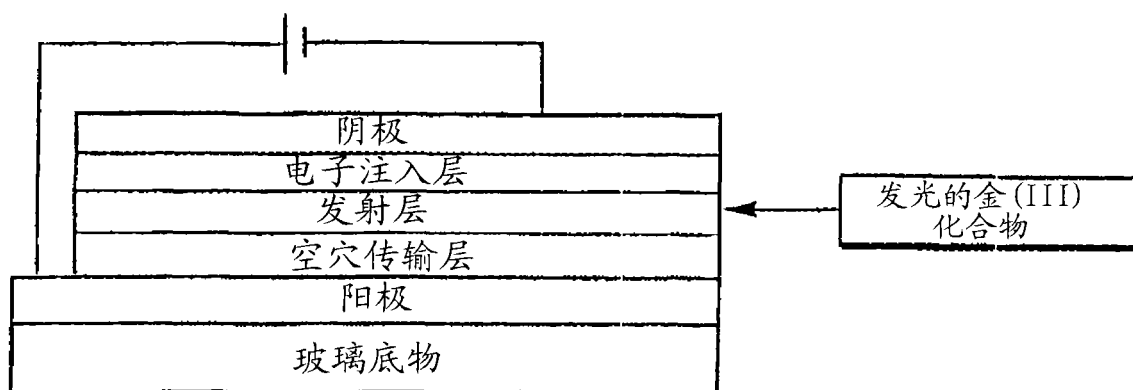


图 1

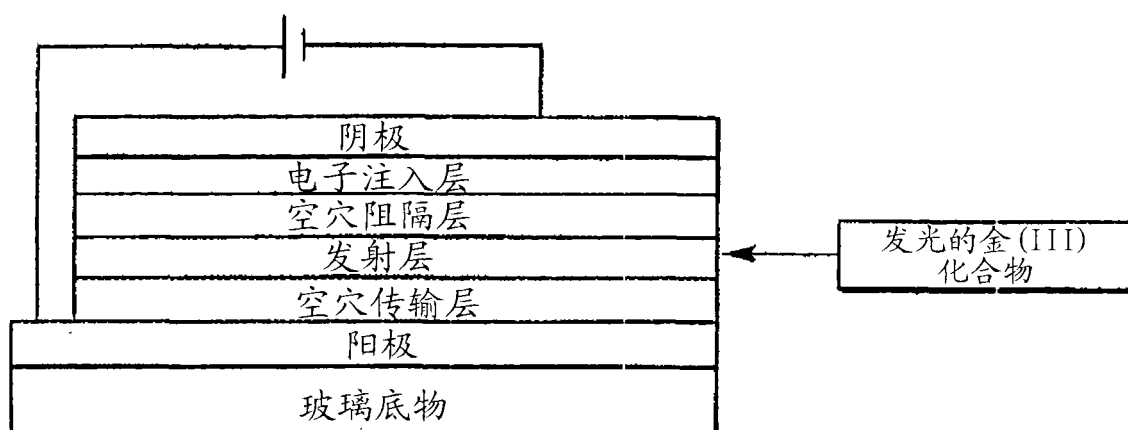


图 2

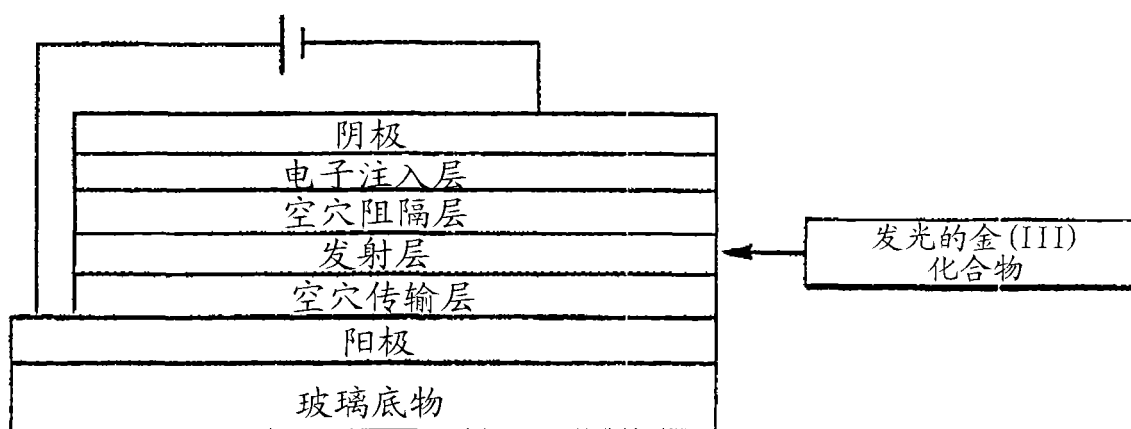


图 3

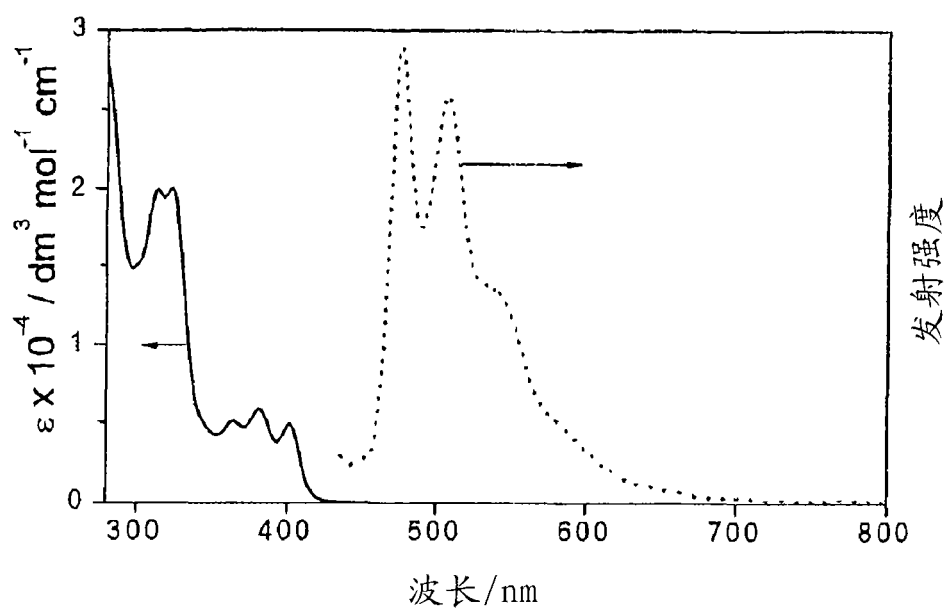


图 4

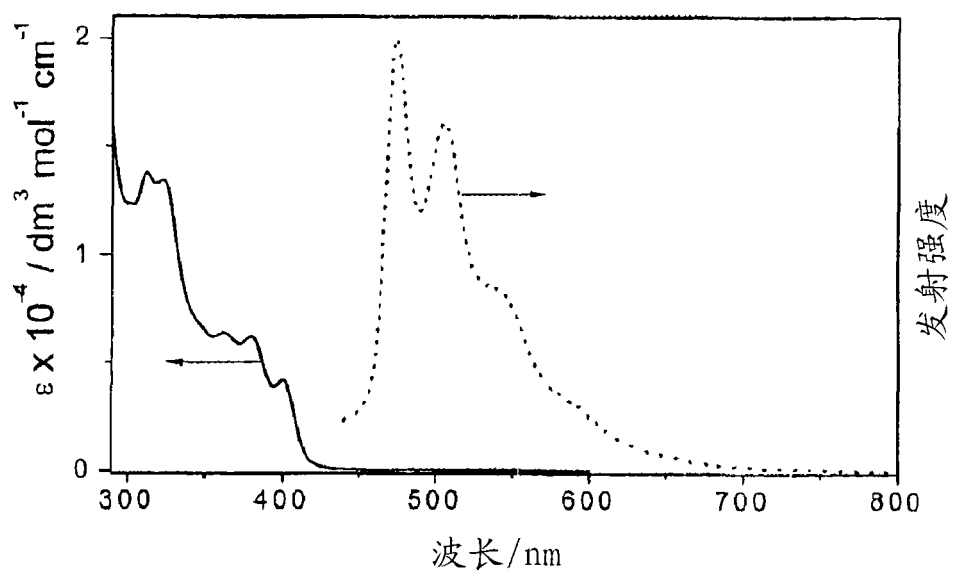


图 5

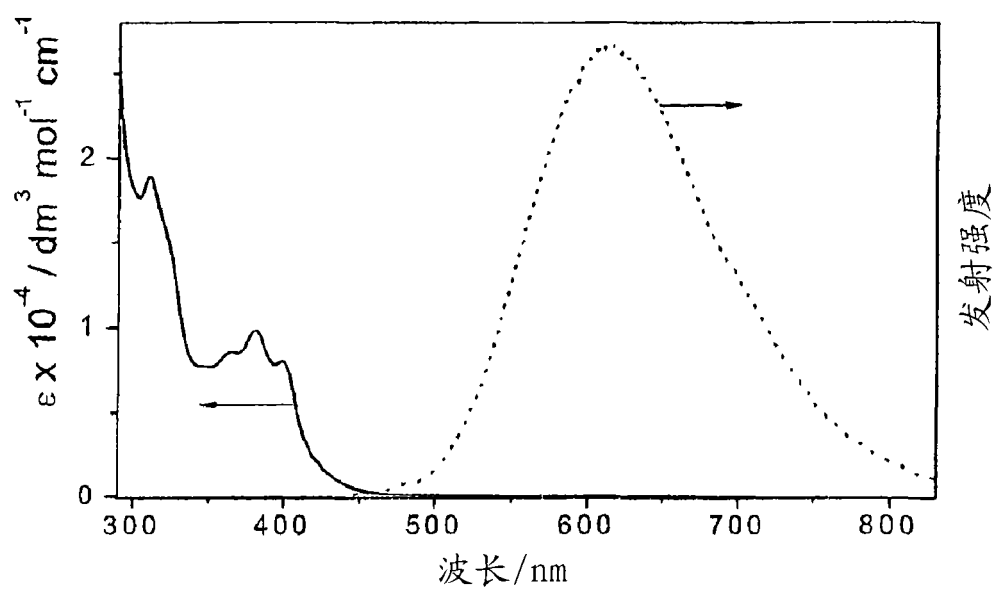


图 6

