

[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 200680037289.8

[43] 公开日 2008 年 10 月 15 日

[11] 公开号 CN 101287810A

[22] 申请日 2006.10.6

[21] 申请号 200680037289.8

[30] 优先权

[32] 2005.10.7 [33] EP [31] 05109324.3

[32] 2006.1.31 [33] EP [31] 06101070.8

[86] 国际申请 PCT/EP2006/067134 2006.10.6

[87] 国际公布 WO2007/042474 英 2007.4.19

[85] 进入国家阶段日期 2008.4.7

[71] 申请人 索维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 陈省昊 郑玉相 金永仁 玄明浩

李在旭 尹雄燦

穆罕默德·哈贾·纳泽鲁丁

塞德里克·克莱因

迈克尔·格雷泽尔

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

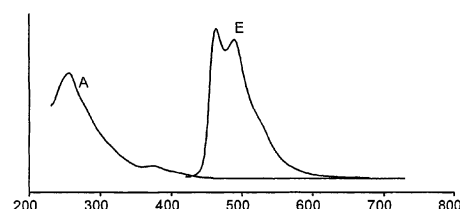
权利要求书 6 页 说明书 33 页 附图 6 页

[54] 发明名称

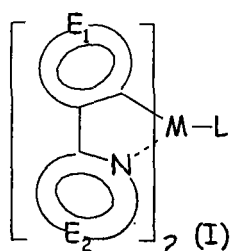
发光材料

[57] 摘要

本发明涉及包括新型邻位金属化过渡金属配合物 $[C^N]_2ML$ 的发光材料，包括螯合单离子配体 (L)，也称作辅助配体。意想不到地发现，当所述辅助配体包括带有具有足够给电子性质的取代基取代芳环时，所述配体 (L) 有利地参与到发光过程中，使发光向更高能量发生显著移动 (蓝移) 并使得配合物 $[C^N]_2ML$ 的发光效率产生明显改进。本发明的另一个目的在于所述发光材料的用途和包括所述发光材料的有机发光器件。



1. 包括式 (I) 配合物的发光材料:



其中:

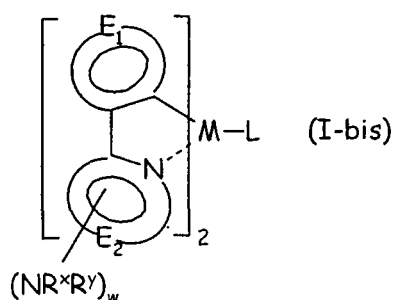
M 代表原子序数至少为 40 的过渡金属, 优选第 8-12 族, 更优选 Ir 或 Pt, 最优选 Ir;

E_1 代表形成 5-或 6-元芳环或杂芳环所需的非金属原子团, 任选与另外的芳香族部分或非芳环稠合, 所述环任选具有一个或多个取代基, 任选与包括 E_2 的环形成稠合结构, 所述环通过 sp^2 杂化的碳配位到金属 M 上;

E_2 代表形成 5-或 6-元杂芳环所需的非金属原子团, 任选与另外的芳香族部分或非芳环稠合, 所述环任选具有一个或多个取代基, 任选与包括 E_1 的环形成稠合结构, 所述环通过 sp^2 杂化的氮配位到金属 M 上;

L 是螯合单离子配体, 也称作辅助配体, 通过至少一个氧原子和至少一个 sp^2 杂化的氮原子配位到金属 M 上, 包括至少一个芳环和/或杂芳环, 所述环包括至少一个选自以下的取代基: 卤素, 如 -Cl, -F, -Br; -OR₀; -SR₀; -N(R₀)₂; -P(OR₀)₂ 和 -P(R₀)₂; 其中 R₀ 是 C₁-C₆ 烷基, 氟代-或全氟烷基, 如 -CH₃, -nC₄H₉, -iC₃H₇, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ 或 C₁-C₆ 烷基, 具有一个或多个醚基的氟代或全氟烷基, 如 -CH₂-(CH₂-O-CH₂)_n-CH₃, -CH₂-[CH₂(CH₃)-O-CH₂]_n-CH₃, -(CF₂O)_n-C₂F₅, n 为 1-8 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的发光材料, 包括下式(I-bis)的配合物:

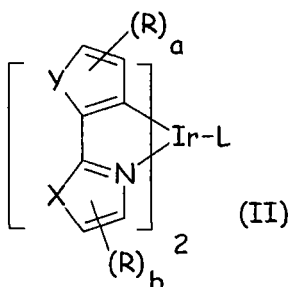


其中 E_1 , E_2 , M , L 具有如上述定义的含义,

R^x 和 R^y 在每次出现时彼此相同或不同, 选自 C_1 - C_6 烷基, 氟代-或全氟烷基, 如 $-CH_3$, $-nC_4H_9$, $-iC_3H_7$, $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 或 C_1 - C_6 烷基, 具有一个或多个醚基的氟代或全氟烷基; 且

w 是 1-4 的整数。

3. 前述权利要求任一项的发光材料, 包括符合下式 (II) 的配合物:



其中,

L 具有与上述定义相同的含义;

X 是选自 $-CH=CH-$, $-CR=CH-$, $-CR=CR-$, $N-H$, $N-R^1$, O , S 或 Se 的基团; 优选 X 是选自 $-CH=CH-$, $-CR=CH-$ 或 S 的基团; 最优选 X 是 $-CH=CH-$;

Y 是选自 $-CH=CH-$, $-CR=CH-$, $-CR=CR-$, $N-H$, $N-R^1$, O , S 或 Se 的基团; 优选 Y 是选自 $-CH=CH-$, $-CR=CH-$ 或 S 的基团; 最优选 Y 是 $-CH=CH-$;

R 在每次出现时是相同或不同的, 是 F , Cl , Br , NO_2 , CN ; 含 1-20 个碳原子的直链或支链或环状烷基或烷氧基或二烷基氨基, 其各自中的一个或多个不相邻的 $-CH_2-$ 基团可被 $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, 或 $-CONR^2-$ 代替,

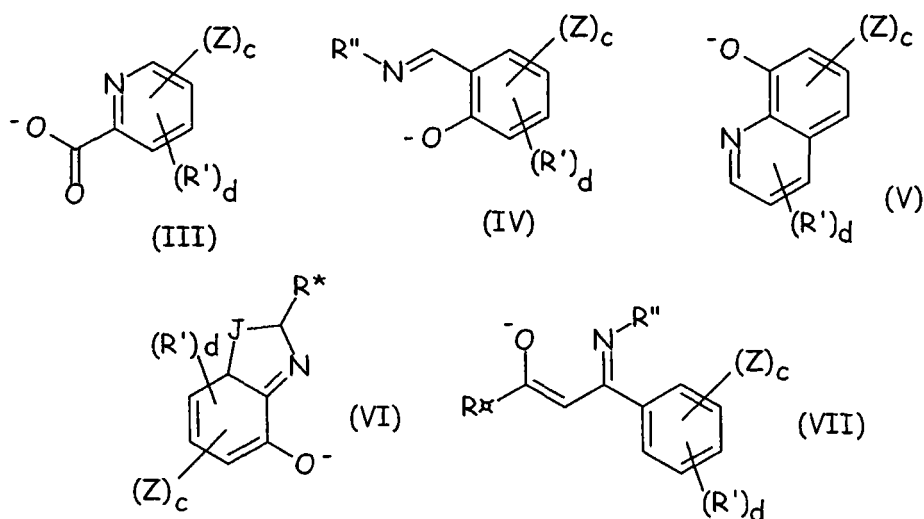
且其各自中的一个或多个氢原子可被 F 代替；可被一个或多个非芳族基团-R 取代的含 4-14 个碳原子的芳基或杂芳基；和在相同环上或在两个不同环上的多个取代基 R 随后可一起形成另外的单或多环的环系，任选为芳香族的；

R^1 和 R^2 在每次出现时彼此是相同或不同的，且各自是 H 或含 1-20 个碳原子的脂族或芳族烃基；

a 是 0-4 的整数；

b 是 0-4 的整数。

4. 根据任一项的前述权利要求所述的发光材料，其中所述螯合单离子配体 (L) 选自下式(III)-(VII)代表的结构或其互变异构体：



其中：

Z 是选自以下的取代基：卤素，如 -Cl, -F, -Br; -OR₀; -SR₀; -N(R₀)₂; -P(OR₀)₂ 和 -P(R₀)₂; 其中 R₀ 是 C₁-C₆ 烷基, 氟代-或全氟烷基，如 -CH₃, -nC₄H₉, -iC₃H₇, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ 或 C₁-C₆ 烷基，具有一个或多个醚基的氟代或全氟烷基，如 -CH₂-(CH₂-O-CH₂)_n-CH₃, -CH₂-[CH₂(CH₃)-O-CH₂]_n-CH₃, -(CF₂O)_n-C₂F₅, n 为 1-8 的整数；

J 是选自 -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R¹, O, S 或 Se 的基团；

R', R*, R[□] 在每次出现时彼此是相同或不同的，代表 F, Cl, Br,

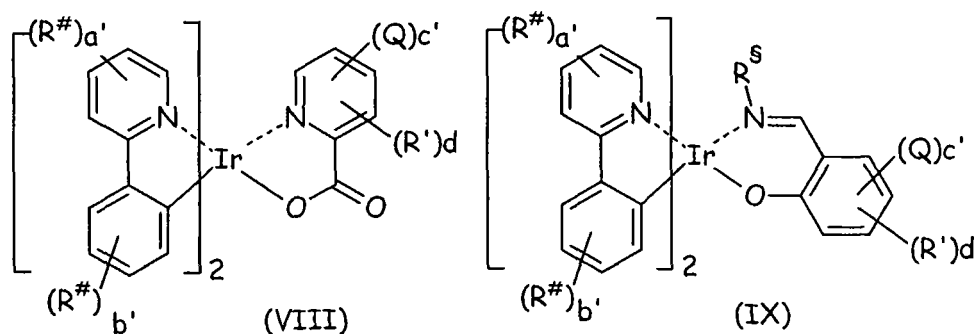
NO₂, CN; 含 1-20 个碳原子的直链或支链或环状烷基或烷氧基, 其各自中的一个或多个不相邻的-CH₂-基团可被-O-, -S-, -NR¹-,或-CONR²-代替, 且其各自中的一个或多个氢原子可被 F 代替; 或可被一个或多个非芳族基团-R'取代的含 4-14 个碳原子的芳基或杂芳基; 和在相同环上或在两个不同环上的多个取代基 R'随后可一起形成另外的单或多环的环系, 任选为芳香族的;

R'', R¹ 和 R² 在每次出现时彼此是相同或不同的, 且各自是 H 或含 1-20 个碳原子的脂族或芳族烃基, 任选被取代;

c 是 1-3 的整数;

d 是 0-4 的整数。

5. 根据权利要求 4 的发光材料, 包括下面式(VIII)或(IX)的配合物:



其中:

R'和 d 的含义与上述定义相同;

Q 是-OR₀或-N(R₀)₂, 其中 R₀是 C₁-C₆ 烷基, 氟代或全氟烷基, 如 -CH₃, -nC₄H₉, -iC₃H₇, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ 或 C₁-C₆ 烷基、具有一个或多个醚基的氟代或全氟烷基, 如 -CH₂-(CH₂-O-CH₂)_n-CH₃, -CH₂-[CH₂(CH₃)-O-CH₂]_n-CH₃, -(CF₂O)_n-C₂F₅, n 是 1-8 的整数。

c' 是 1-3 的整数;

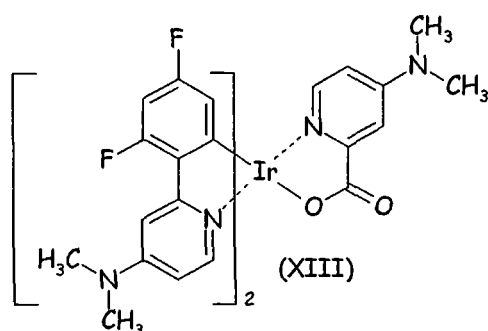
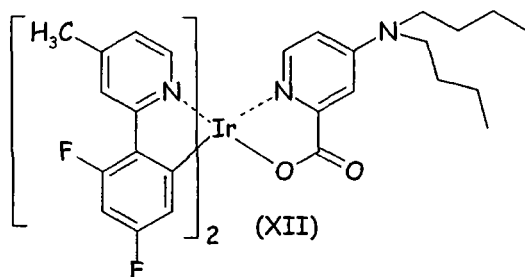
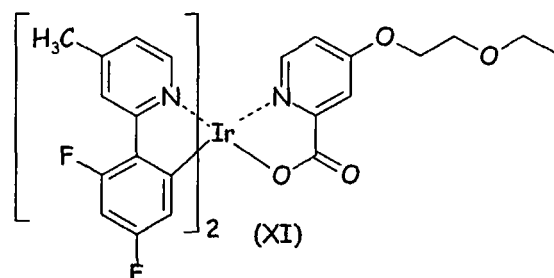
R[#] 在每次出现时相同或不同, 是 F, Cl, Br, NO₂, CN, 含 1-20 个碳原子的直链或支链或环状烷基或烷氧基或二烷基氨基, 其各自中的一个或多个不相邻的-CH₂-基团可被-O-, -S-, -NR¹-,或-CONR²-代替 (R¹和 R²各自是 H 或含 1-20 个碳原子的脂族或芳族烃基), 且其各自中

