



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102844402 B

(45) 授权公告日 2016.06.22

(21) 申请号 201080065767.2

(22) 申请日 2010.11.17

(30) 优先权数据

102010005632.4 2010.01.25 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.09.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/067653 2010.11.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/088916 DE 2011.07.28

(73) 专利权人 欧司朗股份有限公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 路易莎·德科拉 克劳迪娅·比萨里

大卫·哈特曼

扎比内·希什科夫斯基

维布克·萨尔费特 京特·施密德

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 张春水 田军锋

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 15/00(2006.01)

(续)

(56) 对比文件

WO 2009/078823 A1, 2009.06.25,

CN 101338193 A, 2009.01.07,

CN 1876664 A, 2006.12.13,

CN 1637004 A, 2005.07.13,

WO 2009/078823 A1, 2009.06.25,

US 2007/0176542 A1, 2007.08.02,

CN 1620462 A, 2005.05.25,

CA 2487118 A1, 2005.05.07,

Cheng-Han Yang 等.Blue-Emitting

Heteroleptic Iridium(III) Complexes

Suitable for High-Efficiency Phosphorescent OLEDs.《Angewandte Chemie》.2007, 第46卷(第14期), 第2418-2421页.

Matthew S. Vickers 等.Imidazolium functionalised acyclic ruthenium(II) bipyridyl receptors for anion recognition and luminescent sensing.《Journal of Materials Chemistry》.2005, 第15卷第2784-2790页.

Matthew S. Vickers 等.Imidazolium functionalised acyclic ruthenium(II) bipyridyl receptors for anion recognition and luminescent sensing.《Journal of Materials Chemistry》.2005, 第15卷第2784-2790页.

Hai-Ching Su 等.Decreased Turn-On Times of Single-Component Light-Emitting Electrochemical Cells by Tethering an Ionic Iridium Complex with Imidazolium Moieties.《Chem. Asian J.》.2008, 第3卷第1922-1928页.

(续)

审查员 张亚平

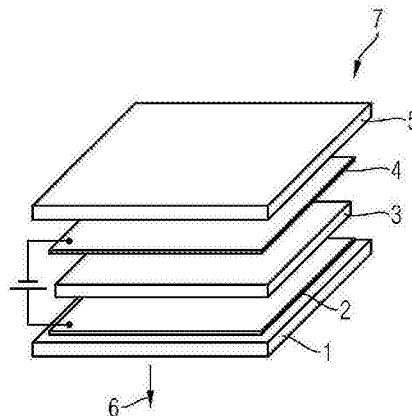
权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

磷光性的金属络合化合物、用于制造其的方法和发光器件

(57) 摘要

本发明首次提出下述原理,通过引入带电荷的咪唑啉残基将简单并已知的、自身中性的、例如从 OLED 技术中已知的发射材料转化成带电荷的物质。因此,所述带电荷的物质能够使用在有机发光电化学池中。



[转续页]

[接上页]

(51) Int. Cl.

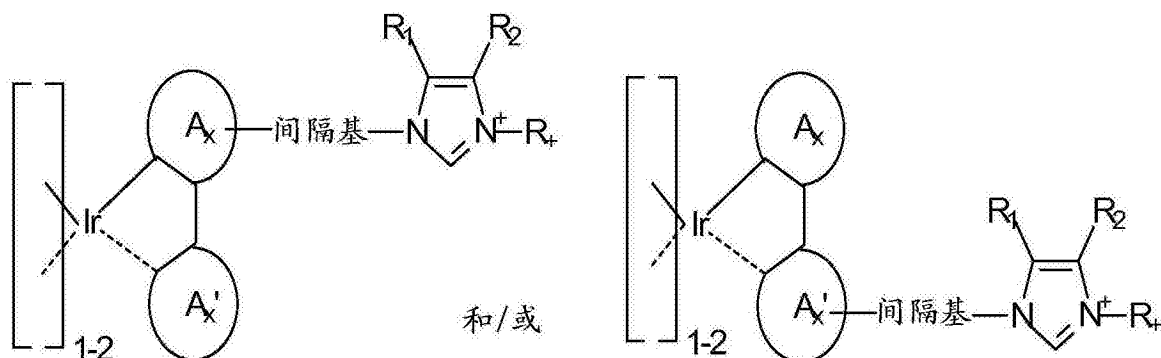
H01L 51/50(2006.01)

(56) 对比文件

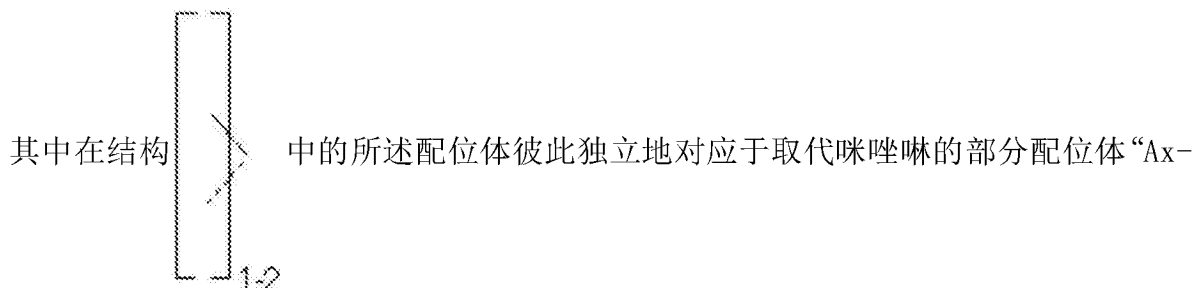
Hai-Ching Su 等 . Decreased Turn-On

Times of Single-Component Light-Emitting Electrochemical Cells by Tethering an Ionic Iridium Complex with Imidazolium Moieties. 《Chem. Asian J. 》. 2008, 第 3 卷第 1922-1928 页 .

1. 磷光性的金属络合化合物, 包括金属的中心原子Ir和至少一个通过所述金属的中心原子配位的配位体, 所述配位体是具有芳香单元的双齿配位体, 其中所述金属络合化合物自身是中性的并且其中通过间隔基将咪唑单元结合到所述芳香单元上, 使得形成结合有阴离子的带电荷的络合物



其中所述金属的中心原子Ir是铱, 其中所述阴离子能够自由地选择,



间隔基-咪唑”,

其中Ax、Ax'是取代的或未取代的芳香部分, 所述芳香部分能够结合至所述金属的中心原子,

其中一个配位体包括三唑单元, 其中所述三唑单元是1,2,3-三唑并且具有如下命名和式:



或者所述三唑单元是1,2,4-三唑并且具有如下命名和式:



其中所述三唑单元的氮1结合到铱上并且在三唑环的位置5中具有形成从氮到铱的配位键的芳香杂环取代基,

其中用

a) 如 $-(CH_2)_n-$ 的脂肪链, 其中 $n=1-20$,

b) 氟化的烷基链, 在所述链中具有1-12个碳原子,

c) 不饱和的烷基链, 具有1-20个碳原子和共轭的或者非共轭的双键,

d) 不饱和的烷基链, 具有1-20个碳原子和共轭的或者非共轭的三键, 还连接有芳香部

分,

e)还能够使用聚乙二醇链、聚乙二胺链、聚酯链、聚氨酯链来代替烷基链,

f)包含芳香部分的链,或者

g)由a-f构成的混合变型,

来作为间隔基,

R、R₁、R₂、R₊=彼此独立地为H、烷基残基,烷氧基基团,胺,酰胺,酯,碳酸盐/酯,芳香部分,卤素,假卤素,并且能够包括取代或未取代的芳香系。

2.根据权利要求1所述的化合物,其中所述三唑单元在位置4被取代。

3.根据权利要求1或2所述的化合物,其中所述三唑单元在位置4被芳基取代。

4.根据权利要求1或2所述的化合物,其中R₁和/或R₂附加地配位在所述金属的中心原子上。

5.根据权利要求1或2所述的化合物,所述化合物是多核的并且具有至少一个金属的中心原子M和Ir。

6.根据权利要求5所述的化合物,其中所述至少两个金属的中心原子通过金属-金属相互作用彼此配位。

7.根据权利要求5所述的化合物,其中所述至少两个金属的中心原子通过至少一个附加的桥式配位体来结合。

8.发射辐射的器件,包括:

-衬底,

-在所述衬底上的第一电极层,

-在所述第一电极层上的至少一个有机发射层,和

在所述有机发射层上的第二电极层,其中所述有机发射层包括根据权利要求1至7中任一项所述的磷光性金属络合化合物。

9.根据权利要求8所述的器件,其中所述磷光性的金属络合化合物存在于基体材料中。

10.根据权利要求8或9所述的器件,所述器件在施加电压时发射选自下述颜色的光,所述颜色包括红色、绿色、蓝绿色、浅蓝色、深蓝色、蓝色。

11.根据权利要求8或9所述的器件,其中所述衬底和所述第一电极层是透明的。

12.用于制造根据权利要求1至7中任一项所述的磷光性的金属络合化合物的方法,具有下述方法步骤

A)提供金属的中心原子的中心原子化合物,所述中心原子化合物具有配位到所述中心原子上的交换配位体,

B)将所述中心原子化合物和溶解在第一溶剂中的配位体混合,用于形成金属络合化合物,其中所述交换配位体通过双齿地配位在所述中心原子上并且包括三唑单元的配位体来替代。

13.根据权利要求12所述的方法,其中所述金属络合化合物以柱层析法提纯。

磷光性的金属络合化合物、用于制造其的方法和发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷光性的金属络合化合物、用于其的制造方法和一种发射辐射的器件,尤其是有机发光电化学池(organic light emitting electrochemical cell, OLEEC)。

背景技术

[0002] 相反于除发射层之外还包含电子/空穴运输层和电子/空穴阻挡层的、此外已知的并且已经多次讨论的OLED,OLEEC的特征尤其在于显著较简单的结构,因为在此通常仅需要有机有源层,所述有机有源层优选还仍然能够适合于大规模生产地通过湿法化学的方法来施加。

[0003] 在有机发光二极管中,尤其在借助所谓的小分子构成的OLED中实现所谓的多层结构,因为除了发光层之外还在电极之间设置如空穴和/或电子注入层或者阻挡层的效率提高层以用于改进载流子的跃迁。在此,通常使用高反应性的材料,因为这些材料以低的逸出功为特征。因此,气密的封装在OLED中是必要的。

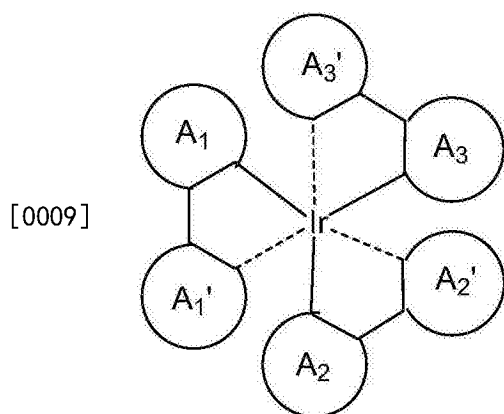
[0004] 因为在OLEEC中能够弃用OLED的反应电极,所以整个封装问题在OLEEC中不如在OLED中那样严重。因此,OLEEC适合作为OLED的未来的替代品。

[0005] 实际上,有机电致发光元件具有至少一个位于两个电极之间的有机层。只要在电极上施加电压,电子就从阴极注入到有机发光层的最低未占分子轨道中并且朝着阳极迁移。

[0006] 相应于此,空穴从阳极注入到有机层的最高已占分子轨道中并且相应地朝阴极迁移。在有机发光层之内的迁移的空穴和迁移的电子在发光材料上相遇的情况下,形成在光发射的情况下分解的激子。为了让光能够从电致发光元件中完全出射,至少一个电极必须是透明的,在通常情况下,电极由用作为阳极的铟锡氧化物制成。ITO层通常沉积在玻璃支承体上。

[0007] 然而,适于发光层的材料选择还不足够,尤其是缺少蓝/绿发射的材料。

[0008] 因此,要实现的目的和本发明的主题是一种带电荷的、环金属化的金属络合化合物,其在施加电压的情况下在可见范围内发射,其特征在于,金属络合化合物在直接地结合到中心原子上的配位体的芳香结构元件处以通过间隔基结合的方式具有至少一个携带正电荷的咪唑啉单元。



[0010] 结构式I

[0011] 结构式I示出已知的金属络合物发射材料的一般性图示。代表全部发射体系(见上)地图示出具有配位数6的络合物。在考虑配位数的情况下,例如铂为4、通常铟为8、Os为6,所述研究还适合于其他的体系。在此,碳-σ键示出为实线,双齿配位体的配位键以虚线示出。结构式I极其示意地示出所述关系。

[0012] 基本上,包含结合在中心原子上的芳香部分的已知的配位体之一以“A”来表示,尤其表示适于所述结合关系的取代的或者未取代的芳香部分或者芳香杂环。如在此引用的或者示出的已知的结构的全部芳香部分能够彼此独立地变化。到碳或者氮的实线连接由C-H或者N-H前体通过氢解离(环金属化)形成。虚线或者表明卡宾碳(Carbenkohlenstoff)或者表明通过自由电子对配位的氮或者磷。

[0013] 根据本发明,例如在至少一个芳香部分上借助于间隔基连接咪唑单元。

[0014] 作为间隔基能够使用:

[0015] a)脂肪链,如 $-(CH_2)_n-$,其中 $n=1-20$,优选 $n=1-5$,

[0016] b)氟化的烷基链,在所述链中具有1-12个碳原子,尤其优选6-10个碳原子,

[0017] c)不饱和的烷基链,具有1-20个碳原子和共轭的或者不共轭的双键,

[0018] d)不饱和的烷基链,具有1-20个碳原子和共轭的或者不共轭的三键,还连接有芳香部分,

[0019] e)还能够使用聚乙二醇链、聚乙二胺链、聚酯链、聚氨酯链、聚亚乙烯基亚苯基链来代替烷基链,

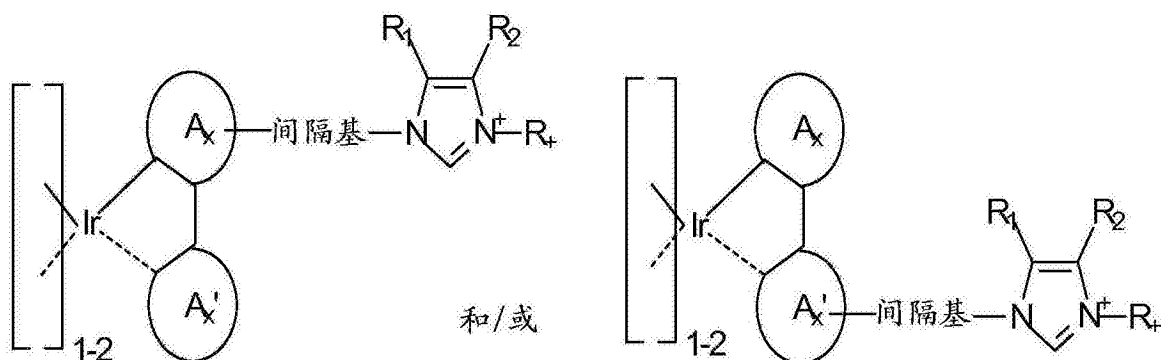
[0020] f)包含芳香部分的链,因此尤其还能够相比较于发射体调整咪唑基团的几何结构,

[0021] g)由a-f构成的混合变型

[0022] h)其他的间隔基,所述间隔基对于本领域技术人员而言是容易想到的,但是在此不额外地提及。

[0023] 因此,整个金属络合物获得电荷。形成金属络合化合物,其示意地通过下式描述:

[0024]



[0025] 结构式II

[0026] 除了Ir之外能够将任意其他的金属用作中心原子,优选例如Eu、Nd、Gd、Re、Os、Pt、Au、Hg和Ru、Rh、Pd、Ag的过渡金属,但是不局限于所述金属。

