



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102227438 B

(45) 授权公告日 2014.06.25

(21) 申请号 200980147411.0  
 (22) 申请日 2009.11.27  
 (30) 优先权数据  
 2008-304956 2008.11.28 JP  
 2009-136102 2009.06.05 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2011.05.27  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2009/006425 2009.11.27  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02010/061625 JA 2010.06.03  
 (73) 专利权人 独立行政法人理化学研究所  
 地址 日本埼玉县  
 (72) 发明人 侯召民 刘宇  
 (74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
 利商标事务所 11038  
 代理人 王永红  
 (51) Int. Cl.  
 C07F 15/00 (2006.01)  
 C09K 11/06 (2006.01)  
 H01L 51/50 (2006.01)  
 C07D 209/86 (2006.01)  
 C07D 213/06 (2006.01)  
 C07D 221/06 (2006.01)  
 C07D 277/66 (2006.01)

(56) 对比文件  
 WO 2005118606 A1, 2005.12.15, 全文.  
 JP 特开 2004-349224 A, 2004.12.09, 全文.  
 US 20040253477 A1, 2004.12.16, 全文.  
 CN 1720254 A, 2006.01.11, 全文.  
 Jose M. Vila 等, .Cyclometallated complexes of palladium(II) with 1-methyl-2-phenylimidazole and tertiary diphosphines. Crystal and molecular structure of  $[\{Pd[o-C_6H_4C=NC(H)=C(H)NMe]\} (Ph_2PCH(Me)PPh_2-P, P)] [PF_6]$ . 《Journal of Organometallic Chemistry》. 1997, 第547卷(第2期), 第297-307页.  
 Yu Liu 等, .Amidinate-ligated iridium(III) bis(2-pyridyl)phenyl complex as an excellent phosphorescent material for electroluminescence devices. 《Chem. Comm.》. 2009, (第25期), 第3699-3701页.  
 Tai Peng 等, .Very high-efficiency red-electroluminescence devices based on an amidinate-ligate phosphorescent iridium complex. 《Journal of Materials Chemistry》. 2009, 第19卷(第43期), 第8072-8074页.

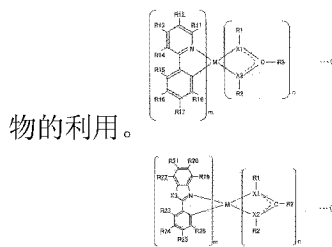
审查员 梁清刚

权利要求书2页 说明书35页 附图31页

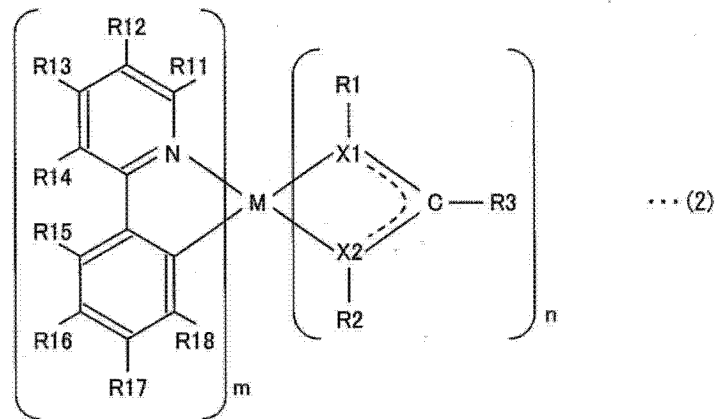
(54) 发明名称  
 新型的化合物及其利用

(57) 摘要

本发明的化合物是通式(2)或通式(3)所表示的化合物。由此提供一种无论是作为发光掺杂物还是在单独使用的情况下均表现出在实用上表现出充分发光特性的新型的化合物、以及该化合



1. 一种化合物,其特征在于由以下通式(2)所表示,



其中,在所述通式(2)中,

M 代表铈;

X1 及 X2 代表氮原子;

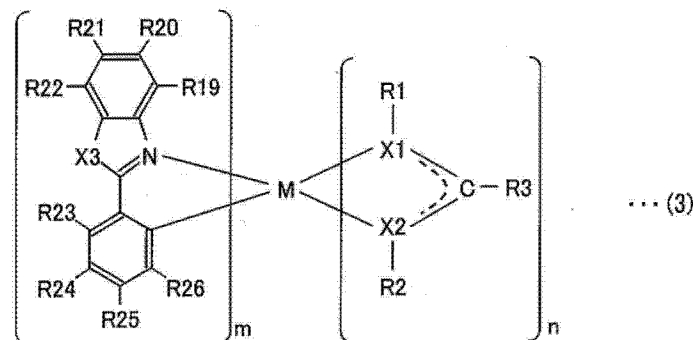
R1 及 R2 相互独立地代表(i)碳数 1~10 个的直链状或分支状的烷基;(ii)环戊基或环己基;或(iii)苯基;这些基团还可连接碳数 1~4 个的烷基、卤素基、碳数 1~4 个的卤化烷基;

R3 代表(i)选自苯基、茛基、苈基、以及萘基的芳基;(ii)选自二乙基氨基、二异丙基氨基、二异丁基氨基、二烯丙基氨基、双(三甲基硅烷基)氨基、苯基氨基、二苯基氨基、咪唑基及吡啶基的脂肪族、芳香族或环状的氨基;(iii)异丙基亚氨基;(iv)苯硫基、或(v)吡啶基;这些基团还可连接碳数 1~4 个的烷基、卤素基、碳数 1~4 个的卤化烷基;

R11、R12、R13、R14、R15、R16、R17 及 R18 相互独立地代表氢原子、卤素原子、碳数为 1~5 个的烃基,烃基彼此可相互连结而构成环;

m 为 2, n 为 1。

2. 一种化合物,其特征在于由以下通式(3)所表示,



其中,在所述通式(3)中,

M 代表铈;

X1 及 X2 代表氮原子;

X3 代表氧原子或硫原子;

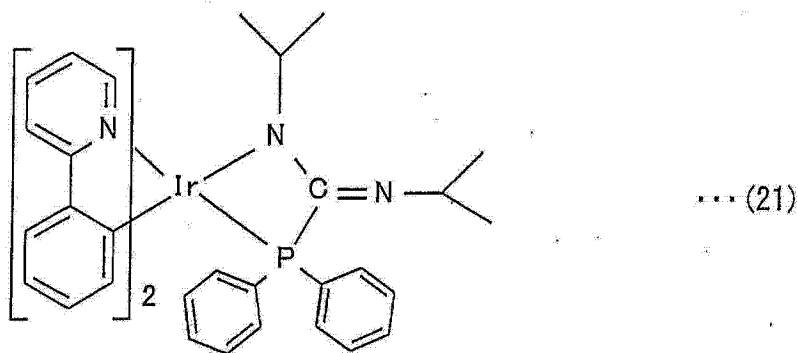
R1 及 R2 相互独立地代表(i)碳数 1~10 个的直链状或分支状的烷基;(ii)环戊基或环己基;或(iii)苯基;这些基团还可连接碳数 1~4 个的烷基、卤素基、碳数 1~4 个的卤化烷基;

R3 代表(i)选自苯基、茛基、苈基、以及萘基的芳基;(ii)选自二乙基氨基、二异丙基氨基、二异丁基氨基、二烯丙基氨基、双(三甲基硅烷基)氨基、苯基氨基、二苯基氨基、咪唑基及吡啶基的脂肪族、芳香族或环状的氨基;(iii)异丙基亚氨基;(iv)苯硫基、或(v)吡啶基;这些基团还可连接碳数1~4个的烷基、卤素基、碳数1~4个的卤化烷基;

R19、R20、R21、R22、R23、R24、R25 及 R26 相互独立地代表氢原子、卤素原子、碳数为1~5个的烃基,烃基彼此可相互连结而构成环;

m 为 2, n 为 1。

3. 一种化合物,其特征在由以下式(21)所表示:



4. 根据权利要求2所述的化合物,其特征在于,在所述通式(3)中,X3代表硫原子。

5. 一种发光方法,其特征在于:

对权利要求1至4中任一项所述的化合物施加电压,使该化合物发光。

6. 一种发光元件,其包括一对电极以及配置于该一对电极之间的含有发光材料的发光层,该发光元件的特征在于:

所述发光层包含有权利要求1至4中任一项所述的化合物。

7. 根据权利要求6所述的发光元件,其特征在于:

所述发光层仅包含有权利要求1至4中任一项所述的化合物作为发光材料。

## 新型的化合物及其利用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型的化合物以及该化合物的利用。更详细来说,本发明涉及一种含有该化合物的发光元件。

### 背景技术

[0002] 将发出磷光的金属络合物作为发光材料的有机发光元件(以下称为“OLEDs”: Organic Light-Emitting Devices)由于和荧光发光材料相比发光效率明显较高,因此受到关注。

[0003] 在作为所述发光材料的含有铂、钕或铱的重金属络合物中,铱络合物的发光效率最高。

[0004] 然而,高性能的 OLEDs 是将 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl,以下称为“CBP”)等发光主体作为基材,并在该基材中掺杂了铱络合物(发光掺杂物),并且需准确进行控制以使该铱络合物为低浓度且在一定浓度以内(例如 6 重量%~10 重量%的范围内)。

[0005] 也就是说,制造高性能的 OLEDs 时,需要谨慎地控制工序以使发光掺杂物的掺杂量最合适。此外,若长期使用该 OLEDs,则也有发光主体与发光掺杂物发生相分离的问题。

[0006] 因此,不掺杂发光掺杂物的类型的 OLEDs(以下称为“非掺杂型 OLEDs”)的开发也正在进行,以代替在发光主体中掺杂发光掺杂物的类型的 OLEDs(以下称为“掺杂型 OLEDs”)。只要能开发出在实用性上可表现出充分性能的非掺杂型 OLEDs,便不会受所述掺杂量的严密控制或相分离的问题的影响。

[0007] 此外,即使利用现有技术中的发光掺杂物来制作非掺杂型 OLEDs,与性能最高的掺杂型 OLEDs 相比较,在所获得的亮度及发光效率上,性能也差约 1 个数量级以上(参考非专利文献 1)。可以认为该问题是因磷光发光材料的共通特征,即因极少的载流子(电荷)的迁移量以及发光材料的自猝灭这两个原因的至少一者所引起的。

[0008] 因此,如非专利文献 2~5 所记载的那样,目前正在进行适合于非掺杂型 OLEDs 的新型磷光发光材料的开发。

[0009] 另外,如非专利文献 6 所记载的那样,也正尝试将立体控制间隔基团导入进磷光发光材料中来减少自猝灭。

[0010] (先前技术文献)

[0011] 非专利文献 1 :S. Lamansky 等人, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4304.

[0012] 非专利文献 2 :Y. Wang 等人, Appl. Phys. Lett. 2001, 79, 449.

[0013] 非专利文献 3 :R. J. Holmes 等人, Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 3818.

[0014] 非专利文献 4 :Y. H. Song 等人, Adv. Func. Mater. 2004, 14, 1221.

[0015] 非专利文献 5 :Z. W. Liu 等人, Adv. Func. Mater. 2006, 16, 1441.

[0016] 非专利文献 6 :H. Z. Xie 等人, Adv. Mater. 2001, 13, 1245.

## 发明内容

[0017] 然而,非专利文献 2~5 所记载的磷光发光材料大多有合成路径非常复杂,且只可获得远低于实用级别的性能的问题。

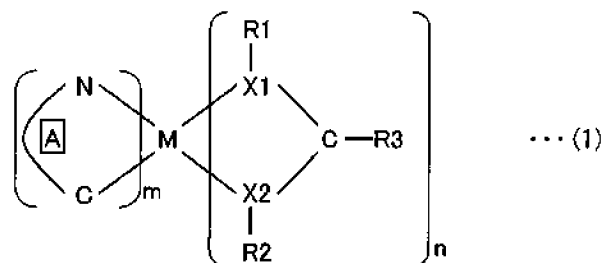
[0018] 另外,非专利文献 6 所记载的磷光发光材料也不能说可容易合成,另外其性能也不能说在实用上可达到充分的级别。

[0019] 本发明是鉴于所述问题而研发的,其目的在于提供一种无论是作为发光掺杂物还是在单独使用的情况下,均在实用性上表现出充分的发光特性的新型化合物及其利用。

[0020] 本发明的发明人等为了解决所述课题而进行了积极研究。结果发现,通过使用具有特定结构的辅助配位体,可获得表现出优异的磷光发光特性的化合物,从而完成了本发明。

[0021] 即,为了解决所述问题,本发明的化合物的特征在于:是下述通式 (1) 所表示的化合物。由此发挥以下效果:可提供无论是作为发光掺杂物还是在单独使用的情况下,均在实用上表现出充分发光特性的新型的化合物。

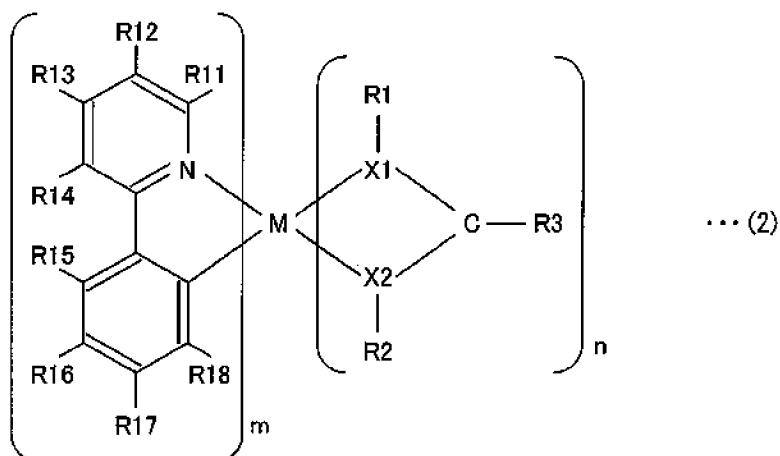
[0022]



[0023] 通式 (1) 中, C<sup>-</sup>N(A 所表示的部位) 代表环金属配位体, M 代表过渡金属原子; X1 及 X2 相互独立地代表氮原子、氧原子、硫原子、磷原子; R1 及 R2 相互独立地代表芳基、芳烷基、醚基、直链状或分支状或环状的烷基,且这些基团可具有取代基; R3 代表烯基、炔基、芳基、芳烷基、直链状或分支状或环状的烷基、脂肪族或芳香族或环状的氨基、膦基、硼烷基、烷硫基、芳硫基、烷氧基、芳氧基、醚基、亚氨基,且这些基团可具有取代基; m 及 n 均为 1 以上的整数, m 与 n 的合计值为所能配位于 M 的配位体的最大数以下。

[0024] 本发明的化合物更优选是下述通式 (2) 或通式 (3) 所表示的化合物。

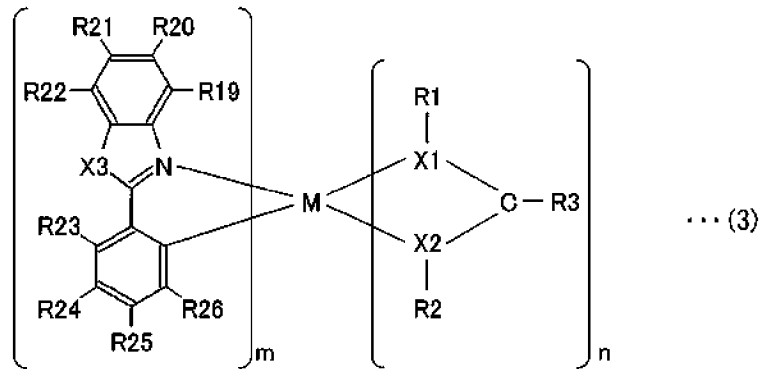
[0025]



[0026] 通式 (2) 中, M、X1、X2、R1、R2、R3、m 及 n 的定义与所述通式 (1) 相同; R11~R18 相互独立地代表氢原子、卤素原子、碳数为 1~10 的烃基,烃基中所含的至少一个氢也可被

卤素原子取代, 烃基含有两个以上的碳原子时, 一部分的该碳原子也可被硫原子或氮原子取代, 烃基彼此也可相互连结而构成环。

[0027]



[0028] 通式 (3) 中, M、X1、X2、R1、R2、R3、m 及 n 的定义与所述通式 (1) 相同; X3 代表硫原子或氧原子; R19 ~ R26 相互独立地代表氢原子、卤素原子、碳数为 1 ~ 10 的烃基, 烃基中所含的至少一个氢也可被卤素原子取代, 烃基含有两个以上的碳原子时, 一部分的该碳原子也可被硫原子或氮原子取代, 烃基彼此也可相互连结而构成环。

[0029] 本发明的化合物优选的是在所述通式中, M 代表铱, X1 及 X2 代表氮原子。

[0030] 本发明的化合物优选的是在所述通式中, X3 代表硫原子。

[0031] 本发明的发光方法的特征在于: 对所述化合物施加电压, 使其发光。

[0032] 本发明的发光元件包括一对电极以及配置于该一对电极间的含有发光材料的发光层, 所述发光元件的特征在于: 该发光层包含有本发明的化合物。由此, 可提供一种在实用上表现出充分发光特性的发光元件。

[0033] 作为优选, 本发明的发光元件仅含有本发明的化合物作为发光材料。由此, 可提供一种发光层形成较容易且品质劣化的忧虑得以减少的发光元件。

[0034] [发明效果]

[0035] 根据本发明的化合物及其利用, 本发明发挥以下效果: 可提供无论是作为发光掺杂物还是在单独使用的情况下, 均在实用上表现出充分发光特性的新型的化合物、以及使用该新型化合物的发光方法和发光元件。

## 附图说明

[0036] 图 1 的 (a)、(b) 是对本发明的化合物的晶体堆积进行说明的概况图。

[0037] 图 2 是表示在经除气的二氯甲烷中或者固相状态下观察到的本发明的化合物的 UV-Vis 吸收光谱与 PL 光谱的图表。

[0038] 图 3 是表示本发明的有机发光元件 (OLEDs I ~ IV) 的结构以及构成该有机发光元件的材料的化学结构的说明图。

[0039] 图 4 是表示施加 6V 的驱动电压时的 OLEDs I ~ IV 的 EL 光谱的图表。

[0040] 图 5 是表示 OLEDs I ~ IV 的亮度 - 电压特性的测定结果的图表。

[0041] 图 6 是表示 OLEDs I ~ IV 的电流密度 - 发光效率的关系的图表。

[0042] 图 7 是对本发明的其他化合物的晶体堆积进行说明的概况图。

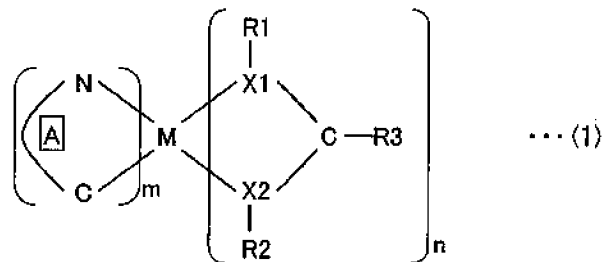
[0043] 图 8 是表示本发明的其他化合物的 UV-vis 吸收光谱的图表。

- [0044] 图 9 是表示本发明的其他化合物的 PL 光谱的图表。
- [0045] 图 10 是表示 10000cd/m<sup>2</sup> 的亮度下的本发明的其他有机发光元件 (OLEDs V ~ VIII) 的 EL 光谱的图表。
- [0046] 图 11 是表示 OLEDs V ~ VIII 的电流密度 - 外部量子效率的关系的图表。
- [0047] 图 12 是表示 OLEDs V ~ VIII 的电流密度 - 发光效率的关系的图表。
- [0048] 图 13 是表示 OLEDs V ~ VII 的亮度 - 电流密度 - 电压特性的关系的图表。
- [0049] 图 14 是表示其他元件的电流密度 - 电场的关系的图表。
- [0050] 图 15 是表示在经除气的二氯甲烷中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱与 PL 光谱的图表。
- [0051] 图 16 是表示在固相状态下观察到的与图 15 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0052] 图 17 是表示在经除气的二氯甲烷中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱与 PL 光谱的图表。
- [0053] 图 18 是表示在经除气的二氯甲烷中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱与 PL 光谱的图表。
- [0054] 图 19 是表示在固相状态下观察到的与图 18 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0055] 图 20 是表示在氯仿中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱的图表。
- [0056] 图 21 是表示在氯仿中观察到的与图 20 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0057] 图 22 是表示在固相状态下观察到的与图 20 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0058] 图 23 是表示在氯仿中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱的图表。
- [0059] 图 24 是表示在氯仿中观察到的与图 23 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0060] 图 25 是表示在固相状态下观察到的与图 23 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0061] 图 26 是表示在氯仿中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱的图表。
- [0062] 图 27 是表示在氯仿中观察到的与图 26 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0063] 图 28 是表示在固相状态下观察到的与图 26 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0064] 图 29 是表示在氯仿中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱的图表。
- [0065] 图 30 是表示在氯仿中观察到的与图 29 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0066] 图 31 是表示在固相状态下观察到的与图 29 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0067] 图 32 是表示在氯仿中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱图表。
- [0068] 图 33 是表示在氯仿中观察到的与图 32 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0069] 图 34 是表示在固相状态下观察到的与图 32 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0070] 图 35 是表示在氯仿中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱的图表。
- [0071] 图 36 是表示在氯仿中观察到的与图 35 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0072] 图 37 是表示在固相状态下观察到的与图 35 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0073] 图 38 是表示在氯仿中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱的图表。
- [0074] 图 39 是表示在氯仿中观察到的与图 38 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0075] 图 40 是表示在固相状态下观察到的与图 38 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0076] 图 41 是表示在氯仿中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱的图表。
- [0077] 图 42 是表示在氯仿中观察到的与图 41 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。
- [0078] 图 43 是表示在固相状态下观察到的与图 41 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。

- [0079] 图 44 是表示在氯仿中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱的图表。  
 [0080] 图 45 是表示在氯仿中观察到的与图 44 相对应的化合物的 PL 光谱 的图表。  
 [0081] 图 46 是表示在固相状态下观察到的与图 44 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。  
 [0082] 图 47 是表示在氯仿中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱的图表。  
 [0083] 图 48 是表示在氯仿中观察到的与图 47 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。  
 [0084] 图 49 是表示在固相状态下观察到的与图 47 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。  
 [0085] 图 50 是表示在氯仿中观察到的本发明的其他化合物的 UV-Vis 吸收光谱的图表。  
 [0086] 图 51 是表示在氯仿中观察到的与图 50 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。  
 [0087] 图 52 是表示在固相状态下观察到的与图 50 相对应的化合物的 PL 光谱的图表。

### 具体实施方式

- [0088] 以下,对本发明的实施形态进行详细说明。  
 [0089] [本发明的新型化合物]  
 [0090] 本发明的新型化合物具有以下通式 (1) 所示的结构。  
 [0091]

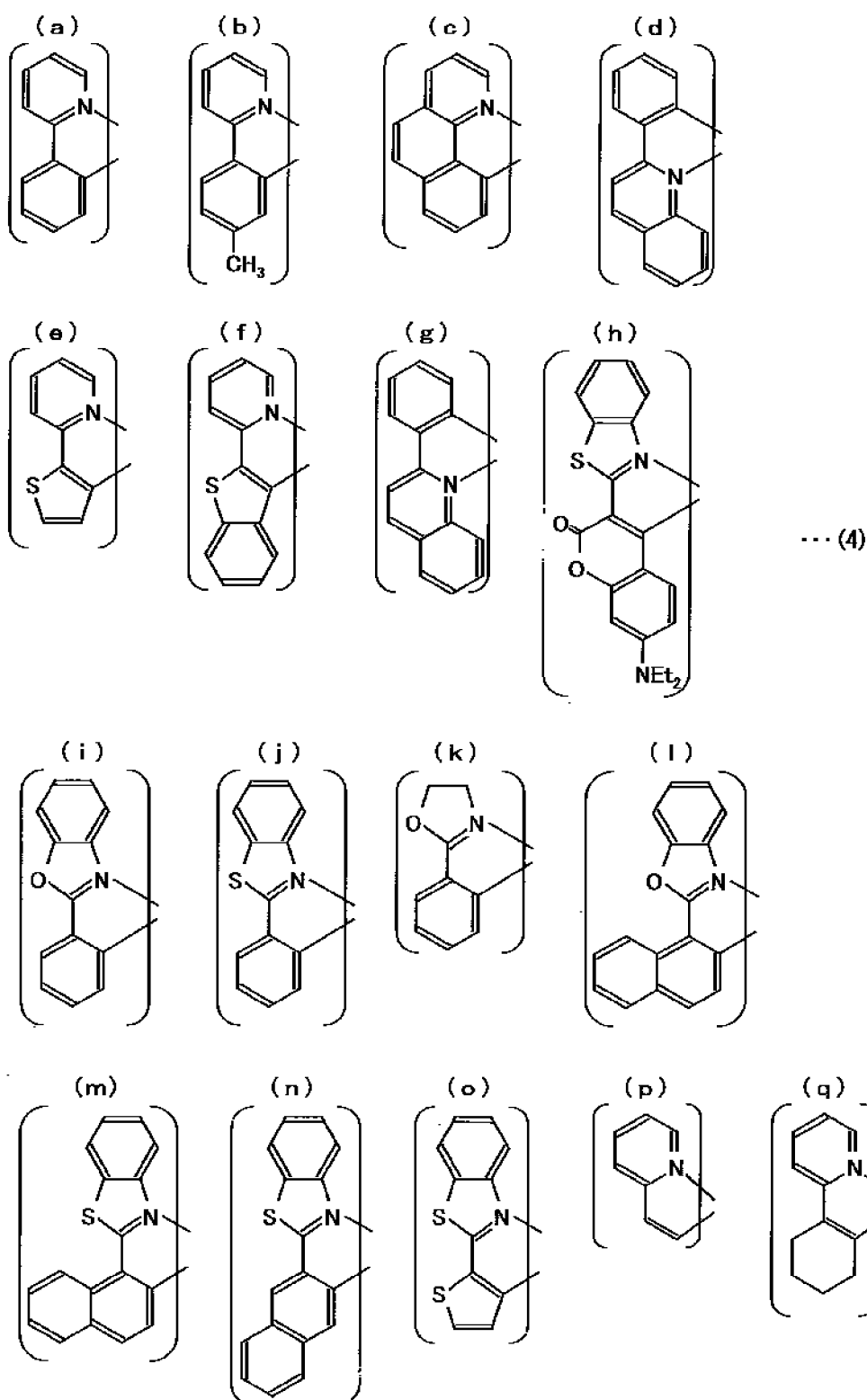


[0092] 其中,所述通式 (1) 中, C<sup>N</sup>(以下记作 A) 表示环金属配位体。此外,若 A 存在多个(后述的 m 为 2 以上的整数的情况),多个 A 可表示同一环金属配位体,也可表示互不相同的环金属配位体。从新型化合物的合成的容易度以及增强该新型化合物的发光特性的观点考虑,多个 A 优选是同一环金属配位体。此外,环金属配位体的部分在本发明的新型化合物中专门作为与发光现象直接相关的部分(发光性的配位体)而发挥功能。即,所述环金属配位体的部分作为产生基于激发三重态的发光(磷光发光)的部分而发挥功能。

[0093] 所述的环金属配位体也可采用已知的与金属络合物的发光现象直接相关的任意配位体,根据所需的发光特性(发光波长等)来适当选择便可,其并无特别限定。具体来说,例如可列举下述化学式组 (4) 中的 (a) ~ (q) 所示的环金属配位体。此外,在化学式组 (4) 中,位于芳香族环或杂环或者其他碳上的氢原子例如可被以下取代基所取代:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素基;碳数为 1 ~ 20 个、优选的是 1 ~ 6 个的烷基等烃基;碳数为 1 ~ 20 个、优选的是 1 ~ 6 个的卤化烷基等卤化烃基;氨基;烷氧基;硫代烷氧基;芳香族环、杂环、或者饱和或不饱和的烃环等。此外,化学式组 (4) 所示的环金属配位体也可进一步具备 1 ~ 数个芳香族环、杂环或者饱和或不饱和的烃环等的环状结构。

[0094]





[0095] 另外,通式(1)中,“R1-X1-C(R3)-X2-R2”所表示的部位作为与本发明的新型化合物的立体控制相关的辅助配位体而发挥功能。此外,利用X1、X2所具有的孤立电子对,使此部位具有潜在的空穴传输能力。此外,若该辅助配位体存在多个(后述的n为2以上的整数时),多个辅助配位体可相同,也可互不相同。

[0096] 作为现有技术中的辅助配位体,广泛使用的是乙酰丙酮基配位体(acetylacetonate, 简称为acac),但本发明中通过采用上述的辅助配位体,可利用极简单

的合成方法来提供将自猝灭的发生抑制到最小限,并且电荷传输能力得以增强了的新型磷光发光物质(本发明的新型化合物)。由此,可提供无论是作为发光掺杂物还是在单独使用的情况下均在实用性上表现出充分的发光特性的新型发光材料。

[0097] 通式(1)中,X1及X2相互独立地表示氮原子(N)、氧原子(O)、硫原子(S)、或磷原子(P),其中优选通式(1)为,X1及X2都是氮原子的具有脒基(amidinate)结构或胍基(guanidinate)结构的化合物;或者为,X1及X2的至少一者是磷原子的具有膦基结构的化合物。

[0098] 另外,通式(1)中,R1及R2相互独立地表示直链状、分支状或环状的烷基,芳基,芳烷基,或醚基。其中烷基例如可例示:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基等碳数1~10个的直链状或分支状的烷基;或者环戊基、环己基等环烷基。芳基例如可例示苯基等。芳烷基例如可例示苄基等。醚基例如可例示二乙醚基、乙基甲醚基、环戊基甲醚基、环己基甲醚基、苯基甲醚基等。此外,这些基团均可具有例如碳数1~4个的烷基、卤素基、碳数1~4个的卤化烷基等取代基。这些例示中,优选可卤化的异丁基或异丙基、可具有取代基的环己基、可具有取代基的芳基。另外,在X1或X2为磷原子的情况下,该磷原子上可键接两个R1或R2。此时,两个R1各自可彼此相同也可互不相同,两个R2各自可彼此相同也可互不相同。

[0099] 另外,通式(1)中,R3表示直链状、分支状或环状的烷基,烯基,炔基,芳基,芳烷基,脂肪族、芳香族或环状的氨基,膦基,硼烷基,烷硫基,芳硫基,烷氧基,芳氧基,醚基,或亚氨基。其中烷基例如可例示:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基等碳数1~10个的直链状或分支状的烷基;或环戊基、环己基等环烷基。烯基例如可例示苯基乙烯基等。炔基例如可例示苯基乙酰基等。芳基例如可例示苯基、茛基、苈基、萘基、苯硫基、吡啶基等。芳烷基例如可例示苄基等。脂肪族氨基例如可例示二乙基氨基、二异丙基氨基、二异丁基氨基、二烯丙基氨基、双(三甲基硅烷基)氨基等。芳香族氨基例如可例示苯基氨基、二苯基氨基等。环状的氨基例如可例示咪唑基、吡啶基等。硼烷基例如可例示苯基硼烷基等。芳硫基例如可例示苯硫基等。烷氧基例如可例示甲氧基、异丙氧基、叔丁氧基等。芳氧基例如可例示苯氧基等。醚基例如可例示二乙醚基、乙基甲醚基、环戊基甲醚基、环己基甲醚基、苯基甲醚基等。亚氨基例如可例示异丙基亚氨基等。此外,这些基团均可具有例如碳数1~4个的烷基、卤素基、碳数1~4个的卤化烷基等取代基。这些例示中,优选可卤化的异丁基、可具有取代基的环己基、可具有取代基的芳基,其中,更优选可具有取代基的芳基,特别优选可具有取代基的苯基。

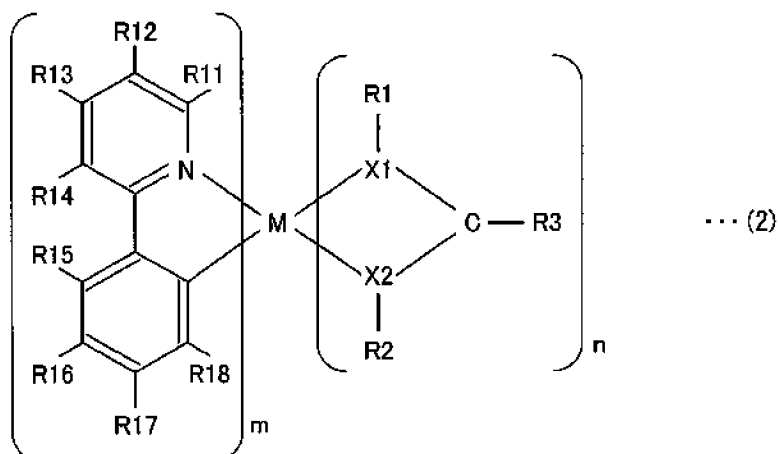
[0100] 即,作为所述辅助配位体而特别优选的基团,可列举满足以下(1)~(3)的基团:(1)具有X1、X2都为氮原子的脒基结构或胍基结构,或具有X1、X2至少一者为磷原子的膦基结构;(2)R1及R2相互独立是,可卤化的异丁基或异丙基或叔丁基、可具有取代基的环己基、可具有取代基的芳基、醚基的这些中的任一个;(3)R3是可具有取代基的苯基、二苯基氨基、二烯丙基氨基、二乙基氨基、二异丁基氨基、二异丙基氨基、二(三乙基硅烷基)氨基、咪唑基、苈基、异丙基亚氨基。

[0101] 另外,所述通式(1)中,中心金属M是从过渡金属原子中任意选择的金属,例如可列举铱(Ir)、铂、钯、铑、铈、钕、钐、钇、铟、铊、铋、铷、铯、锡、锑、碲、金、银等,其中优选是铱、钐或铂中的任一个,更优选是铱。

[0102] 另外,所述通式(1)中,m及n均为1以上的整数,m与n的合计值为中心金属M上所能配位的配位体的最大数以下,优选该合计值与该最大数相同。虽然也取决于中心金属M的种类,但为了获得更优异的发光特性,优选n为1,m为“中心金属M上所能配位的配位体的最大数”-1。例如,若中心金属M为铱,则m与n的合计值为3以下,因此优选n为1,m为2。

