



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1791655 B

(45) 授权公告日 2014.06.25

(21) 申请号 200480013442.4

(22) 申请日 2004.05.17

(30) 优先权数据

0311234.9 2003.05.16 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2005.11.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2004/002127 2004.05.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02004/101707 EN 2004.11.25

(73) 专利权人 埃西斯创新有限公司

地址 英国牛津

专利权人 圣安德鲁斯大学理事会

(72) 发明人 P·L·博恩 I·D·W·萨米尔

罗世钧

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 范赤 李连涛

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H05B 33/14(2006.01)

H01L 51/30(2006.01)

C07F 15/00(2006.01)

(56) 对比文件

US 2002055014 A1, 2002.05.09, 全文.

US 2001019782 A1, 2001.09.06, 全文.

审查员 沙磊

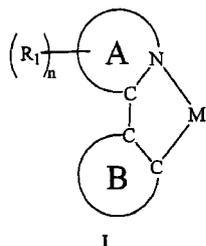
权利要求书1页 说明书28页 附图1页

(54) 发明名称

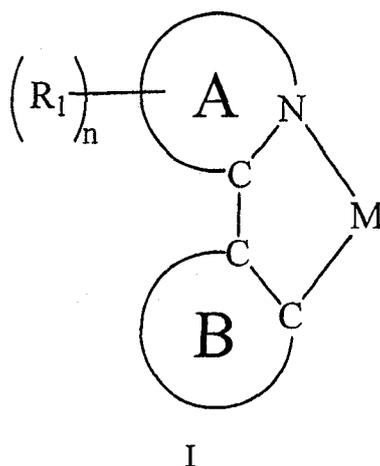
有机发磷光物质和有机光电子器件

(57) 摘要

本发明提供一种包括式(I)结构的环金属化的络合物;其中M是d-区过渡金属;B是5-或6-元芳基或杂芳基环,其任选被取代和任选稠合到一个或多个其他的芳基或杂芳基环上;A是包括至少三个氮原子的5-或6-元杂芳基环;R₁是除氢以外的基团;n是零或等于或大于1的整数;A和B任选稠合或通过一个或多个共价键连接。本发明还提供这种络合物在光电子器件中的用途,特别是在有机发光器件中的用途。



1. 一种包括式 I 结构的磷光有机发光的环金属化络合物：



其中：

-M 是铱；

-B 是 6- 元芳基环，其是未取代的；

-A 是三唑；

- 每个 R_1 选自：

未取代的 C_{1-6} 烷基；和

-n 是零或等于或大于 1 的整数。

2. 根据权利要求 1 的环金属化络合物，其中 n 大于或等于 1。
3. 根据权利要求 2 的环金属化络合物，其中 n 大于 1。
4. 一种包括权利要求 1-3 任何一项的环金属化络合物的聚合物。
5. 根据权利要求 4 的聚合物，其中所述聚合物进一步包括咪唑或三芳基胺基团。
6. 一种包括权利要求 1-3 中任何一项的环金属化络合物的光电子器件。
7. 一种包括权利要求 1-3 中任何一项的环金属化络合物的有机发光器件。
8. 根据权利要求 6 或 7 的有机发光器件，其包括磷光层，其中所述磷光层包括如权利要求 1-3 中任何一项定义环金属化络合物或权利要求 4 或 5 定义的聚合物。

有机发磷光物质和有机光电子器件

技术领域

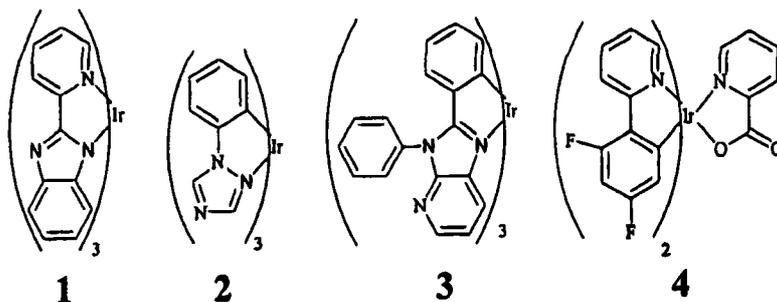
[0001] 本发明涉及有机发磷光物质,特别是蓝色有机发磷光物质和包括有机发磷光物质的有机场致发光器件。

背景技术

[0002] 有机场致发光器件包括一层位于两个电极之间的有机场致发光材料。在两个电极之间施加电流会导致所述有机物质场致发光。有机场致发光现象在显示器和光学领域中具有诸多的用途。在二十世纪 80 年代后期,在共轭聚合物中(如 WO 90/13148 所述)和 8-羟基喹啉合铝络合物中(如 Tang 等人在 Applied Physics Letters, 51, 913, (1987) 中所述)都观察到了有效的有机场致发光。这种系统中的场致发光被称为荧光性,并且是由聚合物或分子的电激发所产生的单线态激发态通过放射性辐射产生的。在过去的十年中,针对这种荧光系统人们已经进行了诸多的研究。

[0003] 九十年代,观察到了由电子受激分子的三重激态产生的有效的光辐射(Baldo 等人, Applied Physics Letters, 75, 4, (1999))。这种场致发光系统包括发绿光的环金属化苯基吡啶铱络合物,并且表现出比先前在荧光系统中观察到的效率更高的效率。人们对这种被称为磷光的现象已经进行了广泛的研究。US 2002/0134984 公开了一系列铱络合物,其中铱通过两个氮原子配位到二齿配体上,如下述化合物 1。US2001/0019782 公开一系列铱络合物,其中铱配位到二齿配体上,所述配体包括两个通过 C-N 键连接的芳基片断,如下化合物 2。US2002/0055014 公开了一系列铱络合物,其中铱配位到包括苯基唑衍生物的配体上,如下化合物 3。WO 02/15645 公开了如下所示的蓝色磷光配合物 4,被称为 Firpic。

[0004]



[0005] 以上提到的环金属化的磷光络合物被设计成挥发性的,从而使得它们能通过真空蒸发沉积。真空蒸发是一种通常在场致发光器件制备过程中用于沉积低分子量物质层的方法。其他的研究集中在把磷光放射体导入到聚合物中,如 WO 02/068435 和 EP 1245659 中所公开的内容。将磷光放射体导入到聚合物中使得磷光系统可用溶液加工方法如喷墨印刷和丝网印刷来沉积。使用溶液加工来形成场致发光显示器的优点在本领域中已经得到了广泛的认可,如 EP 0880303 中所公开。

[0006] 提供可通过溶液操作的发磷光物质的另一种方法是,如 W002/066552 中公开的那样,将磷光放射体引入到树枝状物中。树枝状物是多支的大分子,其中被称为树突或树状的支链分子亚单元连接到核上。WO 02/066552 中公开的树枝状物包括环金属化的磷光核和

一系列有机树突。这种树枝状物的性能使得它们用于溶液加工很理想。已经研制开发出了其他种类的场致发光树枝状物,其包括含有基于芳基-芳基片断的树突的树枝状物(如 WO 02/067343 中公开)和不对称树枝状物(如 WO 02/066575 中所公开)。

[0007] 大部分有机发光器件的研制目的都在于在显示器应用场合,如移动式电话和大面积显示器中利用这种器件。全色显示器需要在电磁波谱的红色、绿色和蓝色区域发光的发光物质。人们已经研制出了能够发出红、绿和蓝光的荧光有机物质。发出红和绿光的发磷光物质已经被研制出来,但是能够发蓝光的发磷光物质的实例却相对较少。尽管上述铱络合物 Firpic 会发出蓝光,但这是一种浅蓝色而不是全色显示器需要的深蓝色。

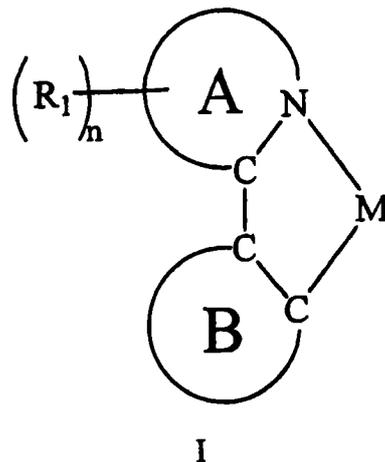
[0008] 从上述对本领域新近研究的简要总结可以很清楚地看出,需要开发出一种具有高效率并可获得适合用于显示器领域的多种颜色的磷光化合物。特别是,需要许多在电磁波谱的蓝色区域发光的高效磷光络合物。此外,还需要许多可通过溶液操作的发磷光化合物。

发明内容

[0009] 本发明提供适合用于场致发光器件的发磷光化合物。

[0010] 本发明的第一实施方案中,提供一种式 I 的络合物:

[0011]



[0012] 其中:

[0013] -M 是 d- 区过渡金属;

[0014] -B 是 5- 或 6- 元芳基或杂芳基环,其任选被取代和任选稠合到一个或多个其他的芳基或杂芳基环上;

[0015] -A 是包括至少三个氮原子的 5- 或 6- 元杂芳基环;

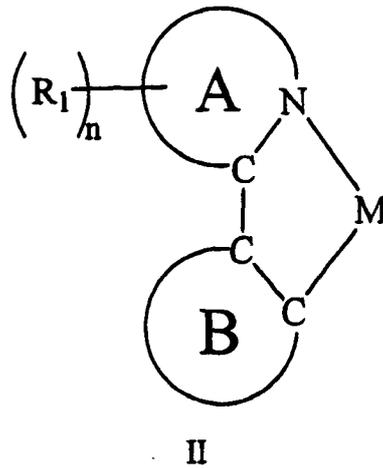
[0016] -R₁ 是除氢以外的基团;

[0017] -n 是零或等于或大于 1 的整数;

[0018] -A 和 B 任选稠合或通过一个或多个共价键连接。

[0019] 本发明的第二实施方案中,包括包含式 II 结构的环金属化的络合物:

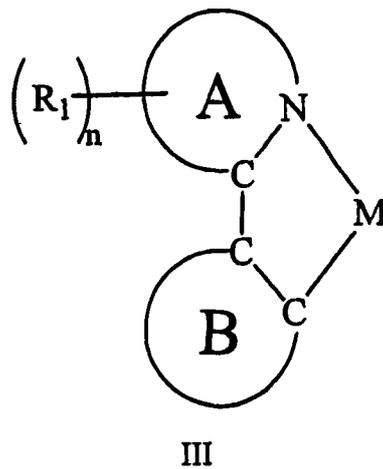
[0020]



[0021] 其中:M是d-区过渡金属,A是5-或6-元杂芳基环,其包含至少三个杂原子且是任选取代的或稠合的,B是5-或6-元芳基或杂芳基环,其是任选取代的或稠合的,n大于1, R_1 是树突或溶解基团。

[0022] 本发明的第三实施方案中,包括包含含有式 III 结构的环金属化络合物的聚合物:

[0023]



[0024] 其中:M是d-区过渡金属,A是5-或6-元杂芳基环,其包含至少三个杂原子且是任选取代的或稠合的,B是5-或6-元芳基或杂芳基环,其是任选取代的或稠合的,n是零或大于1, R_1 是除氢以外的取代基。

[0025] 本发明还涉及一种包括本发明所述环金属化络合物的光电子器件。在优选实施方案中,所述光电子器件是有机发光二极管。

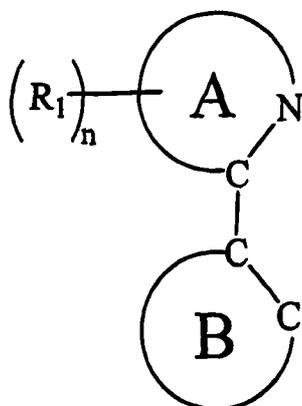
[0026] 此外,本发明还涉及包括共混物的有机发光器件,所述共混物包括本发明的环金属化络合物和有机宿主。尽管不希望受缚于理论,但我们认为,有机宿主起到电荷输送器和转移到发光环金属化络合物中的三线态激发子源的作用。或者,用以形成激发子的空穴和电子电荷载体的重组可以在环金属化络合物与起到电荷输送器作用的宿主上进行。优选,有机宿主包括咪唑片断或三芳基胺片断。

[0027] 本发明还涉及本发明环金属化络合物在光电子器件中的用途。

[0028] 本发明还提供包括处于两个电极之间的磷光层的有机发光器件,其中所述器件的CIE-y坐标低于0.25。

[0040] 为了避免产生疑问,虽然环金属化络合物在示于式 I、II 和 III 中时带有一个包含环 A 和 B 的配体,但是,所述络合物可以包括为了清晰之故没有示出的另外的配体。例如,所述络合物可以包括另外的同样结构的配体,即另外的具有如下结构的配体:

