



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03807802.3

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347182C

[22] 申请日 2003.3.24 [21] 申请号 03807802.3
[30] 优先权
 [32] 2002. 4. 5 [33] DE [31] 10215010.9
[86] 国际申请 PCT/EP2003/003023 2003. 3. 24
[87] 国际公布 WO2003/084972 德 2003. 10. 16
[85] 进入国家阶段日期 2004. 10. 8
[73] 专利权人 默克专利有限公司
 地址 德国达姆施塔特
[72] 发明人 菲利普·施托塞尔 英格丽德·巴赫
 赫伯特·施普赖策 海因里希·贝克
[56] 参考文献
 WO0202714A 2002. 1. 10
 EP1191613A 2002. 3. 27
 EP1138746A 2001. 10. 4
 EP1175128A 2002. 1. 23

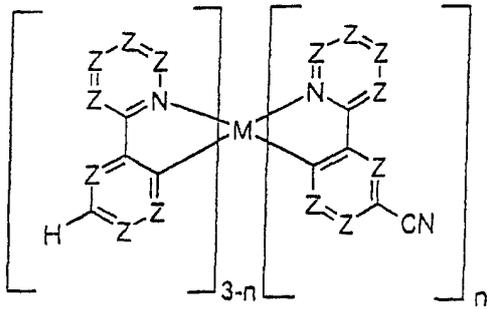
审查员 孙 燕
[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
 任公司
 代理人 樊卫民 杨 青

权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图 2 页

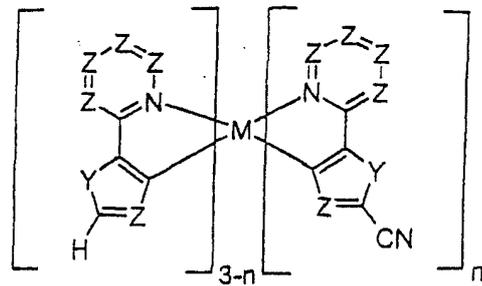
[54] 发明名称
 铈和铀络合物

[57] 摘要
 本发明描述了作为磷光发射体的新型有机金属化合物。这种化合物作为有源元件(即功能性材料)可用于多种不同的应用中,在广义下这些应用可被分在电子工业类中。本发明的化合物由式(I)、(Ia)、(II)、(IIa)、(III)、(IIIa)、(IV)和(IVa)表述。

1. 下式(I)或(II)的化合物:



化合物 (I)



化合物 (II)

其中各符号和标记具有以下含义:

M Rh 或 Ir;

Z 相同或不同, 在每次出现时为 N 或 CR;

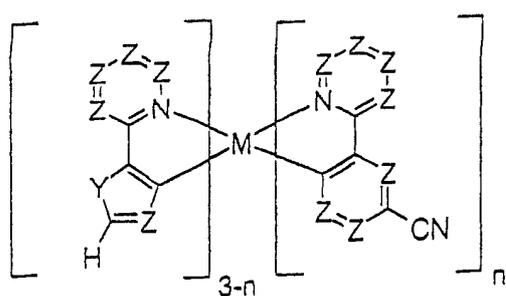
Y O、S 或 Se;

R 相同或不同, 在每次出现时为 H、F、Cl、NO₂、CN、直链或支链或环状的具有 1 到 20 个碳原子的烷基或烷氧基, 其中一个或多个 H 原子可被 F 代替; 或为具有 4 到 14 个碳原子的芳基或杂芳基, 其可被一个或多个非芳香基团 R 取代; 其中在相同环上以及在两个不同环上的几个取代基 R 又可形成另外的单或多环体系;

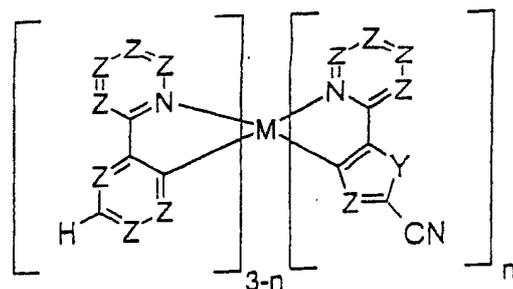
R¹、R² 相同或不同, 为 H 或具有 1 到 20 个碳原子的脂肪或芳香烃基;

n 为 1、2 或 3。

2. 下式(Ia)或(IIa)的化合物:



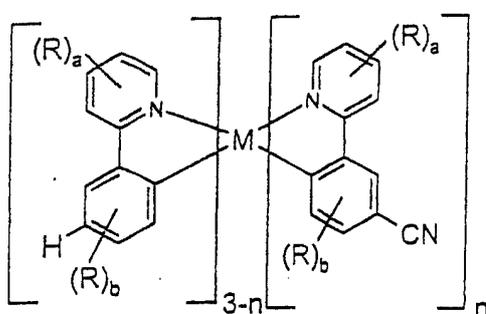
化合物 (Ia) ,



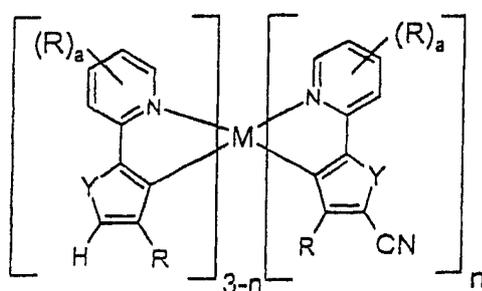
化合物 (IIa)

其中各符号和标记的含义同权利要求 1 中的含义。

3. 下式(III)或(IV)的化合物:



化合物 (III)



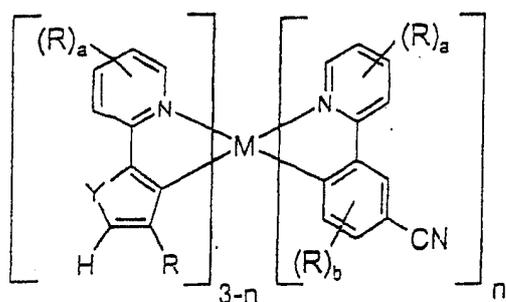
化合物 (IV)

其中符号 M、Y、R、R¹、R²和标记 n 的含义同权利要求 1 中的含义，
和

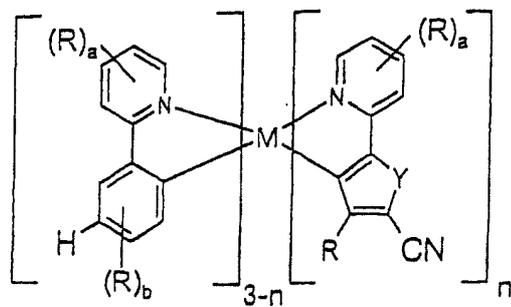
a 为 0、1、2、3 或 4；

b 为 0、1、2 或 3。

4. 下式(IIIa)或(IVa)的化合物:



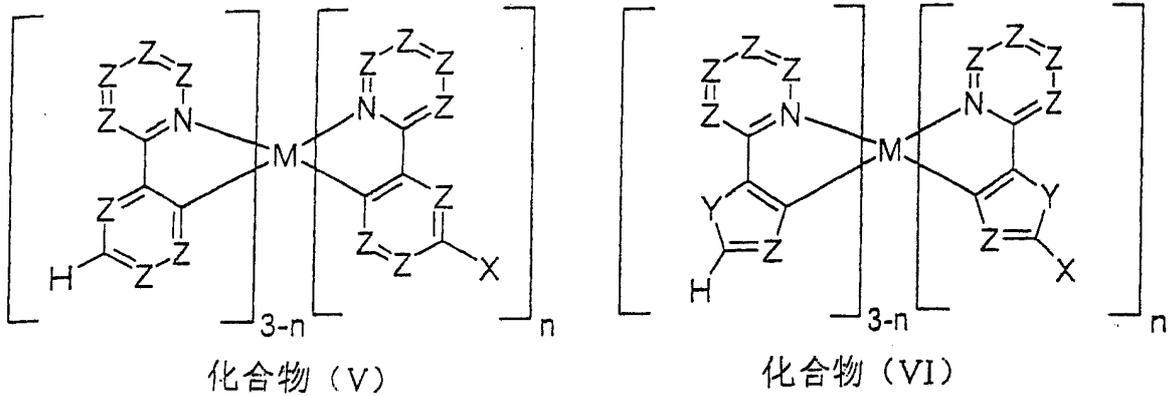
化合物 (IIIa)