[0103] 进而,所述通式(1)所表示的本发明的新型化合物优选是以下的通式(2)所表示的化合物。

[0104]



[0105] 所述通式(2)中,R11、R12、R13、R14、R15、R16、R17及R18(以下统称为R11~18)相互独立地表示氢原子、卤素原子、碳数1~10个的烃基。其中,该烃基中所含的碳数优选的是1~5个。另外,该烃基中所含的至少一个氢原子也可被氟、氯、溴、碘等卤素原子取代。另外,在该烃基含有两个以上的碳原子时,一部分的该碳原子也可被硫原子或氮原子的至少一者取代。进而,烃基彼此(更优选是选自相邻接的烃基组即R11与R12、R12与R13、R13与R14、R14与R15、R15与R16、R16与R17、R17与R18中的至少一组)也可相互连结而构成芳香族环、饱和或不饱和的烃环(芳香族环除外)、含有硫原子及/或氮原子(杂原子)的杂环。

[0106] 另外,所述通式(2)中的M、m、n、R1、R2、R3、X1及X2的定义与通式(1)中所说明的定义相同。

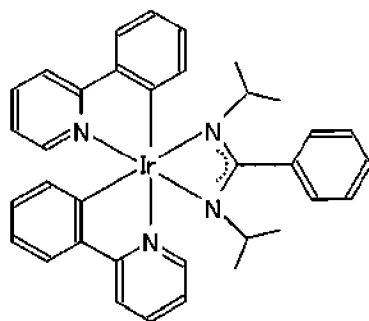
[0107] 所述通式(2)所表示的新型化合物中,更优选是满足以下(1)~(6)的化合物:(1)R11~R18相互独立是氢原子、卤素原子、碳数1~5个的烃基;(2)M为铱;(3)m为2,n为1;(4)具有X1、X2都为氮原子的脒基结构或胍基结构,或具有X1、X2至少一者为磷原子的膦基结构;(5)R1及R2相互独立是可卤化的异丁基或异丙基或叔丁基、可具有取代基的环己基、可具有取代基的芳基、醚基的,这些中任一个;(6)R3为可具有取代基的苯基、二苯基氨基、二烯丙基氨基、二乙基氨基、二异丁基氨基、二异丙基氨基、二(三乙基硅烷基)氨基、咪唑基、苄基、异丙基亚氨基。

[0108] 如上所述的新型化合物并无特别限定,具体来说,例如可列举以下化学式组(5)所记载的化合物。此外,将化学式组(5)中的(a)所示的新型化合物双(2-苯基吡啶)铱(III)(N,N'-二异丙基苯甲脒)称为(ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba),将化学式(5)的(b)所示的新型化合物双(7,8-苯并喹啉基)铱(III)(N,N'-二异丙基苯甲脒)称为(bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba)。(ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba)、(bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba)依次为使用苯基吡啶、苯并喹啉作为环金属配位体的化

合物。另外,任一种新型化合物均使用 N,N' - 二异丙基苯甲脒 (具有脒基结构的化合物) 作为辅助配位体。

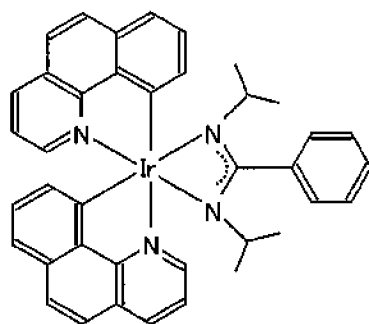
[0109]

(a)



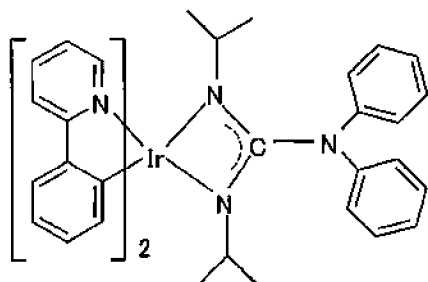
(b)

... (5)



[0110] 除此以外,还可列举例如以下的化学式 (8) ~ (21) 所记载的化合物。

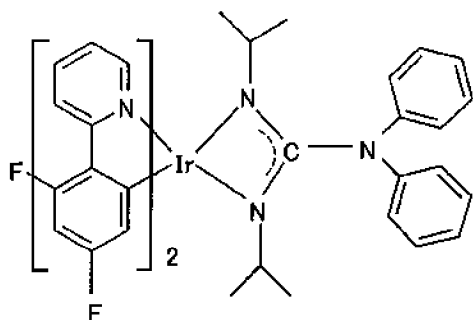
[0111]



... (8)

[0112] 将化学式 (8) 所示的新型化合物双 (2- 苯基吡啶) 铱 (III) (N, N' - 二异丙基 -N'', N'' - 二苯基脒) 称为 Ir(ppy)<sub>2</sub>didpg。

[0113]

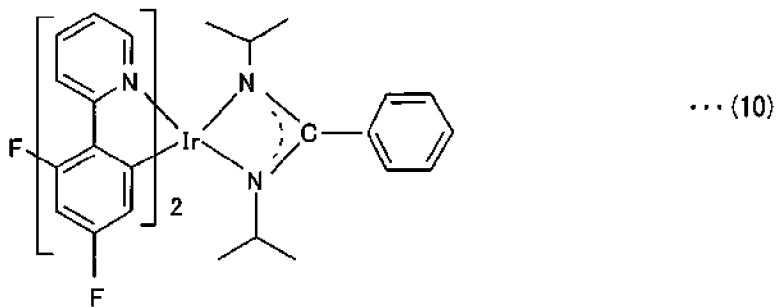


... (9)

[0114] 将化学式 (9) 所示的新型化合物双 (2-(2,4- 二氟苯基) 吡啶) 铱 (III) (N,

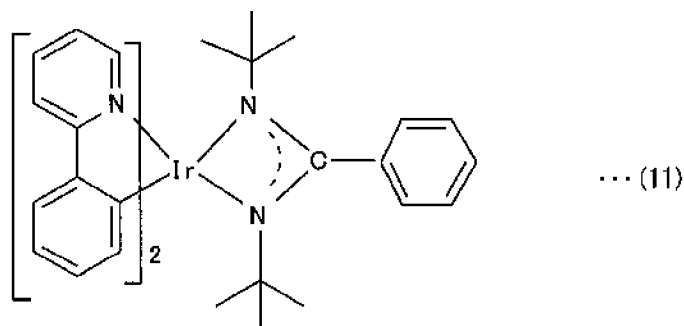
$N'$  - 二异丙基 - $N''$  ,  $N''$  - 二苯基胍) 称为  $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{didpg}$ 。

[0115]



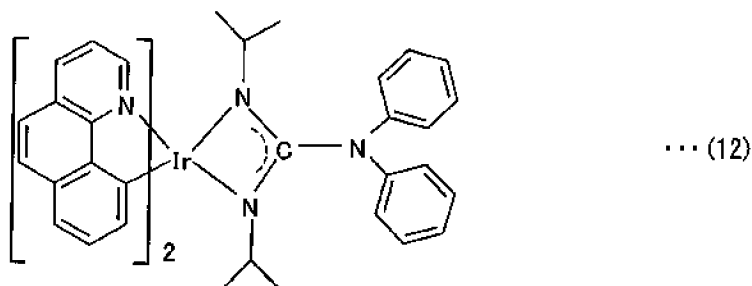
[0116] 将化学式 (10) 所示的新型化合物双 (2-(2,4-二氟苯基)吡啶) 铱 (III) ( $N$ ,  $N'$  - 二异丙基苯甲脒) 称为  $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dipba}$ 。

[0117]



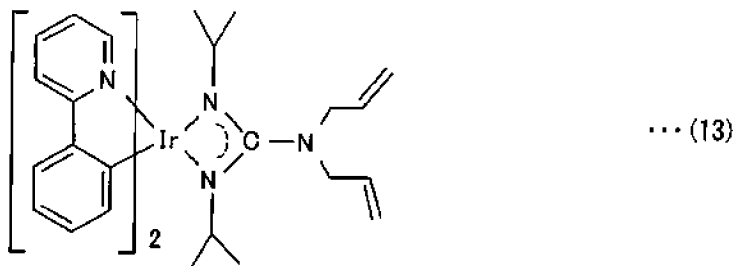
[0118] 将化学式 (11) 所示的新型化合物双 (2-苯基吡啶) 铱 (III) ( $N$ ,  $N'$  - 二叔丁基苯甲脒) 称为  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{tbu-ba}$ 。

[0119]



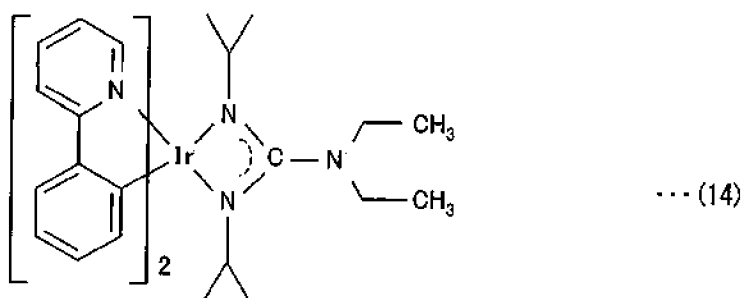
[0120] 将化学式 (12) 所示的新型化合物双 (7,8-苯并喹啉基) 铱 (III) ( $N$ ,  $N'$  - 二异丙基 - $N''$  ,  $N''$  - 二苯基胍) 称为  $\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{dip-dpg}$ 。

[0121]



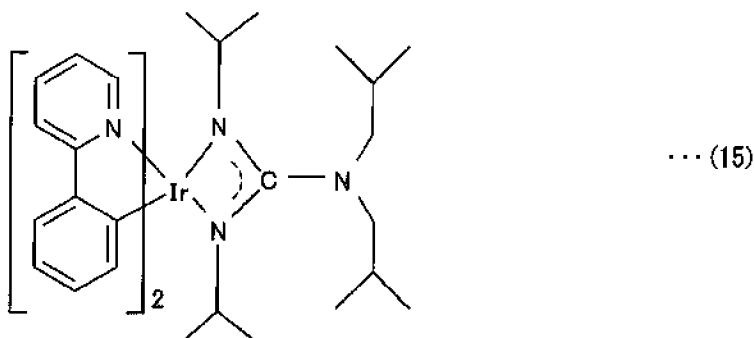
[0122] 将化学式 (13) 所示的新型化合物双 (2-苯基吡啶) 铱 (III) ( $N$ ,  $N'$  - 二异丙基 - $N''$  ,  $N''$  - 二烯丙基胍) 称为  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdg})$ 。

[0123]



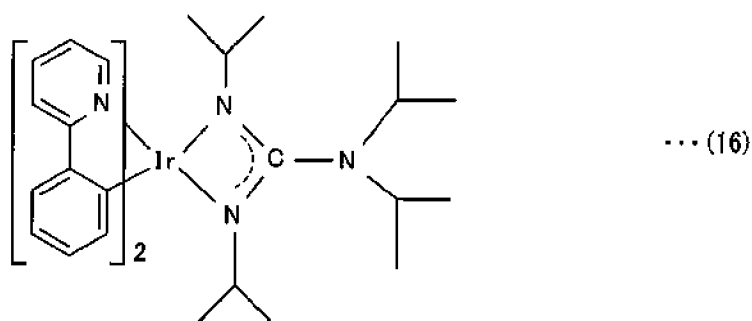
[0124] 将化学式 (14) 所示的新型化合物双 (2- 苯基吡啶) 铱 (III) (N, N' - 二异丙基 -N'', N'' - 二乙基胍) 称为 Ir(ppy)<sub>2</sub>(dipdeg)。

[0125]



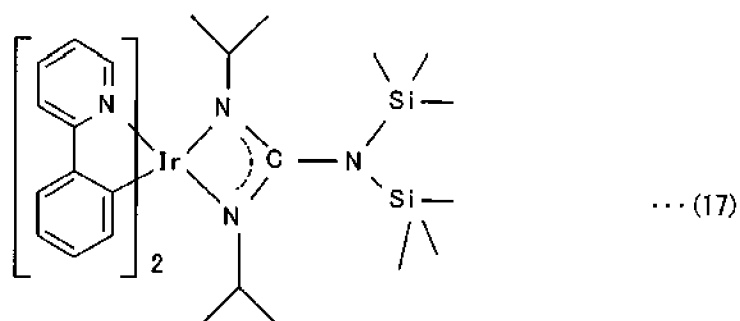
[0126] 将化学式 (15) 所示的新型化合物双 (2- 苯基吡啶) 铱 (III) (N, N' - 二异丙基 -N'', N'' - 二异丁基胍) 称为 Ir(ppy)<sub>2</sub>(dipdbg)。

[0127]



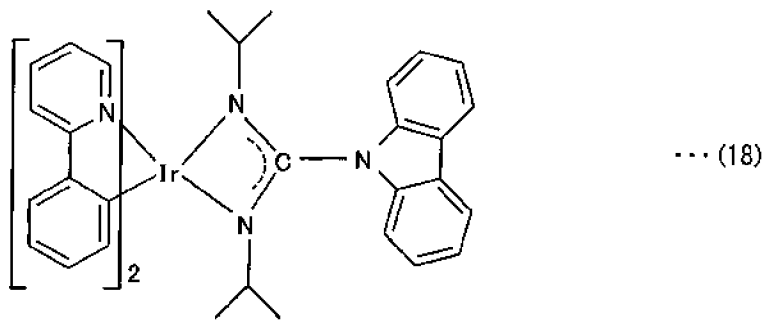
[0128] 将化学式 (16) 所示的新型化合物双 (2- 苯基吡啶) 铱 (III) (N, N' - 二异丙基 -N'', N'' - 二异丙基胍) 称为 Ir(ppy)<sub>2</sub>dipgdip。

[0129]



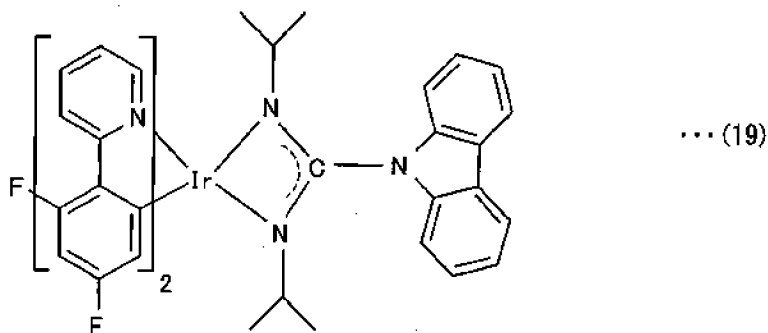
[0130] 将化学式 (17) 所示的新型化合物双 (2- 苯基吡啶) 铱 (III) (N, N' - 二异丙基 -N'', N'' - 双 (三甲基硅烷基) 胍) 称为 Ir(ppy)<sub>2</sub>dip-dtmsg。

[0131]



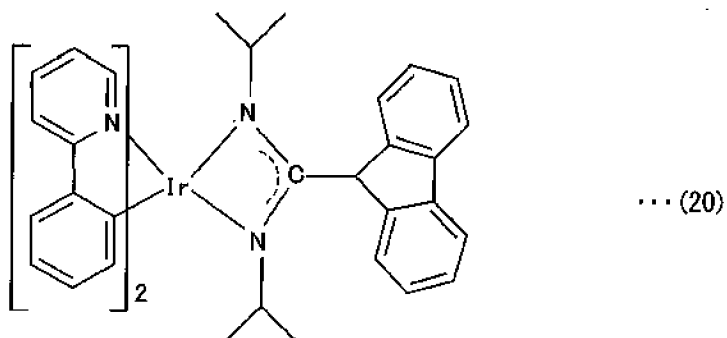
[0132] 将化学式 (18) 所示的新型化合物双 (2- 苯基吡啶) 铱 (III) (N, N' - 二异丙基咪唑基脒) 称为 Ir(ppy)<sub>2</sub>dip-cbzg。

[0133]



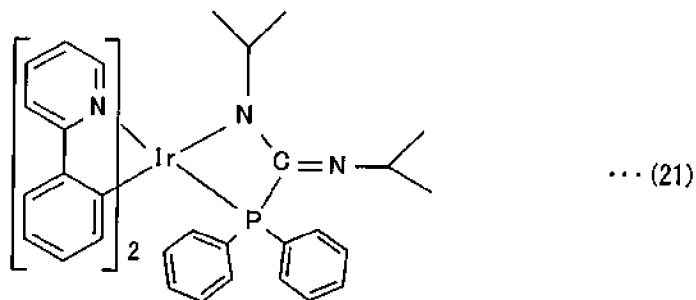
[0134] 将化学式 (19) 所示的新型化合物双 (2-(2,4- 二氟苯基) 吡啶) 铱 (III) (N, N' - 二异丙基咪唑基脒) 称为 Ir(ppy)<sub>2</sub>dip-cbzg。

[0135]



[0136] 将化学式 (20) 所示的新型化合物双 (2- 苯基吡啶) 铱 (III) (N, N' - 二异丙基芴基脒) 称为 Ir(ppy)<sub>2</sub>dip-fla。

[0137]

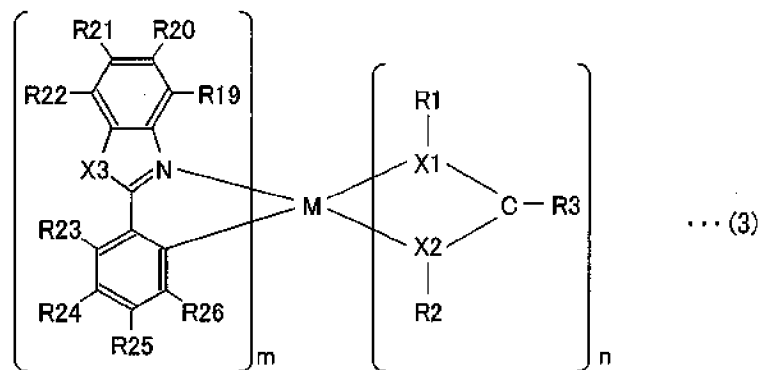


[0138] 将化学式 (21) 所示的新型化合物双 (2- 苯基吡啶) 铱 (III) (N, N' - 二异丙基二苯基膦) 称为 Ir(ppy)<sub>2</sub>dip-dpp。

[0139] 或者, 所述通式 (1) 所表示的本发明的新型化合物优选是以下的通式 (3) 所表示

的化合物。

[0140]



[0141] 所述通式 (3) 中, R19、R20、R21、R22、R23、R24、R25 及 R26 (以下统称为 R19 ~ 26) 相互独立地表示氢原子、卤素原子、碳数 1 ~ 10 个 的烃基。其中, 该烃基中所含的碳数优选是 1 ~ 5 个。另外, 该烃基中所含的至少一个氢原子可被氟、氯、溴、碘等卤素原子取代。另外, 在该烃基含有两个以上的碳原子时, 一部分的该碳原子也可被硫原子或氮原子的至少一者取代。进而, 烃基彼此 (更优选是选自相邻接的烃基组即 R19 与 R20、R20 与 R21、R21 与 R22、R23 与 R24、R24 与 R25、R25 与 R26 中的至少一组) 也可相互连结而构成芳香族环、饱和或不饱和的烃环 (芳香族环除外)、含有硫原子及 / 或氮原子 (杂原子) 的杂环。

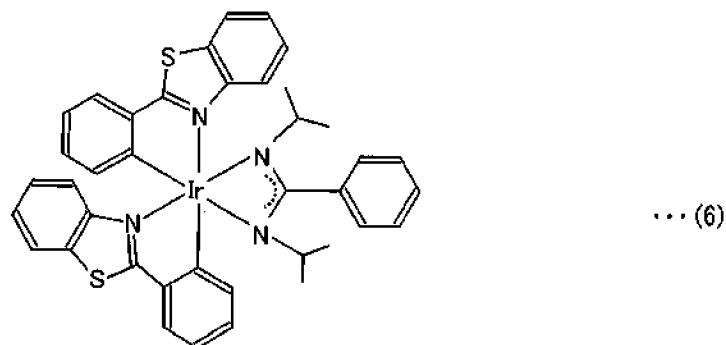
[0142] 所述通式 (3) 中的 X3 表示硫原子或氧原子。

[0143] 另外, 所述通式 (2) 中的 M、m、n、R1、R2、R3、X1 及 X2 的定义与通式 (1) 中所说明的定义相同。

[0144] 所述通式 (3) 所表示的新型化合物中, 更优选是满足以下 (1) ~ (7) 的化合物: (1) R19 ~ R26 相互独立是氢原子、卤素原子、碳数 1 ~ 5 个的烃基; (2) M 为铱; (3) m 为 2, n 为 1; (4) 具有 X1、X2 都为氮原子的脒基结构; (5) R1 及 R2 相互独立是可卤化的异丁基或异丙基、可具有取代基的环己基、可具有取代基的芳基、醚基的该些中的任一个; (6) R3 为可具有取代基的苯基; (7) X3 表示硫原子。

[0145] 如上所述的新型化合物并无特别限定, 具体来说, 例如可列举以下的化学式 (6) 所记载的化合物。此外, 将化学式 (6) 所示的新型化合物双 (苯基苯并噻唑基) 铱 (III) (N, N' - 二异丙基苯甲脒) 称为 (bt)<sub>2</sub>Ir(dipba)。(bt)<sub>2</sub>Ir(dipba) 中使用苯基苯并噻唑作为环金属配位体, 并且使用 N, N' - 二异丙基苯甲脒作为辅助配位体。

[0146]



[0147] [制造方法]

[0148] 本发明的化合物是利用包括以下工序的方法来制造: 工序 (1), 使所述环金属配



位体配位于中心金属 M, 以获得一次金属络合物; 工序 (2), 接着使辅助配位体配位于该一次金属络合物, 以获得本发明的化合物。该方法是两阶段配位形成的简单反应, 并且使用具有简单化学结构的辅助配位体, 因此具有比现有技术能更容易合成发光特性优异的化合物的优点。

[0149] 在所述获得一次金属络合物的工序 (1) 中, 例如使中心金属 M 的卤化物 (金属氯化物等) 与环金属配位体在它们可得以充分配位的时间及条件下共存便可, 例如可参考 M. Nonoyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974, 47, 767. 等中所记载的公知方法来进行。

[0150] 工序 (1) 中, 相对于中心金属 M 的卤化物 1 当量而使过剩量的环金属配位体共存便可, 更具体来说, 使与通式 (1) 中的 m 对应的当量以上的环金属配位体共存便可。例如中心金属 M 为铱时, 相对于铱的卤化物 1 当量, 使 2 当量以上的, 更优选使 2.5 ~ 3 当量的环金属配位体共存便可。

[0151] 工序 (1) 可以在与中心金属 M 的卤化物及环金属配位体不具有反应性的溶剂中进行, 这种溶剂例如可列举 2- 甲氧基乙醇、四氢呋喃 (THF)、乙氧基乙醇等。另外, 必要时也可以将这些溶剂与水混合来用作溶剂。进而, 必要时也可以进行溶剂的回流。

[0152] 工序 (1) 的反应温度、反应压力可为常温、常压, 若要进行所述溶剂的回流, 例如可以在能使溶剂蒸发的温度及压力下进行。

[0153] 所述的工序 (2) 中, 例如使工序 (1) 中获得的一次金属络合物与辅助配位体在它们可得以充分配位的时间及条件下共存便可。此外, 辅助配位体是指通式 (1) 中 “R1-X1-C(R3)-X2-R2” 所表示的配位体, 其可以通过购入市售品或者参考公知的合成方法进行合成来容易地获取。

[0154] 工序 (2) 中, 相对于中心金属 M 的卤化物 1 当量而使过剩量的辅助配位体共存便可, 更具体来说, 使与通式 (1) 中的 n 对应的当量以上的辅助配位体共存便可。例如中心金属 M 为铱时, 相对于该铱 1 当量, 使 1 当量以上的, 更优选使 1.5 ~ 2 当量的辅助配位体共存便可。

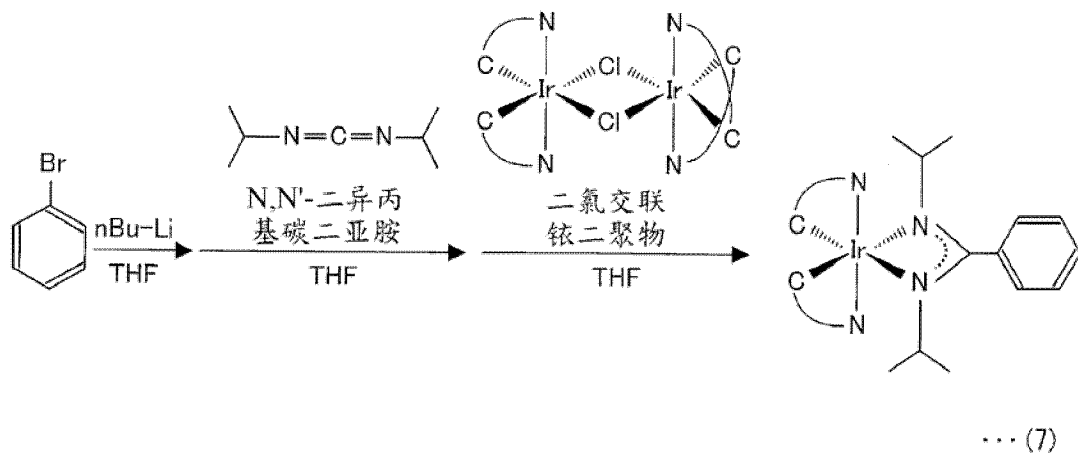
[0155] 工序 (2) 可以在与中心金属 M 的卤化物及辅助配位体不具有反应性的溶剂中进行, 这种溶剂例如可列举 2- 甲氧基乙醇、四氢呋喃、乙氧基乙醇等。另外, 必要时也可以将这些溶剂与水混合来用作溶剂。进而, 必要时也可以进行溶剂的回流。

[0156] 工序 (2) 的反应温度、反应压力可为常温、常压, 若要进行所述溶剂的回流, 例如可以在能使溶剂蒸发的温度及压力下进行。另外, 为了防止产物的氧化, 优选工序 (2) 在氩气等惰性气体的环境下进行。

[0157] 另外, 除了工序 (1) 及工序 (2) 以外, 也可以适当包含反应产物的提纯工序及其他工序。

[0158] 将中心金属 M 为铱且使用 N, N' - 二异丙基苯甲脒作为辅助配位体时的合成流程概况作为一例, 通过以下的通式 (7) 来表述。此外, 为了理解该合成流程, 也可以参考后述的实施例的记载。

[0159]



[0160] [新型化合物的用途]

[0161] 作为本发明的新型化合物的用途的一例，例如可以用作有机发光元件 (OLEDs: Organic Light-Emitting Devices) 的发光材料。另外，也可用于利用发光性质进行检测的检测标。该新型化合物作为发光材料而具备以下两点等有利特征：(1) 通过辅助配位体中的 X1 及 X2 所具有的孤立电子对，而具有潜在的空穴传输能力；(2) 利用辅助配位体进行立体控制，而使新型化合物内或新型化合物间的发光部位（环金属配位体）彼此的相互作用减小。

[0162] 另外，本发明的新型化合物也像后述实施例所示那样，表现出以下等特性，即：(1) 通过施加电压而在室温下也发出实用性充分的磷光；(2) 该磷光的发光寿命极短，且自猝灭被抑制到最小限；(3) 施加相对较低的电压便可进行发光（发光效率良好）；(4) 在相对较高的密度的电流下，发光效率也不易降低而耐久性优异，特别适合用作施加电压而发光的发光材料。更具体来说，特别适合作为有机电致发光 (EL) 元件等的发光材料，或适合作为以施加电压后的发光有无为指标来检测对象物的检测标等。

[0163] 有机 EL 显示面板（有机 EL 元件的一例）与液晶显示面板相比较，具有以下特征：可高速响应而适合于播放动态图像，并且能进一步实现薄型化。但是，施加电压而导致的发光材料劣化以及低发光效率等成为了其较大课题。特别是，若要使显示面板高精细化，则需要使各像素变小，因此为了确保实用性充足的亮度，需对发光材料施加更高的电压，这会导致面临上述的课题。对此，若使用本发明的新型化合物作为发光材料，则可提供例如制品寿命长，发光效率优异，消耗功率低，并且高精细（例如优越于 VGA (Video Graphics Array: 视频图形阵列)）的有机 EL 显示面板。

[0164] 本发明进而提供一种发光元件（有机 EL 元件），该发光元件（有机 EL 元件）包括一对电极以及配置于该一对电极间的含有发光材料的发光层，并且该发光层含有本发明的化合物。以下，对有机 EL 元件进行具体说明。

[0165] 所述有机 EL 元件中的电极至少包括正极及负极。正极并无特别限定，通常为了将发光层的光取出到外部，而使用氧化铟锡 (Indium-Tin Oxide, ITO) 等的透明电极。

[0166] 所述负极并无特别限定，例如可使用铝电极。所述正极及负极的厚度并无特别限定，例如可以在 50nm 以上 400nm 以下的范围内，优选在 100nm 以上 300nm 以下的范围内。所述正极及负极的电阻值例如可在 5Ω 以上 50Ω 以下的范围内，优选在 10Ω 以上 30Ω 以下的范围内。

[0167] 所述发光层含有作为发光材料的本发明的化合物。该发光层可利用 蒸镀法、铸膜法等用于形成薄膜的公知方法来形成,其中优选蒸镀法。发光层的厚度并无特别限定,例如可在 20nm 以上 40nm 以下的范围内,优选在 30nm 以上 40nm 以下的范围内。

[0168] 所述发光层可以仅含有本发明的化合物作为发光材料,也可以进一步含有其他化合物作为发光材料。例如也可将本发明的化合物作为发光掺杂物而掺杂到发光主体中。

[0169] 在将本发明的化合物作为发光掺杂物时,发光掺杂物与发光主体的含有比可根据所期望的发光特性来适当设定,该含有比并无特别限定,但优选发光掺杂物在发光材料中所占的比例落在 10 重量%以上 80 重量%以下的范围内,更优选落在 20 重量%以上 40 重量%以下的范围内。此外,发光主体可适当使用 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)等公知的化合物。

[0170] 采用将本发明的化合物(发光掺杂物)掺杂到发光主体中的这一技术结构时,能够根据发光主体的种类或掺杂量来适当变更发光特性(发光波长等)。

[0171] 另一方面,若仅使用本发明的化合物作为发光材料,则具有以下有点:(1)发光层容易形成;(2)不会出现发光掺杂物与发光主体发生相分离的问题(即,品质劣化的忧虑得以降低)。另外,通过参考实施例也可得知,非掺杂型 OLEDs 表现出不逊色于掺杂型 OLEDs 的特性。此外,把在发光主体中掺杂发光掺杂物的类型的 OLEDs 称为掺杂型 OLEDs,把仅含有一种发光材料(不采用掺杂)的 OLEDs 称为非掺杂型 OLEDs。

[0172] 此外,在采用了所述的非掺杂型结构时,通过变更本发明的化合物中所含的环金属配位体的种类,能够适当变更发光特性(发光波长等)。例如,实施例中所记载的 (ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba)、(bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba)、(bt)<sub>2</sub>Ir(dipba) 依次表现出作为非掺杂型 OLEDs 而最优异的黄色发光(EL)、橙色发光(EL)、红色发光(EL)。

[0173] 为了促进发光层中的空穴及电子的再结合,所述有机 EL 元件必要时可以进一步含有由公知材料构成的空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层等。在有机 EL 元件含有全部的这些层时,所依次堆积的是基板、电极(正极)、空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、电极(负极)。

[0174] 本发明并不限于上述各实施方式,可以根据权利要求所示的范围进行各种的变更,适当地组合不同实施方式中记述的技术手段而得到的实施方式也包含于本发明的技术范围之内。

[0175] [实施例]

[0176] 接着,通过实施例来对本发明进行具体说明,但本发明并不限定于该些实施例。

[0177] [实施例 1:(ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba) 及 (bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的合成以及结构分析]

[0178] (关于整个合成反应)

[0179] 只要未特别提及,则是对市售的材料不经提纯而直接使用。清洗或合成时用作溶剂的己烷是通过在氮气环境下使钠与二苯甲酮共存,并进行蒸馏而获得的无水己烷。合成反应时所使用的玻璃制器具、注射器、磁性搅棒等在对流式烘箱中干燥了 4 小时以上。

[0180] 合成反应的监测是使用薄层色谱仪(Thin Layer Chromatography, TLC)来进行的。具体来说,利用市售的 TLC 板(Silica gel 60 F254;Merck 公司制),在波长 254nm 及 365nm 的紫外光下观察了斑点。在对经合成反应而获得的络合物进行提纯时,使用了填充有硅胶 60G(silica gel 60G;粒径 5~40 μm, Merck 公司制)的硅胶色谱柱。

[0181] (环金属 Ir(III)  $\mu$ -氯化物交联前驱物质的合成)

[0182] 通式  $C^{\wedge}N_2Ir(\mu-Cl)_2IrC^{\wedge}N_2$  所表示的环金属 Ir(III)  $\mu$ -氯化物交联二聚物(一次金属络合物),是按照对 Nonoyama 等人的方法(参考 M. Nonoyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974, 47, 767.)进行改良后而成的方法来合成的。

[0183] 具体来说,在以 3 : 1 的比例含有 2-甲氧基乙醇与水的溶剂中,使  $IrCl_3 \cdot nH_2O$  (7mmol, 2.5g) 与 2.5 当量的环金属配位体 (2.8g 的苯基吡啶、或者 3.2g 的苯并喹啉)共存,且回流了 6 ~ 7 小时或者 24 小时。接着,将反应混合物冷却到室温后添加水,使反应产物沉降。

[0184] 接着,利用布氏漏斗将含有沉降物(反应产物)的反应混合物过滤。然后,用己烷及乙醚将过滤所得的残留物清洗数次而获得粗提纯物。含有苯基吡啶配位体的  $\mu$ -氯化物交联二聚物的产率为 85%,含有苯并喹啉配位体的  $\mu$ -氯化物交联二聚物的产率为 82% 或 80%。

[0185] ((ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba) 及 (bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的合成)

[0186] 在容积 50mL 的烧瓶中加入己烷溶剂 (10mL),在该溶剂中使 1-溴苯 (65mg, 0.4mmol) 与 2.6mol/L 的 n-BuLi 共存,搅拌约 1 小时,进行 1-溴苯的锂化。接着,将所得的苯基锂滴加到 N, N' -二异丙基碳二亚胺 (50mg, 0.4mmol) 中。在滴加过程中将溶液快速搅拌 30 分钟以上,获得无色透明的溶液。该溶液中含有作为反应产物的 N, N' -二异丙基苯甲脒锂(辅助配位体)。

[0187] 在容积 50mL 的另一烧瓶中,加入所述对应的  $\mu$ -氯化物交联二聚物即四(2-苯基吡啶-C<sup>2</sup>, N')( $\mu$ -二氯)-二铱、或者四(7,8-苯并喹啉基-C<sup>2</sup>, N')( $\mu$ -二氯)-二铱,向其中滴加上述所得的无色透明的溶液,在氩气环境下在 80°C 下反应 8 小时。在此, $\mu$ -氯化物交联二聚物的使用量均为 0.2mmol,含有苯基吡啶的交联二聚物相当于 220mg,含有苯并喹啉的交联二聚物相当于 230mg。

[0188] 接着,将反应物冷却到室温后,在减压下使溶剂蒸发。然后,用经加热的二乙醚,将反应残留物清洗 3 次,从而分别以 74%、68% 的产率获得了本发明的新型铱络合物 (ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba) 及 (bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba)。此外,对所得的新型铱络合物进行重量分析以及核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)分析,确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0189] (ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的分析结果为:

[0190] MS :m/z 705(M<sup>+</sup>). Anal. Calcd for C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>IrN<sub>4</sub>:C, 59.64 ;H, 5.15 ;N, 7.95 Found : C, 59.76 ;H, 5.09 ;N, 7.88. <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) :9.36(d, J = 5.70, 2H), 7.87(d, J = 8.1Hz, 2H), 7.72(t, J = 7.2Hz, 2H), 7.56(d, J = 8.1, 2H), 7.39(t, J = 7.2Hz, 2H), 7.26-7.20(m, 5H), 6.77(t, J = 7.2Hz, 2H), 6.66(t, J = 7.2Hz, 2H), 6.36(d, J = 7.8Hz, 2H), 3.24-3.16(m, 2H), 0.67(d, J = 6.3, 2H), -0.09(d, J = 6.3, 2H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 24.39, 24.66, 47.94, 117.83, 119.29, 121.13, 123.51, 127.90, 128.16, 128.86, 131.98, 135.24, 137.07, 144.11, 150.92, 156.05, 169.75, 174.63.

