



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 06 593 T2 2004.03.11

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 218 345 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 06 593.3

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/31173

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 968 974.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/025211

(86) PCT-Anmeldetag: 29.12.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 12.04.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 03.07.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 02.04.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 11.03.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C07D 215/30

H05B 33/14, C07F 5/06, C07F 3/06

(30) Unionspriorität:

413415 06.10.1999 US

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn.,  
US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

MCCORMICK, B., Fred, Saint Paul, US

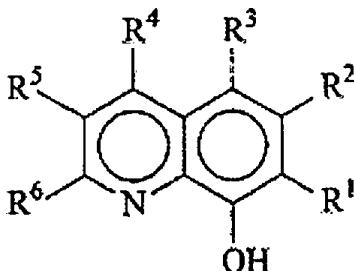
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 8-CHINOLINOLATO METALLKOMPLEXEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

- [0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 8-Chinolinolato-Metallkomplexen.
- [0002] Aluminiumtris(8-chinolinolate), insbesondere tris(8-Hydroxychinolinato)aluminium (AIQ), sind Standardemitter- und Elektronentransportmaterialien für organische lichtemittierende Kleinmoleküldioden (OLEDs) geworden, wie solche, die in US-Patent Nr. 5,061,569 und C. H. Chen, J. Shi und C. W. Tang, "Recent Developments in Molecular Organic Electroluminescent Materials", Macromolecular Symposia, 1997, 125, 1–48 beschrieben sind. Es ist gezeigt worden, dass auch andere 8-Chinolinolato-Metallkomplexe nützliche Elektronentransportmaterialien für OLEDs sind. Berichtete Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen haben feuchtigkeitsempfindliche Reagenzien, wie Metallalkoxide und Metallhalogenide, erfordert, welche besondere Handhabungsverfahren erfordern können. Außerdem können diese Verfahren ohne Notwendigkeit für besondere Reinigungverfahren, wie Zugsublimation (Wagner et al., J. Mat. Sci., 17, 2781 (1982)), keine Produkte ausreichender Reinheit zur Herstellung von OLEDs bereitstellen. Derartige Reinigungen sind im großen Maßstab schwierig durchzuführen und stellen eine wesentliche Barriere bei der Herstellung im großen Maßstab von OLEDs dar.
- [0003] Wegen der möglichen großen Nachfrage nach AIQ würde ein einfaches Verfahren für die Synthese dieser Verbindung und verwandter 8-Chinolinolato-Metallkomplexe im großen Maßstab und hoher Reinheit ohne die Verwendung von Luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wünschenswert sein. Hier werden neue Verfahren zur Herstellung von 8-Chinolinolato-Metallkomplexen unter Verwendung einfach handhabbarer, preiswerter und im Handel erhältlicher Metallcarboxylate, wie Aluminiumlactat, Aluminiumstearat und Zinkacetat offenbart.
- [0004] Eine Ausführungsform der Erfindung kennzeichnet die Herstellung von 8-Chinolinolato-Metallkomplexen mit der Formel  $M(L)_x$ , wobei M ein Metall ist, L ein Ligand der nachstehenden Formel I ist und x gleich 2 oder 3 ist, durch Umsetzung von Metallcarboxylaten mit 8-Hydroxychinolinverbindungen der Formel I:



wobei  $R^6$  ein Wasserstoffatom ist und  $R^1$  bis  $R^5$  ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, ein Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxyrest, ein Teil eines kondensierten, aromatischen oder aliphatischen Ringsystems ist, und jeder Rest aus  $R^1$  bis  $R^5$  weitere Substituenten einschließen kann.

[0005] Eine andere Ausführungsform der Erfindung kennzeichnet ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumtris(8-chinolinolaten), das das Vereinen eines Aluminium(III)carboxylatmaterials mit mindestens drei Äquivalenten einer 8-Hydroxychinolinverbindung der Formel I in einem geeigneten organischen Lösungsmittel umfasst. Das Carboxylat kann zum Beispiel Aluminiumstearat oder Aluminiumlactat sein, und das organische Lösungsmittel kann zum Beispiel Ethanol oder Toluol sein.

[0006] Eine andere Ausführungsform der Endung kennzeichnet die Herstellung von 8-Chinolinolato-Metallkomplexen mit gemischten Liganden aus der Umsetzung von Metallcarboxylaten mit einem Gemisch aus verschiedenen 8-Hydroxychinolinverbindungen der Formel I, die 8-Chinolinolato-Aluminiumkomplexe mit gemischten Liganden aus der Umsetzung von Aluminiumcarboxylaten und 8-Hydroxychinolinverbindungen der Formel I einschließen.

[0007] Eine andere Ausführungsform der Endung kennzeichnet Umsetzungszusammensetzungen, die Metallcarboxylatmaterial und ein 8-Hydroxychinolin der Formel I in einem organischen Lösungsmittel umfassen.

[0008] Ein Vorteil von mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der, dass wegen der Luft- und Feuchtigkeitsstabilität der Ausgangsmaterialien, die für die Synthese von Metall(8-chinolinolaten) verwendet werden, keine inerte Atmosphäre oder besonders getrocknete Lösungsmittel erforderlich sind.

[0009] Ein Vorteil von mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, dass die Reagenzien preiswert und im Handel erhältlich sind.

[0010] Ein Vorteil von mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, dass die hier beschriebenen Umsetzungen in im Wesentlichen jedem Gerät durchgeführt werden können, das mit heißen organischen Lösungsmitteln verträglich ist.