化合物 (IVa)

其中各符号和标记的含义同权利要求1和3中的含义。

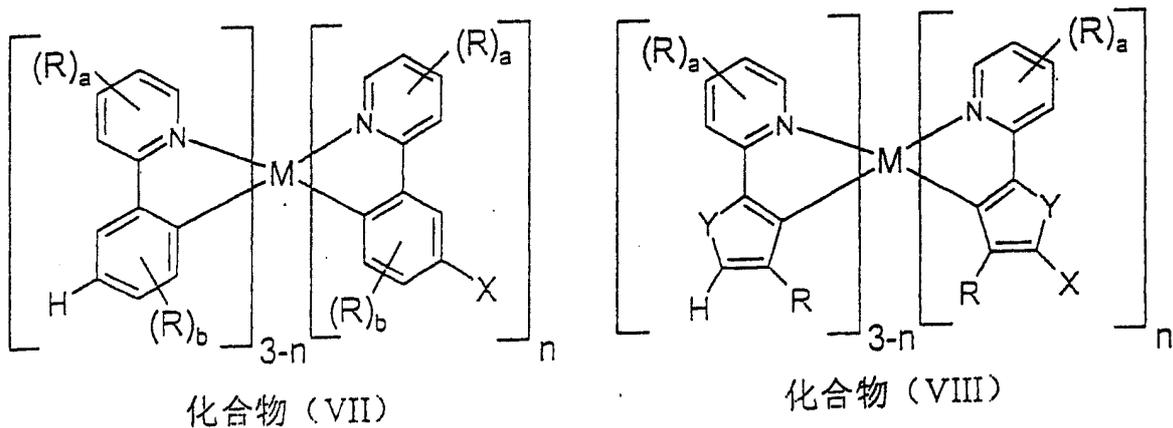
5. 权利要求1的化合物的生产方法，其通过用氰基化试剂转化化合物(V)或(VI)而进行，



其中，

X 为 Cl、Br 或 I，以及其中 M 与各基团和符号 Z、Y、R 和 n 的含义同权利要求1中的含义。

6. 权利要求3的化合物的生产方法，其通过用氰基化试剂转化化合物(VII)或(VIII)而进行，



其中，

X 为 Cl、Br 或 I，以及其中 M 与各基团和符号 Y、R 和 n 的含义同权利要求1中的含义，a 和 b 的含义同权利要求3中的含义。

7. 权利要求 5 或 6 的方法，其特征在于使用包含离子形式的或配位结合形式的氰根离子的化合物。

8. 权利要求 5 或 6 的方法，其特征在于使用氰化铜(I)或氰化镍(II)作为氰基化试剂。

9. 权利要求 5 或 6 的方法，其特征在于使用在锌的存在下和在镍或钯或镍化合物或钯化合物和选择性的含磷添加剂的存在下的氰化锌(II)作为氰基化试剂。

10. 权利要求 8 的方法，其特征在于根据权利要求 8 的氰基化试剂与化合物(V)、(VI)、(VII)和(VIII)的摩尔比为 $1n:1$ 到 $10n:1$ 。

11. 权利要求 9 的方法，其特征在于根据权利要求 9 的氰基化试剂与化合物(V)、(VI)、(VII)和(VIII)的摩尔比为 $1n:1$ 到 $10n:1$ 。

12. 权利要求 9 的方法，其特征在于在根据权利要求 9 的氰基化试剂中氰化锌(II)与锌的摩尔比为 $1:0.1$ 到 $1:0.001$ 。

13. 权利要求9的方法，其特征在于镍、镍化合物、钯或钯化合物与化合物(V)、(VI)、(VII)、(VIII)的摩尔比为 $0.1n:1$ 到 $0.00001n:1$ 。

14. 权利要求 9 的方法，其特征在于含磷添加剂与镍、镍化合物、钯或钯化合物的摩尔比为 $0.5:1$ 到 $1000:1$ 。

15. 包含权利要求 1 到 4 中一项或多项的至少一种化合物的电子元件。

16. 权利要求 15 的电子元件，其特征在于所述电子元件涉及有机发光二极管、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机太阳能电池或有机激光二极管。

铈和铱络合物

在不远的将来,有机金属化合物特别是 d^8 族金属作为有源元件(功能材料)在多种不同的应用中用作功能元件,所述应用在广义上可被分在电子工业类。

基于有机元件的有机电致发光装置(其结构概述参见 US-A-4,539,507 和 US-A-5,151,629)以及它们的单个元件即有机发光二极管(OLED)已经被引入市场,如现有的 Pioneer 公司的具有“有机显示器”的汽车收音机。在不久会引入更多的这种产品。目前仍然需要相当的改善以使这些显示器成为当前具有市场优势的液晶示器(LCD)的真正竞争对手并胜过后者。

过去两年出现的在这方面的发展是使用有机金属络合物,其用磷光代替荧光[M. A. Baldo, S. Iamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999,75,4-6]。

由于理论的自旋统计学的原因,通过使用有机金属化合物作为磷光发射体可能产生最高为四倍的能量和功率效率。这一新发展是否被认可在很大程度上取决于能否发现适当的装置组成,其还能够在 OLED 中实现这些优点(与荧光的单线态发射相比较,磷光为三重态发射)。作为实际应用的基本条件,本文特别提及长的使用寿命、抗温度负荷的高的稳定性,和低负载和工作电压以能够用于移动应用。

另外,必需有得到相应的有机金属化合物的有效的化学途径。对有机铈和有机铱化合物特别有兴趣。在后一种情况中,能够有效地得到相应的衍生物的途径是决定性重要的,特别是考虑到铈和铱的价格。

至今在文献中描述了具有磷光发射体作为发色团元件的 OLED 的两种设计类型。

第一种类型(类型1)典型地具有以下层状结构[M. E. Thompson等人, Proceedings of SPIE, 31.07-02.08.2000, San Diego, USA, 第4105卷, 119-124页]:

载板=基材(通常为玻璃或塑料膜),

透明阳极(通常为氧化铟锡, ITO),

空穴传输层: 通常基于三芳基胺衍生物,

电子传输和发射层: 这一层由掺杂有磷光发射体的电子传输材料组成,

电子传输层: 通常基于三-8-羟基喹啉铝(AlQ_3),

阴极: 按照惯例, 这时使用具有低放射功能的金属、金属组合或金属合金, 诸如例如 Al-Li。

第二种类型(类型2)典型地具有以下层状结构[T. Tsutsui 等人, Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38, L 1502-L 1504]:

1. 载板=基材(通常为玻璃或塑料膜),

2. 透明阳极(通常为氧化铟锡, ITO),

3. 空穴传输层: 通常基于三芳基胺衍生物,

4. 基质和发射层: 这一层由通常基于掺杂有磷光发射体的三芳基胺衍生物的基质材料组成,

5. 电子传输/空穴阻断层: 通常基于氮杂环烯 (azoclenes),

6. 电子传输层: 通常基于三-8-羟基喹啉铝(AlQ_3),

7. 阴极: 按照惯例, 这时使用具有低放射功能的金属、金属组合或金属合金, 诸如例如 Al-Li。

还可能从薄的透明阴极使光退耦。这些装置被相应地构建(根据应用)、连接并最后还进行密封, 因为按照惯例这种装置的寿命在水和/或氧的存在下剧烈减少。

上述 OLED 的特性数据显示了两个缺点：一方面，前述的基于三-原金属化 (tris_orthometalised) 铱络合物不适合于构建有效蓝色 OLED，特别是不适合于构建深蓝色 OLED，因为没有一个是已知的磷光发射体发出深蓝色，即发射波长 λ_{\max} 小于 465 nm。