[0191] (bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的分析结果为:

[0192] MS :m/z 753(M<sup>+</sup>). Anal. Calcd for C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>IrN<sub>4</sub>:C, 62.21 ;H, 4.82 ;N, 7.44. Found : C, 62.12 ;H, 4.78 ;N, 7.55. <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) :9.63(d, J = 5.10, 2H), 8.19(d, J

= 8.1Hz, 2H), 7.74(d, J = 9.0Hz, 2H), 7.62(t, J = 7.2, 2H), 7.60(d, J = 9.0Hz, 2H), 7.44-7.33(m, 5H), 7.30(d, J = 8.1Hz, 2H), 6.91(t, J = 7.2Hz, 2H), 6.38(d, J = 7.2Hz, 2H), 3.23-3.16(m, 2H), 0.65(d, J = 6.0Hz, 2H), -0.47(d, J = 6.0Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 24.04, 24.86, 48.05, 117.01, 120.50, 122.89, 126.01, 128.01, 128.19, 128.62, 129.07, 129.37, 133.76, 134.30, 136.92, 142.04, 149.74, 152.54, 159.66, 175.13.

[0193] (单晶 X 射线衍射分析)

[0194] 取适合于 X 射线结构分析的  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  及  $(\text{bzq})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  的单晶, 通过单晶 X 射线衍射分析来确认了其结构。X 射线衍射数据是使用 R-Axis Rapid diffractometer (Mo  $\text{K}\alpha$  射线石墨单色仪) (商品名; Rigaku 株式会社制), 以  $\Psi$  旋转扫描模式来取得的。结构的确定, 是运用 SHELXTL5.01v 进行直接法, 且之后用针对  $F^2$  的全矩阵最小平方法来进行精确化的。

[0195] 图 1 的 (a) 是对  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  的晶体堆积 (crystal packing) 进行说明的概况图, 图 1 的 (b) 是对  $(\text{bzq})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  的晶体堆积进行说明的概况图。由于利用脒基 (辅助配位体) 来进行立体控制, 因此所述的两种铱络合物均可以在固相状态下忽略不计分子间相互作用。

[0196] 也就是说, 如图 1 的 (a)、(b) 所示那样,  $(\text{bzq})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  的结晶中, 在邻接分子的苯并喹啉芳香族环彼此间, 仅有稍许重叠, 这些邻接的芳香族环彼此的平面间距离约为  $3.3\text{\AA}$ 。另一方面,  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  的结晶中, 在邻接分子的苯基吡啶配位体之间, 未出现重叠。另外,  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  中, 邻接分子的苯基吡啶的平面间垂直距离为  $3.9\text{\AA}$ , 与  $(\text{bzq})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  的情况相比较长。任一铱络合物均有借助邻接分子间的相互作用来避免或减少不期望的三重态-三重态崩解的倾向, 特别是在固相状态的  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  中, 该倾向表现地较强烈。关于该方面, 后文中将进行叙述。

[0197] [ 实施例 2 :  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  及  $(\text{bzq})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  的吸收、光致发光 (PL)、以及电化学测定 ]

[0198] (吸收、PL、以及电化学测定的方法)

[0199] (1) 电化学测定

[0200] 电化学测定是使用 BAS 100W 生物分析电化学工作站 (Bioanalytical electrochemical work station) (Bioanalytical Systems Inc., 美国) 来进行的。更具体来说, 将铂棒用于工作电极 (working electrode), 将铂线用于辅助电极 (auxiliary electrode), 且采用以多孔玻璃为芯的  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  电极作为参考电极, 相对于由二茂铁 (ferrocene) 与二茂铁鎓 (ferrocenium) 构成的对, 进行了规格化, 将扫描速率设为  $100\text{mV}/\text{s}$ , 利用循环伏安法 (cyclic voltammetry) 来进行了测定。该测定是在含浓度为  $0.1\text{mol}/\text{L}$  的电解质  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶剂中进行的。

[0201] (2) 吸收光谱及 PL 光谱

[0202] 吸收光谱是使用 UV-2550UV-vis 光谱仪 (商品名; 株式会社岛津制作所制) 来取得的。PL 光谱是使用具备氙弧灯作为激发光源的 LS-55 荧光光谱仪 (商品名; 珀金埃尔默 (Perkin-Elmer) 公司制造) 来记录的。所使用的溶剂均进行了 3 次的冷冻-抽吸-融化 (freeze-pump-thaw) 循环来进行除气。

[0203] (3) 发光的量子产率

[0204] PL 的量子产率是以 1mol/L 硫酸中的硫酸奎宁为标准 ( $\Phi = 0.546$ ) 来测定的。

[0205] (4) 发光寿命

[0206] 低温下的发光寿命是通过在真空且温度为 77K 的条件下,对冷冻玻璃发光样品 (frozen glass emission samples) 进行测定而测得的。该冷冻玻璃发光样品是通过在充满液态氮的具备石英窗的杜瓦瓶 (Dewar flask) 中,插入含浓度约为  $10^{-5}$  mol/L 的铱络合物溶液 (溶剂为经除气的乙醇和甲醇 (体积比 4 : 1) 的混合物) 的石英管,来制备的。

[0207] 其他情况时的发光寿命是以微秒为单位,使用 Quanta Ray DCR-3pulsed Nd:YAG 激光系统 (商品名;脉冲输出为 355nm,6ns;Newport 公司制) 来测定的。

[0208] (吸收、PL、以及电化学测定的结果)

[0209] [表 1]

[0210]

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$E_g$ [eV]	$E^{ox}$ [V]
NPB	-5.4	-2.4	3.0	--
CBP	-6.1	-3.0	3.1	--
(ppy) <sub>2</sub> Ir(dipba)	-4.8	-2.5	2.3	0.2
(bzq) <sub>2</sub> Ir(dipba)	-4.8	-2.6	2.2	0.3
BCP	-6.7	-3.2	3.5	--
AlQ	-6.0	-3.3	2.7	--

[0211]  $E_g$  = 还原电势,  $E^{ox}$  = 氧化电势

[0212] HOMO = 最高占据分子轨道能级

[0213] LUMO (最低非占据分子轨道能级) = HOMO +  $E_g$

[0214] (1) 电化学测定

[0215] 电化学测定的结果示于表 1。表 1 中,还原电势是根据表现出最佳吸收的起始波长来估算的。另外,关于后述实施例 3 中使用的材料 NPB、CBP、BCP、ALQ,所记载的是文献中的值,仅供参考。

[0216] 此外,  $CH_2Cl_2$  溶剂中时,还原电势局限于只能测出 -2.7V ~ -3.5V 之间的值,因此对于本发明的铱络合物,只获得了氧化电势。

[0217] 关于氧化电势, (ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba) 为 0.23V, (bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba) 为 0.26V。该两铱络合物与以 acac 为辅助配位体的现有技术的络合物 ((ppy)<sub>2</sub>Ir(acac) 及 (bzq)<sub>2</sub>Ir(acac)) 相比,或者与以 acac 为辅助配位体的其他 Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>3</sub> 络合物 (C<sup>^</sup>N 为环金属配位体) 相比,均表现出氧化电势更低,即表现出相对较易氧化的性质 (参考以下文献: S. Jung 等人, Eur. J. Inorg. Chem. 2004, 17, 3415.; A. B. Tamayo 等人, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 7377.; S. Lamansky 等人, Inorg. Chem. 2001, 40, 1704.)。脘基配位体具有电子提供能力非常高的特性,其结果是氧化电势得以大幅下降。

[0218] 因此, 这些新型铱络合物的能隙大幅减小。这些络合物的 HOMO 能级 (以下称为“HOMO”) 与 (ppy)<sub>2</sub>Ir(acac)、(bzq)<sub>2</sub>Ir(acac) 相比,或者与以 acac 为辅助配位体的其他 Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>3</sub> 络合物相比更高。例如, (ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的真空状态下的 HOMO 为 -4.78eV, 高于 (ppy)<sub>2</sub>Ir(acac) (HOMO = -5.0eV (文献中的值)) 以及 Ir(ppy)<sub>3</sub> (HOMO = -5.2eV (文献中的

值))。也就是说,本发明的新型铱络合物表现出比其类似物具有更优异的空穴传输能力的性质。

#### [0219] (2) 吸收光谱及 PL 光谱

[0220] 图 2 表示在经除气的二氯甲烷中或者在固相状态下观察到的新型铱络合物的 UV-Vis 吸收光谱与 PL 光谱。360nm 以下的强吸收带的产生,与在环金属配位体上可自旋的  $\pi-\pi^*$  跃迁有关。与低能量相对应的宽吸收带是金属-配位体电荷转移 (MLCT: metal-ligand charge transfer) 上所特有的效果。这些新型铱络合物均在黄色、或橙色-红色的波长范围内表现出强烈的发光 (PL)。(ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba) 以及 (bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba) 在二氯甲烷中的发光各自在波长 543nm 时、波长 572nm 时表现出了极大值。

[0221] 另一方面,这些铱络合物在粉末状态(固相状态的一形态)下的发光光谱与在溶液状态(即二氯甲烷中)下的光谱相比,发生了红移。具体来说,粉末状态下的 (ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba) 以及 (bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的发光各自在波长 553nm 时、波长 596nm 时表现出了极大值。

[0222] 该现象与生色基团间,即配位体间的分子间相互作用有关。关于所述红移的程度,(bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba) 大于 (ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba),这与在 (bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba) 中,二聚物单元的  $\pi$  电子稍许存在重复有关。

#### [0223] (3) 发光的量子产率

[0224] 关于在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液中进行磷光发光时的量子产率  $\Phi_p$ , (ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba) 为 0.30, (bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba) 为 0.41。该值与现有技术的铱络合物 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的  $\Phi_p$ (0.4) 相匹敌。

[0225] 但是, Ir(ppy)<sub>3</sub> 在粉末状态下几乎不表现出 PL,而上述的新型铱络合物在粉末状态下时,甚至在大气中也表现出鲜明的黄色或橙色的 PL。也就是说,这些新型铱络合物在固相状态下表现出几乎不发生发光自猝灭的性质。

#### [0226] (4) 发光寿命

[0227] 磷光的发光寿命是三重态-三重态崩解的重要因素之一。已知磷光的发光寿命越长,该材料就越潜在性地存在三重态-三重态崩解的可能性。在固相状态下,(ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba) 及 (bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的磷光发光寿命各为 0.14  $\mu$ s、0.12  $\mu$ s,这是极短的时间。也就是说,这些的新型铱络合物均表现出非常高的磷光发光,且发光寿命相对较短,并且即使在固相状态下也只是表现出极弱的自猝灭。

[0228] 此外,(ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba) 及 (bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba) 在低温(77K)下的发光寿命各为 0.28  $\mu$ s、0.60  $\mu$ s。该些值都比 (ppy)<sub>2</sub>Ir(acac) 及 (bzq)<sub>2</sub>Ir(acac) 的发光寿命(各为 3.2  $\mu$ s、23.3  $\mu$ s)短(参考 S.Lamansky 等人:Inorg. Chem. 2001,40,1704)。该结果说明,脞基间隔基团对于减轻 (ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba) 分子间以及 (bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba) 分子间的发光部位的彼此相互作用,起到非常重要的作用。

[0229] [实施例 3:使用 (ppy)<sub>2</sub>Ir(dipba) 或 (bzq)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的 OLEDs 的制造、电致发光 (EL) 的测定]

#### [0230] (非掺杂型 OLEDs 的制作)

[0231] 为了理解本发明的铱络合物的发光特性,制造了使用有这些络合物的非掺杂型 OLEDs I(在此为二极管)及 OLEDs III。首先,利用乙醇、丙酮及清洗剂,对单面被 ITO(成为正极)所覆盖的玻璃基板(薄层电阻:20  $\Omega/\text{cm}^2$ )进行超声波清洗。接着,在约  $3.5 \times 10^{-4}$  Pa

的压力下,以  $1.0\text{\AA}/\text{s}$  的速率在 ITO 的膜上依次热蒸镀作为有机物材料的 N, N' - 二苯基 -N, N' - 双 (1- 萘基) -1, 1' - 二苯基 -4, 4' - 二胺 (NPB)、铱络合物 (OLEDs I 为  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{dipba})$ , OLEDs III 为  $(\text{bzq})_2\text{Ir}(\text{dipba})$ )、2, 9- 二甲基 -4, 7- 二苯基 -1, 10- 菲罗啉 (BCP)、三 (8- 羟基喹啉) 铝 (AlQ)。NPB、铱络合物、BCP、AlQ 各自的膜厚依次为 30nm、35nm、10nm、25nm。

[0232] 接着,在 AlQ 的膜上以  $0.2\text{\AA}/\text{s}$  的速率真空蒸镀了厚度 0.5nm 的氟化锂 (LiF) 层。最后在另一真空腔室内,以  $10\text{\AA}/\text{s}$  的速率真空蒸镀了铝电极 (成为负极),从而制作出了二极管。

[0233] 所述二极管的有源区的大小为  $2\times 3\text{mm}^2$ 。此外,所述 NPB 层发挥空穴传输层的功能,铱络合物层发挥发光层的功能,BCP 层发挥空穴阻挡层的功能,ALQ 层发挥电子传输层的功能,LiF 层发挥电子注入层的功能。这些层的材料的化学结构以及 OLEDs 的结构示于图 3。

[0234] (掺杂型 OLEDs 的制作)

[0235] 另一方面,将本发明的铱络合物作为发光掺杂物,掺杂到作为发光主体的 CBP 中,制造了掺杂型 OLEDs II 及 IV。掺杂型 OLEDs II 及 IV 的发光层的厚度均为 35nm, OLEDs II 含有  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  作为发光掺杂物, OLEDs IV 含有  $(\text{bzq})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  作为发光掺杂物。无论是 OLEDs II 还是 OLEDs IV,发光掺杂物与发光主体的含有比均为 7 重量% :93 重量%。此外,该发光层是在约  $3.5\times 10^{-4}\text{Pa}$  的压力下,以  $1.0\text{\AA}/\text{s}$  的速率热蒸镀发光材料来制作的。另外,发光层以外的各层的构成及制作方法与所述非掺杂型 OLEDs I 及 III 相同。

[0236] (OLEDs I ~ IV 的电致发光 (EL) 的测定)

[0237] 所制作的 OLEDs I ~ IV 的 EL 光谱、亮度 - 电流密度 - 电压特性是在室温下,组合使用 Spectrascan PR-650 分光光度计 (商品名 ;PHOTO REASERCH 公司制) 以及计算机控制直流电流电源 Keithley model 2400 电压电流源 (computer-controlled direct-current power supply Keithley model 2400 voltage-current source) 来测定的。

[0238] (结果)

[0239] OLEDs I ~ IV 均不受所施加的驱动电压 (3V ~ 16V) 的影响而表现出黄色或橙色的发光。

[0240] 图 4 表示施加 6V 的驱动电压时的 OLEDs I ~ IV 的 EL 光谱。发光层仅由铱络合物构成的 OLEDs I、III 分别发出黄色光、橙色光,发光峰值时的波长各为 552nm、596nm。这与固相状态下的铱络合物的 PL 光谱相近 (参考图 2),这意味着在制作及驱动 OLEDs 时未发生铱络合物的化学变化。另外,施加 6V 驱动电压时的 OLEDs I、III 的 CIE 色度座标 (x, y) 各为 (0.44, 0.55)、(0.58, 0.42)。

[0241] 掺杂型 OLEDs II、IV 的 EL 光谱极大值各自对应了 544nm、572nm 的波长,这与非掺杂型 OLEDs I、OLEDs III 相比发生了蓝移。该效应的原因在于,发光掺杂物导入发光主体基材中后,发光掺杂物为局部性存在的缘故。从分光学上的特征来看, OLEDs II 的 CIE 色度座标偏移到 (0.40, 0.58), OLEDs IV 的 CIE 色度坐标偏移到 (0.51, 0.47)。OLEDs I ~ IV 中均未发现来自 NPB、CBP、ALQ 的特征性的发光。这说明 OLEDs I ~ IV 的发光主要来源于铱络合物的三重态激发状态。

[0242] 图 5 表示 OLEDs I ~ IV 的亮度 - 电压特性的测定结果。与掺杂型 OLEDs II 及 IV 相比较,非掺杂型 OLEDs I 及 III 的驱动电压相对较低。具体来说,对于 OLEDs I 及 III 而



言,为了获得  $1\text{cd}/\text{m}^2$  的发光亮度,施加 2.4V 以下的开启电压便足够,其 EL 强度在赋予开启电压 (onset voltage) 后急速上升。也就是说,在低电压施加下可以实现高发光,因此发光效率优异。

[0243] OLEDs I 通过施加 3.2V 的电压而达到  $100\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度,OLEDs III 通过施加 3.7V 的电压而达到  $100\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度。这满足低功率驱动显示装置所需的典型条件。

[0244] OLEDs I 及 III 均通过施加 8.0V 的电压而达到峰值亮度。OLEDs I 及 III 的峰值亮度分别为  $45770\text{cd}/\text{m}^2$ 、 $15240\text{cd}/\text{m}^2$ 。另一方面,对于 OLEDs II 及 IV 来说,为了获得与该峰值亮度同等的亮度,需施加更高的电压(分别为 14.5V、11.5V)。

[0245] OLEDs I 及 III 的驱动电压较低的理由之一在于  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  及  $(\text{bzq})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  的  $E_g$  较窄(参考表 1)。 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  及  $(\text{bzq})_2\text{Ir}(\text{dipba})$  的 HOMO 等级高于 CBP,这说明,从能量的观点而言,与从 NPB 向 CBP 进行空穴注入(OLEDs II 及 IV 的形态)相比,直接从 NPB 向铱络合物进行空穴注入(OLEDs I 及 III 的形态)为佳。也就是说,对于发光体中的高效的电洞-电子传输而言,在构成空穴传输层的 NPB 与铱络合物之间直接进行空穴传输是很重要的。

[0246] 图 6 表示 OLEDs I ~ IV 的电流密度-发光效率的关系。所有 OLEDs 均表现出优异的 EL 特性,特别是 OLEDs I 及 III 更优异。OLEDs I 及 III 的最大功率效率分别为  $32.51\text{m}/\text{W}$ 、 $14.81\text{m}/\text{W}$ 。另外,非掺杂型的 OLEDs I 及 III 在所有的电流密度的范围内,表现出比对应的掺杂型 OLEDs 高的功率效率。

[0247] 据发明人等所知,OLEDs I 及 III 表现出了作为非掺杂型 OLEDs 的最高效率(参考下列文献:(1)Y. Wang 等人, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 449-451. (2)R. J. Holmes 等人, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 3818-3820. (3)Y. H. Song 等人, *Adv. Func. Mater.* 2004, 14, 1221-1226. (4)Z. W. Liu 等人, *Adv. Func. Mater.* 2006, 16, 1441-1448.))。

[0248] 此外,OLEDs I 的功率效率(最大为  $32.51\text{m}/\text{W}$ )甚至可以与在迄今为止所报告的掺杂有  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  或  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$  的 OLEDs 当中表现出最高效率的 OLEDs 相匹敌(参考下列文献:(1)Baldo, M. A. 等人, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4-6. (2)Adachi 等人, *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 5048-5051. (3)Lamansky, S. 等人, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 4304-4312. (4)Nazeeruddin, M. K. 等人, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 8790-8797.))。另外,OLEDs I 的功率效率在电流密度为  $10\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 100\text{mA}/\text{cm}^2$  的范围内,表现出一直维持超过  $10\text{lm}/\text{W}$  的值的优异特性。

[0249] 进而,在广范围的电流密度 ( $0.1\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 100\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 与亮度 (OLEDs I 为  $20 \sim 20000\text{cd}/\text{m}^2$ , OLEDs III 为  $20 \sim 10000\text{cd}/\text{m}^2$ ) 下, OLEDs I 及 III 的发光效率的下降相对较少。具体来说, OLEDs I 超过  $20\text{cd}/\text{A}$ , OLEDs III 超过  $10\text{cd}/\text{A}$ , 两者均维持非常高的等级。

[0250] 高电流密度及高亮度时的发光效率的下降较为平缓,这意味着 OLEDs I 及 III 的耐久性非常优异,其理由归结于:(1)稳定的电荷-载流子平衡以及发光层内产生的三重态激子的效率性封入;(2)铱络合物中导入的脒基(辅助配位体)使发射体(发光体)的中心彼此隔离,由此使三重态-三重态崩解效应减弱。

[0251] 由于该优异的 EL 性能,所述的两种新型铱络合物例如可以用作有源矩阵显示器或照明系统等中的发射体。

[0252] 另外,本发明的所述非掺杂型 OLEDs I 及 III 的功率效率在电流密度超过  $1\text{mA}/\text{cm}^2$

时,维持表现出与对应的掺杂型 OLEDs II 及 IV 同等的高水平(参考图 6)。

[0253] OLEDs I 及 III 的功率效率优异的理由之一在于例如其驱动电压极低。此外,若将本发明的新型铱络合物单独用作发射体,则可以列举空穴传输能力优越、自猝灭特性得以抑制等这些优点。进而,任一种铱络合物的三重态状态的寿命均为极短,这在高效率的 OLEDs 的制造上成为有利的特征。

[0254] [ 实施例 4:(bt)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的合成及结构分析 ]

[0255] 对于整个合成反应,能够适用所述实施例 1 中的说明内容来进行。

[0256] (环金属 Ir(III)  $\mu$ -氯化物交联前驱物质的合成)

[0257] 环金属 Ir(III)  $\mu$ -氯化物交联二聚物(一次金属络合物),即 [(bt)<sub>2</sub>Ir( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> 是按照对上述 Nonoyama 等人的方法进行改良后而成的方法来合成的。

[0258] 具体来说,在以 3 : 1 的比例含有 2-甲氧基乙醇与水的溶剂中,使 IrCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O(7mmol, 2.5g) 与 2.5 当量的环金属配位体(3.8g 的苯基-2-苯并噻唑)共存,且回流了 6~7 小时。接着,将反应混合物冷却到室温后添加水,使反应产物沉降。

[0259] 接着,利用布氏漏斗将含有沉降物(反应产物)的反应混合物过滤。接着,用己烷及乙醚将过滤所得的残留物清洗数次而获得粗提纯物。[(bt)<sub>2</sub>Ir( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> 的产率为 95%。

[0260] ((bt)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的合成)

[0261] 在容积 50mL 的烧瓶中加入己烷溶剂(10mL),在该溶剂中使 1-溴苯(65mg, 0.4mmol) 与 2.6mol/L 的 n-BuLi(0.15mL) 在氩气环境下共存,搅拌约 1 小时,以进行 1-溴苯的锂化。接着,将所得的苯基锂滴加到 N,N'-二异丙基碳二亚胺(50mg,0.4mmol) 中。滴加过程中,将溶液快速搅拌 30 分钟以上,获得了无色透明的溶液。该溶液中含有作为反应产物的 N,N'-二异丙基苯甲脒锂(辅助配位体)。

[0262] 在容积 50mL 的另一烧瓶中,加入含有所述  $\mu$ -氯化物交联二聚物 [(bt)<sub>2</sub>Ir( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub>(0.2mmol, 235mg) 的己烷溶剂(15mL),向其中滴加上述所得的无色透明的溶液,在 80°C 下反应了 8 小时。

[0263] 接着,将反应物冷却到室温后,在减压下使溶剂蒸发。然后,利用二乙醚(20mL) 将反应残留物清洗 3 次,从而以 46% 的产率获得了本发明的新型铱络合物 (bt)<sub>2</sub>Ir(dipba)。此外,对所得的新型铱络合物进行重量分析以及 NMR 分析,确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0264] MS :m/z 816(M<sup>+</sup>). Anal. Calcd for C<sub>39</sub>H<sub>35</sub>IrN<sub>4</sub>S<sub>2</sub> :C, 57.40 ;H, 4.32 ;N, 6.87. Found : C, 57.47 ;H, 4.35 ;N, 6.98. <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  :9.20(d, J = 8.1Hz, 2H), 7.94(d, J = 7.8Hz, 2H), 7.62-7.67(m, 4H), 7.52(t, J = 7.8Hz, 2H), 7.29-7.36(m, 3H), 7.18(d, J = 6.9Hz, 2H), 6.78(t, J = 7.8Hz, 2H), 6.60(t, J = 7.5Hz, 2H), 6.47(d, J = 7.8Hz, 2H), 3.36(m, 2H), 0.58(d, J = 6.3Hz, 6H), -0.17(d, J = 6.3Hz, 6H).

[0265] (单晶 X 射线衍射分析)

[0266] 取适合于 X 射线结构分析的 (bt)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的单晶,通过单晶 X 射线衍射分析来确认了其结构。X 射线衍射数据是使用 R-AXIS RAPID diffractometer(Mo K $\alpha$  射线石墨单色仪),以  $\Psi$  旋转扫描模式来取得的。结构的确定是运用 SHELXTL5.01v 进行直接法,且之后用针对 F<sub>2</sub> 的全矩阵最小平方法来精确化的。氢原子的位置是运用各向同性来精确计算的。

[0267] 图 7 是对  $(bt)_2Ir(dipba)$  的晶体堆积进行说明的概况图。如图 7 所示,在  $(bt)_2Ir(dipba)$  的结晶中,邻接分子的  $\pi-\pi$  彼此之间只出现稍许重叠,这些邻接的  $\pi-\pi$  面彼此的平面间距离约为  $3.44\text{\AA}$ 。如此,  $(bt)_2Ir(dipba)$  在固相状态下时,脞基(辅助配位体)间不存在强烈的分子间相互作用,因此所不期望的自猝灭问题得以了轻减。

[0268] [ 实施例 5 :  $(bt)_2Ir(dipba)$  的吸收、光致发光 (PL)、以及电化学 测定 ]

[0269] 电化学测定、吸收光谱及 PL 光谱、以及发光的量子产率的测定是以与实施例 2 相同的方式进行。

[0270] (吸收、PL、以及电化学测定的结果)

[0271] [ 表 2 ]

[0272]

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$E_g$ [eV]	$E^{ox}$ [V]
$(bt)_2Ir(dipba)$	-4.88	-2.81	2.07	0.21
$(bt)_2Ir(acac)$	-5.32	-3.09	2.23	0.61

[0273]  $E_g$ 、 $E^{ox}$ 、HOMO、LUMO 所代表的意义与表 1 相同

[0274] (1) 电化学测定

[0275] 电化学测定的结果示于表 2。为了进行比较,也在相同条件下测定  $(bt)_2Ir(acac)$  的数据。

[0276] 该新型铱络合物  $(bt)_2Ir(dipba)$  在  $CH_2Cl_2$  溶剂中显示出了 1 个氧化波长,未检测到还原波长。

[0277] 关于 LUMO 等级,所测定的两络合物均为同等级。然而,新型络合物  $(bt)_2Ir(dipba)$  与将 acac 作为辅助配位体的现有技术的络合物  $(bt)_2Ir(acac)$  相比, HOMO 更高,且 HOMO-LUMO 间的能隙 ( $E_g$ ) 更小。即,  $(bt)_2Ir(dipba)$  在真空状态下的 HOMO 为  $-4.88\text{eV}$ ,这高于  $(bt)_2Ir(acac)$  的 HOMO ( $-5.32\text{eV}$ )。另外,  $(bt)_2Ir(dipba)$  在真空状态下的能隙为  $2.07\text{V}$ ,这小于  $(bt)_2Ir(acac)$  的能隙 ( $2.23\text{V}$ )。因此,新型铱络合物  $(bt)_2Ir(dipba)$  在饱和和红色发光区域中发光。

[0278]  $(bt)_2Ir(dipba)$  的氧化电势为  $0.21\text{V}$ 。 $(bt)_2Ir(acac)$  的氧化电势为  $0.61\text{V}$ 。与  $(bt)_2Ir(acac)$  相比较,  $(bt)_2Ir(dipba)$  的氧化电势更低,也就意味着相对较易氧化。脞基配位体具有电子提供能力非常高的特性,其结果是氧化电势大幅下降。

[0279] (2) 吸收光谱及 PL 光谱

[0280] 图 8 表示在经除气的二氯甲烷中观察到的新型铱络合物  $(bt)_2Ir(dipba)$  的 UV-Vis 吸收光谱。360nm 以下的强吸收带的产生,与在环金属配位体上可自旋的  $\pi-\pi^*$  跃迁有关。与低能量相对应的宽吸收带是金属-配位体电荷转移 (MLCT) 上所特有的效果。

[0281] 图 9 表示在经除气的二氯甲烷中或固相膜中观察到的  $(bt)_2Ir(dipba)$  的 PL 光谱。 $(bt)_2Ir(dipba)$  在二氯甲烷中及固相膜中均表现出红色的强烈发光 (PL)。在  $609\text{nm}-616\text{nm}$ , 表现出了发光的极大值。

[0282] (3) 发光的量子产率

[0283] 在  $CH_2Cl_2$  溶液中进行磷光发光时的量子产率  $\Phi_p$  约为 0.10。

[0284] (bt)<sub>2</sub>Ir(dipba) 为纯净的薄膜状态时,甚至在大气中也表现出鲜明红色(616nm)的 PL。这说明,该新型铱络合物在固相状态下几乎不发生发光自猝灭。

[0285] [ 实施例 6 :使用 (bt)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的 OLEDs 的制造、电致发光 (EL) 的测定 ]

[0286] ( 非掺杂型 OLEDs 的制作 )

[0287] 为了理解本发明的铱络合物的发光特性,制造了使用有 (bt)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的非掺杂型 OLEDs VIII( 在此为二极管)。在 OLEDs VIII 的制造方法中,除了将 (bt)<sub>2</sub>Ir(dipba) 用作铱络合物以外,其他都与所述实施例 3 所示的非掺杂型 OLEDs 的制作方法相同。此外,所有的有机物均是通过梯度升华来提纯的。

[0288] 该二极管的有源区的大小为 2×3mm<sup>2</sup>。所述 NPB 层发挥空穴传输层的功能,铱络合物层发挥发光层的功能,BCP 层发挥空穴阻挡层的功能,ALQ 层发挥电子传输层的功能,LiF 层发挥电子注入层的功能。

[0289] ( 掺杂型 OLEDs 的制作 )

[0290] 另一方面,将本发明的铱络合物 (bt)<sub>2</sub>Ir(dipba) 作为发光掺杂物,掺杂到作为发光主体的 CBP 中,制造了掺杂型 OLEDs V、VI 及 VII。它们的结构与非掺杂型的 OLEDs VIII 相同,但与 OLEDs VIII 的不同点在于,OLEDs V、VI 及 VII 各自使用了掺杂有 7mol% (OLEDs V)、15mol% (OLEDs VI)、30mol% (OLEDs VII) 的 (bt)<sub>2</sub>Ir(dipba) 的 CBP,作为发光层。

[0291] (OLEDs V ~ VIII 的电致发光 (EL) 的测定)

[0292] 所制作的 OLEDs V ~ VIII 的 EL 光谱、亮度 - 电流密度 - 电压特性是利用与所述实施例 3 中的测定方法相同的方法来测定的。

[0293] ( 结果 )