[0027] 其他的配位体L能够彼此独立地与根据本发明取代咪唑啉的配位体“A_x-间隔基-咪唑”类似地构成或从经典的环金属化的配位体中选择,例如其在W02005097942A1、W02006013738A1、W02006098120A1、W02006008976A1、W02005097943A1、(柯尼卡美能达)或者US6,902,830、US 7,001,536、US 6,830,828(UDC)中描述。所述配位体均通过N⁺C单元分别结合到铱上或结合到中心原子上(例如:2-苯基吡啶或者2-苯基咪唑和例如苯并咪唑或菲啶的所应用的结构)。

[0028] 如已经提及的是,OLEEC基本上具有仅一个有机有源层就足够,所述有机有源层为此还能够通过适合于批量生产的方法,例如旋涂、刮涂法、浸润法、“挤压式涂布”的覆层方法或者如丝网印刷、苯胺印刷、凹版印刷、喷墨印刷来施加。

[0029] 典型层厚度是10nm至200nm,但是还能够采用例如至1000nm的其他的数值。因为在OLEEC中电场首先能够通过电极并且没有通过发光层下降,所以超过1000nm的层厚度还仍然能够提供良好的器件。优选地,对于OLEEC不必须使用如钡、钙、氟化锂、氟化铯、镁等的反应性电极,而是能够使用如金、钯、铂、铝、镁、银、铜、镍、铁、ITO、AZO和其合金的空气稳定的金属。

[0030] 在OLEEC中,有源层是由用于离子和电子的导体和发射的物质组成的混合物。离子的过渡金属络合物(iTMC)统一所述要求并且因此通常使用在OLEEC应用中。一种典型的代表为Q.Pei、G.Yu、C.Zhang、Y.Yang、A.J.Heeger在Science第269卷,1086-1088页,1995年中描述的三联吡啶钌六氟磷酸盐[Ru(bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂。

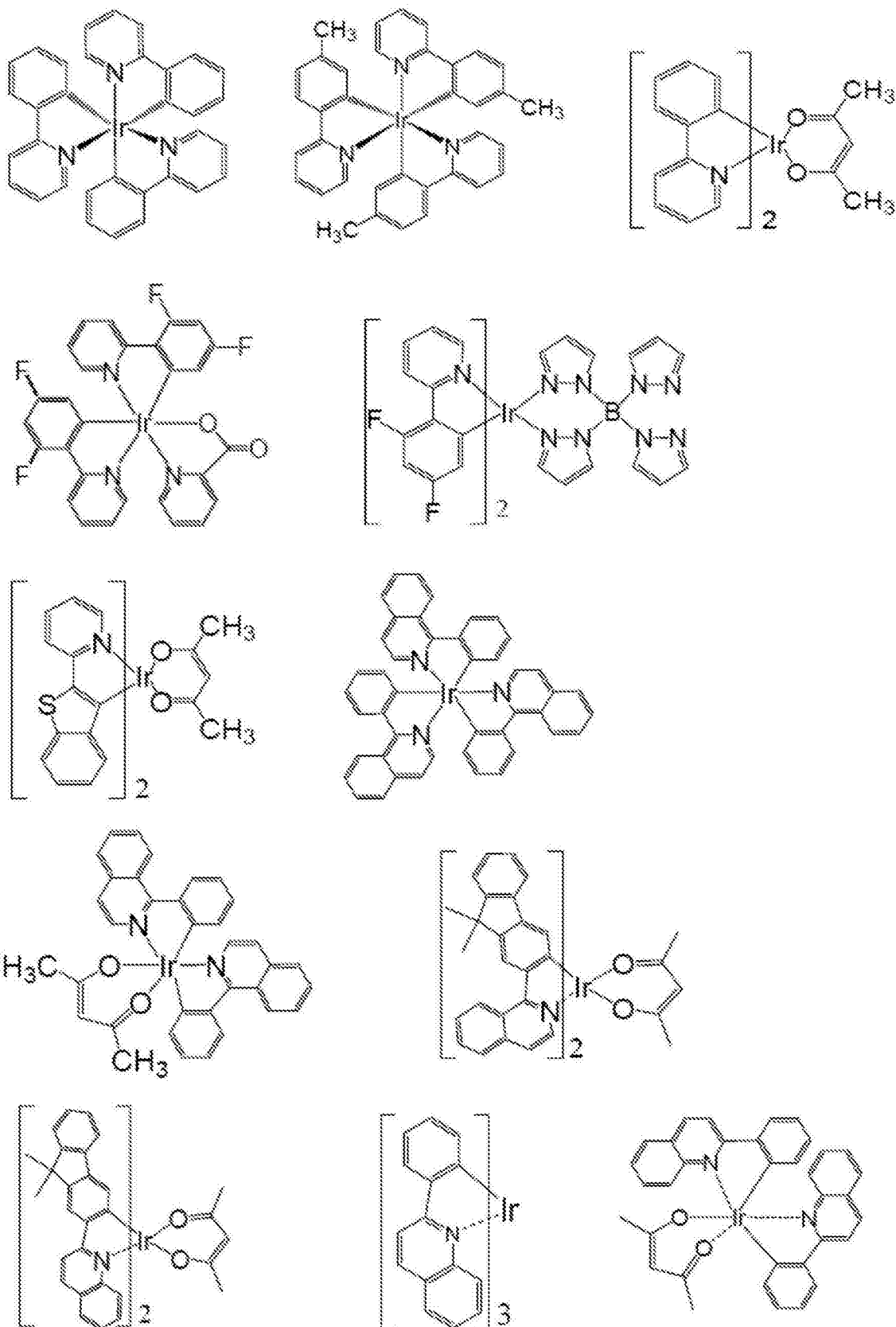
[0031] 当在iTMC上施加电压时,则离子在电场中重新分组。结果,在电极上形成高的电场,使得两个接触部变为欧姆接触部,由此简化了到有机层中的电荷阶跃。电荷然后通过“跳跃”运输经过iTMC层。如果空穴和电子彼此相遇,那么所述空穴和电子在形成激子的情况下复合,由此形成光发射。

[0032] 至此已知的大多iTMC材料具有钌、铱、铜或者铱的中心原子。

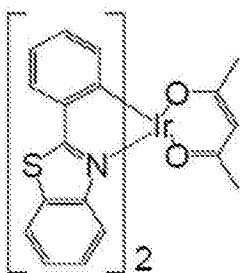
[0033] 经典的铱发射体示出至少一个苯基吡啶配位体:

[0034] 基于环金属化铱的发射体的实例为:

[0035]



[0036]



[0037] 在此,苯基吡啶配位体为了环金属化而结合到中心原子上,其中构成直接的金属-碳键。在此,示出具有环金属化部的一些典型的铱络合物。苯基吡啶配位体的氟化将发射在光谱中朝向蓝色的方向移动。氟化物质的已知实例是双(2,4-二氟苯基-2-吡啶基)-铱(III)-吡啶甲酸盐(FIrPic)或双(2,4-二氟苯基吡啶)四(1-吡唑基)硼酸铱III(FIr6)。

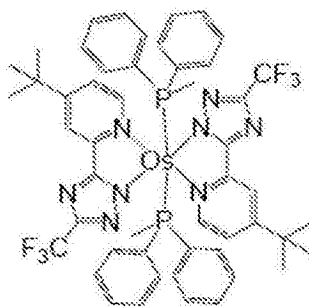
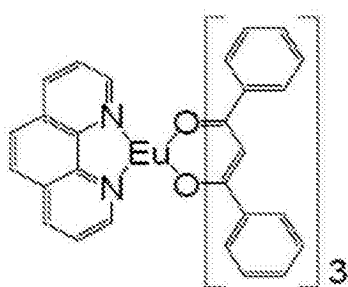
[0038] 针对OLED应用存在非常多的发射体,在此例如称作典型的环金属化的配位体,如其例如在W02005097942A1、W02006013738A1、W02006098120A1、W02006008976A1、W02005097943A1、(柯尼卡美能达)或者US 6,902,830、US 7,001,536、US 6,830,828(UDC)中描述。所述环金属化配位体全部通过N⁺C单元结合到铱或者另一中心原子上。例如:2-苯基吡啶或者2-苯基咪唑和例如苯并咪唑或者菲啶的所应用的结构。特别地,2-苯基咪唑衍生物对于将发射移到蓝绿色至或蓝色光谱区域中是已知的。