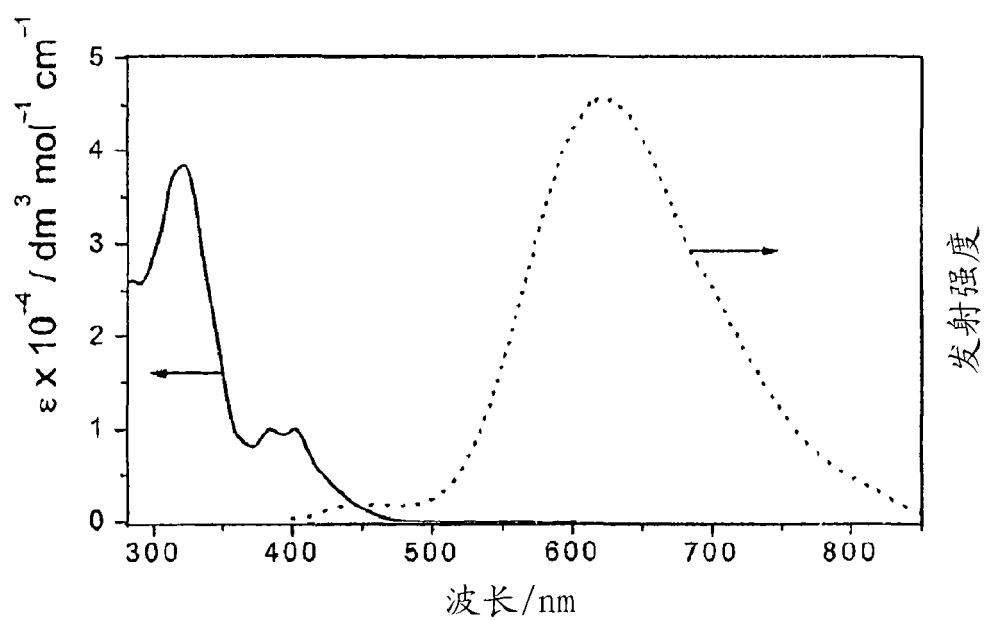


图 7

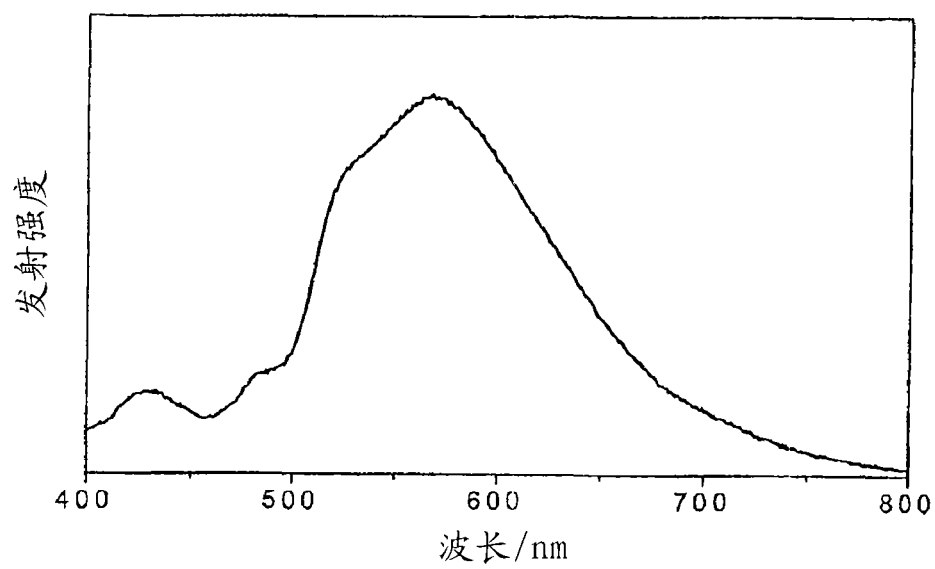


图 8

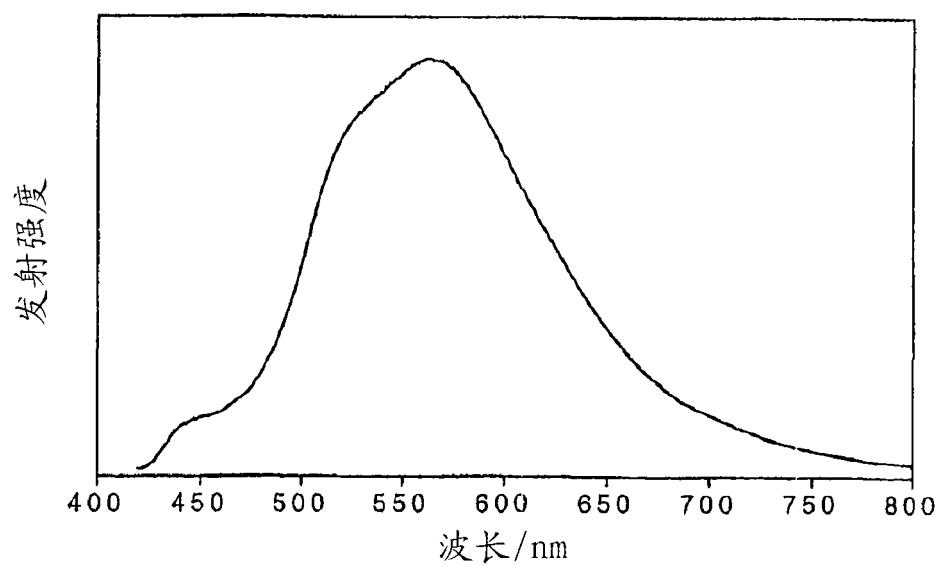


图 9

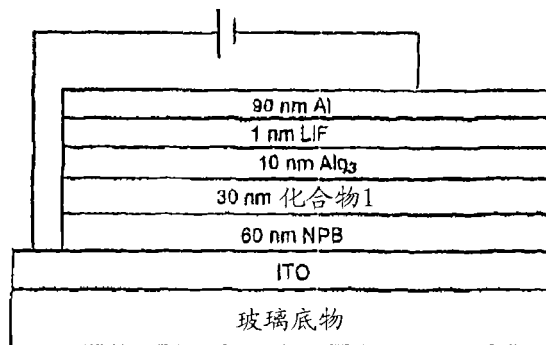


图 10A

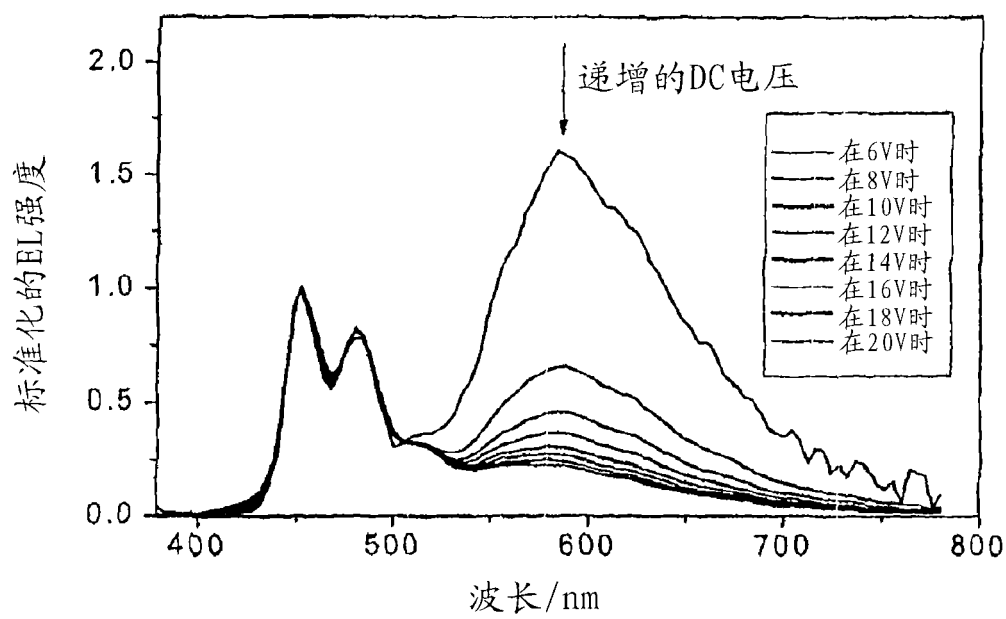


图 10B

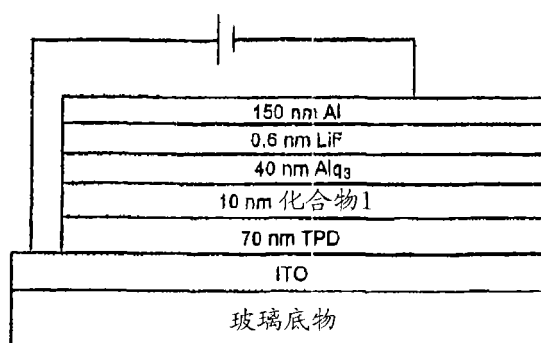


图 11A