[0011] Ein Vorteil von mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Endung ist, dass die Synthesereaktion schnell ist.

[0012] Ein Vorteil von mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, dass es, wenn lange

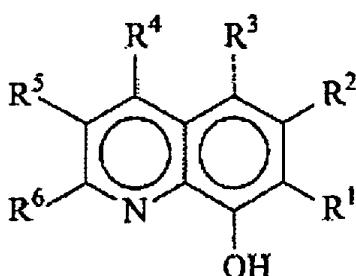
Reaktionszeiten toleriert werden können, nicht erforderlich zu sein braucht, die Umsetzungen zu erwärmen, solange die Reaktanden ausreichende Löslichkeit im gewählten Lösungsmittel haben.

[0013] Ein Vorteil von mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, dass hohe Ausbeuten eines Reinprodukts in Abwesenheit von schwierigen und langen Trennungs- und Reinigungverfahren, wie Sublimation, erhalten werden. Die Reinheit des Produkts erlaubt seine sofortige Einbringung in Gegenstände, wie organische lichtemittierende Dioden.

[0014] Ein Vorteil von mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, dass das Umsetzungsverfahren der vorliegenden Endung auf die Herstellung vieler Metall-8-chinolinolato-Derivate anwendbar ist, die solche einschließen, die ein Gemisch von 8-Chinolinolato-Liganden enthalten.

[0015] Andere Merkmale und Vorteile der Erfindung sind aus der folgenden ausführlichen Beschreibung und aus den Patentansprüchen ersichtlich.

[0016] Die vorliegende Erfindung beschreibt, wie Chinolinolato-Metallkomplexe aus Metallcarboxylaten und bestimmten 8-Hydroxychinolinverbindungen mit der Struktur der folgenden Formel I hergestellt werden können:



I

wobei R<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom ist und R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, ein Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxyrest, ein Teil eines kondensierten, aromatischen oder aliphatischen Ringsystems ist, und jeder Rest aus R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> weitere Substituenten einschließen kann. Es wurde festgestellt, dass für die Struktur von Formel I ein Rest R<sup>6</sup>, der größer als ein Wasserstoffatom ist, die Bindung des 8-Hydroxychinolins sterisch hindert. Beispiele von Liganden der Formel I schließen 5-(Diphenylamino)-8-chinolinol, 7,8,9,10-Tetrahydro-6-methyl-4-phenanthridinol, 3,5,7-Trichlor-8-chinolinol, 3-Decyl-8-chinolinol, 5-[(Nonyloxy)methyl]-8-chinolinol, 3-Allyl-8-hydroxychinolin, 4-Phenanthridinol, Benzo[f]chinolin-5-ol, 5-Chlor-8-hydroxychinolin, 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin, 5-Methyl-8-hydroxychinolin und 4-Methyl-8-hydroxychinolin ein. 5-Hydroxychinoxalin und seine Derivate sind in dieser Erfindung auch nützlich, wie 2-(2-Hydroxyphenyl)benzoxazol, 2-(2-Mercaptophenyl)benzoxazol, 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazol, 2-(2-Mercaptophenyl)benzothiazol und 8-Chinolinthiol und seine Derivate.

[0017] Die Metall-8-chinolinolate, die durch die vorliegende Erfindung hergestellt wurden, können durch die folgende Formel II wiedergegeben werden:

M(L)<sub>x</sub>

II

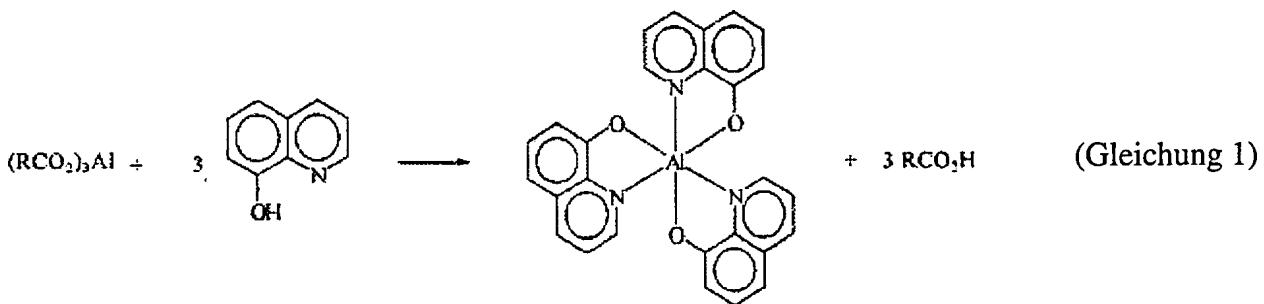
wobei M das Metall ist, L der Ligand der Formel I ist, und x gleich 2 oder 3 ist.

[0018] 8-Chinolinolato-Metallkomplexe mit gemischten Liganden können auch durch die vorliegende Erfindung hergestellt werden. Diese Komplexe können durch Umsetzen eines Metallcarboxylats mit einem Gemisch aus 8-Hydroxychinolinverbindungen mit der Struktur von Formel I in einem geeigneten relativen Verhältnis hergestellt werden. Zum Beispiel kann Aluminiumlactat zu einer Lösung zugegeben werden, die zwei Äquivalente von 8-Hydroxychinolin und ein Äquivalent von 5-Chlorhydroxychinolin enthält, um Bis(8-hydroxychinolinolato)aluminium herzustellen.