[0294] 无论所施加的驱动电压如何,OLEDs V ~ VIII 均表现出了明亮的红色发光。

[0295] 图 10 表示亮度为 10000cd/m<sup>2</sup> 时的 OLEDs V ~ VIII 的 EL 光谱。另外,表 3 表示了此时的发光峰值及 CIE 色度座标。掺杂物浓度较低的掺杂型 OLEDs V 及 VI ( 分别为 7mol% 及 15mol% ) 发出带有橙色的红色光,发光峰值分别对应了 608nm 及 610nm。与此相比,掺杂物浓度较高的掺杂型 OLEDs VII (30mol% ) 发出纯红色光,非掺杂型的 OLEDs VIII 也基本同样发出纯红色光。它们的发光峰值分别对应了 615nm 及 617nm。此外,OLEDs VII、VIII 的 CIE 色度座标 (x,y) 分别为 (0.64,0.36)、(0.65,0.35)。这是与美国国家电视系统委员会 (National Television System Committee,NTSC) 所要求的标准红色 (0.67,0.33) 非常接近的值。

[0296] [ 表 3 ]

[0297]

发光元件		V	VI	VII	VIII
开启电压 (V)	V (V)	3.3	2.7	2.5	2.5
	[a]				
最大-	L (cd/m <sup>2</sup> )	41060	32080	30160	15701
	[b]	(11)	(10.5)	(9)	(8.5)
	LE (cd/A)	23.1	21.4	18.1	8.4
	[c]	(28, 4)	(186, 4.8)	(227, 3.8)	(171, 4.5)
	PE (lm/W)	18.2	18.4	18.4	6.9
	[c]	(28, 4)	(3, 2.8)	(21, 2.8)	(2, 2.6)
L = 100cd/m <sup>2</sup>	QE (%)	12	12.8	15.4	7.5
	[c]	(28, 4)	(186, 4.8)	(227, 3.8)	(171, 4.5)
	V (V)	4.9	4.4	3.3	4.2
	LE (cd/A)	21.5	20.8	17.8	8.1
L	PE (lm/W)	14.5	15.1	16.9	6
	QE (%)	11.5	12.2	15.1	7.3
10000cd/m <sup>2</sup>	E1 λ <sub>max</sub> (nm)	608	610	615	617
	CIE	0.62, 0.38	0.63, 0.37	0.64, 0.36	0.65, 0.35

[0298] [a]. 以 1cd/m<sup>2</sup> 记录

[0299] [b]. 圆括号内的数值为对应的电压 (V)

[0300] [c]. 圆括号内的数值为对应的 EL 亮度 (cd/m) 及电压 (V)

[0301] 图 11 表示 OLEDs V ~ VIII 的外部量子效率的测定结果。图 12 表示 OLEDs V ~ VIII 的功率效率的测定结果。

[0302] 为了获得 1cd/m<sup>2</sup> 的发光亮度, OLEDs V ~ VIII 均施加 3.3V 以下的相对较低的开启电压便足够, 其 EL 强度在赋予开启电压后急速上升。即, 在低电压施加下可以实现高亮度发光, 因此发光效率优异。

[0303] 其中, 掺杂浓度为 30mol% 的 OLEDs VII 最优异, 其开启电压为 2.5% 便足够, 施加 9V 的电压时便达到 30160cd/m<sup>2</sup> 的最大亮度。另外, 在施加 3.8V 的电压时便获得 15.4% 的最大外部量子效率, 此时的亮度为 227cd/m<sup>2</sup>。OLEDs VII 在被施加 2.8V 的电压时, 功率效率达到 18.4lm/W。据发明者们所知, OLEDs VII 作为饱和型红色 OLEDs 表现出了最高效率 (参考下列文献。(1)J. P. Duan 等人, Adv. Mater. 2003, 15, 224. (2)C. -H. Chien 等人, Adv. Func. Mater. 2008, 18, 1430.))。

[0304] 进而, 这些 OLEDs 相对上不受发光层的掺杂浓度的影响的这一点也受到关注。例如, OLEDs V (掺杂 7mol%) 及 OLEDs VI (掺杂 15mol%) 中, 完全未发现 EL 性能的下降, 它们的峰值效率值维持为同等的高等级。具体来说, OLEDs V 及 VI 的功率效率分别为 18.2lm/W 及 18.4lm/W, 外部量子效率分别为 12% 及 12.8%。

[0305] 若 (bt)2Ir(dipba) 的浓度进一步增加 (> 30mol%), 则会导致效率下降。这是由于高掺杂浓度的发光中心体的自猝灭效应会发生增强的缘故。尽管如此, 非掺杂型的 OLEDs VIII 的性能仍值得关注。也就是说, 利用 4.2V 的驱动电压可以出色地获得 100cd/m<sup>2</sup> 的充分红色亮度及优异的效率 (8.1cd/A 的亮度效率、7.3% 的外部量子效率、6lm/W 的功率效率)。OLEDs VIII 的峰值效率 (8.4cd/A 的最大亮度效率、7.5% 的最大外部量子效率、6.1lm/W 的

最大功率效率)是迄今为止所报告的非掺杂型低分子磷光发光体中的最高效率(参考下列文献:(1)Y. H. Song 等人, Adv. Func. Mater. 2004, 14, 1221. (2)Z. W. Liu 等人, Adv. Func. Mater. 2006, 16, 1441. (3)J. Q. Ding, Wang 等人, Adv. Func. Mater. 2008, 18, 2754.)。从非掺杂型 OLEDs VIII 的这种值得关注的 EL 性能增强来看,说明发光铱络合物  $(bt)_2Ir(dipba)$  中即使不使用发光主体,也可以效率化地传输电荷。

[0306] 图 13 是对 OLEDs V ~ VII 的电流密度 - 亮度 - 电压特性进行标绘而得到的图表。如图 13 所示,若掺杂程度上升,则有驱动电压下降的倾向。另外,可知  $(bt)_2Ir(dipba)$  发挥了电荷传输的作用。

[0307] 如上所述,若使用发光铱络合物  $(bt)_2Ir(dipba)$ ,则既能够以较广的掺杂浓度,又能够以非掺杂型来制造高效率及低驱动电压的纯红色的 OLEDs。

[0308] (单一载流子元件的制作)

[0309] 可以认为,  $(bt)_2Ir(dipba)$  的飞跃性的 EL 性能提高归因于发光层内的稳定的电荷 - 载流子平衡以及效率性再结合。对此,为了进一步深入了解发光层中的电荷注入及载流子传输,制作了单一载流子元件。该元件具有 A1-有源分子层 -A1 的这一结构,或者具有 ITO-有源分子层 -Au 的这一结构。作为载流子仅为电子 (electron-only) 的元件的电极,使用了功函数较小的金属 (A1)。另外,作为载流子仅为空穴 (hole-only) 的元件的电极,使用了功函数较大的金属 (Au) 或者金属氧化物 (ITO)。此外,为了进行比较,无论是只有电子的元件,还是只有空穴的元件,均制作了将  $(bt)_2Ir(dipba)$  用作有源分子层的元件以及将  $(bt)_2Ir(acac)$  用作有源分子层的元件这两种。

[0310] (单一载流子元件的电流密度以及亮度的测定)

[0311] 图 14 是表示各元件中的电流密度 - 电场特性的测定结果的图表。关于载流子仅为空穴的元件,使用有  $(bt)_2Ir(dipba)$  的元件与使用有  $(bt)_2Ir(acac)$  的元件彼此之间并无较大差别。然而,关于载流子仅为电子的元件,使用有  $(bt)_2Ir(dipba)$  的元件中的电流密度远大于使用有  $(bt)_2Ir(acac)$  的元件中的电流密度。可以认为,这是因 dipba 配位体上的更强的  $\pi$  键能力所引起的。由此,电子在邻接分子间的跳跃 (hop) 变得更容易。

[0312] 通常,有机 EL 材料中的电子迁移率比空穴迁移率低数个级别。因此,像使用有  $(bt)_2Ir(dipba)$  的元件那样, OLEDs 的进一步的性能提高在很大程度上依赖于 EL 元件中的效率高的电子迁移以及对 EL 元件的效率高的电子注入。使用  $(bt)_2Ir(dipba)$  的元件中,可以减小电洞与电子之间的广范围内的量的对比度,结果发光层内的载流子平衡变优异。

[0313] 如上所述,  $(bt)_2Ir(dipba)$  的氧化电势 (0.21V) 远小于  $(bt)_2Ir(acac)$  的氧化电势 (0.61V),另外  $(bt)_2Ir(dipba)$  的 HOMO 大于  $(bt)_2Ir(acac)$  的 HOMO。因此可以认为,脞基配位铱络合物  $(bt)_2Ir(dipba)$  具有直接捕捉空穴的优越能力。使用有  $(bt)_2Ir(dipba)$  的元件,其 EL 性能发生显著增大的理由在一部分上取决于该优异能力。结果,在使用有  $(bt)_2Ir(dipba)$  的 OLEDs 的发光层内,可以使更多的空穴与电子高效地再结合,从而产生三重态激子。

[0314] [实施例 7:  $Ir(ppy)_2didpg$  的合成、 $Ir(ppy)_2didpg$  的吸收以及光致发光的测定]

[0315] 对于整个合成反应,能够适用所述实施例 1 中所说明的方式来进行。此外,后述的实施例 8 ~ 20 也同样。

[0316] ( $Ir(ppy)_2didpg$  的合成)

[0317] 在氩气环境下,在容积100mL的烧瓶中添加含有二苯基胺(67mg,0.4mmol)的10mL的THF、以及n-BuLi的己烷溶液(2.77M,0.4mmol,0.14mL),在室温下搅拌约2小时。然后,将N,N'-二异丙基碳二亚胺(50mg,0.4mmol)滴加到该反应液中。将反应液快速搅拌2小时后,将该反应液滴加到含有 $[(ppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$ (0.2mmol,220mg)的15mL的THF中,然后在80°C下搅拌了12小时。

[0318] 接着,将反应物冷却到室温后,在减压下使溶剂蒸发。接着,将反应物添加到5mL的甲苯中后,使甲苯蒸发。然后,用二乙醚清洗所得的产物,从而以80%的产率获得了本发明的新型铱络合物 $Ir(ppy)_2didpg$ 。对所得的新型铱络合物进行了NMR分析,确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0319]  $^1H$  NMR(300MHz,  $CDCl_3$ , rt):  $\delta = 9.20$  (d, 2H, py-H), 7.86 (d, py-H, 2H), 7.75 (t, 4H, dph-o), 7.54 (d, 2H, Ph-H), 7.25 (m, 4H, dph-m), 7.00 (m, 4H, py-H and Ph-H), 6.76 (t, 2H, dph-p), 6.64 (t, 2H, Ph-H), 6.31 (d, 2H, Ph-H), 3.58 (b, 2H, C-H), 0.42 (d, 6H,  $-CH_3$ ), 0.086 (d, 6H,  $-CH_3$ )。

[0320] (吸收光谱及PL光谱的测定)

[0321] 吸收光谱及PL光谱的测定是以与实施例2相同的方式进行的。

[0322] 图15是表示在经除气的二氯甲烷中观察到的 $Ir(ppy)_2didpg$ 的UV-vis吸收光谱及PL光谱的图。二氯甲烷中的发光在波长为540nm时表现出极大值。

[0323] 图16是表示在固相状态下观察到的 $Ir(ppy)_2didpg$ 的PL光谱的图。固相状态下的发光在波长为530nm时表现出极大值。

[0324] [实施例8: $Ir(dfppy)_2didpg$ 的合成、 $Ir(dfppy)_2didpg$ 的吸收以及光致发光的测定]

[0325] (环金属 $Ir(III)$   $\mu$ -氯化物交联前驱物质的合成)

[0326] 利用以下方法来合成了环金属 $Ir(III)$   $\mu$ -氯化物交联二聚物(一次金属络合物) $[(dfppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$ 。

[0327] 首先,在以3:1的比例含有2-乙氧基乙醇与水的溶剂中,使 $IrCl_3 \cdot H_2O$ (2.35mmol,0.702g)与2-(2,4-二氟苯基)吡啶(10.5mmol,2.00g)共存,且在140°C下回流了24小时。接着,将反应混合物冷却,使反应产物沉降。

[0328] 然后,将含有沉降物(反应产物)的反应混合物过滤。接着,用丙酮(60mL):乙醇(60mL)的溶液清洗所滤得的残留物而获得粗提纯物。利用正己烷(10mL):甲苯(25mL)的溶液使粗提纯物再结晶,获得黄色的结晶。 $\mu$ -氯化物交联二聚物的产率为70%。此外,对所得的产物进行了NMR分析,确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0329]  $^1H$  NMR(300MHz in  $CDCl_3$ , rt):  $\delta = 9.15$  (d, 2H), 8.32 (d, 2H), 7.86 (dd, 2H), 6.84 (dd, 2H), 6.36 (dd, 2H), 5.34 (dd, 2H)。

[0330] ( $Ir(dfppy)_2didpg$ 的合成)

[0331] 在氩气环境下,在容积100mL的烧瓶中添加含有二苯基胺(67mg,0.4mmol)的10mL的THF、以及n-BuLi的己烷溶液(2.77M,0.4mmol,0.14mL),于室温下搅拌了约2小时。然后,将N,N'-二异丙基碳二亚胺(50mg,0.4mmol)滴加到该反应液中。将反应液快速搅拌2小时后,将该反应液滴加到含有 $[(dfppy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$ (0.2mmol,220mg)的15mL的THF中,且在80°C下搅拌了12小时。

[0332] 接着,将反应物冷却到室温后,在减压下使溶剂蒸发。用二乙醚清洗所得的产物,从而以 65%的产率获得了本发明的新型铱络合物  $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{didpg}$ 。对所得的新型铱络合物进行了 NMR 分析,确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0333]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , rt) :  $\delta = 9.15(\text{d}, 2\text{H}), 8.30(\text{d}, 2\text{H}), 7.87(\text{t}, 2\text{H}), 7.30(\text{m}, 5\text{H}), 7.14(\text{m}, 5\text{H}), 7.08(\text{t}, 2\text{H}), 6.33\text{--}6.25(\text{m}, 2\text{H}), 5.70(\text{dd}, 2\text{H}), 3.61\text{--}3.53(\text{m}, 2\text{H}), 0.42(\text{d}, 6\text{H}), 0.11(\text{d}, 6\text{H})$ 。

[0334] (吸收光谱及 PL 光谱的测定)

[0335] 吸收光谱及 PL 光谱的测定是以与实施例 2 相同的方式进行的。

[0336] 图 17 是表示  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dipba}$  的 UV-vis 吸收光谱及 PL 光谱的图。在 524nm 的波长时,发光表现出极大值。

[0337] [ 实施例 9 :  $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dipba}$  的合成、 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dipba}$  的吸收以及光致发光的测定 ]

[0338] ( $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dipba}$  的合成)

[0339] 在容积 100mL 的烧瓶中添加含有 N, N' - 二异丙基碳二亚胺 (50mg, 0.4mmol) 的 10mL 的 THF, 然后滴加苯基锂的己烷溶液 (Ph-Li : 0.21mL, 0.4mmol)。将反应液在室温下快速搅拌 2 小时后,将该反应液滴加到含有  $[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})]_2$  (0.2mmol, 229mg) 的 15mL 的 THF 中,且在 80°C 下搅拌了 12 小时。

[0340] 接着,将反应物冷却到室温后,在减压下使溶剂蒸发。然后,用二乙醚清洗所得的产物,从而以 70%的产率获得了本发明的新型铱络合物  $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dipba}$ 。此外,对所得的新型铱络合物进行了 NMR 分析,确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0341]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , rt) :  $\delta = 9.32(\text{d}, 2\text{H}), 8.29(\text{d}, 2\text{H}), 7.81(\text{t}, 2\text{H}), 7.44(\text{m}, 2\text{H}), 7.29(\text{m}, 5\text{H}), 6.32(\text{dt}, 2\text{H}), 5.75(\text{dd}, 2\text{H}), 3.23\text{--}3.16(\text{m}, 2\text{H}), 0.67(\text{d}, 6\text{H}), -0.08(\text{d}, 6\text{H})$ 。

[0342] (吸收光谱及 PL 光谱的测定)

[0343] 吸收光谱及 PL 光谱的测定是以与实施例 2 相同的方式进行的。

[0344] 图 18 是表示在经除气的二氯甲烷中观察到的  $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dipba}$  的 UV-vis 吸收光谱及 PL 光谱的图。二氯甲烷中的发光在波长为 535nm 时表现出极大值。

[0345] 图 19 是表示在固相状态下观察到的  $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dipba}$  的 PL 光谱的图。固相状态下的发光在波长为 510nm 时表现出第一极大值,在波长为 540nm 时表现出第二极大值。在各极大值的强度中,第一极大值为较大。

[0346] [ 实施例 10 :  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{tbu-ba}$  的合成、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{tbu-ba}$  的吸收以及光致发光的测定 ]

[0347] ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{tbu-ba}$  的合成)

[0348] 在容积 100mL 的烧瓶中添加含有 N, N' - 二 - 叔丁基碳二亚胺 (62mg, 0.4mmol) 的 10mL 的 THF, 然后滴加苯基锂的己烷溶液 (Ph-Li : 0.21mL, 0.4mmol)。将反应液在室温下快速搅拌 2 小时后,将该反应液滴加到含有  $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})]_2$  (0.2mmol, 220mg) 的 15mL 的 THF 中,然后于 80°C 下搅拌了 12 小时。

[0349] 接着,将反应物冷却到室温后,在减压下使溶剂蒸发。然后,用二乙醚清洗所得的产物,从而以 70%的产率获得了本发明的新型铱络合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{tbu-ba}$ 。此外,对所得的



新型铱络合物进行了 NMR 分析, 确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0350]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt) :  $\delta$  = 9.65 (d, 2H), 7.53-7.46 (m, 4H), 7.38 (t, 2H), 7.11-7.02 (m, 6H), 6.81-6.72 (m, 5H), 6.66 (d, 2H), 0.73 (s, 18H)。

[0351] (吸收光谱及 PL 光谱的测定)

[0352] 吸收光谱及 PL 光谱的测定是以与实施例 2 相同的方式进行的。

[0353] 图 20 表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{tbu-ba}$  的 UV-vis 吸收光谱的图。

[0354] 图 21 表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{tbu-ba}$  的 PL 光谱的图。氯仿溶液中的发光在波长为 545nm 时表现出极大值。

[0355] 图 22 是表示在固相状态下观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{tbu-ba}$  的 PL 光谱的图。固相状态下的发光在波长为 543nm 时表现出极大值。

[0356] [ 实施例 11 :  $\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{dip-dpg}$  的合成、 $\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{dip-dpg}$  的吸收以及光致发光的测定 ]

[0357] ( $\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{dip-dpg}$  的合成)

[0358] 在氩气环境下, 在容积 100mL 的烧瓶中添加含有二苯基胺 (67mg, 0.4mmol) 的 10mL 的 THF、以及 n-BuLi 的己烷溶液 (2.77M, 0.4mmol, 0.14mL), 于室温下搅拌了约 2 小时。然后, 将 N,N'-二异丙基碳二亚胺 (50mg, 0.4mmol) 滴加到该反应液中。将反应液快速搅拌 2 小时后, 将该反应液滴加到含有  $[(\text{bzq})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})]_2$  (0.2mmol, 230mg) 的 15mL 的 THF 中, 且在 80°C 下搅拌了 12 小时。

[0359] 接着, 将反应物冷却到室温后, 在减压下使溶剂蒸发。用二乙醚清洗所得的产物, 从而以 80% 的产率获得了本发明的新型铱络合物  $\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{dip-dpg}$ 。此外, 对所得的新型铱络合物进行了 NMR 分析, 确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0360]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , rt) :  $\delta$  = 9.50 (d, 2H), 8.28 (d, 2H), 7.76-7.61 (m, 5H), 7.29 (t, 5H), 7.21 (t, 5H), 7.03-6.92 (tt, 5H), 6.36 (d, 2H), 3.56 (m, 2H), 0.44 (d, 6H), -0.31 (d, 6H)。

[0361] (吸收光谱及 PL 光谱的测定)

[0362] 吸收光谱及 PL 光谱的测定是以与实施例 2 相同的方式进行的。

[0363] 图 23 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{dip-dpg}$  的 UV-vis 吸收光谱的图。

[0364] 图 24 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{dip-dpg}$  的 PL 光谱的图。氯仿溶液中的发光在波长为 565nm 时表现出极大值。

[0365] 图 25 是表示在固相状态下观察到的  $\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{dip-dpg}$  的 PL 光谱的图。固相状态下的发光在波长为 567nm 时表现出极大值。

[0366] [ 实施例 12 :  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdg})$  的合成、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdg})$  的吸收以及光致发光的测定 ]

[0367] ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdg})$  的合成)

[0368] 除了使用含有二烯丙基胺 (39mg, 0.4mmol) 的 THF 来代替含有二苯基胺 (67mg, 0.4mmol) 的 THF 以外, 其他均利用与实施例 7 相同的方法进行了合成。

[0369] 使甲苯蒸发后, 用二乙醚清洗所得的产物, 从而以 50% 的产率获得了本发明的新型铱络合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdg})$ 。此外, 对所得的新型铱络合物进行了 NMR 分析, 确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0370]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ , rt) :  $\delta$  = 9.20(d, 2H), 7.95(t, 2H), 7.80(t, 2H), 7.60(t, 2H), 7.20(m, 2H), 6.70(t, 2H), 6.50(t, 2H), 6.30(d, 2H), 6.15(d, 2H), 4.95(m, 2H), 3.65(m, 2H), 1.65(d, 4H), 0.72(d, 6H), 0.61(d, 6H)。

[0371] (吸收光谱及 PL 光谱的测定)

[0372] 吸收光谱及 PL 光谱的测定是以与实施例 2 相同的方式进行的。

[0373] 图 26 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdg})$  的 UV-vis 吸收光谱的图。

[0374] 图 27 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdg})$  的 PL 光谱的图。氯仿溶液中的发光在波长为 536nm 时表现出极大值。

[0375] 图 28 是表示在固相状态下观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdg})$  的 PL 光谱的图。固相状态下的发光在波长为 548nm 时表现出极大值。

[0376] [ 实施例 13 :  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdeg})$  的合成、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdeg})$  的吸收以及光致发光的测定 ]

[0377] ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdeg})$  的合成)

[0378] 除了使用含有二乙基胺 (29mg, 0.4mmol) 的 THF 来代替含有二苯基胺 (67mg, 0.4mmol) 的 THF 以外,其他均利用与实施例 7 相同的方法进行了合成。

[0379] 使甲苯蒸发后,用二乙醚清洗所得的产物,从而以 60% 的产率获得了本发明的新型铱络合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdeg})$ 。此外,对所得的新型铱络合物进行了 NMR 分析,确认为目标物。以下示出分析结果。

[0380]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , rt) :  $\delta$  = 9.25(d, 2H), 7.95(d, 2H), 7.75(t, 2H), 7.56(d, 2H), 7.20(t, 2H), 6.66(t, 2H), 6.49(t, 2H), 6.23(d, 2H), 3.75-3.67(m, 2H), 3.23-3.02(m, 4H), 1.11(t, 6H), 0.77(d, 6H), -0.012(d, 6H)。

[0381] (吸收光谱及 PL 光谱的测定)

[0382] 吸收光谱及 PL 光谱的测定是以与实施例 2 相同的方式进行的。

[0383] 图 29 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdeg})$  的 UV-vis 吸收光谱的图。

[0384] 图 30 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdeg})$  的 PL 光谱的图。氯仿溶液中的发光在波长为 546nm 时表现出极大值。

[0385] 图 31 是表示在固相状态下观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdeg})$  的 PL 光谱的图。固相状态下的发光在波长为 566nm 时表现出极大值。

[0386] [ 实施例 14 :  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdbg})$  的合成、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdbg})$  的吸收以及光致发光的测定 ]

[0387] ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdbg})$  的合成)

[0388] 除了使用含有二异丁基胺 (52mg, 0.4mmol) 的 THF 来代替含有二苯基胺 (67mg, 0.4mmol) 的 THF 以外,其他均利用与实施例 7 相同的方法进行了合成。

[0389] 使甲苯蒸发后,用二乙醚清洗所得的产物,从而以 65% 的产率获得了本发明的新型铱络合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdbg})$ 。此外,对所得的新型铱络合物进行了 NMR 分析,确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0390]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ , rt) :  $\delta$  = 9.25(d, 2H), 7.92(d, 2H), 7.74(t, 2H), 7.54(d, 2H), 7.20-7.16(m, 2H), 6.64(t, 2H), 6.51(t, 2H), 6.22(d, 2H), 3.84(m, 2H), 2.96-2.85(m, 4H), 1.93-1.85(m, 2H), 0.94(dd, 12H), 0.85(d, 12H)。

[0391] (吸收光谱及 PL 光谱的测定)

[0392] 吸收光谱及 PL 光谱的测定是以与实施例 2 相同的方式进行的。

[0393] 图 32 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdbg})$  的 UV-vis 吸收光谱的图。

[0394] 图 33 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdbg})$  的 PL 光谱的图。氯仿溶液中的发光在波长为 548nm 时表现出极大值。

[0395] 图 34 是表示在固相状态下观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipdbg})$  的 PL 光谱的图。固相状态下的发光在波长为 558nm 时表现出极大值。

[0396] [ 实施例 15 :  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipgdip})$  的合成、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipgdip})$  的吸收以及光致发光的测定 ]

[0397] ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipgdip})$  的合成)

[0398] 除了使用含有二异丙基胺 (40mg, 0.4mmol) 的 THF 来代替含有二苯基胺 (67mg, 0.4mmol) 的 THF 以外,其他均利用与实施例 7 相同的方法进行了合成。

[0399] 使甲苯蒸发后,用二乙醚清洗所得的产物,从而以 70% 的产率获得了本发明的新型铱络合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipgdip})$ 。此外,对所得的新型铱络合物进行了 NMR 分析,确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0400]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt) :  $\delta = 9.35(\text{d}, 2\text{H}), 7.52(\text{d}, 2\text{H}), 7.41(\text{d}, 2\text{H}), 7.02(\text{t}, 2\text{H}), 6.87\text{--}6.73(\text{m}, 6\text{H}), 6.67(\text{t}, 2\text{H}), 3.93\text{--}3.88(\text{m}, 2\text{H}), 3.48\text{--}3.44(\text{m}, 2\text{H}), 1.20(\text{t}, 12\text{H}), 1.10(\text{d}, 6\text{H}), 0.25(\text{d}, 6\text{H})$ 。

[0401] (吸收光谱及 PL 光谱的测定)

[0402] 吸收光谱及 PL 光谱的测定是以与实施例 2 相同的方式进行的。

[0403] 图 35 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipgdip})$  的 UV-vis 吸收光谱的图。

[0404] 图 36 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipgdip})$  的 PL 光谱的图。氯仿溶液中的发光在波长为 548nm 时表现出极大值。

[0405] 图 37 是表示在固相状态下观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dipgdip})$  的 PL 光谱的图。固相状态下的发光在波长为 560nm 时表现出极大值。

[0406] [ 实施例 16 :  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dtmsg}$  的合成、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dtmsg}$  的吸收以及光致发光的测定 ]

[0407] ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dtmsg}$  的合成)

[0408] 在容积 100mL 的烧瓶中添加含有 (双 - 三甲基硅烷基) 酰胺锂 (67mg, 0.4mmol) 的 10mL 的 THF, 且搅拌 30 分钟。然后,将 N, N' - 二异丙基碳二亚胺 (50mg, 0.4mmol) 滴加到该溶液中。将反应液快速搅拌 2 小时后,将该反应液滴加到含有  $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$  (0.2mmol, 220mg) 的 15mL 的 THF 中,在 80°C 下搅拌了 12 小时。

[0409] 接着,将反应物冷却到室温后,在减压下使溶剂蒸发。接着,将反应物添加到 5mL 的甲苯中后,使甲苯蒸发。然后,用二乙醚清洗所得的产物,从而以 70% 的产率获得了本发明的新型铱络合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dtmsg}$ 。此外,对所得的新型铱络合物进行了 NMR 分析,确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0410]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt) :  $\delta = 9.45(\text{d}, 2\text{H}), 7.50(\text{d}, 2\text{H}), 7.43(\text{d}, 2\text{H}), 7.09(\text{t}, 2\text{H}), 6.85\text{--}6.71(\text{m}, 6\text{H}), 6.64(\text{d}, 2\text{H}), 3.93\text{--}3.88(\text{m}, 2\text{H}), 1.09(\text{d}, 6\text{H}), 0.34(\text{d}, 6\text{H}), 0.28(\text{s}, 18\text{H})$ 。

[0411] (吸收光谱及 PL 光谱的测定)

[0412] 吸收光谱及 PL 光谱的测定是以与实施例 2 相同的方式进行的。

[0413] 图 38 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dtmsg}$  的 UV-vis 吸收光谱的图。

[0414] 图 39 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dtmsg}$  的 PL 光谱的图。氯仿溶液中的发光在波长为 535nm 时表现出极大值。

[0415] 图 40 是表示在固相状态下观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dtmsg}$  的 PL 光谱的图。固相状态下的发光在波长为 548nm 时表现出极大值。

[0416] [ 实施例 17 :  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-cbzg}$  的合成、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-cbzg}$  的吸收以及光致发光的测定 ]

[0417] ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-cbzg}$  的合成)

[0418] 除了使用含有咪唑 (67mg, 0.4mmol) 的 THF 来代替含有二苯基胺 (67mg, 0.4mmol) 的 THF 以外,其他均利用与实施例 7 相同的方法进行了合成。

[0419] 使甲苯蒸发后,用二乙醚清洗所得的产物,从而以 75% 的产率获得了本发明的新型铱络合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-cbzg}$ 。此外,对所得的新型铱络合物进行了 NMR 分析,确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0420]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , rt) :  $\delta = 9.59$  (d, 2H),  $8.09$  (d, 2H),  $7.94$  (d, 2H),  $7.84$  (t, 2H),  $7.62$  (dd, 4H),  $7.50$ – $7.38$  (m, 6H),  $6.84$  (t, 2H),  $6.73$  (t, 2H),  $6.42$  (d, 2H),  $3.06$ – $3.02$  (m, 2H),  $0.64$  (d, 6H),  $-0.06$  (d, 6H)。

[0421] (吸收光谱及 PL 光谱的测定)

[0422] 吸收光谱及 PL 光谱的测定是以与实施例 2 相同的方式进行的。

[0423] 图 41 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-cbzg}$  的 UV-vis 吸收光谱的图。

[0424] 图 42 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-cbzg}$  的 PL 光谱的图。氯仿溶液中的发光在波长为 530nm 时表现出极大值。

[0425] 图 43 是表示在固相状态下观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-cbzg}$  的 PL 光谱的图。固相状态下的发光在波长为 512nm 时表现出极大值。

[0426] [ 实施例 18 :  $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dip-cbzg}$  的合成、 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dip-cbzg}$  的吸收以及光致发光的测定 ]

[0427] ( $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dip-cbzg}$  的合成)

[0428] 在氩气环境下,在容积 100mL 的烧瓶中添加含有咪唑 (67mg, 0.4mmol) 的 10mL 的 THF、以及 n-BuLi 的己烷溶液 (2.77M, 0.4mmol, 0.14mL), 且在室温下搅拌了约 2 小时。然后,将 N,N'-二异丙基碳二亚胺 (50mg, 0.4mmol) 滴加到该反应液中。将反应液快速搅拌 2 小时后,将该反应液滴加到含有  $[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})]_2$  (0.2mmol, 220mg) 的 15mL 的 THF 中,且在 80°C 下搅拌了 12 小时。

[0429] 接着,将反应物冷却到室温后,在减压下使溶剂蒸发。用二乙醚清洗所得的产物,从而以 70% 的产率获得了本发明的新型铱络合物  $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dip-cbzg}$ 。此外,对所得的新型铱络合物进行了 NMR 分析,确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0430]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , rt) :  $\delta = 9.45$  (d, 2H),  $8.25$  (d, 2H),  $7.99$  (d, 2H),  $7.84$  (t, 2H),  $7.49$ – $7.37$  (m, 6H),  $7.20$  (dt, 2H),  $6.29$  (t, 2H),  $5.71$  (dd, 2H),  $2.95$ – $2.89$  (m, 2H),  $0.54$  (d, 6H),  $-0.17$  (d, 6H)。

[0431] (吸收光谱及 PL 光谱的测定)

[0432] 吸收光谱及 PL 光谱的测定是以与实施例 2 相同的方式进行的。

[0433] 图 44 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dip-cbzig}$  的 UV-vis 吸收光谱的图。

[0434] 图 45 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dip-cbzig}$  的 PL 光谱的图。氯仿溶液中的发光在波长为 495nm 时表现出极大值。

[0435] 图 46 是表示在固相状态下观察到的  $\text{Ir}(\text{dfppy})_2\text{dip-cbzig}$  的 PL 光谱的图。固相状态下的发光在波长为 518nm 时表现出极大值。

[0436] [ 实施例 19 :  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-fla}$  的合成、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-fla}$  的吸收以及光致发光的测定 ]

[0437] ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-fla}$  的合成)

[0438] 在氩气环境下,在容积 100mL 的烧瓶中添加含有芴 (66mg, 0.4mmol) 的 10mL 的 THF、以及 n-BuLi 的己烷溶液 (2.77M, 0.4mmol, 0.14mL), 在室温下搅拌了约 2 小时。然后, 将 N,N'-二异丙基碳二亚胺 (50mg, 0.4mmol) 滴加到该反应液中。将反应液快速搅拌 2 小时后, 将该反应液滴加到含有  $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$  (0.2mmol, 220mg) 的 15mL 的 THF 中, 且在 80°C 下搅拌了 12 小时。

[0439] 接着, 将反应物冷却到室温后, 在减压下使溶剂蒸发。用二乙醚清洗所得的产物, 从而以 60% 的产率获得了本发明的新型铱络合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-fla}$ 。此外, 对所得的新型铱络合物进行了 NMR 分析, 确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0440]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , rt) :  $\delta$  = 9.46 (d, 1H), 9.22 (d, 1H), 7.92 (d, 1H), 7.78-7.74 (m, 5H), 7.68 (t, 1H), 7.61 (t, 3H), 7.48-7.40 (m, 4H), 7.37 (d, 2H), 6.81 (t, 1H), 6.70 (dd, 2H), 6.59 (t, 1H), 6.34 (dd, 2H), 4.93 (s, 1H), 4.13-4.09 (m, 1H), 2.16-2.12 (m, 1H), 0.88 (d, 3H), 0.35 (d, 3H), 0.09 (d, 3H), -0.74 (d, 3H)。