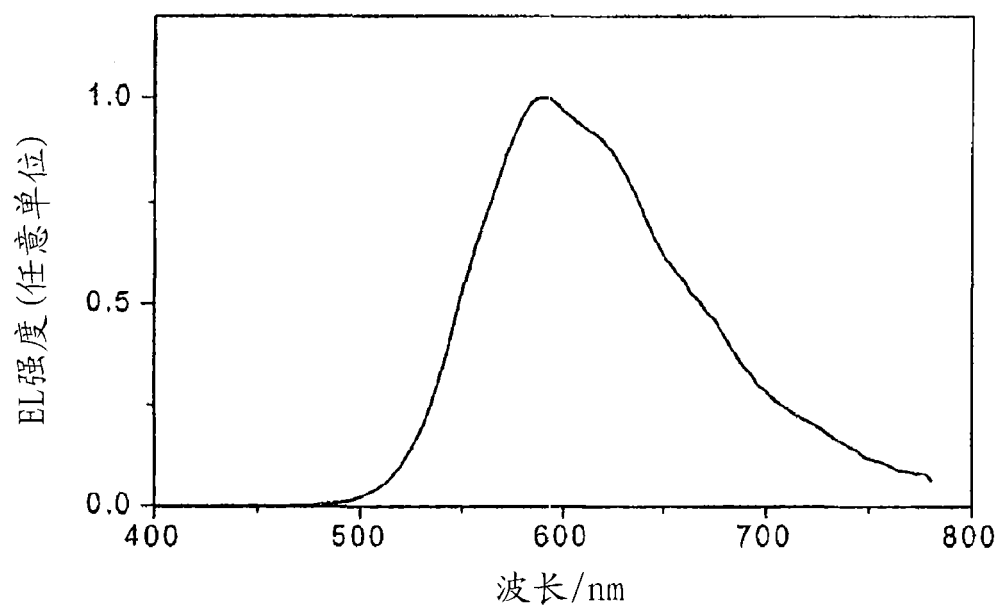


图 11B

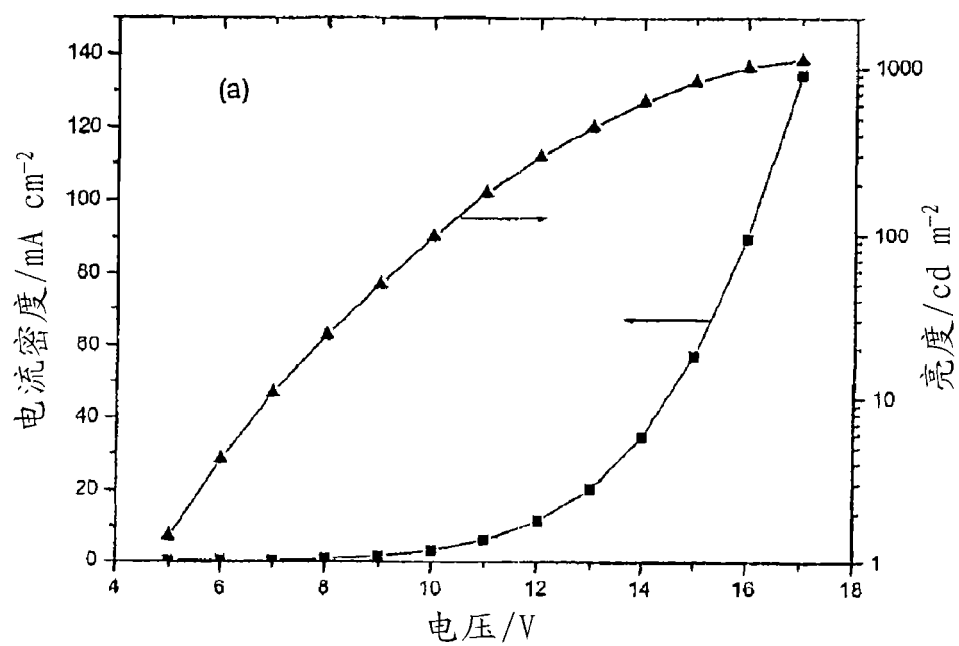


图 11C

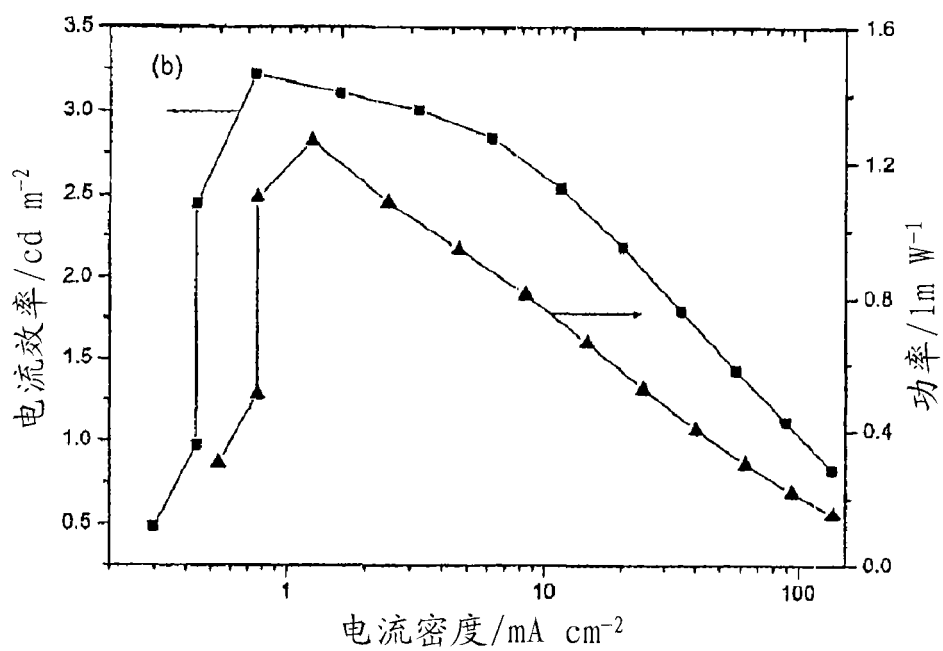


图 11D

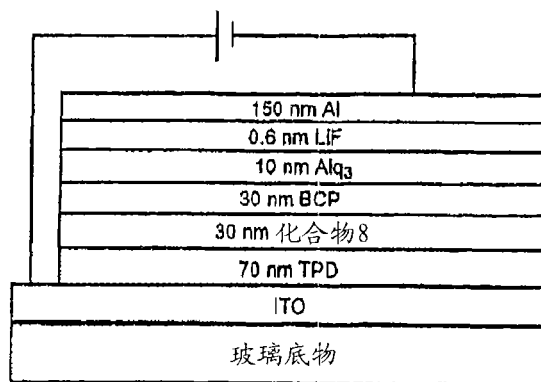


图 12A

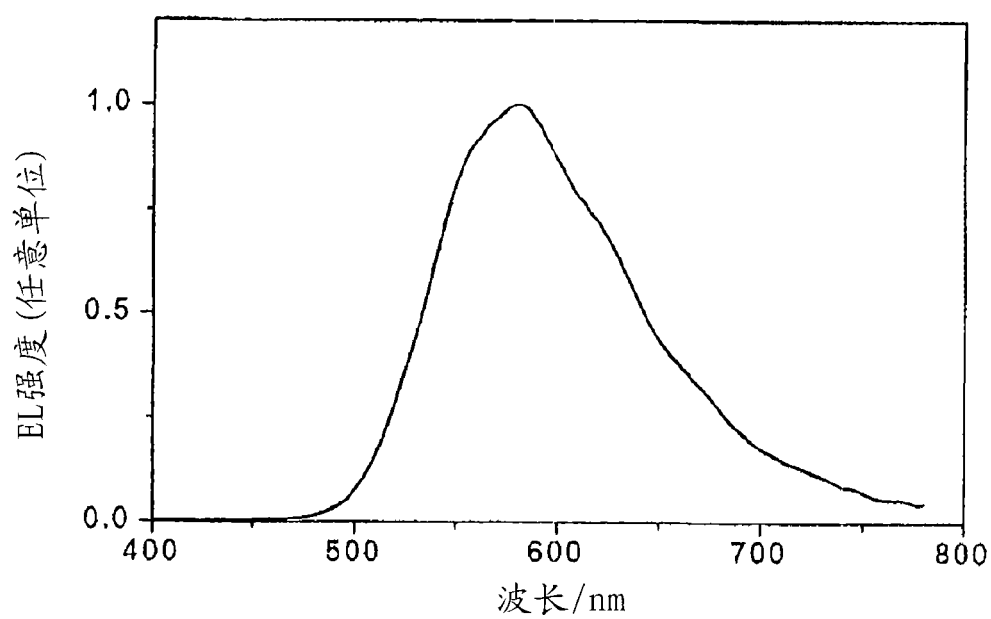


图 12B

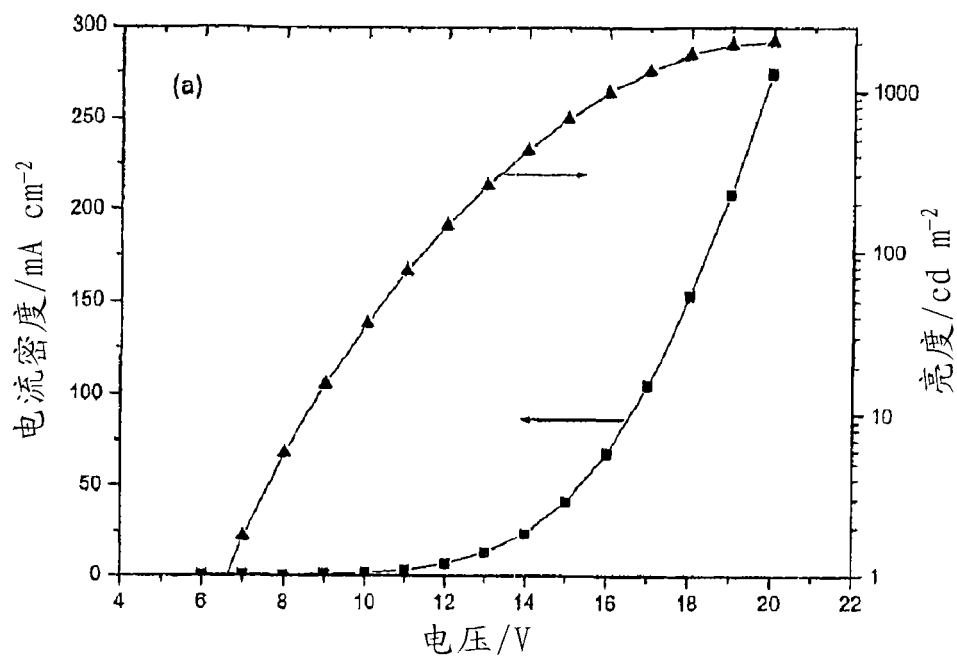