[0039] 已知的配位体L例如能够具有其他的碳烯功能性,所述碳烯功能性用作深蓝色发射的源。所述配位体L的实例能够在参考文献W0200519373、EP1692244B1或者W02008000726A1中找到。

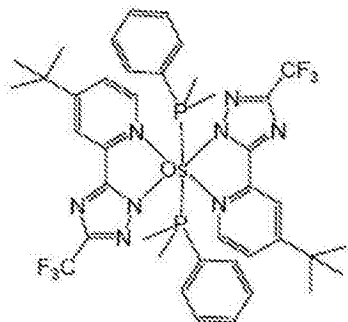
[0040] 可能的配位体L的其他实例从参考文献EP1904508A2、W02007004113A2、W02007004113R4A3中已知,其中所述配位体L还示出在带电荷的金属络合物的范围中,所述金属络合物具有带有如二甲氨基的相应的供体基团的至少一个苯基吡啶配位体。所述化合物示出络合物的提高的LUMO(最低未占分子轨道)能级,其中例如2,4二氟的受体基团引入到苯环中,以便降低HOMO(最高已占分子轨道)轨道的能级。其示出了,通过配位体的变化和其取代基的变化能够改变穿过完全可见的光谱的发射颜色。

[0041] 从DE 10 2009 031 683中已知铱碳烯络合物。此外,发射的系统当然不限制于铱,相反地能够形成还具有尤其是铈的镧系元素和如钕的其他的重金属的中性的发射体。

[0042] 已知的中性发射体的实例为:



[0043]



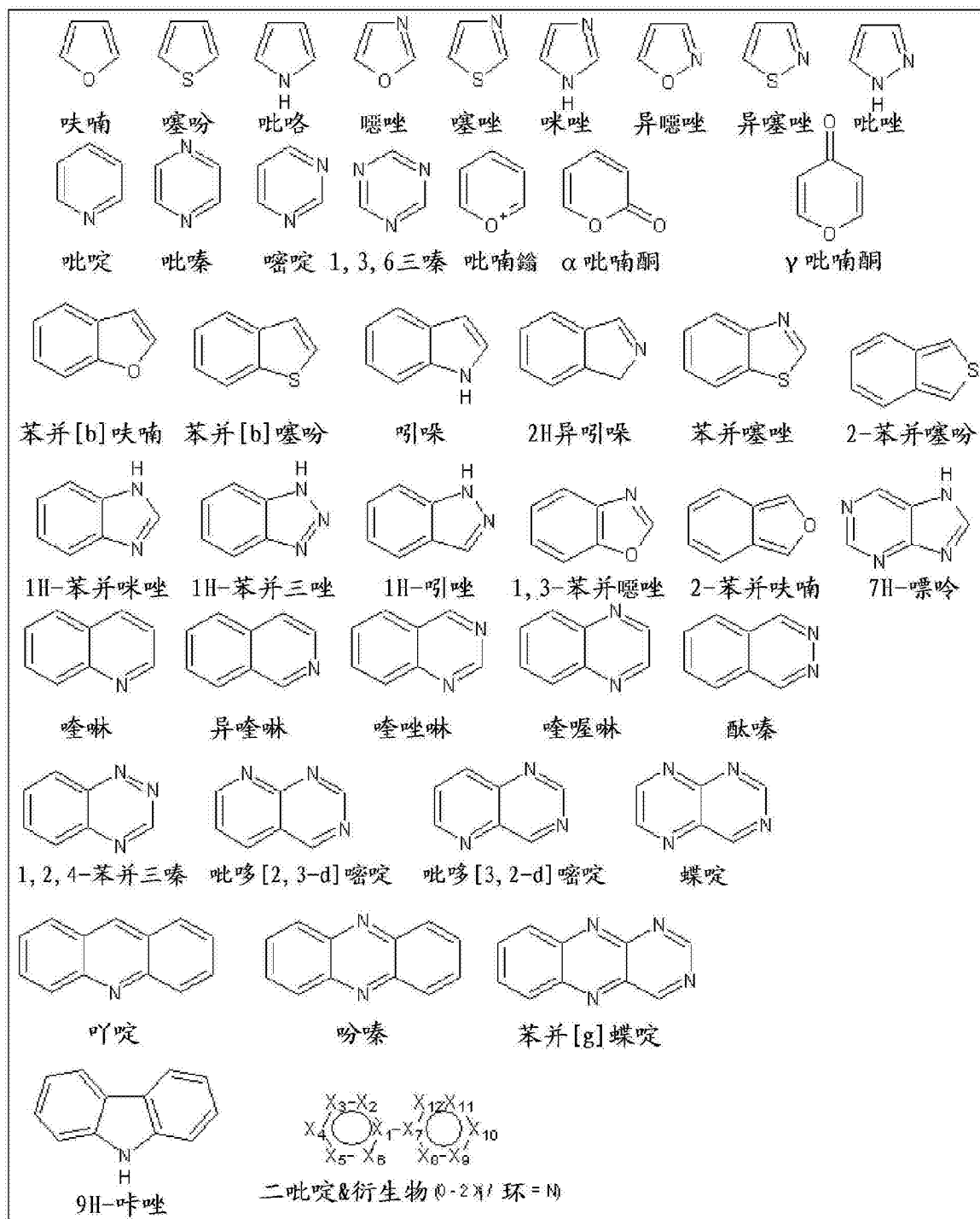
[0044] 通常,全部的残基为

[0045] R=彼此独立地为H、分支的烷基残基,未分支的烷基残基,缩合的烷基残基,环状的烷基残基,完全或者部分取代的、未分支的、分支的、缩合的和/或环状的烷基残基,烷氧基基团,胺,酰胺,酯,碳酸盐/酯,芳香部分,完全或者部分取代的芳香部分,芳香杂环,缩合的芳香部分,完全或者部分取代的缩合的芳香部分,杂环,完全或者部分取代的杂环,缩合的杂环,卤素,假卤素。

[0046] 全部取代基 R_1 、 R_2 、 R 能够彼此无关地选自上述残基,优选为 C_1 至 C_{20} ,缩合的例如十氢化萘基的、金刚烷的、环的、环己基的、或者完全或部分取代的烷基残基,优选 C_1 至 C_{20} 。所述烷基残基能够携带不同的端基,例如带电荷的端基团如 SO_x^- 、 NR^+ 等等。

[0047] 烷基残基还能够携带如醚、乙氧基、甲氧基等,酯、氨基、碳酸根等或者优选为氟的卤素的基团。但是,R应该不局限于烷基残基,而是同样能够包括良好取代的或者未取代的芳香系,例如苯基、联苯、萘基、菲基、苯甲基等。最重要的代表的清单可见下面的表1。

[0048]



[0049] 表1

[0050] 表1示出取代的或者未取代的杂环的选择,所述杂环用作残基R。为了简单性仅仅示出基本单元。结合到配位体上能够在基体的任意可结合的位置处进行。

[0051] R⁺将正电荷引入在氮原子处并且优选为例如甲基的、乙基的取代的或者未取代的脂肪族的残基或者是通常直链的或者分支的、缩合的(十氢萘酯的、金刚烷的)、环状的(环己基的)烷基残基,所述烷基残基能够完全地或者部分地被取代并且包括具有例如1至20个碳原子的烷基单元。

[0052] 但是优选不局限于此的是,为了补偿正电荷所需要的阴离子选自:氟离子、氯离

子、溴离子、碘离子、硫酸根、磷酸根、碳酸根、三氟甲磺酸根、三氟乙酸根、甲苯磺酸根、双(三氟甲磺)亚胺、四苯基硼酸根、 $B_9C_2H_{11}^{2-}$ ；六氟磷酸根、四氟硼酸根、六氟锑酸根、四吡唑硼酸根。