[0441] (吸收光谱及 PL 光谱的测定)

[0442] 吸收光谱及 PL 光谱的测定是以与实施例 2 相同的方式进行的。

[0443] 图 47 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-fla}$  的 UV-vis 吸收光谱的图。

[0444] 图 48 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-fla}$  的 PL 光谱的图。氯仿溶液中的发光在波长为 545nm 时表现出极大值。

[0445] 图 49 是表示在固相状态下观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-fla}$  的 PL 光谱的图。固相状态下的发光在波长为 553nm 时表现出极大值。

[0446] [ 实施例 20 :  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dpp}$  的合成、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dpp}$  的吸收以及光致发光的测定 ]

[0447] ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dpp}$  的合成)

[0448] 除了使用含有二苯基膦 (74mg, 0.4mmol) 的 THF 来代替含有芴 (66mg, 0.4mmol) 的 THF 以外, 其他均利用与实施例 19 相同的方法进行了合成。

[0449] 用二乙醚清洗所得的产物, 从而以 60% 的产率获得了本发明的新型铱络合物  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dpp}$ 。此外, 对所得的新型铱络合物进行了 NMR 分析, 确认出其为目标物。以下示出分析结果。

[0450]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , rt) :  $\delta$  = 8.70 (d, 1H), 8.60 (d, 1H), 7.82 (d, 1H),

7.55-7.65 (m, 3H), 7.35-7.48 (m, 2H), 7.38 (d, 2H), 7.14 (d, 1H), 7.08 (d, 2H), 6.90 (t, 1H), 6.62-6.75 (m, 5H), 6.35-6.60 (m, 6H), 5.95 (t, 1H), 4.13 (m, 1H), 3.61 (m, 1H), 0.90 (d, 3H), 0.61 (d, 3H), 0.45 (d, 3H), 0.15 (d, 3H)。

[0451] (吸收光谱及 PL 光谱的测定)

[0452] 吸收光谱及 PL 光谱的测定是以与实施例 2 相同的方式进行的。

[0453] 图 50 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dpp}$  的 UV-vis 吸收光谱的图。

[0454] 图 51 是表示在氯仿溶液中观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dpp}$  的 PL 光谱的图。氯仿溶液中的发光在波长为 558nm 时表现出极大值。

[0455] 图 52 是表示在固相状态下观察到的  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dip-dpp}$  的 PL 光谱的图。固相状态下的发光在波长为 548nm 时表现出极大值。

[0456] [工业上的可利用性]

[0457] 本发明提供一种无论是作为发光掺杂物还是在单独使用的情况下均在实用性上表现出充分发光特性的新型的化合物、以及使用该化合物的发光方法和发光元件。本发明例如可以良好用作检测标或有机电致发光元件的发光材料。