[0019] 8-Chinolinolato-Metallkomplexe mit gemischten Liganden sind wichtig, weil sie allgemein armorpher sind als Gegenstücke mit einem einzigen Liganden. Folglich sind bedampfte Kleinmolekül-OLEDs stabiler und haben eine längere Lebenszeit, weil die armophren Elektronentransportglasschichten, die durch den Chinolinolato-Metallkomplex mit gemischten Liganden erzeugt werden, während der OLED-Lagerung oder des OLED-Betriebs nicht so leicht kristallisieren wie ihre Gegenstücke mit einem einzigen Liganden. Die Chinolinolato-Metallkomplexe mit gemischten Liganden haben auch eine grösitere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, die sie bei aus Lösung gegossenen OLEDs mit molekular dotiertem Polymer, wie solche, die in J. Kido, "Organic Electroluminescent Devices Based on Polymeric Materials", Trends in Polymer Science, 1994, 2, 350–355 beschrieben sind, nützlicher machen als ihre Gegenstücke mit einem einzigen Liganden.

[0020] Ein Beispiel einer Umsetzung der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von AIQ durch die Umsetzung von Aluminium(III)carboxylaten, wie im Handel erhältliches und preiswertes Aluminiumstearat ( $[CH_3(CH_2)_{16}CO_2]_3Al$ ,  $C_{54}H_{105}AlO_6$ ) und Aluminiumlactat ( $[CH_3CH(OH)CO_2]_3Al$ ,  $C_9H_{15}AlO_9$ ), mit mindestens drei Äquivalenten von 8-Hydroxychinolin ( $C_9H_7NO$ ) in einem verträglichen organischen Lösungsmittel, wobei

Tris(8-chinolinolato)aluminium ( $C_{27}H_{19}AlN_3O_3$ ) (AIQ) in fast quantitativen Ausbeuten erhalten wurde. Diese Art der Umsetzung wird durch Gleichung 1 wiedergegeben:



wobei R ein verzweigter, unverzweigter oder zyklischer Alkylrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 17 Kohlenstoffatomen ist, wobei die Alkyl- oder Cycloalkylreste einen oder mehrere Substituenten, wie eine Hydroxygruppe, Ethergruppe und Halogenatom haben können.

[0021] Ein Beispiel einer Umsetzung, die durch Gleichung 1 wiedergegeben wird, ist die Herstellung von AIQ durch die Umsetzung von Aluminiumlactat mit 8-Hydroxychinolin in Ethanol. Bei dieser Herstellung sind sowohl das Aluminiumlactat als auch das 8-Hydroxychinolin mindestens teilweise in Ethanol löslich, während es das so erhaltene AIQ nicht ist. Eine ähnliche Umsetzung von Aluminiumstearat mit 8-Hydroxychinolin in Ethanol gab auch hohe Ausbeuten von AIQ, aber das Produkt war weniger rein.

[0022] Toluol erwies sich als ein geeigneteres Lösungsmittel für die Umsetzung von Aluminiumstearat mit 8-Hydroxychinolin, weil sowohl die Ausgangsmaterialien als auch Stearinsäure in Toluol leicht löslich sind, während das AIQ-Produkt nur mäßig löslich ist, was einfache Trennung des AIQ erlaubt. Die Umsetzung war schnell, wobei feine, nadelartige Kristalle von AIQ im Reaktionsbehälter erschienen, als das Reaktionsgemisch erwärmt wurde. Hohe Ausbeuten wurden erhalten.

[0023] Die Umsetzung von Aluminiumstearat mit 8-Hydroxychinolin in Heptan, das unter Rückfluss erhitzt wurde, fällt während des Verlaufs der Umsetzung AIQ aus. Jedoch haben die Erfinder festgestellt, dass dieser Niederschlag auch wesentliche Mengen an Stearinsäurenebenprodukt enthielt.

[0024] Der Fachmann erkennt, dass einige Lösungsmittel für eine gegebene Umsetzung bevorzugt sind und dass die Verwendung anderer Lösungsmittel schlechte Ergebnisse bereitstellen kann. Zum Beispiel wurde festgestellt, dass die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel für Aluminiumlactat wegen der geringen Löslichkeit von Aluminiumlactat in Toluol eine geringe Ausbeute ergab.

[0025] Aluminiumlactat kann gegenüber Aluminiumstearat allgemein ein bevorzugter Reaktand sein. Sowohl Aluminiumlactat als auch das Milchsäurenebenprodukt sind in Wasser gut löslich, welches ihr Entfernen aus allen AIQ-Rohprodukten vereinfacht. Das niedrigere Molekulargewicht von Aluminiumlactat erlaubt auch die Verwendung einer im Vergleich zu Aluminiumstearat kleineren Masse an Ausgangsmaterial, welches einen wesentlichen Vorteil beim Vergrößern des Maßstabs und bei der kommerziellen Herstellung von AIQ bieten kann.

[0026] Das AIQ, das als Niederschlag aus der Umsetzung von 8-Hydroxychinolin mit Aluminiumstearat in Toluol erhalten wird, scheint nach Sammeln durch Filtration, Waschen mit Lösungsmittel und Trocknen für die Verwendung bei der Herstellung organischer Elektrolumineszenz- (OEL-) Folien, wie solchen, die in US-Patent Nr. 4,720,432 beschrieben sind, geeignet zu sein. Wenn gewünscht, kann das AIQ durch gewöhnliche Verfahren, wie Umkristallisation, Sublimation oder Soxhlet-Extraktion weiter gereinigt werden.