[0053] 图1示意地示出OLEEC的结构。

[0054] OLEEC 7原理上比OLED更加简单地构成并且在大多数情况下能够通过两个电极2和4之间简单地引入有机层3以及后续的封装件5来实现。在施加电压时,光6出射。OLEEC的优选的有源发射层3由嵌入有发射物质的基体组成。基体能够由绝缘体或者由是具有电解质特性的离子导体或者惰性基体(绝缘体)的材料组成。发射的物质是一个或多个离子的过渡金属络合物(ionic transition metal complex,简称:ITMC),例如在聚合物基体中的根据本发明的化合物。

[0055] 在透明的衬底1上存在例如阳极的下部电极层2。下部电极层上存在实际的有源发射层3并且在有源发射层之上存在第二电极4。为了更好的性能和加工,形成有源层3的发射体材料(ITMC)、例如磷光性的金属络合化合物,与基体材料共同地溶解在溶剂中。优选但不局限于此的是,使用下述溶剂:乙腈、四氢呋喃(THF)、甲苯、乙烯乙二醇二乙醚、丁氧基乙醇、氯苯、丙二醇甲醚醋酸酯,其他的有机和无机以及极性或者非极性的溶剂和溶剂混合物也能够用于本发明。与ITMC一起使用的溶解的基体材料例如为聚合物、低聚物和离子液。

[0056] 同样包含咪唑单元的离子液、优选用于根据本发明的OLEEC结构的基体材料。因此,根据本发明的发射体极其良好地溶解在基体中。

[0057] 在下面的表中列举出离子液体的一些典型的代表:

[0058] 1-苯甲基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐

[0059] 1-丁基-2,3-二甲基咪唑六氟磷酸盐

[0060] 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐

[0061] 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐

[0062] 1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐

[0063] 1-丁基-1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)咪唑六氟磷酸盐

[0064] 1-甲基-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)咪唑六氟磷酸盐

[0065] 1-甲基-3-辛基咪唑六氟磷酸盐

[0066] 1-丁基-2,3-二甲基咪唑四氟硼酸盐

[0067] 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐

[0068] 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐

[0069] 1-己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐

[0070] 1-甲基-3-辛基咪唑四氟硼酸盐

[0071] 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐

[0072] 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐

[0073] 1,2,3-三甲基咪唑三氟甲磺酸盐

[0074] 1-乙基-3-甲基咪唑双(五氟乙磺酰基)亚胺

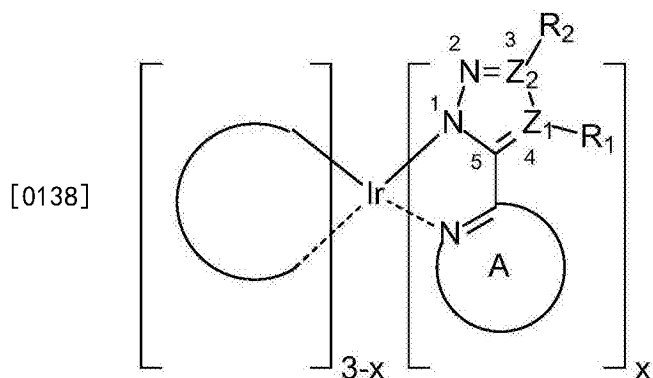
[0075] 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰基)亚胺

[0076] 1-丁基-3-甲基咪唑甲磺酸盐

[0077] 四丁铵双三氟甲烷磺酰亚胺

- [0078] 四丁铵甲磺酸盐
- [0079] 四丁铵九氟丁烷磺酸盐
- [0080] 四丁铵十七氟辛烷磺酸盐
- [0081] 四丁铵四氟硼酸盐
- [0082] 四丁铵三氟甲烷磺酸盐
- [0083] 四丁铵苯甲酸盐
- [0084] 四丁基氯化铵
- [0085] 四丁基溴化铵
- [0086] 1-苯甲基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐
- [0087] 三己基四癸基磷六氟磷酸盐
- [0088] 四丁基磷甲烷磺酸盐
- [0089] 四丁基磷四氟硼酸盐
- [0090] 四丁基磷溴化物
- [0091] 1-丁基-3-甲基吡啶双(三氟甲磺酰基)亚胺
- [0092] 1-丁基-4-甲基吡啶六氟磷酸盐
- [0093] 1-丁基-4-甲基吡啶四氟硼酸四苯基硼酸钠
- [0094] 四丁铵四苯基硼酸盐
- [0095] 四(1-咪唑基)硼酸钠
- [0096] 四苯基硼酸铯
- [0097] 聚合物基体材料(高分子量)的实例除了很多其他的之外还包括:聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯基吡啶(PVK)。除了“电绝缘”材料之外,还能够使用聚合的空穴运输体。典型的代表是:PEDOT(聚3,4-乙撑二氧噻吩)、聚(N,N'-双,(4-丁苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(PTPD)、聚苯胺(PANI)和聚3-己基噻吩(P3HT)。从所述材料中能够使用也可包含“绝缘”但是例如溶液化的单元的任意的共聚物和/或嵌段共聚物。为此的实例是聚苯乙烯、ABS、乙烯单元、乙烯基单元等。
- [0098] 除了离子液体之外还能够使用非离子基体材料。
- [0099] 同样能够使用具有低分子量的材料、即所谓的小分子。
- [0100] 下面,列举具有低分子量的空穴运输材料的不同的实例:
- [0101] N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二甲基芴
- [0102] N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二苯基芴
- [0103] N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二苯基芴
- [0104] N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-2,2-二甲基联苯胺
- [0105] N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺二芴
- [0106] 2,2',7,7'-四(N,N-二苯基)-9,9'-螺二芴
- [0107] N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺
- [0108] N,N'-双(萘-2-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺
- [0109] N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺
- [0110] N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二甲基芴
- [0111] N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺二芴

- [0112] 二-[4-(N,N-联甲苯-氨基)-苯基]环己烷
- [0113] 2,2',7,7'-四(N,N-二-甲苯基)氨基-螺-二芴
- [0114] 9,9-双[4-(N,N-双-联苯基-4-基-氨基)苯基]-9H-芴
- [0115] 2,2',7,7'-四[N-萘基(苯基)-氨基]-9,9-螺二芴
- [0116] 2,7-双[N,N-双(9,9-螺-二芴-2-基)-氨基]-9,9-螺二芴
- [0117] 2,2'-双[N,N-双(联苯-4-基)氨基]-9,9-螺二芴
- [0118] N,N'-双(菲-9-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺
- [0119] N,N,N',N'-四-萘基-2-基-联苯胺
- [0120] 2,2'-双(N,N-二-苯基-氨基)-9,9-螺二芴
- [0121] 9,9-双[4-(N,N-双-萘-2-基-氨基)苯基]-9H-芴
- [0122] 9,9-双[4-(N,N'-双-萘基-2-基-N,N'-双-苯基-氨基)-苯基]-9H-芴
- [0123] 氧钛酞菁
- [0124] 铜酞菁
- [0125] 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8,-四氰基-喹啉甲烷
- [0126] 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)三苯胺
- [0127] 4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺
- [0128] 4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺
- [0129] 4,4',4''-三(N,N-二苯基-氨基)三苯胺
- [0130] 吡嗪[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二腈
- [0131] N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)联苯胺
- [0132] 2,7-双[N,N-双(4-甲氧基-苯基)氨基]-9,9-螺二芴
- [0133] 2,2'-双[N,N-双(4-甲氧基-苯基)氨基]-9,9-螺二芴
- [0134] N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-联三苯-1,4-二元胺
- [0135] N,N'-二-苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二-甲苯基-氨基)苯基]联苯胺
- [0136] N,N'-二-苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二-苯基-氨基)苯基]联苯胺。
- [0137] 根据一个实施形式使用下述iTMC:



[0139] 结构III:三唑化合物

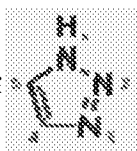
[0140] 在此描述的发射体例如示出根据具有三唑单元的结构III的化学结构。在此,本发明不仅包括基于1,2,3-三唑的系统而且包括基于1,2,4-三唑的系统。所述系统例如包含直至两个独立的“经典的”、即已知的配位体,所述配位体分别将负电荷引入到络合物中。根据本发明的第三配位体例如能够由具有咪唑啉单元三唑单元形成,其中氮1结合到铱上并