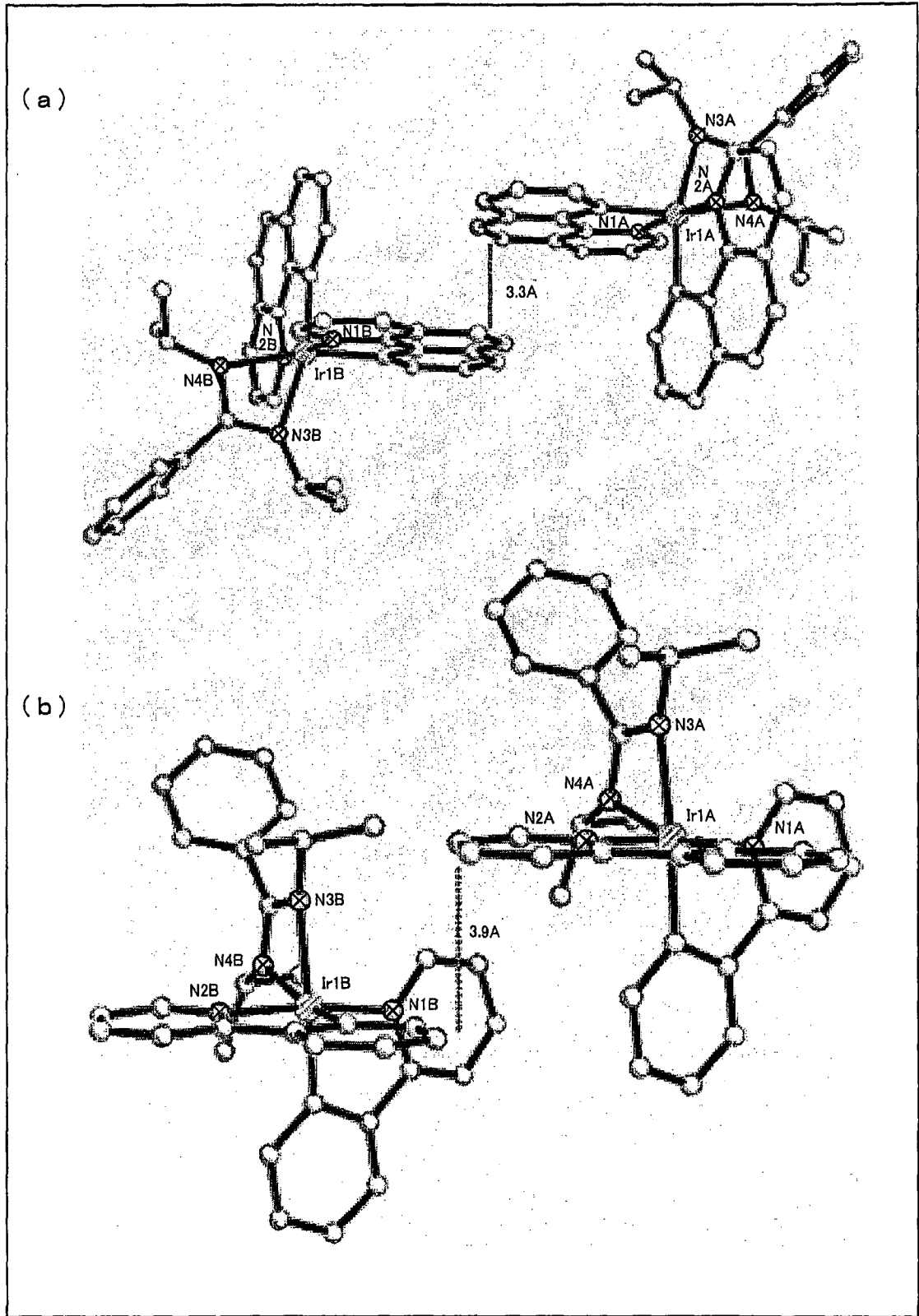


图 1

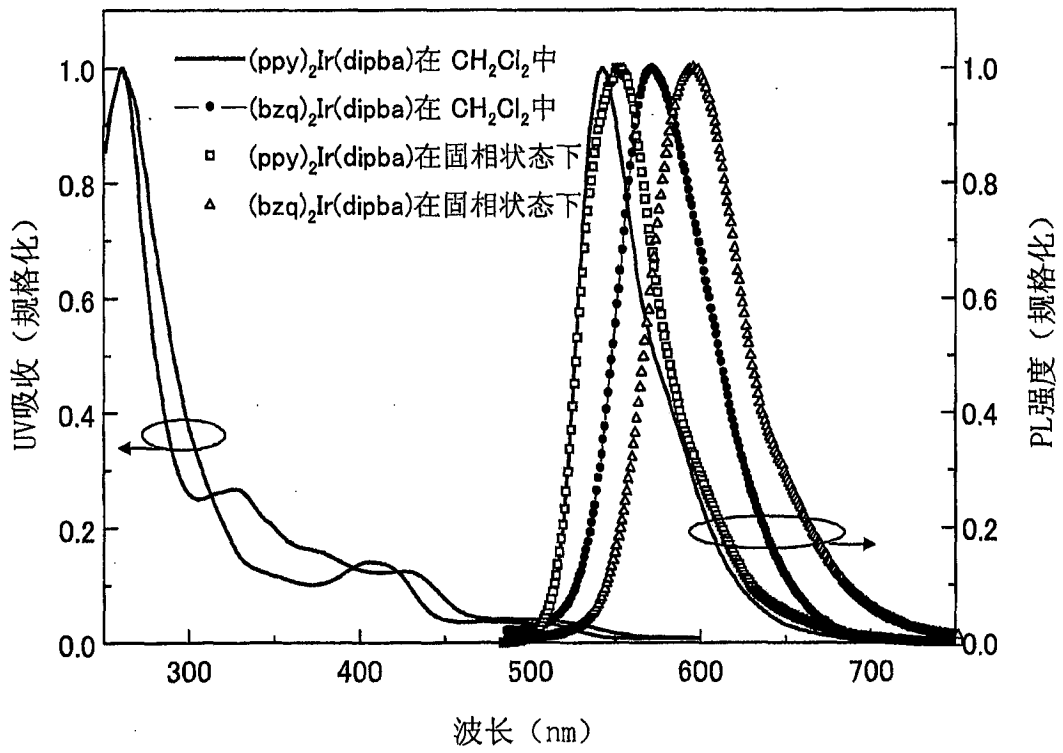


图 2



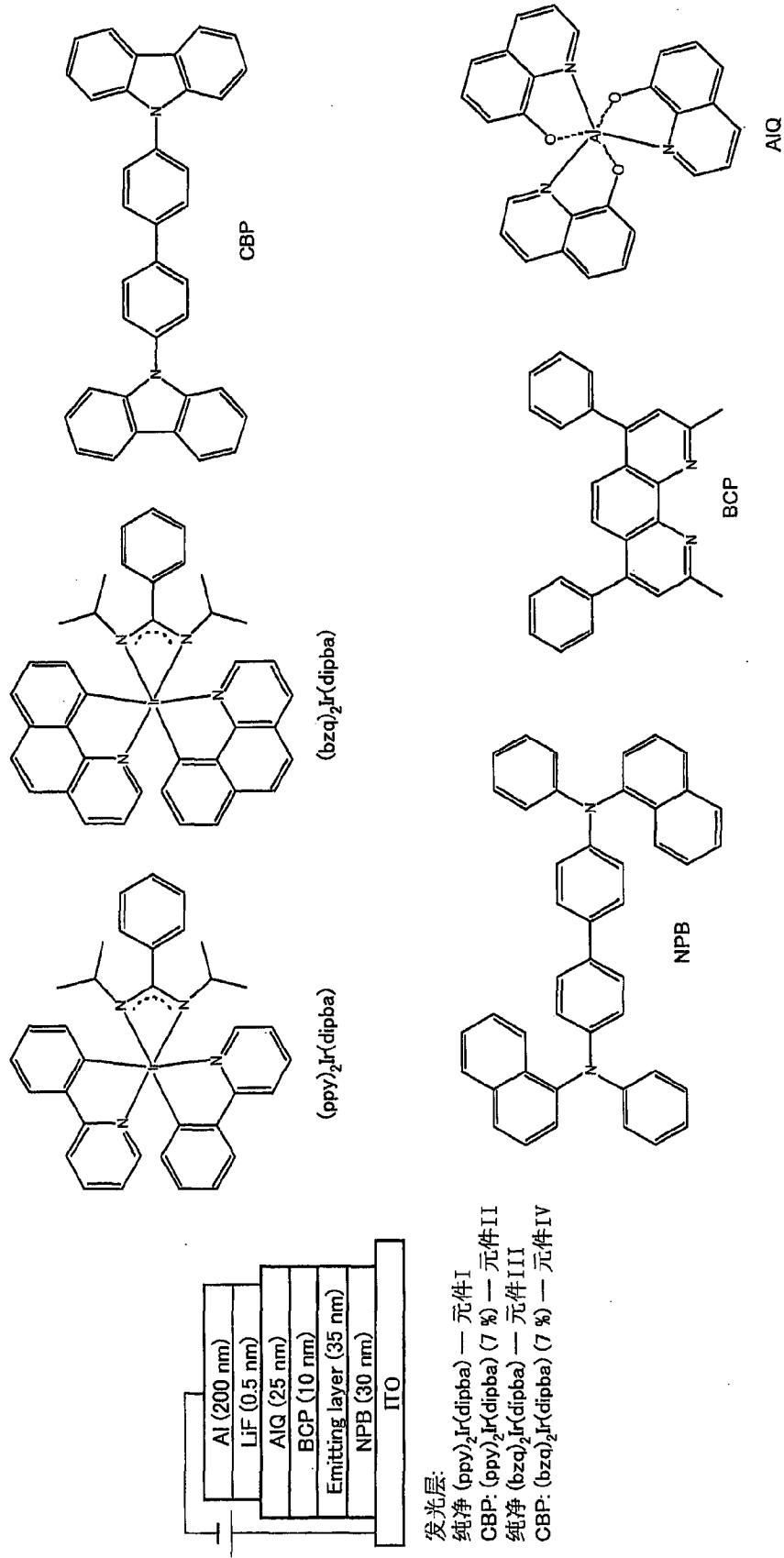


图 3

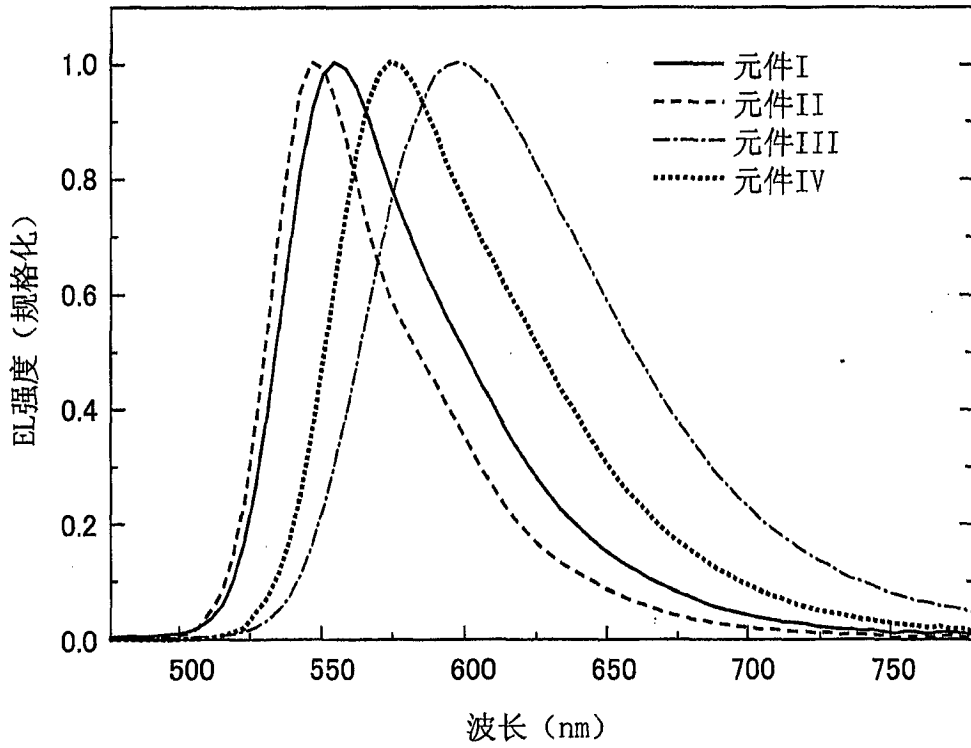


图 4

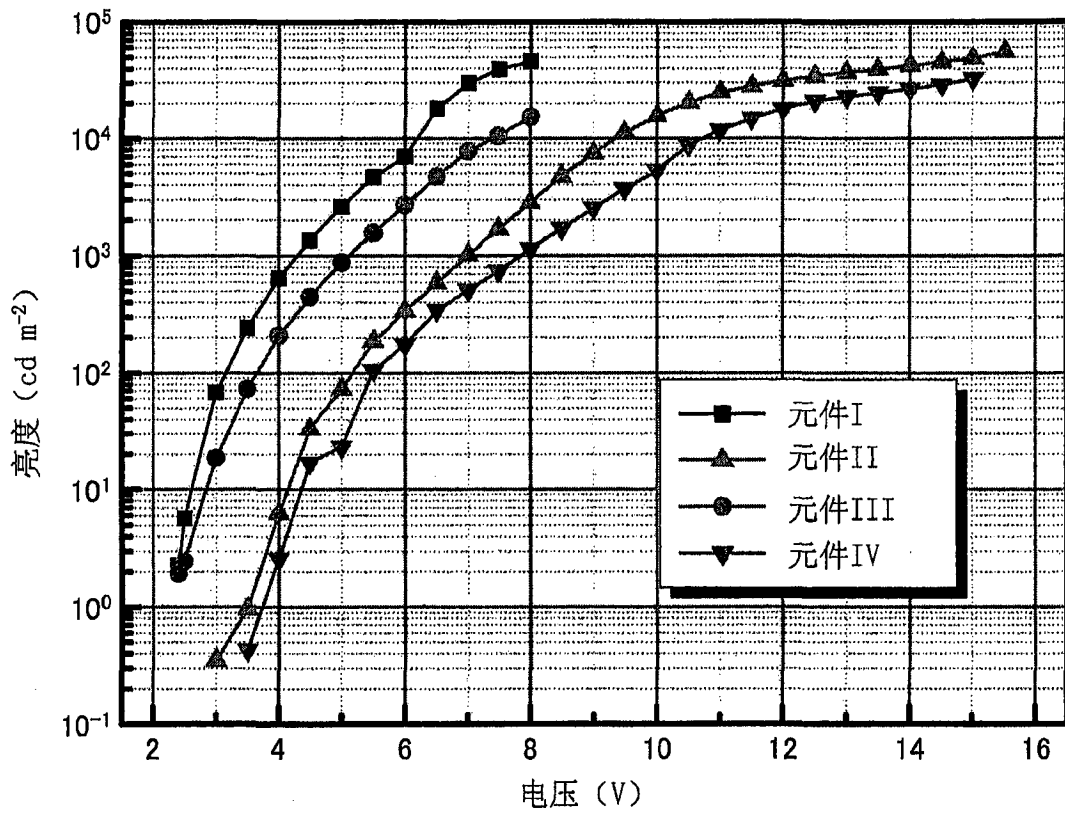


图 5

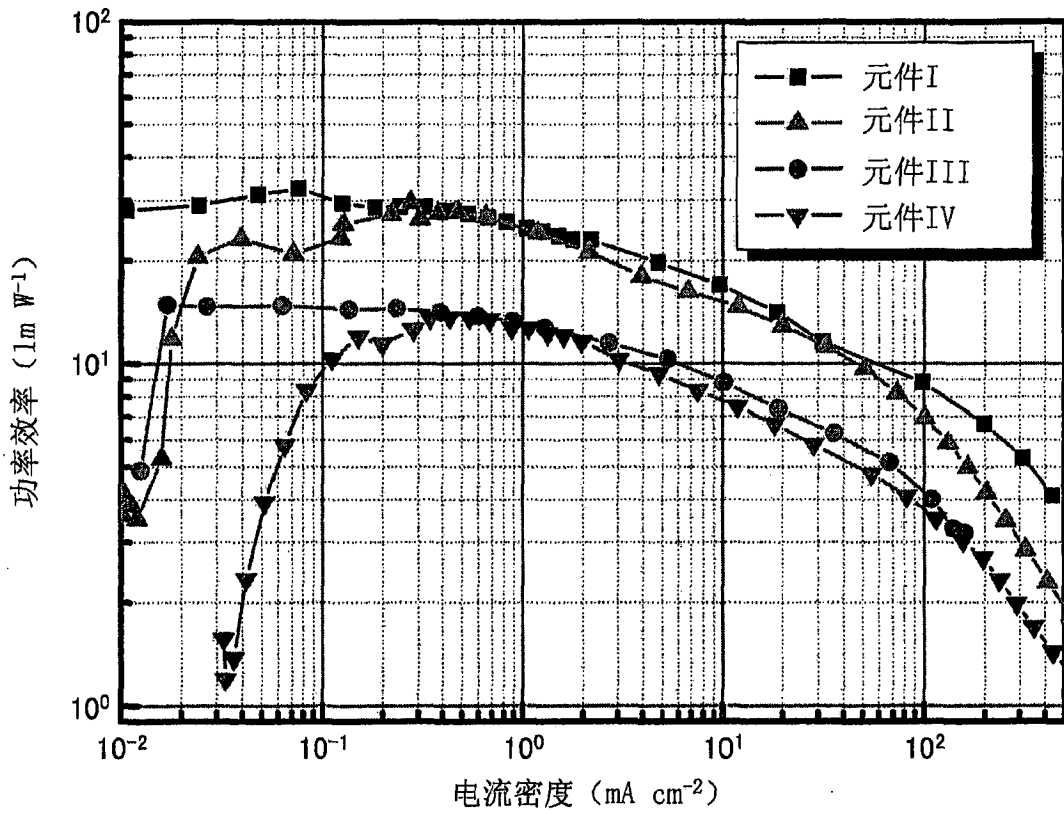


图 6

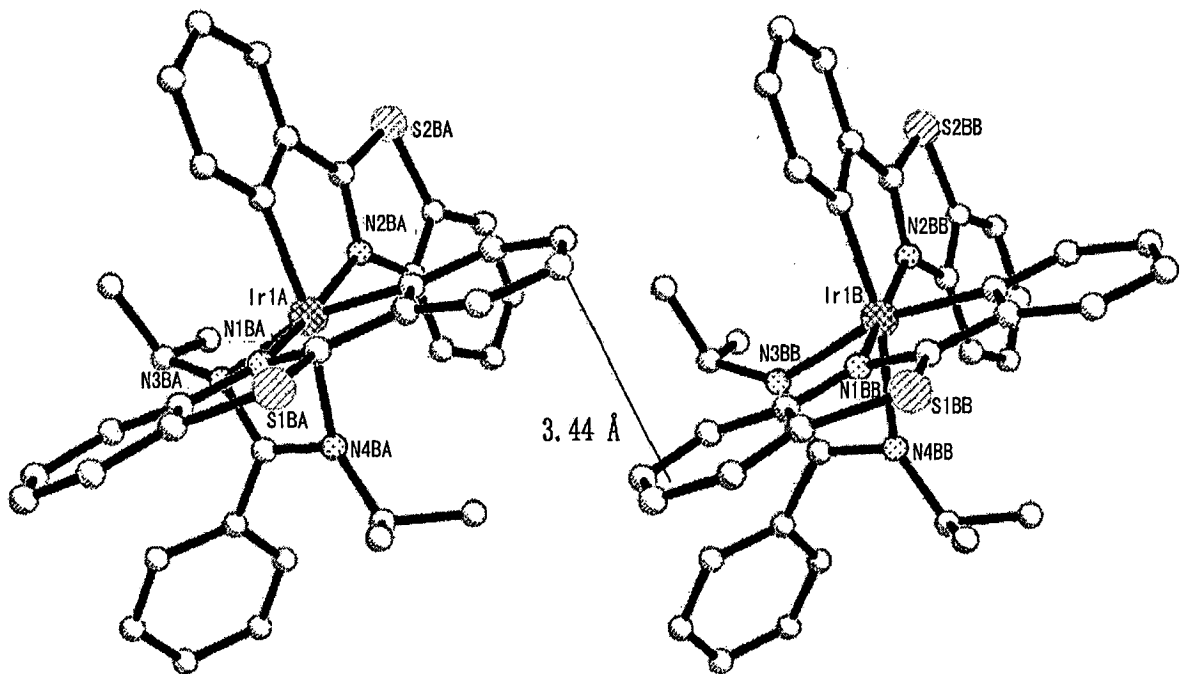


图 7

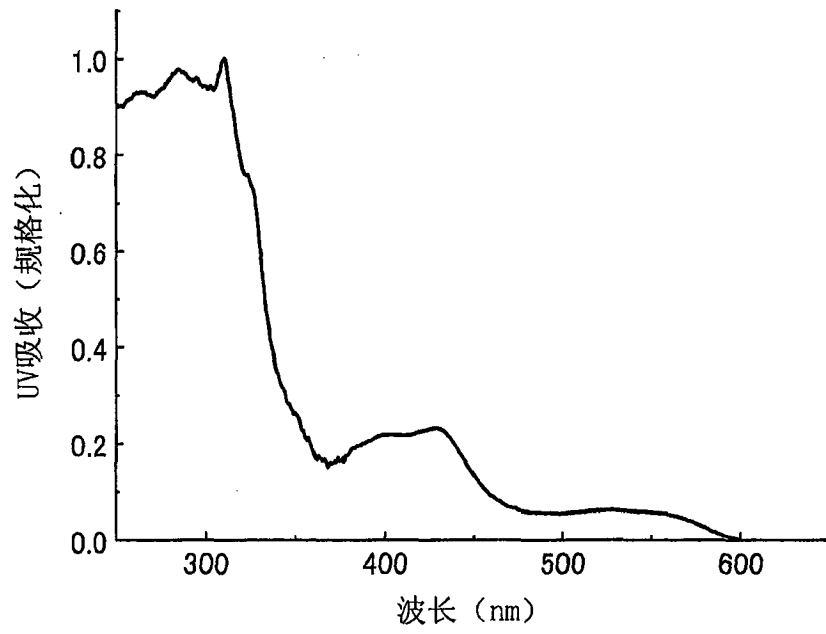


图 8

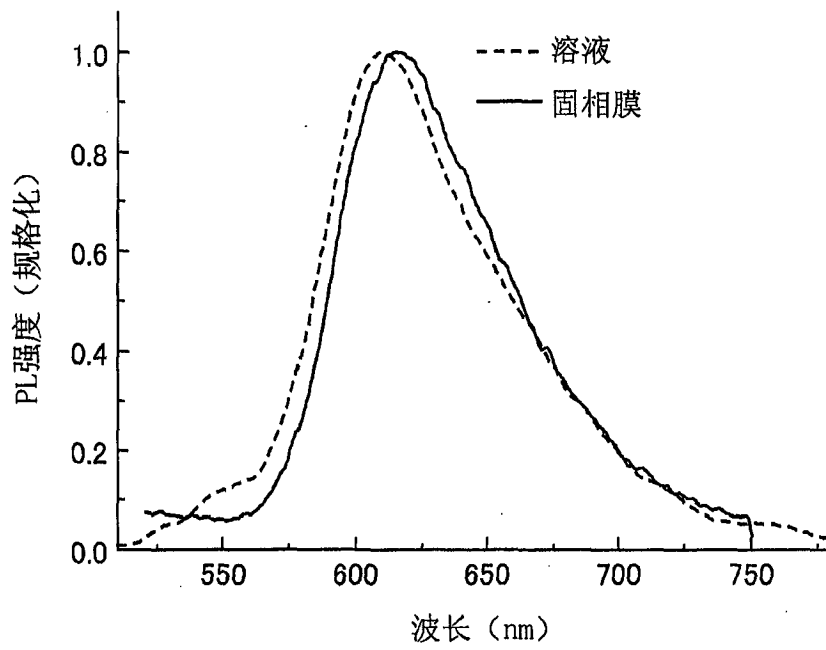


图 9

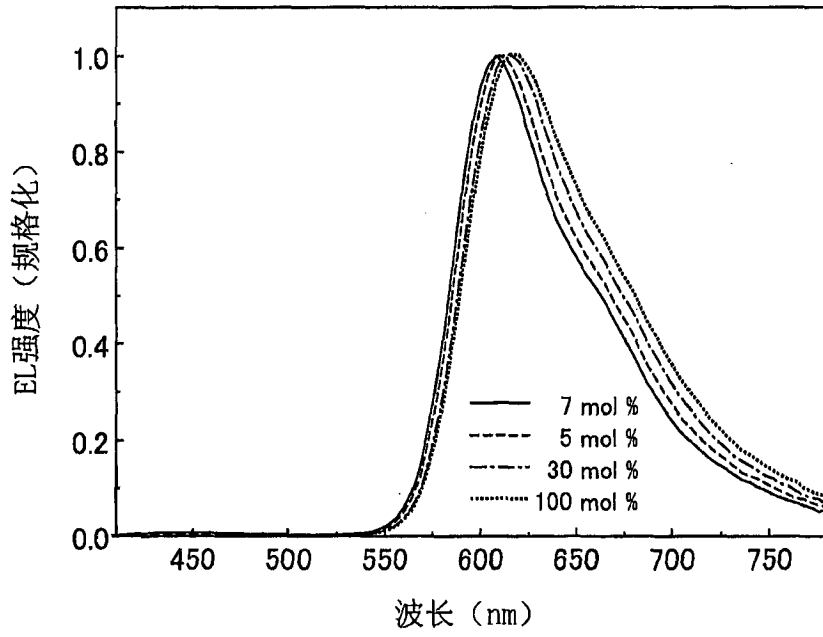


图 10

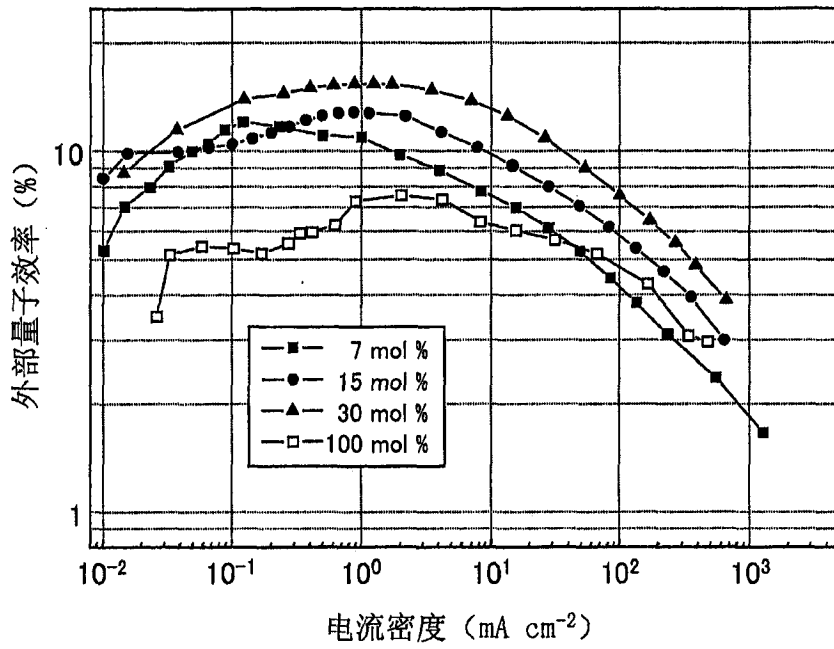


图 11

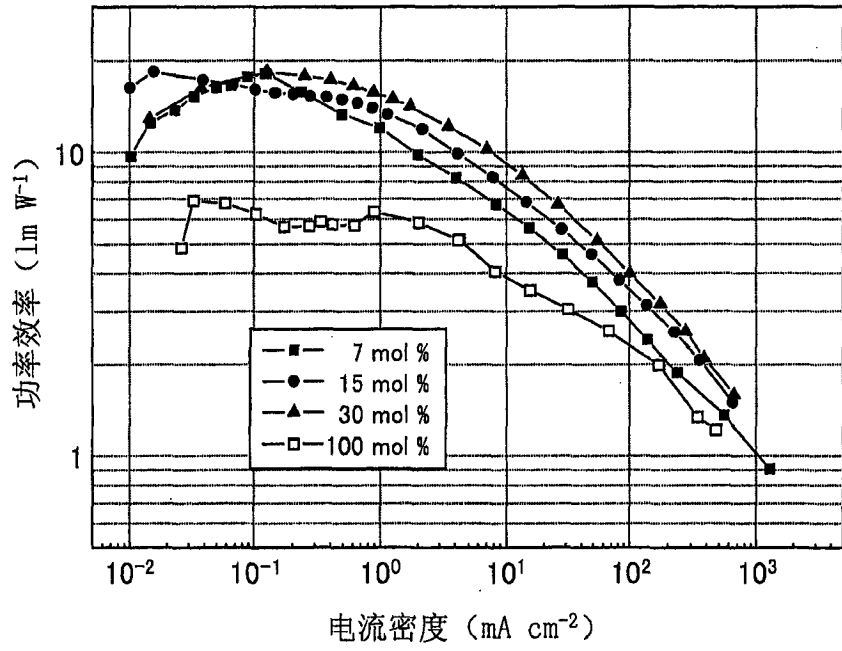


图 12

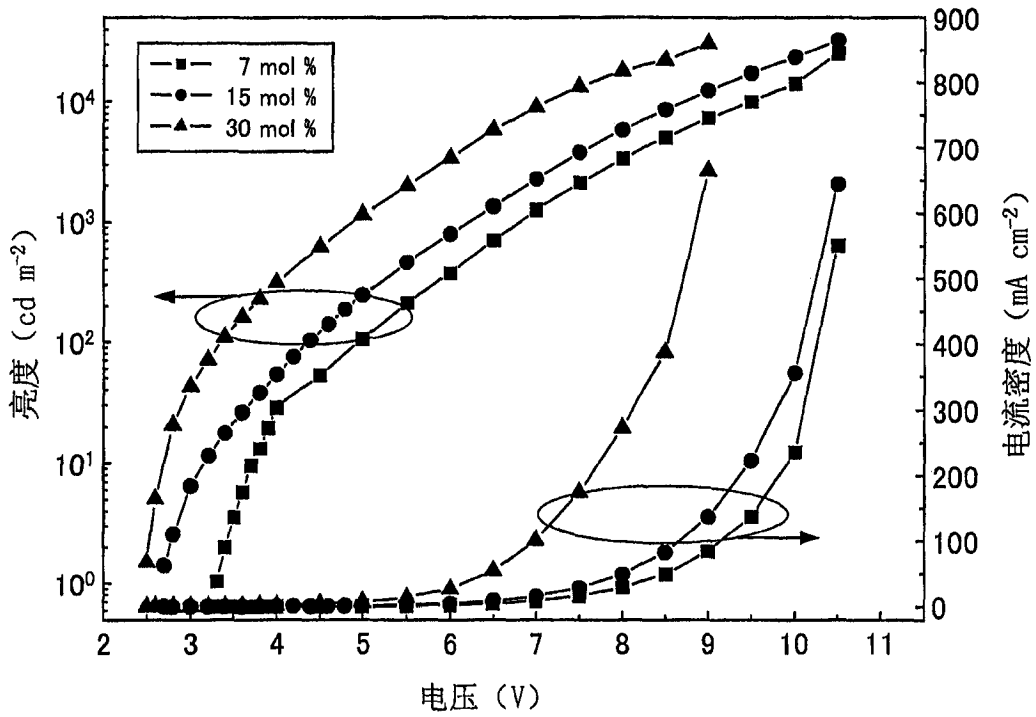


图 13

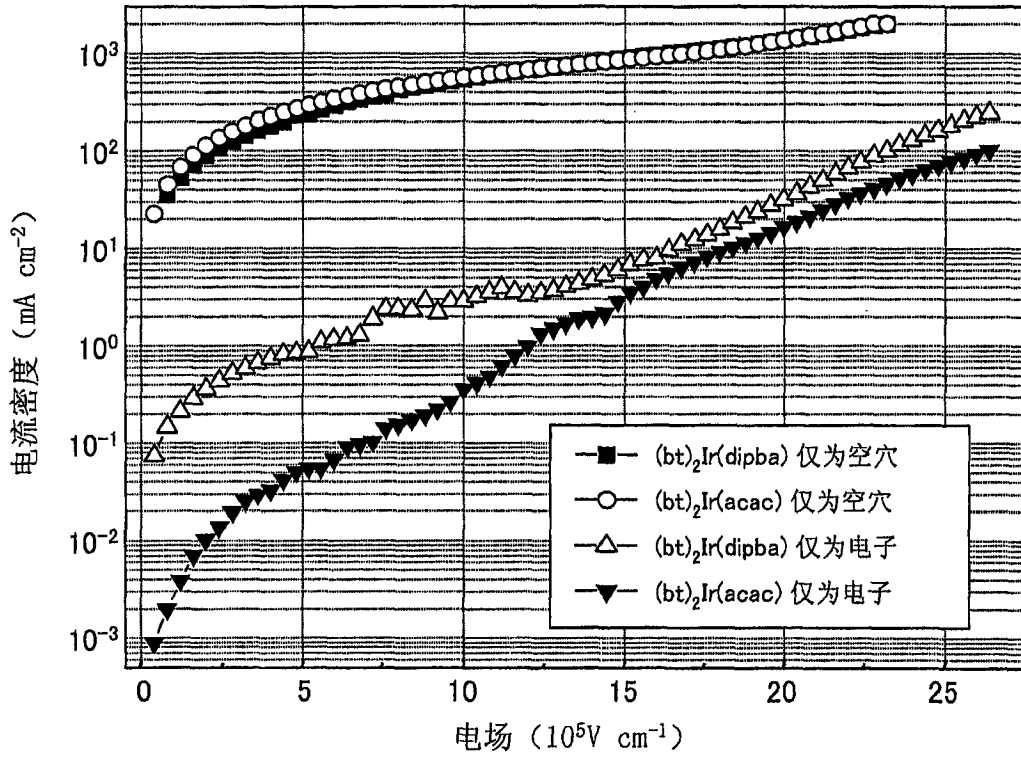


图 14

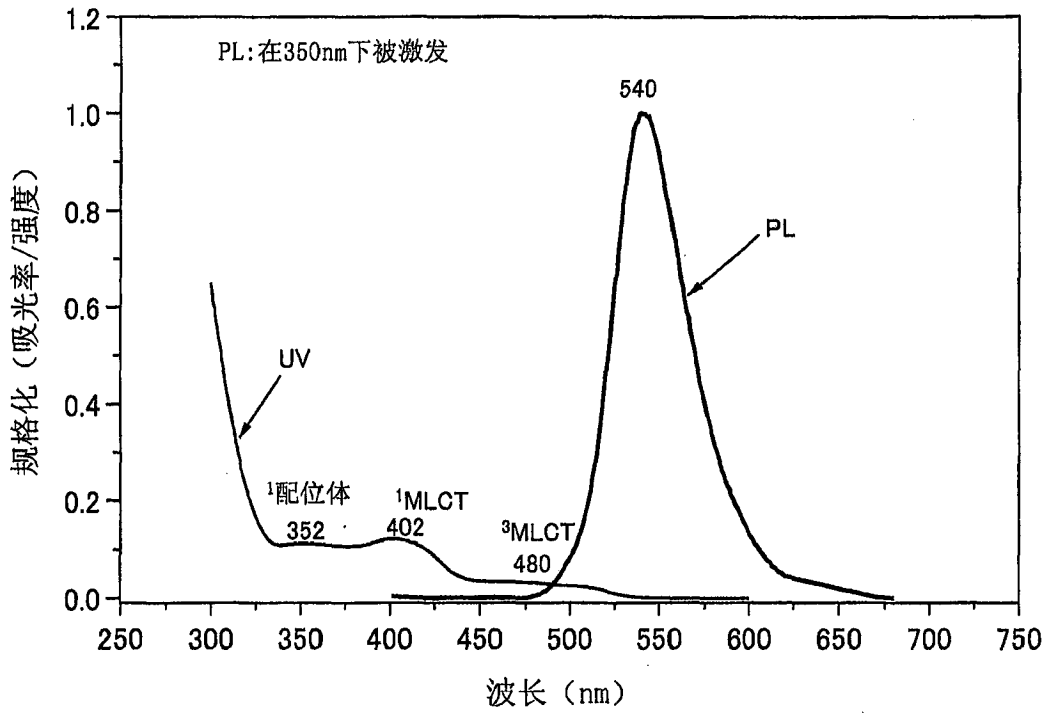


图 15

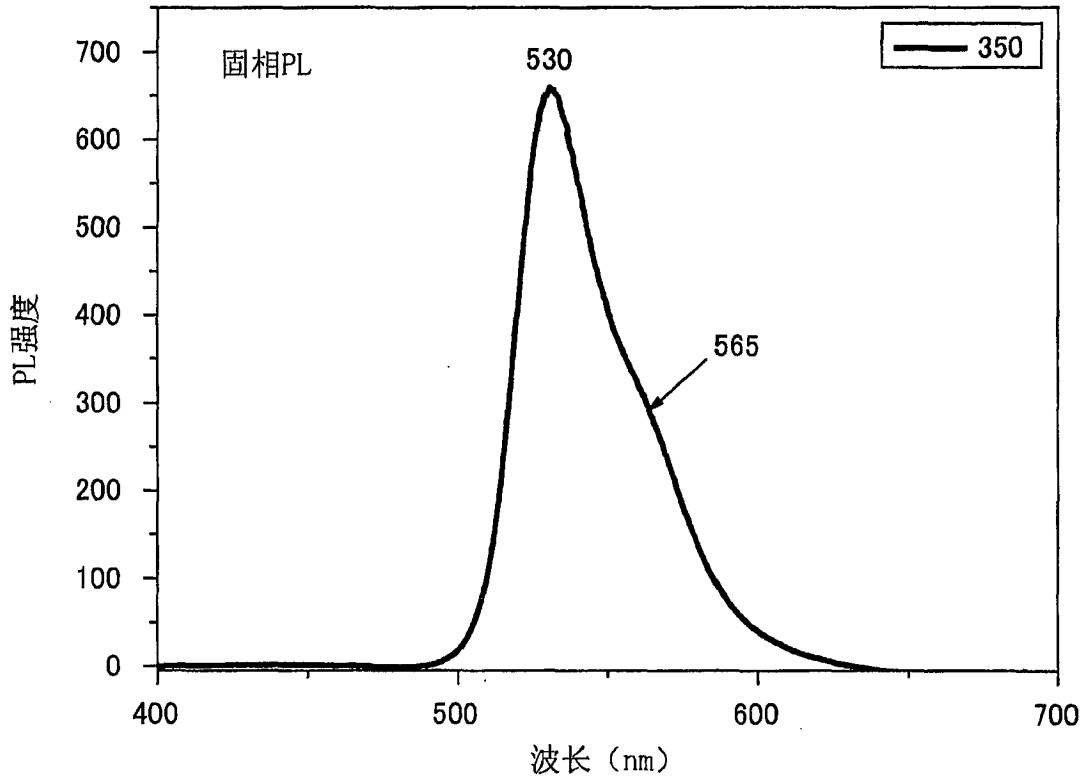


图 16

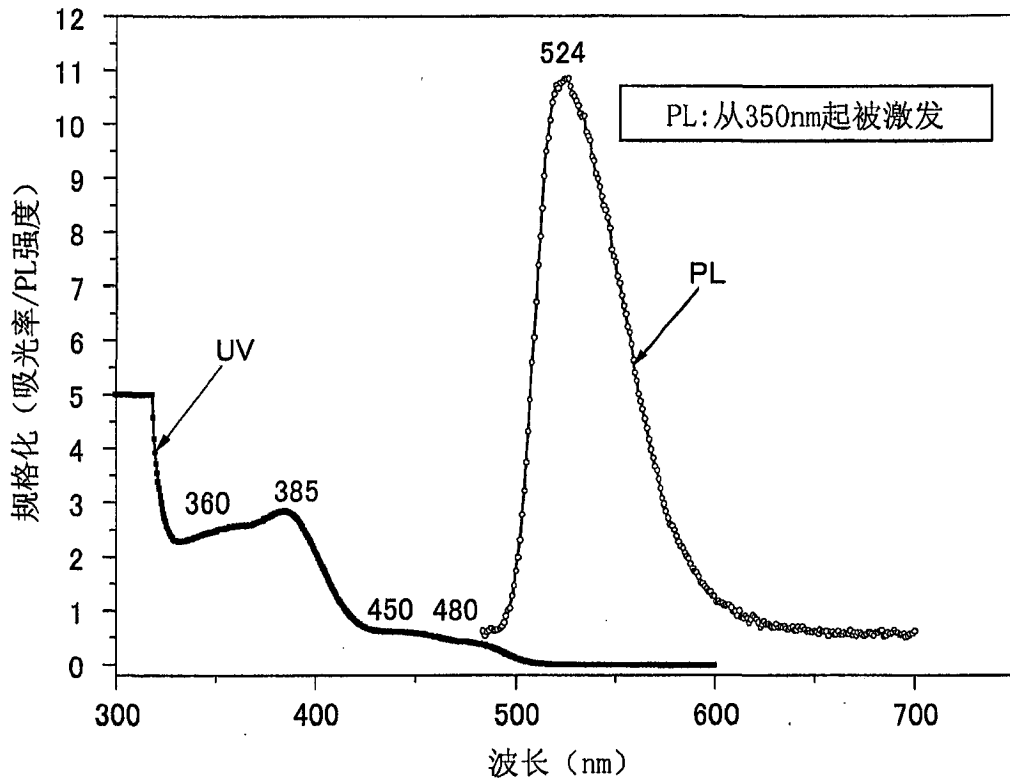


图 17