[0027] Eine Lampe, die umkristallisiertes AIQ verwendet, das aus Aluminiumlactat in Ethanol hergestellt wurde, wurde auf einem Glassubstrat unter Verwendung von Bedampfungsverfahren hergestellt. Bei  $20\text{ mA/cm}^2$  lief die Lampe bei  $7,8\text{ V}$  mit einer Luminanz von  $686\text{ cd/m}^2$ . Dieses entsprach einer externen Quantenausbeute von 1,06%. Diese Werte waren im Wesentlichen dieselben Werte, wie die, die von einer Lampe erhalten wurden, die unter Verwendung von im Handel erhältlichem sublimiertem AIQ hergestellt wurde. Folglich kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Synthese von Aluminiumtris(8-chinolinolaten) große Mengen AIQ bereitstellen, das zur Herstellung von OEL-Folien geeignet ist.

[0028] Zusätzlich zum vorstehend erwähnten Aluminiumstearat und -lactat können verschiedene Aluminiumtris(carboxylate) für die vorliegende Endung nützlich sein, einschließlich Aluminiumoctoat, Aluminiumpalmitat und Aluminiumoxalat. Basische Aluminiumcarboxylate der allgemeinen Struktur  $(RCO_2)_2AlOH$ , wie Borsäure-stabilisiertes Aluminiumacetat, können in dieser Erfindung auch nützlich sein, wenn R dasselbe ist, wie in Gleichung 1 beschrieben.

[0029] Andere 8-Chinolinolato-Metallkomplexe können durch das Verfahren dieser Erfindung hergestellt werden. Beispiele von Metallcarboxylaten, die als Ausgangsmaterialien nützlich sein können, schließen Bariumacetat, Cadmiumacetat, Dysprosiumacetat, Indiumacetat, Neodym(2-ethylhexanoat), Samariumnaphthanat und Zinkacetat ein.

[0030] Die Erfindung kann durch die folgenden Beispiele veranschaulicht werden.

#### Beispiele

[0031] Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Materialien erhalten von, oder sind erhältlich von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI.

#### Testverfahren

[0032] Die mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichteten Glassubstrate haben einen Nennschichtwiderstand von 10–100 Ohm/Quadrat und eine ITO-Dicke von 300–1500 Å.

[0033] Die Vakuumablagerung wurde in einer Verdampfervakuumkammer durchgeführt, die mit einer Öldiffusionspumpe, um mit einem Basisdruck von  $10^{-6}$  Torr zu arbeiten, und sechs Verdampfungsmittelquellen ausgerüstet war, die durch Heizwiderstand erwärmt wurden. Die Ablagerungsgeschwindigkeiten wurden unter Verwendung eines Schwingkristalldickemonitors überwacht (Inficon XTC/2, Leybold Inficon, East Syracuse, NY). Das Substrat wurde nominal bei 23°C gehalten.

[0034] Die Lichtausgangsintensität wurde unter Verwendung eines United Photodetectors Modell #PINI0D Siliziumphotodetektors erhalten (UDT Sensors, Hawthorne, CA).

[0035] Elektrolumineszenzemissionsspektren wurden unter Verwendung eines kalibrierten SD1000 Faseroptikspektrometers erhalten (Ocean Optics, Inc., Dunedin, FL).

#### Beispiel 1

Herstellung von AIQ aus Aluminiumlactat und 8-Hydroxychinolin in Ethanol.

[0036] Aluminiumlactat,  $\text{Al}[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2]_3$ , (10,0 g) und 8-Hydroxychinolin (16,0 g) wurden in einen 250 ml-Rundkolben eingebracht, der mit einem Magnetrührstab und einem Rückflusskühler ausgerüstet war. Ethanol (150 ml, denaturiert) wurde zugegeben, und die cremfarbene Schlämme wurde magnetisch gerührt. Der Kolben wurde mittels eines elektrischen Heizmantels unter Rückfluss erhitzt und der Rückfluss wurde 17 Stunden lang aufrechterhalten. Beim anfänglichen Erwärmen wurde die cremfarbene Schlämme allmählich in der Farbe gelblich. Die gelbe Farbe wurde stärker, während die Umsetzung fortschritt, und das Reaktionsgemisch blieb während des Zeitraums des Erhitzen unter Rückfluss heterogen. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch filtriert, und der gelbe Filterkuchen wurde nacheinander mit zwei 50 ml-Portionen Ethanol, zwei 50-ml-Portionen destilliertem Wasser, zwei 50 ml-Portionen Ethanol und zwei 50 ml-Portionen Diethylether gewaschen. Der Filterkuchen wurde 24 Stunden lang luftgetrocknet, wobei 14,9 g tris(8-Chinolinolato)aluminium als helles gelbes Pulver erhalten wurden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Pulvers entsprach dem einer kommerziellen Probe von Tris(8-chinolinolato)aluminium. Das Pulver wurde in heißem  $\text{CHCl}_3$  gelöst und durch eine Glasfritte mittlerer Porosität filtriert. Zugabe von Heptan und Abkühlen auf ungefähr 0°C führte zu feinen gelben Nadeln von AIQ, die aus dem gelben Filtrat ausfielen. Die Nadeln wurden durch Filtration gesammelt, mit Petroleum gewaschen, im Vakuum getrocknet, und verwendet, um eine Elektrolumineszenzlampe herzustellen.