图 12C

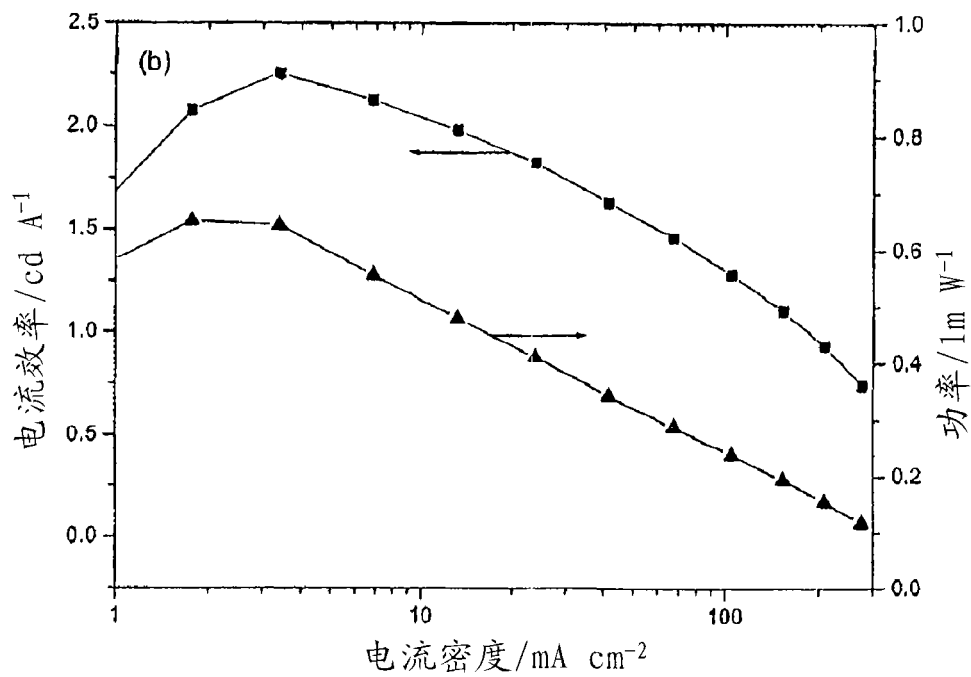


图 12D

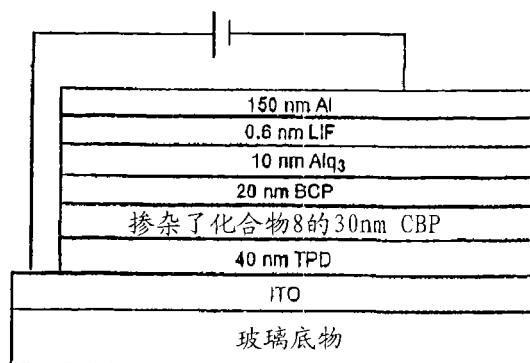


图 13A

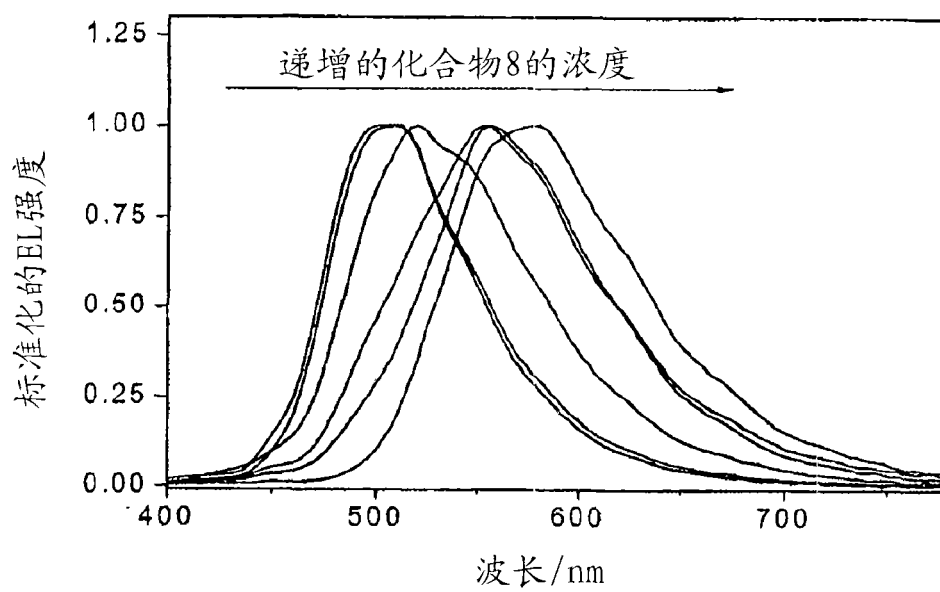


图 13B

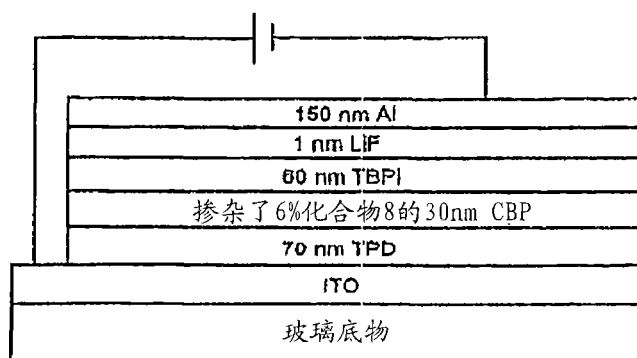


图 14A

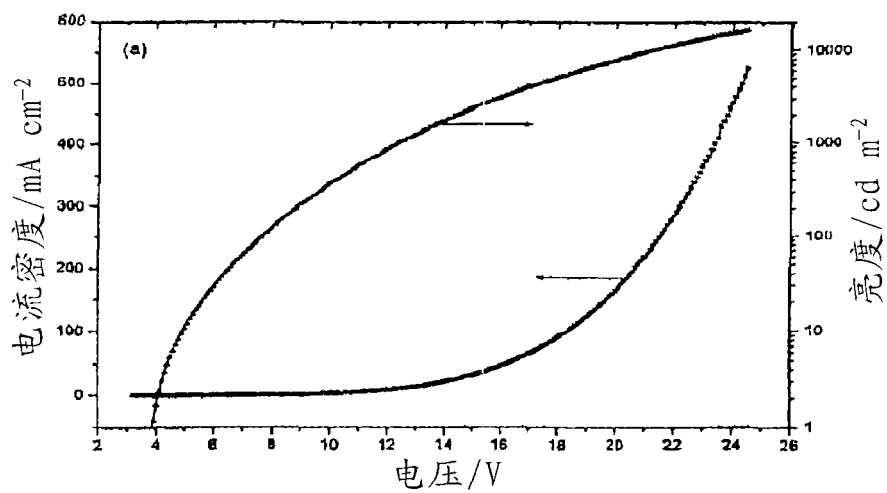


图 14B

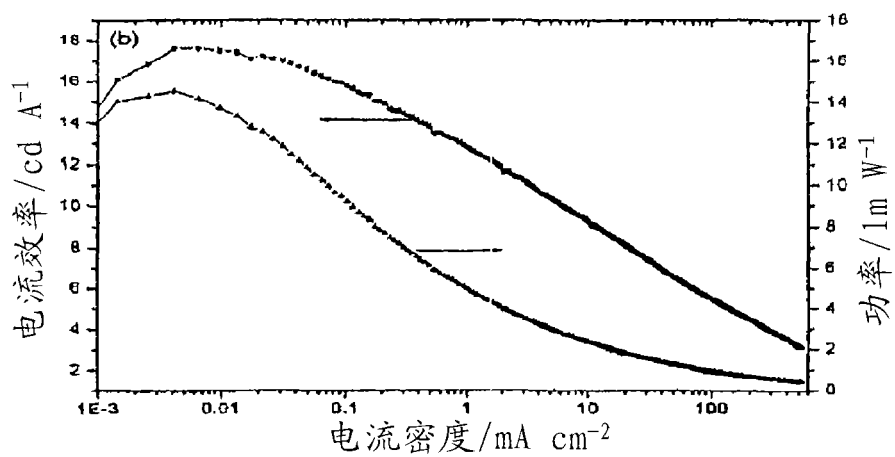