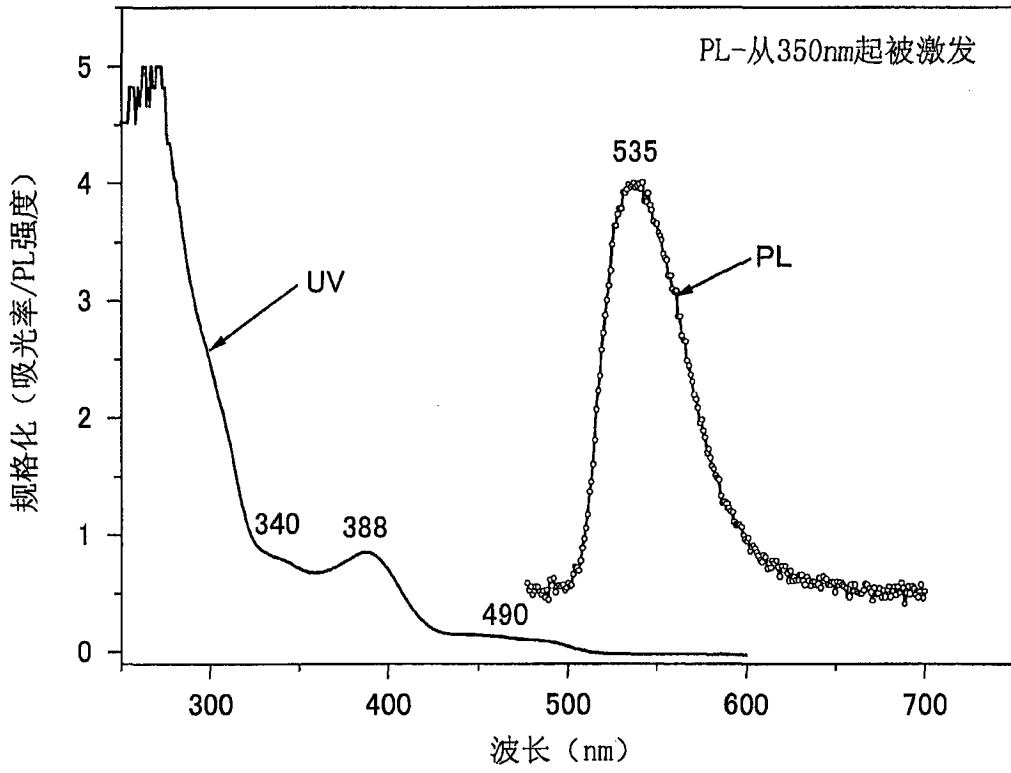


图 18

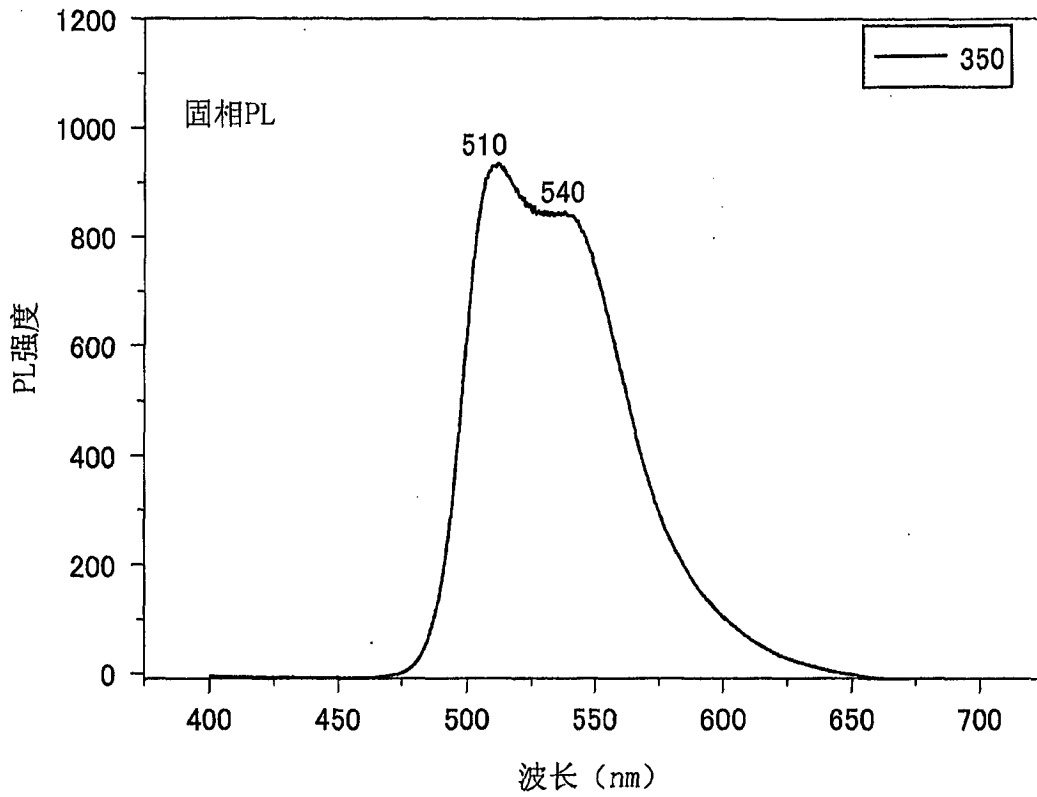


图 19

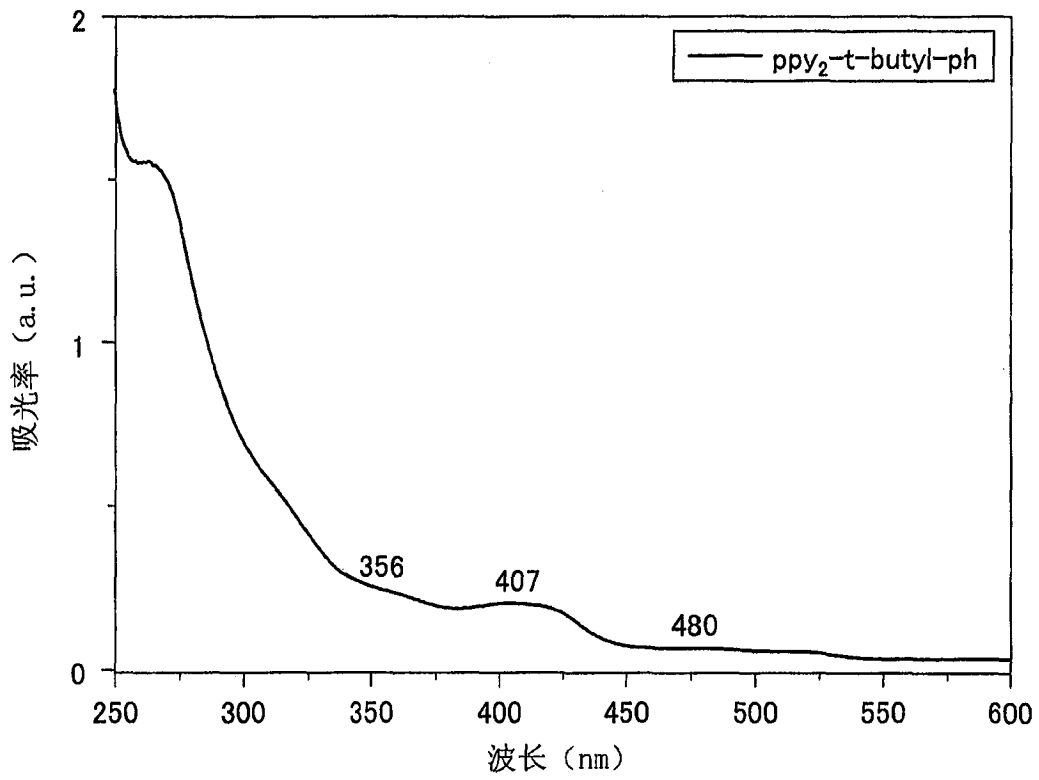


图 20

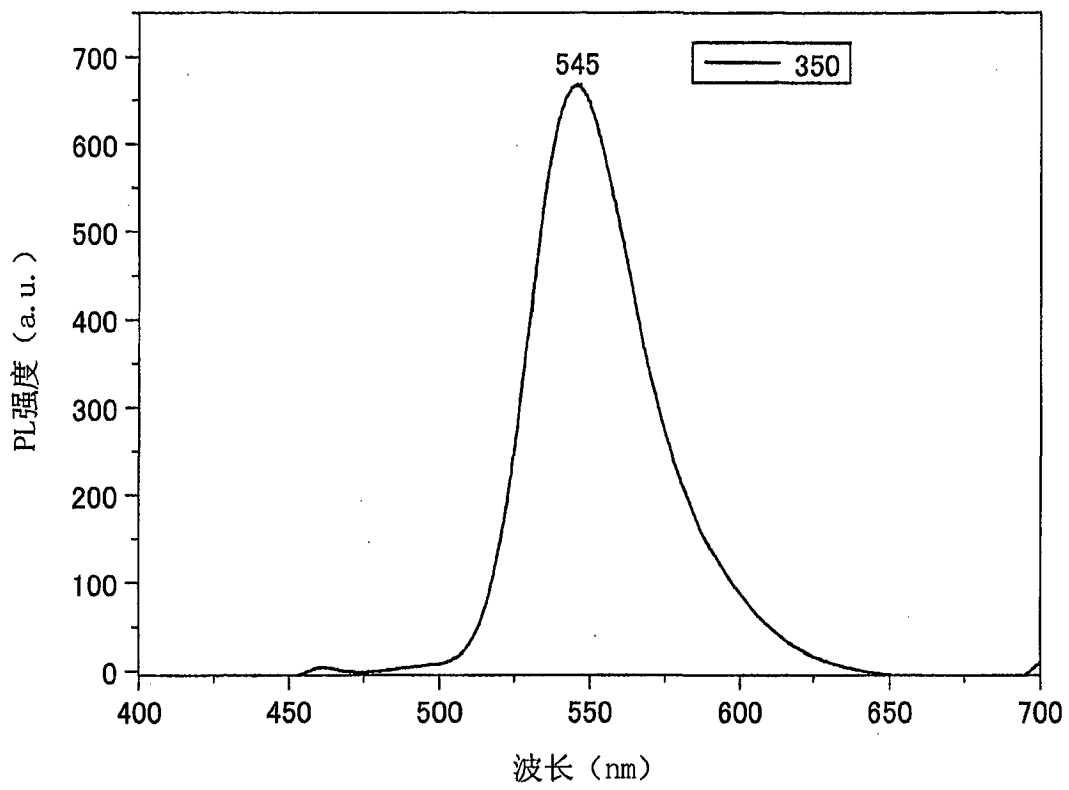


图 21

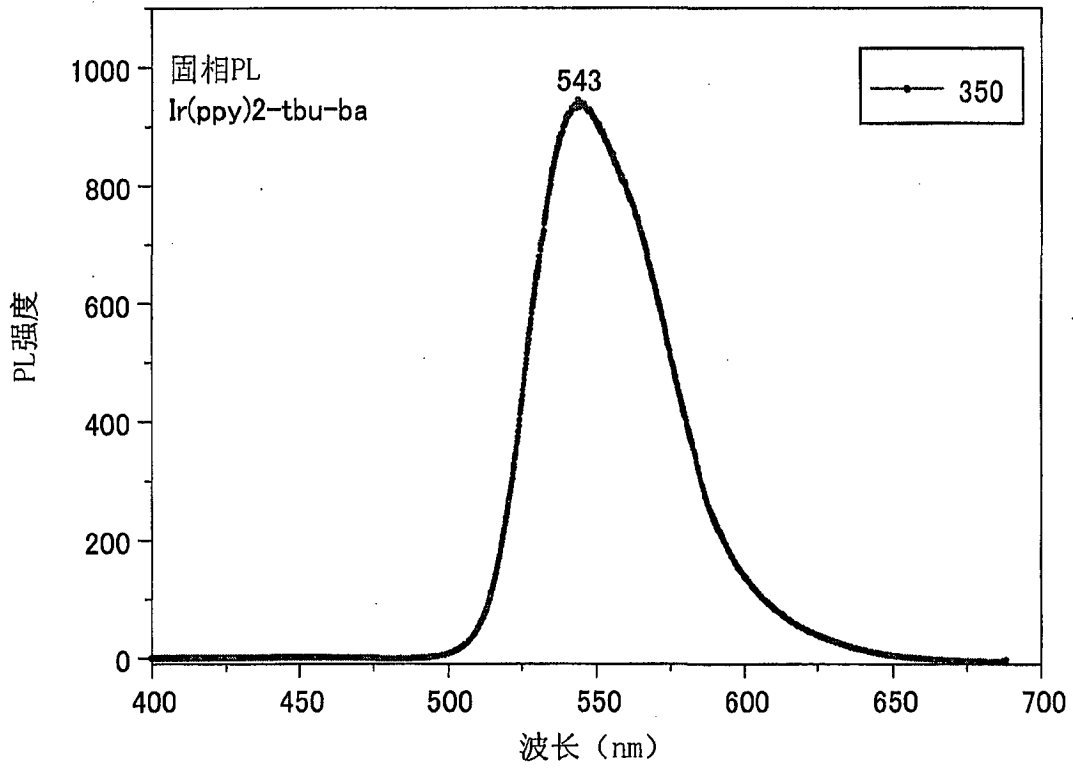


图 22

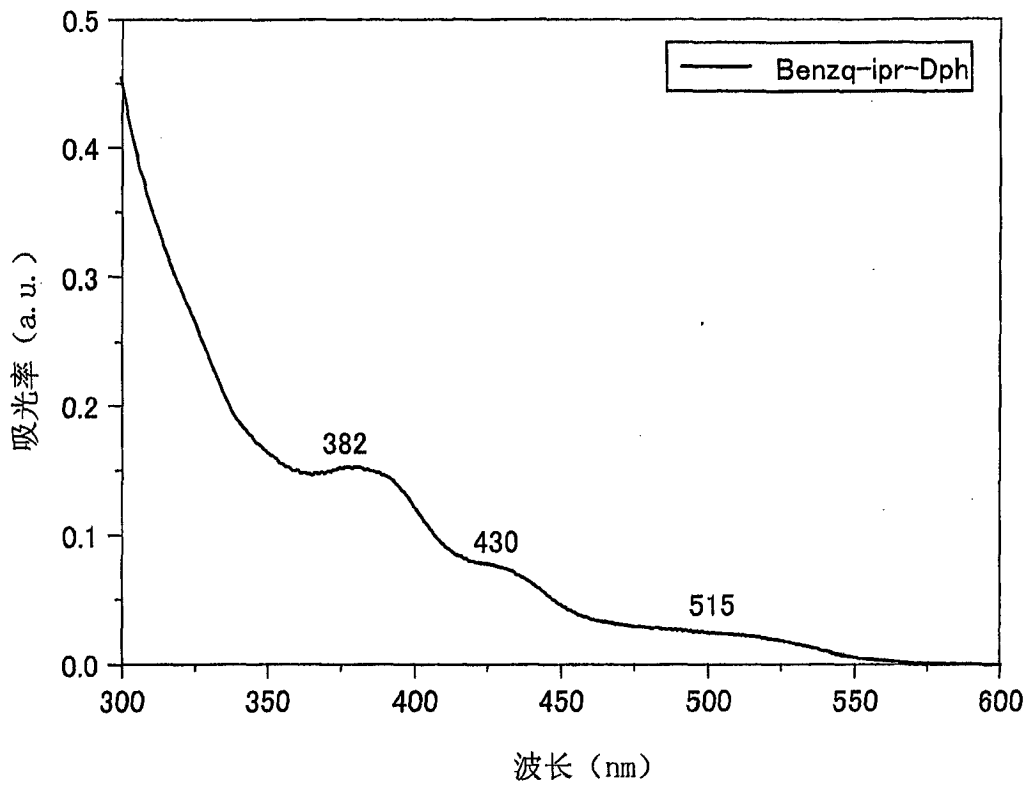


图 23

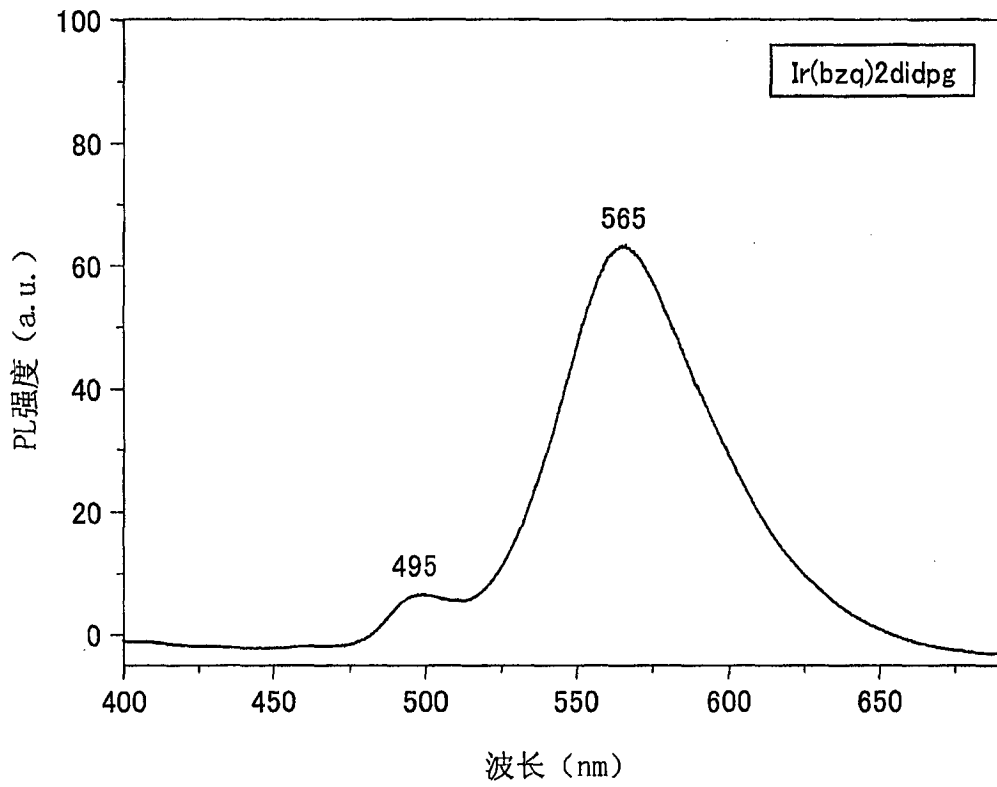


图 24

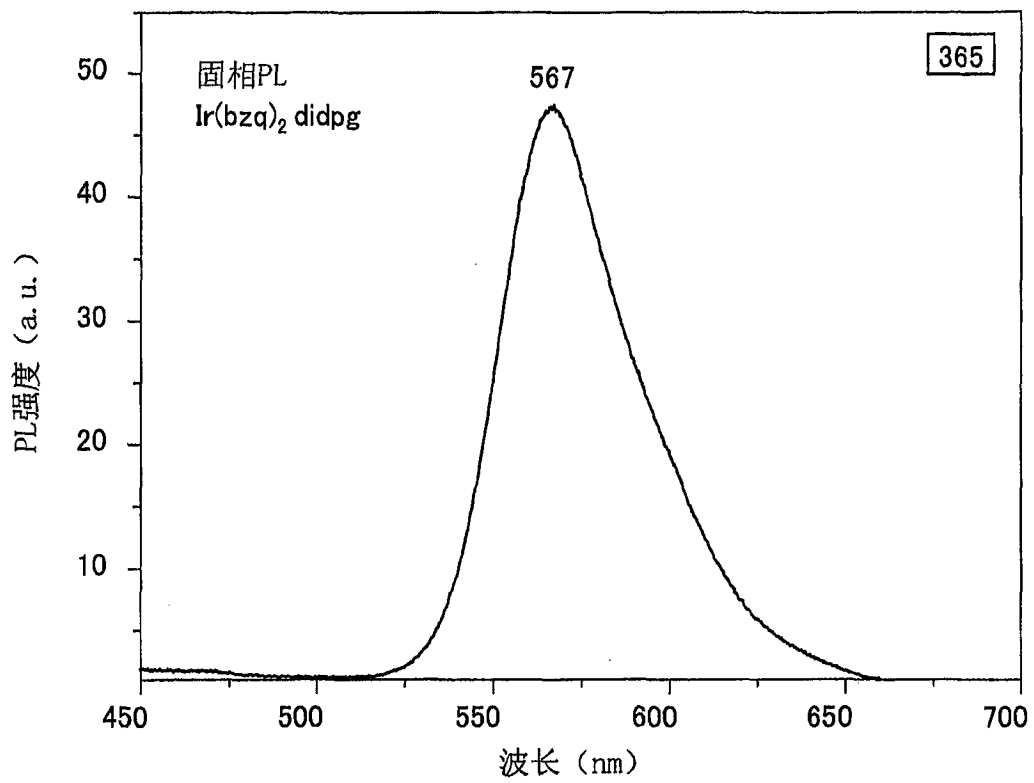


图 25

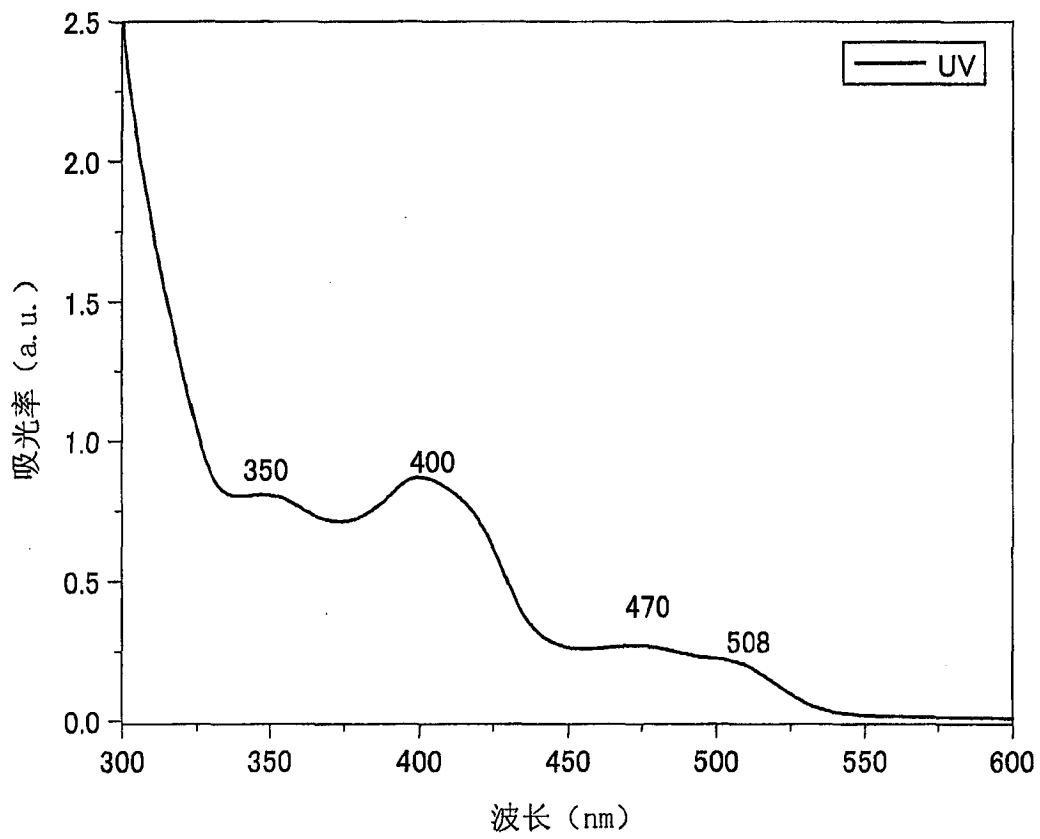


图 26

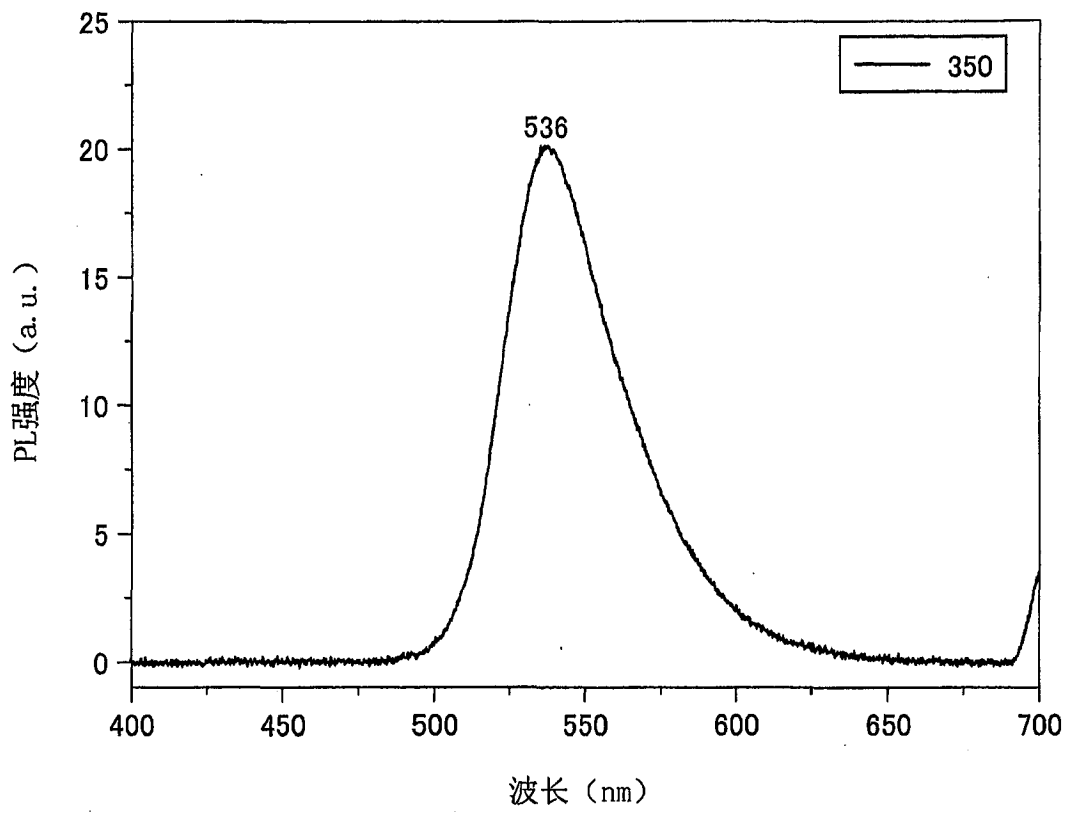


图 27

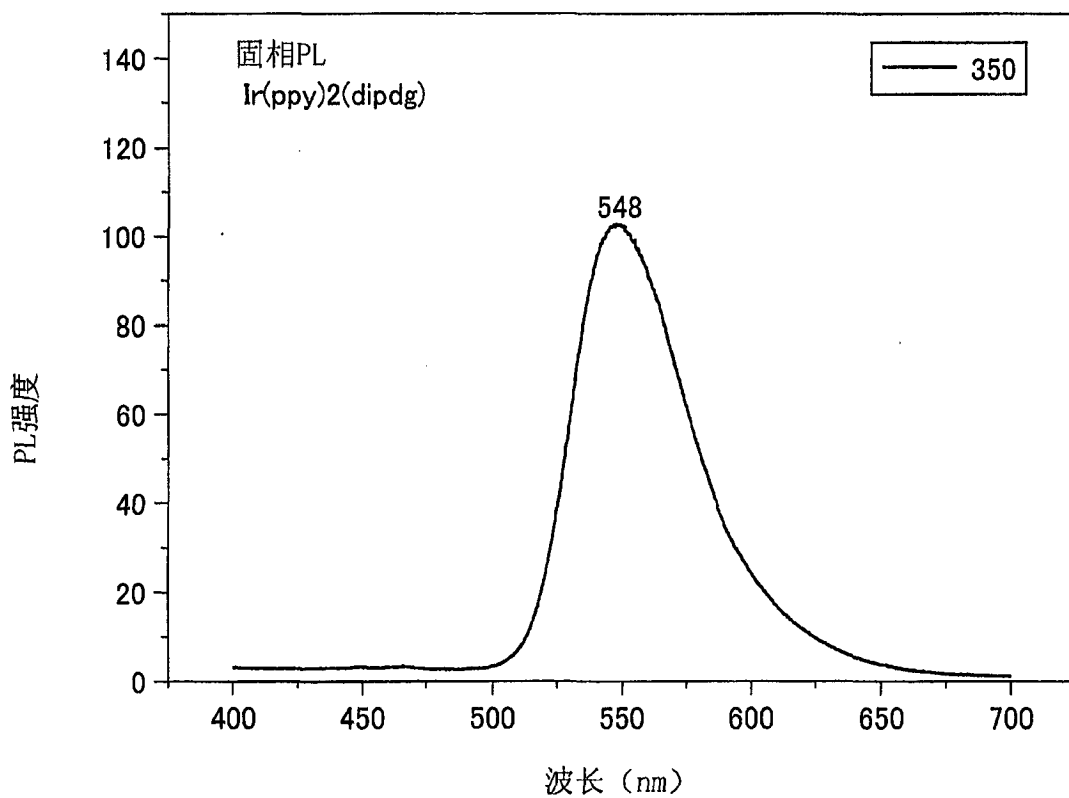


图 28

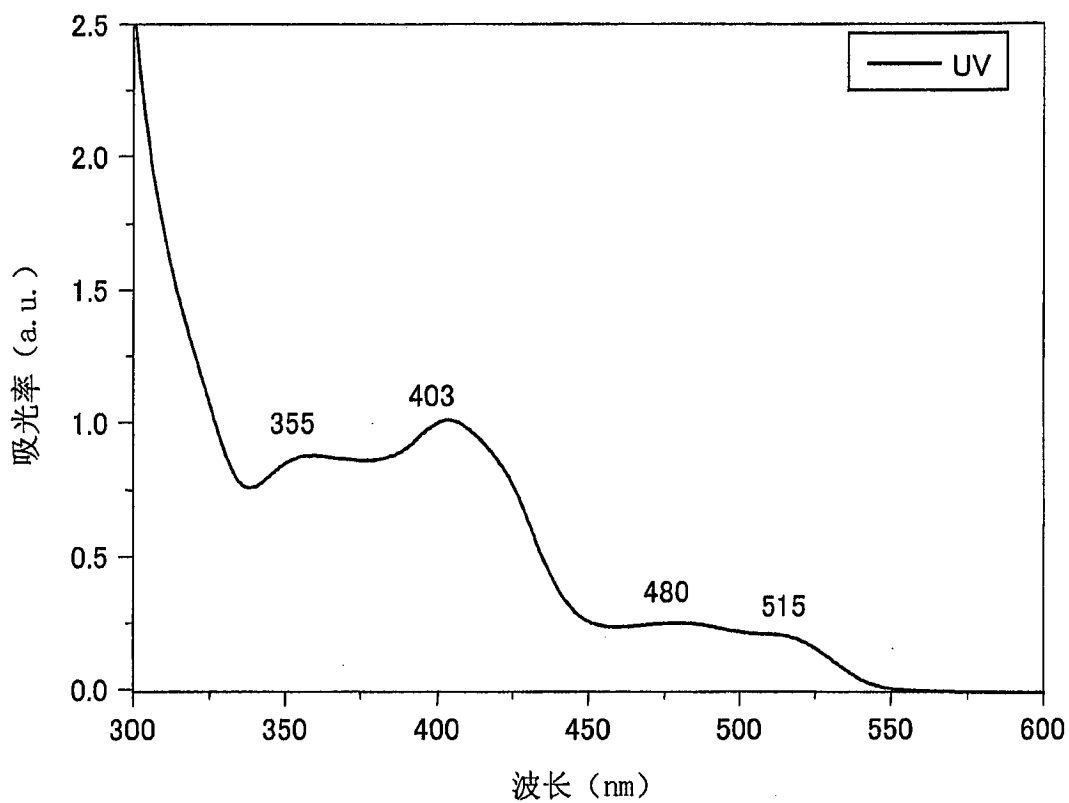


图 29

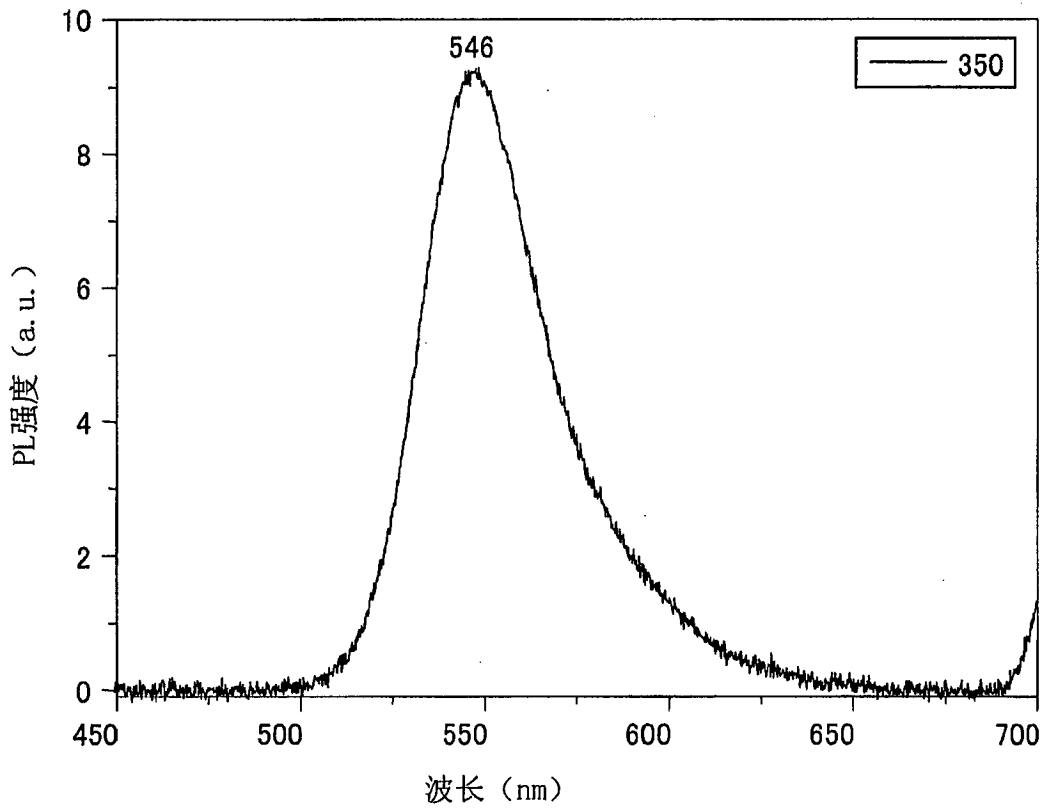


图 30



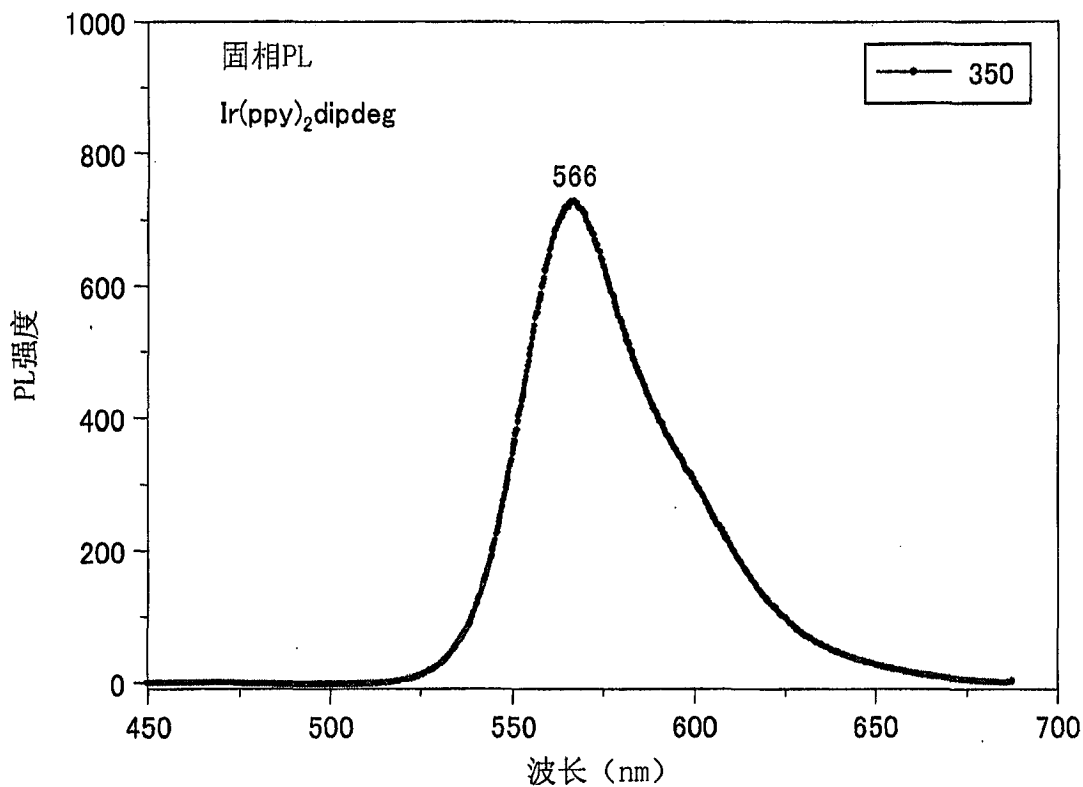


图 31

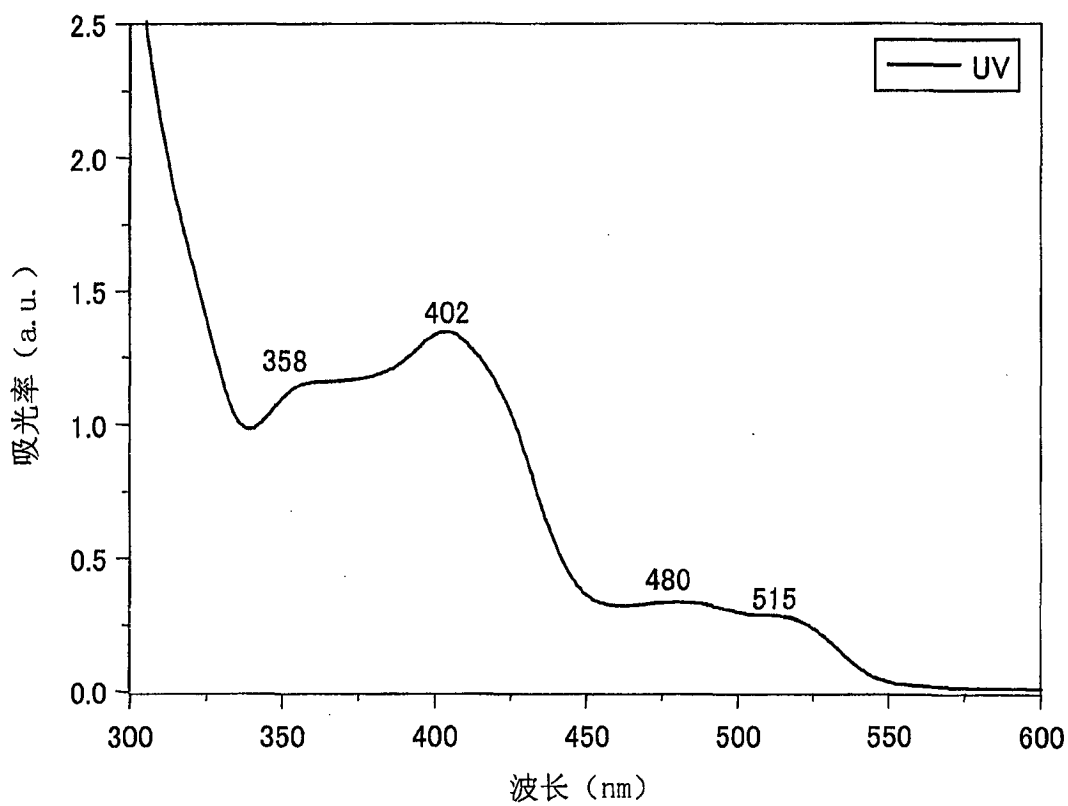


图 32

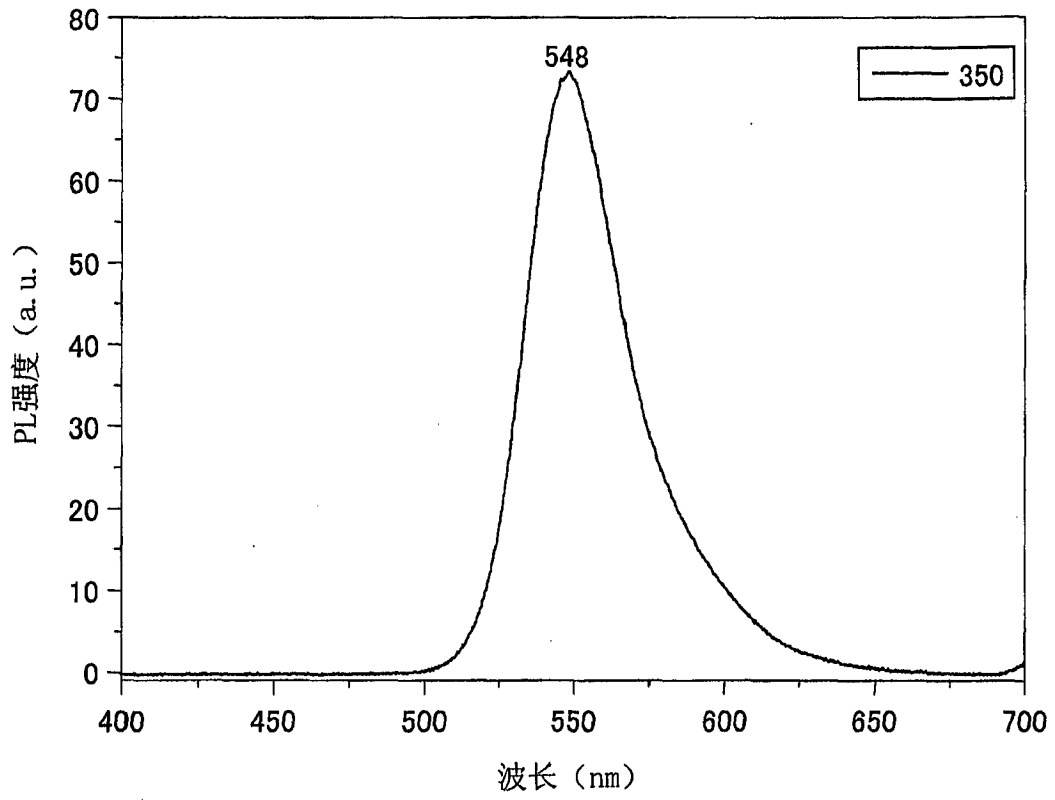


图 33

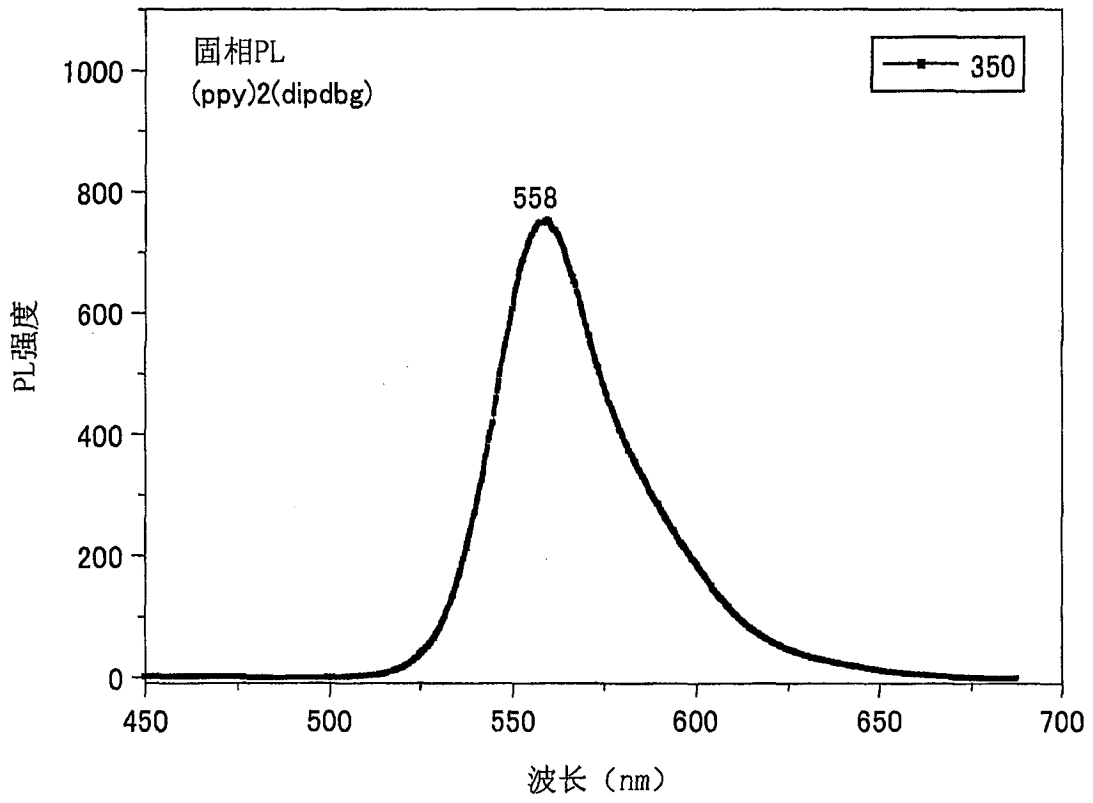


图 34

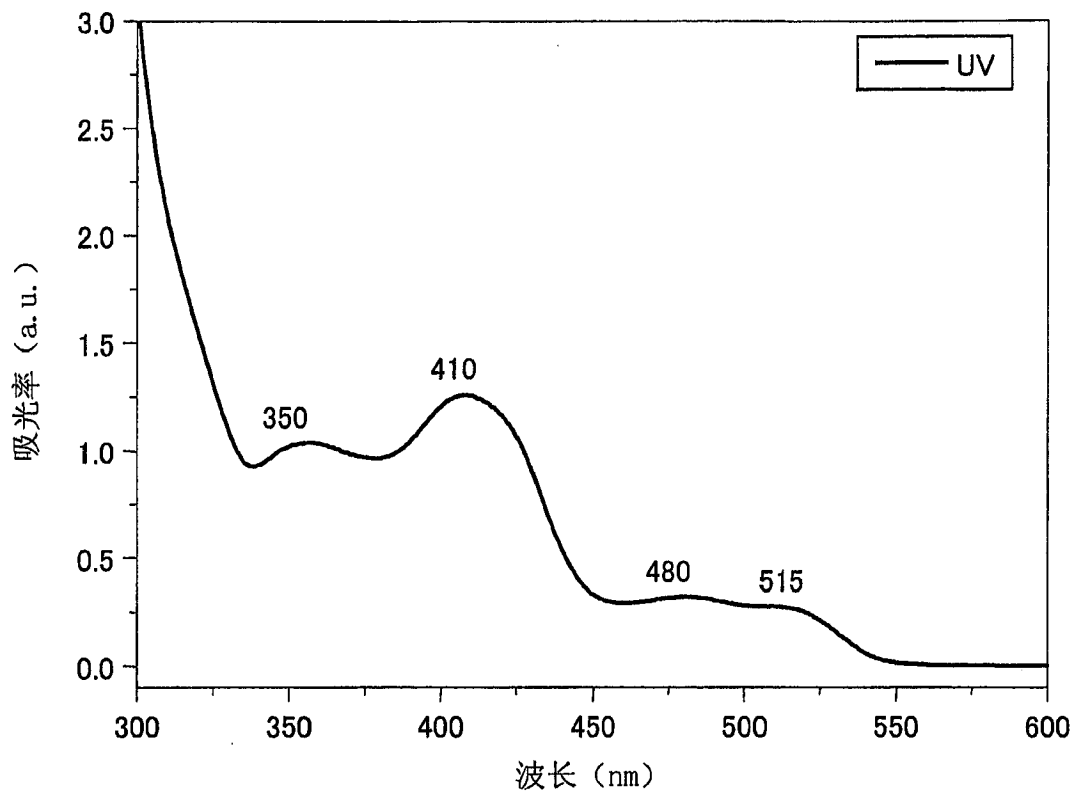