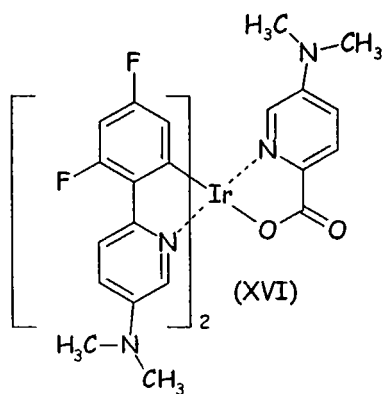
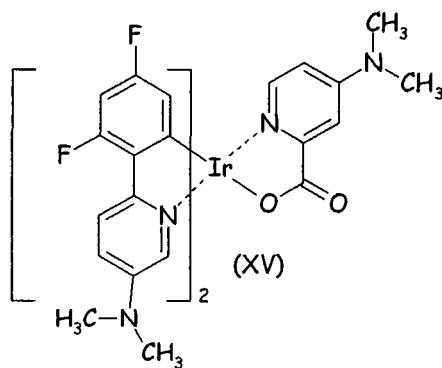
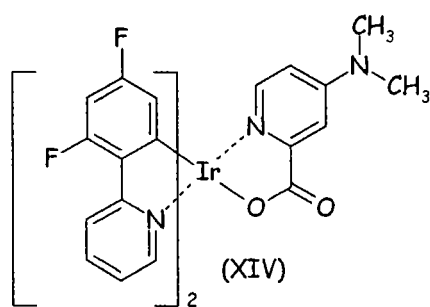
的一个或多个氢原子可被 F 代替，或可被一个或多个非芳族基团- $R^{\#}$ 取代的含 4-14 个碳原子的芳基或杂芳基；和在相同环上或在两个不同环上的多个取代基 $R^{\#}$ 随后可一起形成另外的单或多环的环系，任选为芳香族的；

a' 和 b' 各自相同或不同，独立地是 0-4 的整数；

$R^{\S}$ 选自 H 和含 1-20 个碳原子的任选被取代的脂族或芳族烃基。

6. 根据权利要求 5 所述的发光材料，包括选自下面式(XI) - (XVI)的配合物，或其两种或多种的混合物：





7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的发光材料在有机发光器件的发光层中的应用。

8. 根据权利要求 1-6 任一项所述的发光材料作为主体层中的掺杂剂、在有机发光器件中作为发光层的应用。

9. 包括发光层 (EML) 的有机发光器件 (OLED)，所述发光层包括根据权利要求 1-6 任一项所述的发光材料，任选包括主体材料。

发光材料

技术领域

本发明涉及发光材料、所述材料的应用和能够将电能转换成光的发光器件。

背景技术

当今，已经对各种显示装置进行了积极的研究和开发，特别是对于基于来自有机材料的电致发光（EL）的那些。

与光致发光相反，所述光致发光即作为由激发态的辐射衰变的光学吸收和弛豫的结果的来自活性材料的发光，电致发光（EL）是由对物质施加电场而产生的非热致光。在该后者的情况下，通过在存在外部电路情况下将注入到有机半导体内的带相反符号的载流子（电子和空穴）复合而完成激发。

有机发光二极管（OLED）的简单原型，即单层 OLED，通常是由活性有机材料的薄膜构成的，所述活性有机材料被夹在两个电极之间，为观察从所述有机层发出的光其中的一个需要是半透明的，通常将涂覆有氧化铟锡（ITO）的玻璃衬底用作阳极。

如果将外加电压施加在两个电极上，取决于应用的有机材料，在高于特定阈电压时，载流子，即在阳极的空穴和在阴极的电子被注入有机层内。在存在电场的情况下，载流子移动通过活性层并当它们到达带相反电荷的电极时非辐射性放电。然而，如果在漂移通过有机层时空穴和电子彼此相遇，则形成激发单重态（反对称）和三重态（对称），所谓的激子。从而由分子激发态（或激子）的衰变在有机材料中产生光。对于每三个在 OLED 中由电激励形成的三重态激子，仅产

生一个反对称态（单线态）的激子。

许多有机材料从单重态激子表现出荧光（即得自对称性允许方法的发光）：由于这种方法在类似对称的状态间产生，它可以是非常有效的。相反，如果激子的对称性不同于基态，则不允许激子的辐射驰豫且发光将是缓慢和效率低的。因为基态通常是反对称的，从三重态的衰变打破了对称性：从而不能实现该方法并且 EL 的效率极低。因而在三重态中包含的能量大多数被浪费掉。

来自禁止对称方法的发光称作磷光。特性上，与产生自迅速衰变的荧光相反，由于跃迁可能性低，在激发后磷光可坚持高达几秒。

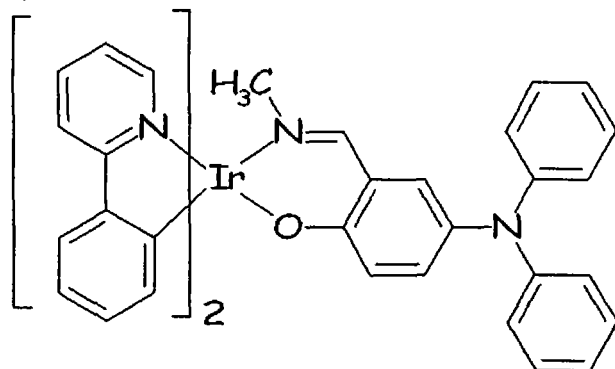
然而，仅确定了几种从三重态表现出有效的室温磷光的有机材料。

磷光材料的成功利用对于有机电致发光器件是巨大的保证。例如，利用磷光材料的优点在于所有的激子（通过空穴和电子在 EL 中的结合形成）可参与能量转换和发光，所述激子（部分）在磷光器件中是基于三重态的。这或者可以通过自身的磷光发光实现，或者利用可以改进荧光方法效率的磷光材料作为磷光主体或荧光客体中的掺杂剂，从主体三重态的磷光使得能够产生从主体的三重态向客体的单重态实现能量转化。

在两种情况下，重要的均是所述发光材料在相对窄的波段内提供电致发光，所述波段位于接近选择的光谱范围中心，其对应于三种基色，红、绿和蓝中的一种，使得它们可用作 OLED 中的着色层。

作为改进发光器件性能的方式，报道了一种利用邻位金属化的铱配合物的发光的发绿光器件：. Ir(PPy)₃ :铱(III) 与 2-苯基吡啶的三-邻位-金属化配合物 Appl. phys. lett.. 1999, 第 75 卷, 第 4 页。

US 2002034656 A (THOMPSON MARK E) 21/03/2002 公开了几种在有机 LED 中用作磷光发光体的有机金属配合物，优选式 L_2MX 的化合物，其中 L 和 X 是不同的二齿配位体，X 是单阴离子二齿配体，L 通过 L 的原子包括 sp^2 杂化的碳和配体的杂原子与 M 配位，并且 M 是金属，通常是 Ir。在所述文献中配体 L 的例子值得注意的是苯基吡啶配体，其声称比 X（辅助配体）更多地参与到发光过程中。特别是，该文献尤其公开了下式的化合物：



得益于水杨酰苯胺基团上的二芳基胺取代基上的陷阱位，该要求保护的配合物作为空穴陷阱，报道称其不参与发光过程。

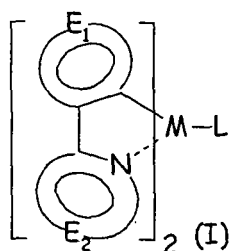
然而，由于上述现有技术的发光材料限于绿光，它们可应用作为 OLED 活性化合物的范围较窄。从而，希望开发能够在位于接近所有基色中央的窄发射谱带发光的发光材料，尤其是在蓝色区域。

发明内容

从而，如下文详细说明的，本发明的第一个目的在于提供包括含辅助配体的邻位金属化配合物的发光材料。

本发明的另一个目的是包括所述发光材料的发光层和包括所述发光材料的有机发光器件。

本发明的第一个目的在于提供包括式 (I) 配合物的发光材料：



其中：

M 代表原子序数至少为 40 的过渡金属，优选第 8-12 族，更优选 Ir 或 Pt，最优选 Ir；

E_1 代表要求形成 5-或 6-元芳环或杂芳环的非金属原子基团，任选与另外的芳香族部分或非芳环稠合，所述环任选具有一个或多个取代基，任选与包括 E_2 的环形成稠合结构，所述环通过 sp^2 杂化的碳配位到金属 M 上；

E_2 代表要求形成 5-或 6-元杂芳环的非金属原子基团，任选与另外的芳香族部分或非芳环稠合，所述环任选具有一个或多个取代基，任选与包括 E_1 的环形成稠合结构，所述环通过 sp^2 杂化的氮配位到金属 M 上；

L 是螯合单离子配体，也称作辅助配体，通过至少一个氧原子和至少一个 sp^2 杂化的氮原子配位到金属 M 上，包括至少一个芳环和/或杂芳环，所述环包括至少一个选自以下的取代基：卤素，如 -Cl, -F, -Br; -OR₀; -SR₀; -N(R₀)₂; -P(OR₀)₂ 和 -P(R₀)₂; 其中 R₀ 是 C₁-C₆ 烷基，氟代-或全氟烷基，如 -CH₃, -nC₄H₉, -iC₃H₇, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ 或 C₁-C₆ 烷基，具有一个或多个醚基的氟代或全氟烷基，如 -CH₂-(CH₂-O-CH₂)_n-CH₃, -CH₂-[CH₂(CH₃)-O-CH₂]_n-CH₃, -(CF₂O)_n-C₂F₅, n 为 1-8 的整数；优选所述环包括至少一个选自 -OR₀ 和 -N(R₀)₂ 的取代基，其中 R₀ 具有上述含义。

如上所述式 (I) 中结合到金属上的两个单阴离子配体，包括 E_1 和 E_2 部分，通常是指邻位金属化的配体(下文称为 C^N 配体)。

意想不到地发现，当螯合单离子配体 (L)，也称为辅助配体，包

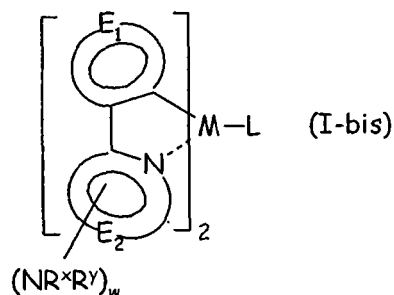
括带有如上述定义的取代基的取代芳环时，具有足够的给电子性质，所述配体 (L) 有利地参与到发光过程中，使发光向更高能量 (蓝移) 发生显著移动并使得上文式 (I) 的配合物 $[C^N]_2ML$ 的发光效率产生明显改进。

此外，通过如上所述取代的螯合单离子配体 (L)，可有利地得到包括上文式 (I) 的 $[C^N]_2ML$ 配合物的发光材料，最大发光在 430 nm 和 500 nm 之间，从而对应于蓝色发光。

根据本发明的实施方式，上述式 (I) 中的非金属原子基团 E_2 如上述详细说明的要求形成 5-或 6-元芳环或杂芳环，在所述环中包括一个或多个 $-NR^xR^y$ 型的取代基，所述环任选包括一个或多个不同于 $-NR^xR^y$ 的取代基，任选与包括 E_1 的环形成稠合结构，其中：

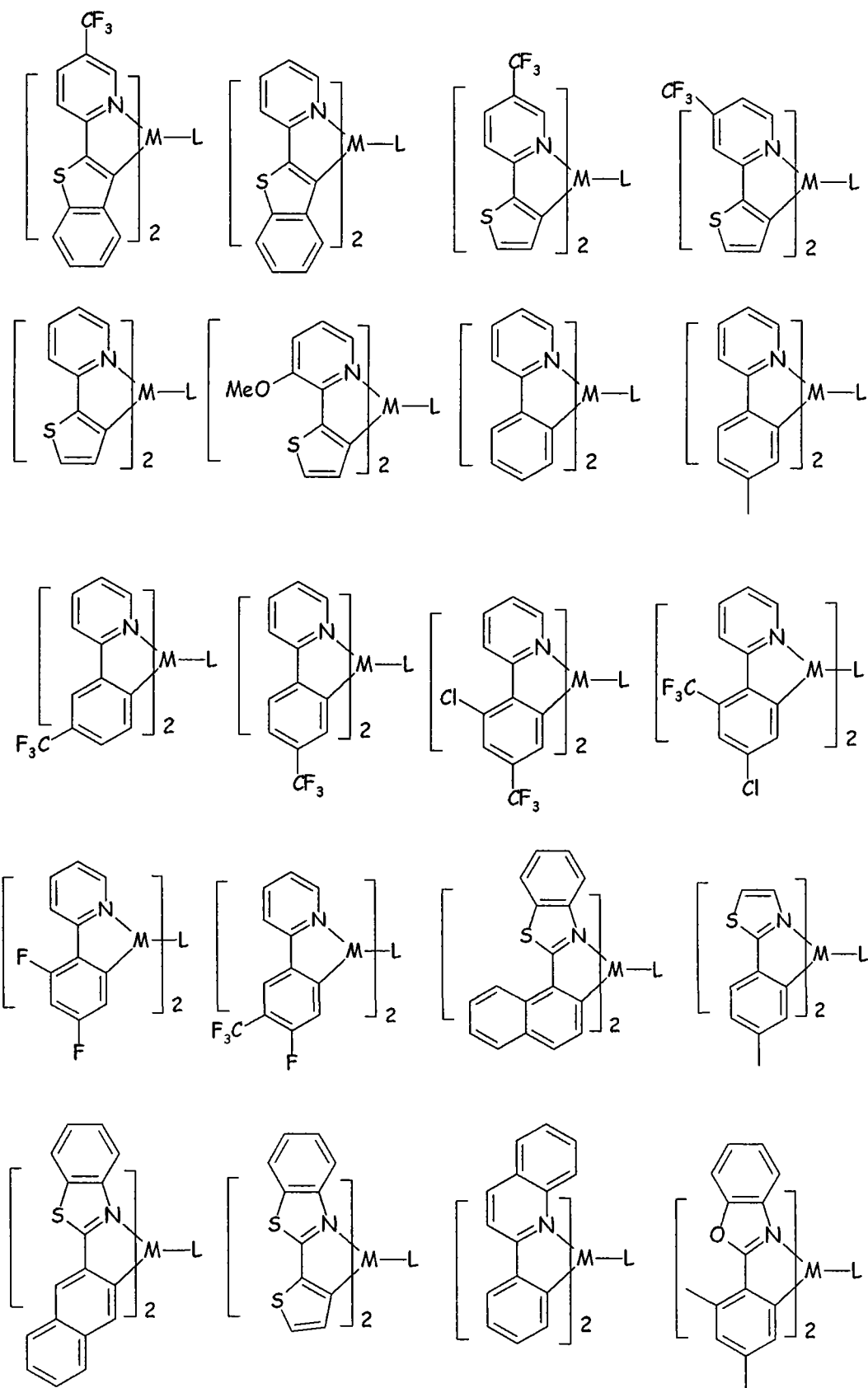
R^x 和 R^y ，每次出现时各自相同或不同，选自 C_1 - C_6 烷基，氟代或全氟烷基，如 $-CH_3$ ， $-nC_4H_9$ ， $-iC_3H_7$ ， $-CF_3$ ， $-C_2F_5$ ， $-C_3F_7$ 或 C_1 - C_6 烷基，具有一个或多个醚基的氟代或全氟烷基。