#### Beispiel 2

Herstellung von AIQ aus Aluminiumstearat und 8-Hydroxychinolin in Toluol.

[0037] Aluminiumstearat,  $\text{Al}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2]_3$ , (10,0 g, Fischer Scientific Co., Pittsburgh, PA, technische Qualität) wurde in einen 250 ml-Rundkolben eingebracht, der mit einem Magnetrührstab und einem Rückflusskühler ausgerüstet war. Toluol (50 ml) wurde zugegeben, wobei eine weiße Schlämme erhalten wurde. Separat wurde eine Probe von 6,0 g 8-Hydroxychinolin (41,3 mmol) in 150 ml Toluol gelöst, und die Lösung wurde durch Schwerkraft durch eine grobe Glasfritte in den Reaktionskolben filtriert. Dieses entfernte eine unlösliche kleinere Verunreinigung, die im 8-Hydroxychinolin festgestellt wurde. Nach Zugabe des 8-Hydroxychinolins zur Aluminiumstearat-Toluol-Lösung wurde der Reaktionskolben mittels eines elektrischen Heizmantels unter Rückfluss erhitzt. Als sich die Umsetzung erwärmte, aber vor dem Erhitzen unter Rückfluss, fiel eine große Menge eines feinen gelben Feststoffs aus. Das Reaktionsgemisch wurde ungefähr 72 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt und filtriert. Der gelbe Filterkuchen wurde der Reihe nach mit zwei 50 ml-Portionen Toluol und zwei 50 ml-Portionen Petroleum gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum stellte der Filterkuchen 5,4 g Tris(8-chinolinolato)aluminium als feine gelbe Nadeln bereit. Ein  $^1\text{H-NMR}$  des Produkts, das aus dem Toluolreaktionsgemisch ausgefällt wurde, zeigte keine wesentlichen anderen Resonanzen als die des gewünschten Produkts.

## Beispiel 3

Herstellung und Charakterisierung von Elektrolumineszenzfolien unter Verwendung von erfindungsgemäßem AIQ.

[0038] Glassubstrate mit Indiumzinnoxid- (ITO-) Beschichtungen wurden von Thin Film Devices, Inc., Anaheim, CA gekauft. Der typische ITO-Schichtwiderstand betrug 10–100 Ohm /Quadrat. Das ITO/Glas wurde mit Methanol gespült und mit N<sub>2</sub> getrocknet. Es wurde dann in einen Schleuderbeschichter eingebracht, mit Xylol bedeckt und trocken geschleudert. Polyanilin (PANI) (außen dotiertes Versuchsmaterial, erhalten von Monsanto Co., St. Louis, MO), gelöst in Xylol (typischerweise 5 Gewichtsprozent (Gew.-%) Feststoffanteil), wurde durch ein 0,2 µm-Filter aufgebracht, um das Substrat zu bedecken. Das Substrat wurde 20 Sekunden lang bei 5000 U/min geschleudert, wobei ein Polyanilinfilm mit einer Dicke von etwa 1500 Å bereitgestellt wird. Das Substrat wurde dann sofort in eine Verdampfervakuumkammer geschoben, und die Kammer wurde auf ungefähr 10<sup>-6</sup> Torr evakuiert. Der Verdampfer schloss Quellen für CuPc, AIQ, TPD, LiF, Al und Sn ein. Alle Quellen waren widerstandsgeheizte Wolframschiffchen. Der Standard-OEL-Aufbau wurde in folgender Reihenfolge auf das PANI- und ITO-beschichtete Glassubstrat aufgedampft: 50 Å Kupferphthalocyanin (CuPc), 200 Å N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD), 350 Å AIQ, 10 Å LiF, 2,0 Mikrometer (µm) Al und 1,6 µm Sn. Die Ablagerungsgeschwindigkeiten betrugen typischerweise 2 Å/s für CuPc, AIQ und TPD, 1 Å/s für LiF und 50–70 Å/s für Al und Sn. Lampen wurden mit diesem Verfahren unter Verwendung von umkristallisiertem AIQ hergestellt, wie in Beispiel 1 hergestellt. Diese Vorrichtungen liefen bei 7,8 V und 20 mA/cm<sup>2</sup>, während sie 686 cd/m<sup>2</sup> Licht emittierten. Das Emissionsspektrum war typisch für AIQ. Diese Werte waren typisch für solche, die mit Lampen unter Verwendung von im Handel erhältlichem AIQ erreicht wurden.

## Vergleichsbeispiel 4

Herstellung und Charakterisierung von Elektrolumineszenzfolien unter Verwendung von kommerziellem AIQ.