图 14C

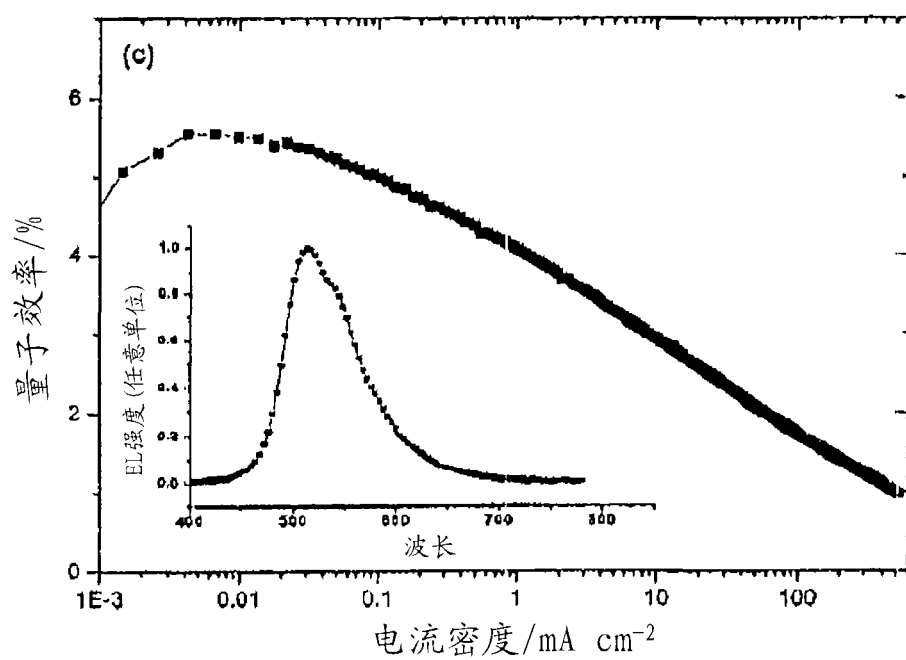


图 14D

专利名称(译)	发光的金(III)化合物、其制备和含有它们的发光装置		
公开(公告)号	CN101098946A	公开(公告)日	2008-01-02
申请号	CN200580036932.0	申请日	2005-09-28
[标]申请(专利权)人(译)	港大科桥有限公司 香港科技大学		
申请(专利权)人(译)	港大科桥有限公司 香港科技大学		
当前申请(专利权)人(译)	港大科桥有限公司 香港科技大学		
[标]发明人	任咏华 黄文忠 郭海成 朱秀玲		