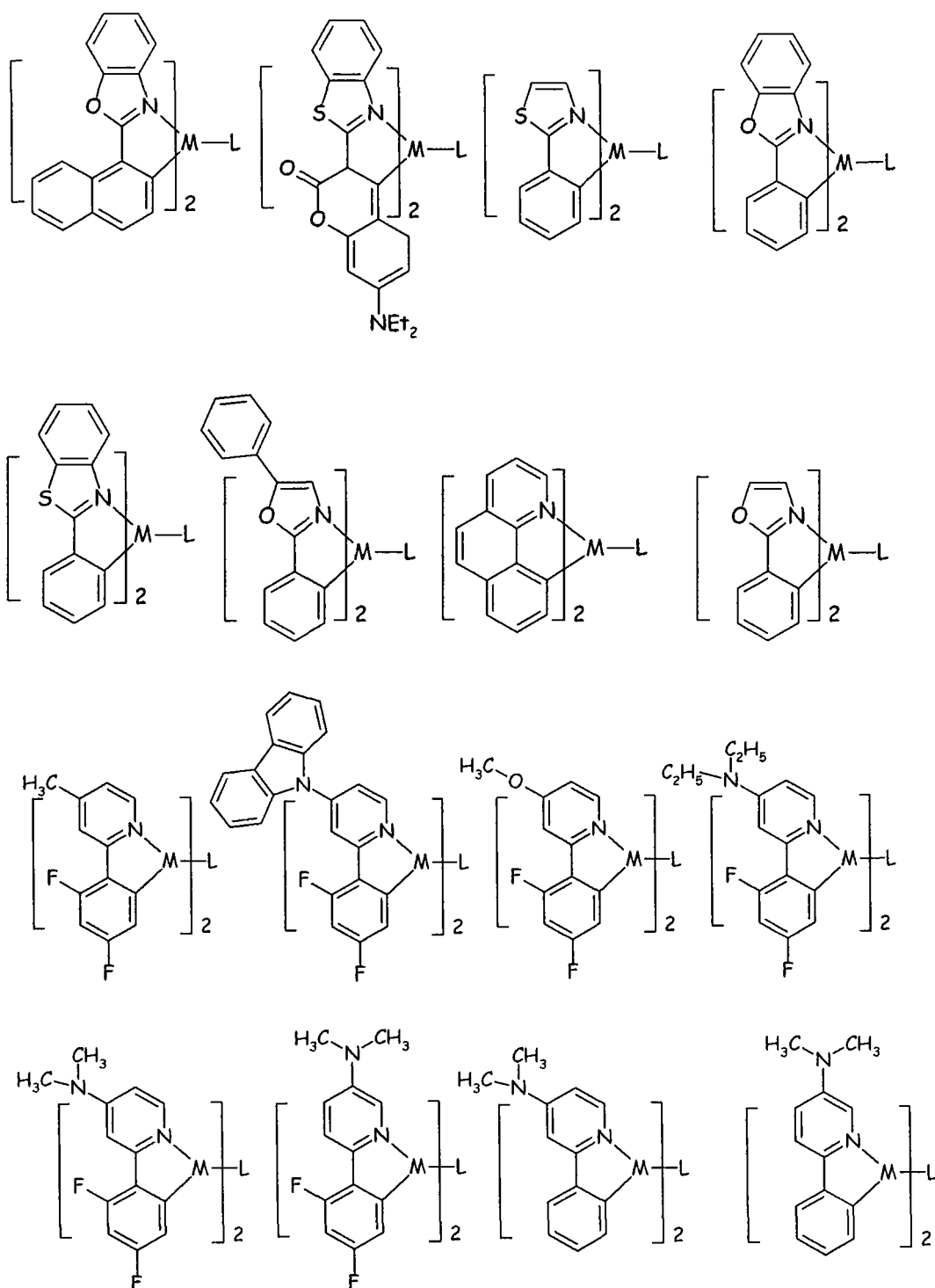
从而，本发明该实施方式的发光材料包括下式(I-bis)的配合物：



其中 E_1 , E_2 , M , L , R^x 和 R^y 具有与上述相同的含义，且 w 是 1-4 之间的整数。

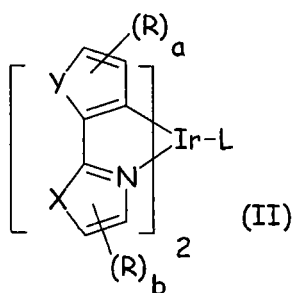
值得注意的符合上文式 (I) 配合物的适当例子有：





其中 L 和 M 的含义与上述定义的相同。

优选，本发明的发光材料包括符合下式 (II) 的配合物：



其中,

L 具有与上述定义相同的含义;

X 是选自 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CR}-$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{N}-\text{R}^1$, O , S 或 Se 的基团; 优选 X 是选自 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$ 或 S 的基团; 最优选 X 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$;

Y 是选自 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CR}-$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{N}-\text{R}^1$, O , S 或 Se 的基团; 优选 Y 是选自 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$ 或 S 的基团; 最优选 Y 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$;

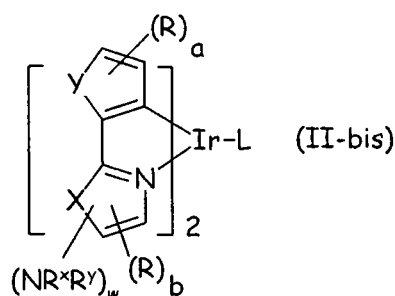
R 在每次出现时是相同或不同的, 是 F , Cl , Br , NO_2 , CN ; 含 1-20 个碳原子的直链或支链或环状烷基或烷氧基或二烷基氨基, 其各自中的一个或多个不相邻的 $-\text{CH}_2-$ 基团可被 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^1-$, 或 $-\text{CONR}^2-$ 代替, 且其各自中的一个或多个氢原子可被 F 代替; 可被一个或多个非芳族基团-R 代替的含 4-14 个碳原子的芳基或杂芳基; 和在相同环上或在两个不同环上的多个取代基 R 可反过来一起形成另外的单或多环的环系, 任选为芳香族的。

R^1 和 R^2 在每次出现时彼此是相同或不同的, 且各自是 H 或含 1-20 个碳原子的脂族或芳族烃基;

a 是 0-4 的整数;

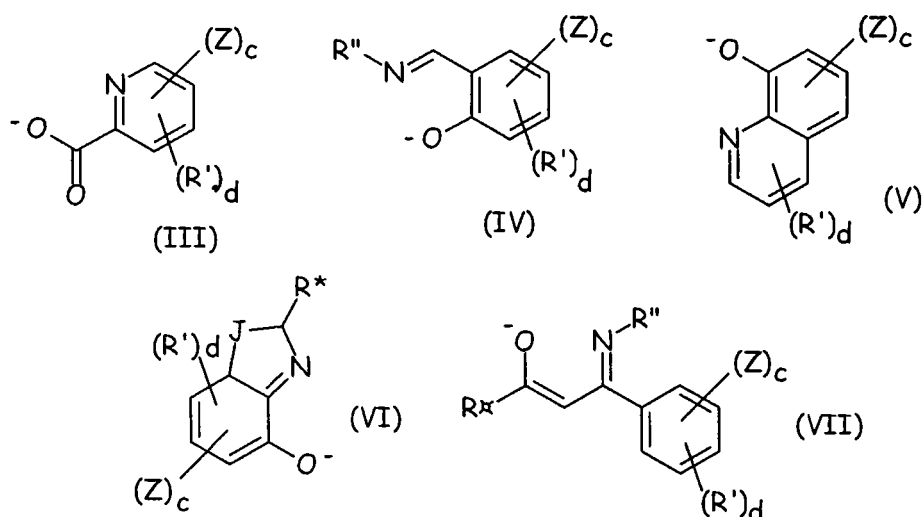
b 是 0-4 的整数。

根据本发明的一个实施方式, 本发明优选的发光材料包括下式 (II-bis) 的配合物



其中 L, R^x , R^y , X, Y, R, a, b 和 w 的含义与上述定义的相同。

更优选所述螯合单离子配体 (L) 选自下式(III)- (VII)代表的结构或其互变异构体:



其中:

Z 是选自以下的取代基: 卤素, 如 -Cl, -F, -Br; -OR₀; -SR₀; -N(R₀)₂; -P(OR₀)₂ 和 -P(R₀)₂; 其中 R₀ 是 C₁-C₆ 烷基, 氟代-或全氟烷基, 如 -CH₃, -nC₄H₉, -iC₃H₇, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ 或 C₁-C₆ 烷基, 具有一个或多个醚基的氟代或全氟烷基, 如 -CH₂-(CH₂-O-CH₂)_n-CH₃, -CH₂-[CH₂(CH₃)-O-CH₂]_n-CH₃, -(CF₂O)_n-C₂F₅, n 为 1-8 的整数; 优选 Z 选自 -OR₀ 和 -N(R₀)₂, 其中 R₀ 的含义如上。

J 是选自 -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R¹, O, S 或 Se 的基团;

R' , R^* , R^α 在每次出现时彼此是相同或不同的, 代表 F, Cl, Br, NO_2 , CN; 含 1-20 个碳原子的直链或支链或环状烷基或烷氧基, 其各自中的一个或多个不相邻的 $-\text{CH}_2-$ 基团可被 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^1-$, 或 $-\text{CONR}^2-$ 代替, 且其各自中的一个或多个氢原子可被 F 代替; 或可被一个或多个非芳族基团 $-R'$ 取代的含 4-14 个碳原子的芳基或杂芳基; 和在相同环上或在两个不同环上的多个取代基 R' 可反过来一起形成另外的单或多环的环系, 任选为芳香族的;

R'' , R^1 和 R^2 在每次出现时彼此是相同或不同的, 且各自是 H 或含 1-20 个碳原子的脂族或芳族烃基, 任选被取代;

c 是 1-3 的整数;

d 是 0-4 的整数。

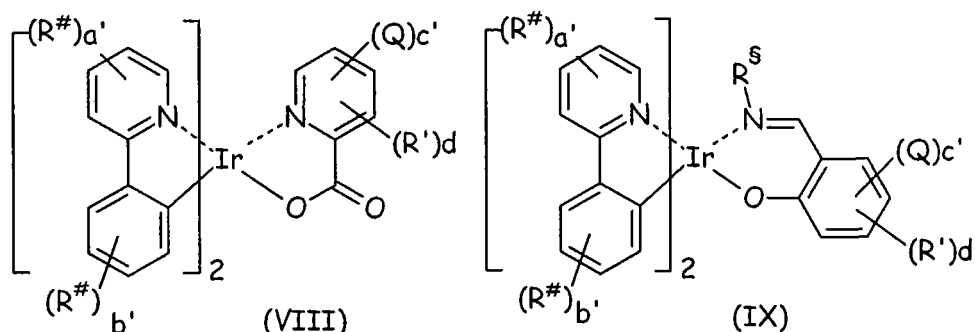
为本发明目的, 术语互变异构体是指以平衡状态存在且容易从一种异构体形式转变为另一种的两种或多种结构的异构体之一, 所述转变例如通过电子和/或氢原子的同时移位。

由上述(式 III-VII)的螯合单离子配体(L)得到了良好的结果, 其中基团 Z 是 $-\text{OR}_0$ 或 $-\text{N}(\text{R}_0)_2$, 其中 R_0 是 C_1 - C_6 烷基, 氟代或全氟烷基, 如 $-\text{CH}_3$, $-\text{nC}_4\text{H}_9$, $-\text{iC}_3\text{H}_7$, $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$ 或带有一个或多个醚基的 C_1 - C_6 烷基、氟代或全氟烷基, 例如 $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-[\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2]_n-\text{CH}_3$, $-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{C}_2\text{F}_5$, n 是 1-8 的整数。

优选所述螯合单离子配体(L)选自上文(III), (IV)和(V)的结构。

最优选, 所述螯合单离子配体(L)对应于上文式(III)或(IV)。

特别适用于本发明的发光材料包括下面式(VIII)或(IX)的配合物:



其中：

R' 和 d 的含义与上述定义的相同；

Q 是 $-OR_0$ 或 $-N(R_0)_2$ ，其中 R_0 是 C_1 - C_6 烷基，氟代或全氟烷基，如 $-CH_3$ ， $-nC_4H_9$ ， $-iC_3H_7$ ， $-CF_3$ ， $-C_2F_5$ ， $-C_3F_7$ 或 C_1 - C_6 烷基、具有一个或多个醚基的氟代或全氟烷基，如 $-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_n-CH_3$ ， $-CH_2-[CH_2(CH_3)-O-CH_2]_n-CH_3$ ， $-(CF_2O)_n-C_2F_5$ ， n 是 1-8 的整数。

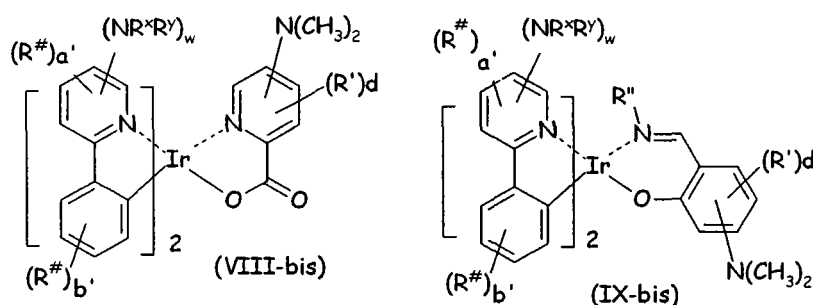
c' 是 1-3 之间的整数；

$R^\#$ 在每次出现时相同或不同，是 F, Cl, Br, NO_2 , CN, 含 1-20 个碳原子的直链或支链或环状烷基或烷氧基或二烷基氨基，其各自中的一个或多个不相邻的 $-CH_2-$ 基团可被 $-O-$ ， $-S-$ ， $-NR^1-$ ，或 $-CONR^2-$ 代替 (R^1 和 R^2 各自是 H 或含 1-20 个碳原子的脂族或芳族烃基)，且其各自中的一个或多个氢原子可被 F、或可被一个或多个非芳族基团 $-R^\#$ 取代的含 4-14 个碳原子的芳基或杂芳基代替；和在相同环上或在两个不同环上的多个取代基 $R^\#$ 可反过来一起形成另外的单或多环的环系，任选为芳香族的；

a' 和 b' 各自相同或不同，独立地是 0-4 之间的整数；

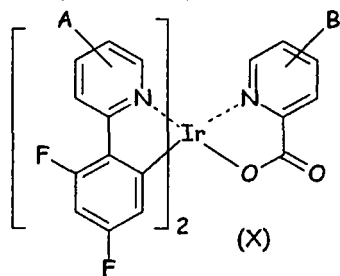
R^s 选自 H 和含 1-20 个碳原子的任选被取代的脂族或芳族烃基。

根据本发明的一个实施方式，所述特别适用的发光材料包括下式 (VIII-bis) 或 (IX-bis) 的配合物：



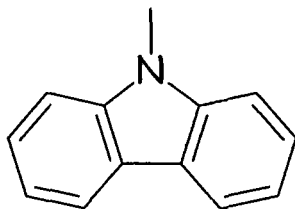
其中 a' , b' , d , w , $R^\#$, R^x , R^y , R' 具有如上述定义的含义。

得到良好结果的发光材料是符合下式 (X) 的那些:



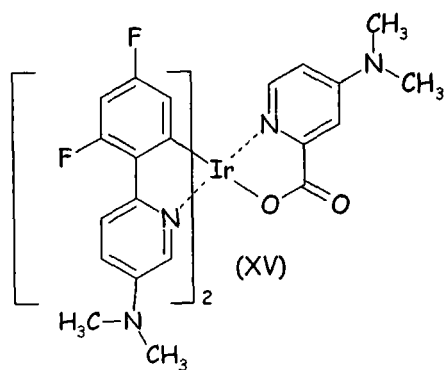
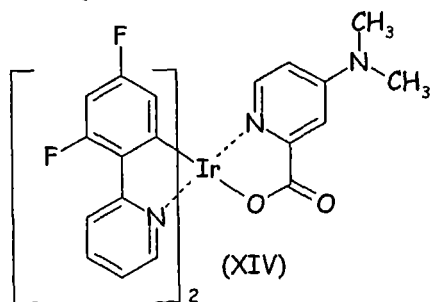
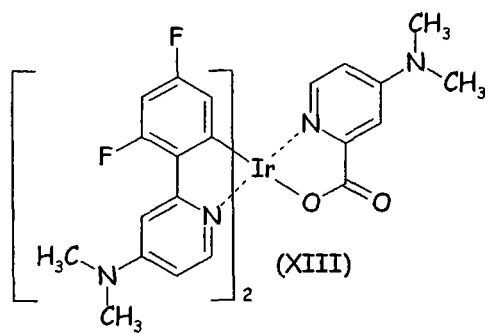
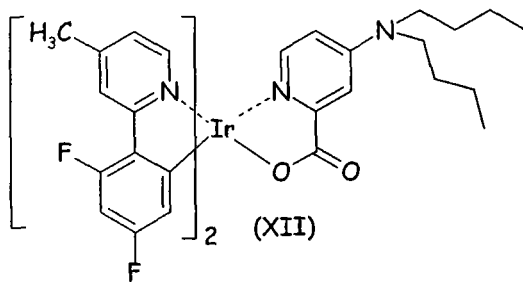
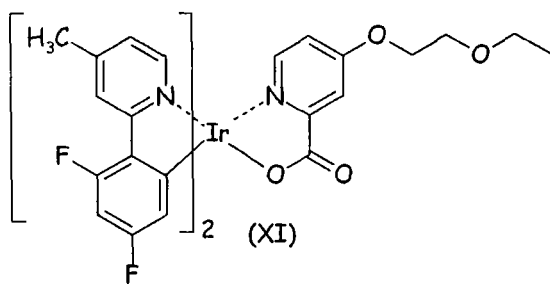
其中:

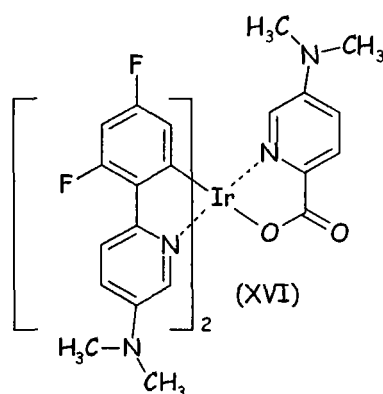
A 选自 H , $-R_H$, $-OR_H$, $-N(R_H)_2$, R_H 是 C_1 - C_{20} 烷基或烷氧基, 优选甲基; 含 4-14 个碳原子的芳基或杂芳基, 优选下式的咔唑部分:



B 选自 $-OR_{H'}$ 和 $-N(R_{H'})_2$, $R_{H'}$ 是 C_1 - C_{20} 烷基或烷氧基, 优选 $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2-[\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2]_n-\text{CH}_3$, n 是 1-8 的整数, 优选 $n=1$, 且 $R_{H'}$ 是 C_1 - C_{20} 烷基, 优选甲基、乙基或正丁基。

由包括选自下面式 (XI) - (XVI) 的配合物或其两种或多种的混合物的发光材料得到优异的结果,



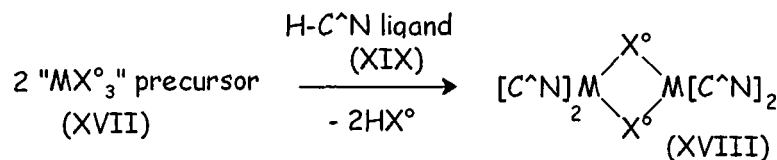


对于本发明的目的，包括取代的吡啶甲酸盐部分作为辅助配体的式(XI) -(XVI)的配合物特别有利，还因为它们的化学稳定性，这使得可在进一步的工艺技术中处理和加工它们而无任何分解或降解风险。

上述式(I)配合物的合成可通过任何已知方法实现，如上所述，所述式(I)配合物即包括两个邻位金属化配体(C[^]N 配体)和辅助配体(L)的金属配合物。值得注意的是，在“*Inorg. Chem.*”, No. 30, pag. 1685 (1991); “*Inorg. Chem.*”, No. 27, pag. 3464 (1988); “*Inorg. Chem.*”, No. 33, pag. 545 (1994); “*Inorg. Chem. Acta*”, No. 181, pag. 245 (1991), “*J. Organomet. Chem.*”, No. 35, pag. 293 (1987), “*J. Am. Chem. Soc.*”, No. 107, pag. 1431 (1985)中公开了适于制备上文式(I)配合物的合成方法的详细内容。

通常，根据以下方案，在两个步骤中进行所述合成：

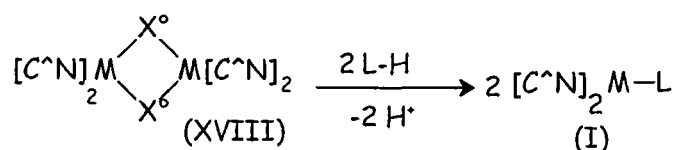
步骤 1:



*

注：precursor-前体；ligand-配体

步骤 2:



其中 X° 是卤素，优选 Cl，且 M, L, $\text{C}^\wedge\text{N}$ 具有如上述定义的含义。

可商购得到或者可通过公知的有机合成反应路径容易地合成邻位金属化配体($\text{H-C}^\wedge\text{N}$)和辅助配体(L-H)的酸形式。

若过渡金属是铱，如上所述，可将三卤化铱(III)化合物如 $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，六卤化铱(III)化合物，如 $\text{M}^\circ_3\text{IrX}^\circ_6$ ，其中 X° 是卤素，优选 Cl，且 M° 是碱金属，优选 K，和六卤化铱(IV)化合物如 $\text{M}^\circ_2\text{IrX}^\circ_6$ ，其中 X° 是卤素，优选 Cl 和 M° 是碱金属，优选 K（下文称为 Ir 卤化前体），用作原料以合成式(I)的配合物。

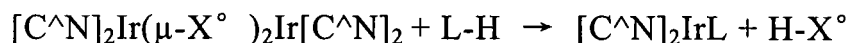
从而，可由所述的 Ir 卤化前体和适当的邻位金属化配体，通过文献记载的方法(S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653; M.E. Thompson 等, Inorg. Chem., 2001, 40(7), 1704; M.E. Thompson 等, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123(18), 4304-4312)，制备 $[\text{C}^\wedge\text{N}]_2\text{Ir}(\mu\text{-X}^\circ)_2\text{Ir}[\text{C}^\wedge\text{N}]_2$ 配合物（式 XVIII，其中 $\text{M}=\text{Ir}$ ）， X° 是卤素，优选 Cl。

利用过量的所述邻位金属化配体($\text{H-C}^\wedge\text{N}$)的中性形式有利地进行反应；优选高沸点温度溶剂。

为本发明目的，术语高沸点温度溶剂是指沸点至少为 80°C 、优选至少 85°C 、更优选至少 90°C 的溶剂。适当的溶剂例如乙氧基乙醇、丙三醇、二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)等；所述溶剂可原样使用或与水混合使用。

任选在适当的 Brønsted 碱存在下进行反应。

通过所述 $[\text{C}^{\wedge}\text{N}]_2\text{Ir}(\mu\text{-X}^\circ)_2\text{Ir}[\text{C}^{\wedge}\text{N}]_2$ 配合物与辅助配体(L-H)的酸形式的反应,最终可得到 $[\text{C}^{\wedge}\text{N}]_2\text{IrL}$ 配合物。可在高沸点温度溶剂或低沸点温度溶剂中进行以下反应:



适当的高沸点温度溶剂值得注意的是醇,如乙氧基乙醇、丙三醇、DMF、NMP、DMSO等;所述溶剂可原样使用或与水混合使用。

优选在 Brønsted 碱存在下进行反应,所述 Brønsted 碱如碳酸金属盐,特别是碳酸钾(K_2CO_3),金属氢化物,特别是氢化钠(NaH),乙氧基金属或甲氧基金属,特别是 NaOCH_3 , NaOC_2H_5 。

值得注意的适当的低沸点温度溶剂是氯代烃等,如氯代甲烷(如 CH_3Cl ; CH_2Cl_2 ; CHCl_3); 优选二氯甲烷。

任选,可以在上述定义的合成的第二步骤中使用用于配体 L 的前体,其在所述第二步骤的反应介质中,有利地反应以生成目标配体 L。

本发明的另一个目的在于如上所述的发光材料在有机发光器件的发光层中的应用。

本发明特别涉及如上所述的发光材料在主体层中作为掺杂剂的应用,用作有机发光器件中的发光层。

若在主体层中将所述发光材料用作掺杂剂,通常相对于主体和掺杂剂的总重量至少为 1 wt%,优选至少为 3 wt%,更优选至少 5 wt%,且通常为最多 25 wt%,优选最多 20 wt%,更优选最多 15 wt%。

本发明还涉及包括发光层(EML)的有机发光器件(OLED),所述发光层包括如上所述的发光材料,和任选的主体材料(其中如上所述的

发光材料优选以掺杂剂存在），值得注意的是当将电压施加于整个所述器件结构上时所述主体材料适于发光。

通常，OLED 包括：

玻璃基材；

阳极，通常为透明阳极，如氧化铟-锡(ITO)阳极；

空穴传输层(HTL)；

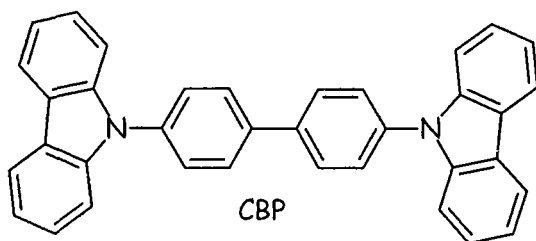
发光层(EML)；

电子传输层(ETL)；

阴极，通常为金属阴极，如 Al 层。

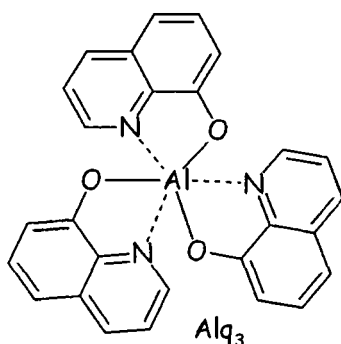
对于空穴传输发光层，在发光层和电子传输层之间可具有激子阻挡层，特别是空穴阻挡层(HBL)。对于电子传输发光层，可在发光层和空穴传输层之间具有激子阻挡层，特别是空穴阻挡层。所述发光层可以等于所述空穴传输层（在该情况下所述激子阻挡层接近或位于阳极上）或等于所述电子传输层（在该情况下所述激子阻挡层接近或位于阴极上）。

所述发光层可以由主体材料形成，所述主体材料其中存在如上所述的发光材料作为客体或所述发光层可基本上由如上所述的发光材料自身构成。在前者的情况下，所述主体材料可以是选自取代的三芳胺的空穴传输材料。优选所述发光层由其中存在作为客体的发光材料的主体材料形成。所述主体材料可以是选自金属羟基喹啉(quinoxolate)(如三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)，8-羟基喹啉锂(Liq))、噻二唑和三唑的电子传输材料。所述主体材料的例子有 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯[“CBP”]，其具有下式：

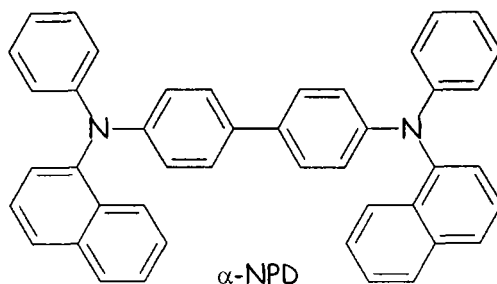


所述发光层还可任选含有极化分子，在所述主体材料中作为掺杂剂存在并具有偶极矩，当将如上所述的所述发光材料用作掺杂剂发光时其通常影响所发出的光的波长。

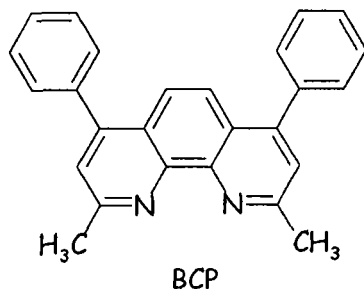
有利地利用由电子传输材料形成的层将电子传送入含有发光材料和（任选的）主体材料的发光层中。所述电子传输材料可以是选自金属羟基喹啉（如 Alq_3 ， Liq ）、噁二唑和三唑的电子传输基质。电子传输材料的例子有下式的三-(8-羟基喹啉)铝[" Alq_3 "]:



有利地利用由空穴传输材料形成的层将空穴传输入包括如上所述的发光材料和（任选的）主体材料的发光层中。空穴传输材料的例子有 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯[" α -NPD"]。



非常优选利用激子阻挡层(“阻挡层”)将激子限制在发光层(“发光区域”)内。对于空穴传输主体,可将所述阻挡层置于发光层和电子传输层之间。用于这种阻挡层的材料的一个例子是 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲(也称作浴铜灵或“BCP”),其具有下式:



BCP

如图 1 所示, OLED 优选具有多层结构, 其中 1 是玻璃衬底, 2 是 ITO 层, 3 是含 α -NPD 的 HTL 层, 4 是含 CBP 作为主体材料和如上所述的发光材料作为掺杂剂的 EML, 其中发光材料的量相对于主体和掺杂剂的总重为约 8wt%; 5 是含 BCP 的 HBL; 6 是含 Alq₃ 的 ETL; 7 是 Al 层阴极。

下文记载了本发明的一些例子, 其目的仅为说明而非限制本发明自身的范围。

NMR 光谱

记载了利用 Oxford NMR 分光计或 Varian Mercury Plus 分光计的 NMR 光谱, 均在 300 MHz 下操作。

紫外-可见光谱

在 Shimadzu model UV-3101PC (紫外-可见-近红外扫描式分光光度计)上测量 UV-可见光谱。除非另外指明, 在乙醇溶液中在浓度为 0.01 -0.02 mM 下进行紫外-可见光谱。