[0041]



[0042] 所述络合物可以选择性地或者可以额外地包括另外的不同结构的配体。这些方案将在本说明书中随后进行讨论。

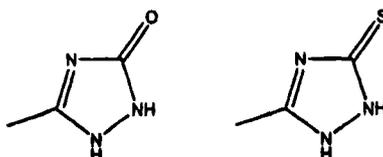
[0043] 在由式 I 和随后的定义表示的实施方案中, A 包括至少三个氮原子。根据一个实施方案,提供一种式 I 的环金属化的络合物,其中 M 是 d-区过渡金属, B 是任选取代的或稠合的 5- 或 6- 元芳基或杂芳基环,和,或者 (i) A 是包含至少三个氮原子的五元杂芳基环, R₁ 是除氢以外的基团, n 等于或大于零,或者 (ii) A 是包含至少三个氮原子的 6 元杂芳基环, R₁ 是除氢以外的基团, n 等于或者大于 2。

[0044] 环 A 和 B 通过碳-碳键相连。环 A 包括配位到环金属化络合物的金属上的氮原子。环 B 形成连接到环金属化络合物的金属上的碳-金属 σ 键。通过这种方式,中心金属原子、环 A 上的氮、环 B 上的碳原子和在环 A 和 B 之间形成键的两个碳原子一起形成五员环。当环 A 是五元环时,它可以适当地为三唑、噁二唑、噻二唑或四唑。除了上述讨论到的环 A 和 B 之间的碳-碳键之外,所述环也可以如下文所讨论的,是稠合的或通过一个或多个共价键连接。

[0045] A 是在环中具有至少三个氮原子的 5- 或 6- 元杂芳基环。所述杂芳基环可以任选被取代或稠合到一个或多个芳基或杂芳基基团上。因此,适当的 A 基团包括三唑,四唑和三嗪。

[0046] A 基团也可以被一个或多个环内的酮或硫酮基团取代。因此,适当的 A 基团包括三唑酮和三唑硫酮,例如下式的基团:

[0047]



[0048] 在其中 A 是五元环的实施方案中, A 优选是三唑或四唑。在其中 A 是六元环的实施方案中, A 优选是三嗪。优选 A 是五元环。

[0049] 环 A 可以是未取代的或被一个或多个 R₁ 基团取代。适当的 R₁ 基团包括卤素原子和 C₁₋₆ 烷基,芳基, C₁₋₆ 烷氧基,氨基, C₁₋₆ 烷基胺,二 (C₁₋₆ 烷基) 氨基和咪唑基团。这些取代

基本本身可以被,除其他的取代基外,卤素原子、 C_{1-6} 烷基和 C_{1-6} 烷氧基取代。

[0050] 优选环 A 上至少一个 R_1 基团是供电子的。更优选,环 A 上所有的 R_1 取代基都是供电子的。特别优选 R_1 基团包括 C_{1-6} 烷氧基, C_{1-6} 烷基, C_{1-6} 烷氨基,二 (C_{1-6} 烷基) 氨基,芳基,咪唑,芳氨基和二芳氨基。优选的 C_{1-6} 烷氧基是 C_{1-4} 烷氧基,例如甲氧基或乙氧基。优选的 C_{1-6} 烷基包括乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基和叔丁基。优选的二芳氨基基团包括 $-NPhPh$,其中苯环本身可以被 1、2 或 3 个 C_{1-2} 烷氧基取代。

[0051] 在可供选择的实施方案中, R_1 基团可以是吸电子基,例如被一个或多个卤素原子、卤代烷基基团(包括全卤烷基基团,如全氟化烷基)或芳基基团取代。

[0052] 环 A 可以进一步被取代。在优选实施方案中,杂芳基环 A 被至少一个树突取代。这种实施方案可以具有核 $-[树突]_m$ 的结构,其中核表示本发明环金属化的络合物,m 表示 1 或以上的整数,每一个树突可以相同或不同,表示树枝状的分子结构。优选,所述树枝状的分子结构包括芳基和 / 或杂芳基基团或氮,所述氮优选通过所述芳基或杂芳基基团的 sp^2 或 sp 杂化碳原子连接或通过 N 和所述芳基或杂芳基基团之间的单键连接。核的定义是,从连接到第一芳基或杂芳基基团的 sp^2 杂化环碳原子上或连接一个以上树枝状支链的氮上的环 A 起以单键终止,所述环碳原子或 N 成为所述树突的一部分。当存在时,优选树突通过连接基连接到核上,更优选连接基是非共轭的连接基,如亚烷基基团,特别是亚甲基或亚乙基基团。n 优选是零或 1-5 的整数,适当的是 1-4。更优选 n 是 0,1,2 或 3,最优选 1,2 或 3。

[0053] B 是 5- 或 6- 元芳基或杂芳基基团。所述芳基或杂芳基基团本身可以被取代或稠合到一个或多个另外的芳基或杂芳基基团上。

[0054] 当 B 是 5- 或 6- 元芳基基团时,它优选选自苯环,该苯环任选稠合到其他的芳基或杂芳基基团上。例如,适当的芳基基团包括苯基、菲基,萘基,茈基和芴基团。最优选 B 是苯环。

[0055] 当 B 是 5- 或 6- 元杂芳基基团时,所述环优选包括 1、2 或 3 个独立地选自氧、硫和氮的杂原子。适当的杂芳基基团包括吡啶,吡嗪,嘧啶,噻吩,呋喃和吡咯,优选吡啶,吡嗪和嘧啶。这些杂芳基基团可以任选稠合到其他的芳基或杂芳基基团上,例如稠合到苯环上。例如,B 可以是选自苯并呋喃,苯并噻吩,苯并咪唑,吲哚,喹啉,异喹啉,喹唑啉的基团。

[0056] B 基团可以是未取代的或被一个或多个取代基取代。适当的取代基包括卤素原子, C_{1-6} 烷基, C_{1-6} 烷氧基,亚砷,砷,=O 基团,芳基基团如苯环,和杂芳基基团,其中,这些取代基本本身可以被一个或多个卤素原子, C_{1-4} 烷基, C_{1-4} 烷氧基,氨基, C_{1-4} 烷氨基或二 (C_{1-4} 烷氨基) 基团取代。优选,B 基团被至少一个吸电子基如卤素原子、卤代烷基、卤代烷氧基、亚砷或砷基团取代。优选的卤素原子包括溴,氯和氟,更优选氯和氟,最优选氟。特别优选的卤代烷基基团是氟烷基基团。烷基可以在所有的位置上被卤素原子取代,如为了形成三氟甲基或 $-CF_2CF_3$ 。或者,卤代烷基基团的烷基部分可以仅在一些位置上被取代,如为了形成二氟甲基或 $-CFHCFH_2$ 。优选的卤代烷氧基基团包括通过氧原子连接的所述卤代烷基基团,例如 $-OCF_3$ 或 $-OCF_2CF_3$ 。亚砷基团是式 $-SO_2R'$ 基团,其中 R' 优选是氢或 C_{1-6} 烷基。砷基团是式 $-SOR'$ 基团,其中 R' 优选是氢或 C_{1-6} 烷基。

[0057] B 基团优选被一个或多个取代基取代,更优选被一个或两个取代基取代。如果 B 基团被相对于连接到中心金属原子 M 上的连结点来说处于间位的两个吸电子基取代的话,则是特别优选的。在这些位置上的适当的取代基包括氟和全氟化基团如三氟甲基。所述取代

基本身可以是未取代的或被,例如一个或多个 C₁₋₄ 烷基, C₁₋₄ 烷氧基,氨基, C₁₋₄ 烷氨基或二(C₁₋₄ 烷基)氨基取代。

[0058] 环 B 也可以被一个或多个树突取代。这种实施方案可以具有核-[树突]_m 的结构,其中核表示本发明环金属化的络合物, m 表示 1 或以上的整数,每一个树突可以相同或不同,表示树枝状的分子结构。优选,所述树枝状的分子结构包括芳基和/或杂芳基基团或氮,所述氮优选通过所述芳基或杂芳基基团的 sp² 或 sp 杂化碳原子连接或通过 N 和所述芳基或杂芳基基团之间的单键连接。核的定义是,从连接到第一芳基或杂芳基基团的 sp² 杂化环碳原子上或连接一个以上树枝状支链的氮上的环 A 起以单键终止,所述环碳原子或 N 成为所述树突的一部分。当存在时,优选树突通过连接基连接到核上,更优选连接基是非共轭的连接基,如亚烷基基团,特别是亚甲基或亚乙基基团。

[0059] 优选,所述树突包括咪唑片断或二芳基胺或三芳基胺片断。优选,所述树突包括 1,3,5- 取代的苯基片断。

[0060] 在本发明环金属化络合物的优选实施方案中,A 包括被给电子基团,优选烷基或烷基胺基团取代的三唑基团, B 包括被至少一个氟或氟化基团取代的苯基,和所述 d- 区过渡金属是铱。最优选所述烷基取代的三唑包括 1,2,4- 三唑。

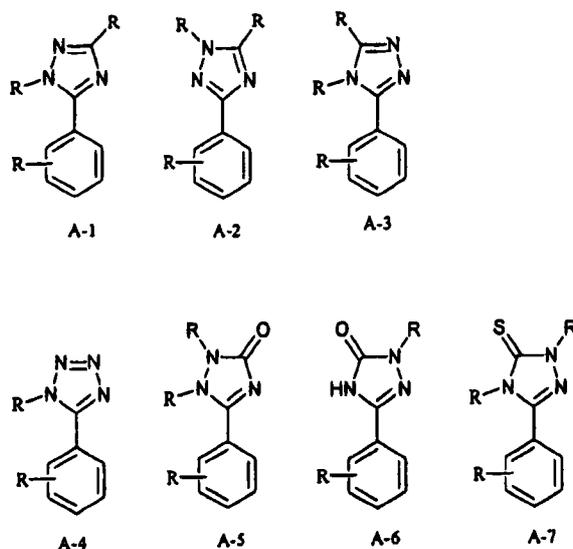
[0061] 在本发明所有的实施方案中,基团 M 都是 d- 区过渡金属。M 优选选自铱,铈,钇,铂,金,钐和钇。这些金属的环金属化络合物已经显示能形成用于有机场致发光器件的磷光系统。更优选, M 选自铱和铂,其中两者都已经显示能形成高效率的磷光系统。

[0062] 在备选实施方案中,本发明提供一种包括本发明所述环金属化络合物的聚合物或低聚物。所述环金属化的络合物可以引入到聚合物或低聚物的主链中,或者所述环金属化的络合物可以悬垂在聚合物或低聚物的主链上。优选,所述聚合物或低聚物还进一步包括咪唑或三芳基胺基团。

[0063] 现在,将通过特定的化合物研究本发明的另一方面和优选的特征。

[0064] 以下的化合物 A-1 到 A-7 是配体的实例,其中环 A 是五元环,环 B 是苯环。R 表示取代基,例如,氢,烷基或芳基基团或卤素。

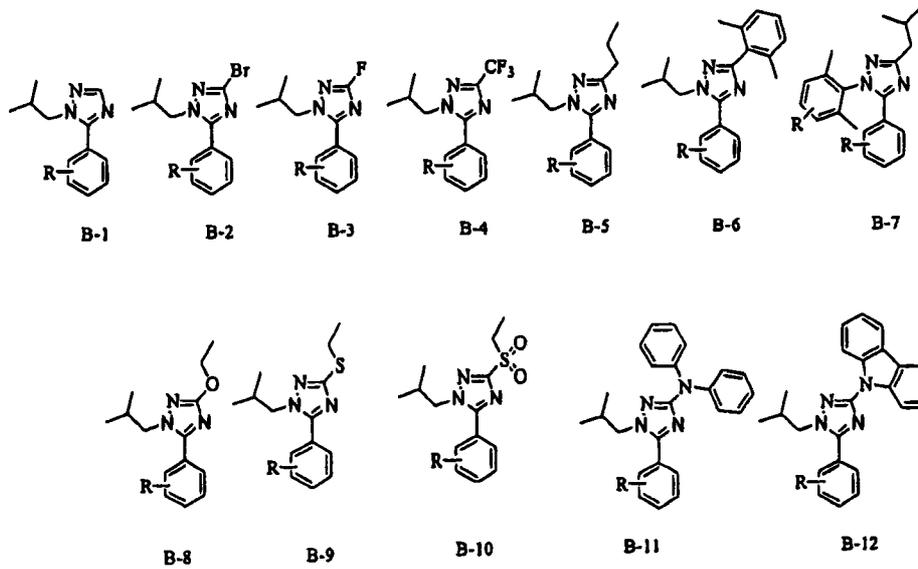
[0065]