且在三唑环的位置5中具有形成从氮到铈的配位键的芳香杂环取代基。

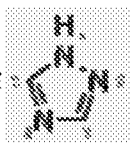
[0141] 1,2,3-三唑化合物从结构III中通过 $Z_2=N$ 和 $Z_1=C$ 获得,相反地,在 $Z_2=C$ 和 $Z_1=N$ 时形成1,2,4-三唑化合物。环编号系统借助1,2,3-三唑来形成并且在当前说明书中如所示出那样应用。只要 $Z_x=N$,就缺少 R_{zx} ($x=1$ 或 2)。通过C和N化学式的交换来获得1,2,4-三唑。

[0142] 另一方面,用于1,2,3-三唑($Z_1=C, Z_2=N$)的 R_{z1} 和1,2,4-三唑($Z_1=N, Z_2=C$)的 R_{z2} 由于上面描述的咪唑啉单元而将电荷引入到中性的中心铈络合物中。

[0143] 1,2,3-三唑

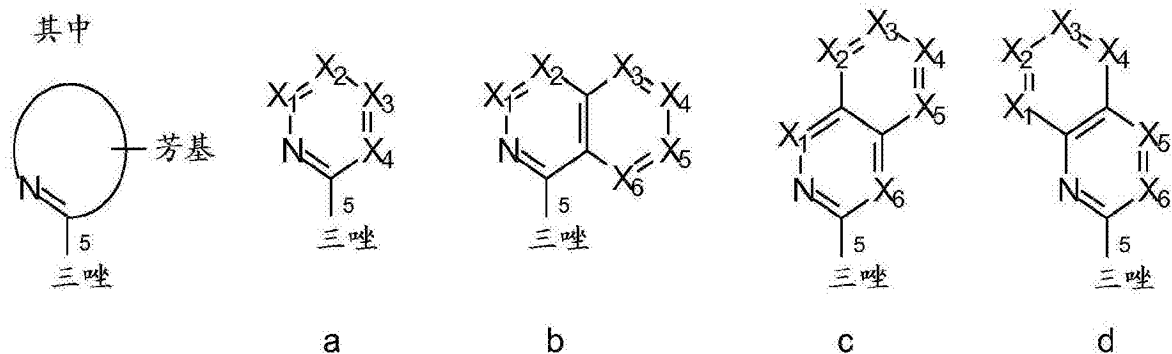


[0144] 1,2,4-三唑



[0145] 下面,给出一些与三唑环的两个相邻的氮处于邻位的芳香杂环的环结构的一些实例,例如,6元环。在最简单的情况下其为吡啶环或者其衍生物:

[0146]



[0147] X或者表示残基-C-R,其中R是下面介绍的取代基之一,或者为具有自由电子对的氮原子。

[0148] 在三唑上的取代基“a”的实例是:

[0149] 吡啶衍生物,其中 X_1, X_2, X_3, X_4 全部是残基-C-R,其中全部R彼此独立并且为以下取代基之一。

[0150] 嘧啶衍生物,其中 $X_2=N$ 或者 $X_4=N$,全部其他是残基-C-R。

[0151] 吡嗪衍生物,其中 $X_3=N$,全部其他是-C-R。

[0152] 哒嗪衍生物,其中 $X_1=N$,全部其他是-C-R。

[0153] 1,3,5-三嗪衍生物,其中 $X_2=N$ 和 $X_4=N$,全部其他是-C-R。

[0154] 在三唑上的取代基“b”的实例是:

[0155] 异噻啉衍生物,其中全部X是具有连接在位置1中的三唑配位体的残基-C-R

[0156] 噻唑啉衍生物,其中 $X_2=N$,并且全部其他是-C-R类型的残基。

[0157] 酞嗪衍生物,其中 $X_1=N$,并且全部其他是-C-R类型的残基。

[0158] 在三唑上的取代基“c”的实例是:

[0159] 异噻啉衍生物,所述异噻啉衍生物结构上同分异构于上面关于在三唑上的取代基“b”所述的衍生物的异噻啉衍生物。

[0160] 在三唑上的取代基“d”的实例是：

[0161] 噻啉衍生物，其中全部X是-C-R类型的残基。

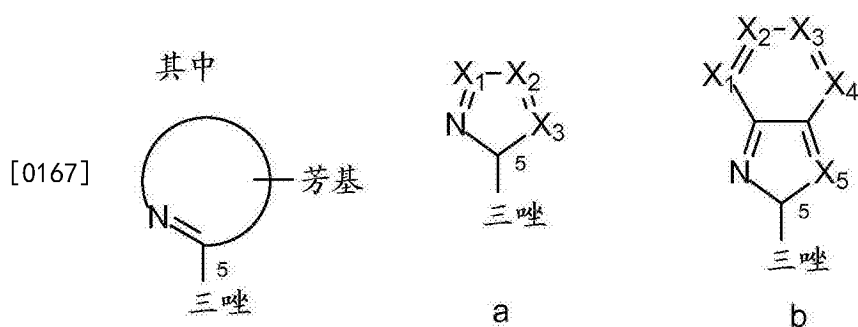
[0162] 噻啉衍生物，其中 $X_5=N$ ，并且全部其他是-C-R类型的残基，

[0163] 噻啉衍生物，其中 $X_6=N$ ，并且全部其他是-C-R类型的残基。

[0164] 更高度缩合的系统能够类似地制备，例如蝶啶、吡啶、吩嗪、菲啶和/或嘌呤和它们的衍生物以及具有在缩合环中的如氧或者硫的附加的芳香杂环的化合物，所述缩合环载有配位的氮原子。

[0165] 下面，给出一些与三唑环的两个相邻的氮的杂芳香部分处于邻位的芳香杂环的例如为5元环的环结构一些实例：

[0166] 在最简单的情况下，6元环又是吡啶环。在此，给出杂五环取代的三唑的实例：



[0168] 在三唑上的取代基“a”的实例是：

[0169] 噻唑衍生物，其中 $X_3=O$ 或者 $X_2=O$ ，并且全部其他是-C-R类型的残基；噻唑衍生物，其中 $X_3=S$ 或者 $X_2=S$ ，并且全部其他是-C-R类型的残基。

[0170] 异噻唑衍生物，其中 $X_1=O$ 并且全部其他是-C-R类型的残基。

[0171] 异噻唑衍生物，其中 $X_1=S$ 并且全部其他是-C-R类型的残基。

[0172] 咪唑衍生物，其中 X_1, X_2 是是-C-R类型的残基，并且 X_3 是N-R类型的残基。

[0173] 吡唑衍生物，其中 X_2, X_3 是是C-R类型的残基，并且 X_1 是N-R类型的残基。

[0174] 四唑衍生物，其中 X_1, X_2, X_3 全部是N。

[0175] 在三唑上的取代基“b”的实例是：

[0176] 苯并咪唑衍生物，其中 X_5 是N-R类型的并且 X_1, X_2, X_3, X_4 是-C-R类型的残基。其他的氮原子能够包含在并入的苯环中，因此通过由氮取代C-R形成类似苯并咪唑的吡啶的、嘧啶的、吡嗪的、哒嗪的环。例如，嘌呤衍生物： X_5 是N-R类型的残基，并且 X_1, X_3 是N类型的残基并且 X_4 是-C-R类型的残基。

[0177] 全部取代基R能够彼此独立地是H、甲基、乙基或者通常线性的或者分支的、缩合的（十氢萘基的、金刚烷基的）、环的（环己基的）或者完全或者部分被取代的烷基残基（C1-C20）。烷基基团能够是官能团，例如醚（乙氧基、甲氧基等）、酯、酰胺、碳酸盐/酯等或者优选F的卤素。R不限制于烷基类型的残基，而是能够具有如苯基、联苯、萘基、菲基等和苯甲基等的取代的或未取代的芳香系。在此还能够使用在表1中示出的芳香系。