[0039] Ein ITO-beschichtetes Glassubstrat, 5 cm × 7,6 cm × 1 mm (Thin Film Devices, Inc., Anaheim, CA) wurde mit Methanol gespült und unter einem Stickstoffstrom getrocknet, dann in einen Schleuderbeschichter eingebracht, mit Xylol bedeckt, dann trocken geschleudert. Eine Xylol-Lösung von Sulfonsäure-dotiertem PANI (5 Gew.-% Feststoffgehalt, nichtgewerbliche Probe, geliefert von Monsanto Co., St. Louis, MO) wurde durch ein 0,2 µm-Teflonfilter aufgebracht (Gelman Sciences, Ann Arbor, MI), um die Scheibe zu bedecken. Die Scheibe wurde 20 Sekunden lang bei 5000 U/min geschleudert, wobei ein PANI-Film mit einer Dicke von ungefähr 1500 Å erhalten wurde. Die bedeckte Scheibe wurde sofort in eine Verdampfervakuumkammer eingebracht, und die Kammer wurde abgedichtet und auf ungefähr 10<sup>-6</sup> Torr evakuiert. Ein lichtemittierender Aufbau wurde durch Aufdampfen in folgender Reihenfolge auf die PANI-Oberfläche hergestellt: 130 Å CuPc (bei 2 Å/s), 200 Å TPD (bei 2 Å/s), 350 Å AIQ (sublimierte Qualität, Dojindo Laboratories, Kumamoto, Japan) (bei 2 Å/s), 10 Å Lithiumfluorid (bei 1 Å/s), 5800 Å Aluminium (bei 60 Å/s) und 2200 Å Indium (bei 70 Å/s). Die Vorrichtung lief bei 6,06 V und 20 mA/cm<sup>2</sup>, während sie 540 cd/m<sup>2</sup> Licht emittierte.

## Vergleichsbeispiel 5

Versuchte Herstellung von Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(phenolato)aluminium aus Aluminiumlactat 2-Methyl-8-hydroxychinolin und Phenol in Methanol.

[0040] Eine Lösung von 2-Methyl-8-hydroxychinolin (2,0 g) und Phenol (1,0 g) in Methanol (50 ml) wurde unter Rückfluss erhitzt. Aluminiumlactat (1,2 g) wurde zur Lösung zugegeben. Die Lösung wurde gelb in der Farbe und nach mehreren Minuten homogen. Die Lösung zeigte eine sehr schwache gelbe Lumineszenz, als sie mit Schwarzlicht (365 nm) belichtet wurde. Nach zwei Stunden Erwärmen blieb die Lösung homogen und gelb in der Farbe. Die Lösung wurde gerührt, während sie insgesamt 16 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt wurde. Die Lösung blieb während der gesamten Heizzeit homogen und gelb in der Farbe. Nachdem sie zusätzliche 6 Tage lang stehengelassen wurde, blieb die Lösung unverändert und kein Niederschlag bildete sich.

## Vergleichsbeispiel 6

Herstellung von Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(phenolato)aluminium aus Aluminiumisopropoxid, 2-Methyl-8-hydroxychinolin und Phenol in Methanol.

[0041] Eine Lösung von 2-Methyl-8-hydroxychinolin (2,0 g) und Phenol (1,0 g) in Methanol (50 ml) wurde unter Rückfluss erhitzt. Aluminiumisopropoxid (0,8 g) wurde zur Lösung zugegeben. Die Lösung wurde gelb in

der Farbe und nach mehreren Minuten homogen. Die Lösung zeigte eine leuchtend grün-blaue Lumineszenz, als sie mit Schwarzlicht (365 nm) belichtet wurde. Nach zwei Stunden Erwärmen hatte sich eine große Menge eines blass-farbigen Niederschlags gebildet. Der blasse Niederschlag zeigte eine leuchtend blau-weiße Lumineszenz, als er mit Schwarzlicht bestrahlt wurde. Die Lösung wurde gerührt, während sie insgesamt 16 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt wurde. Der Niederschlag wurde durch Filtration gesammelt und mit Methanol und Petrolether gewaschen. Nach Lufttrocknen wurden 1,58 g Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(phenolato)aluminium als gebrochen-weißer Feststoff erhalten. Dieses Produkt war mit einer authentischen Probe identisch, die durch das in US-Patent Nr. 5,141,671 offenbarte Verfahren hergestellt wurde.

[0042] Die Vergleichsbeispiele 5 und 6 zeigen, dass die Reaktivität von Aluminiumcarboxylaten die Reaktivität von Aluminiumalkoxiden nicht nachahmt und dass sich sterisch gehinderte 8-Hydroxychinoline nicht gut mit Aluminiumcarboxylaten umsetzen.

#### Vergleichsbeispiel 7

Versuchte Herstellung von Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(phenolato)aluminium aus Aluminiumstearat, 2-Methyl-8-hydroxychinolin und Phenol in Toluol.

[0043] Eine Lösung von 2-Methyl-8-hydroxychinolin (2,0 g) und Phenol (1,0 g) in Toluol (50 ml) wurde unter Rückfluss erhitzt. Aluminiumstearat (3,4 g) wurde zur Lösung zugegeben. Die Lösung wurde gelbbraun in der Farbe und nach mehreren Minuten homogen. Die Lösung zeigte eine blau-grüne Lumineszenz, als sie mit Schwarzlicht (365 nm) belichtet wurde. Die Lösung wurde 16 Stunden lang gerührt und unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur blieb die Lösung homogen und gelb in der Farbe. Nachdem die Lösung weitere 6 Tage lang stehengelassen wurde, blieb die Lösung unverändert und bildete keinen Niederschlag.

#### Vergleichsbeispiel 8

Herstellung von Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(phenolato)aluminium aus Aluminiumisopropoxid, 2-Methyl-8-hydroxychinolin und Phenol in Toluol.