[0066] 环 A 可以被取代,其中环 A 包括氮,该氮也可以被取代。适当的取代基包括烷基和芳基基团,烷氧基基团,烷基胺,芳基胺,特别是二芳基胺或三芳基胺,咪唑和卤素原子,特

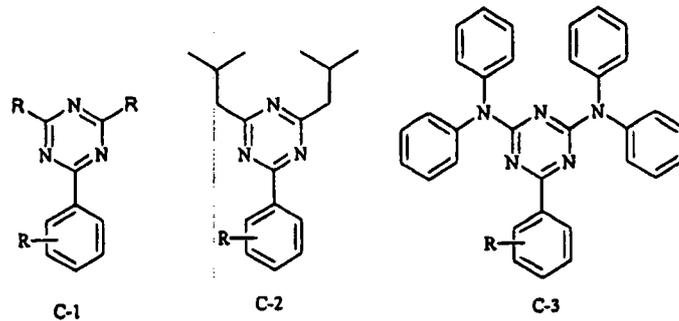
别是氟或溴。给电子基团是特别适当的取代基类型,并且其包括烷氧基,烷基,烷基胺和芳基胺。化合物 B-1 到 B-12 是在环 A 上具有取代基的配体实例。

[0067]



[0068] 或者,环 A 可以是 6-元杂芳系统,如三嗪。当环 A 是 6-元系统时,它可以被烷基或芳基基团、卤化物或供电子基取代。化合物 C-1 到 C-3 示出其中环 A 是六元环的适当配体的实例。R 表示取代基,例如,氢,烷基或芳基基团或卤素。

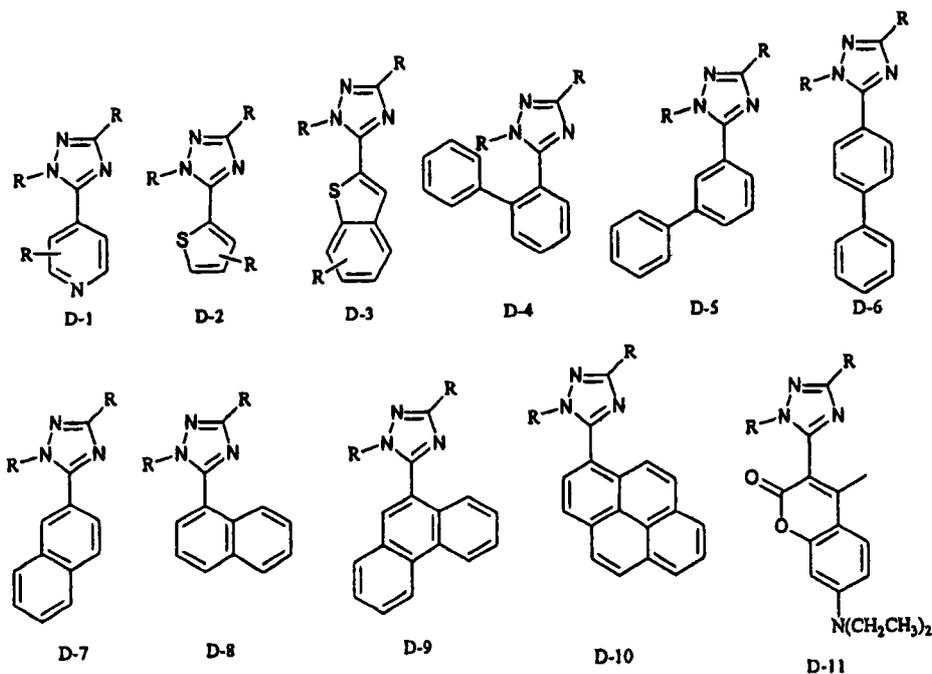
[0069]



[0070] 环 B 可以是 5-或 6-元环,并且可以是芳族或杂芳族环,如苯,吡啶,吡嗪,嘧啶,噁吩,呋喃和吡咯以及这种基团的衍生物。环 B 可以是取代的或稠合的。

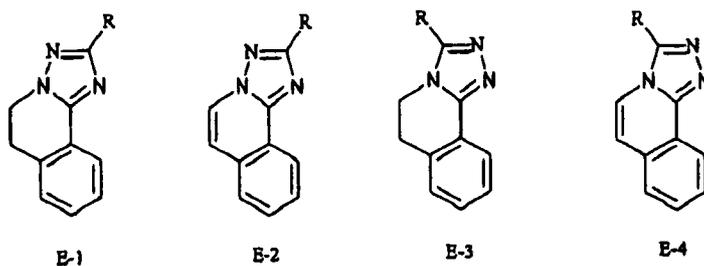
[0071] 化合物 D-1 到 D-11 示出其中 A 是三唑的适当的配体,很明显,许多其他的杂芳基基团,如上述的那些基团可以选择用于环 A。R 表示取代基,例如,氢,烷基或芳基基团或者卤素。

[0072]



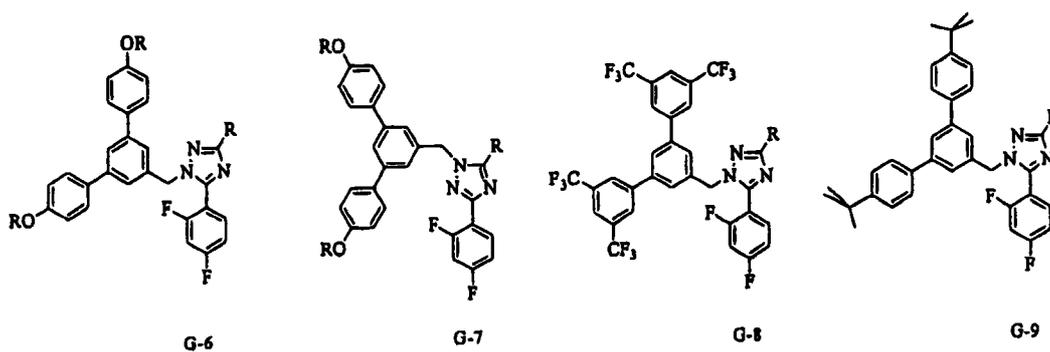
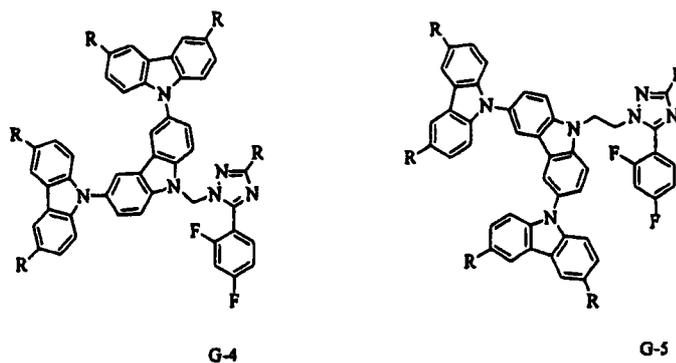
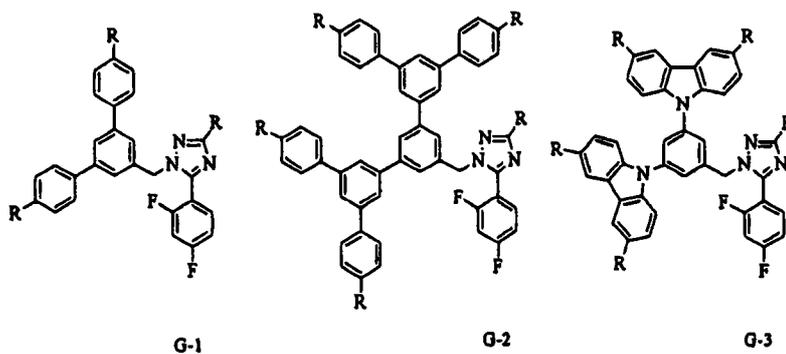
[0073] 环 A 和 B 可以是稠合的或通过共价键连接, 如以下 E-1 到 E-4 所示。R 表示取代基, 例如, 氢, 烷基或芳基基团或卤素。

[0074]



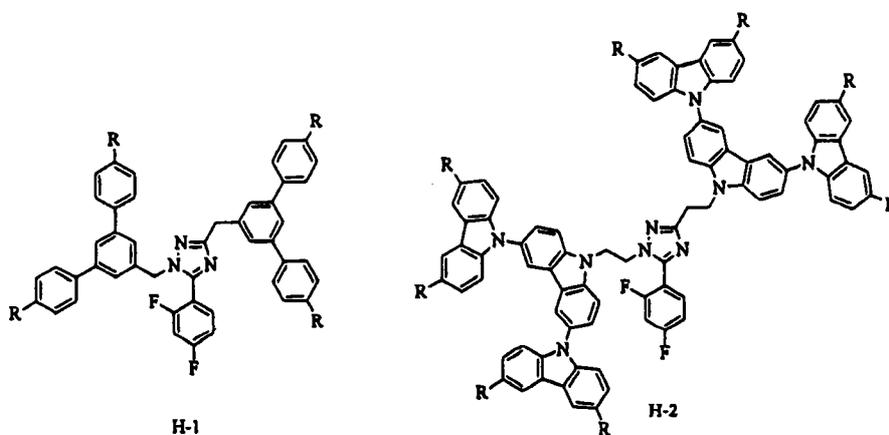
[0075] 优选, 环 B 被吸电子基团如氟、氟烷基、氟代烷氧基、亚砷或砷基团取代。化合物 F-1 到 F-23 是被吸电子基团取代的配体的实例。R 表示取代基, 例如, 氢, 烷基或芳基基团或卤素。

[0076]



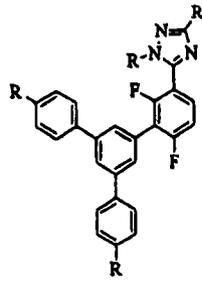
[0081] 环 A 也可以被多个树突取代,例如,化合物 H-1 和 H-2 示出在环 A 上被一对树突取代的配体。R 表示取代基,例如,氢,烷基或芳基基团或卤素。

[0082]

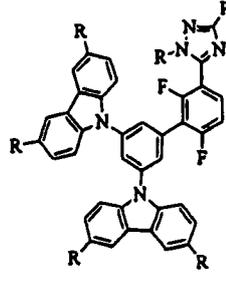


[0083] 本发明的配体也可以在环 B 上被树突取代,如以下化合物 I-1 和 I-2 所示。R 表示取代基,例如,氢,烷基或芳基基团或卤素。

[0084]



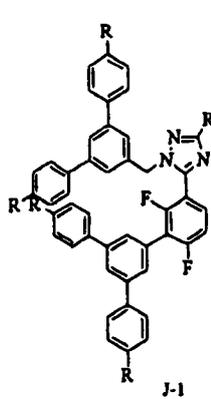
I-1



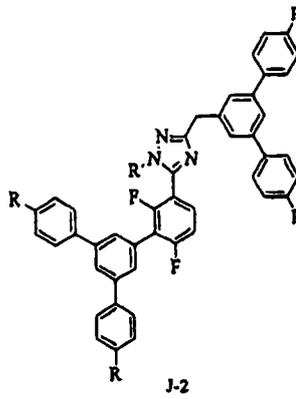
I-2

[0085] 或者,环 A 和 B 两者都可以被树突取代,如以下化合物 J-1 到 J-4 所示。R 表示取代基,例如,氢,烷基或芳基基团或卤素。英国专利申请 GB 0219987.5 描述了与具有多个围绕金属核取代的树突有关的优点。

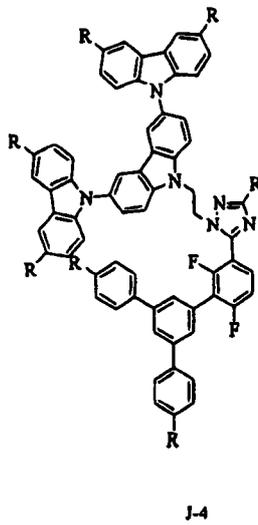
[0086]