[0178] 本发明描述用于应用于有机发光电化学池的磷光性离子发射体。通过配位体的外围的取代基来设有咪唑单元，而从已知的OLED发射体中导出所述化合物。

[0179] 优点是：

[0180] -OLED发射体的稳定性标准能够转移到OLEEC上。

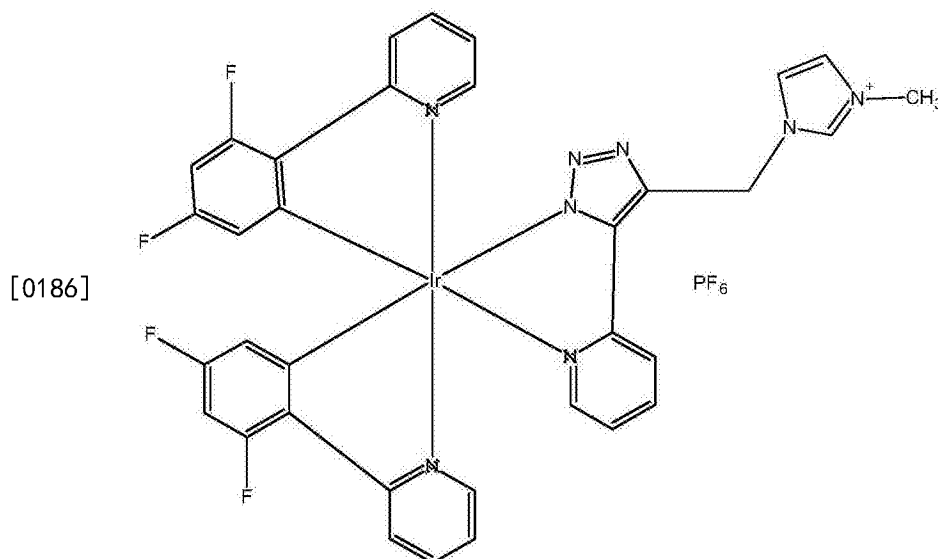
[0181] -兼容于基体

[0182] -能够在同时利用小分子化合物的优点的情况下通过低成本的湿法方法制造器件(更加容易的制造、合成的可复现性、良好的提纯可能性、良好的溶解性)。

[0183] 具体的实用性借助三唑化合物来阐述。

[0184] 下面,还通过光化学的和电的特征来描述根据本发明的化合物的具体的实例。

[0185] 化合物



[0187] 被制造并且如下进行研究:

[0188] 图2示出在二氯甲烷中的发射光谱,其中最大的发射“激励”在368nm处发生。图3示出在借助空气饱和的乙腈中的发射光谱。“充气的乙腈”发射光谱在355nm处显示出最大值。

[0189] 图4示出在77K的情况下的硝酸丁酯中的发射光谱,其中发射发生在370nm处。

[0190] 寿命测试:

[0191]

$\lambda_{\text{激励}}$	$\lambda_{\text{检测}}$	$\tau_{\text{脱气}}$	τ_{aer}	$\tau_{77\text{K}\S}$
402 nm	458 nm	1.15 μs^*	0.26 μs^*	3.76 μs
			0.064 $\mu\text{s}^\#$	

[0192] *在DCM(二氯甲烷)中

[0193] §在508nm处进行的测量波长的检测,在丁腈中

[0194] #在乙腈中

[0195] 产量:

[0196] 在空气饱和的乙腈中: $\Phi_{\text{空气}} = 0.019$ (以喹宁作为标准)

[0197] 在二氯甲烷中: $\Phi_{\text{空气}} = 0.06$ (以二萘嵌苯作为标准)

[0198] $\Phi_{\text{脱气后}} = 0.30$

[0199] 实例:在OLEEC构件中测试的络合物(dfppy)₂IrTrim PF₆

[0200] OLEEC构件安装在预结构化的ITO玻璃衬底上。借助于旋涂从溶液中施加两个层:

1.100nm厚的Pedot:PSS层(在此:H.C.Starck公司的Ai4083),并且发射体溶液由1:1的摩尔浓度比例的(dfppy)₂IrTrim PF₆+咪唑啉-PF₆组成。对于发射体溶液使用乙腈作为溶剂。通过热蒸镀来沉积200nm厚的铝层作为阴极。构件借助于粘贴上的玻璃盖来封装。

[0201] 图5示出在5.5V恒定电压的情况下测量的、作为时间的函数的光密度。

[0202] 根据图5,发射在将近整个可见的光谱范围之上延伸,因此光显得是白色的。

[0203] 本发明首次提出下述原理:通过引入带电荷的咪唑啉残基而将简单并已知的、自身中性的、例如从OLED技术中已知的发射体材料转化成带电荷的物质。因此,所述带电荷的物质能够使用在有机发光电化学池中。