光致发光光谱

在 JASCO model FP-750 荧光分光光度计上测量光致发光光谱。除非另外指明，在室温下在乙醇溶液中利用 375 nm 的激发波长进行光致发光光谱测量（在 0.001 -0.002 mM 的浓度下）。利用面式-Ir(tpy)₃ 作为参比确定发光量子产率。

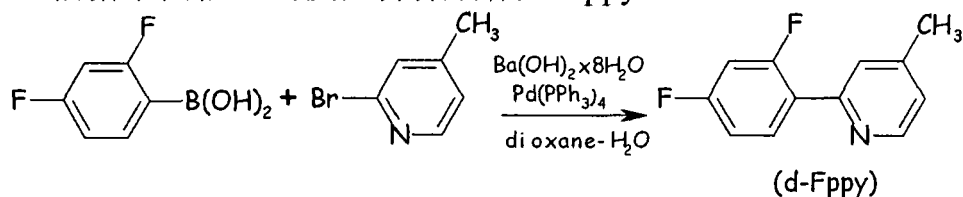
薄层色谱法(TLC)

利用硅胶板进行薄层色谱法(TLC)。

实施例 1

合成(2,4-二氟苯基)-4-甲基吡啶 (d-Fppy)

根据下面插入的反应方案合成 d-Fppy:



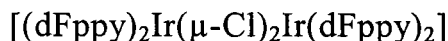
注: dioxane-二噁烷 (下同)

将 2,4-二氟苯基硼酸（可得自 Aldrich Chem., 4 g, 25.3 mmol）、Ba(OH)₂·8H₂O（可得自 Aldrich Chem., 24 g, 76.0 mmol）和 Pd(PPh₃)₄（可得自 TCI Co., 1.83 g, 1.6 mmol）加入配有冷凝器的 250 ml 单颈圆底中。所述反应烧瓶被抽空并用 Ar 气填充三次。加入 1,4-二氧杂环乙烷 (90 ml), H₂O (30 ml), 和 2-溴-4-甲基吡啶（可得自 TCI Co., 2.26 ml, 20.3 mmol）。在 Ar 气下回流所述反应混合物 24 小时并冷却至室温。除去二噁烷并将内容物倒入 CH₂Cl₂ (150 ml) 中，通过滤纸除去沉淀物，用 1M-NaOH 水溶液 (2×150 ml) 和饱和 NaCl 水溶液 (150 ml) 洗涤有机层，并在 Na₂SO₄ 上干燥。在溶剂蒸发后，通过液相色谱法(硅胶, 用 1:15 EtOAc/正己烷洗脱)纯化产物，得到 2.91 g (70%) 的 d-Fppy，作为油状的(2-(2,4-二氟苯基)-4-甲基吡啶)。

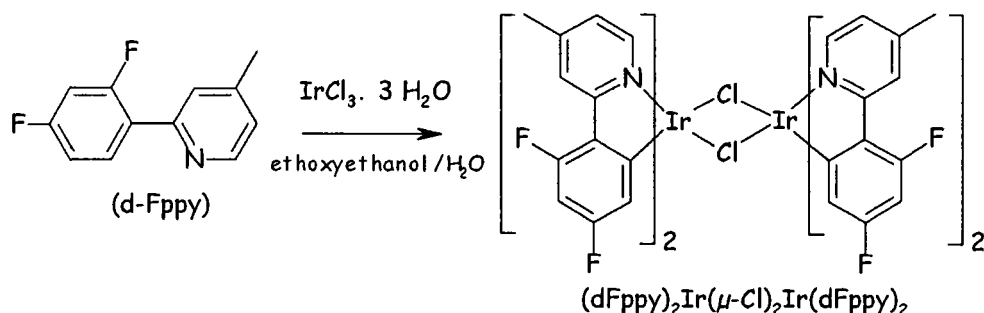
TLC R_f = 0.51 (1:4 EtOAc/正己烷); ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ 2.43 (s, 3H), 7.11-7.20 (m, 3H), 7.63 (s, 1H), 8.08 (q, 1H) 8.53 (d, 1H)

实施例 2

用 d-Fppy 合成环金属化 Ir(III)- μ -氯代-桥二聚体



如下面的反应方案所述, 根据 Nonoyama 在 Bull. Chem. Soc. Jpn., No. 47, pag. 767 (1974)中记载的方法, 合成环金属化 Ir(III)- μ -氯代-桥二聚体, $[(dFppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(dFppy)_2]$ 。



注: ethoxyethanol-乙氧基乙醇(下同)

将 2-(2,4-二氟苯基)-4-甲基吡啶(2.1 g, 10.3 mmol), $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (可得自 Across Organics, 1.80 g, 5.2 mmol), 2-乙氧基乙醇(可得自 Aldrich Chem., 22.5 ml)加入配有冷凝器的 100ml 单颈圆底烧瓶中; 最后加入 H_2O (7.5 ml)。抽空所述烧瓶并用 Ar 气填充三次。在 Ar 气下回流所述反应混合物 15 小时并冷却至室温。滤除有色沉淀物并用水、随后用 4 份乙醇洗涤(收率 80%)。

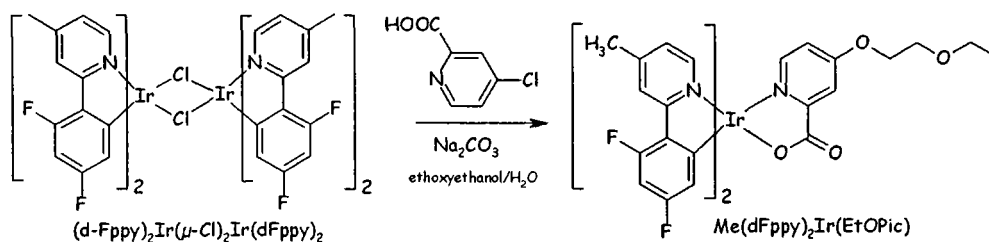
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ 2.67 (s, 12H), 5.30~5.34 (m, 4H), 6.34 (t, 4H), 6.60 (d, 4H), 8.14 (s, 4H), 8.89 (q, 4H)。元素分析: 结果 C 45.57, H 2.40 N 4.37。计算值 C 45.32, H 2.54, N 4.40。

实施例 3

合成[双(2-(2,4-二氟苯基)-4-甲基吡啶合-N,C^{2'}) -4-(2-乙氧基乙氧基) 铱(III)吡啶甲酸盐] $[\text{Me}(dFppy)_2Ir(\text{EtOPic})]$ (式 XI)

根据以下反应方案, 由 $(dFppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(dFppy)_2$ 和 4-氯代吡啶甲

酸在 2-乙氧基乙醇溶剂中的反应得到 $\text{Me(dFppy)}_2\text{Ir(EtOPic)}$ 。



将 $[(\text{dFppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{dFppy})_2]$ 配合物(0.182 g, 0.14 mmol), 4-氯代吡啶甲酸 (TCI Co., 0.057 g, 0.36 mmol), 碳酸钠(0.16 g, 1.86 mmol) 加入配有冷凝器的 50 ml 单颈圆底烧瓶中; 最后加入 2-乙氧基乙醇 (Aldrich Chem., 12 ml)。抽空所述烧瓶并用 Ar 气填充三次。在 Ar 气下回流所述反应混合物 24 小时并冷却至室温。减压除去 2-乙氧基乙醇。用 CH_2Cl_2 萃取产物。用盐水洗涤合并的有机层, 在 Na_2SO_4 上干燥, 过滤并浓缩。通过硅胶层析法(1:4:0.1 EtOAc/正己烷/甲醇)纯化浅黄色残留物。通过结晶进一步纯化产物(二氯甲烷, 正己烷)得到 0.041 g (收率 70%) $\text{Me(dFppy)}_2\text{Ir(EtOPic)}$ [双(2-(2,4-二氟苯基)-4-甲基吡啶合-N,C^{2'})-4-(2-乙氧基乙氧基)铱(III)吡啶甲酸盐] (XI) 的浅黄色晶体。

TLC $R_f = 0.16$ (1:1:0.1 EtOAc/正己烷/甲醇); ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 1.19-1.24 (t, 3H), 2.54 (s, 6H), 3.53-3.60 (q, 2H), 3.78-3.81 (t, 2H), 4.22-4.26 (q, 2H), 5.58-5.62 (dd, 1H), 5.79-5.83 (dd, 1H), 6.36-6.44 (m, 2H), 6.78-6.80 (dd, 1H), 6.91-6.94 (dd, 1H), 6.98-7.01 (dd, 1H), 7.27-7.29 (d, 1H), 7.48-7.50 (d, 1H), 7.82-7.83 (d, 1H), 8.02 (s, 1H) 8.09 (s, 1H), 8.51-8.53 (d, 1H)。

图 2 表示实施例 3 的邻位金属化配合物(式 XI)的吸收(A)和发射(E)光谱[横坐标中的波长以 nm 表示; 纵坐标为强度(任意单位)], 表示在(λ_{max}) 464 nm 处的最大发射, 量子效率(F) 为 0.69。

$\text{Me(dFppy)}_2\text{Ir(EtOPic)}$ (XI)的发光光谱表示在 464 nm 处出现新的强第二发射峰; 在蓝色区域处的发射部分提高高达 64%。在蓝色区域

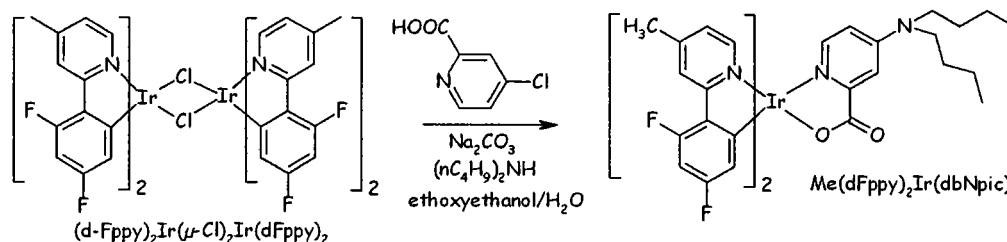
出现的发光的主要部分低于 500 nm, 具有极高的发光量子效率($\Phi = 0.69$)。

实施例 4

合成[双(2-(2,4-二氟苯基)-4-甲基吡啶合-N,C^{2'}) -4-二丁基氨基铱(III)吡啶甲酸盐]

[Me(dFppy)₂Ir(dbNPic)] (式 XII)

根据以下反应方案, 在 2-乙氧基乙醇中的 Na₂CO₃ 存在下, 由 (dFppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(dFppy)₂ 和 4-氯代吡啶甲酸和正丁胺的反应得到 Me(dFppy)₂Ir(dbNPic)。



将[(dFppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(dFppy)₂] 配合物 (0.165 g, 0.13 mmol), 4-氯代吡啶甲酸(TCI Co., 0.051 g, 0.32 mmol), 碳酸钠(0.14 g, 1.69 mmol), 和正二丁基胺(Aldrich Chem., 14 ml)加入配有冷凝器的 50 ml 单颈圆底烧瓶中; 最后加入 2-乙氧基乙醇。抽空所述烧瓶并用 Ar 气填充三次。在 Ar 气下回流所述反应混合物 24 小时并冷却至室温。蒸发除去正二丁基胺和溶剂。用 CH₂Cl₂ 萃取产物。用盐水洗涤合并的有机层, 在 Na₂SO₄ 上干燥, 过滤并浓缩。通过硅胶层析法(1:4:0.1 EtOAc/正己烷 / 甲醇)纯化浅黄色残留物。通过结晶对产物进行另外的纯化(二氯甲烷, 正己烷)得到 0.038 g (收率 70%) Me(dFppy)₂Ir(dbNPic)] (XII)作为浅黄色晶体的[双(2-(2,4-二氟苯基)-4-甲基吡啶合-N,C^{2'}) -4-二丁基氨基铱(III)吡啶甲酸盐]。

TLC R_f = 0.44 (1:1:0.1 EtOAc/正己烷/甲醇); ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ 0.91-0.96 (t, 6H), 1.25-1.37 (m, 4H), 1.53-1.58 (m, 4H), 2.53-2.54 (d, 6H), 3.27-3.32 (dd, 4H), 5.59-5.63 (dd, 1H), 5.79-5.83 (dd,

1H), 6.30-6.44 (m, 2H), 6.35-6.39 (q, 1H) 6.80-6.83 (dd, 1H), 7.00-7.03 (dd, 1H), 7.18-7.20 (d, 1H), 7.43-7.47 (d, 1H), 7.45-7.46 (d, 1H), 8.02 (s, 1H), 8.07 (s, 1H), 8.56-8.58 (d, 1H)。

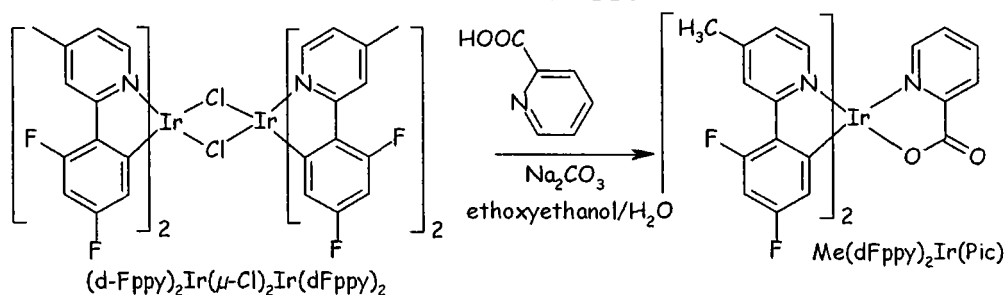
图 3 表示实施例 4 的邻位金属化配合物(XII)的吸收(A)和发射(E)光谱[横坐标中的波长以 nm 表示; 纵坐标为强度(任意单位)], 表示在($\lambda_{\max}$) 466 nm 处的最大发射, 量子效率(F) 为 0.57。

在其辅助吡啶甲酸配体上带有强给电子二烷基氨基的 $\text{Me(dFppy)}_2\text{Ir(dbNPic)}$ 在其发光光谱中在 466 nm 处表现出具有发射峰; 发现大约 66% 的发光强度出现在低于 500nm 的蓝色区域。

实施例 5 (比较例)

合成 $\text{Me(dFppy)}_2\text{Ir(Pic)}$ [双(2-(2,4-二氟苯基)-4-甲基吡啶合-N,C^{2'})铱(III)吡啶甲酸盐]

根据以下反应方案, 由 $(\text{dFppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{dFppy})_2$ 和 2-吡啶甲酸在 2-乙氧基乙醇溶剂中的反应得到 $\text{Me(dFppy)}_2\text{Ir(Pic)}$ 。