图 35

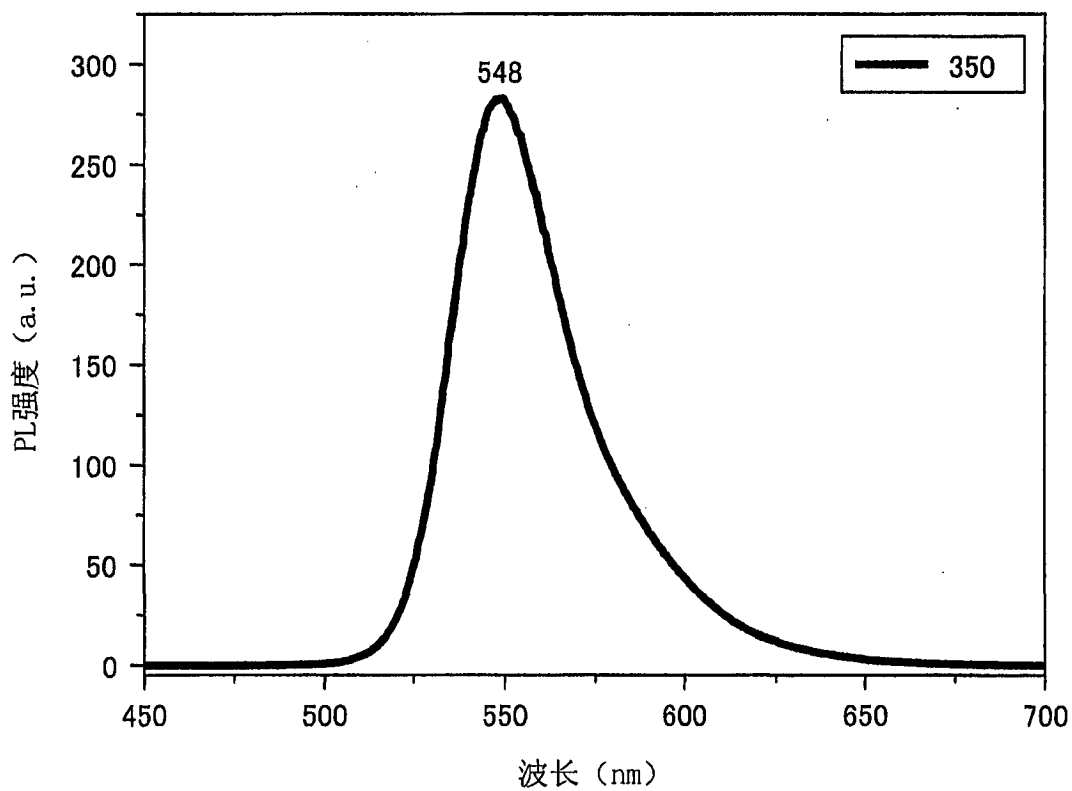


图 36

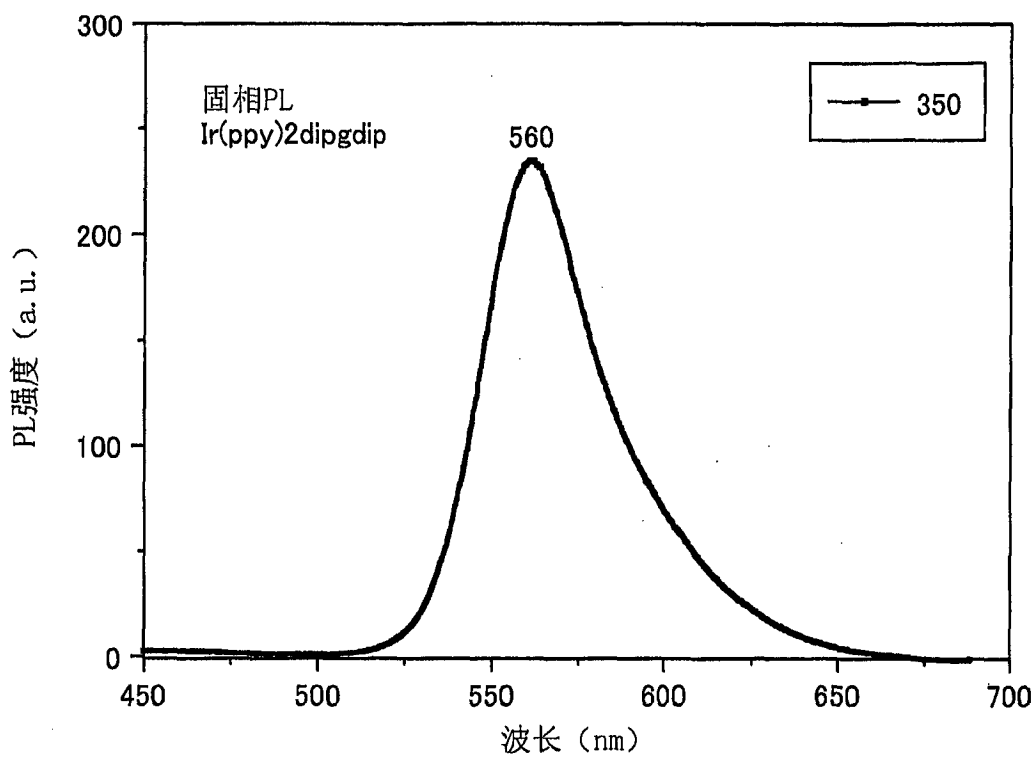


图 37

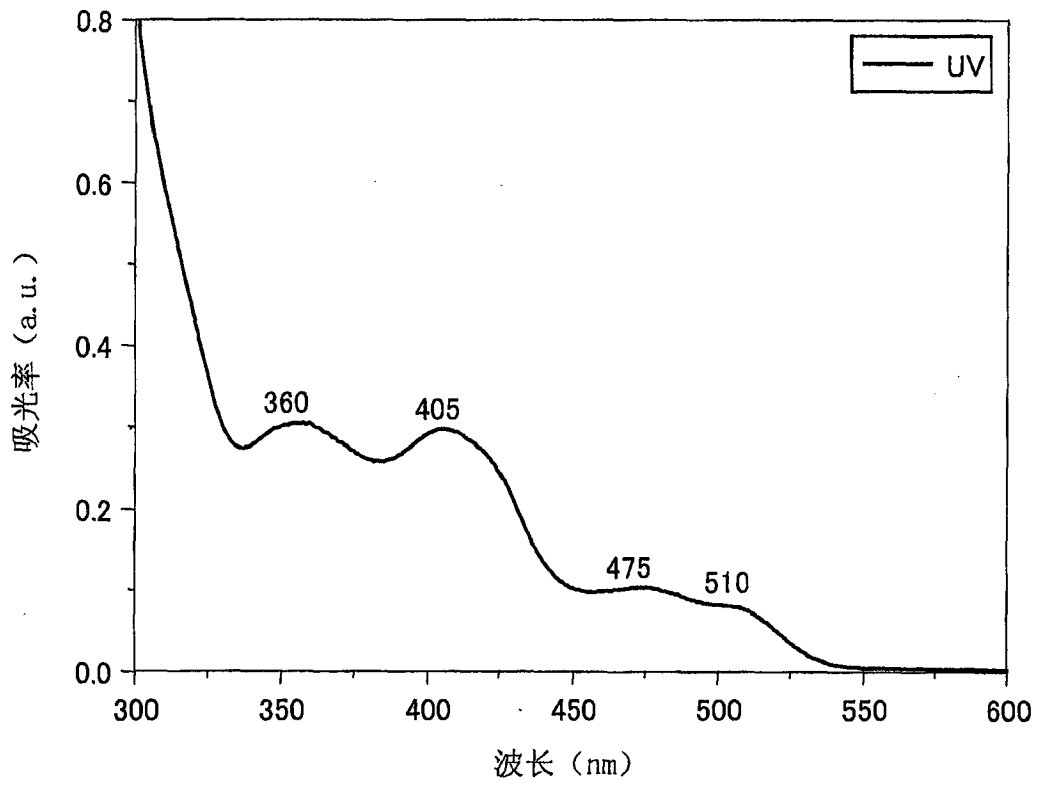


图 38

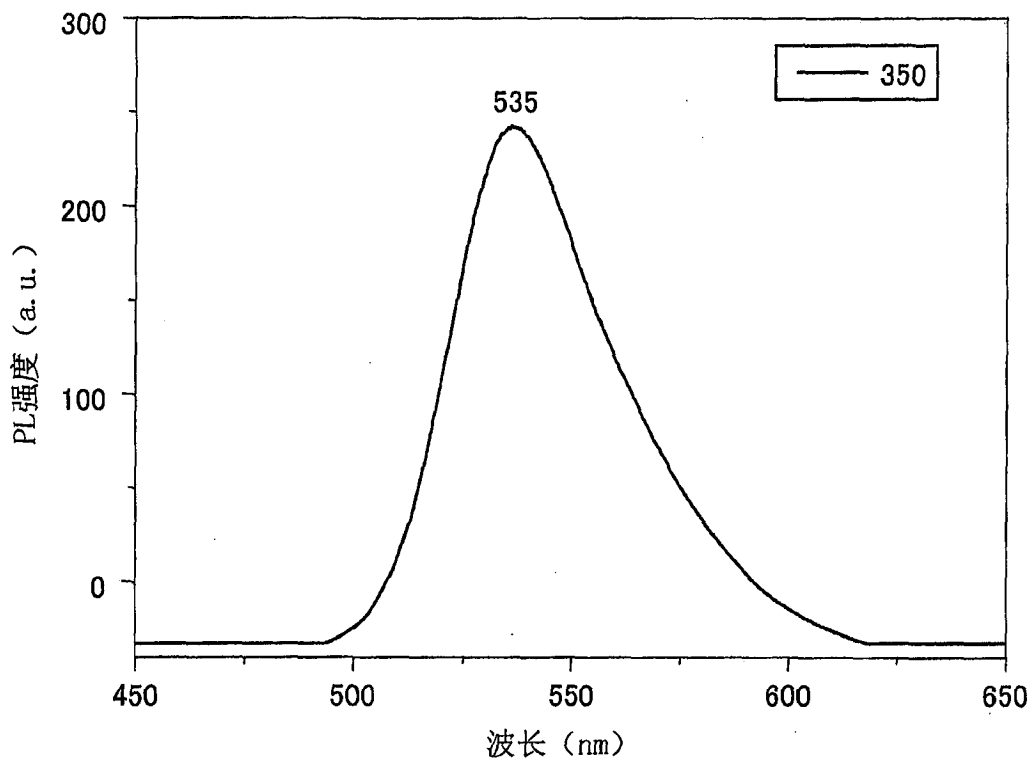


图 39

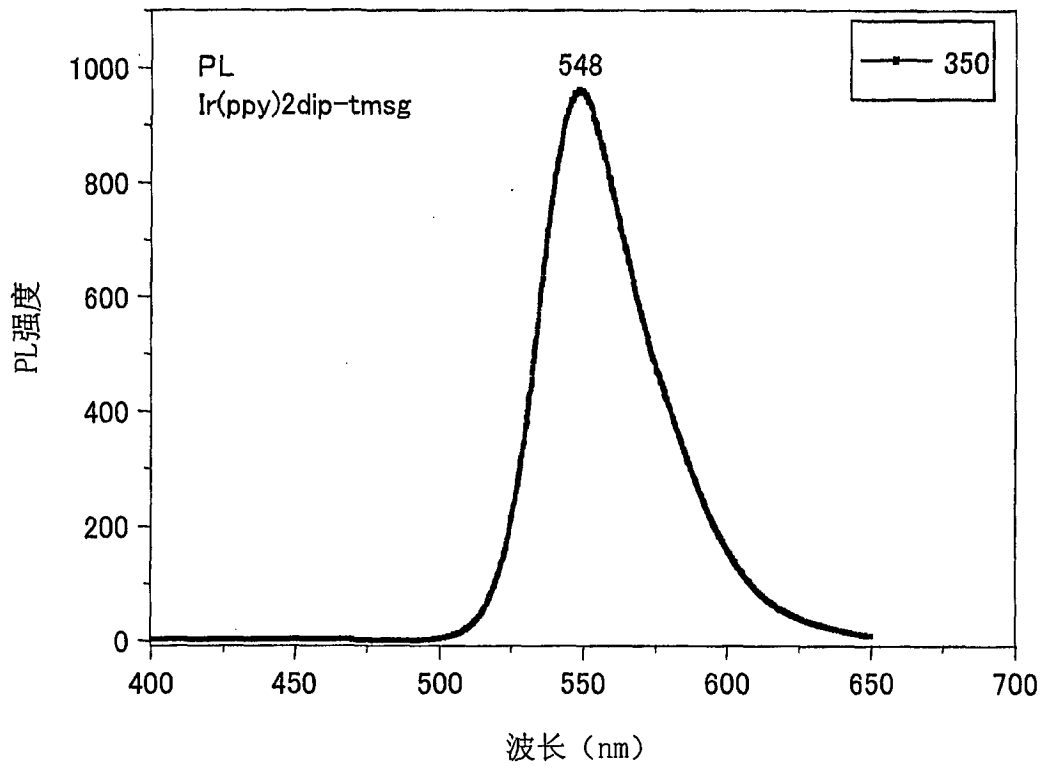


图 40

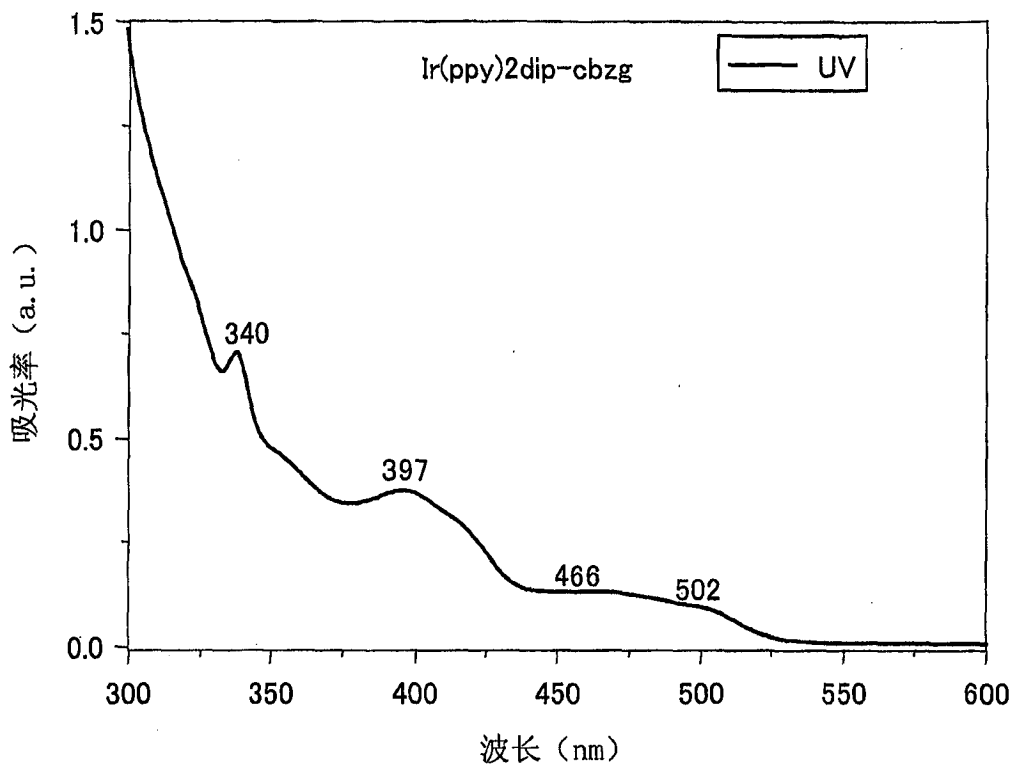


图 41

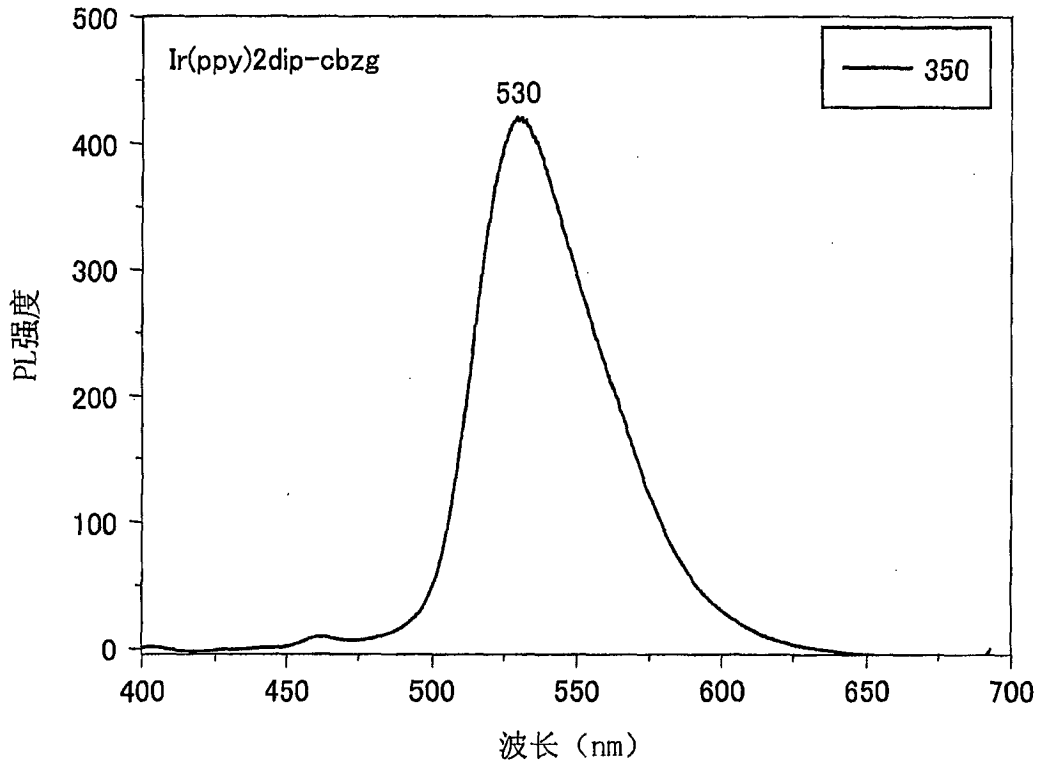


图 42

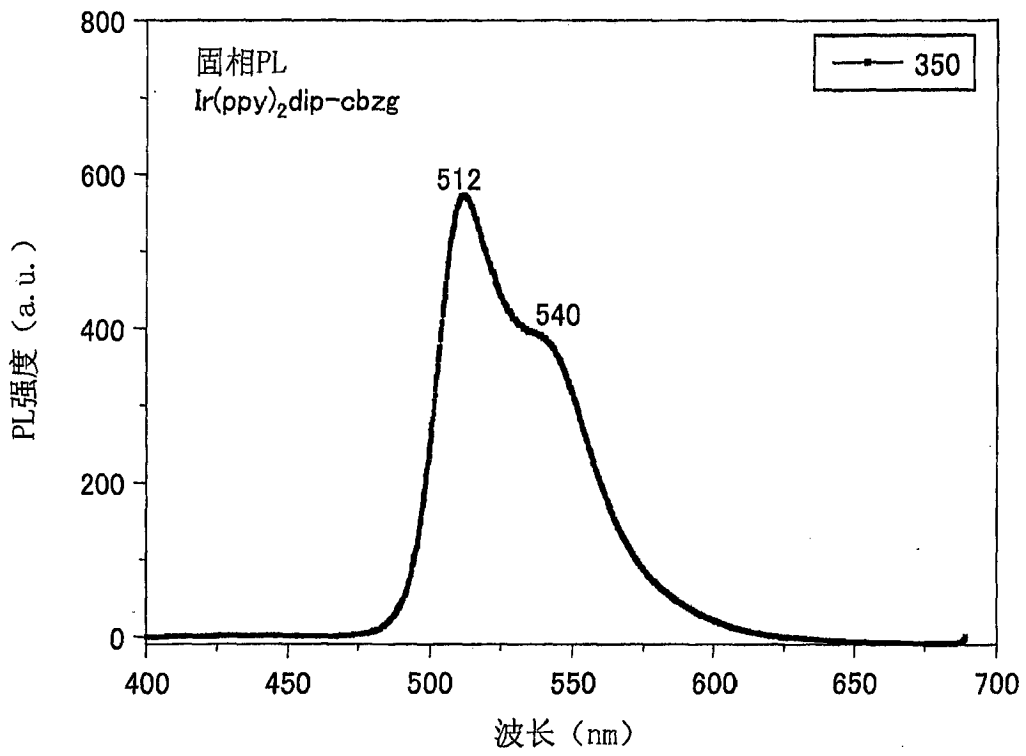


图 43



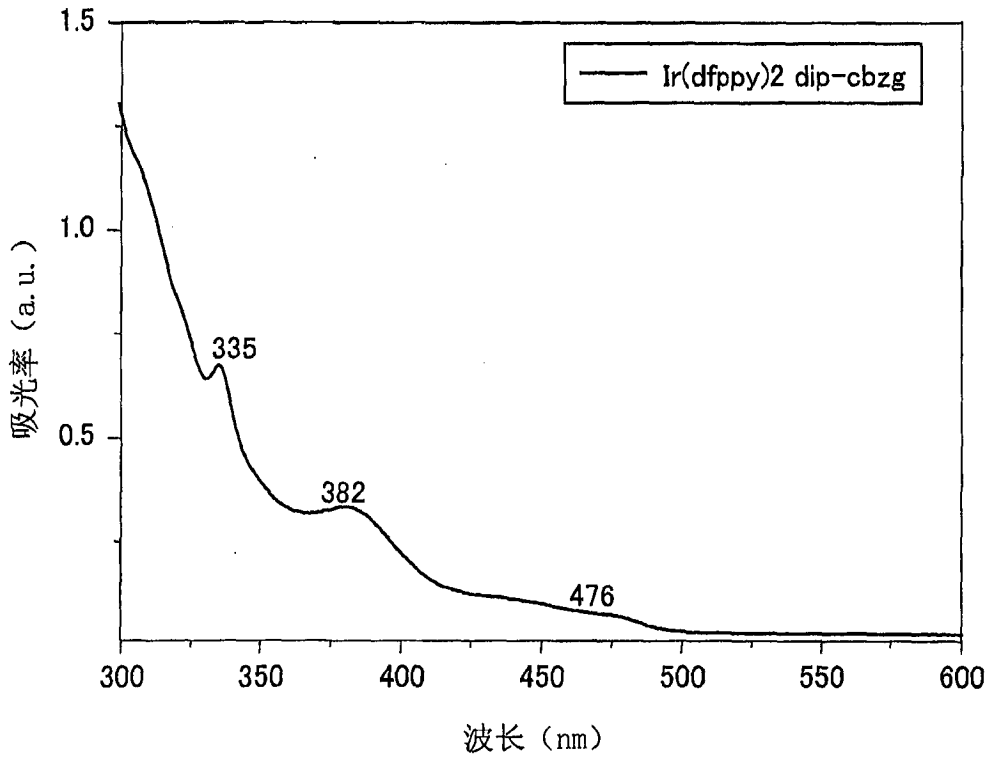


图 44

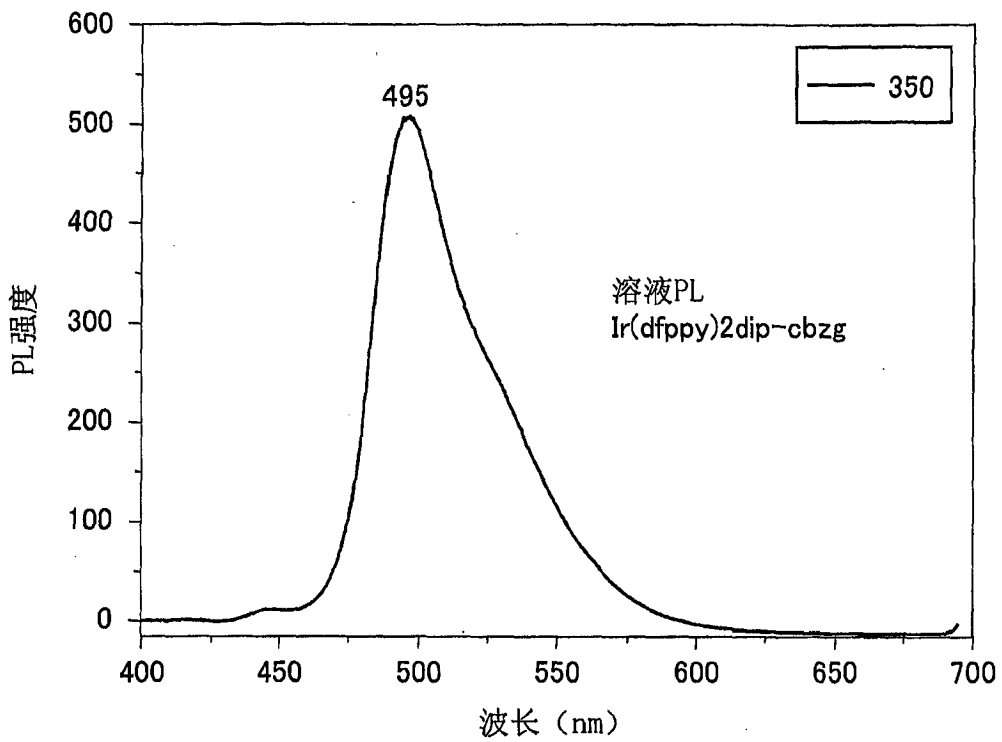


图 45

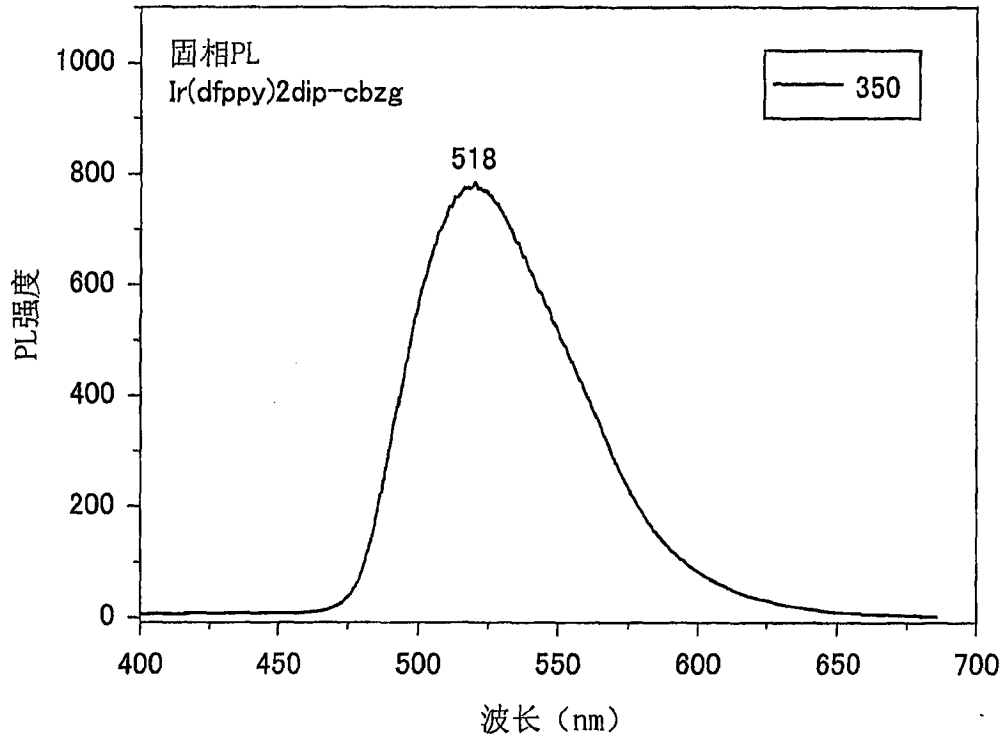


图 46

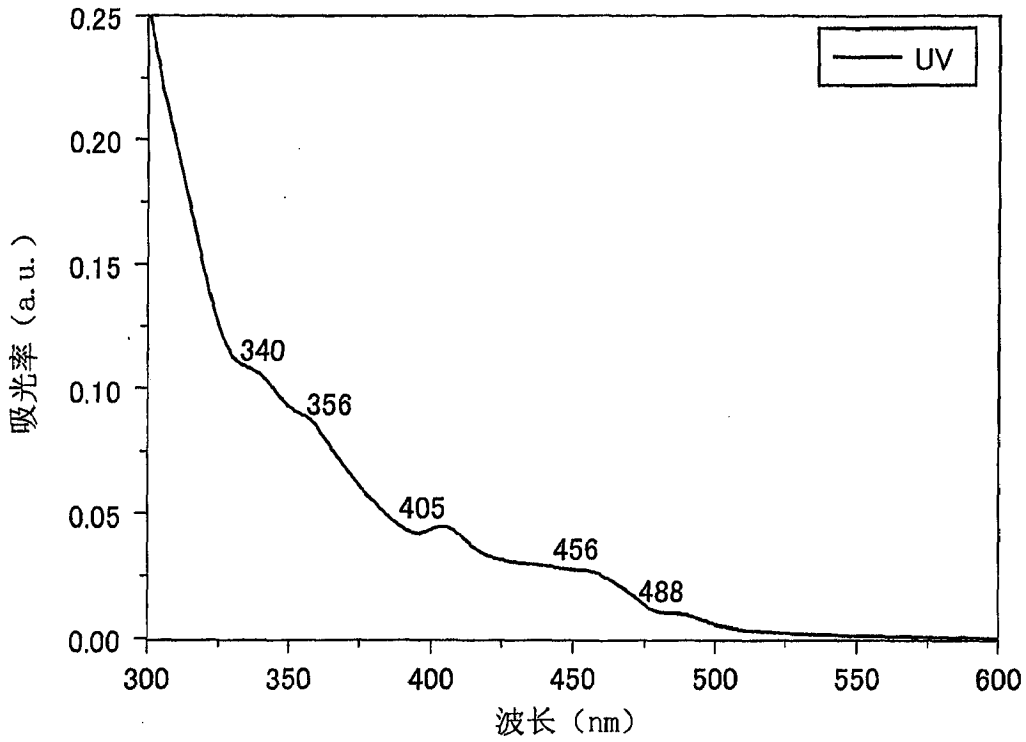


图 47

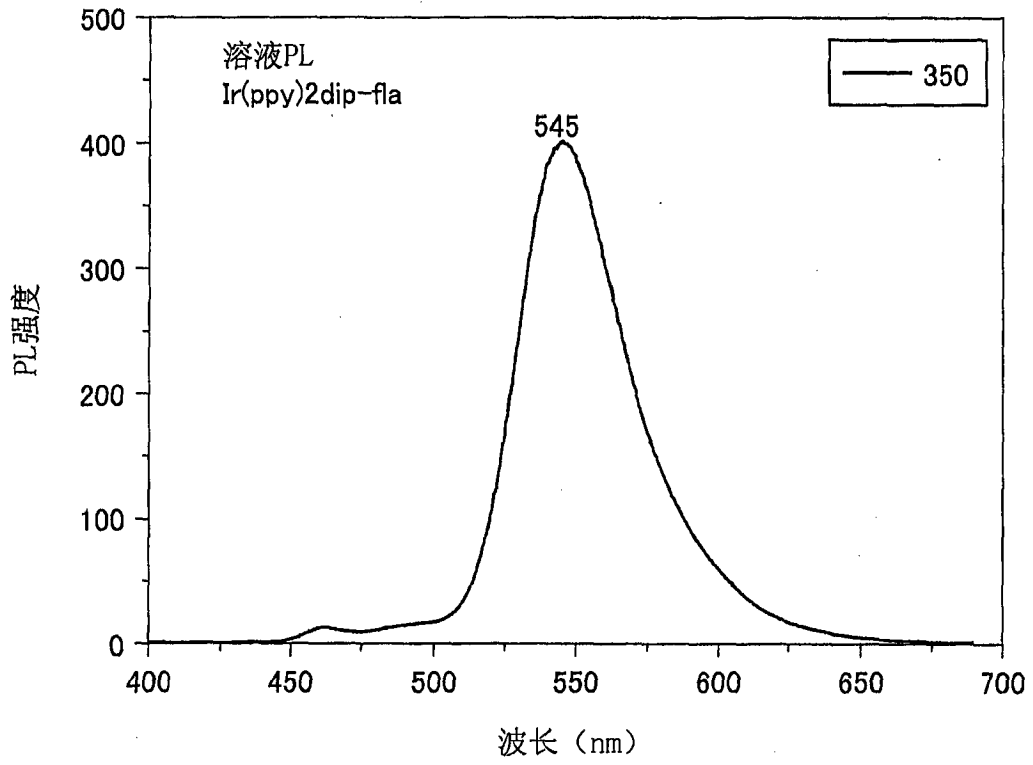


图 48

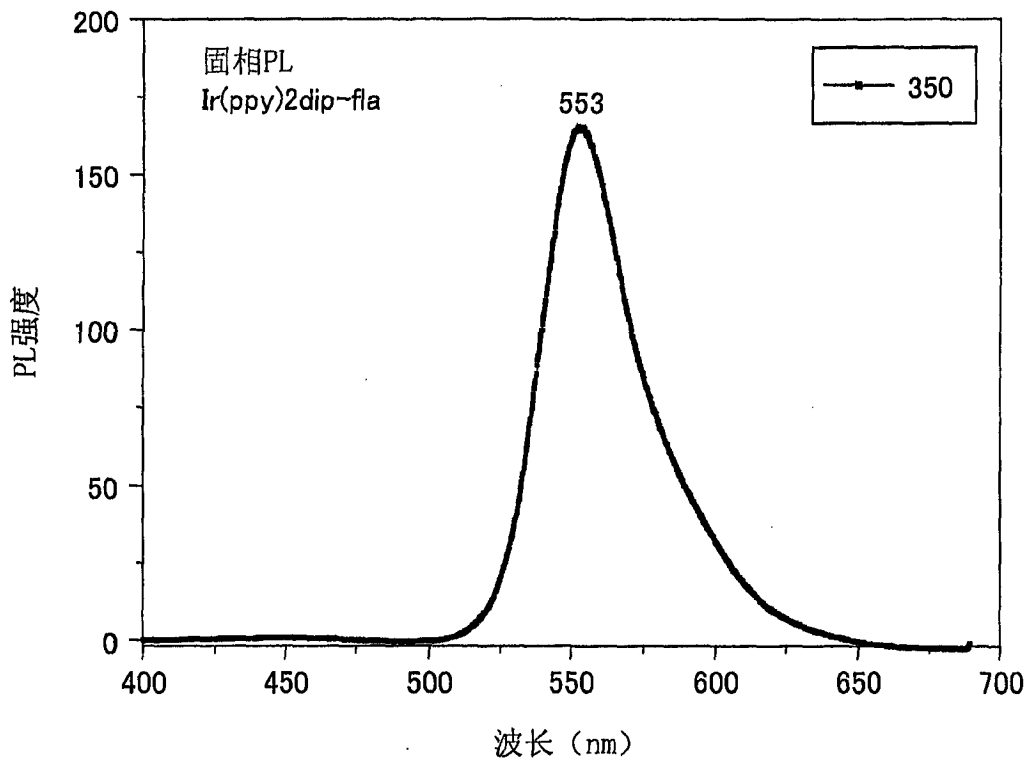


图 49

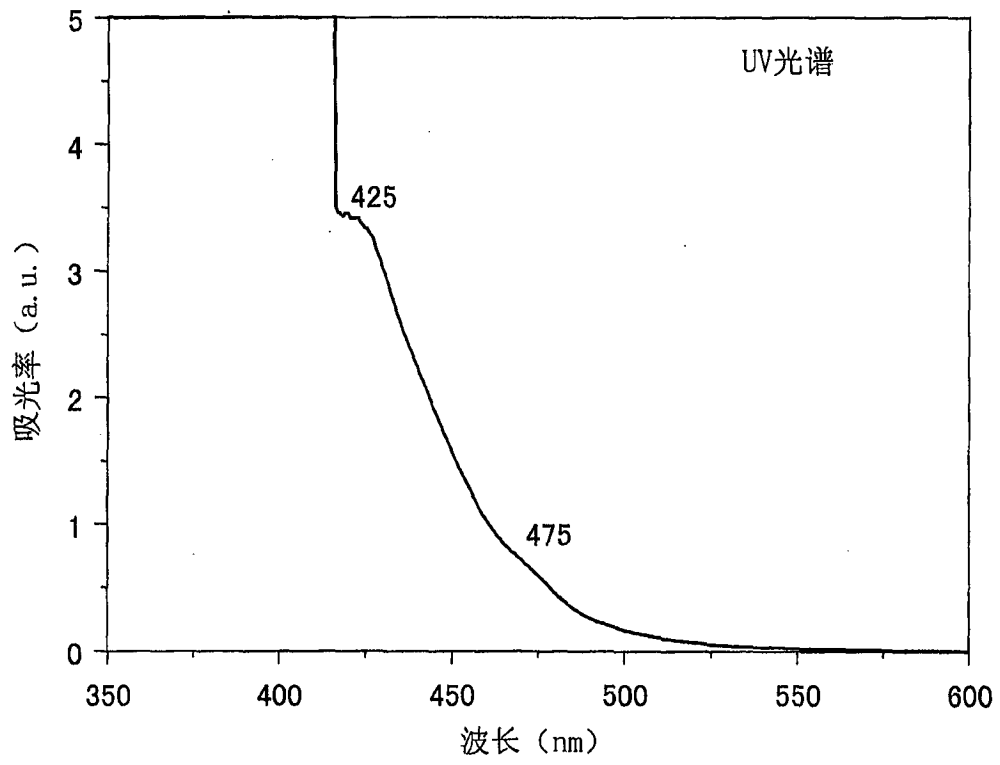


图 50

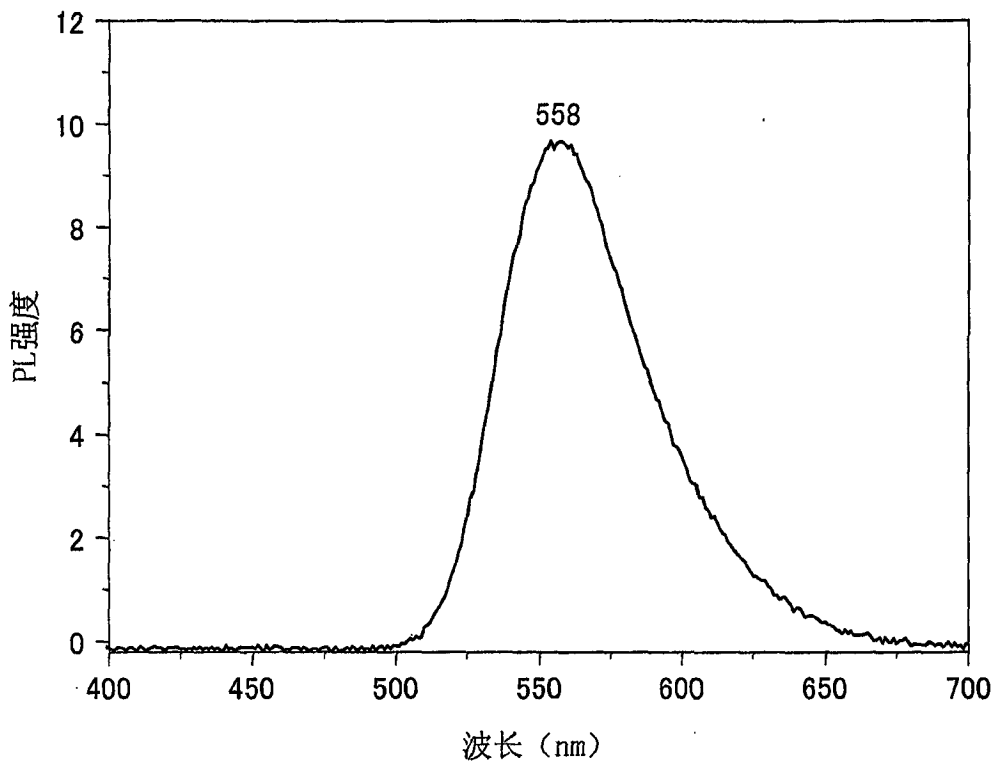


图 51

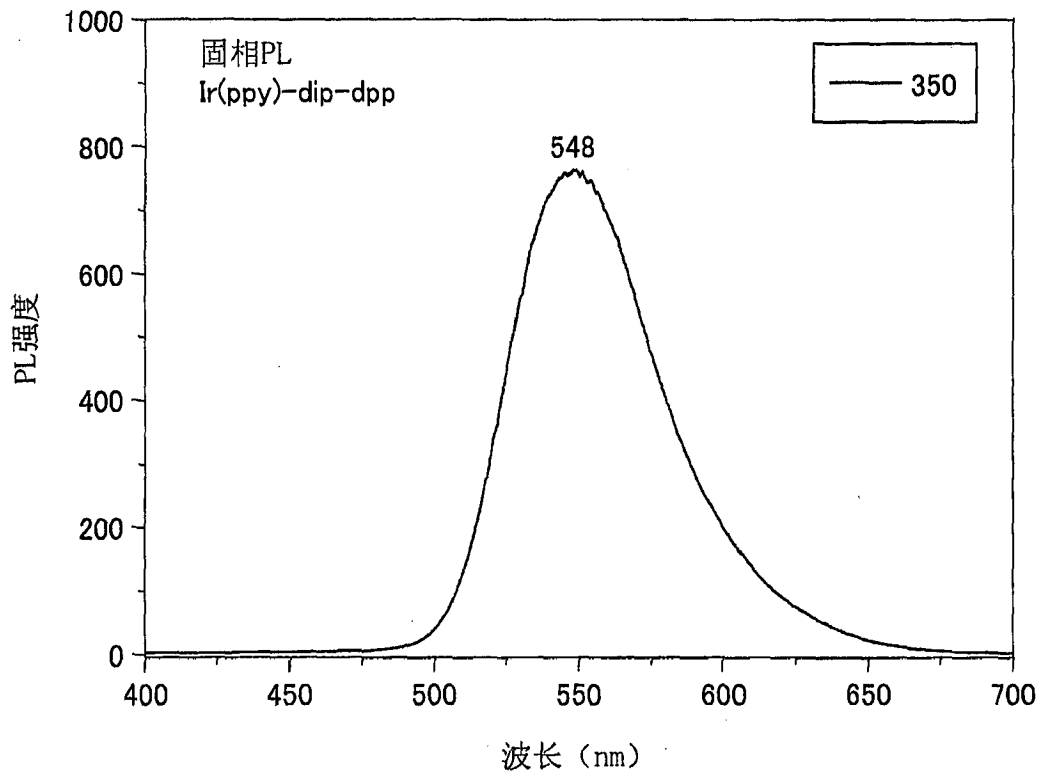


图 52