发明人	任咏华 黄文忠 郭海成 朱秀玲		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0084 C09K2211/1007 C09K2211/1029 H01L51/0059 H05B33/14 C09K11/06 C09K2211/188 H01L51/0062 Y10S428/917 C07F1/00 H01L51/0081 H01L51/5016		
代理人(译)	林森		
优先权	10/977200 2004-10-29 US		
其他公开文献	CN101098946B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一类含有与金(III)金属中心配位的三齿配体和至少一个强 σ -供体基团并且具有用通式(I)表示的化学结构的发光化合物：其中R1-R4各自独立地表示含有氢、卤素、链炔基、取代的链炔基、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、烷氧基、取代的烷氧基、氨基、取代的氨基、氰基、硝基、烷基羰基、烷氧基羰基、芳基羰基、芳氧基羰基、一-或二烷基氨基羰基、烷基羰基氧基、芳基羰基氧基、芳氧基羰基、芳氧基羰基氧基等的基团；X、Y和Z各自独立地表示杂原子或碳；C-X-C表示芳族或杂环5-或6-员环； α 和 β 各自独立地表示芳族或杂环5-或6-员环的桥或表示非环部分的断片；C-X、C-Y和C-Z各自独立地表示单键或双键；n表示0或整数；p、q和r表示正整数。这些新的化合物被合成并且发现具有光致发光和电致发光。它们中的一些对于真空沉积是热稳定的并且可以作为新的有机发光装置(OLEDs)的发光材料，发挥发射体和掺杂剂两种作用，产生高亮度和效率。本申请描述了使用这种通过真空沉积、自旋涂层或其他装置制备方法制备的发光化合物的有机发光装置(OLEDs)。电致发光颜色在施加的DC电压改变时发生变化，并且电致发光的波长在掺杂剂浓度增加时移动到红色。