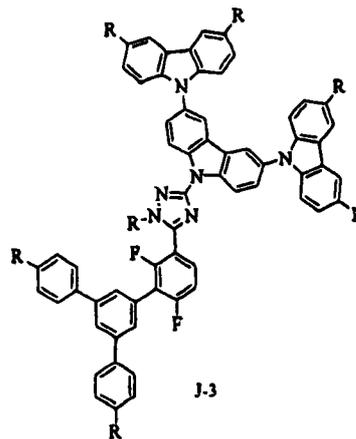
J-1



J-2



J-4



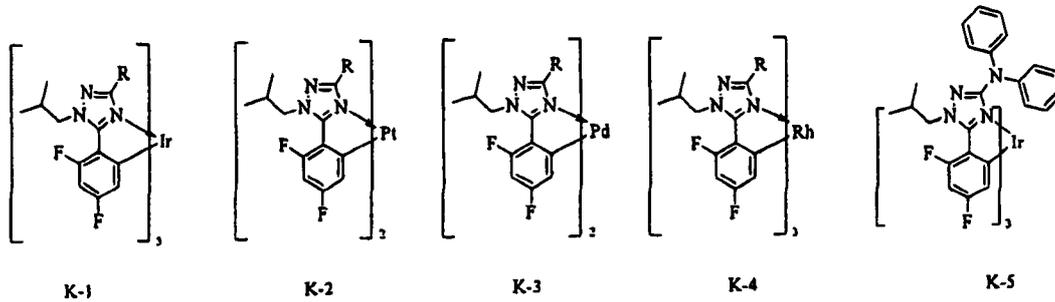
J-3

[0087] 本发明的环金属化络合物可以是均片断 (homoleptic) 或杂片断的 (heteroleptic)。在均片断络合物中,所有的配体都相同,在杂片断络合物中,不同的配体连接到金属上。

[0088] 当所述环金属化的络合物是杂片断时,它优选包括选自含有甲基吡啶、乙酰乙酸酯、膦、吡啶以及吡啶衍生物、羰基、腈、异腈和卤化物的配体。最优选当所述环金属化的络合物是杂片断时,它包括甲基吡啶或四(1-吡唑基)硼酸盐共配体。当所述环金属化的络

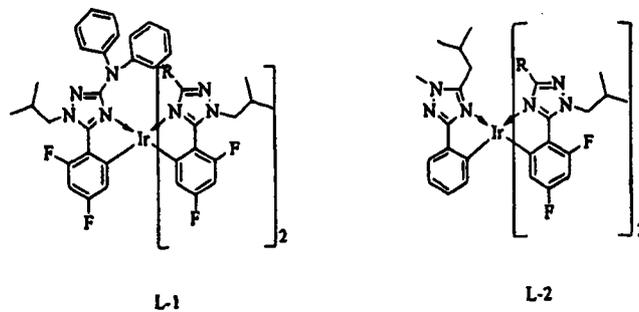
合物是杂片断时,它可以包括同样通用结构的另外的配体(即,具有以同样方式连接的环 A 和 B,和具有被基团 R_1 取代 n 次的环 A),但是, A、B、 R_1 和 n 的定义可以不同。适当的均片断络合物包括以下那些化合物 K-1 到 K-5。

[0089]



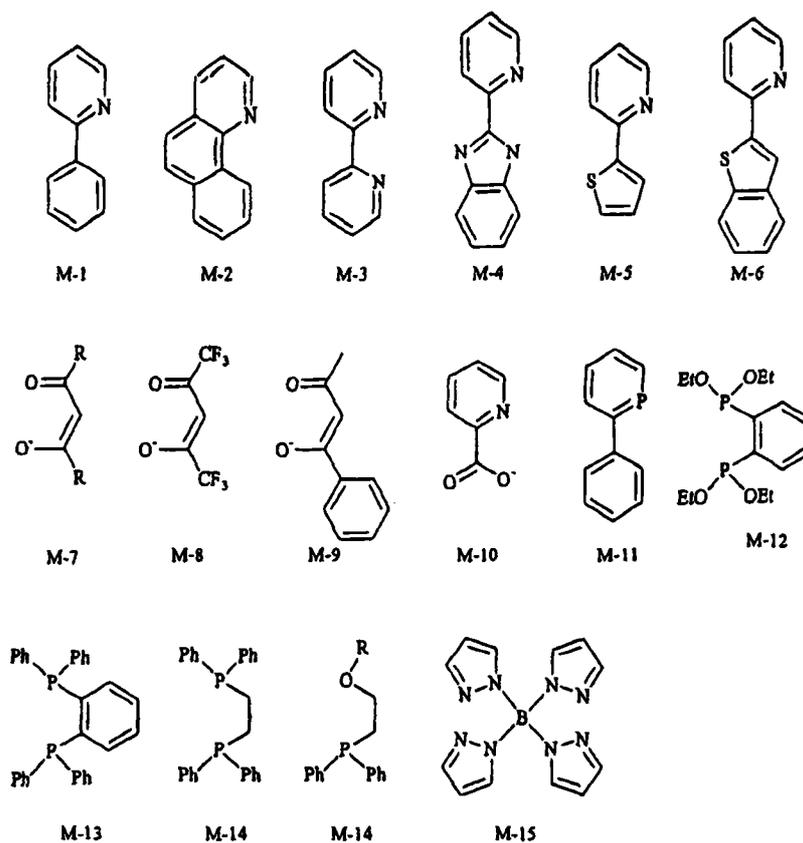
[0090] 本发明环金属化的络合物可以是包含不同的式 I 配体的杂片断络合物,这种络合物的实例参见以下化合物 L-1 和 L-2。

[0091]



[0092] 本发明环金属化的络合物也可以是包含至少一个式 I 配体及其他不同结构配体的杂片断络合物。本发明中,可以用来形成杂片断络合物的适当的配体实例包括苯基吡啶及其他 2- 取代的吡啶,1,3- 二酮如甲基吡啶,膦和二膦以及羧酸酯。甲基吡啶是特别优选的共配体。1- 吡啶基硼酸酯,如四(1- 吡啶基)硼酸盐是优选的共配体种类。化合物 M-1 到 M-15 是用于本发明杂片断络合物的适当配体的实例。

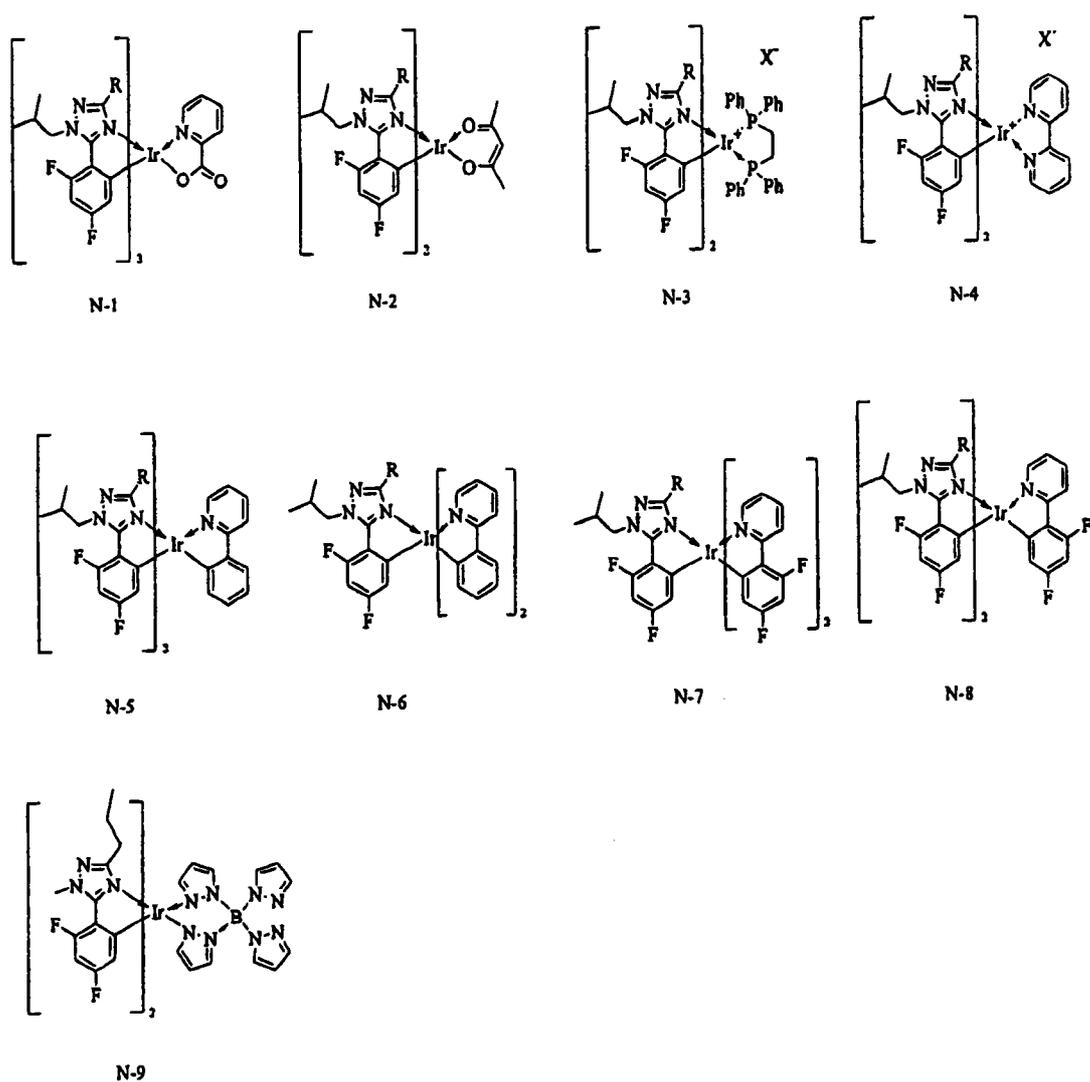
[0093]



[0094] 除了以上举例说明的双齿共配体之外,单齿配体也可以用作本发明环金属化络合物中的共配体。适当的单齿配体的实例包括羰基,腈,异腈和烷基异腈,硫氰化物,烷基膦和芳基膦,特别是三苯基膦,卤化物,特别是氯化物或溴化物,杂环化合物如吡啶和取代的吡啶,以及炔烃。优选的单齿配体包括羰基,腈,异腈,三芳基膦和卤化物。

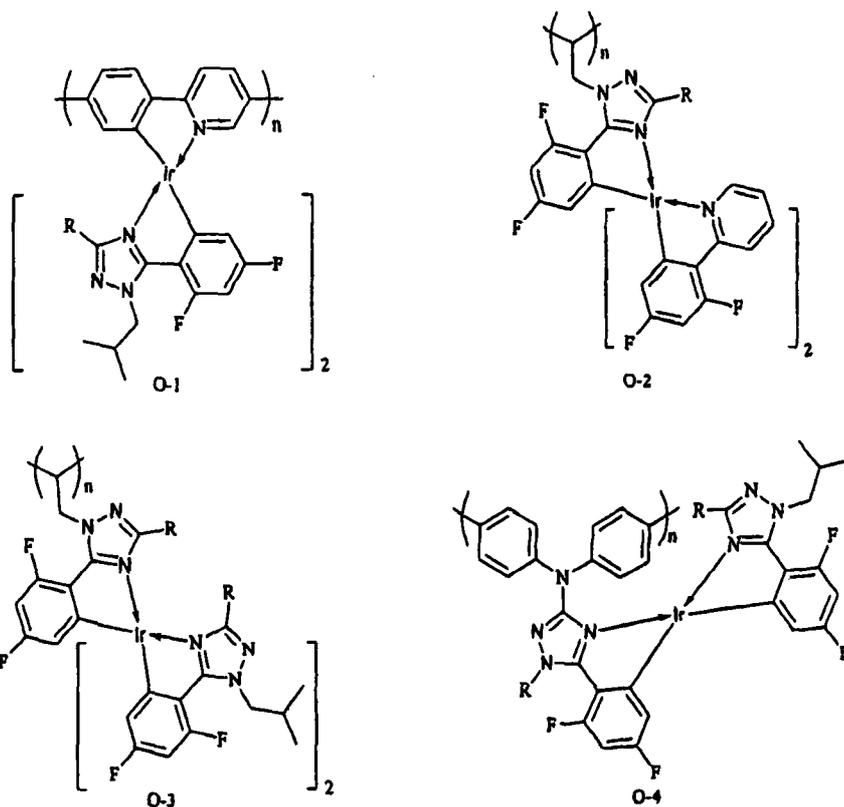
[0095] 包含式 I 配体和不同结构配体的杂片断络合物的实例参见以下化合物 N-1 到 N-9。X 表示电荷足以平衡金属络合物电荷的带电荷片断,并且优选氯化物,四氟硼酸盐或六氟磷酸盐。

[0096]



[0097] 本发明的环金属化络合物也可以引入到聚合物中。络合物可以引入到聚合物的主链中或者作为侧链。引入本发明环金属化络合物的聚合物可以是均聚物或共聚物，共聚物可以进一步包括选自如下所述的单体，即芴如 9,9-二-正辛基芴，三芳基胺如 N,N-二(苯基)-4-仲丁基苯基胺，苯并噻二唑或亚苯基亚乙烯基。这种系统的实例参见以下聚合物 0-1 到 0-4。

[0098]