然而，深蓝色磷光发射体具有决定性的重要作用，特别是对于彩色显示器的生产而言，因为其必需具有原色：红色-绿色-蓝色。

另一方面，从效率-发光度曲线看出，随着发光度增加效率显著减小。这意味着在实践中需要的高发光度只能通过高的功率输入实现。然而，大功率输入需要便携装置(移动电话、膝上型电脑等)的电池电源大。此外，大的功率输入在极大程度上转化为热，导致显示器的热损伤。

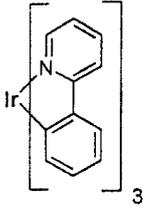
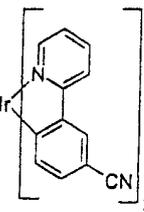
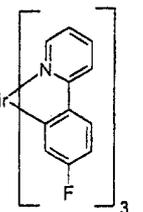
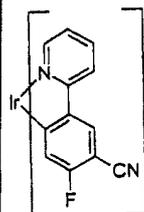
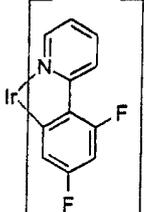
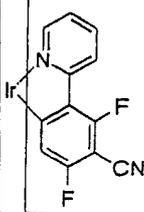
现有技术的缺点产生以下问题。一方面需要制造例如蓝色特别是深蓝色的三重态发射体，另一方面即使在高发光度下效率-发光度曲线也尽可能是线性的三重态发射体必须是可得到的。

作为本发明的主题，5'-单-、5',5"-二-和 5',5",5"'-三-氰基官能团化的三-原金属化有机铱和有机铱化合物—相应于化合物(I/Ia)、(II/IIa)、(III/IIIa)或(IV/IVa)-，是生产高效率的三重态发射体的最关键的模块。通过适当的氰基官能团化，有可能调节重要的物料性质，这里只提出几种性质如磷光发射波长即颜色，发射体的磷光量子效率和氧化还原和温度稳定性作为例子。

5'-单-、5',5"-二-和 5',5",5"'-三-氰基官能团化的三-原金属化有机铱和有机铱化合物—相应于化合物(I/Ia)、(II/IIa)、(III/IIIa)或(IV/IVa)-的类别是新的，至今在文献中没有描述，但是作为纯物质，它们的有效制备和可利用性对于许多电-光学应用是非常重要的。

令人惊讶地，已经发现三重态发射体的磷光发射波长即发射光的“颜色”随着在 5'-、5''-和 5'''-位引入氰基官能团经历蓝移（参见表 1）。

表 1：5-取代对吸收和磷光的影响

参考实施例 1	实施例 1	参考实施例 2	实施例 2	参考实施例 3	实施例 3
					
$\lambda_{\text{max,发射}}$ 535 nm	$\lambda_{\text{max,发射}}$ 515 nm	$\lambda_{\text{max,发射}}$ 514 nm	$\lambda_{\text{max,发射}}$ 464 nm	$\lambda_{\text{max,发射}}$ 470 nm	$\lambda_{\text{max,发射}}$ 452 nm
绿色	深绿色	深绿色	浅蓝色	蓝绿色	深蓝色

$\lambda_{\text{max,发射}}$ ：电致发光带的最大值

除在发光装置中直接使用本发明的主题即 5'-单-、5',5''-双-和 5',5'',5'''-三一氰基官能团化的三-原金属化有机铱和有机铱化合物(相应于化合物(I/Ia)、(II/IIa)、(III/IIIa)或(IV/IVa))之外，所述化合物对于生产高效率的三重态发射体也是最关键模块，因为氰基官能团可通过在文献中描述的已知方法转化为许多官能。根据文献中已知的方法从已知结构出发可得到醇、胺、醛和羧酸以及它们的衍生物，而且得到杂环烯化合物，如氮杂环烯（azolene）、二氮杂环烯（diazolene）、三氮杂环烯（triazolene）、oxazolinene、氧氮杂环烯（oxazolene）、一氧二氮杂环烯（oxadiazolene）、硫氮杂环烯（thiazolene）、一硫二氮杂环烯（thiodiazolene）等、以及它们的苯并稠合衍生物。

5'-单-、5',5''-双-和 5',5'',5'''-三一氰基官能团化的三-原金属化有机铱和有机铱化合物以及它们的制备方法是新的，至今在文献中没有描

述。这具体是对与金属中心结合的卤代芳香族配体的氰基化，即通过氰基官能团取代卤素官能团对金属络合物进行氰基化。然而，这些氰基化合物作为纯物质的有效的制备和可利用性对于多种电光学应用是非常重要的。

令人惊讶地，已经发现从 5'-单-、5',5''-双-和 5',5'',5'''-三-卤素取代的三-原金属化有机铈和有机铈化合物(V)和(VI)[根据未公布的 DE 10109027.7 制备]出发，即从有机金属芳香卤化物出发，选择性地在过渡金属、过渡金属化合物和含磷添加剂的存在下，并适当地选择反应参数如反应温度、反应介质、浓度和反应时间，通过用过渡金属氰化物化学计量的转化或通过用过渡金属氰化物的催化转化，选择性地在重结晶之后以 90-98%收率和根据 NMR 和 HPLC >99 %的纯度具有重现性地得到方案 1 和 2 的新的氰基取代的有机金属化合物(I/Ia)、(II/IIa)、(III/IIIa)或(IV/IVa)，而无需使用色谱纯化过程(参见实施例 1-6)。

上述方法的特征在于具有三个性质：

第一，配位结合的芳香卤化物即有机金属芳香卤化物的这种形式的选择性 5'-单-、5',5''-双-和 5',5'',5''' -三-氰基化是出乎意料的和未知的。

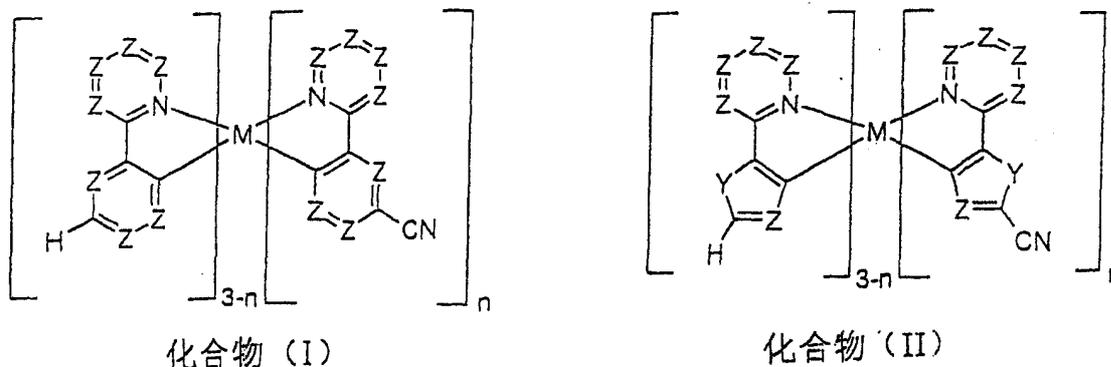
第二，实现的高转化率（反映在分离产品的具有重现性的很好收率）是出乎意料的并对配位结合的芳香卤化物的氰基化是唯一的。

第三，不经昂贵的色谱纯化，选择性地在重结晶之后以根据NMR和HPLC为> 99 %的很好纯度得到化合物。这对于在光电元件中应用，或更精确地说用作用于制备适当化合物的中间产物是必不可少的。

如上所述，本发明的化合物在以前没有被描述过，因此是新的。

因此，方案1的化合物(I)和(II)是本发明的主题，

方案1:



其中各符号和标记具有以下含义:

M Rh、Ir;

Z 相同或不同，在每次出现时为 N、CR;

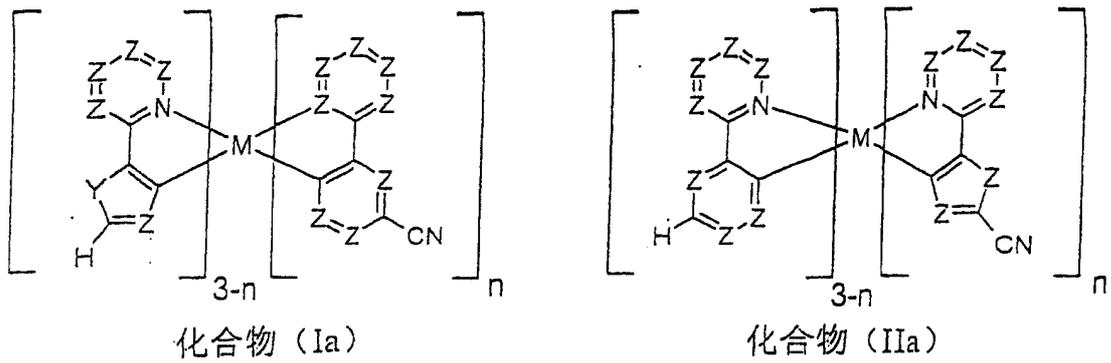
Y O、S、Se;

R 相同或不同，在每次出现时为 H、F、Cl、NO₂、CN、直链或支链或环状的具有 1 到 20 个碳原子的烷基或烷氧基，其中一个或多个不相邻的 CH₂ 基团可被 -O-、-S-、-NR¹-、或 -CONR²- 代替且其中一个或多个 H 原子可被 F 代替; 或为具有 4 到 14 个碳原子的芳基或杂芳基，所述芳基或杂芳基可被一个或多个非芳香基团 R 取代; 其中在相同环上或在两个不同环上的几个取代基 R 又可形成另外的单或多环体系;

R¹、R² 相同或不同，为 H 或具有 1 到 20 个碳原子的脂肪或芳香烃基;

n 为 1、2 或 3;

本发明的实施方案的另外的形式由那些 Rh 和 Ir 络合物表示，其同时具有化合物(I)类型和化合物(II)类型的配体，即混合配体体系。这些由方案2的式(Ia)和(IIa)描述:

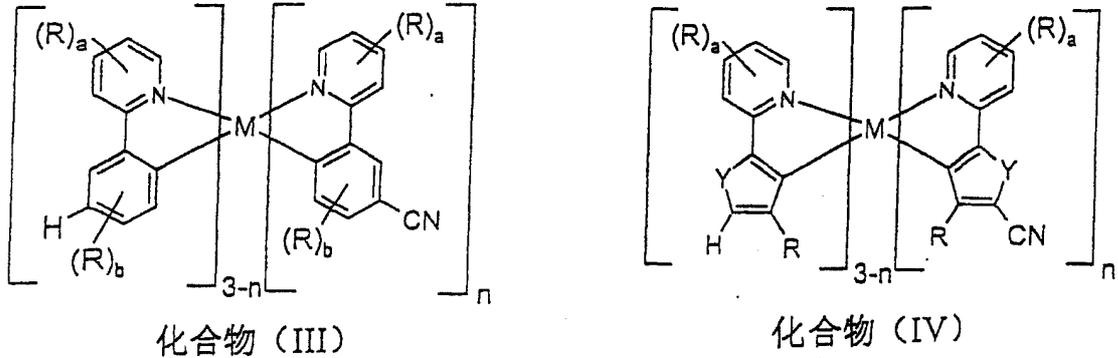


其中各符号和标记具有式 (I) 和 (II) 中所述含义。

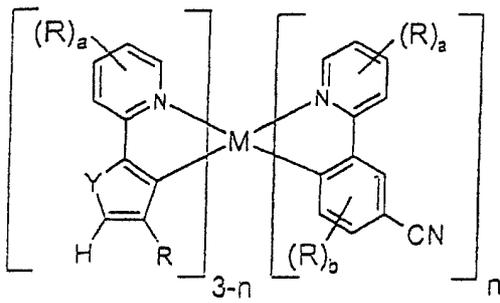
优选的本发明的化合物(I)、(Ia)、(II)和(IIa)中符号Y = O、S。

还优选的本发明的化合物是其中通过氮给体原子与金属M结合的环是吡嗪一、哒嗪一、嘧啶一、或三嗪杂环。

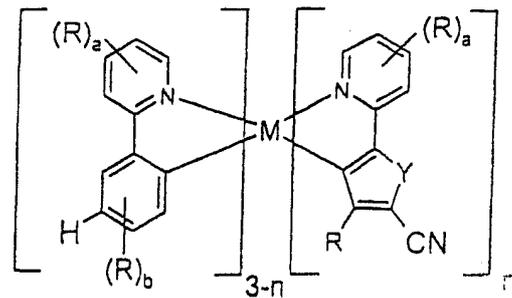
特别优选的是本发明的式(III)、(IV)的化合物，



或本发明的实施方案的其它形式，即，如式 (IIIa) 和 (IVa) 所描述的，同时具有化合物 (III) 的类型和化合物 (IV) 类型的那些配体即混和配体体系的那些铈和铱络合物。



化合物 (IIIa)



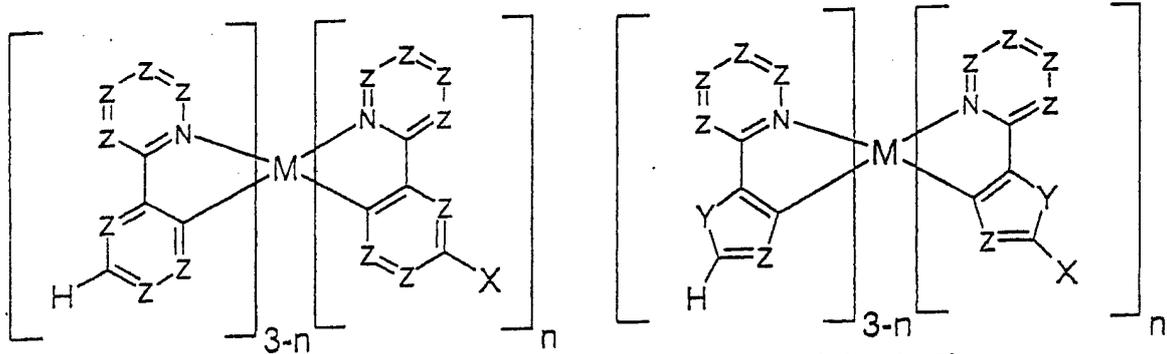
化合物 (IVa)

其中各符号和标记具有式 (I) 和 (II) 的含义, 和

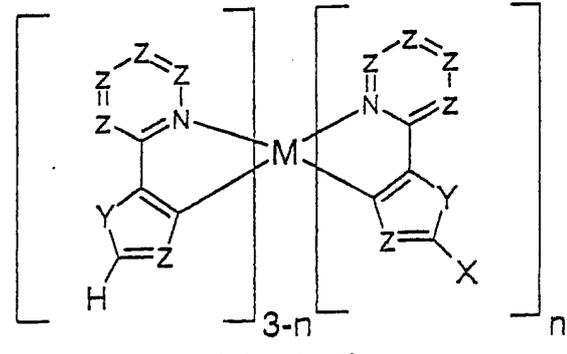
a 为 0、1、2、3 或 4, 优选 0、1 或 2, 特别优选 0 或 1;

b 为 0、1、2 或 3, 优选 0 或 1。

本发明的另一个主题是通过用氰基化试剂分别对化合物 (V) 和 (VI) 转化而制备化合物 (I) 和 (II) 的方法,



化合物 (V)



化合物 (VI)

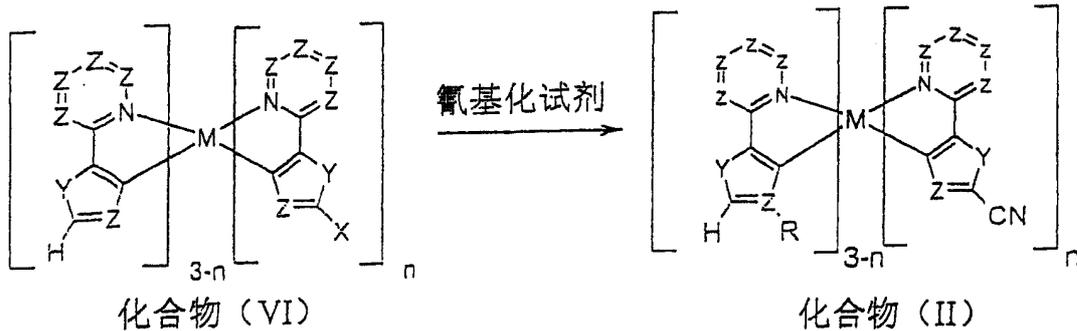
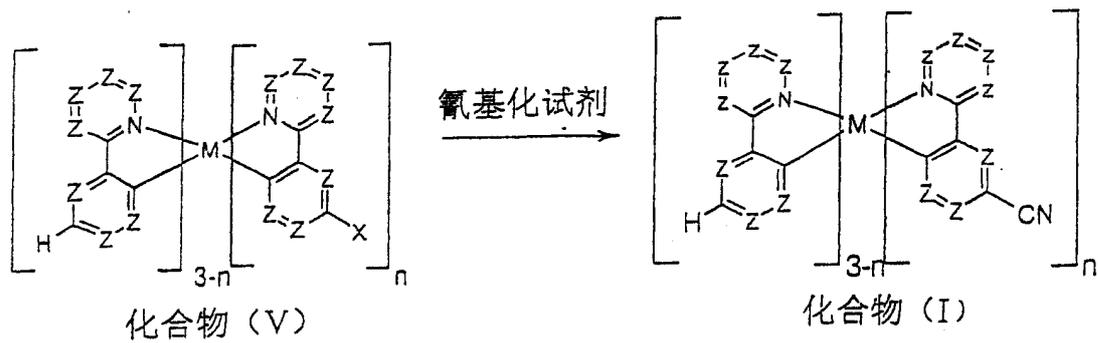
其中,

x 为 Cl、Br 或 I,

和 M、Z、基团 R 和标记 a 和 b 及 n 分别具有在化合物 (I) 和 (II) 中所述的含义。

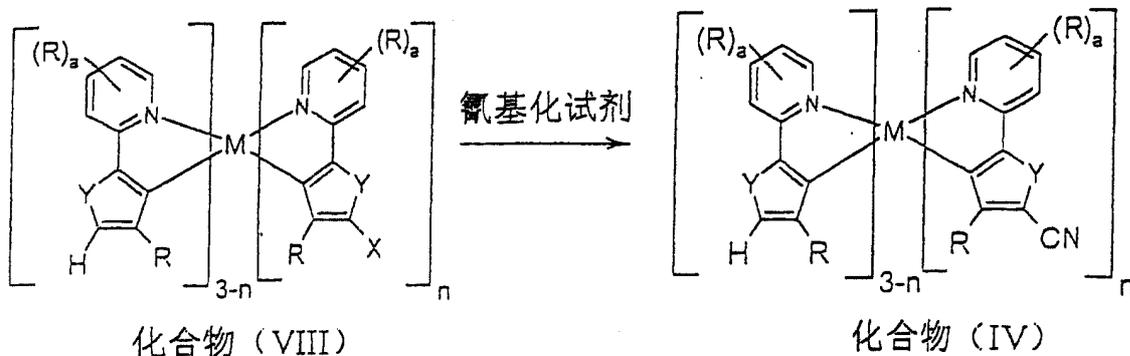
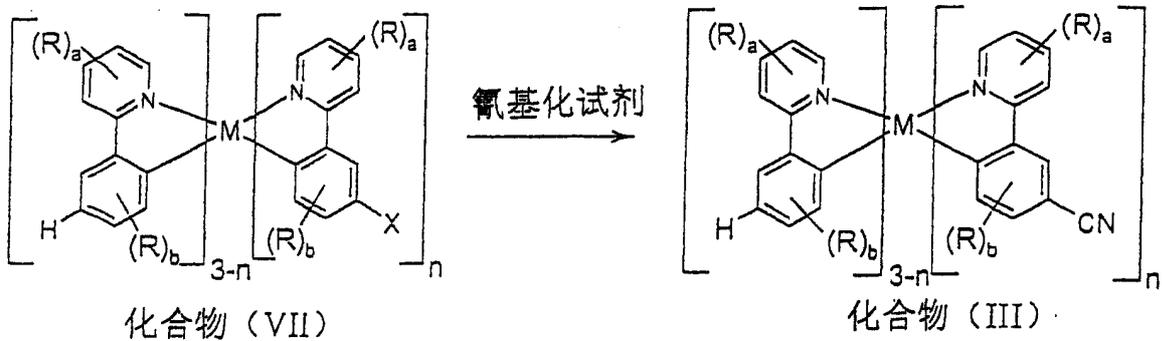
本发明的方法由方案 2 说明:

方案 2:



本发明的另一个主题是通过用氰基化试剂分别对化合物 (VII) 和 (VIII) 进行转化而制备化合物 (III) 和 (IV) 的方法, 如方案3所示:

方案3



作为氰基化试剂, 使用包含离子形式的或配位结合形式的氰根离子的化合物。本发明的氰化物来源是那些包含离子或配位结合形式的

氰根离子的化合物，因此为例如氰化钠、氰化钾、氰化镁、氰化四乙铵、氰化四丁铵、氰化镍(II)、氰化铜(I)、氰化银(I)、氰化锌(II)，或二氰基铜(I)酸钠和钾、四氰基铜(II)酸钠和钾、四氰基锌(II)酸钠和钾、四氰基镍(II)酸钠和钾、四氰基钯(II)酸钠和钾。

优选的氰基化试剂一方面是过渡金属氰化物，诸如例如氰化铜(I)或氰化镍(II)。这些氰基化试剂在以下称为氰基化试剂(1)。

另外优选的氰基化试剂是在锌的存在下以及在镍或钯或镍化合物或钯化合物和选择性地含磷添加剂的存在下的氰化锌(II)。这些氰基化试剂在以下称为氰基化试剂(2)。

本发明的用于氰基化试剂(2)的镍或镍化合物为例如元素镍；海绵镍；硅藻土载镍；氧化铝载镍；二氧化硅载镍；碳载镍；乙酸镍(II)；乙酰丙酮镍(II)；氯化镍(II)；溴化镍(II)；碘化镍(II)； NiL_2X_2 类型的加成化合物，其中X相当于氯、溴、碘，L相当于中性配体诸如例如氨、乙腈、丙腈或苄腈；硝酸镍(II)；硫酸镍(II)；草酸镍(II)；双环辛二烯镍(0)。

本发明的用于氰基化试剂(2)的钯或钯化合物为例如元素钯；海绵钯；钯黑；活性炭载钯；氧化铝载钯；二氧化硅载钯；碱金属或碱土金属的碳酸盐如碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸锶、或碳酸钡载钯；硫酸锶或硫酸钡载钯；或为钯化合物诸如例如乙酸钯(II)；三氟醋酸钯(II)；丙酸钯(II)；乙酰丙酮钯(II)；氯化钯(II)；溴化钯(II)；碘化钯(II)； PdL_2X_2 类型的加成化合物，其中X相当于氯、溴、碘，和L相当于中性配体诸如例如氨、乙腈、丙腈、苄腈或环辛二烯；硝酸钯(II)；硫酸钯(II)；四胺乙酸钯(II)；四(乙腈)四氟硼酸钯(II)；四氰基钯酸钠和四氰基钯酸钾；四(三苯膦)钯(0)和三(二亚苄基丙酮)二钯(0)。