将 $[(\text{dFppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{dFppy})_2]$ 配合物 (0.28 g, 0.22 mmol), 2-吡啶甲酸(Aldrich Chem., 0.068 g, 0.55 mmol), 碳酸钠 (0.24 g, 2.86 mmol) 加入配有冷凝器的 50 ml 单颈圆底烧瓶中; 最后加入 2-乙氧基乙醇 (Aldrich Chem., 18 ml)。抽空所述烧瓶并用 Ar 气填充三次。在 Ar 气下回流所述反应混合物 20 小时并冷却至室温。减压除去 2-乙氧基乙醇并用 CH_2Cl_2 萃取产物。用盐水洗涤合并的有机层, 在 Na_2SO_4 上干燥, 过滤并浓缩。通过硅胶层析法(1:4:0.1 EtOAc/正己烷/甲醇)纯化浅黄色残

留物。通过结晶对产物进行进一步纯化(二氯甲烷, 正己烷)得到 0.036 g (收率 75%) 作为浅黄色晶体的 $\text{Me(dFppy)}_2\text{Ir(Pic)}$ [双(2-(2,4-二氟苯基)-4-甲基吡啶合-N,C^{2'}) 铱(III)吡啶甲酸盐]。

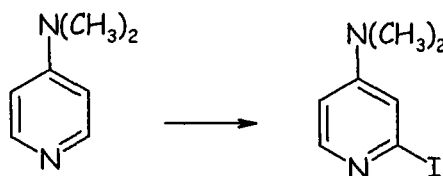
TLC $R_f = 0.21$ (1:1:0.1 EtOAc/正己烷/甲醇); $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ 2.52 (s, 6H), 5.56-5.60 (dd, 1H), 5.80-5.84 (dd, 1H), 6.30-6.48 (m, 2H), 6.76-6.79 (dd, 1H), 6.98-7.00 (dd, 1H), 7.22-7.24 (d, 1H), 7.36-7.42 (td, 1H), 7.74-7.76 (d, 1H), 7.88-7.94 (td, 1H), 8.03 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 8.29-8.31 (d, 1H), 8.52-8.54 (d, 1H)。

图 4 表示实施例 5 的邻位金属化配合物的吸收(A)和发射(E)光谱 [横坐标中的波长以 nm 表示; 纵坐标为强度(任意单位)], 表示在(λ_{max}) 512 nm 处的最大发射, 量子效率(F) 为 0.44。

在其辅助吡啶甲酸配体上不带有取代基的 $\text{Me(dFppy)}_2\text{Ir(Pic)}$ 在其发光光谱中在 512 nm (绿色区域) 处表现出具有发射峰, 并且相对于实施例 3 和 4 的取代配合物表现出较低的量子效率。这一比较很好地说明了具有足够给电子特性的取代基的存在使得发光朝向更高能量发生显著移动(蓝移), 并使得发光效率得到明显提高。

实施例 6

合成 2-碘代-4-二甲基氨基吡啶



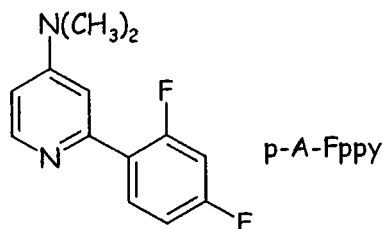
在 0°C, 将 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (8.4 g, 59 mmol) 滴加入在干燥 THF (250 ml) 中的 4-二甲基氨基吡啶溶液(6 g, 49 mmol)中。在 0°C 在氮气下搅拌得到的混合物 1 小时。将温度冷却至 -78°C, 并滴加入 BuLi (己烷中 1.6 M, 46 ml, 74 mmol)。在 -78°C 搅拌得到的混合物 1 小时, 并滴加入在干燥 THF (50 ml) 中的 I_2 (18.7 g, 74 mmol) 溶液。在 -78°C 搅拌得到的混合物

2 小时, 并使其加热至室温 (2 小时)。蒸发 THF 并加入饱和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 溶液。用 EtOAc (5×150 ml) 萃取得到的浆体。依次用饱和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (50 ml)、盐水 (50 ml) 洗涤合并的有机萃取液, 在 MgSO_4 上干燥, 过滤并蒸发至干燥。通过色谱柱 (SiO_2 , EtOAc/石油醚, 1/1) 纯化得到的残留物, 得到 7g (57%) 作为无色油的所需化合物, 其静置下固化。

发现 ^1H 和 ^{13}C NMR 与文献记载的那些一致 (Cuperly, D.; Gros, P.; Fort, Y. J. Org. Chem. 2002, 67, 238-241)。

实施例 7

合成 2-(2,4-二氟苯基)-4-二甲基氨基-吡啶 (p-A-Fppy)

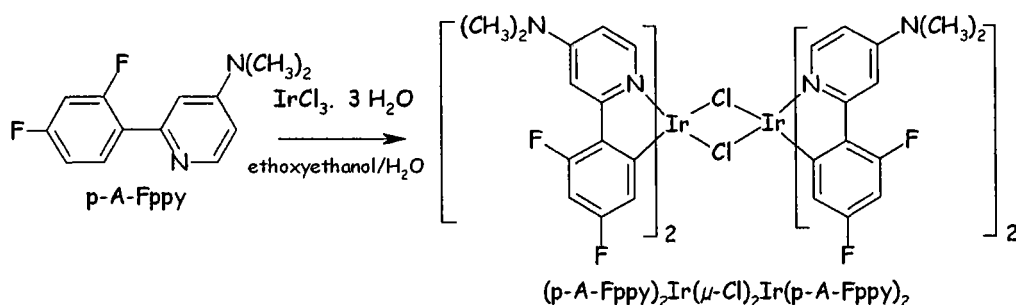


用氮气将在甲苯 (60ml) 和水 (10 ml) 中的 2-碘代-4-二甲基氨基吡啶 (3 g, 12 mmol), 2,4-二氟苯基硼酸 (2.3 g, 14.5 mmol) 和 K_2CO_3 (6 g, 43.5 mmol) 混合物脱气 15 分钟。加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (800 mg, 0.66 mmol) 并将得到的混合物在氮气下加热至 90°C 达 48 小时。在冷却至室温后, 分离水相并用 EtOAc (3×100 ml) 萃取。用盐水洗涤合并的有机萃取液, 在 MgSO_4 上干燥, 过滤并蒸发。通过色谱柱 (SiO_2 , CHCl_3 , 然后是 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, 97/3) 纯化粗化合物, 得到 2.2g (78%) 的作为淡黄色油的题述化合物, 其在静置时固化。

^1H -NMR (CDCl_3 , 298K, 200 MHz, δ ppm) 3.05 (s, 6H), 6.49 (dd, $J = 2.5$ 和 6 Hz, 1H), 6.92 (m, 3H), 7.94 (m, 1H), 8.33 (d, $J = 6$ Hz, 1H)。

实施例 8

用 p-A-Fppy 合成 $[(2-(2,4\text{-二氟苯基})-4\text{-二甲基氨基吡啶})_2\text{IrCl}]_2$ 环金属化 Ir(III)- μ -氯桥二聚体 $[(\text{p-A-Fppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{p-A-Fppy})_2]$

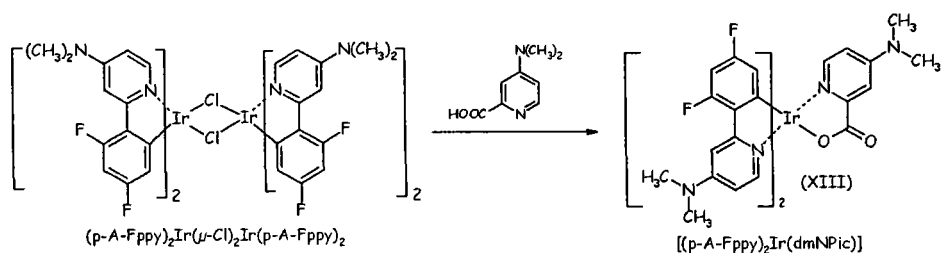


在 110℃ 在氮气下, 在 2-乙氧基乙醇和水(3/1, v/v)的混合物中加热 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 2.5 当量的 2-(2,4-二氟苯基)-4-二甲基氨基吡啶过夜。在冷却至室温后, 滤除得到的沉淀, 用甲醇、然后用 Et_2O 依次洗涤, 并最终进行干燥得到所需的二聚体。由于该化合物溶解性低, 其在 DMSO-d_6 中的 $^1\text{H-NMR}$ 记录为其 $\text{L}_2\text{Ir}(\text{Cl})(\text{DMSO})$ 衍生物。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 298K, 200 MHz, δ ppm) 3.16 (s, 6H), 3.19 (s, 6H), 5.35 (dd, $J = 2$ 和 8.7 Hz, 1H), 5.83 (dd, $J = 2$ 和 8.7 Hz, 1H), 6.70-7.00 (m, 4H), 7.37 (m, 2H), 8.86 (d, $J = 7$ Hz, 1H), 9.21 (d, $J = 7$ Hz, 1H)。

实施例 9

合成双(2-(2,4-二氟苯基)-4-二甲基氨基吡啶合-N,C^{2'})铱(III) 4-二甲基氨基吡啶甲酸盐 $[(\text{p-A-Fppy})_2\text{Ir}(\text{dmNPic})]$ (式 XIII)

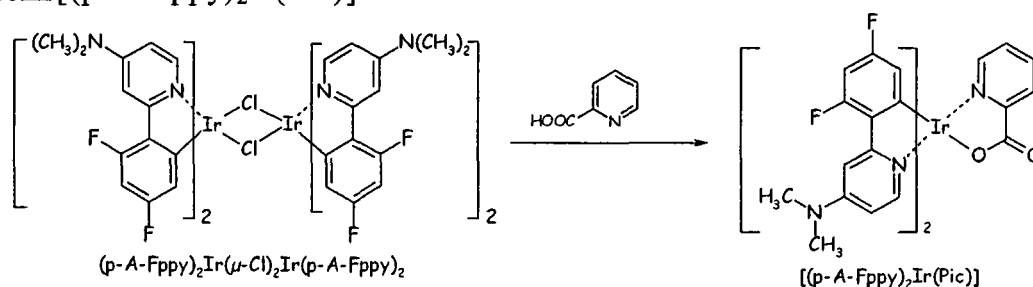


通过使二氯桥铱(III)二聚体 $[(\text{p-A-Fppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{p-A-Fppy})_2]$ 与相应的辅助配体反应, 在低沸点溶剂二氯甲烷中便利地合成配合物 $[(\text{p-A-Fppy})_2\text{Ir}(\text{dmNPic})]$ (XIII)。从乙醇石油醚混合物中再结晶所述配合物并通过光谱技术进行表征。图 5 表示通过对 X-射线结果进行建模而确定的配合物(XIII)的晶体结构。图 6 是实施例 9 的配合物(XIII)在二氯甲烷溶液中在 298 K 测得的发射光谱, 通过在 380 nm 激发所述配合物而得到; 横坐标代表以 nm 表示的波长, 而纵坐标代表以 cps 表示的发

射强度。分别在($\lambda_{\max}$) 460 和 503 nm 处确定具有最大发射的两个发射峰。

实施例 10 (比较例)

合成双(2-(2,4-二氟苯基)-4-二甲基氨基吡啶合-N,C^{2'})铱(III)吡啶甲酸盐[(p-A-Fppy)₂Ir(Pic)]



按照在上述实施例 9 中详细说的相同步骤便利地合成配合物 [(p-A-Fppy)₂Ir(Pic)], 但使用未取代的 2-吡啶甲酸。

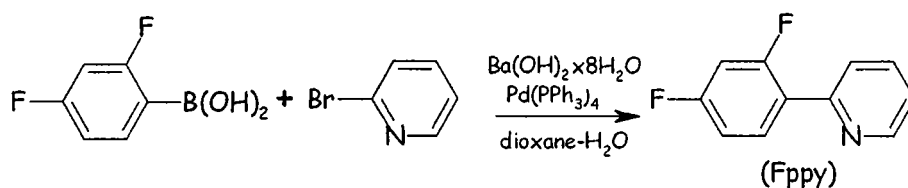
图 7 是在比较例 10 配合物的二氯甲烷溶液中在 298 K 处测得的发射光谱, 通过在 380 nm 处激发所述配合物而得到; 横坐标代表以 nm 表示的波长, 而纵坐标代表以 cps 表示的发射强度。确定在($\lambda_{\max}$) 565 nm 处具有最大发射的发射峰。

在其辅助吡啶甲酸配体上不带有取代基的[(p-A-Fppy)₂Ir(Pic)]在其发光光谱内在 565 nm (黄色区域) 处表现出具有发射峰, 并且具有相对于实施例 9 的相应取代配合物(XIII)更低的量子效率。该比较很好地证明了具有足够给电子性能的取代基的存在使得发射朝向更高能量产生明显移动(蓝移), 并使得发射效率明显提高。

实施例 11

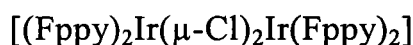
合成 2-(2,4-二氟苯基)-吡啶(Fppy)

根据下面插入的反应方案, 按照在上文实施例 1 中所述的相同步骤合成 Fppy:

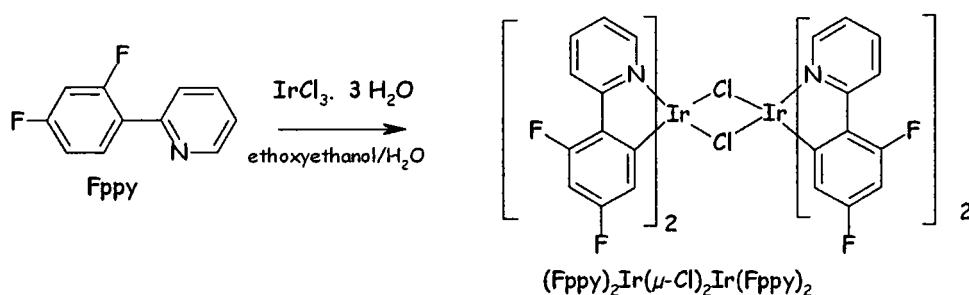


实施例 12

用 Fppy 合成环金属化 Ir(III)- μ -氯桥二聚体

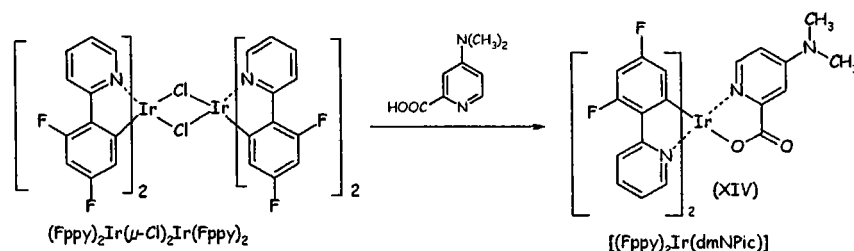


根据下面的反应方案，按照在上文实施例 8 中所述的相同步骤合成所述配合物：



实施例 13

合成双(2-(2,4-二氟苯基)-吡啶合-N,C^{2'})铱(III)-4-二甲基氨基吡啶甲酸盐[(Fppy)₂Ir(dmNPic)] (式 XIV)