[0099] 特别有利的共聚物类型包括包含本发明的环金属化络合物和适合于起到宿主材料作用的共聚单体如咪唑、咪唑衍生物和三芳基胺的那些共聚物。

[0100] 在本发明可供选择的实施方案中,提供一种包含式 II 结构的环金属化络合物,其中 A 是包含至少三个杂原子和任选稠合到另一个环上的 5- 或 6- 元杂芳基环, B 是任选取代的和任选稠合到另一个环上的 5- 或 6- 元芳基或杂芳基环, n 大于 1, R₁ 是树突或溶解基团。环 A 中的杂原子优选选自氧, 硫和氮。更优选, 环 A 包含至少两个氮原子, 更优选至少三个氮原子。优选, 环 A 包含 3、4 或 5 个杂原子, 更优选 3 或 4 个杂原子。该实施方案中优选用于 A 和 B 的环, 优选的 R₁ 取代基和优选的 n 值如上面对于本发明第一实施方案中所定义。

[0101] 优选的树突如上相对于参考式 I 定义的本发明第一实施方案中所述。优选的溶解基团包括具有 3-12 个碳原子的烷基和杂烷基基团, 如烷氧基。适当的烷氧基包括 C₁₋₆ 烷氧基。

[0102] 在本发明另外的实施方案中, 提供一种包括含有式 III 结构的环金属化络合物的聚合物, A 是包含至少三个杂原子和任选稠合到另一个环上的 5- 或 6- 元杂芳基环, B 是任选取代的和任选稠合到另一个芳基或杂芳基环上的 5- 或 6- 元芳基或杂芳基环, n 是零或大于 1, R₁ 是除氢以外的取代基。环 A 中的杂原子优选选自氧, 硫和氮。更优选, 环 A 包含至少两个氮原子, 更优选至少三个氮原子。优选, 环 A 包含 3、4 或 5 个杂原子, 更优选 3 或 4 个杂原子。

[0103] 该实施方案中优选用于 A 和 B 的环, 优选的 R₁ 取代基和优选的 n 值如上面对于本发明第一实施方案中所定义。

[0104] 本发明的发明人已经令人惊奇地发现, 一类式 I 的环金属化络合物发出蓝色光。其中环 A 是五元环并且被给电子基团取代, 和其中环 B 是苯环并且被至少一个吸电子基

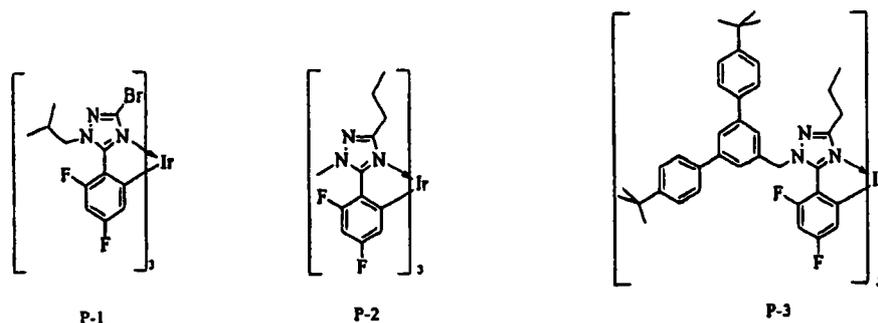
团取代的式 I 的环金属化铱络合物已经显示能发出蓝色光。特别是,其中环 A 包括被烷基取代的三唑、环 B 包括在碳-金属键的间位上被两个选自氟和三氟甲烷的吸电子基团取代的苯环的式 I 的环金属化铱络合物已经显示能发出深蓝色光。优选,本发明络合物的 CIE-y 坐标低于 0.30, 优选低于 0.25, 更优选在 0.15 和 0.25 之间。

[0105] 对于本发明来说,蓝光被认为包括 CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) 坐标为 $0.3 > x > 0.05$, $0.3 > y > 0.01$, 且波长在 430 和 490nm 之间的光,深蓝色光被认为包括 CIE 坐标为 $0.3 > x > 0.1$, $0.2 > y > 0.01$ 且波长在 430 和 470nm 之间的光。CIE 定义的蓝色原色是波长为 435.8nm, PAL 电视系统使用 CIE 坐标为 $x = 0.15$, $y = 0.06$ 的蓝光源。

[0106] 现有技术中发出蓝色磷光的铱络合物,其中以上提到的 Firpic 是一个发出浅蓝光的实例,其 CIE 坐标为 $x = 0.16$, $y = 0.29$, 在 470nm 波长下具有最大发光。

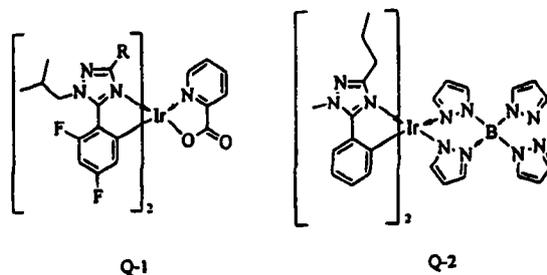
[0107] 以下所示的环金属化的络合物 P-1 具有如图 1 所示的磷光光谱,其在 450nm 下具有峰值发光,另外的峰值出现在 428 和 490nm, CIE 坐标为 $x = 0.15$, $y = 0.09$ 。很清楚,该环金属化络合物的光致发光与先有技术的蓝色光致发光发射体 Firpic 相比,有显著的蓝移。该络合物的 CIE 坐标与先有技术的蓝色磷光系统相比,蓝色更深,且本身更适合于制备全色显示器。树突取代的络合物 P-3 示出的 CIE 坐标为 $x = 0.16$, $y = 0.14$ 。

[0108]



[0109] 还可以制备杂片断络合物,其中包括用于上述发蓝光的环金属化铱络合物和已知将改变所述络合物发光颜色的另外的配体。这种配体的实例包括阴离子配体如甲基吡啶, 乙酰乙酸酯, 四(1-吡唑基)硼酸盐以及脒。同时引入上述配体和蓝移配体的环金属化铱络合物的实例如下所示,为化合物 Q-1 到 Q-2。

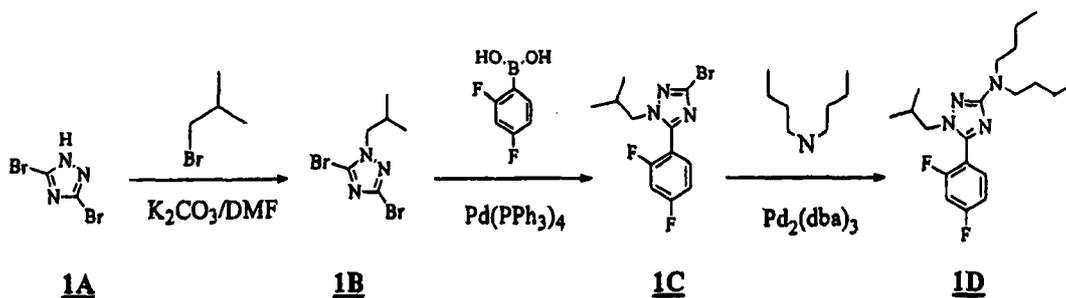
[0110]



[0111] 为了得到发出深蓝光的环金属化络合物,优选环 A 和 B 上的取代基不与所述环共轭或者不显著延伸环 A 或 B 的 π -共轭体系。在环金属化络合物中引入任意的这种延伸共轭都用来使发光红移。四(1-吡唑基)硼酸盐取代的络合物 Q-2 具有深蓝色的光致发光辐射,其 CIE 坐标为 $x = 0.16$, $y = 0.19$ 。

[0112] 本发明环金属化的络合物和本发明环金属化络合物的配体可以根据标准的合成方法制备。用于制备本发明环金属化络合物的典型的合成流程示于以下流程 1 中。

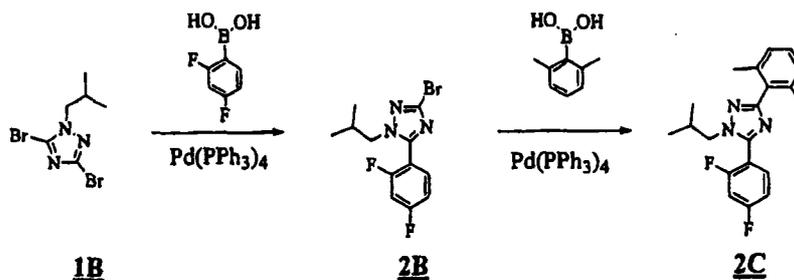
[0113]



[0114] 流程 1

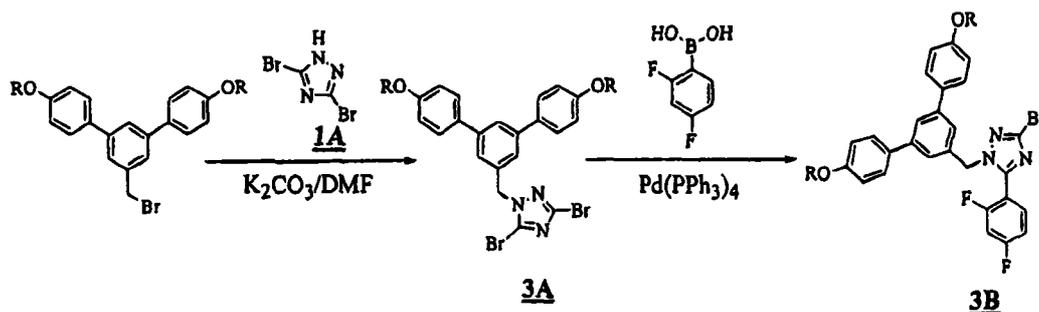
[0115] 在上述流程 1 中,二溴化的三唑 1A 与过量的溴代异丁烷在碱的存在下反应,形成取代的三唑 1B。通过 Suzuki 偶合,取代的三唑 1B 进一步与苯基取代的硼酸反应,形成化合物 1C。然后,在三(二亚苄基丙酮)二钯(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 的存在下,进一步用二丙胺取代化合物 1C,形成配体 1D。该合成工艺可以用于制备各种各样的配体。通过如下所示用于制备许多配体,包括树突取代的配体的合成流程 2 和 3,能更加突出该合成工艺的灵活性。

[0116]



[0117] 流程 2

[0118]

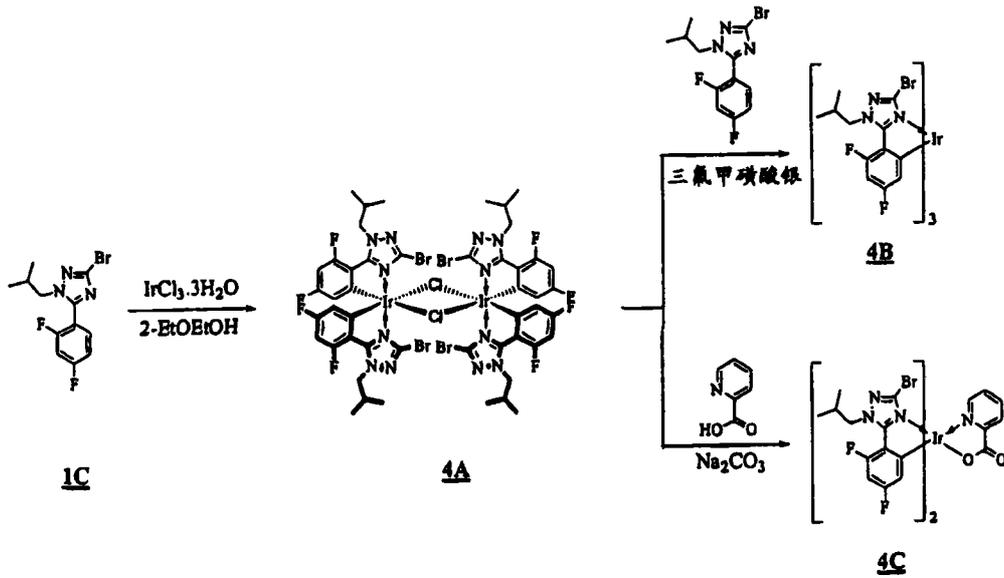


[0119] 流程 3

[0120] 配体的金属络合物可以通过标准合成方法制备,特别是如无机化学(1994), 33(3), 545-50 中所述的方法。

[0121] 在以下流程 4 所示的方法中,过量的苯基三唑配体 1C 与氯化铈在质子溶剂中反应。从反应混合物中分离出二聚物络合物 4A,并使之与另外的苯基三唑配体 1C 在三氟甲烷磺酸银的存在下反应,形成环金属化的铈络合物 4B。或者,二聚物络合物 4A 可以与不同的共配体反应,形成杂片断络合物,如 4C。

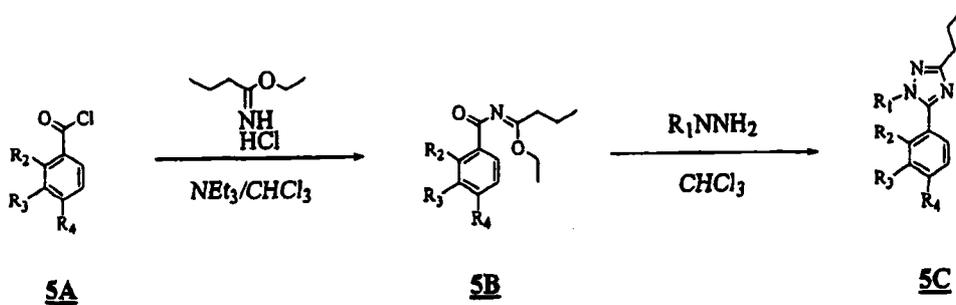
[0122]



[0123] 流程 4

[0124] 流程 5 示出备选的和更优选的制备包含三唑环的三唑基配体的方法。

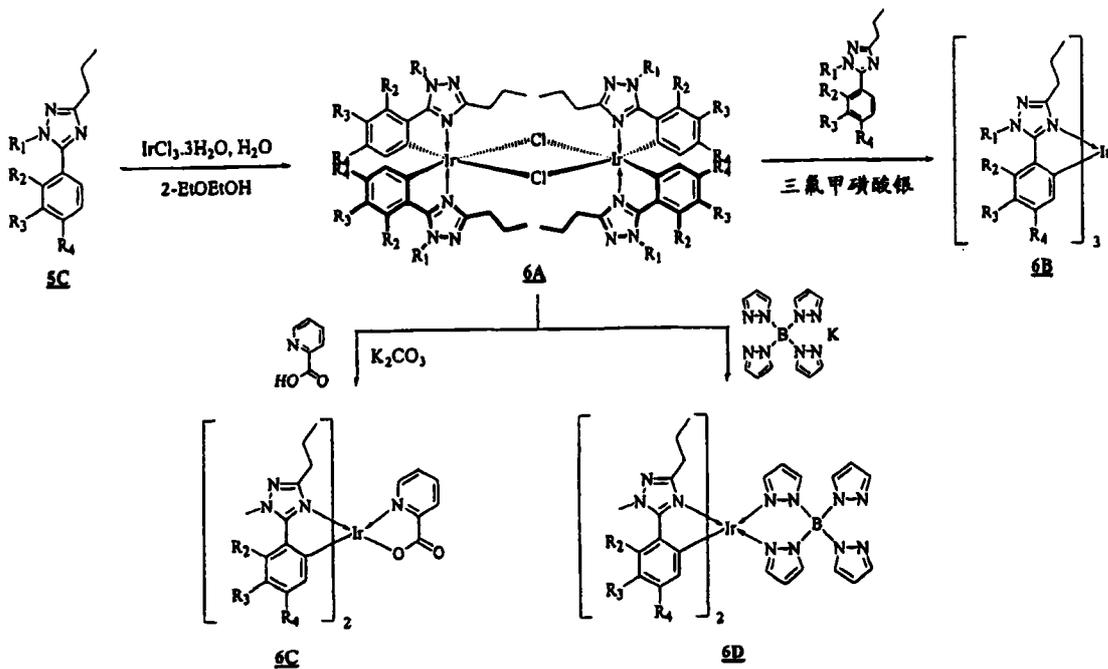
[0125]



[0126] 流程 5

[0127] 流程 6 举例说明了用于环金属化铱络合物 6B-6D 的一般合成方法。

[0128]



[0129] 流程 6

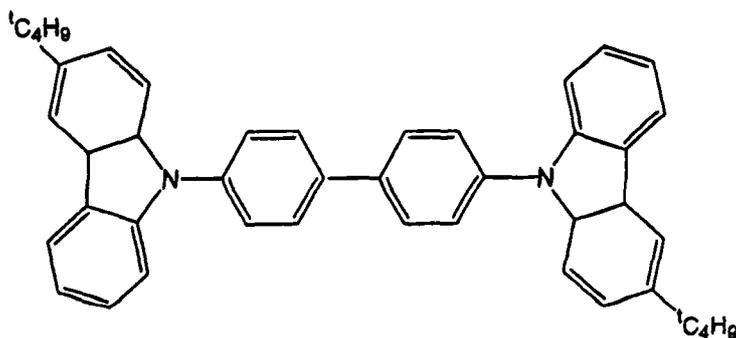
[0130] 当本发明的环金属化络合物包括树突时,它们可以在配体与金属络合之前取代到配体上,或者,可以首先形成环金属化的核,然后再把树突取代到环金属化核上。

[0131] 本发明的环金属化络合物可用于有机光电子器件中。有机光电子器件包括场致发光、光致发光、荧光和光电导的有机器件以及有机晶体管。光电导的有机器件包括光生伏打器件、光电二极管和光敏器件。特别是,本发明的环金属化络合物可用于有机发光二极管中。

[0132] 有机发光二极管包括层状结构,其包括位于基材上的底电极,一个或若干个有机发光材料层和上电极。当施加电压穿过该器件的电极时,相对的电荷载体,即电子和空穴被注入到有机发光材料中。电子和空穴在有机发光材料层中重组形成激发态(或激发子),其可以通过辐射方式衰减(伴随发光)或非辐射方式衰减。在荧光有机发光体的情况下,辐射的激发态是单线态激发子,在磷光有机发光体的情况下,辐射的激发态是三线态激发子。本发明的环金属化络合物是磷光有机发光体,特别是,包括铱和铂的本发明的环金属化络合物形成高效的磷光发射体。

[0133] 有机磷光发射器件的有机发光层包括有机磷光发射体,如本发明的环金属化络合物,和有机宿主。有机宿主起到把电荷输送到磷光发射体中以及起到三线态源的作用,从而在有机宿主中形成三重激发态,然后转移到磷光发射体中,在那里,它们通过发光的形式衰减。用于磷光发射系统的先有技术的有机宿主包括咔唑,如被称为 PVK 的聚乙烯基咔唑,被称为 CBP 的 4,4'-二(咔唑-9-基)联苯,被称为 mCP 的 N,N'-二咔唑基-3,5-苯,分别被称为 UGH1 和 UGH2 的二苯基二(邻甲苯基)硅烷或对-二(三苯基甲硅烷基)苯,并参见 Holmes 等人的文章 (Appl. Phys. Lett., 83, 18 期, 2003, 3818), 和被称为 TCTA 的 (4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺), 对这种宿主的描述参见 Ikai 等人的文章 (Appl. Phys. Lett., 79, 2 期, 2001, 156)。一种特别适合的宿主材料是二(叔丁基)CBP, 其具有以下结构:

[0134]



[0135] 三芳基胺也可以用作宿主材料,特别是被称为 MTDATA 的三-4-(N-3-甲基苯基-N-苯基)苯胺。当磷光发射体和宿主两者都可溶时,它们可以以共混物的形式通过溶液加工方法如旋涂、刮片涂覆、丝网印刷或喷墨印刷来沉积。当磷光发射体和宿主不溶并且具有挥发性时,它们可以通过真空沉积法沉积。磷光发射体和宿主优选以共混物的形式存在,其中包括 5-50 摩尔%的磷光发射体,优选 10-30 摩尔%的磷光发射体。优选四芳基硅烷宿主,特别优选四芳基硅烷 UGH1 和 UGH2。宽能带隙宿主,如四芳基硅烷特别优选作为宿主用于发蓝光的本发明的环金属化络合物中。

[0136] 包括分离的发光体和宿主的有机磷光发射器件在先有技术中是众所周知的。近年来已经发现,将磷光发射体和有机宿主组合在单一分子、树枝状物或聚合物中是有利的,这种系统的实例参见 GB0206356.8。这种系统的优点包括改进的膜稳定性(没有相分离)、改进的电化学稳定性、改进的器件可制造性,特别是改进的溶液加工性能、和改进的发光。正如以上所讨论的,在本发明的环金属化络合物中,通过把宿主片断引入到连接在环 A 和 / 或 B 上的树突中,或者通过形成含有本发明环金属化络合物单体与引入宿主片断的共聚单体的共聚物,宿主片断可以作为取代基直接引入到芳基或杂芳基环 A 和 / 或 B 上。

[0137] 本发明发光器件的有机发光层可以进一步包括稀释剂化合物。特别是,聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 可以与本发明的环金属化络合物及宿主材料混合。这种任选的 PMMA 用来稀释磷光层中宿主和掺杂物的浓度,以免发生可能在较高浓度下发生的淬灭效应。因为 PMMA 不是电荷迁移物质,因此,其用量是将猝灭减到最小程度与在磷光层中保持优良的导电性之间的平衡。磷光层中优选的 PMMA 的量是 0-90 重量%,更优选 30-80%,更优选 50-80%,最优选 50-75%。

[0138] 除了增加量子效率之外,PMMA 也可以有助于改进薄膜的形成。

[0139] 有机发光层优选的厚度为 5-200nm,更优选 10-60nm,最优选 20-50nm。引入磷光发射体和宿主的发光层也可以包括空穴传输物质,其实例在下文中进行讨论。

[0140] 有机发光器件的一个电极,阳极,包括适合于把空穴注入到有机发光材料层中的高逸出功材料,这种材料通常具有大于 4.3eV 的逸出功,并且可以选自氧化铟-锡 (ITO),氧化锡,铝或者铟掺杂的氧化锌,氧化镁-铟,镉锡氧化物,金,银,镍,钯和铂。视情况而定,通过溅射或者汽相淀积沉积阳极材料。在阳极表面上方,特别是在 ITO 上方引入一薄层的,例如二氧化硅,可以改进有机发光器件的性能,如 WO 02/093662 中所示。

[0141] 另一个电极,阴极,包括适合于把电子注入到有机发光材料层中的低逸出功材料。所述低逸出功材料通常具有低于 3.5eV 的逸出功,并且可以选自 Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Yb, Sm 和 Al。阴极可以包括这种金属的合金或者这种金属其他金属相结合的合金,例如 MgAg 合金和 LiAl 合金。阴极优选包括多个层,例如 Ca/Al, Ba/Al 或 LiAl/Al。所述器件在阴极和发光层之间可以进一步包括一层绝缘材料,如 WO 97/42666 中所述。特别是,优选使用碱或碱土金属氟化物作为阴极和发射物质之间的介质层。特别优选的阴极包括 LiF/Al,带有一层厚度为 0-10nm 的 LiF 和一层厚度为 10-500nm 的 Al。阴极材料通过真空淀积方法沉积。

[0142] 为了从所述器件上发光,优选或者阴极、阳极或者两者都是透明的或者半透明的。适合的用于透明阳极的材料包括 ITO 和金属薄层,如铂。适合的用于透明阴极的材料包括接近于有机发光材料层的一薄层电子注入物质,和覆盖在电子注入材料层上的一厚层透明导电材料,如包括 Ca/Au 的阴极结构。当阴极和阳极两者都不是透明或者半透明的情况下,发光通过器件边缘进行。

[0143] 有机发光器件可以进一步包括处于阳极和阴极之间的有机层,用来改进电荷注入及器件效率。特别是,可以使一层空穴传输材料处于阳极之上。空穴传输材料用来增加电荷通过所述器件的传导性。用于本领域的优选的空穴传输材料是导电有机聚合物,如聚苯乙炔磺酸掺杂的聚乙烯二氧噻吩 (PEDOT:PSS),如 WO 98/05187 中所公开的。其他的空穴传输材料如掺杂的聚苯胺、TPD(N, N' - 二苯基 -N, N' - 二(3-甲基苯基)[1,1' - 联苯]-4,

4'-二胺)、NPD(4,4'-二[N-萘基)-N-苯基氨基]联苯)和MTDATA也可以使用。当用于与环金属化络合物组合使用时已经被证明特别有利的空穴传输层包括聚合的二乙烯基-TPD。

[0144] 本发明的环金属化络合物可以包括空穴传输片断。把空穴传输官能度引入到环金属化络合物中的有利之处包括改进的膜稳定性和改进的可制造性。空穴传输基团可以作为直接连在配体上的取代基,例如作为树突引入到环金属化的络合物中,或者通过以共聚单体的形式存在于包括本发明环金属化络合物的共聚物中而引入到环金属化的络合物中。本发明的环金属化络合物也可以包括电子传输片断。

[0145] 一层电子传输/空穴阻断材料可以位于发光材料层和阴极之间,这已经被发现能用来提高器件效率。适当的用于电子传输/空穴阻断层的物质包括2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP),1,3,5-三(2-N-苯基苯并咪唑基)苯(TPBI)和2-联苯基-5-(4'-叔丁基苯基)噁二唑(PBD)。已经发现,在发光层和阴极之间提供电子传输/空穴阻断层能显著改善器件的性能,不管是在设备效率还是在使用期限方面。

[0146] 有机光电子器件的基材应该为器件提供机械稳定性和起到将器件密封以与环境相隔的阻挡层的作用。当需要光通过基材进入或者离开所述器件时,基材应该是透明的或者半透明的。由于玻璃具有优良的屏障性能和透明度,因此其广泛用作基材。其他适当的基材包括陶瓷(如WO 02/23579所述)和塑料,如丙烯酸树脂,聚碳酸酯树脂,聚酯树脂,聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂和环烯烃树脂。塑料基材可能需要防渗涂层以保证它们保持不可渗透。基材可以包括复合材料,如EP0949850中公开的玻璃和塑性复合材料。

[0147] 为了提供环境保护,要将所述器件包封。包封可以采取玻璃片的形式,这种玻璃片是用低温玻璃料粘结到基材上的玻璃。为了避免必需使用玻璃片来包封所述器件,在器件的上方可以沉积一层钝化材料。适当的阻挡层包括交替聚合物和陶瓷薄膜的层状结构,并且可以如WO 00/36665及US 5,686,360中所述,通过PECVD法沉积。或者,器件可以通过包在金属罩中而包封。

[0148] 用于本发明的发磷光环金属化络合物的优选的器件结构包括:

[0149] 玻璃/ITO/PEDOT:PSS/CBP:发射体/TPBI/LiF/Al

[0150] 玻璃/ITO/聚(乙烯基-TPD)/CBP:发射体/TPBI/LiF/Al

[0151] 玻璃/ITO/SiO/PEDOT:PSS/CBP:发射体/TPBI/LiF/Al

[0152] 玻璃/ITO/SiO/聚(乙烯基-TPD)/CBP:发射体/TPBI/LiF/Al

[0153] 玻璃/ITO/PEDOT:PSS/PVK:发射体/TPBI/LiF/Al

[0154] 玻璃/ITO/聚(乙烯基-TPD)/PVK:发射体/TPBI/LiF/Al

[0155] 玻璃/ITO/SiO/PEDOT:PSS/PVK:发射体/TPBI/LiF/Al

[0156] 玻璃/ITO/SiO/聚(乙烯基-TPD)/PVK:发射体/TPBI/LiF/Al

[0157] 当磷光发射体包括发蓝光的本发明的环金属化络合物时,优选使用宽能带隙宿主材料,如四芳基硅烷。

[0158] 在最优选实施方案中,磷光发射体和宿主结合在一个分子中,该分子可以是小分子、树枝状物或者聚合物。

[0159] 玻璃/ITO/PEDOT:PSS/组合的宿主-发射体/TPBI/LiF/Al

[0160] 玻璃/ITO/聚(乙烯基-TPD)/组合的宿主-发射体/TPBI/LiF/Al

[0161] 玻璃 /ITO/SiO/PEDOT:PSS/ 组合的宿主 - 发射体 /TPBI/LiF/Al

[0162] 玻璃 /ITO/SiO/ 聚(乙烯基-TPD)/ 组合的宿主 - 发射体 /TPBI /LiF/Al

[0163] 有机光电子器件可以通过本领域技术人员公知的任何适当的方法制备。通常,基材将包括玻璃片,在它上面可以通过溅射沉积一层阳极材料,如 ITO。如果需要的话,在沉积,如印刷过程中,可以用叠加法或者在沉积之后用相减法,如光刻法使 ITO 或者其他的阳极材料具有图案。器件的有机层可以通过汽相淀积沉积,这对于沉积低分子量有机光电子物质来说,是一种特别适当的方法。

[0164] 当有机光电子材料可溶时,它们可以有利地通过溶液加工方法沉积。溶液加工方法包括选择性的沉积方法如丝网印刷和喷墨印刷,以及无选择性的方法如旋涂和刮片涂覆。本发明引入宿主片断的环金属化的络合物特别适合于溶液加工,因为这种材料不是以共混物的形式存在的,因此,在沉积时不会发生相分离。

[0165] 阴极以及任何另外的绝缘体或者电子传输 / 空穴阻断层可以用汽相淀积法沉积。视情况而定,在有机光电子器件中可以包括辅助层和辅助特征,以用于改进电荷注入或者有助于在器件上形成图案。

[0166] 实施例

[0167] 实施例 1 :

[0168] 3,5-二溴-1-异丁基-1H-[1,2,4]三唑(化合物 1B)

[0169] 将 3,5-二溴-1H-[1,2,4]三唑(Zumbrunn, Synthesis, 1998, 1357) (1A) (440 毫克, 1.94 毫摩尔), 碳酸钾(483 毫克, 3.49 毫摩尔), 溴代异丁烷(0.4 毫升, 3.49 毫摩尔), 和 N,N-二甲基甲酰胺(5 毫升)的混合物在 103°C 和氢气下加热 4 小时。使得混合物冷却到室温。加入水(20 毫升),并用乙醚(3×20 毫升)萃取混合物。合并乙醚萃取液,用盐水(1×30 毫升)洗涤,经无水硫酸钠干燥,过滤并完全除去溶剂,留下 1B,为浅黄色油状物(548 毫克, 100%);

[0170] ^1H (200MHz ;CDCl₃) 0.96(6H, J 6.6Hz, CH₃), 2.28(1H, m, CH), 和 3.94(2H, d, J 7.4Hz, CH₂);

[0171] m/z [APCI⁺] 280, 282, 284 (M⁺)。

[0172] 实施例 2

[0173] 3-溴-1-异丁基-5-(2',4'-二氟苯基)-1H-[1,2,4]三唑(化合物 1C)

[0174] 将 1B(6.80 克, 24.0 毫摩尔), 2,4-二氟苯基硼酸(6.07 克, 38.5 毫摩尔), 四(三苯基膦)钯(0)(833 毫克, 0.721 毫摩尔), 碳酸钠水溶液(2M, 21 毫升), 乙醇(21 毫升)和甲苯(63 毫升)的混合物除氧并在氩气中在 103°C 下加热 19 小时。使得混合物冷却到室温。分离有机层。用乙醚(3×30 毫升)萃取水层。合并有机层和乙醚萃取液,用盐水洗涤(1×50 毫升),经无水硫酸钠干燥,并过滤。完全除去溶剂,得到 8.2 克鹅黄色油状物。该油状物通过用二氯甲烷-石油醚混合物(1 : 100-1 : 10)作为洗脱剂的硅胶柱色谱纯化,得到 1C(900 毫克, 12%);

[0175] ^1H (200MHz ;CDCl₃) 0.80(6H, d, J 6.6Hz, CH₃), 2.26(1H, m, CH), 3.84(2H, d, J 8.0Hz, CH₂), 6.92-7.14(2H, m, ArH), 和 7.45-7.60(1H, m, ArH)。

[0176] 实施例 3

[0177] [BDFIB 三唑]₃Ir(化合物 4B)

[0178] 将 1C(470 毫克, 1.49 毫摩尔), 氯化铱三水合物 (131 毫克, 0.371 毫摩尔), 水 (2.0 毫升) 和 2-乙氧基乙醇 (6.0 毫升) 的混合物在氩气中在 130°C 下加热 13 小时, 之后冷却。从混合物中分离沉淀。固体用乙醇 (8×3 毫升) 及石油醚 (5×8 毫升) 洗涤, 并干燥, 得到二氯桥连的二聚物 4A(262 毫克, 82%), 浅黄色固体;

[0179] ^1H (200MHz; CDCl_3) 0.95-1.10 (24H, m, CH_3), 2.20-2.43 (4H, m, CH), 4.40-4.68 (8H, m, CH_2), 5.74 (4H, m, ArH), 和 6.40 (4H, m, ArH)。

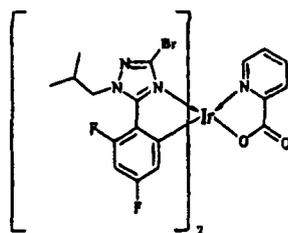
[0180] 将铱络合物 (4A) (180 毫克, 0.210 毫摩尔) 和 1C(370 毫克, 1.17 毫摩尔) 以及三氟甲烷磺酸银 (108 毫克, 0.420 毫摩尔) 的混合物在 156-160°C 下在氩气中加热 38 小时。然后使得反应冷却到室温。混合物溶于二氯甲烷 (约 4 毫升) 中并通过用二氯甲烷-石油醚混合物 (1 : 30-1 : 8) 作为洗脱剂的硅胶柱色谱纯化, 得到浅黄色固体 4B, 为异构体混合物 (232 毫克, 97%);

[0181] ^1H (200MHz; CDCl_3) 0.80-1.02 (18H, m, CH_3), 2.10-2.31 (3H, m, CH), 4.40 (6H, m, CH_2), 6.05 (3H, m, ArH), 和 6.46 (3H, m, ArH);

[0182] m/z [MALDI] 1133, 1135, 1136, 1137, 1138, 1139, 1140, 1141, 1142 (M^+)。

[0183] 用 9.5% 的氯仿溶液旋涂的络合物 4B 纯膜的磷光光谱示于图 1。该纯薄膜表现出很好的蓝色发光, 具有清晰的电子振动结构, 在 428、450 和 490nm 处出峰。

[0184]



[0185] 实施例 4

[0186] $[\text{IBrF}_2\text{Ph 三唑}]_2\text{IrPic}$ (化合物 4C, 以上所示)

[0187] 将铱络合物 (4A) (28 毫克, 0.033 毫摩尔), 甲基吡啶酸 (12 毫克, 0.098 毫摩尔), 碳酸钠 (35 毫克, 0.284 毫摩尔) 和 1,2-二氯乙烷 (2 毫升) 的混合物在氩气下回流加热 20 小时。加入二氯甲烷 (3 毫升) 和水 (2 毫升)。分离有机层, 水层用二氯甲烷 (3×2 毫升) 萃取。合并有机部分, 用盐水 (1×5 毫升) 洗涤, 干燥 (Na_2SO_4) 并除去溶剂。残余物在用醋酸乙酯-二氯甲烷 (0 : 1-2 : 1) 作为洗脱剂的硅胶纯化, 得到微黄色固体 4C(31mg, 100%);

[0188] ^1H (200MHz; CDCl_3) 0.80-1.02 (12H, m, Me), 2.13-2.38 (2H, m, CH), 4.32-4.67 (4H, m, CH_2), 5.79 (1H, m, ArH), 6.10 (1H, m, ArH), 6.49 (2H, m, ArH), 7.41 (1H, m, PyH), 7.72 (1H, m, PyH), 7.93 (1H, m, PyH), 和 8.31 (1H, m, PyH);

[0189] m/z [APES $^+$] 942, 944, 946, 947, 948, 949 (MH^+)。

[0190] 实施例 5

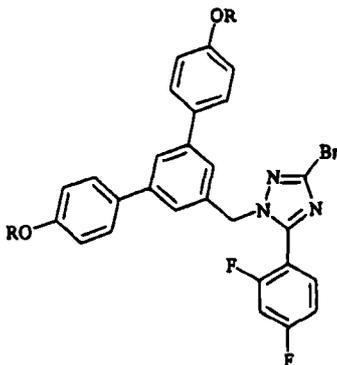
[0191] 3,5-二溴-1-{3',5'-二-[4''-(2'''-乙基己基氧)苯基]苄基}-1H-[1,2,4]三唑 (流程 3 的化合物 3A)

[0192] 将二溴-三唑 1A(805 毫克, 3.55 毫摩尔), 3,5-二-[4'-(2''-乙基己基氧)苯基]溴化苄 (如 WO 0159030 中所述制备) (2.67 克, 4.61 毫摩尔), K_2CO_3 (896 毫克, 6.48

毫摩尔)和无水 DMF(16 毫升)的混合物除氧,然后在 98-108℃的浴温下在氩气中加热 46 小时。使得混合物冷却到室温并将其倾入到 70 毫升水中。混合物用乙醚(4×30 毫升)萃取。合并乙醚萃取液,用水(2×40 毫升)和盐水(1×40 毫升)洗涤,经无水硫酸钠干燥。完全除去溶剂,留下黄色油状物。该油状物通过用 DCM-石油醚混合物(0 : 1-1 : 10)作为洗脱剂的硅胶柱色谱纯化,得到 1.82 克(71%)3A,白色固体;