根据本发明，在氰基化试剂(2)的情况中，膦用作含磷添加剂。

本发明用于氰基化试剂(2)的磷配体选自三芳基磷、二芳基烷基磷、芳基二烷基磷、三烷基磷、三杂芳基磷、二杂芳基烷基磷、杂芳基二烷基磷,其中磷上的取代基可相同或不同的,为手性的或非手性的,其中一个或多个取代基可连接几个磷的磷基团,和其中一部分的这些连接还可以是一种或多种金属原子,因此,例如三苯磷、三邻甲苯基磷、三苯基磷、三邻茴香基磷、三(2,4,6-三甲氧基苯基)磷、叔丁基二邻甲基苯基磷、二叔丁基邻甲基苯基磷、双环己基-2-联苯基磷、二叔丁基-2-联苯基磷、三乙基磷、三异丙基磷、三环己基磷、三叔丁基磷、三叔戊基磷、双(二叔丁基磷)甲烷、1,1'-双(二叔丁基磷)二茂铁。

根据本发明,氰基化试剂(1)和(2)与化合物(III)和(IV)的摩尔比分别为 $1n:1$ 到 $10n:1$, 优选 $1.5n:1$ 到 $3n:1$ 。

根据本发明,在氰基化试剂(2)中氰化锌(II)与锌的摩尔比为 $1:0.1$ 到 $1:0.001$, 优选 $1:0.05$ 到 $1:0.005$ 。

根据本发明,镍、镍化合物、钯或钯化合物与化合物(III)和(IV)的摩尔比分别为 $0.1n:1$ 到 $0.00001n:1$ 。

根据本发明,含磷添加剂与镍、镍化合物、钯或钯化合物的摩尔比为 $0.5:1$ 到 $1000:1$ 。

本发明的反应介质为偶极非质子溶剂,因此例如腈类,如乙腈、丙腈或苯腈;或 N,N-二烷基酰胺类如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮;亚砜类如二甲基亚砜;砜类如二甲基砜或环丁砜。

根据本发明,转化在 60°C 到 200°C , 优选 80°C 到 170°C , 特别优选 100°C 到 160°C 的温度范围内进行。

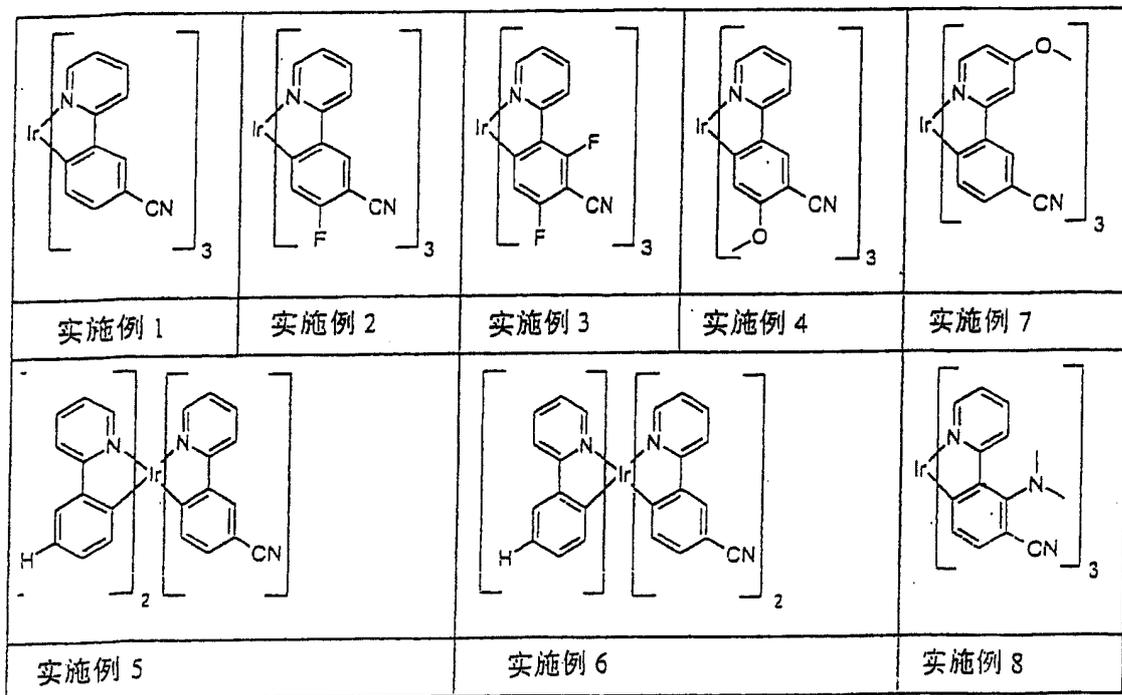
根据本发明，含铱和含铱离子析物-化合物(III)、(IV)、(V)和化合物(VI)-的浓度为 0.0005 mol/l 到 2 mol/l, 特别优选 0.002mol/l 到 0.1mol/l。

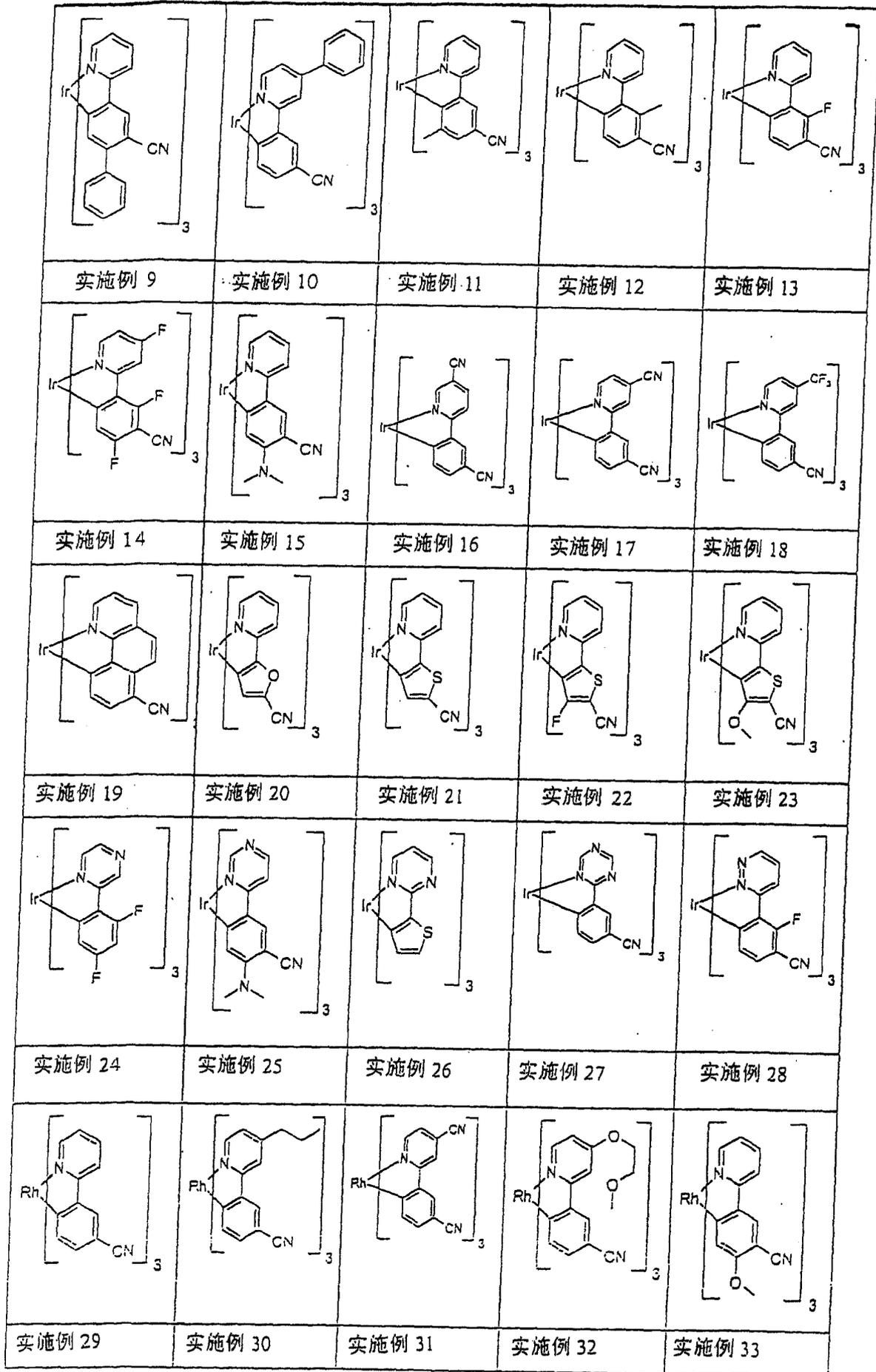
根据本发明，含铱和含铱离子析物可溶解于或悬浮于反应介质中。

根据本发明，反应在 1 小时到 100 小时进行，优选在 1 小时到 60 小时的时间范围内进行。

根据本发明，反应可在加入惰性的研磨体下进行，诸如例如陶瓷、玻璃或金属球或鲍尔环或腊希环。

根据本文说明的合成方法，可生产以下所示的和其它化合物(I)、(II)、(III)和(IV)的例子。





本发明的再一方面涉及含有根据式(I)、(II)、(III)、(IV)、(Ia)、(IIa)、(IIIa)或(IVa)的至少一种化合物的电子元件。本发明的铱和铈化合物可用于电子元件中，如用于液晶显示器或有机光感受器的有机发光二极管(OLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机太阳能电池(O-SC)、有机激光二极管(O-激光器)、有机滤色器。这些也是本发明的一部分。

图1是实施例1的OLED的特性数据，上图表示实施例1的EL-光谱，下图表示效率作为发光度的函数；

图2是实施例3的OLED的特性数据，实施例3的EL-光谱。

以下参考实施例更具体地说明本发明，但不用于限制本发明。根据说明，本领域技术人员能够不经创造性活动即可生产本发明的其它络合物和使用本发明的方法。

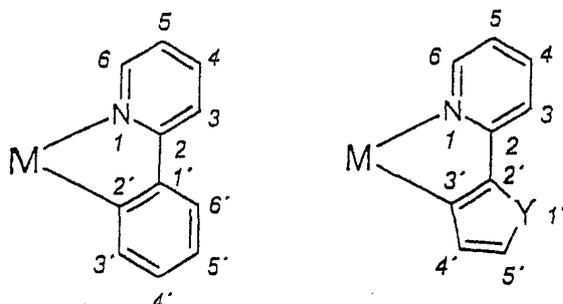
1. 对称和不对称官能化的三-原金属化有机铈和有机铱化合物的合成：

除非相反地表明，以下合成在保护气体氛围下在经过干燥的溶剂中进行。从ALDRICH[氰化钠、氰化铜(I)、氰化锌(II)、锌、四(三苯基磷)钼(0)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)]获得离析物。如未公布的申请DE10109027.7中所述得到 fac-三[2-(2-吡啶基-κ N)(5-溴苯基)-κ C]铈(III)、fac-三[2-(2-吡啶基-κ N)((4-氟)-5-(溴)苯基)-κ C]铈(III)、fac-三[2-(2-吡啶基-κ N)((4,6-二氟)-5-(溴)苯基)-κ C]铈(III)和 fac-三[2-(2-吡啶基-κ N)((4-甲氧基)-5-(溴)苯基)-κ C]铈(III)。

$^1\text{H-NMR}$ 信号的谱带归属部分地通过 H-H-COSY 光谱确认，在每次出现时 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 信号的谱带归属通过 DEPT-135 光谱确认。

用于 $^1\text{H-NMR}$ 信号的谱带归属的号码排列[根据 C.Coudret, S.Fraysse, J.-P-Iaunay, Chem.Comm.,1998, 663-664]:

方案 3



实施例 1: fac-三[2-(2-吡啶基- κ N)(5-氰基苯基)- κ C]铱(III)

方法 A: 使用氰基化试剂 1

在 145°C 下加热 8.915 g (10 mmol) fac-三[2-(2-吡啶基- κ N)(5-溴苯基)- κ C]铱(III)和 5.374 g (60 mmol) 氰化铜(I)在 150 ml NMP 中的悬浮液 60 小时。冷却后, 将棕色溶液一起倾入充分搅拌的 7.4 g 氰化钠在 500 ml 水和 500 ml 的混合物中的 50°C 热溶液中并在 50°C 下搅拌 2 小时。然后滤出微晶沉淀物(P4)。在每次出现时, 黄色的微晶沉淀物用 100 ml 的 7.4 g 氰化钠在 500 ml 水和 500 ml 乙醇的混合物中的溶液洗涤三次, 在每次出现时用 100 毫升的乙醇和水(1:1,v/v)的混合物洗涤三次, 然后用 100 ml 乙醇洗涤两次, 然后在真空(60°C , 10^{-4} 毫巴)中干燥。收率为 7.094-7.236 g, 相当于 97.2-99.1%, 纯度根据 $^1\text{H-NMR}$ 测定为 $>99.0\%$ 。

方法 B: 使用氰基化试剂 2

将 8.915 g (10 mmol) fac-三[2-(2-吡啶基- κ N)(5-溴苯基)- κ C]铱(III)、4.403 g (37.5 mmol) 氰化锌(II)和 98 mg (1.5 mmol) 锌粉在 150 ml NMP 中的悬浮液与 347 mg (0.3 mmol) Versetzt 混和并在 100°C 下加热 60 小时。制备类似于方法 A。收率为 6.877-6.956 g, 相当于 94.2-95.3%, 纯度根据 $^1\text{H-NMR}$ 测定为 $>99.0\%$ 。

^1H NMR (DMSO- d_6): [ppm] = 8.41 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H6), 8.31 (s, 1H, H6'), 7.94 (br. dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, H5), 7.54 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, H3), 7.30 (br. dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, H4), 7.11 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H4'), 6.74 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, H3').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): [ppm] = 168.5 (q), 163.0 (q), 147.3 (t), 145.6 (q), 138.3 (t), 136.7 (t), 131.7 (t), 127.3 (t), 124.6 (t), 120.5 (t), 120.4 (q), 102.8 (q).

实施例 2:

fac-三[2-(2-吡啶基- κ N)(4-氟-5-氰基苯基)- κ C]铱(III)

方法 A: 使用氰基化试剂 1

在 160°C 下加热 9.455 g (10 mmol) 的 fac-三[2-(2-吡啶基- κ N)(4-氟-5-溴苯基)- κ C]铱(III) 和 5.374 g (60 mmol) 氰化铜(I) 在 200 ml NMP 中的悬浮液 60 小时。

对于制备, 参见实施例 1 方法 A。收率为 7.638-7.710 g, 相当于 97.5-98.4%, 纯度根据 ^1H -NMR 测定为 >99.0%。

^1H NMR (DMSO- d_6): [ppm] = 8.46 (d, 1H, $^4J_{\text{HF}} = 6.4$ Hz, H6'), 8.40 (br. d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, H6), 8.01 (br. dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H5), 7.48 (br. d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, H3), 7.33 (br. dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, H4), 6.37 (d, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 10.05$ Hz, H3').

实施例 3:

fac-三[2-(2-吡啶基- κ N)(4,6-二氟-5-氰基苯基)- κ C]铱(III)

方法 A: 使用氰基化试剂 1

在 160°C 下加热 9.635 g (10 mmol) 的 fac-三[2-(2-吡啶基- κ N)(4,6-二氟-5-溴苯基)- κ C]铱(III) 和 5.374 g (60 mmol) 氰化铜(I) 在 200 ml NMP

中的悬浮液 60 小时。

对于制备, 参见实施例 1 方法 A。收率为 7.638-7.710 g, 相当于 97.5-98.4 %, 纯度根据 $^1\text{H-NMR}$ 测定为 >99.0 %。

$^1\text{HNMR(DMSO-d}_6\text{)}$: [ppm] = 8.46(br. d, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, H6), 8.21 (br. dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, H5), 7.47 (br. d, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5.8 \text{ Hz}$, H3), 7.30 (br. dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5.8 \text{ Hz}$, H4), 6.32 (dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 10.05 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 1.35 \text{ Hz}$, H3')。

实施例 4:

fac-三[2-(2-吡啶基-κ N)(4-甲氧基-5-氰基苯基)-κ C]铱(III)

方法 A: 使用氰基化试剂 1

在 145°C 下加热 9.816 g (10 mmol) 的 fac-三[2-(2-吡啶基-κ N)(4-甲氧基-5-溴苯基)-κ C]铱(III) 和 5.374 g (60 mmol) 氰化铜(I) 在 200 ml NMP 中的悬浮液 60 小时。

对于制备, 参见实施例 1 方法 A。收率为 7.935-8.030 g, 相当于 96.7-97.9 %, 纯度根据 $^1\text{H-NMR}$ 测定为 >99.0 %。

$^1\text{HNMR(DMSO-d}_6\text{)}$: [ppm] = 8.27 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$, H6), 8.21 (s, 1H, H6'), 7.94 (br. dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, H5), 7.54 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5.1 \text{ Hz}$, H3), 7.30 (br. dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5.1 \text{ Hz}$, H4), 6.41 (s, 1H, H3'), 3.48 (s, 3 H, CH₃)。

2. 包含本发明化合物的有机电致发光装置的生产 and 表征。

根据以下通用方法进行 LED 的生产。这当然必需适应于给定情况下的具体环境(如为实现最佳效率和颜色的层厚度变化)。

生产OLED的通用方法:

在 ITO-覆层基材(例如玻璃基材、PET 膜)已经被切割为正确的尺寸之后, 将它们在超声波浴(例如皂液、微孔水、异丙醇)中在多个清洗步骤中清洁。

为了干燥, 用 N₂-枪吹它们并放在干燥器中。在用有机层汽相淀积之前, 用臭氧等离子装置处理它们约 20 分钟。推荐使用聚合物空穴注入层作为第一有机层。按照惯例, 这是共轭的导电性聚合物, 诸如例如聚苯胺衍生物(PANI)或聚噻吩衍生物(例如 PEDOT、得自的 BAYER 的 BAYTRON P™)。该层通过旋涂淀积。

在高真空装置中依次通过汽相淀积法淀积有机层。通过石英谐振器监测和调节各个层的层厚度和汽相淀积速率。如上所述, 单个层还可以由多于一种的化合物组成, 即, 通常掺杂有客体材料掺杂的主体材料。这通过来自两个或多个来源的 Co 汽相淀积法实现。

也在有机层上淀积电极。按照惯例, 这通过热汽相淀积法(Balzer BA360 或 Pfeiffer PL S 500)进行。然后与作为阳极的透明 ITO 电极和作为阴极的金属电极(例如 Ca、Yb、Ba-Al)接触, 并测定装置参数。

实施例 5:

类似于前述的通用方法, 生产了具有如下结构的放射蓝光的 OLED。

PEDOT 20 nm(从水中旋涂; PEDOT 得自 BAYER AG; 聚[3,4-亚乙二氧基-2,5-噻吩])

MTDATA 20 nm(汽相淀积; MTDATA 得自 Syn Tec; 三-4,4',4''-(3-甲基苯基苯氨基)三苯胺)

S-TAD 20 nm(汽相淀积; S-TAD 根据 W099/12888 生产;

2,2',7,7'-四(二苯氨基)-螺双芴)

CPB 20 nm(汽相淀积; CPB 得自 ALDRICH, 并进一步纯化, 最后升华两次; 掺杂有 6%的 4,4'-双(N-咔唑基)联苯)

三重态发射体 fac-三[2-(2-吡啶基-κ N)(4-氟-5-氰基苯基)-κ C]铱
(III) 比较实施例 3

BCP 8 nm(汽相淀积; BCP得自ABCR, 直接使用; 2,9-二甲基-4,7二苯基-1,10-菲咯啉)

AlQ₃ 20 nm(汽相淀积; AlQ₃ 得自 Syn Tec; 三(喹喔啉)铝(III)

Yb 150 nm 作为阴极

按照标准表征这些非优化的OLED; EL光谱在图1中表示。除颜色之外这些OLED的很大优点是效率曲线是平坦的, 这意味着即使在很高的发光度(例如10000 Cd/m²)下仍然实现了很高的效率。这对于用于被动基质驱动的显示器是首要的决定性重要因素。

图1

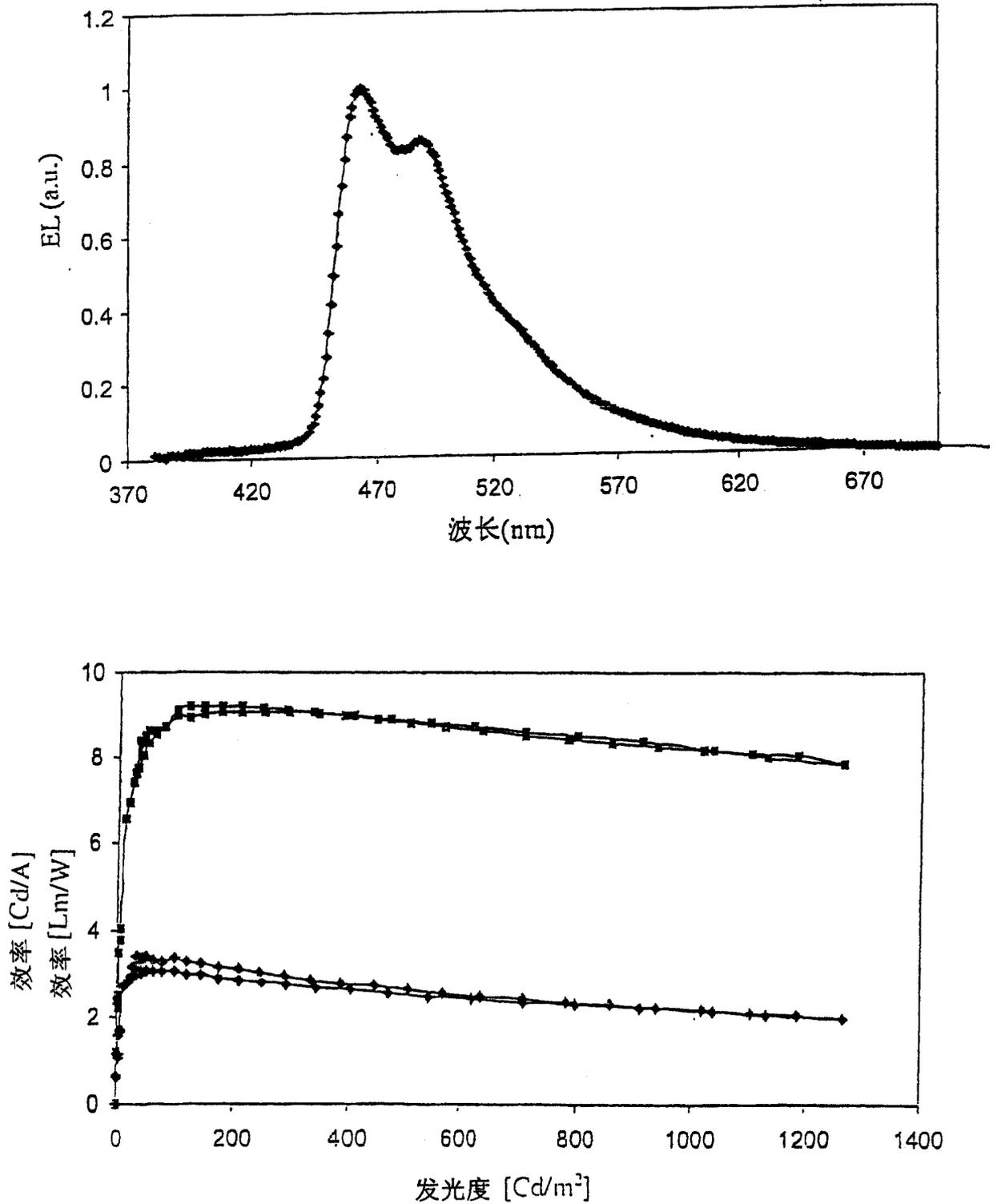


图 2