[0044] Eine Lösung von 2-Methyl-8-hydroxychinolin (2,0 g) und Phenol (1,0 g) in Toluol (50 ml) wurde unter Rückfluss erhitzt. Aluminiumisopropoxid (0,8 g) wurde zur Lösung zugegeben. Die Lösung wurde gelbbraun in der Farbe und nach mehreren Minuten homogen. Die Lösung zeigte eine leuchtend blau-weiße Lumineszenz, als sie mit Schwarzlicht (365 nm) belichtet wurde. Die Lösung wurde 16 Stunden lang gerührt und unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur hatte sich eine große Menge eines blass-farbigen Niederschlags gebildet. Der blasse Niederschlag zeigte eine leuchtend blau-weiße Lumineszenz, als er mit Schwarzlicht bestrahlt wurde. Der Niederschlag wurde durch Filtration gesammelt und mit Petrolether gewaschen. Nach Lufttrocknen wurden 1,55 g Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(phenolato)aluminium als gebrochen-weißer kristalliner Feststoff erhalten. Dieses Produkt war mit einer authentischen Probe identisch, die durch das in US-Patent Nr. 5,141,671 offenbarte Verfahren hergestellt wurde.

[0045] Die Vergleichsbeispiele 7 und 8 zeigen, dass die Reaktivität von Aluminiumcarboxylaten die Reaktivität von Aluminiumalkoxiden nicht nachahmt und dass sich sterisch gehinderte 8-Hydroxychinoline nicht gut mit Aluminiumcarboxylaten umsetzen.

#### Beispiel 9

Herstellung von Tris(5-chlor-8-hydroxychinolinato)aluminium aus 5-Chlor-8-hydroxychinolin und Aluminiumlactat in Ethanol.

[0046] Aluminiumlactat (5,0 g) und 5-Chlor-8-hydroxychinolin (10,0 g) wurden in einen 250 ml-Erlenmeyerkolben eingebracht und 200 ml Ethanol wurden zugegeben. Die so erhaltene weiße Schlämme wurde auf einer heißen Platte unter Rückfluss erhitzt und die Feststoffe lösten sich allmählich. Nach 15 Minuten fingen große Mengen eines leuchtend gelben Feststoffs an auszufallen. Die Umsetzung wurde zwei Stunden lang unter Rückfluss gerührt und wurde dann 15 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann filtriert, und der gelbe Filterkuchen wurde der Reihe nach mit Ethanol und Petrolether gewaschen. Nach Lufttrocknen wurden 7,4 g Tris(5-chlor-8-hydroxychinolinato)aluminium als leuchtend gelber Feststoff erhalten, der eine gelb-grüne Lumineszenz zeigte, als er mit Schwarzlicht belichtet wurde.

Beispiel 10

Herstellung von Tris(5,7-dichlor-8-hydroxychinolinato)aluminium aus 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin und Aluminiumlactat in Ethanol.

[0047] Aluminiumlactat (5,0 g) und 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin (12,0 g) wurden in einen 1,5 l-Erlenmeyerkolben eingebracht und 800 ml Ethanol wurden zugegeben. Die so erhaltene beige Schlämme wurde auf einer heißen Platte unter Rückfluss erhitzt und die Farbe fing nach etwa 10 Minuten an, sich zu Gelb zu ändern. Das Gemisch wurde 8 Stunden lang erhitzt und gerührt. Die gelbe Farbe wurde hervorstechender und das Gemisch wurde dicker, als das Produkt als feines Pulver ausfiel. Das Gemisch wurde abgekühlt und filtriert, um den hellgelben Niederschlag zu sammeln. Der Niederschlag wurde der Reihe nach mit Wasser und Ethanol gewaschen. Nach Lufttrocknen wurden 11,2 g Tris(5,7-dichlor-8-hydroxychinolinato)aluminium als hellgelber, kreatiger Feststoff erhalten, der eine gelbe Lumineszenz zeigte, als er mit Schwarzlicht belichtet wurde.

Beispiel 11

Herstellung von Tris(5-nitro-8-hydroxychinolinato)aluminium aus 5-Nitro-8-hydroxychinolin und Aluminiumlactat in Methanol.

[0048] Aluminiumlactat (1,0 g) und 150 ml Methanol wurden in einen 250 ml-Erlenmeyerkolben eingebracht, und das Gemisch wurde auf einer heißen Platte unter Rückfluss erhitzt. Zwei Gramm 5-Nitro-8-hydroxychinolin wurden dann zu der trüben Suspension zugegeben, und das Gemisch wurde 9 Stunden lang erhitzt und gerührt. Ein gelber Niederschlag bildete sich und wurde durch Filtration gesammelt, nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt worden war. Der Niederschlag wurde mit Methanol gewaschen. Nach Lufttrocknen wurden 1,98 g Tris(5-nitro-8-hydroxychinolinato)aluminium als gelber Feststoff erhalten, der eine gelbe Lumineszenz zeigte, als er mit Schwarzlicht belichtet wurde.

Beispiel 12

Herstellung von Tris(5,7-dibrom-8-hydroxychinolinato)aluminium aus 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin und Aluminiumlactat in Methanol.

[0049] Aluminiumlactat (1,0 g) und 150 ml Methanol wurden in einen 250 ml-Erlenmeyerkolben eingebracht, und das Gemisch wurde auf einer heißen Platte unter Rückfluss erhitzt. Eine 3,12 g Probe 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin wurde dann zu der trüben Suspension zugegeben und das Gemisch wurde 7 Stunden lang erhitzt und gerührt. Ein gelber Niederschlag bildete sich und wurde durch Filtration gesammelt, nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt worden war. Der Niederschlag wurde mit Methanol gewaschen. Nach Lufttrocknen wurden 3,1 g Tris(5,7-dibrom-8-hydroxychinolinato)aluminium als hellgelber Feststoff erhalten, der eine grünlich-gelbe Lumineszenz zeigte, als er mit Schwarzlicht belichtet wurde.