通过使二氯桥铱(III)二聚体[(Fppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(Fppy)₂]与相应的辅助配体反应，在低沸点溶剂二氯甲烷中便利地合成配合物[(Fppy)₂Ir(dmNPic)] (XIV)。从乙醇石油醚混合物中再结晶所述配合物并通过光谱技术进行表征。图 8 是在实施例 13 的配合物(XIV)的二氯甲烷溶液中在 298 K 测得的发射光谱，通过在 380 nm 激发所述配合物而

得到；横坐标代表以 nm 表示的波长，而纵坐标代表以 cps 表示的发射强度。分别在($\lambda_{\max}$) 476 和 520 nm 处确定具有最大发射的两个发射峰。

实施例 14

合成 2-(2,4-二氟苯基)-5-二甲基氨基吡啶(m-A-Fppy)

(1) 合成 2-溴-5-二甲基氨基吡啶

在 0℃ 下将 2-溴-5-氨基吡啶(11.7 g, 67.6 mmol)分批加入 HCO₂H (20 ml)中。然后加入甲醛(水中 37%, 17 ml, 210 mmol)，并加热回流所述混合物几小时。然后将反应冷却至室温并加入 KOH 水溶液(1N, ml)。用 Et₂O (3×100 ml)萃取混合物并在 MgSO₄ 上干燥合并的萃取物，过滤并蒸发至干燥。通过快速色谱在硅胶(CH₂Cl₂)上纯化残油。将略带黄色的固体溶解在最小体积的 CH₂Cl₂ 中，加入石油醚(150 ml)并将溶液在冰箱内静置过夜。过滤白色结晶固体并用少量冷石油醚洗涤，得到 5.2 g (40%)作为白色结晶固体的所需化合物。

¹H-NMR (CDCl₃, 298K, 200 MHz, δ ppm) δ 2.96 (s, 6H), 6.87 (dd, J = 2.5×9 Hz, 1H), 7.25 (d, J = 9 Hz, 1H), 7.84 (d, J = 2.5 Hz, 1H)。

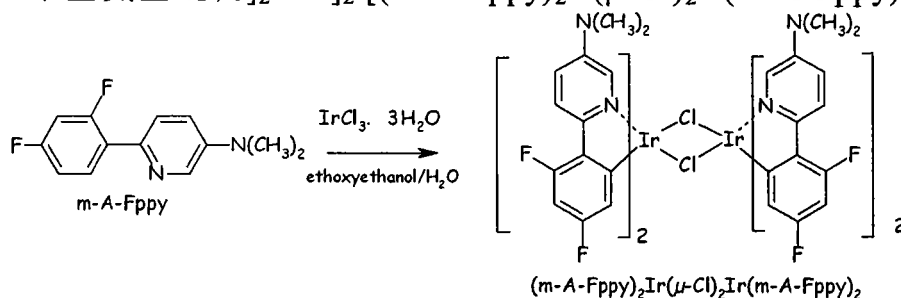
(2) 合成 2-(2,4-二氟苯基)-5-二甲基氨基吡啶

将在 DME/H₂O (60/50 ml)的脱气混合物中的 2-溴-5-二甲基氨基吡啶(3.2 g, 16 mmol), 2,4-二氟苯基硼酸(4.8 g, 30 mmol), K₂CO₃ (13 g, 94 mmol) 和 Pd(PPh₃)₄ (400 mg, 0.35 mmol) 在氮气下回流 24 小时。在冷却至室温之后，分离有机层并用 EtOAc (100ml)萃取水相。用盐水洗涤合并的有机萃取液，在 MgSO₄ 上干燥并蒸发至干。通过柱色谱法(SiO₂, CH₂Cl₂，然后 CH₂Cl₂/MeOH: 97/3)纯化粗化合物。将得到的棕色固体溶解在 CH₂Cl₂ 中并用炭脱色。过滤并蒸发溶剂，得到 3 g (80%)作为浅黄色结晶固体的所需化合物。

¹H-NMR (CDCl₃, 298K, 200 MHz, δ ppm) δ 3.03 (s, 6H), 6.9-7.1 (m, 3H), 7.60 (dd, J = 2.5×9 Hz, 1H), 7.95 (m, 1H), 8.24 (d, J = 2.5 Hz, 1H)。

实施例 15

用(m-A-Fppy)合成环金属化的 Ir(III)- μ -氯桥二聚体[2-(2,4-二氟苯基)-5-二甲基氨基吡啶]₂IrCl]₂ [(m-A-Fppy)₂Ir(μ -Cl)₂Ir(m-A-Fppy)₂]

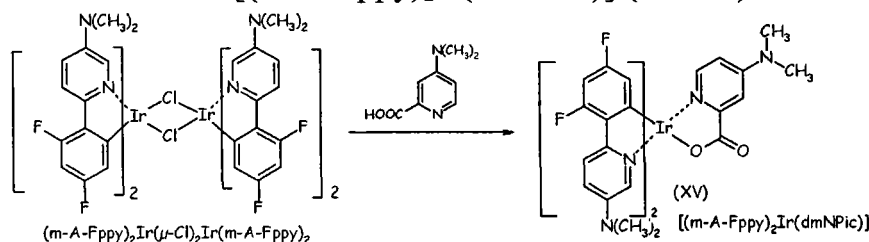


在乙氧基乙醇/ H₂O (20/15 ml)的混合物中回流 2-(2,4-二氟苯基)-5-二甲基氨基-吡啶(1.35 g, 5.76 mmol) 和 IrCl₃·3H₂O (820 mg, 2.32 mmol)过夜。在冷却至室温后,加入水(15 ml) 并过滤沉淀,用水和 Et₂O 洗涤,得到 1.4 g (87%)作为略黄粉末的所需二聚体。由于该化合物的溶解性低,其在 DMSO-d₆中的 ¹H-NMR 记录为其 L₂Ir(Cl)(DMSO)衍生物。

¹H-NMR (DMSO-d₆, 298K, 200 MHz, δ ppm) δ 3.05 (s, 6H), 3.07 (s, 6H), 5.14 (dd, J = 2.5 $\times$ 9 Hz, 1H), 5.71 (dd, J = 2.5 $\times$ 9 Hz, 1H), 6.67 (m, 2H), 7.51 (m, 2H), 8.01 (m, 2H), 9.07 (s, 1H), 9.48 (s, 1H)。

实施例 16

合成双(2-(2,4-二氟苯基)-5-二甲基氨基吡啶合-N,C^{2'})铱(III)-4-二甲基氨基吡啶甲酸盐[(m-A-Fppy)₂Ir(dmNPic)] (式 XV)

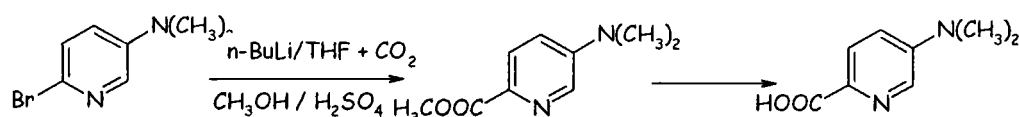


通过使二氯桥铱(III)二聚体[(m-A-Fppy)₂Ir(μ -Cl)₂Ir(m-A-Fppy)₂]与相应的辅助配体反应,在低沸点溶剂二氯甲烷中便利地合成配合物 [(m-A-Fppy)₂Ir(dmNPic)] (XV)。

图 9 是在实施例 16 配合物(XV)的二氯甲烷溶液中在 298 K 下测得

的发射光谱, 通过在 380 nm 处激发所述配合物而得到; 横坐标代表以 nm 表示的波长, 而纵坐标代表以 cps 表示的发射强度。分别在($\lambda_{\max}$) 528 和 562 nm 处确定具有最大发射的两个发射峰。

实施例 17



(1) 合成 5-二甲基氨基-2-羧甲基-吡啶

将正丁基锂(1.6M, 6.3 ml, 10 mmol)滴加入冷却至-78℃的在 THF (100 ml)中的 2-溴-5-二甲基氨基吡啶(1.45 g, 7.2 mmol)的溶液中。在-78℃在氮气下搅拌得到的橙色溶液 40 分钟。然后在 3 小时内将 CO₂ (来自干冰)鼓泡至所述溶液内, 同时使温度达到室温。随后加入 MeOH (2 ml)并在真空下除去溶剂。加入 MeOH (100 ml)和浓 H₂SO₄ (4 ml), 并回流得到的混合物过夜。在真空下除去溶剂并加入水(100 ml)。用 K₂CO₃ 水溶液中和混合物, 并用 CH₂Cl₂ (3×50 ml)萃取。用盐水洗涤合并的有机萃取液, 在 MgSO₄ 上干燥并蒸发。通过柱色谱法 (SiO₂,CH₂Cl₂/MeOH: 95/5)纯化残留物。将得到的橙色油溶解在 CH₂Cl₂(1 ml)中并加入石油醚(100 ml)。在冰箱内静置溶液过夜。过滤形成的沉淀并用少量冷石油醚洗涤, 得到 600 mg (46%)作为浅黄色固体的所需化合物。

¹H-NMR (CDCl₃, 298K, 200 MHz, δ ppm) δ 3.09 (s, 6H), 3.96 (s, 3H), 6.94 (dd, J = 2.5×9 Hz, 1H), 7.99 (d, J = 9 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 2.5 Hz, 1H)。

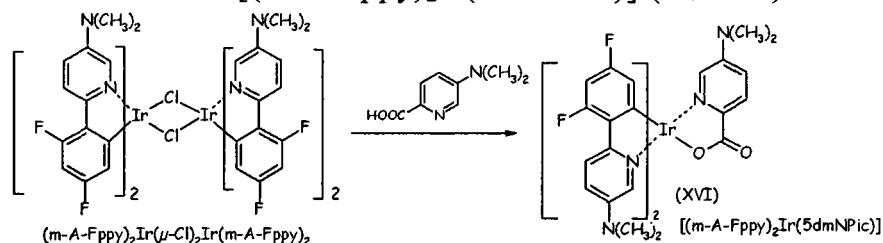
¹³C-NMR (CDCl₃, 298K, 50 MHz, δ ppm) δ 39.7, 52.2, 116.8, 126.2, 133.9, 134.9, 147.7, 166.1。

(2) 合成 5-二甲基氨基-2-羧基-吡啶

按照标准水解步骤由相应的甲酯得到游离酸。

实施例 18

合成双(2-(2,4-二氟苯基)-5-二甲基氨基吡啶合-N,C^{2'})铱(III)-5-二甲基氨基吡啶甲酸盐[(m-A-Fppy)₂Ir(5dmNPic)] (式 XVI)



通过使二氯桥铱(III)二聚体[(m-A-Fppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(m-A-Fppy)₂]与相应的辅助配体反应, 在低沸点溶剂二氯甲烷中便利地合成配合物[(m-A-Fppy)₂Ir(5dmNPic)] (XVI)。

图 10 是在实施例 18 配合物(XVI)的二氯甲烷溶液中在 298 K 下测得的发射光谱, 通过在 380 nm 处激发所述配合物而得到; 横坐标代表以 nm 表示的波长, 而纵坐标代表以 cps 表示的发射强度。分别在(λ_{max}) 528 和 562 nm 处确定具有最大发射的两个发射峰。

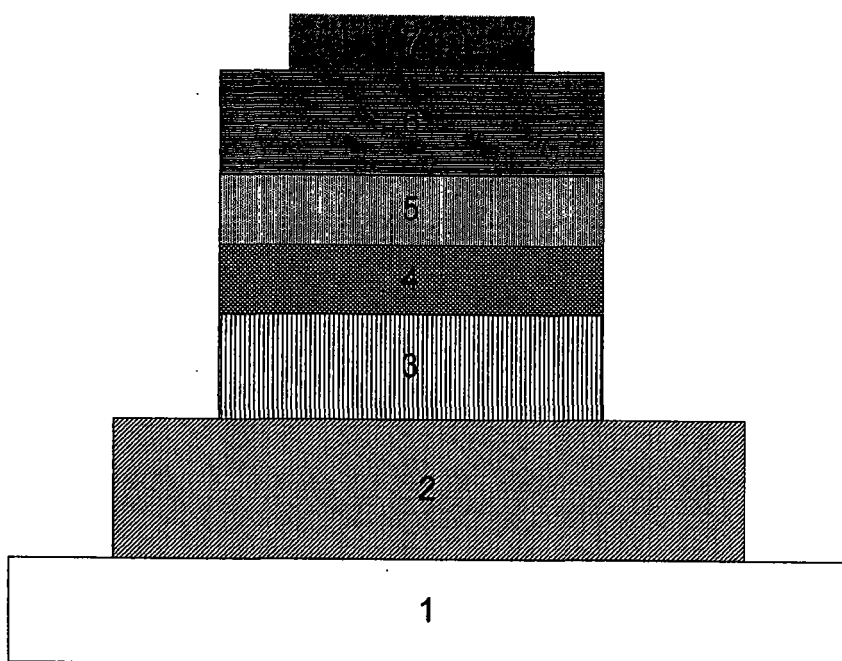


图1

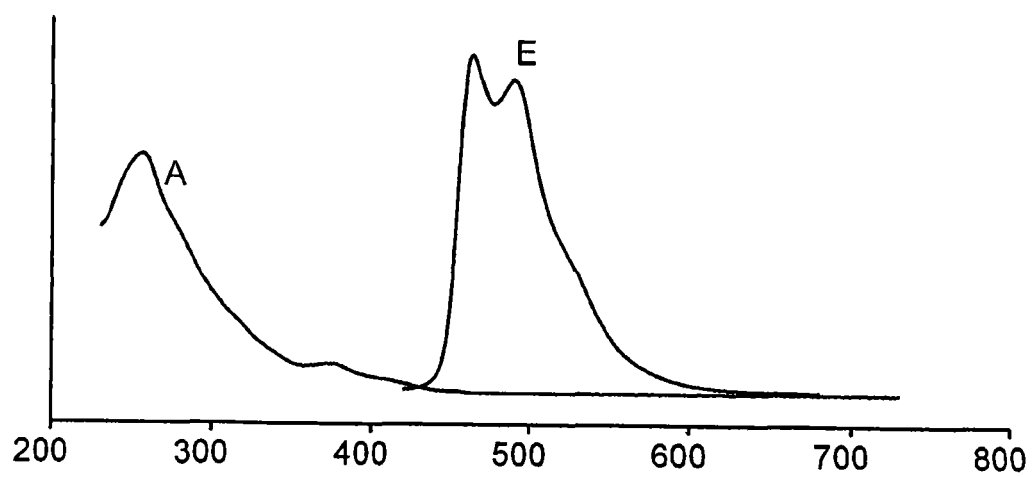


图2

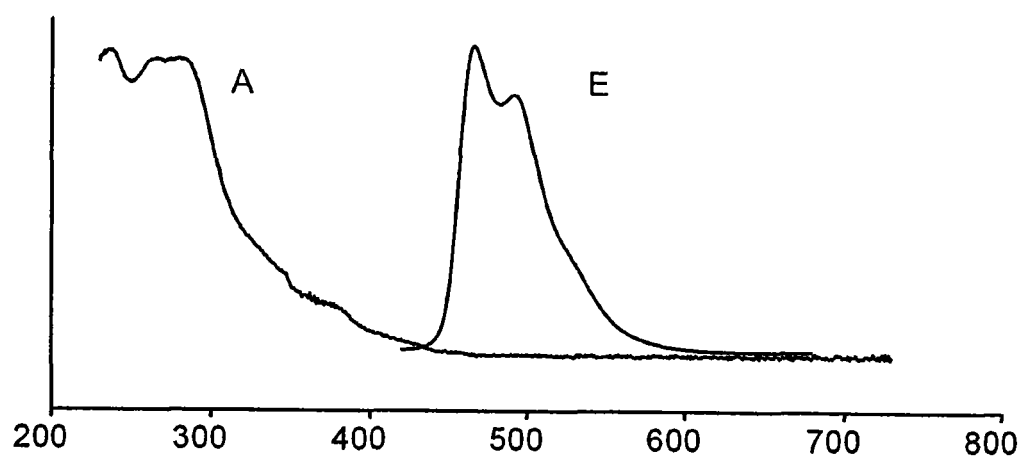


图3

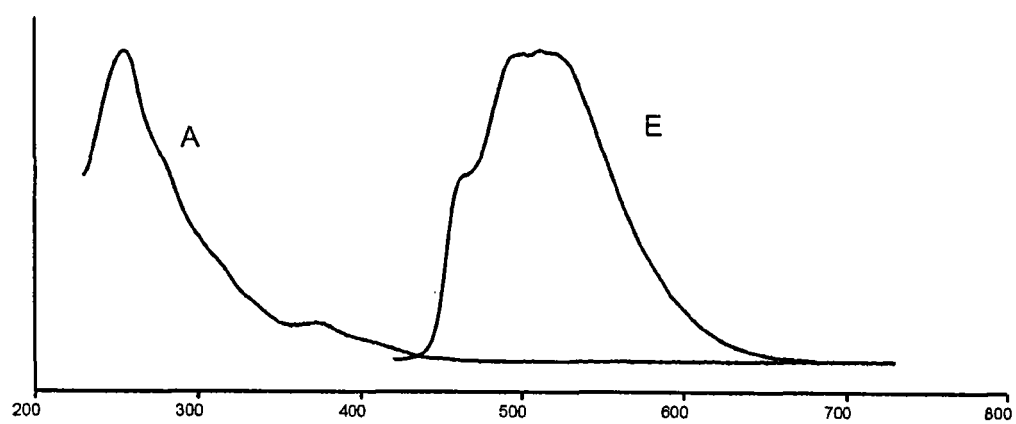


图4

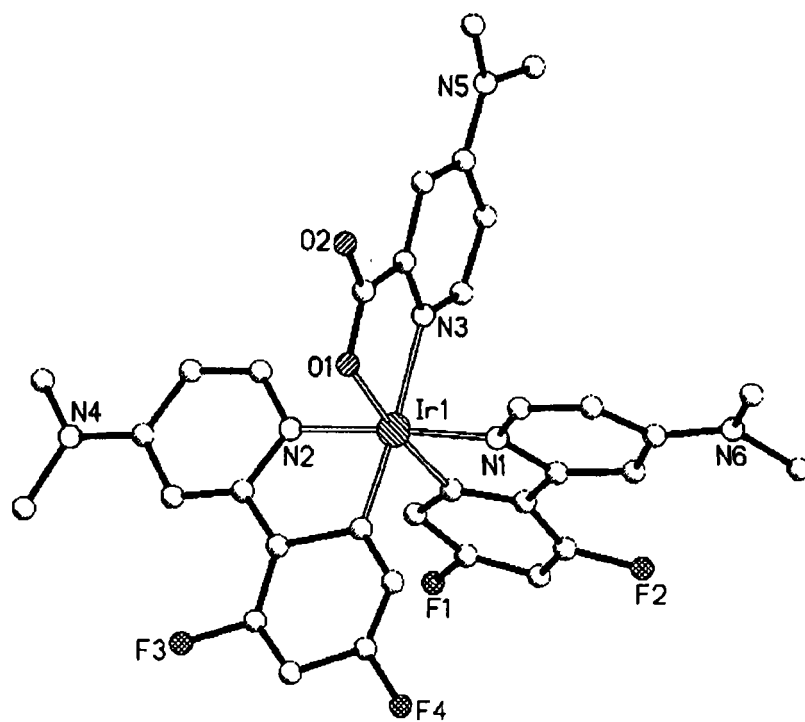


图5

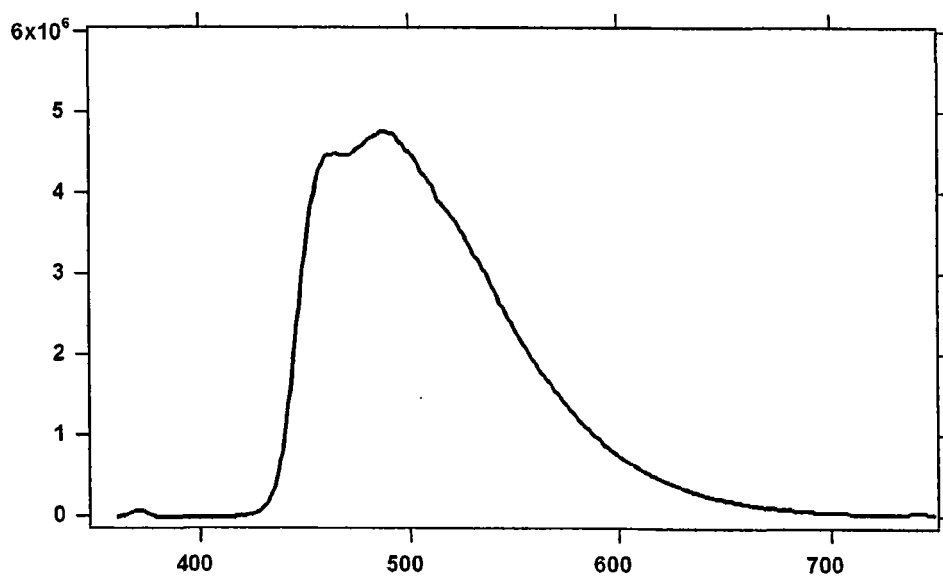


图6

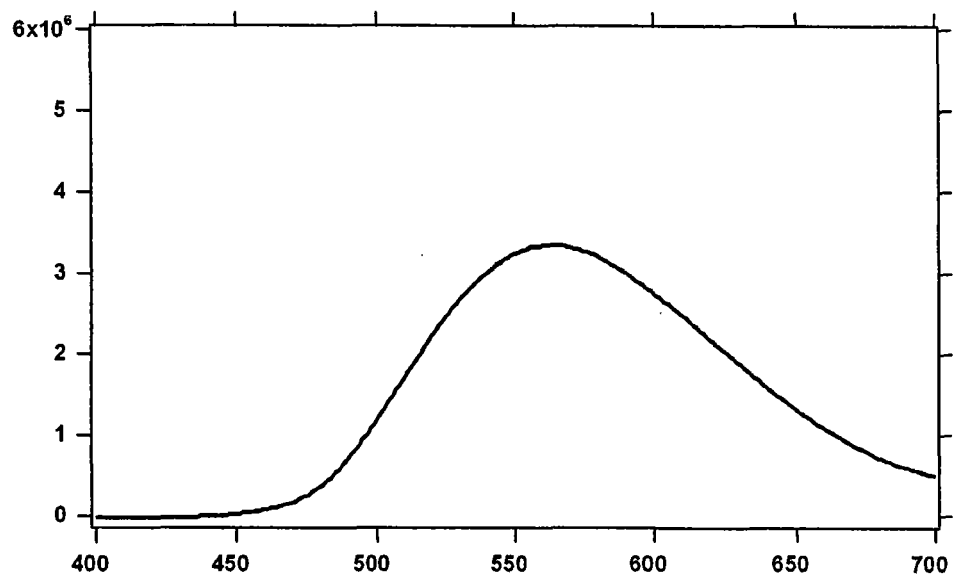


图7

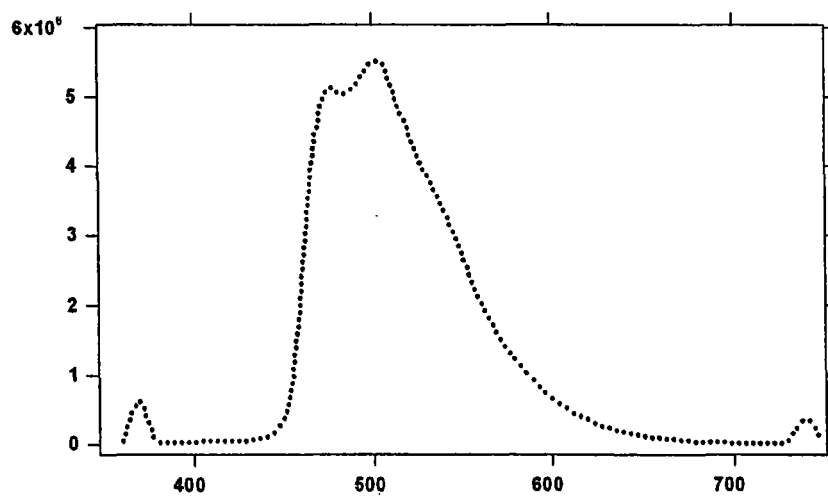


图8

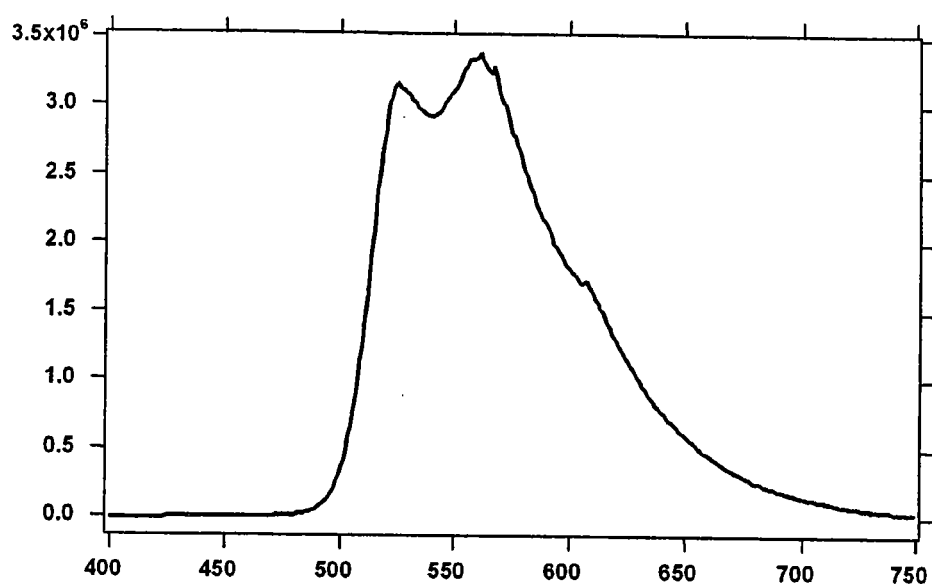


图9

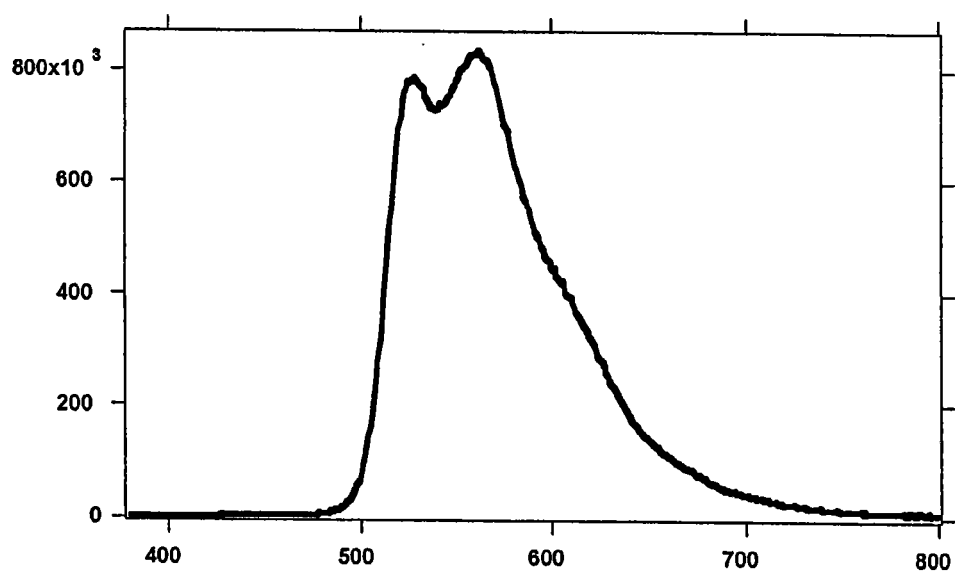


图10

专利名称(译)	发光材料		
公开(公告)号	CN101287810A	公开(公告)日	2008-10-15
申请号	CN200680037289.8	申请日	2006-10-06
[标]申请(专利权)人(译)	索尔维公司		
申请(专利权)人(译)	索维公司		
当前申请(专利权)人(译)	索维公司		
[标]发明人	陈省昊 郑玉相 金永仁 玄明浩 李在旭 尹雄燦 穆罕默德哈贾纳泽鲁丁 塞德里克克莱因 迈克尔格雷泽尔		
发明人	陈省昊 郑玉相 金永仁 玄明浩 李在旭 尹雄燦 穆罕默德·哈贾·纳泽鲁丁 塞德里克·克莱因 迈克尔·格雷泽尔		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/185 H05B33/14		
代理人(译)	郭国清		
优先权	2005109324 2005-10-07 EP 2006101070 2006-01-31 EP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及包括新型邻位金属化过渡金属配合物[C^N]2ML的发光材料，包括螯合单离子配体(L)，也称作辅助配体。意想不到地发现，当所述辅助配体包括带有具有足够给电子性质的取代基取代芳环时，所述配体(L)有利地参与到发光过程中，使发光向更高能量发生显著移动(蓝移)并使得配合物[C^N]2ML的发光效率产生明显改进。本发明的另一个目的在于所述发光材料的用途和包括所述发光材料的有机发光器件。