[0193] ^1H (400MHz ; CDCl_3) 0.91-1.02(12H, m, 4xMe), 1.32-1.63(16H, m, 8xCH₂), 1.72-1.83(2H, m, 2xCH), 3.91(4H, m, 2xArOCH₂), 5.42(2H, s, ArCH₂), 7.01(4H, m, 4xArCH), 7.42(2H, m, 2xArH), 7.54(4H, m, 4xArCH), 和 7.70(1H, m, ArH)。

[0194]



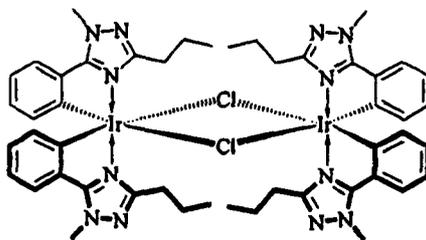
[0195] 实施例 6

[0196] 3-溴-1-{3',5'-二[4''-(2'''-乙基己基氧)苯基]苄基}-5-(2',4'-二氟苯基)-1H-[1,2,4]三唑(以上所示的化合物 3B)

[0197] 将二溴-三唑 3A(375 毫克,0.517 毫摩尔),2',4'-二氟苯基硼酸(146 毫克,0.93 毫摩尔),四(三苯基膦)钯(0)(42 毫克,0.036 毫摩尔),2M 的 Na₂CO₃ 水溶液(0.3 毫升),EtOH(0.3 毫升)和甲苯(1.0 毫升)除氧并在氩气下回流加热(用 110℃的浴温)5 天。使混合物冷却。向混合物中加入水(5 毫升)和乙醚(10 毫升)。分去有机层。水层用乙醚萃取(3×6 毫升)。合并有机层和乙醚萃取液,用盐水(1×19 毫升)洗涤,经无水硫酸钠干燥。完全除去溶剂。残余物通过用 DCM-石油醚(0 : 1-1 : 10)作为洗脱剂的硅胶柱色谱纯化,得到 187 毫克(48%)3B,无色油状物。

[0198] ^1H (200MHz ; CDCl_3) 0.72-1.04(12H, m, CH₃), 1.12-1.84(18H, m, CH₂ & CH), 3.89(4H, m, OCH₂), 5.37(2H, s, ArCH₂), 和 6.80-7.62(14H, m, ArH)。

[0199]



[0200] 实施例 7

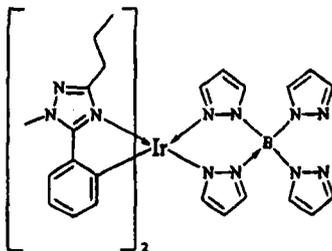
[0201] (MePrPh 三唑)₂IrCl(以上所示的化合物 6A)

[0202] 将三唑配体(MePrPh 三唑)(5C)(1.43 克,7.09 毫摩尔),氯化铱三水合物(1.00 克,2.84 毫摩尔),水(14 毫升)和 2-EtOEtOH(40 毫升)的混合物在 N₂ 中(气体)回流加

热 13 小时。使混合物冷却到室温。向混合物中加入水 (48 毫升) 以沉淀出黄色固体。滤出固体并用水洗涤。将混合物蒸干, 得到 1.50 克 (84%) 微棕黄色固体, 6A;

[0203] ^1H (200MHz ; CDCl_3) 0.83 (12H, m, Me), 1.51-1.98 (8H, m, CH_2), 2.20-2.42 (4H, m, CH_2), 2.71-2.94 (4H, m, CH_2), 4.31 (12H, s, Me), 6.21 (4H, m, ArH), 6.66 (4H, m, ArH), 6.80 (4H, m, ArH), 和 7.40 (4H, m, ArH).

[0204]



[0205] 实施例 8

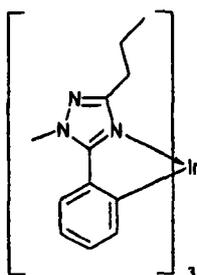
[0206] (MePrPh 三唑) $_2$ IrTPB (以上所示的化合物 6D)

[0207] 将铱络合物 (6A) (250 毫克, 0.398 毫摩尔), 四 (1-吡唑基) 硼酸 (TPB) 钾盐 (250 毫克, 0.786 毫摩尔) 和二氯甲烷 (25 毫升) 的混合物在室温下在 N_2 中 (气体) 搅拌 23 小时。移去溶剂, 混合物通过用乙酸乙酯-石油醚 (1 : 10-1 : 3) 作为洗脱剂的硅胶色谱纯化, 得到 (6D) 的黄色粉末 (206 毫克, 59%);

[0208] ^1H (400MHz ; CDCl_3) 0.68 (6H, m, Me), 1.21-1.28 (2H, m, CH_2), 1.36-1.58 (6H, m, CH_2), 4.23 (6H, s, Me), 6.12 (4H, m, 吡唑 H), 6.40, (2H, d, 7.6Hz, ArH), 6.45 (2H, m, 吡唑 H), 6.71 (2H, m, 吡唑 H), 6.88 (2H, m, ArH), 7.00 (2H, m, ArH), 7.20 (2H, m, 吡唑 H), 7.53 (2H, d, 7.6Hz, ArH), 和 7.68 (2H, m, 吡唑 H)。

[0209] 用氯仿溶液旋涂的 6D 纯膜的光致发光量子产率是 1%, 其 CIE 座标为 $x = 0.16$, $y = 0.19$ 。

[0210]



[0211] 实施例 9

[0212] (MePrPh 三唑) $_3$ Ir (以上所示的化合物 6B)

[0213] 将铱络合物 6A (370 毫克, 0.589 毫摩尔), 三唑配体 (MePrPh 三唑) (5C) (710 毫克, 3.53 毫摩尔) 和三氟甲磺酸银 (303 毫克, 1.18 毫摩尔) 的混合物在油浴温度为 170°C 的条件下在 N_2 (气体) 中加热 19 小时。使得混合物冷却到室温, 并在用乙酸乙酯-石油醚 (1 : 50-1 : 2) 作为洗脱剂的硅胶上纯化, 得到 6B 的黄色粉末 (450 毫克, 96%);

[0214] ^1H (400MHz ; CDCl_3) 0.69 (9H, t, 7.3Hz, Me), 1.09-1.22 (3H, m, CH_2), 1.30-1.44 (3H, m, CH_2), 1.82-1.94 (3H, m, CH_2), 2.14-2.26 (3H, m, CH_2), 4.16 (9H, s, Me), 6.61 (3H, d, 7.5Hz, ArH), 6.81 (3H, m, ArH), 6.90 (3H, m, ArH), 和 7.52 (3H, d, 7.7Hz, ArH)。

[0215] 用氯仿溶液旋涂的 6B 纯膜的光致发光量子产率是 9%，其 CIE 座标为 $x = 0.21$ ， $y = 0.30$ 。

[0216] 实施例 10

[0217] 场致发光器件

[0218] 制备具有如下结构的有机场致发光器件：

[0219] 玻璃基材 /ITO/ 化合物 6B(100nm)/TPBI(40nm)/LiF(5nm)/Ca(20nm)/Al(100nm)。当在 5V 的正向偏压下操作时，该器件发出 CIE 座标为 $x = 0.21$ ， $y = 0.31$ 的蓝光。

[0220] 实施例 11

[0221] 场致发光器件

[0222] 在带有 ITO 阳极的玻璃基材上通过旋涂沉积一层 PEDT/PSS(聚乙烯二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸盐，得自 H. C. Starck of Leverkusen, Germany)。通过在 PEDT/PSS 的上方从甲苯溶液中旋涂磷光层组分的混合物而沉积包含宿主材料二(叔丁基)CBP、磷光化合物 6B 和任选，聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的磷光层。混合物中化合物 6B 的量为 10 重量%。

[0223] 然后，在磷光层的上方通过真空蒸发沉积包含第一氟化锂层和第二铝层的阴极。改变磷光层中 PMMA 的量。

[0224] 实施例 12

[0225] 场致发光器件

[0226] 使用一层二氧化硅 (SiO) 取代 PEDT/PSS 形成根据实施例 11 的器件。

[0227] 实施例 13

[0228] 场致发光器件的发光特性

[0229] 对实施例 11 和 12 的器件进行试验以测定其 CIE 和量子效率。结果示于下表 1。二(叔丁基)CBP : PMMA : 6B 的比例是重量比。

[0230] 表 1

[0231]

器件结构	CIE-x	CIE-y	QE 最大 (%)
PEDT : PSS/di ^t Bu-CBP : 6B(9 : 1)	0.201	0.268	1.15
PEDT : PSS/di ^t Bu-CBP : PMMA : 6B(9 : 9 : 2)	0.176	0.233	1.93
SiO/di ^t Bu-CBP : PMMA : 6B(9 : 9 : 2)	0.176	0.284	1.26
PEDT : PSS/di ^t Bu-CBP : PMMA : 6B(13 : 5 ; 2)	0.186	0.245	1.62
SiO/di ^t Bu-CBP : PMMA : 6B(13 : 5 : 2)	0.177	0.279	0.43
PEDT : PSS/di ^t Bu-CBP : PMMA : 6B(5 : 13 : 2)	0.175	0.243	2.28
SiO/CBP2 : PMMA : PBIA(5 : 13 : 2)	0.171	0.284	0.19

[0232] 实施例 14

[0233] 电致发光层的真空蒸发

[0234] 遵循实施例 11 的方法，不同之处是器件包括以下结构：

[0235] 玻璃 /ITO/SiO/NPD(任选的)/组合的宿主 - 发射物质 6B/TPBI/LiF/Al。

[0236] 当存在时，空穴传输的 NPD 层和宿主 - 发射层都通过真空蒸发形成。使用的宿主材料是 CBP 和 MTDATA。

[0237] 使用 mTDATA 在存在 NPD 层时得到最好的结果(即，其中宿主材料的辐射被减到最小)。具有 NPD 空穴传输层和 mTDATA 电致发光层 : 化合物 6B(9 : 1) 的器件得到最高的量子效率 0.44%，CIE-x = 0.175，CIE-y = 0.232。

[0238] 毫无疑问,在此所述的教导使得本发明许多其他的实施方案和有效的备选方案对本领域技术人员来说显而易见。本发明不局限于以此所述的特定的实施方案,而是包括那些对本领域技术人员来说显而易见并落在后述权利要求范围内的改进。

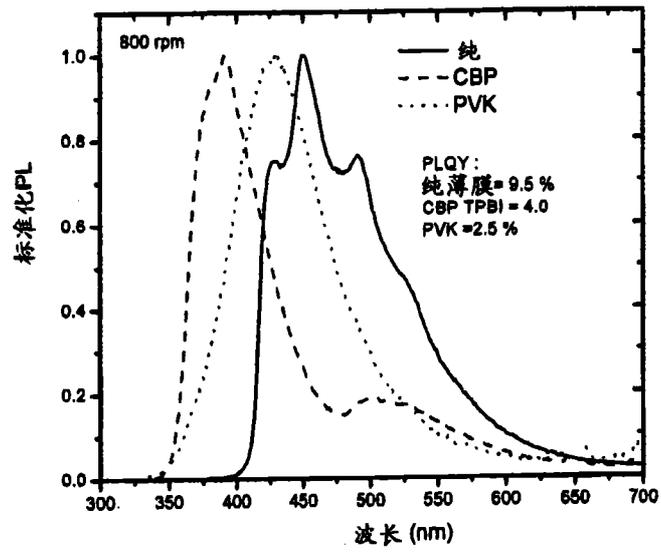


图 1

专利名称(译)	有机发磷光物质和有机光电子器件		
公开(公告)号	CN1791655B	公开(公告)日	2014-06-25
申请号	CN200480013442.4	申请日	2004-05-17
[标]申请(专利权)人(译)	ISIS创新有限公司 圣安德鲁斯大学理事会		
申请(专利权)人(译)	埃西斯创新有限公司 圣安德鲁斯大学理事会		
当前申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司		
[标]发明人	PL博恩 IDW萨米尔 罗世钧		
发明人	P·L·博恩 I·D·W·萨米尔 罗世钧		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/30 C07F15/00 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H05B33/14 C07F15/0033 C09K11/06 H01L51/0037 H01L51/0062 H01L51/0085 H01L51/5016 Y10S428/917		
代理人(译)	李连涛		
审查员(译)	沙磊		
优先权	2003011234 2003-05-16 GB		
其他公开文献	CN1791655A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种包括式(I)结构的环金属化的络合物；其中M是d-区过渡金属；B是5-或6-元芳基或杂芳基环，其任选被取代和任选耦合到一个或多个其他的芳基或杂芳基环上；A是包括至少三个氮原子的5-或6-元杂芳基环；R1是除氢以外的基团；n是零或等于或大于1的整数；A和B任选耦合或通过一个或多个共价键连接。本发明还提供这种络合物在光电子器件中的用途，特别是在有机发光器件中的用途。