Beispiel 13

Herstellung von Bis(8-hydroxychinolinato)(5-chlor-8-hydroxychinolinato)aluminium aus 8-Hydroxychinolin, 5-Chlor-8-hydroxychinolin und Aluminiumlactat in Methanol.

[0050] Ein Gramm 8-Hydroxychinolin und 0,61 g 5-Chlor-8-hydroxychinolin wurden in einen 125 ml-Erlenmeyerkolben eingebracht und 75 ml Methanol wurden zugegeben. Die Lösung wurde unter Rückfluss erhitzt, wobei eine homogene gelbbraune Lösung erhalten wurde. Ein Gramm Aluminiumlactat wurde zugegeben und ein gelblicher Niederschlag bildete sich fast sofort. Die Lösung wurde 55 Stunden lang gerührt und erhitzt und wurde dann abkühlengelassen. Der Niederschlag wurde durch Filtration gesammelt und mit Methanol und Petrolether gewaschen. Nach Lufttrocknen wurde 0,73 g Bis(8-hydroxychinolinato)(5-chlor-8-hydroxychinolinato)aluminium als gelbgrüner Feststoff erhalten.

Beispiel 14

Herstellung von Bis(8-hydroxychinolinato)zink aus 8-Hydroxychinolin und Zinkacetat in Methanol.

[0051] Zinkacetat-Dihydrat (1,0 g) wurde in 75 ml heißem Methanol gelöst, und 1,4 g 8-Hydroxychinolin wurden zur homogenen Lösung zugegeben. Ein gelber Niederschlag bildete sich nach einigen Minuten, und die Lösung wurde 3 Stunden lang unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wurde abkühlengelassen, und der Nieder-

schlag wurde durch Filtration isoliert und mit Methanol und Petrolether gewaschen. Nach Lufttrocknen wurden 1,44 g Bis(8-hydroxychinolinato)zink als leuchtend gelber Feststoff erhalten.

### Beispiel 15

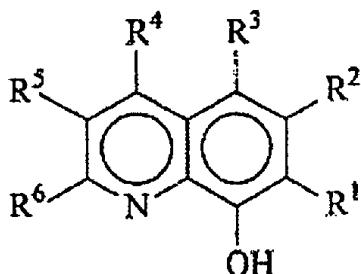
Herstellung von Tris(5-chlor-8-hydroxychinolinato)aluminium aus 5-Chlor-8-hydroxychinolin und Aluminiumstearat in Toluol.

[0052] Eine Probe von 1,5 g 5-Chlor-8-hydroxychinolin wurde in einem 125 ml-Erlenmeyerkolben in 75 ml heißem Toluol gelöst. Aluminiumstearat (2,0 g) wurde zugegeben und fast sofort entwickelte sich eine gelbe Farbe. Die Umsetzung wurde 18 Stunden lang unter Rückfluss gerührt, währenddessen sich ein gelber Niederschlag bildete. Die Umsetzung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und der Niederschlag wurde durch Filtration gesammelt und wurde mit Toluol und Petrolether gewaschen. Nach Lufttrocknen wurden 1,17 g Tris(5-chlor-8-hydroxychinolinato)aluminium als gelber Feststoff erhalten.

[0053] Andere Ausführungsformen der Erfindung liegen im Schutzbereich der folgenden Patentansprüche.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metall(8-chinolinolaten) der Formel M(L)<sub>x</sub>, wobei M ein Metall ist, L ein Ligand der nachstehenden Formel I ist und x 2 oder 3 ist, umfassend das Zusammenbringen eines Metallcarboxylatmaterials mit einer 8-Hydroxychinolinverbindung der folgenden Formel I:



I

wobei R<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom ist und R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, ein Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxyrest oder ein Teil eines kondensierten, aromatischen oder aliphatischen Ringsystems ist, und jeder Rest aus R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> weitere Substituenten einschließen kann, in einem geeigneten organischen Lösungsmittel.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Metallcarboxylatmaterial mit drei Äquivalenten der 8-Hydroxychinolinverbindung zusammengebracht wird, um ein Metalltris(8-chinolinolat) herzustellen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Metallcarboxylat mit mindestens zwei verschiedenen 8-Hydroxychinolinverbindungen zusammengebracht wird, um ein Metall(8-chinolinolat) mit gemischten Liganden herzustellen.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Carboxylat aus Aluminiumstearat, Aluminiumlactat und Zinkacetat ausgewählt ist.

5. Reaktionszusammensetzung zur Herstellung von Metall(8-chinolinolaten), umfassend ein Metallcarboxylatmaterial und ein 8-Hydroxychinolin, der Formel I in einem organischen Lösungsmittel.

6. Reaktionszusammensetzung gemäß Anspruch 5, umfassend drei Äquivalente der 8-Hydroxychinolinverbindung für jedes Äquivalent des Metallcarboxylatmaterials.

7. Reaktionszusammensetzung gemäß Anspruch 5, umfassend zwei Äquivalente der 8-Hydroxychinolinverbindung für jedes Äquivalent des Metallcarboxylatmaterials.

8. Reaktionszusammensetzung gemäß Anspruch 5, umfassend mindestens zwei verschiedene 8-Hydroxychinolinverbindungen.

9. Reaktionszusammensetzung gemäß Anspruch 5, wobei das Carboxylat aus Aluminiumstearat, Alumini-

DE 699 06 593 T2 2004.03.11

umlactat und Zinkacetat ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen