



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1754882 B

(45) 授权公告日 2012.08.15

(21) 申请号 200510077810.8

审查员 常晓屿

(22) 申请日 2005.06.09

(30) 优先权数据

78263/04 2004.10.01 KR

(73) 专利权人 三星移动显示器株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 柳利烈 边模勋 达斯·R·拉吉尼  
韩云秀 张硕 夫龙淳 李钟侠

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理  
有限责任公司 11204

代理人 余朦 王达佐

(51) Int. Cl.

C07F 15/00 (2006.01)

C07F 1/12 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

(56) 对比文件

US 20020064681 A1, 2002.05.30, 全文 .

US 20030173896 A1, 2003.09.18, 全文 .

US 20020182441 A1, 2002.12.05, 全文 .

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 7 页

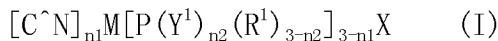
(54) 发明名称

环金属化过渡金属络合物和用其形成的有机  
电致发光装置

(57) 摘要

本发明提供一种高效磷光环金属化过渡金属  
络合物和使用该络合物的有机电致发光显示装  
置。该环金属化过渡金属络合物可用于形成有  
机电致发光显示装置的有机膜，可以在 400nm 至  
650nm 的波长范围内发光，且与绿光材料或红光  
材料一起使用时可以发白光。

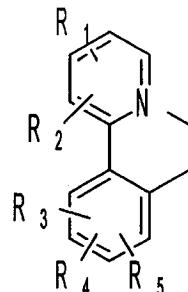
1. 一种由下述式 I 所示的环金属化过渡金属络合物：



其中

M 为过渡金属 Ir,

$C^N$  由下式表示,



其中  $R_1, R_2, R_3, R_4$  和  $R_5$  各自独立地选自氢原子、卤素、CN、甲硅烷基、烷基、芳基、亚芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、杂环基氧基、酰基、烷氧羰基、芳氧羰基、酰氧基、酰氨基、烷氧羰基氨基、芳氧羰基氨基、磺酰氨基、氨磺酰基、氨甲酰基、烷硫基、芳硫基、杂环基硫基、磺酰基、亚磺酰基、脲基、磷酰胺基、亚磺基、肼基、亚氨基、杂环基、甲硅氧基、羟氨基、硝基、羟基、巯基、磺基、羧基和硝基中的任意一种,

$n1$  为 2,

$n2$  为 1 至 3 的整数,

$Y^1$  为下式 (II) 所示的烯化氧基,



其中

$R^2$  为  $C_2-C_{10}$  亚烷基,

$R^3$  为  $C_1-C_{30}$  烷基,

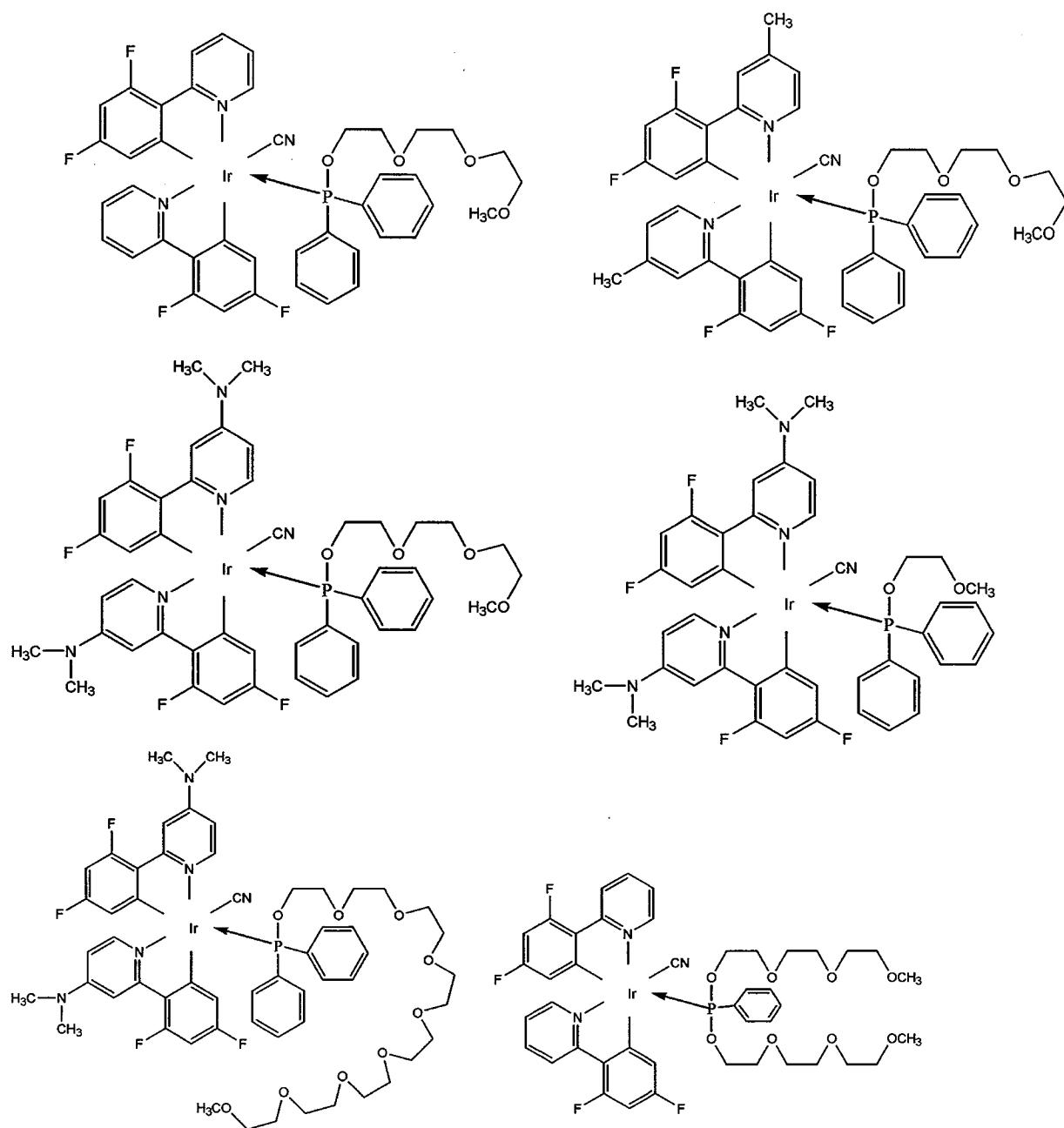
$n3$  为 1 至 21 的整数,

$R^1$  为  $C_6-C_{30}$  芳基,

X 为选自 Cl、OCN、CN 或 SCN。

2. 权利要求 1 的环金属化过渡金属络合物, 其中该络合物在 400nm 至 650nm 的波长范围内发光。

3. 权利要求 1 的环金属化过渡金属络合物, 其中该络合物为选自以下化合物中的任意一种:



4. 一种有机电致发光显示装置,其包括在成对电极之间的有机膜,其中有机膜包含权利要求1至3中任一项的环金属化过渡金属络合物。

5. 权利要求4的有机电致发光显示装置,其中有机膜进一步包含选自下述物质中的至少一种:至少一种聚合物基质、聚合物和低分子量基质的混合基质、低分子量基质和非发光性聚合物基体。

6. 权利要求4的有机电致发光显示装置,其中有机膜进一步包含发绿光材料或发红光材料。

## 环金属化过渡金属络合物和用其形成的有机电致发光装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种环金属化 (cyclometalated) 过渡金属络合物和用其形成的有机电致发光装置；更具体而言，本发明涉及一种通过三重态金属到配体的电荷转移 (metal-to-ligand charge transfer, MLCT) 在从蓝光到红光区域的波长范围内发光的环金属化过渡金属络合物，以及一种将该络合物作为有机成膜材料的有机电致发光显示装置。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光显示装置（有机 EL 显示装置）是利用以下现象的有源发光显示装置：当对荧光或磷光的有机化合物构成的薄膜（下文中称为“有机膜”）施加电流时，荧光或磷光有机化合物响应有机膜中电子和空穴的复合（recombination）而发光。显示装置的质量轻，且构成元件简单、制造工艺简单，可确保宽视角以及高图像质量。并且，该显示装置具有适合于便携式电子装置的电性能，因为它可以呈现高的色纯度和运动图像，能够用低功耗和低电压驱动。

[0003] 通常的有机电致发光显示装置具有以下结构：形成于基底上部的阳极、和在阳极上部依次形成的空穴传输层、发光层、电子传输层及阴极。此处，空穴传输层、发光层和电子传输层是由有机化合物组成的有机膜。具有这种结构的有机电致发光显示装置的驱动原理如下。当在阳极和阴极间施加电压时，由阳极注入的空穴通过空穴传输层迁移至发光层。同时，由阴极注入的电子通过电子传输层进入发光层，载流子在发光层区域复合而形成激子。当激子发生辐射性衰变时产生发光，光的波长对应于材料的能带间隙。

[0004] 形成发光层的材料按其发光机理分为利用单重态激子的荧光材料和利用三重态激子的磷光材料。发光层由荧光或磷光材料单独形成，或由掺杂了荧光或磷光材料的适当基质材料 (host material) 形成，当电子被激发时，单重态激子和三重态激子形成在基质材料中。此处，单重态激子与三重态激子的统计形成率为 1 : 3。

[0005] 采用荧光材料作为发光层形成材料的有机电致发光显示装置的不利之处是消耗了基质材料中形成的单重态激子，而采用磷光材料作为发光层形成材料的装置的优点是可以同时使用单重态激子和三重态激子，因而内量子效率可达 100%。因此，当采用磷光材料作为发光层形成材料时，磷光材料比使用荧光材料时具有更高的发光效率。

[0006] 当在有机分子引入如 Ir、Pt、Rh、Pd 等重金属时，三重态和单重态通过重金属原子效应导致的自旋轨道偶合而混合。由此，使原本不能发生的跃迁也成为可能，甚至在室温下也可以有效地发生磷光现象。

[0007] 近来，开发出了利用磷光现象的高效绿光材料或红光材料，它们的内量子效率达 100%。

[0008] 尽管据报道过以包括诸如铟、铂等过渡金属的化合物作为利用磷光现象的高效发光材料的一些材料，但是这些能满足应用于高效全色显示装置或低能耗的发白光显示装置性能要求的材料仅限于绿光和红光区域，并未开发出适合于蓝光区域的磷光材料。因此，在

开发磷光全色装置方面还存在着障碍。

[0009] 为了解决这些问题,正在开发蓝光材料(WO02/15645 A1, US2002/0064681 A1)。而且,开发出了一种有机金属络合物,该络合物含有通过改变分子几何结构使HOMO-LUMO差异增大的庞大官能团(bulky functional group)或具有强配位场的官能团(例如,氰基)。另外,还开发出了以式 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{P}(\text{ph})_3\text{Y}$ (其中 $\text{Y} = \text{Cl}$ 或 $\text{CN}$ )所示的铟络合物(US2002/0182441 A1)和具有环金属化配体、螯合二膦、氯及氰基的铟(III)络合物(US2002/0048689A1)。还有,美国专利申请序列号(US Serial No.)2002-0048469中公开了一种发光装置,其中包含具有过渡金属原子-磷原子键的化合物,并将其作为构成发光层的化合物。

## 发明内容

[0010] 本发明提供一种通过三重态金属到配体的电荷转移(MLCT)能在从蓝到红的区域的波长范围内进行更有效发光的环金属化过渡金属络合物。

[0011] 本发明还提供一种可在从蓝到红的区域的波长范围内进行更有效发光的有机电致发光显示装置。

[0012] 一方面,本发明提供一种用下式I表示的环金属化过渡金属络合物:

[0013]  $[\text{C}^{\wedge}\text{N}]_{n1}\text{M}[\text{P}(\text{Y}^1)_{n2}(\text{R}^1)_{3-n2}]_{3-n1}\text{X}$  (I)

[0014] 其中

[0015] M为过渡金属Ru、Rh、Ir、Os、Pt或Au,

[0016] C<sup>^</sup>N为环金属化配体,

[0017] n1为1或2,

[0018] n2为1至3的整数,

[0019] Y<sup>1</sup>为下式(II)所示的烯化氧基,

[0020]  $-(\text{OR}^2)_{n3}\text{OR}^3$  (II)

[0021] 其中

[0022] R<sup>2</sup>为C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>的亚烷基,

[0023] R<sup>3</sup>为氢原子、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>环烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>芳基、C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>杂环基或甲基丙烯酸酯基,

[0024] n3为1至21的整数,

[0025] R<sup>1</sup>为氢原子、烷基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、酰基(anacyl),烷氧羰基、酰氧基、酰氨基、烷氧羰基氨基、芳氧羰基氨基、磺酰氨基、氨磺酰基、氨甲酰基、芳硫基、杂芳硫基、磺酰基、亚磺酰基、脲基、磷酰胺基、羟基、巯基、卤素、氰基、磺基、羧基、硝基、羟氨基、杂环基、甲硅烷基或膦基,

[0026] X为选自Cl、OCN、CN、SCN、P(Ph)<sub>2</sub>、R'COOH、R'CONH、R'NH、吡唑、取代或未取代的烷基、烷氧基或芳氧基、NR'H、NR'<sub>2</sub>、OH、SH和磺酸基中的任一基团,其中R'为C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>环烷基或C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>芳基。

[0027] 另一方面,本发明提供有机电致发光显示装置,其包括一对电极之间的有机膜,其中有机膜包含式I所示的环金属化过渡金属络合物。

## 附图说明

[0028] 通过参照附图对典型实施方案进行详细描述，本发明的上述及其它的特征和优点将变得更为明显，附图中：

[0029] 图 1 为本发明的实施例 1,3 和 5 的化合物的光致发光 (PL) 光谱。

[0030] 图 2 为本发明的实施例 2 的化合物的 PL 光谱。

[0031] 图 3 为本发明的实施例 4 和 6 的化合物的 PL 光谱。

[0032] 图 4 为显示本发明的实施例化合物的电流密度曲线。

[0033] 图 5 为显示本发明的实施例化合物的外量子效率曲线。

[0034] 图 6 为显示本发明的实施例化合物的发光效率曲线。

[0035] 图 7 为显示本发明的实施例化合物的功率效率曲线。

## 具体实施方式

[0036] 下文中将参照实施方案对本发明进行更详细的说明。

[0037] 本发明的环金属化过渡金属络合物提供了一种有机电致发光显示装置，该装置具有优异的稳定性且通过将含有至少一个烯化氧基团的磷原子与过渡金属进行结合而能够发出蓝光。

[0038] 本发明的环金属化过渡金属络合物具有下式 I 所示的结构：

[0039]  $[C^N]_{n1}M[P(Y^1)_{n2}(R^1)_{3-n2}]_{3-n1}X \quad (I)$

[0040] 其中

[0041] M 为过渡金属 Ru、Rh、Ir、Os、Pt 或 Au，

[0042] C<sup>N</sup> 为环金属化配体，

[0043] n1 为 1 或 2，

[0044] n2 为 1 至 3 的整数，

[0045] Y<sup>1</sup> 为下式 (II) 所示的烯化氧基，

[0046]  $-(OR^2)_{n3}OR^3 \quad (II)$

[0047] 其中

[0048] R<sup>2</sup> 为 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 的亚烷基，

[0049] R<sup>3</sup> 为氢原子、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> 环烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> 杂环基或甲基丙烯酸酯基，

[0050] n3 为 1 至 21 的整数，

[0051] R<sup>1</sup> 为氢原子、烷基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、酰基，烷氧羰基、酰氧基、酰氨基、烷氧羰基氨基、芳氧羰基氨基、磺酰氨基、氨磺酰基、氨甲酰基、芳硫基、杂芳硫基、磺酰基、亚磺酰基、脲基、磷酰胺基、羟基、巯基、卤素、氰基、磺基、羧基、硝基、羟氨基、杂环基、甲硅烷基或膦基，

[0052] X 为选自 Cl、OCN、CN、SCN、P(Ph)<sub>2</sub>、R' COOH、R' CONH、R' NH、吡唑、取代或未取代的烷基、烷氧基或芳氧基、NR' H、NR' <sub>2</sub>、OH、SH 和磺酸基中的任一基团，其中 R' 为 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> 环烷基或 C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> 芳基。

[0053] 式 I 所示的环金属化过渡金属络合物具有磷原子与过渡金属原子形成的键，所述磷原子具有至少一个烯化氧基团，从而可有效和稳定地发蓝光。此外，磷原子与过渡金属原

子之间的键比以前的过渡金属络合物中的氮原子与过渡金属原子之间的键更强,因而其热稳定性是优异的。

[0054] 通过将具有至少一个烯化氧基团的磷原子与过渡金属原子进行结合,相对于以前具有过渡金属与磷原子所形成键的钢络合物,本发明的环金属化过渡金属络合物具有优异的热稳定性,发光波长迁移至蓝光区域,并且具有优异的发光效率。

[0055] 烯化氧基团可用式 II 表示,其中 n<sub>3</sub> 为 1 至 21 的整数,优选为 1 至 15 的整数,更优选为 1 至 8 的整数。但是,当 n<sub>3</sub> 大于 21 时,从金属化合物的合成及发光效率方面是不优选的,因为高分子量的烯化氧是受约束的。

[0056] 在式 II 中, R<sup>2</sup> 为 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 的亚烷基,优选为 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 的亚烷基,更优选为 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 的亚烷基。此处,即使 n<sub>3</sub> 为长链烯化氧基,也不会产生立体位阻,因而取代是容易的。

[0057] 在式 II 中, R<sup>3</sup> 为氢原子、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 亚烷基,优选 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 亚烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> 环烷基,优选 C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基,优选 C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> 芳基、C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> 杂环基,优选 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 杂环基或甲基丙烯酸酯。

[0058] 在式 I 中,磷原子上可以取代 1 至 3 个烯化氧基团。取代的烯化氧基团越多,溶解性越好,越有利于发蓝光。

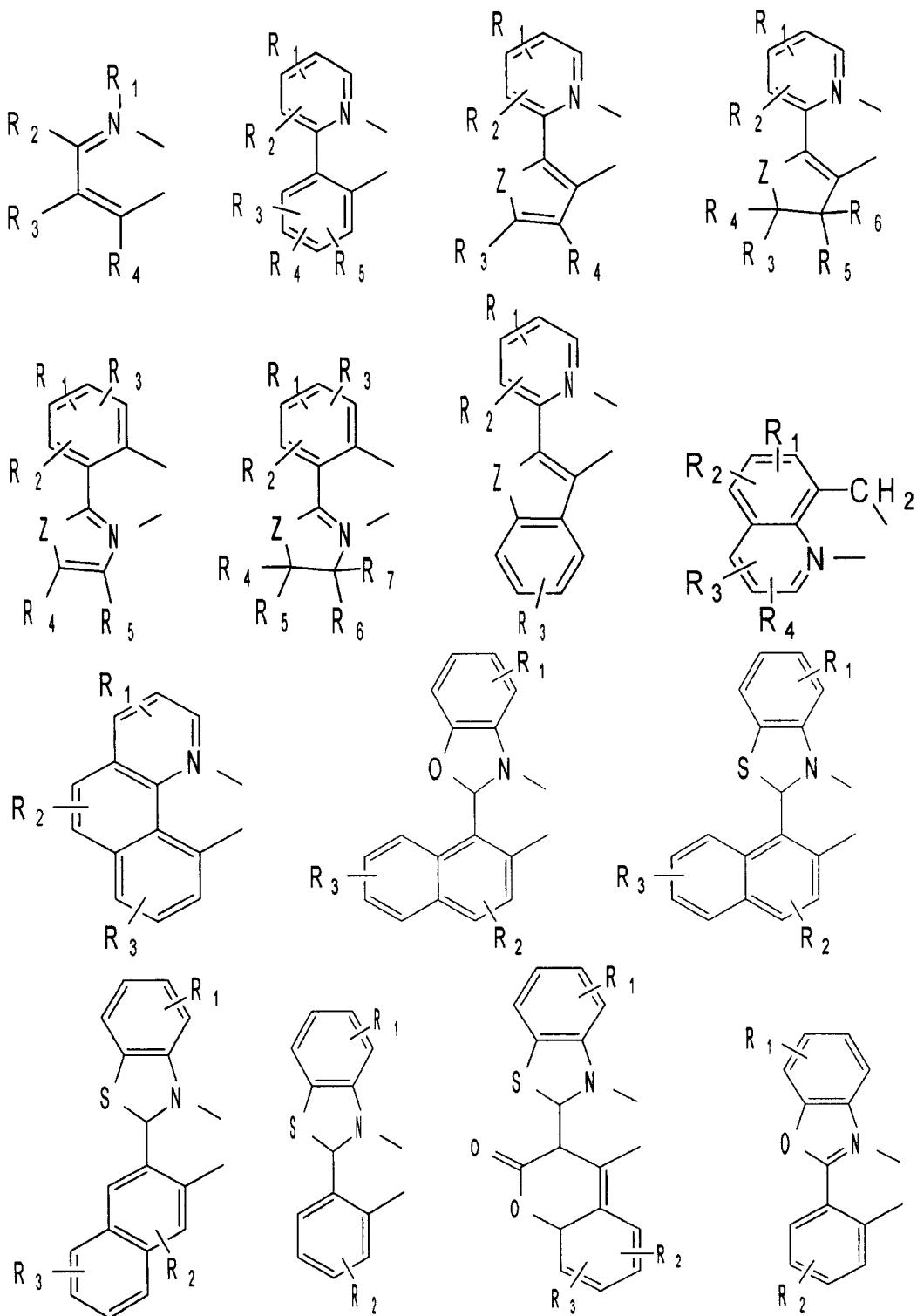
[0059] 在式 I 中, R<sup>1</sup> 为氢原子、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳基,优选 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基,更优选 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳氧基,优选 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳氧基,更优选 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳氧基、C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> 芳氧羰基,优选 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 芳氧羰基,更优选 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 芳氧羰基、C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳基,优选 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基,更优选 C<sub>4</sub>-C<sub>11</sub> 杂芳基、C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 硫代芳基,优选 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 硫代芳基,更优选 C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> 硫代芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳烷基,优选 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳烷基,更优选 C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub> 芳烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳烷基,优选 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳烷基,更优选 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 杂芳烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> 芳烯基,优选 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 芳烯基,更优选 C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> 芳烯基。

[0060] 在式 I 中, X 为选自 Cl、OCN、CN、SCN、P(Ph)<sub>2</sub>、R' COOH、R' CONH、R' NH、吡唑、取代或未取代的烷基、烷氧基或芳氧基、NR' H、NR' <sub>2</sub>、OH、SH 和磺酸基中的任一基团,其中 R' 为 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> 环烷基或 C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> 芳基。

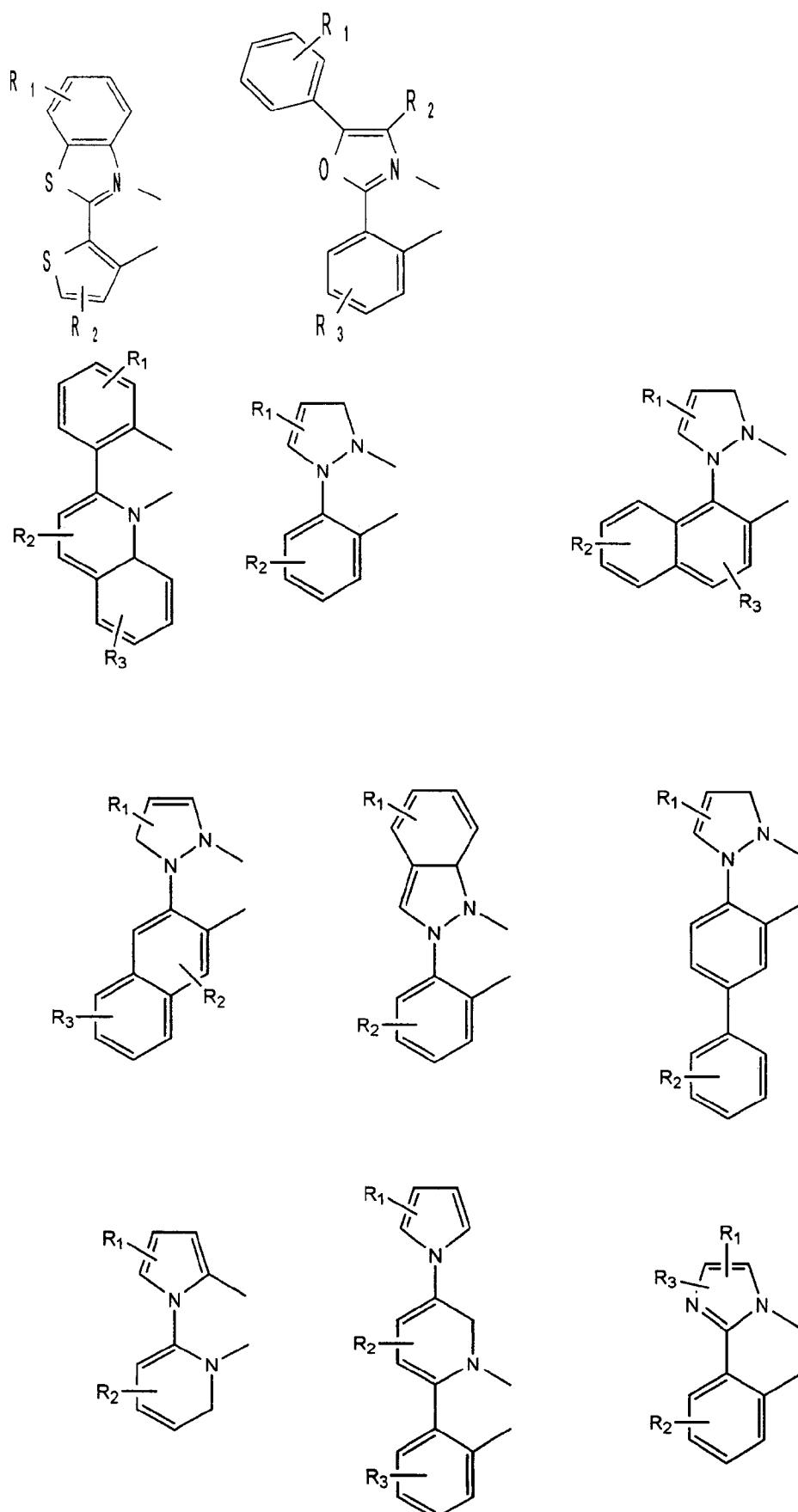
[0061] X 可以是 Cl、CN、SCN 或 OCN。

[0062] 在式 I 中,以 (C<sup>^</sup>N) 表示的环金属化配体的数目可以是 1 或 2,当配体的数目为 2 时,两配体可以是相同或不同的,配体可以选自下式中的任意一种:

[0063]



[0064]



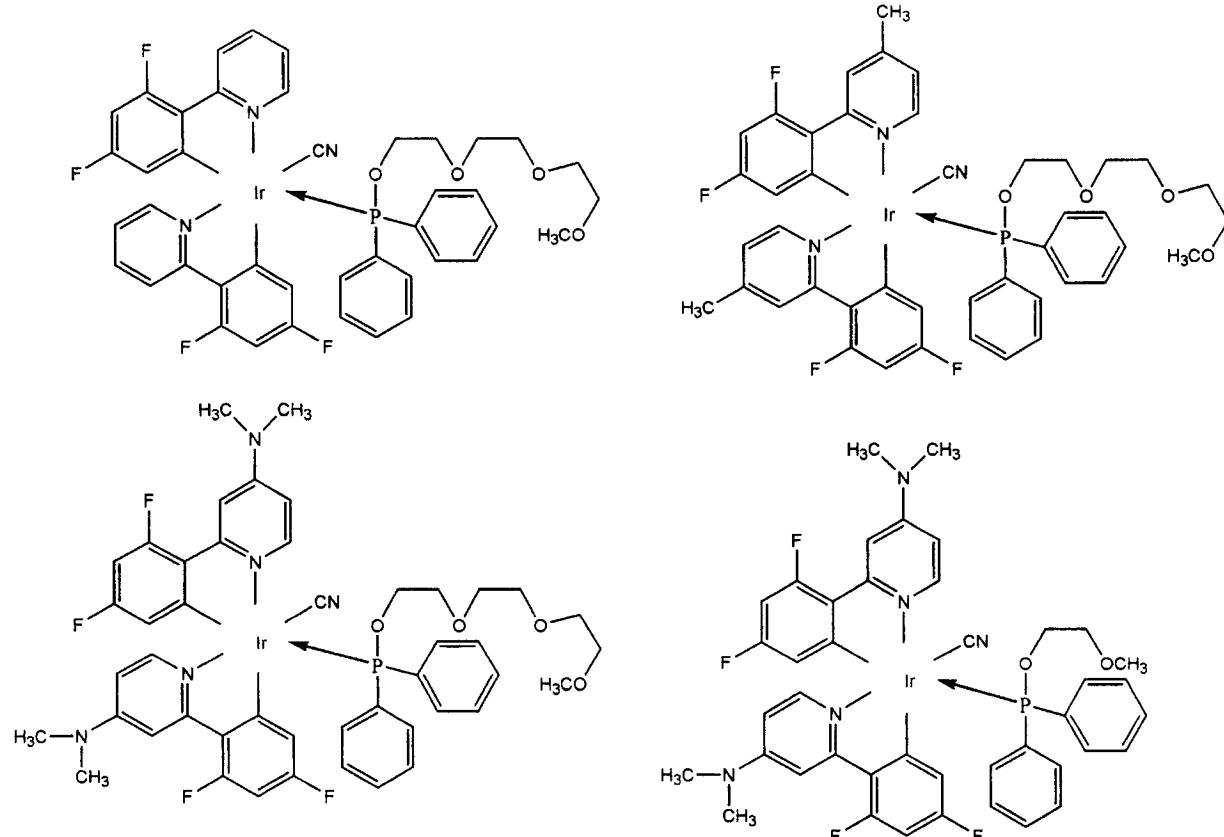
[0065] 在上式中, Z 为 S、O 或 NR<sub>1</sub>,

[0066] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 可以各自独立地选自氢原子、卤素、CN、甲硅烷基、烷基、芳基、

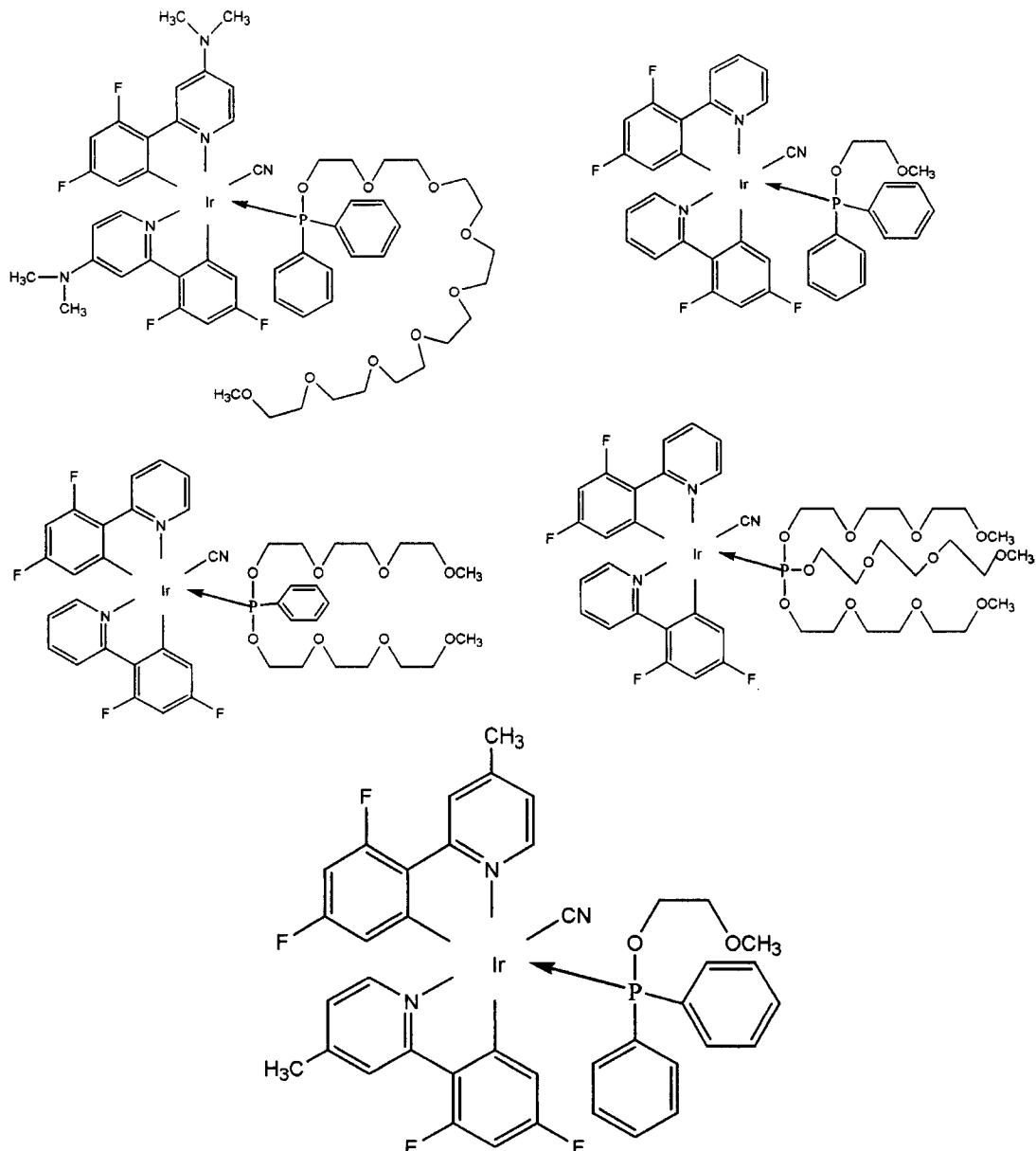
亚芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、杂环基氧基 (heterocyclicoxy)、酰基、烷氧羰基、芳氧羰基、酰氧基、酰氨基、烷氧羰基氨基、芳氧羰基氨基、磺酰氨基、氨磺酰基、氨甲酰基、烷硫基、芳硫基、杂环基硫基 (heterocyclithio)、磺酰基、亚磺酰基、脲基、磷酰胺基、亚磺基、肼基、亚氨基、杂环基、甲硅氧基、羟氨基、硝基、羟基、巯基、磺基、羧基和硝基中的任意一种，且 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 中的至少两个是相互键接的。

[0067] 式 I 所示的环金属化过渡金属络合物可以具体地为以下化合物，但并不局限于它们：

[0068]



[0069]



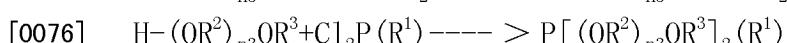
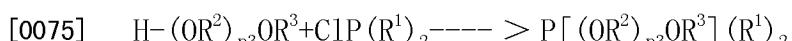
[0070] 本发明的过渡金属络合物具有波长范围为 400nm 至 650nm 的发光特性。

[0071] 可以按照 Watts 及其同事报道的方法 (F. O. Garces, R. J. Watts, Inorg. Chem. 1988, (35), 2450), 通过采用原料  $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{N})_2\text{Cl}]_2$  衍生物来提供环金属化部分而合成本发明的过渡金属络合物。

[0072] 下文中将通过本发明实施方案的铟络合物的合成路线对该合成方法进行详细说明。

[0073] 将原料  $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{N})_2\text{Cl}]_2$  衍生物和按以下反应方案 I 合成的具有至少一个烯化氧基的磷化合物与诸如 1,2-二氯乙烷 (1,2-dichloromethane)、二氯甲烷、THF 等的溶剂混合, 在室温下搅拌该混合物 2 至 48 小时, 获得  $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{N})_2\text{P}[(\text{OR}^2)_{n3}\text{OR}^3]\text{XR}^1]$  化合物 :

[0074] 反应方案 I



[0078] 在反应方案 I 中, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 和 n3 与式 1 和式 2 中的定义相同。

[0079] 本发明的有机电致发光装置是通过形成有机膜,特别是利用本发明的环金属化过渡金属络合物的发光层而制备的。式 I 所示的过渡金属络合物十分适合用作发光层形成材料的磷光掺杂剂材料,并在蓝光波长的范围内具有优异的发光特性。

[0080] 当本发明的环金属化过渡金属络合物用作磷光掺杂剂时,有机膜可以进一步包含选自以下物质中的至少一种:至少一种聚合物基质、聚合物和低分子量化合物的混合基质(host)、低分子量基质和非发光性聚合物基体(matrix)。此处,通常用于形成有机电致发光装置发光层的任意材料都可以用作聚合物基质、低分子量基质和非发光性聚合物基体。聚合物基质包括聚乙烯咔唑(PVK)和聚芴,低分子量基质包括 4,4' -N, N' - 二咔唑 - 联苯(CBP), 4,4' - 双 [9-(3,6-联苯咔唑)]-1,1' - 联苯、9,10- 双 [(2',7' - 叔丁基)-9', 9" - 螺二芴基蒽和四芴等。非发光性聚合物基体包括聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯等,但并不局限于此。

[0081] 本发明的环金属化过渡金属络合物的量可以为 1 至 30 重量份,基于 100 重量份发光层形成材料的总重量。将该过渡金属络合物引入发光层可通过真空蒸镀、溅射、印刷、涂敷、喷墨或采用电子束的方法等进行实施。

[0082] 此外,通过同时使用发绿光材料或发红光材料,本发明的过渡金属络合物可以发白光。

[0083] 有机膜的厚度可以为 30 至 100nm。此处使用的有机膜是指形成于有机电致发光显示装置的一对电极之间的有机化合物的膜,除了发光层,还有例如电子传输层和空穴传输层。这种有机电致发光显示装置可具有公知的各种结构,例如阳极 / 发光层 / 阴极、阳极 / 缓冲层 / 发光层 / 阴极、阳极 / 空穴传输层 / 发光层 / 阴极、阳极 / 缓冲层 / 空穴传输层 / 发光层 / 阴极、阳极 / 缓冲层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 阴极、阳极 / 缓冲层 / 空穴传输层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 阴极等,但结构并不局限于这些。

[0084] 缓冲层可以由本领域中通常使用的材料组成,也可以由铜酞菁、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯、聚苯乙炔(polyphenylene vinylene)或它们的衍生物,但所用材料并不局限于这些实例。

[0085] 空穴传输层可以由本领域中通常使用的材料组成,也可以由聚三苯胺组成,但并不局限于聚三苯胺。

[0086] 电子传输层可以由本领域中通常使用的材料组成,也可以由聚噁二唑组成,但并不局限于聚噁二唑。

[0087] 电子阻挡层可以由本领域中通常使用的材料组成,也可以由 LiF、BaF<sub>2</sub> 或 MgF<sub>2</sub> 组成,但并不局限于它们。

[0088] 本发明的有机电致发光显示装置可以通过制造使用通常的发光性材料的有机电致发光显示装置的通用方法制备,因而不需要任何特殊设备或工艺。

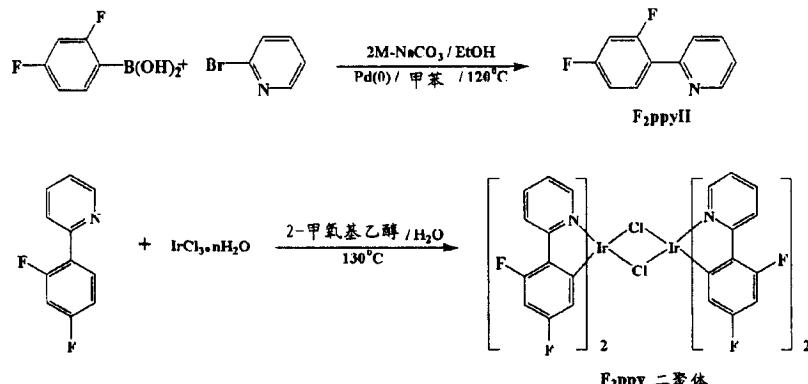
[0089] 该环金属化过渡金属络合物可以在 400nm 至 650nm 的波长范围内发光。使用这种环金属化过渡金属络合物的发光二极管可被用于照明光源、背光、室外告示牌、光通信和内部装饰等。

[0090] 从而,将参照下述实施例对本发明进行更详细的说明。以下实施例是用于说明的目的,不是为了限定本发明的范围。

[0091] 实施例

[0092] 对照实施例 1. F<sub>2</sub>ppy 二聚体的合成

[0093]



[0094] 向带有侧臂的 500ml 烧瓶中加入 19.85g( $1.25 \times 10^4$ mmol) 的 2- 溴吡啶、25.00g( $1.58 \times 10^4$ mmol) 的 2,4- 二氟苯基硼酸、100ml 甲苯、48ml 乙醇和 2M 的碳酸钠在 95ml 水中的溶液，在室温和氮气气氛下对该混合物进行搅拌。然后在反应混合物中加入 4.53g(3.92mmol) 四 (三苯膦) 钯 (0)，使该混合物在氮气气氛下在黑暗中回流 15 小时。

[0095] 反应完成时，在反应混合物的温度返回室温之后，用乙酸乙酯和水萃取出有机层。然后用柱色谱 (甲苯：己烷 = 10 : 1) 分离萃取物，得到淡棕色液体 (F<sub>2</sub>ppyH)。

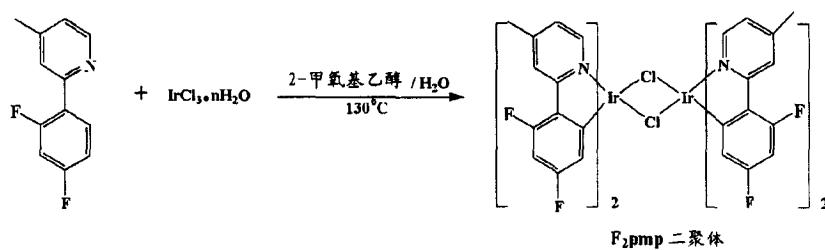
[0096] <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm) : 8.69 (d, 1H), 8.03 (m, 1H), 7.70 (m, 2H), 7.27 (m, 1H), 7.00 (m, 2H)。

[0097] 通过使用由该工艺合成的 2-(4,6- 二氟苯基吡啶) 单体和 IrCl<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O，合成黄色粉末状的 F<sub>2</sub>ppy 二聚体。此处，合成的实施参见 J. Am. Che. Soc., 1984, 106, 6647-6653。

[0098] <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm) : 9.1 (d, 4H), 8.3 (d, 4H), 7.9 (t, 4H), 6.9 (m, 4H), 6.5 (m, 4H), 5.3 (d, 4H)。

[0099] 对照实施例 2. F<sub>2</sub>pmp 二聚体的合成

[0100]

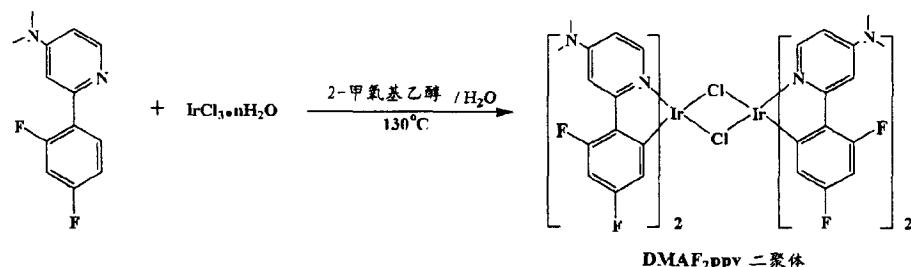


[0101] 除了用 2- 溴 -4- 甲基吡啶代替 2- 溴吡啶，使用与对照实施例 1 相同的方法合成 F<sub>2</sub>pmp 二聚体。

[0102] <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm) : 8.9 (d, 4H), 8.1 (s, 4H), 6.6 (d, 4H), 6.3 (m, 4H), 5.3 (d, 4H), 2.6 (s, 12H)。

[0103] 对照实施例 3. DMAF<sub>2</sub>ppy 二聚体的合成

[0104]



[0105] 除了用 25.26g( $1.25 \times 10^4$ mmol) 的 2- 溴 -4- 二甲氨基吡啶代替 2- 溴吡啶, 使用与对照实施例 1 相同的方法合成 DMAF<sub>2</sub>ppy 二聚体。

[0106] <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm) : 8.7 (d, 4H), 7.5 (t, 4H), 6.3 (m, 4H), 6.1 (m, 4H) 5.4 (d, 4H), 3.2 (s, 24H)。

[0107] 下文将对本发明的具有被烯化氧基取代的磷原子配体的环金属化过渡金属化合物、及现有技术的具有被烷氧基取代的磷原子配体的发光材料的制备方法进行说明。

[0108] 采用 NMR 和 TGA 识别每个实施例的化合物, 对 PL 和 EL 光谱进行分析以研究发光特性。

[0109] 用以下方法研究发光特性。

[0110] 将该化合物溶解于二氯甲烷溶液中形成 10<sup>-4</sup>M 的溶液后, 研究在二氯甲烷溶液状态下的发光特性。

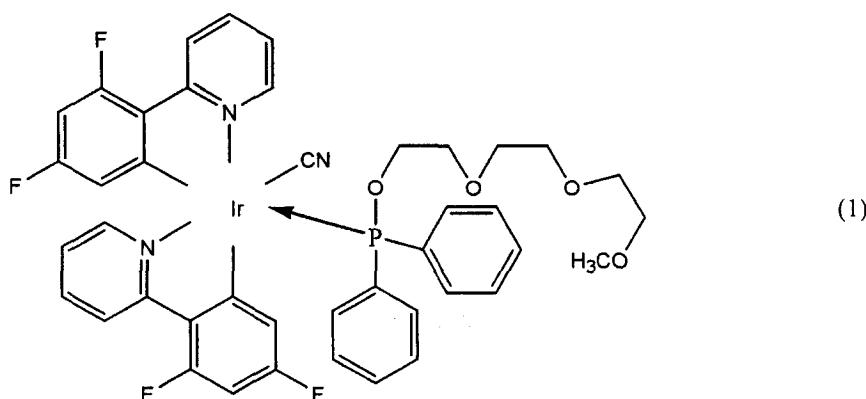
[0111] 用于测定发光特性的 EL 显示装置具有以下的多层结构, 其发光面积为 9mm<sup>2</sup>。

[0112] 基底 / 第一电极 / 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 / 第二电极 =

[0113] 玻璃 / ITO/PEDOT-PSS (50nm) / BA1q (40nm) / PS (24%) + mCP (70%) + 掺杂剂 (6%) (40nm) / BA1Q (40nm) / LiF (0.8nm) / Al (200nm)。

[0114] 实施例 1. 化合物 (1) 的制备

[0115]



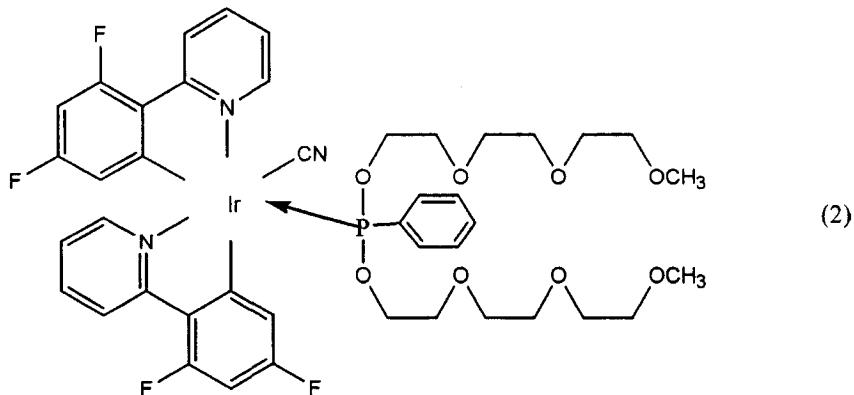
[0116] 在装备有温度计、机械搅拌器和回流冷凝器的 100ml 双口烧瓶中, 将在对照实施例 1 中制得的 0.5g(0.411mmol) 的 [(F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub> 和 0.315g(0.905mmol) 的 P(Ph)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> 在氮气氛围下溶解在 50ml THF 中, 室温下搅拌 24 小时。反应完成后, 减压除去溶剂, 然后将反应混合物溶解在二氯甲烷中, 用硅胶及以甲醇和二氯甲烷作为溶剂进行柱色谱操作。在 30℃ 的真空炉中充分干燥使获得的产物。

[0117] 在 0.5g(0.523mmol) 的产物中加入 0.238g(3.66mmol) 氯化钾, 将混合物加入到含有 50ml THF 和 30ml 甲醇的混合溶剂中, 然后在室温下将混合物搅拌 24 小时。反应完成后,

减压除去溶剂，然后将反应混合物溶解在二氯甲烷中。随后，用硅胶及以甲醇和二氯甲烷作为溶剂进行柱色谱操作，再用甲醇和二甲醚洗涤得到的产物。接着，用氯仿和己烷使产物重结晶，再通过过滤除去溶剂。将所得到的产物干燥后得到 0.38g (产率：76.7%) 白色固体。  
[0118]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz,  $\delta$  ppm) 9.40 (1H, d), 9.20 (1H, d), 8.38 (1H, dd), 7.89 (3H, m), 7.58 (1H, d), 7.54 (2H, m), 7.47 (2H, m), 7.24 (2H, m), 7.05 (2H, t), 6.91 (1H, t), 6.81 (2H, t), 6.78 (2H, m), 5.82 (1H, dd), 5.40 (1H, t), 3.60 (1H, m), 3.50 (11H, m), 3.32 (3H, s)。

[0119] 实施例 2. 化合物 (2) 的制备

[0120]

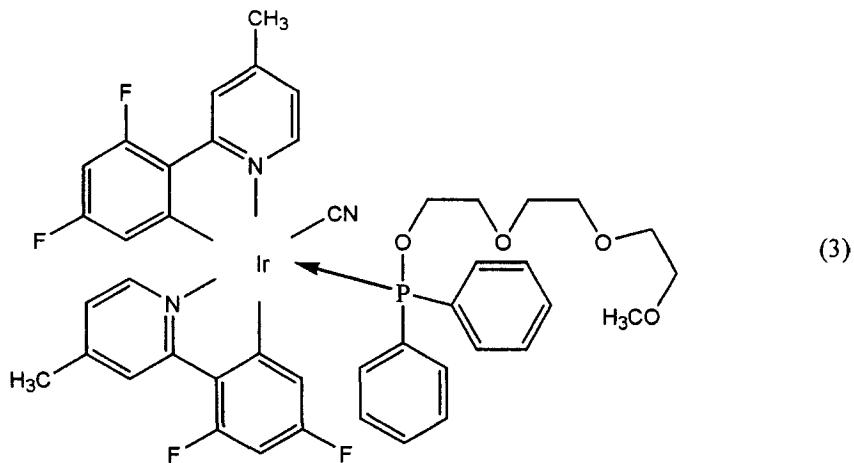


[0121] 除了用  $\text{P}(\text{Ph})[(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{OCH}_3]_2$  代替  $\text{P}(\text{Ph})_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{OCH}_3$ ，用与实施例 1 相同的方法制备化合物 (2)。化合物 (2) 的产率为 73.3%。

[0122]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz,  $\delta$  ppm) 9.68 (1H, d), 9.27 (1H, d), 8.34 (1H, dd), 7.87 (2H, m), 7.62 (1H, t), 7.34 (1H, t), 7.20 (1H, t), 7.03 (3H, m), 6.78 (2H, t), 6.41 (2H, m), 5.77 (1H, dd), 5.41 (1H, t), 4.75 (1H, m), 4.27 (1H, m), 4.18 (1H, m), 3.79 (3H, m), 3.62 (14H, m), 3.49 (4H, m), 3.30 (3H, s)。

[0123] 实施例 3. 化合物 (3) 的制备

[0124]



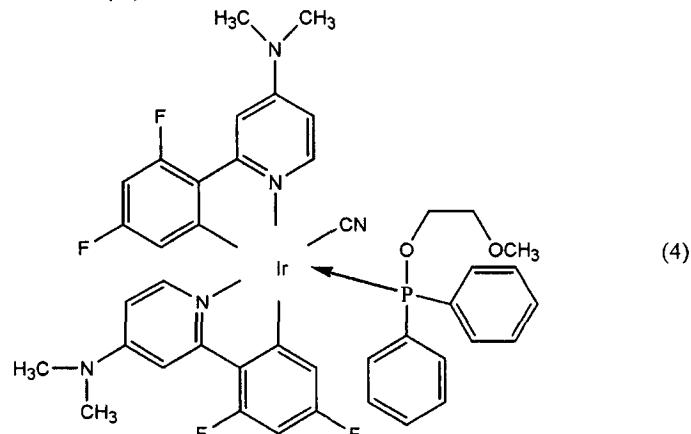
[0125] 除了用  $[(\text{F}_2\text{pmp})_2\text{IrCl}]_2$  代替  $[(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{IrCl}]_2$  二聚体，用与实施例 1 相同的方法制备化合物 (3)。化合物 (3) 的产率为 81.5%。

[0126]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz,  $\delta$  ppm) 9.18 (1H, d), 8.96 (1H, d), 8.21 (1H, s), 7.88 (2H, t), 7.59 (1H, s), 7.52 (1H, d), 7.47 (2H, m), 7.24 (1H, t), 7.05 (2H, t), 6.98 (1H, d), 6.81 (2H, t), 6.73 (1H, d), 6.43 (2H, m), 5.83 (1H, dd), 3.59 (1H, m), 3.49 (11H, m), 3.32 (6H, s), 2.58 (3H,

s), 2.41 (3H, s)。

[0127] 实施例 4. 化合物 (4) 的制备

[0128]

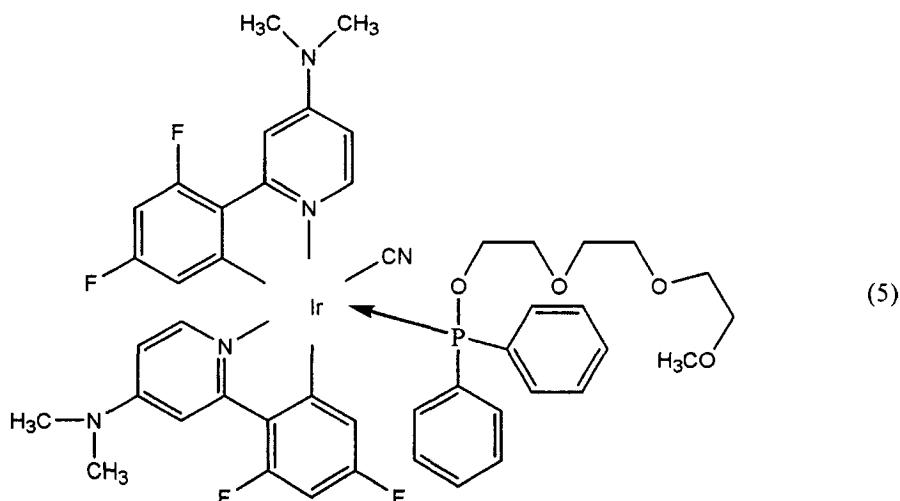


[0129] 除了用  $[(DMAF_2ppy)_2IrCl]_2$  代替  $[(F_2ppy)_2IrCl]_2$  二聚体以及用  $P(Ph)_2OC_2H_4OCH_3$  代替  $P(Ph)_2(OC_2H_4)_3OCH_3$  配体, 用与实施例 1 相同的方法制备化合物 (4)。化合物 (4) 的产率为 62.5%。

[0130]  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz,  $\delta$  ppm) 8.76 (1H, d), 8.50 (1H, d), 7.88 (2H, t), 7.59 (1H, m), 7.45 (3H, m), 7.22 (1H, t), 7.07 (2H, m), 7.01 (1H, m), 6.90 (2H, t), 6.33 (3H, m), 6.08 (1H, dd), 5.91 (1H, dd), 3.87 (1H, t), 3.70 (1H, m), 3.52 (1H, m), 3.28 (2H, m), 3.30 (3H, s), 3.16 (6H, s), 3.04 (6H, s)。

[0131] 实施例 5. 化合物 (5) 的制备

[0132]

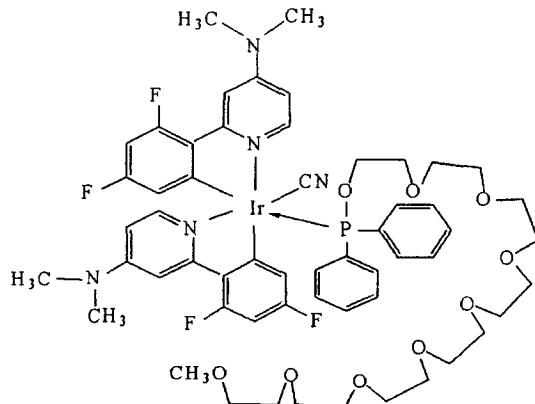


[0133] 除了用  $[(DMAF_2ppy)_2IrCl]_2$  代替  $[(F_2ppy)_2IrCl]_2$  二聚体, 用与实施例 1 相同的方法制备化合物 (5)。化合物 (5) 的产率为 58.3%。

[0134]  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz,  $\delta$  ppm) 8.74 (1H, d), 8.50 (1H, d), 7.88 (2H, t), 7.59 (1H, m), 7.45 (3H, m), 7.22 (1H, t), 7.07 (2H, t), 7.01 (1H, m), 6.92 (2H, t), 6.33 (3H, m), 6.08 (1H, dd), 5.91 (1H, dd), 5.67 (1H, t), 3.70 (1H, m), 3.48 (11H, m), 3.46 (3H, s), 3.16 (6H, s), 3.04 (6H, s)。

[0135] 实施例 6. 化合物 (6) 的制备

[0136]



[0137] 除了用 $[(DMAF_2ppy)_2IrCl]_2$ 代替 $[(F_2ppy)_2IrCl]_2$ 二聚体以及用 $P(Ph)_2(OC_2H_2)_8OCH_3$ 代替 $P(Ph)_2(OC_2H_4)_3OCH_3$ 配体,用与实施例1相同的方法制备化合物(6)。化合物(6)的产率为48.1%。

[0138]  $^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz,  $\delta$  ppm) 8.73 (1H, d), 8.50 (1H, d), 7.86 (1H, t), 7.58 (1H, m), 7.41 (3H, m), 7.22 (1H, t), 7.07 (1H, t), 7.01 (1H, m), 6.92 (2H, t), 6.33 (3H, m), 6.08 (1H, dd), 5.91 (1H, dd), 5.67 (1H, t), 3.70 (1H, m), 3.50 (27H, m), 3.33 (3H, s), 3.16 (6H, s), 3.04 (6H, s)。

[0139] 实施例中所制得的磷光材料的发光特性、彩色坐标和降解温度概括于以下的表1中。

[0140] 表 1

[0141]

实施例	$\lambda_{max}$ (nm)	彩色坐标(CIE)	降解温度(℃)
实施例 1	446, 473	0.1486, 0.1625	247.4
实施例 2	444, 471	0.1486, 0.1567	292.7
实施例 3	444, 470	0.1493, 0.1517	250.7
实施例 4	432, 452	0.1506, 0.0945	286.1
实施例 5	432, 452	0.1506, 0.0970	257.8
实施例 6	432, 452	0.1511, 0.0984	298.2

[0142] 如表1所示,当引入具有烯化氧取代基的磷原子配体时,本发明的磷光材料比现有技术中引入具有烷氧基取代基的磷原子配体时显示出了更好的热稳定性,且发光波长迁移到蓝光区域。

[0143] 图1是本发明的实施例1,3和5的化合物的光致发光(PL)光谱,图2为本发明的实施例2的化合物的PL光谱,图3为本发明的实施例4和6的化合物的PL光谱,图4为显示本发明的实施例化合物的电流密度的曲线,图5为显示本发明的实施例化合物的外量子效率的曲线,图6为显示本发明的实施例化合物的发光效率的曲线,图7为显示本发明的实

施例化合物的功率效率的曲线。

[0144] 如表 1 和附图所示,可以发现,当引入具有烯化氧取代基的磷原子作为辅助配体时,就形成了具有极好的发磷光特性的掺杂剂,其适合于作为发蓝光磷光材料。此外,可以发现,通过引入各种主配体,可以具备红、绿和蓝全色。

[0145] 通过引入被烯化氧基取代的磷原子配体,本发明的环金属化过渡金属络合物可以通过三重态 MLCT 在从蓝到红的波长范围内进行有效地发光。该环金属化过渡金属络合物可用于形成有机电致发光显示装置的有机膜,可以作为高效的磷光材料在 400nm 至 650nm 的波长范围内发光,且与绿光材料或红光材料一起使用时可以发白光。

[0146] 尽管已参照示例的实施方案对本发明进行了具体说明,对于本领域的普通技术人员应该理解的是,可以在不偏离权利要求所定义的本发明的精神和范围内对其进行各种形式上的或细节上的改变。

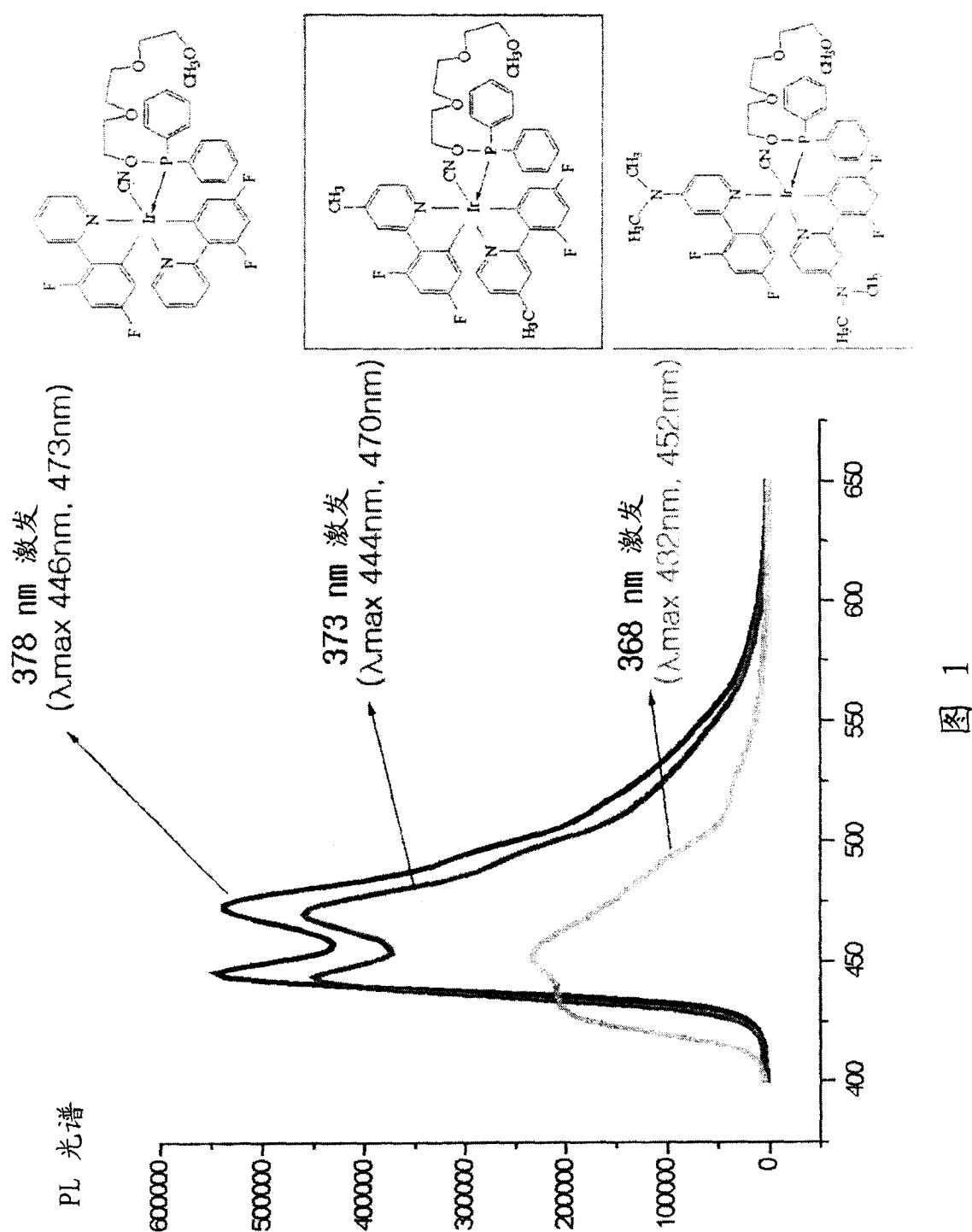


图 1

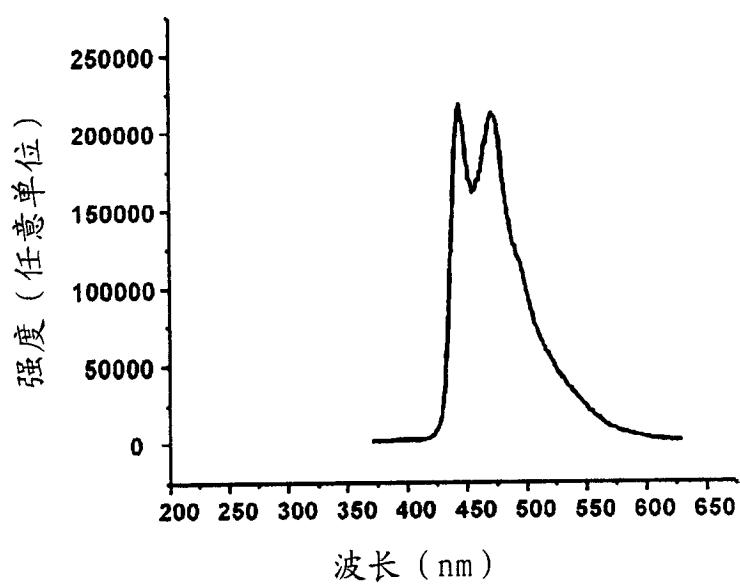


图 2

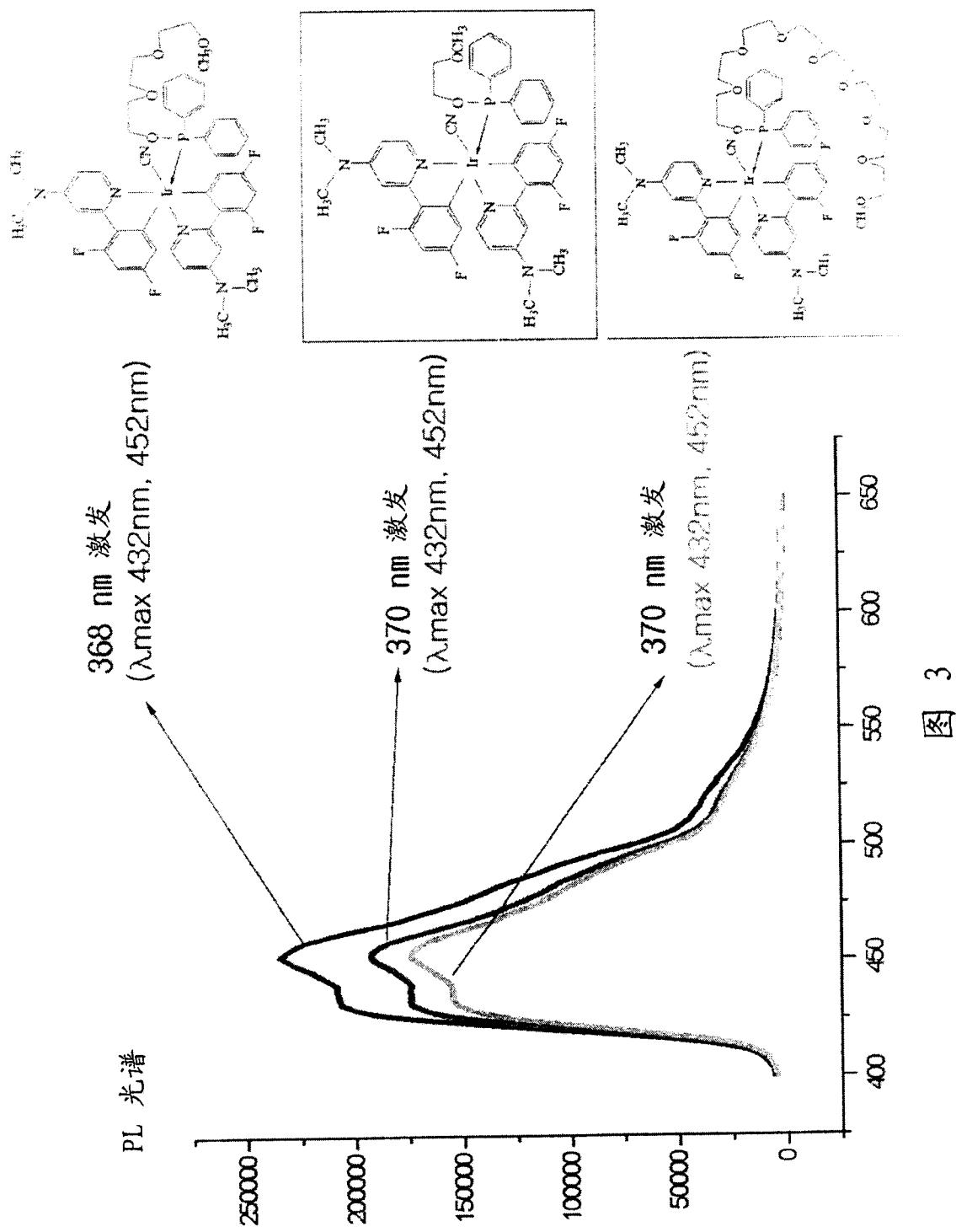


图 3

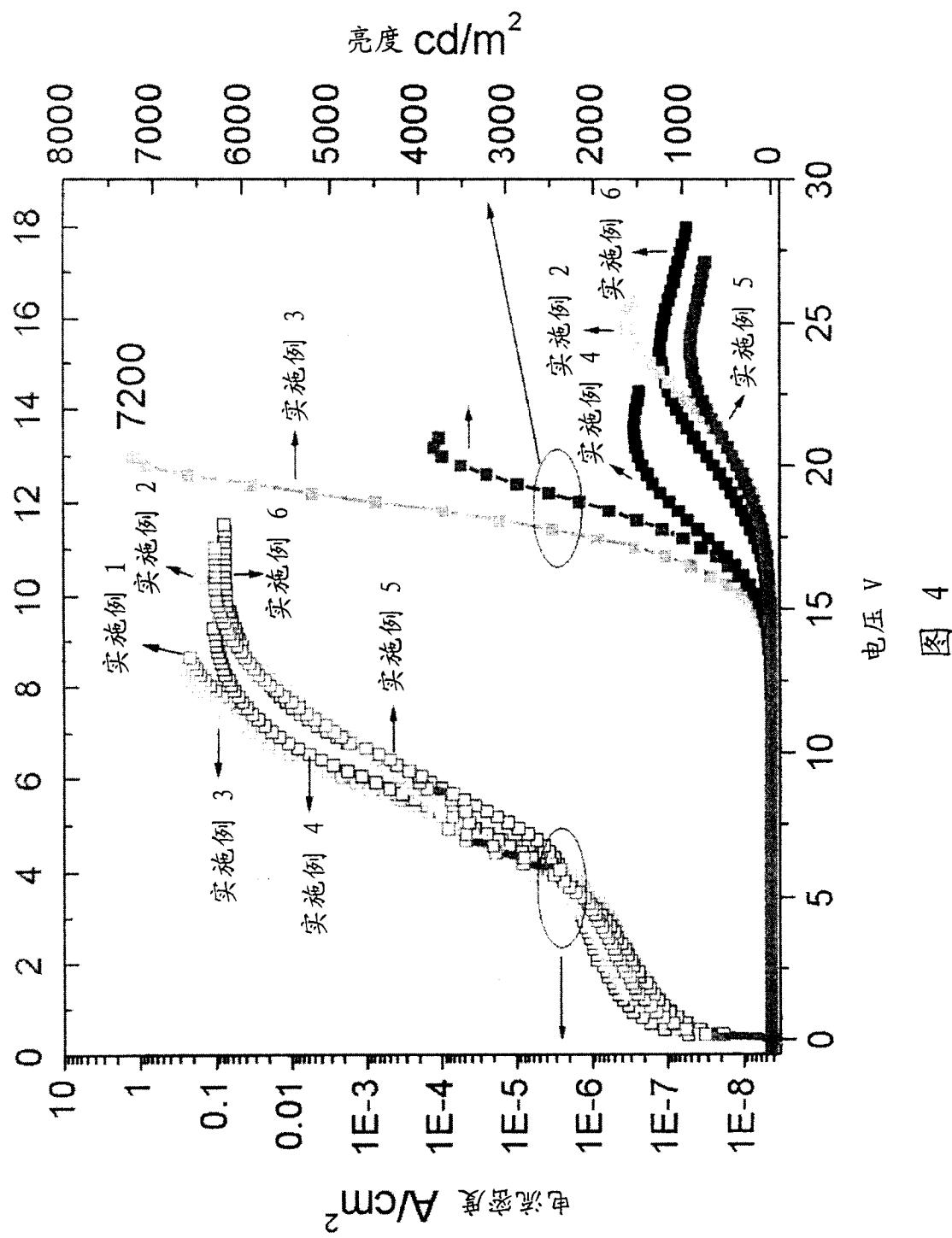


图 4

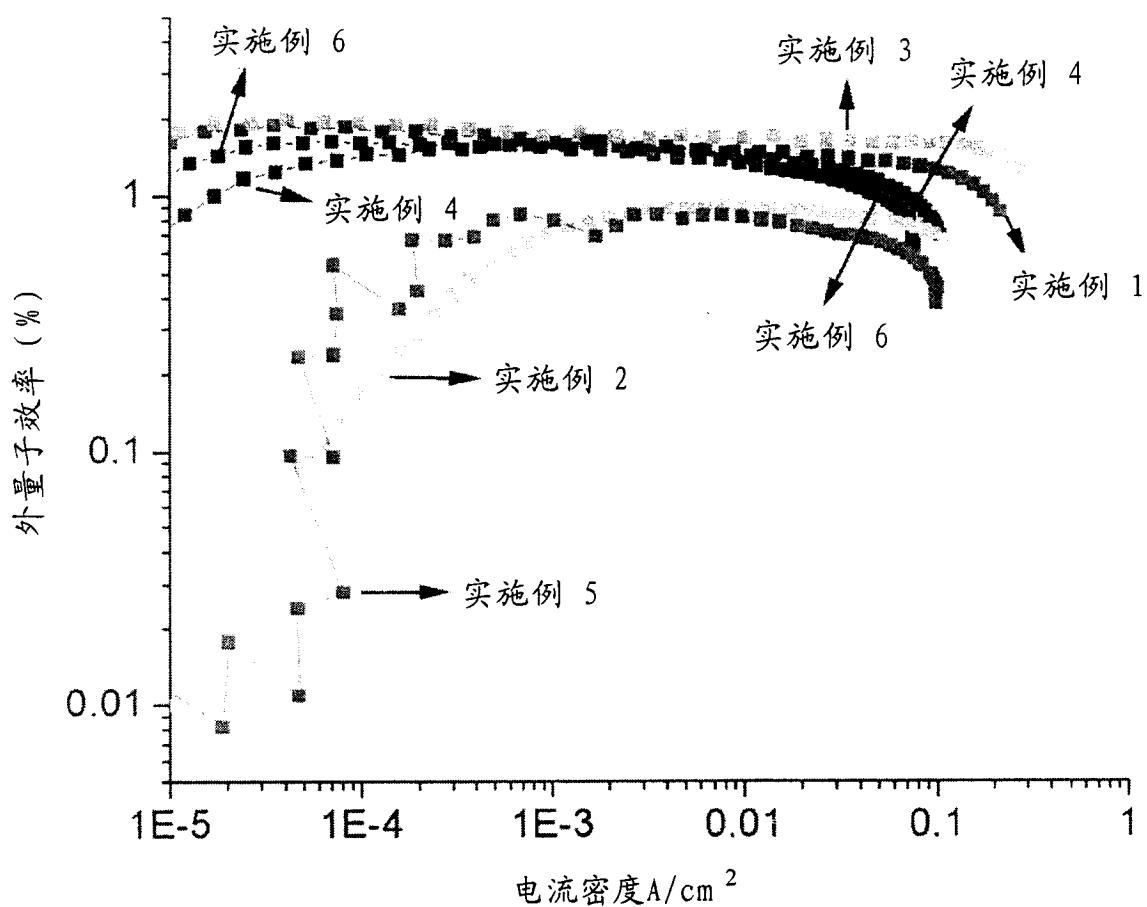


图 5

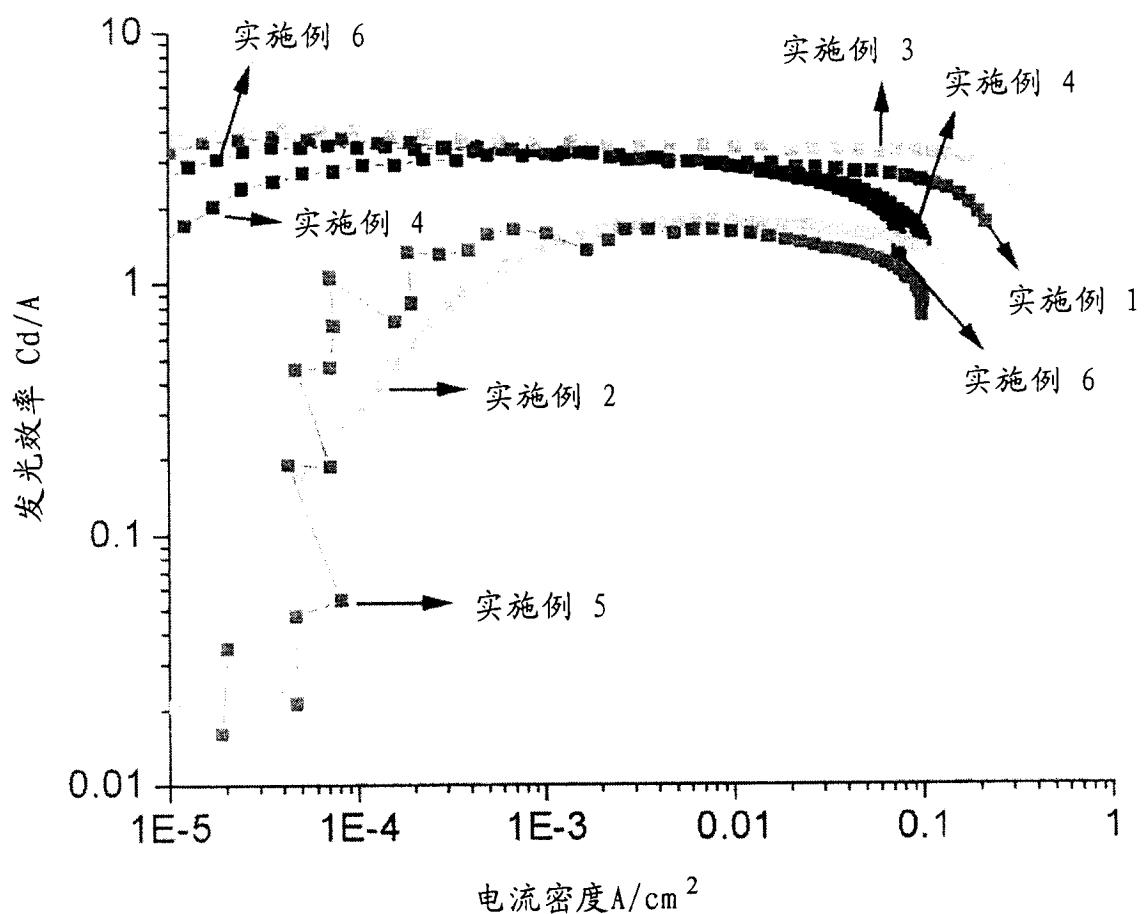


图 6

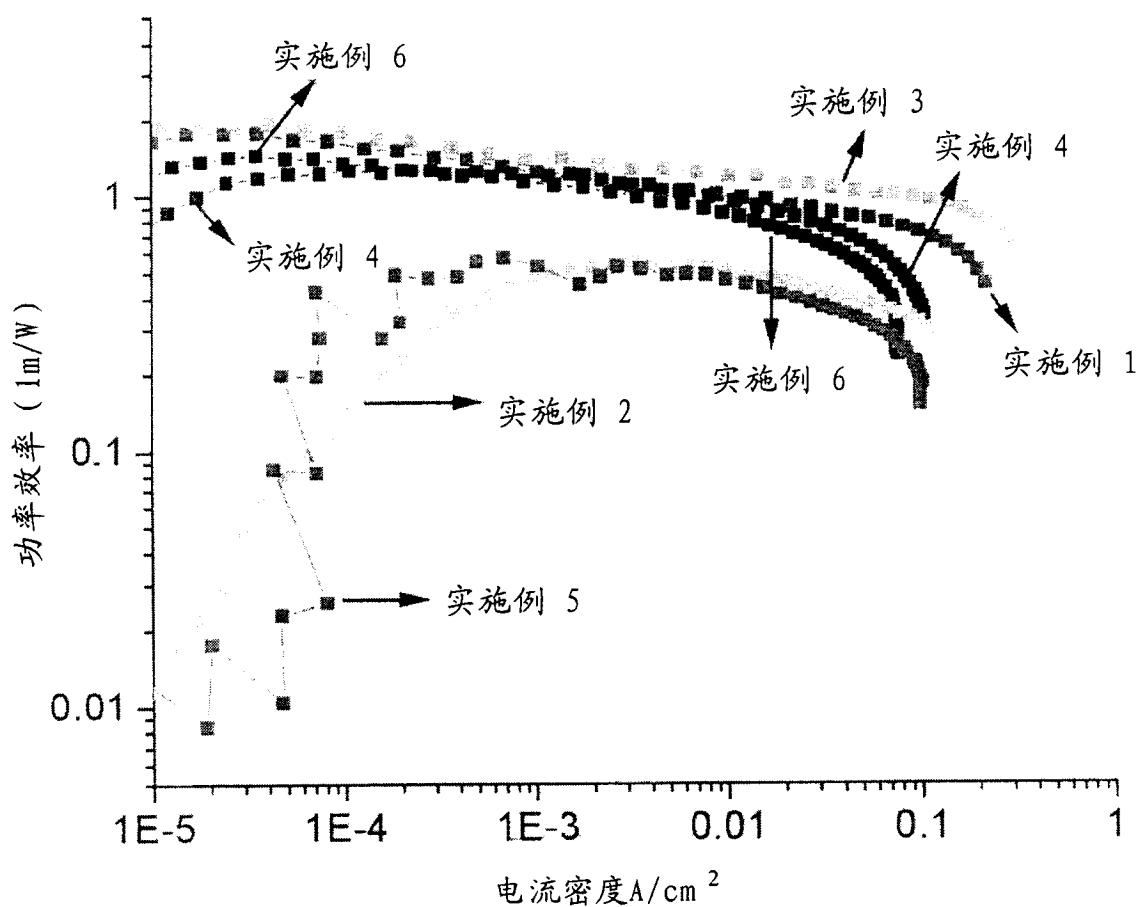


图 7