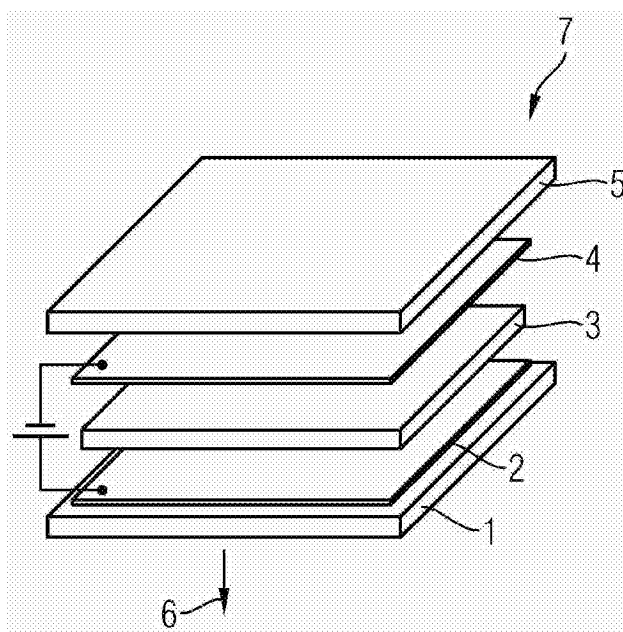


图1

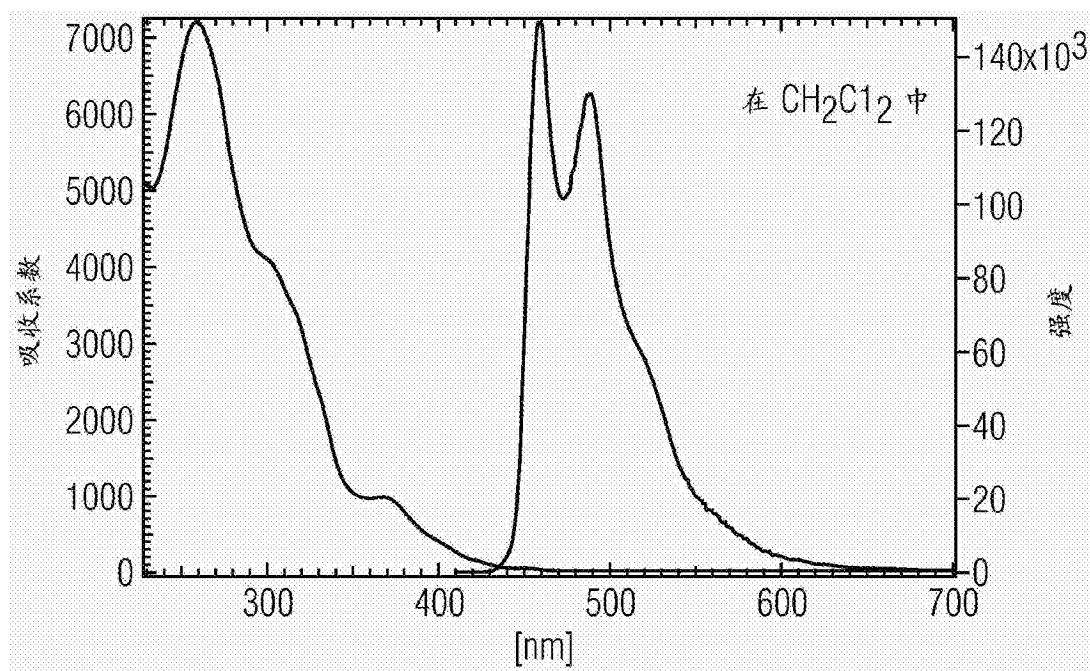


图2

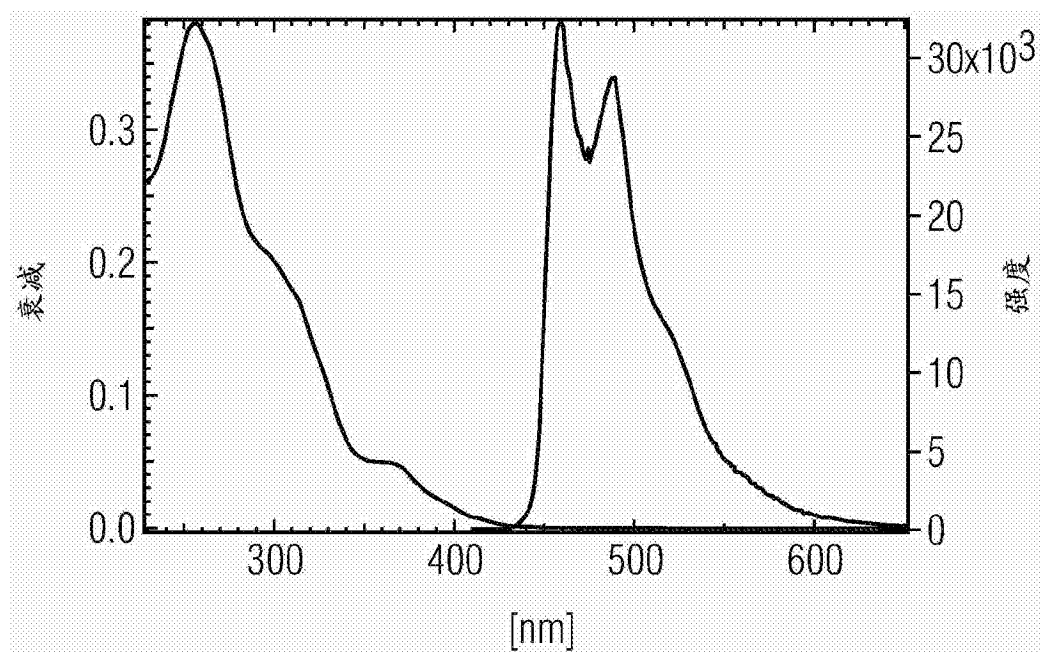


图3

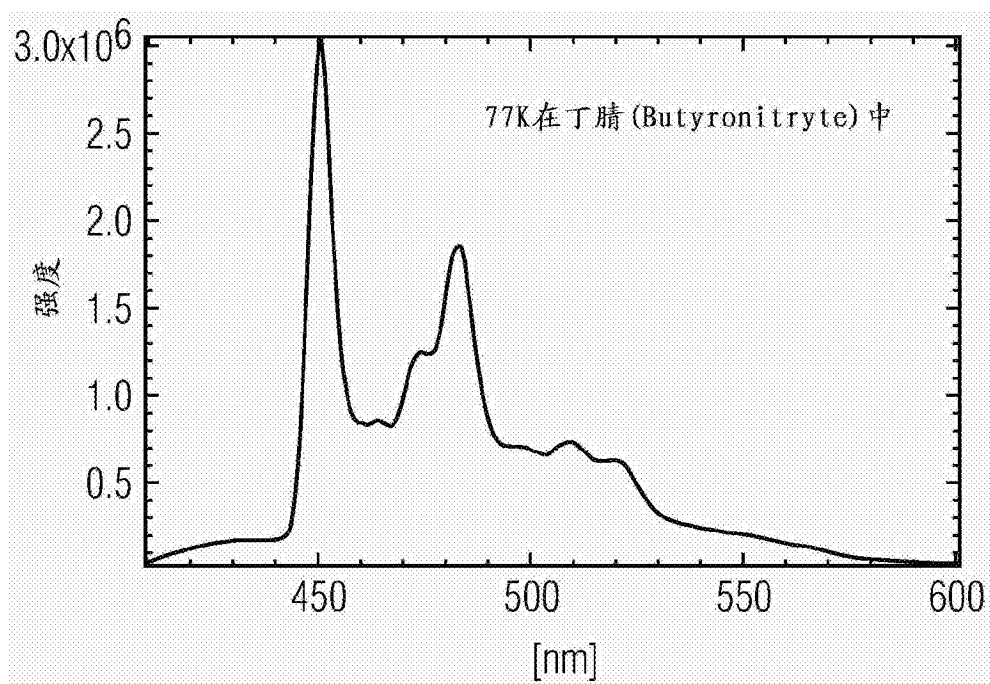


图4

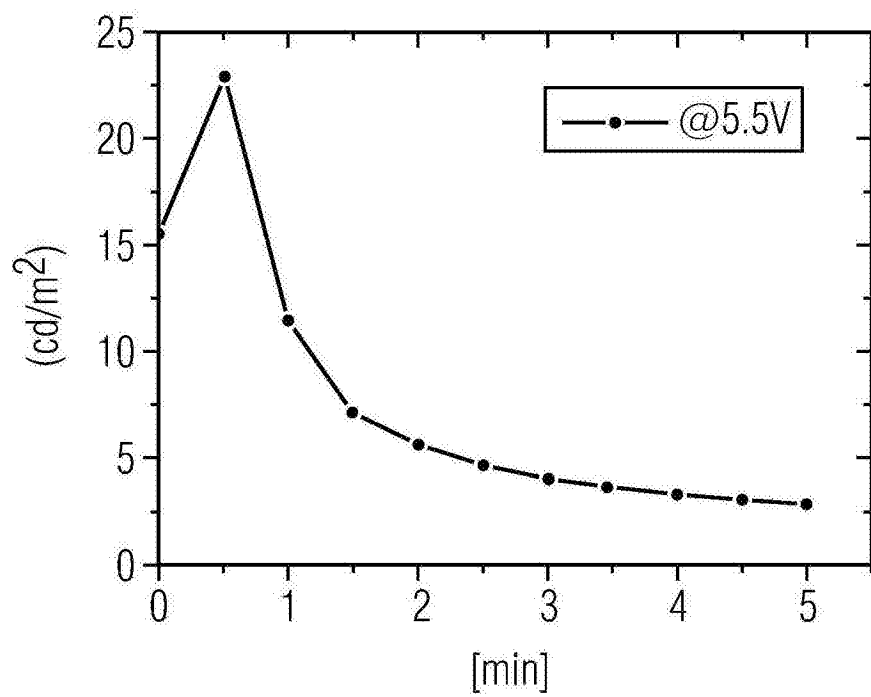


图5

专利名称(译)	磷光性的金属络合化合物、用于制造其的方法和发光器件		
公开(公告)号	CN102844402B	公开(公告)日	2016-06-22
申请号	CN201080065767.2	申请日	2010-11-17
[标]申请(专利权)人(译)	欧司朗股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	欧司朗股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	欧司朗股份有限公司		
[标]发明人	路易莎德科拉 克劳迪娅比萨里 大卫哈特曼 扎比内希什科夫斯基 维布克萨尔费特 京特施密德		
发明人	路易莎·德科拉 克劳迪娅·比萨里 大卫·哈特曼 扎比内·希什科夫斯基 维布克·萨尔费特 京特·施密德		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07F15/0033 C09K2211/185 H01L51/0067 H01L51/0085 H01L51/5032		
代理人(译)	张春水 田军锋		
审查员(译)	张亚平		
优先权	102010005632 2010-01-25 DE		
其他公开文献	CN102844402A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明首次提出下述原理，通过引入带电荷的咪唑啉残基将简单并已知的、自身中性的、例如从OLED技术中已知的发射材料转化成带电荷的物质。因此，所述带电荷的物质能够使用在有机发光电化学池中。

