



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0009215-0 B1

(22) Data do Depósito: 22/03/2000

(45) Data de Concessão: 09/05/2017



(54) Título: COMPLEXOS METÁLICOS CICLOMETALIZADOS COMO DOPANTES
FOSFORESCENTES EM DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS

(51) Int.Cl.: H05B 33/12

(30) Prioridade Unionista: 23/03/1999 US 09/274,609

(73) Titular(es): UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA

(72) Inventor(es): SERGEY LAMANSKY; MARK E. THOMPSON

"COMPLEXOS METÁLICOS CICLOMETALIZADOS COMO
DOPANTES FOSFORESCENTES EM DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção é dirigida a dispositivos
5 emissores de luz orgânicos (OLEDs) compreendidos de camadas
emissivas que contêm um composto dopante fosforescente orga-
nometálico.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) são
10 compreendidos de várias camadas orgânicas, em que uma das
camadas é compreendida de um material orgânico que pode fi-
car eletroluminescente por aplicação de uma voltagem através
do dispositivo, C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 1987,
51, 913. Certos OLEDs mostraram ter brilho, faixa de cor e
15 vidas operacionais suficientes para uso como uma tecnologia
alternativa prática para os visores de tela plana de cor in-
tegral com base em LCD (S. R. Forrest, P. E. Burrows e M. E.
Thompson, Laser Focus World, fevereiro de 1995). Uma vez que
muitos dos filmes orgânicos usados nesses dispositivos são
20 transparentes na região espectral visível, permitem a reali-
zação de um tipo completamente novo de pixel de exibição, no
qual os OLEDs emissores de vermelho (R), verde (G) e azul
(B) são colocados em uma geometria empilhada verticalmente,
para proporcionar um processo de fabricação simples, um ta-
25 manho de pixel R-G-B pequeno e um fator de enchimento gran-
de, pedido de patente internacional PCT/US95/15790.

Um OLED transparente (TOLED), que representa uma
etapa significativa no sentido de realização de pixels R-G-B

empilhados endereçáveis independentemente, de alta resolução foi relatado no pedido de patente internacional PCT/US97/02681, no qual o TOLED tinha uma transparência superior a 71%, quando desligado, e emitia luz de ambas as superfícies do dispositivo de topo e de fundo com alta eficiência (aproximadamente 1% de eficiência dos quanta), quando o dispositivo foi ligado. O TOLED usou óxido de índio e estanho transparente (ITO) como o eletrodo de injeção de buraco e uma camada de eletrodo de Mg - Ag - ITO para injeção de elétrons. Um dispositivo foi descrito no qual o lado de ITO da camada de eletrodo de Mg - Ag - ITO foi usado como um contato de injeção de buraco para um segundo OLED emissivo de cor diferente empilhado sobre a parte de topo do TOLED. Cada camada no OLED empilhado (SOLED) era endereçável independentemente e emitia a sua própria cor característica. Essa emissão colorida podia ser transmitida pela camada ou camadas orgânicas, endereçáveis independentemente, transparentes, empilhadas adjacentemente, os contatos transparentes e o substrato de vidro, permitindo, desse modo, que o dispositivo emita qualquer cor que poderia ser produzida por variação da saída relativa das camadas emissivas de cor vermelha e azul.

O pedido de patente PCT/US95/15790 descreve um SOLED integrado para o qual ambas a intensidade e a cor podem ser variadas e controladas independentemente com suprimentos externos de energia em um dispositivo de exibição sintonizável colorido. O pedido de patente PCT/US95/15790 ilustra, desse modo, um princípio para obter pixels de cor

integral, integrados, que proporcionam uma alta resolução de imagem, que é tornado possível pelo tamanho de pixel compacto. Além do mais, técnicas de fabricação de custo relativamente baixo, comparadas com os métodos da técnica anterior, 5 podem ser utilizadas para a produção desses dispositivos.

Esses dispositivos, cuja estrutura é baseada no uso de camadas de materiais optoeletrônicos orgânicos, se baseiam, geralmente, em um mecanismo comum que provoca emissão óptica. Tipicamente, esse mecanismo é baseado na recom- 10 binação radioativa de uma carga presa. Especificamente, os OLEDs são compreendidos de pelo menos duas camadas orgânicas finas separando o anodo e o catodo do dispositivo. O material de uma dessas camadas é selecionado especificamente com base na capacidade do material em transportar buracos, uma 15 "camada transportadora de buracos" (HTL), e o material da outra camada é selecionado especificamente de acordo com a sua capacidade de transportar elétrons, uma "camada transportadora de elétrons" (ETL). Com tal construção, o dispositivo pode ser visto como um diodo com uma polarização dianteira, quando o potencial aplicado no anodo é mais alto do 20 que o potencial aplicado no catodo. Sob essas condições de polarização, o anodo injeta buracos (transportadores de cargas positivas) na camada transportadora de buracos, enquanto que o catodo injeta elétrons na camada transportadora de 25 cargas. A parte do meio luminescente adjacente ao anodo forma, desse modo, uma zona de transporte e injeção de buracos, enquanto que a parte do meio luminescente adjacente ao catodo forma uma zona de transporte e injeção de elétrons. Cada

um dos buracos e elétrons injetados migra no sentido do eletrodo de carga oposta. Quando um elétron e um buraco se localizam na mesma molécula, forma-se um éxciton de Frenkel. A recombinação desse estado de vida curta pode ser visualizada
5 como um desnivelamento de elétrons do seu potencial de condução para uma banda de valência, com a relaxação ocorrendo, sob determinadas condições, de preferência, via um mecanismo fotoemissivo. Sob essa visão do mecanismo de operação de dispositivos orgânicos de camada fina típicos, a camada eletroluminescente compreende uma zona de luminescência recebendo transportadores de carga móveis (elétrons e buracos)
10 de cada eletrodo.

Os materiais que produzem a emissão eletroluminescente são freqüentemente os mesmos materiais que funcionam,
15 ou como a camada transportadora de elétrons ou como a camada transportadora de buracos. Esses dispositivos nos quais a camada transportadora de elétrons ou a camada transportadora de buracos também funciona como a camada emissiva são referidos como tendo uma estrutura heterogênea única. Alternativamente,
20 o material eletroluminescente pode estar presente em uma camada emissiva separada entre a camada transportadora de buracos e a camada transportadora de elétrons, em que é referida como uma estrutura heterogênea dupla.

Além dos materiais emissivos, que estão presentes
25 como o componente predominante na camada transportadora de carga, isto é, ou na camada transportadora de buracos ou na camada transportadora de elétrons, e que funcionam tanto como o material transportador de cargas, bem como o material

emissivo, o material emissivo pode estar presente em concentrações relativamente baixas como um dopante na camada transportadora de carga. Quando um dopante está presente, o material predominante na camada transportadora de carga pode ser referido como um composto hospedeiro ou como um composto receptor. Os materiais que estão presentes como hospedeiros e dopantes são selecionados de modo a se ter um alto nível de transferência de energia do material hospedeiro para o dopante. Além disso, esses materiais necessitam ser capazes de produzir propriedades elétricas aceitáveis para o OLED. Além do mais, esses materiais hospedeiros e dopantes são, de preferência, capazes de serem incorporados no OLED usando materiais de partida que podem ser prontamente incorporados no OLED por uso de técnicas de fabricação convenientes, em particular, por uso de técnicas de deposição a vácuo.

É desejável que os OLEDs sejam fabricados usando materiais que proporcionam emissão eletroluminescente em uma banda relativamente estreita centralizada próxima às regiões espectrais selecionadas, que correspondem a uma das três cores básicas, vermelha, verde e azul, de modo que possam ser usadas como uma camada colorida em um OLED ou SOLED. Também é desejável que esses compostos sejam capazes de serem prontamente depositados como uma camada fina usando técnicas de deposição a vácuo, de modo que possam ser prontamente incorporados em um OLED, que é totalmente preparado de materiais orgânicos depositados a vácuo.

O pedido de patente U.S. 08/774.332, depositado em 23 de dezembro de 1996, é direcionado para OLEDs contendo

compostos emissores que produzem uma emissão de vermelho saturada.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção é dirigida a dispositivos
5 emissivos de luz orgânicos, em que a camada emissiva compreende um material hospedeiro, uma molécula emissiva presente como um dopante no dito material hospedeiro, cuja molécula é adaptada para ficar luminescente, quando uma voltagem é aplicada através da estrutura heterogênea, em que a molécula
10 emissiva é selecionada do grupo de complexos organometálicos fosforescentes. A molécula emissiva pode ser ainda selecionada do grupo de complexos de platina organometálicos fosforescentes e pode ser ainda assim selecionada do grupo de complexos de platina ciclometalizados fosforescentes. O material hospedeiro pode ser uma matriz transportadora de bu-
15 racos selecionado do grupo de tri-aril aminas de substituídas. O material hospedeiro pode ser uma matriz transportadora de elétrons selecionada do grupo de quinoxolatos metálicos, oxidazóis e triazóis.

20 A presente invenção cobre artigos de manufatura compreendendo OLEDs compreendendo uma nova família de materiais fosforescentes, a serem usados como dopantes em OLEDs, e métodos de fabricar os artigos. Esses materiais fosforescentes são compostos de platina ciclometalizados, que proporcionam emissão eletroluminescente a um comprimento de
25 onda entre 400 nm e 700 nm. A presente invenção é dirigida ainda a OLEDs que são capazes de produzir uma emissão que

vai se mostrar azul, que vai se mostrar verde e vai se mostrar vermelho.

Mais especificamente, os OLEDs da presente invenção compreendem uma camada emissiva compreendida de platina
5 (II) complexada com bis[2-(2-fenil) piridinato-N,C2], bis[2-(2'-tienil) piridinato-N,C3], e bis[benzo(h) quinolinato-N,C]. O composto cis-bis[2-(2'-tienil) piridinato-N,C3] Pt(II) proporciona uma emissão laranja forte a amarelo.

A invenção é dirigida ainda a camadas emissivas em
10 que a molécula emissiva é selecionada do grupo de complexos organometálicos fosforescentes, em que a molécula emissiva contém substituintes selecionados da classe de doadores eletrônicos e aceptores eletrônicos. A molécula emissiva pode ser ainda selecionada do grupo de complexos de platina orga-
15 nometálicos fosforescentes e pode ser selecionada ainda do grupo de complexos de platina ciclometalizados fosforescentes, em que a molécula orgânica contém substituintes selecionados da classe de doadores eletrônicos de aceptores eletrônicos.

20 A invenção é dirigida ainda a um dispositivo emissivo de luz orgânico, que compreende uma estrutura heterogênea para a produção de luminescência, em que a camada emissiva compreende um material hospedeiro, uma molécula emissiva, presente como um dopante no dito material hospedeiro,
25 adaptado para ficar luminescente, quando uma voltagem é aplicada através da estrutura heterogênea, em que a camada emissiva é selecionada do grupo que consiste em complexos de platina ciclometalizados, e em que há uma molécula de pola-

rização, presente como um dopante no material hospedeiro, cuja molécula de polarização tem um momento dipolo e cuja molécula de polarização altera o comprimento de onda da luz luminescente emitida pela molécula dopante emissiva. A molécula de polarização pode ser uma molécula aromática substituída por doadores eletrônicos e aceptores eletrônicos.

A presente invenção é dirigida a OLEDs, e a um processo de fabricação de OLEDs, em que a emissão do dispositivo é obtida via um processo de decaimento fosforescente, em que a velocidade de decaimento fosforescente é suficientemente rápida para satisfazer os requisitos de um dispositivo visor. Mais especificamente, a presente invenção é dirigida a OLEDs compreendidos de um material que é capaz de receber a energia de um estado singleto ou tripleto de éxciton e emitir essa energia como radiação fosforescente.

O OLED da presente invenção pode ser usado em substancialmente qualquer tipo de dispositivo que é compreendido de um OLED, por exemplo, em OLEDs que são incorporados em um visor maior, um veículo, um computador, uma televisão, uma impressora, uma parede de grande área, uma tela de teatro ou de estádio, um quadro de propaganda ou um anúncio.

DESCRIÇÃO SUCINTA DOS DESENHOS

A Figura 1 é espectros de absorbância eletrônica de $\text{Pt}(\text{thpy})_2$, $\text{Pt}(\text{thq})_2$ e $\text{Pt}(\text{bph})(\text{bpy})$.

A Figura 2 é espectros de emissão de $\text{Pt}(\text{thpy})_2$, $\text{Pt}(\text{thq})_2$ e $\text{Pt}(\text{bph})(\text{bpy})$.

A Figura 3 é a transferência de energia de polivinilcarbazol (PVK) para $\text{Pt}(\text{thpy})_2$ no filme sólido.

A Figura 4 é as características do OLED com dopante $\text{Pt}(\text{thpy})_2$: (a) característica I - V; (b) curva de descarga de luz.

A Figura 5 é a dependência da eficiência quântica na voltagem aplicada para o OLED com o dopante $\text{Pt}(\text{thpy})_2$.

A Figura 6 é as características do dispositivo OLED com o dopante $\text{Pt}(\text{thpy})_2$: (a) espectro de eletroluminescência (EL) normalizado do dispositivo a 22 V; (b) diagrama CIE com base no espectro EL normalizado.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção é dirigida genericamente a moléculas emissivas, que ficam luminescentes quando uma voltagem é aplicada através de uma estrutura heterogênea de um dispositivo emissor de luz orgânico, e cujas moléculas são selecionadas do grupo de complexos organometálicos fosforescentes. O termo "organometálico" é como genericamente entendido por uma pessoa versada na técnica, como especificado, por exemplo, em "Inorganic Chemistry" (2ª edição) por Gary L. Miessler e Donald A. Tarr, Prentice-Hall (1998). A invenção é dirigida ainda a moléculas emissivas dentro da camada emissiva de um dispositivo emissivo de luz orgânico, cujas moléculas são compreendidas de complexos de platina ciclometalizados fosforescentes. Na eletroluminescência, as moléculas nessa classe podem produzir emissão que se mostra vermelha, azul ou verde. As discussões da aparência de cor, incluindo as descrições de diagramas CIE, podem ser encontra-

das em H. Zollinger, Color Chemistry, VCH Publishers, 1991 e H. J. A. Dartnall, J. K. Bowmaker, e J. D. Mollon, Proc. Roy. Soc. B (Londres), 1983, 220, 115 - 130.

A presente invenção vai ser descrita a seguir em
5 detalhes para as concretizações preferidas específicas da invenção, sendo entendido que essas concretizações são apenas intencionadas como exemplos ilustrativos e a invenção não deve ser limitada a elas.

SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE PLATINA CICLOMETALIZADOS

10 Foram sintetizados vários diferentes complexos ciclometalizados de Pt.

Várias publicações, revisões e livros são dedicados à química de compostos ciclometalizados, que também são chamados compostos de coordenação intramoleculares. (I. Omae, Organometallic Intramolecular-coordination compounds, N. Y. 1986, G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, G. E. Kiefer, Chem. Rev. 1986.86.451, A. D. Ryabov, Chem. Rev. 1990, 90, 403.) A maior parte das publicações ilustram aspectos mecanísticos do objeto e, basicamente, dos compostos
15 ciclometalizados com um ligante bi- ou tridentado ligado ao metal por ligação única C - M e tendo ciclo fechado com uma ou duas ligações X - M, em que X pode ser N, S, P, As, O. Nem tanta literatura foi devotada aos complexos bis- ou tris-ciclometalizados, que não possuem quaisquer outros li-
20 gantes, exceto aqueles bidentados do tipo C,N. O objeto desta invenção é nesses compostos, porque não são apenas supostos ter propriedades fotoquímicas interessantes como têm a maior parte dos complexos ciclometalizados, mas também apre-

sentam uma maior estabilidade, em comparação com os seus análogos monociclometalizados. A maior parte do trabalho nos compostos bis-ciclopalatados e bis-cicloplatinados foi feita por von Zelewsky et al. (Para uma revisão consultar:

5 M. Maestri, V. Balzani, Ch.Deuschel-Cornoley, A. von Zelewsky, Adv. Photochem. **1992** 17, I. L Chassot, A. Von Zelewski, Helv. Chim. Acta **1983**, 66, 243, L. Chassot, E. Muller, A. von Zelewsky, Inor. Chem. **1984**, 23, 4249, S. Bonafede, M. Ciano, F. Boletta, V. Balzani, L. Chassot, A. von Zelewsky,

10 J. Phys. Chem. **1986**, 90, 3836, L. Chassot, A. von Zelewsky, D. Sandrini, M. Maestri, V. Balzani, J. Am. Chem. Soc., **1986**, 108, 6084, Ch.Cornioley-Deuschel, A. von Zilewsky, Inor. Chem. **1987**, 26, 3354, L. Chassot, A. von Zelewsky, Inor. Chem. **1987**, 26, 2814, A. von Zelewski, A. P. Suckling-

15 Evans, Inorg. Chem. **1993**, 32, 4585, A. von Zilewsky, P. Belser, P. Hayoz, R. Dux, X. Hua, A. Suckling, H-Stoeckii-Evans, Coord. Chem. Rev. **1994**, 132, 75, P. Jolliet, M. Gianini, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, H-Stoeckii-Evans,, Inorg. Chem. **1996**, 35, 4883, H. Wiedenhofer, S.

20 Schutzenmeier, A. von Zelewsky, H. Yersin, J. Phys. Chem. **1995**, 99, 13385, M. Gianini, A. von Zelewsky, H-Stoeckii-Evans,, Inorg. Chem. **1997**, 36, 6094.) Em um dos seus trabalhos anteriores (M. Maestri, D. Sandrini, V. Balzani, L. Chassot, P. Jolliet, A. von Zelewsky, Chem. Phys. Lett.

25 1985, 122, 375) as propriedades luminescentes dos três complexos bis-cicloplatinados foram investigadas em detalhes. O resumo dos resultados relatados previamente nos complexos

bis-ciclometalizados de platina importante para a pesquisa atual é o seguinte:

i. em geral, os complexos ciclometalizados tendo
anel de cinco elementos formados entre o átomo metálico e o
5 ligante C, X são mais estáveis;

ii. do ponto de vista da estabilidade dos compos-
tos resultantes, os complexos não contendo ligantes aniôni-
cos são os preferidos; desse modo, os complexos bis-
ciclometalizados são preferidos aos mono-ciclometalizados;

10 iii. vários complexos ciclometalizados de platina
(paládio) foram sintetizados, homolépticos (contendo ligan-
tes C, X similares), heterolépticos (contendo dois ligantes
C, X de ciclometalização diferentes) e complexos com um li-
gante de ciclometalização C, C e um ligante de coordenação
15 N, N;

iv. a maior parte dos complexos bis-
ciclometalizados mostra íons M^+ na ionização de impacto de
elétrons nos seus espectros mássicos, isso pode ser uma base
para a suposição de nossa parte da estabilidade mediante de-
20 posição a vácuo;

v. por outro lado, verificou-se que alguns dos
complexos não são estáveis em certos solventes; sofrem rea-
ções de adição oxidantes gerando complexos octaédricos de
Pt(IV) ou Pd(IV);

25 vi. as propriedades ópticas são mencionadas apenas
para alguns dos complexos; apresenta-se a maior parte dos
dados de absorbância; as transições dos elétrons de baixa

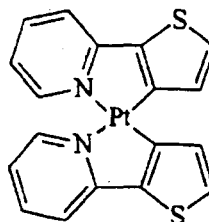
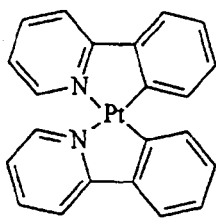
energia observadas em ambos os seus espectros de absorção e de emissão são atribuídas às transições MLCT; e

vii. as propriedades luminescentes mencionadas são resumidas na Tabela 1; as abreviações usadas são explicadas no Esquema 1; mediante transição dos complexos bis-ciclotmetalizados com dois ligantes C, N para os complexos com um deslocamento batocrômico de um ligante C, C e de um ligante N, N na emissão foi observado. (M. Maestri, D. Sandrini, V. Balzani, A. von Zelewsky, C. Deuschel-Cornioley, P. Jolliet, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1053.

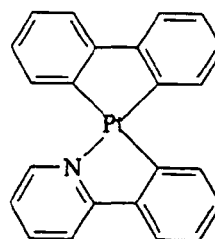
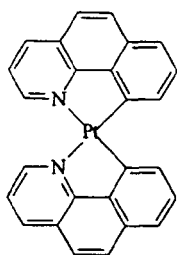
Tabela 1. Propriedades de absorção e de emissão de vários complexos cicloplatinados. Reproduzidos de A. von Zelewsky et al. (*Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 122, 375 e *Helv. Chim. Acta* **1988**, 17, 1053). As explicações das abreviações são dadas no Esquema 1.

	Solvente	Absorção $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$	Espectros de emissão	
			77K	293K
			$\lambda_{\text{máx.}}(\tau)$	$\lambda_{\text{máx.}}(\tau)$
Pt(Phpy) ₂ (1)	CH ₃ CN	402(12800) 291(27700)	491(4,0)	-
Pt(Thpy) ₂ (2)	CH ₃ CN	418(10500) 303(26100)	570(12,0)	578(2,2)
Pt(Bhq) ₂ (3)	CH ₃ CN	421(9200) 367(12500) 307(15000)	492(6,5)	-
Pt(bph)(bpy)(4)				

Esquema 1. Explicações para as abreviações usadas na Tabela 1.



cis-bis [2-(2-phenyl) piridinato-N,C²] Pt (II) (1) cis-bis [2-(2'-tienil) piridinato-N,C³] Pt (II) (2)



cis-bis [benzo(h) quinolinato-N,C] Pt (II) (3) (Bifenilinato-C,C)-(bipiridinato-N,N) Pt (II) (4)

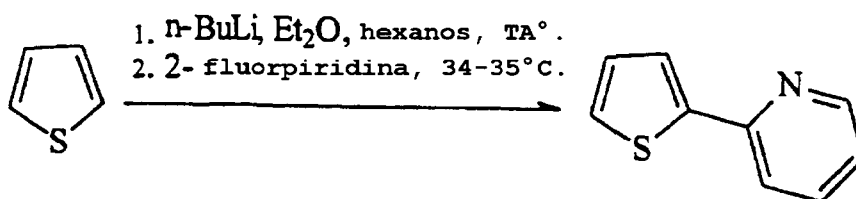
Foram enfatizados os diferentes complexos bis-cicloplatinados para investigar as suas propriedades ópticas em diferentes hospedeiros, tanto poliméricos quanto moleculares, e utilizá-los como dopantes nos hospedeiros correspondentes para os diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs). O uso dos complexos em hospedeiros moleculares em OLEDs preparados no processo de deposição a vácuo requer que várias condições sejam satisfeitas. Os complexos devem ser sublimáveis e estáveis nas condições de deposição padrão (vácuo ~ 10 133,3224x10⁻⁶Pa (10⁻⁶ torr)). Devem apresentar propriedades de emissão interessantes para as aplicações em OLED e serem capazes de aceitar energia de materiais hospedeiros usados, tal como Alq₃ ou NPD. Por outro lado, para que sejam úteis nos OLEDs preparados por técnicas a úmido, os complexos devem formar verdadeiras soluções nos solventes convencionais (por exemplo, CHCl₃) com uma ampla faixa de concentrações e

apresentam tanto emissão quanto transferência de energia suficiente de hospedeiros poliméricos (por exemplo, PVK). Todas essas propriedades de complexos cicloplatinados foram testadas. Nos hospedeiros poliméricos, observou-se uma luminescência eficiente de alguns dos materiais.

2. Seção experimental

2-(2-Tienil) piridina. A síntese é mostrada no Esquema 2, e foi feita de acordo com o procedimento próximo àquele publicado (T. Kauffmann, A. Mitschker, A. Woltermann, Chem. Ber. 1983, 116, 992. Para a purificação do produto, em vez da destilação recomendada, a sublimação zonal foi usada (145 - 145 - 125°C, 2 - 3 horas). Sólido branco amarronzado claro (rendimento de 69%). Espectro de massa: m/z: 237 (18%), 161 (100%, M⁺), 91 (71%). ¹H NMR (250 MHz, DMSO-d₆) δ, ppm: 6,22 - 6,28 (d. de d., 1H), 6,70 - 6,80 (d. de d., 1H), 6,86 - 7,03 (m, 3H), 7,60 - 7,65 (m, 1H). ¹³C NMR (250 MHz, DMSO-d₆): 118,6, 122,3, 125,2, 128,3, 128,4, 144,6, 149,4, 151,9.

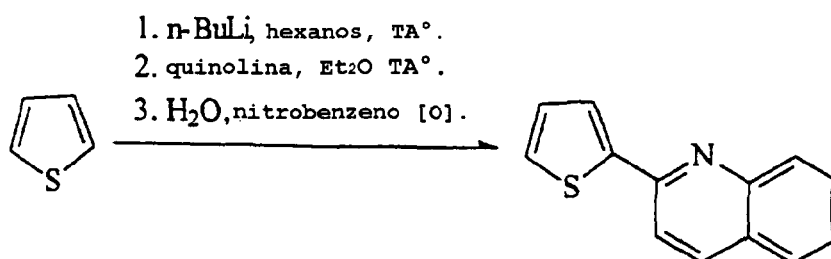
Esquema 2: Síntese de 2-(2-tienil) piridina.



2-(2-tienil) quinolina. A síntese é apresentada no Esquema 3 e foi feita de acordo com o procedimento publicado (K. E. Chippendale, B. Iddon, H. Suschitzky, J. Chem. Soc. 1949, 90, 1871). A purificação foi feita seguindo exatamente a literatura, pois nem a sublimação nem a cromatografia em

coluna apresentaram resultados tão bons quanto as recristalizações de a. éter de petróleo, e b. mistura EtOH-H₂O (1:1), sólido amarelo claro, fica mais amarelo com o tempo (rendimento de 84%). Espectro de massa: m/z: 217 (32%), 216 (77%), 215 (83%), 214 (78%), 213 (77%), 212 (79%), 211 (100%, M⁺), 210 (93%), 209 (46%). ¹H NMR (250 MHz, DMSO-d₆) δ, ppm: 7,18 - 7,24 (d. de d., 1H), 7,48 - 7,58 (d. de d. de d., 1H), 7,67 - 7,78 (m, 2H), 7,91 - 7,97 (m, 3H), 8,08 - 8,11 (d, 1H), 8,36 - 8,39 (d, 1H).

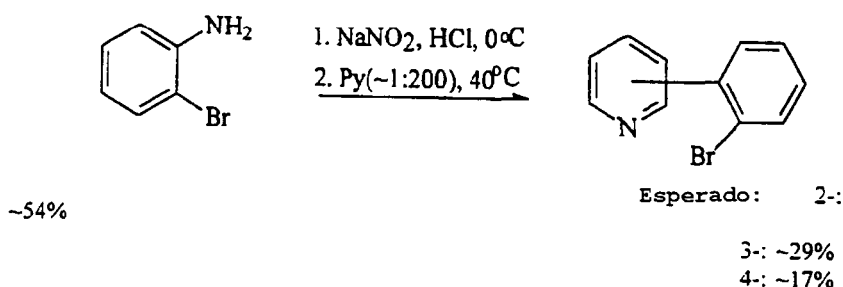
Esquema 3. Síntese de 2-(2-tienil) quinolina.



2-(2'-bromofenil) piridina. A síntese foi feita de acordo com a literatura (D. H. Hey, C. J. M. Stirling, G. H. Williams, J. Chem. Soc. **1955**, 3963. R. A. Abramovich, J. G. Saha, J. Chem. Soc. **1964**, 2175. Descreve-se no Esquema 4. A literatura do objeto foi dedicada ao estudo da substituição aromática nos diferentes sistemas, incluindo piridina, e o estudo das relações isométicas no produto resultante. Desse modo, para resolver as misturas isoméricas de diferentes fenilpiridinas substituídas, não 2-(2'-bromofenil) piridina, os autores utilizaram uma coluna de 2,44 m (8 ft) x 0,63 cm 1/4 in) recheada com succinato de etileno glicol (10%) em Chromosorb W a 155°C e um pouco de pressão de entrada de hélio. Para resolver a mistura reacional aqui obtida, usou-se

cromatografia de coluna com hexanos: THF (1 : 1) e misturas de hexanos: THF - PrOH-1 (4 : 4 : 1) como eluentes em sílica-gel, porque essa mistura solvente deu melhores resultados em TLC (três pontos bem resolvidos). Apenas o primeiro ponto na coluna produziu um grande pico de espectrometria de massa correspondente a n-(2'-bromofenil) piridinas (m/z: 233, 235), nos pontos remanescentes esse pico era pequeno. A espectrometria de massa da primeira fração: m/z: 235 (97%), 233 (100%, M⁺), 154 (86%), 127 (74%). O ¹H NMR da primeira fração (250 MHz, DMSO-d₆) δ, ppm: 7,27 - 7,51 (m, 4H), 7,59 - 7,96 (m, 2H), 8,57 - 8,78 (m, 2H).

Esquema 4. Síntese de n-(2'-bromofenil) piridinas.

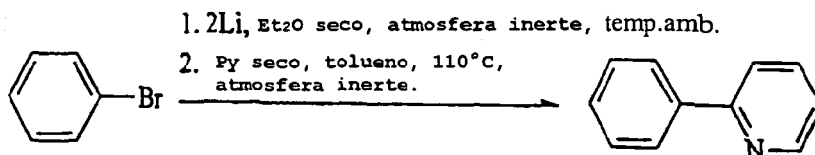


A sublimação da 1ª fração de produto após a coluna não provocou o desaparecimento dos picos dos contaminantes no espectro de ¹H NMR, e não se esperava que a sublimação provocasse a resolução dos isômeros, se presente.

2-fenilpiridina. Foi sintetizada pelo procedimento da literatura (J. C. W. Evans, C. F. H. Allen, Org. Synth. Cell. **1943**, 2, 517) e é exibido no Esquema 5. Óleo amarelo-claro escurecendo no ar (rendimento de 48%). ¹H NMR (250 MHz, DMSO-d₆) do produto após destilação a vácuo: δ, ppm: 6,70 - 6,76 (m, 1H), 6,92 - 7,10 (m, 3H), 7,27 - 7,30 (m,

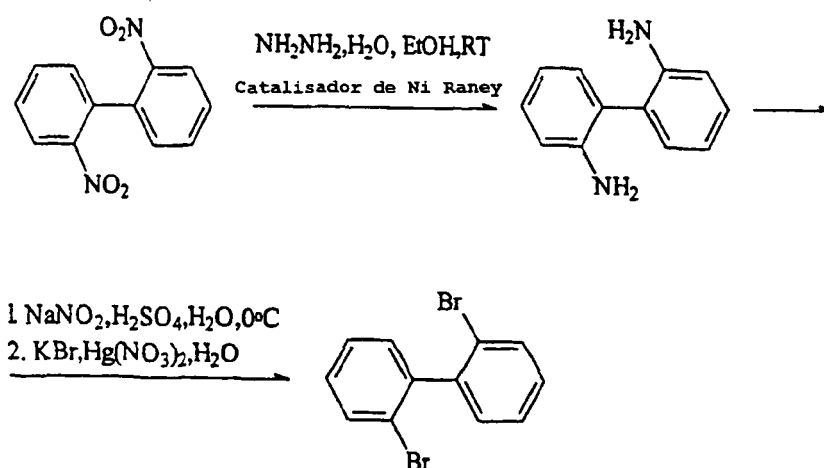
1H), 7,36 - 7,39 (q, 1H), 7,60 - 7,68 (m, 2H), 8,16 - 8,23 (m, 1H).

Esquema 5. Síntese de 2-fenilpiridina.



2,2'-diaminobifenila. Foi preparada pelo processo da literatura (R. E. Moore, A. Furst, J. Org. Chem. 1958, 23, 1504) (Esquema 6). Sólido rosa-claro (rendimento de 69%). ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 5,72 - 5,80 (t. de d., 2H), 5,87 - 5,93 (d. de d., 2H), 6,03 - 6,09 (d. de d., 2H), 6,13 - 6,23 (t. de d., 2H). Espectro de massa: m/z: 185 (40%), 184 (100%, M^+), 183 (73%), 168 (69%), 167 (87%), 166 (62%), 139 (27%).

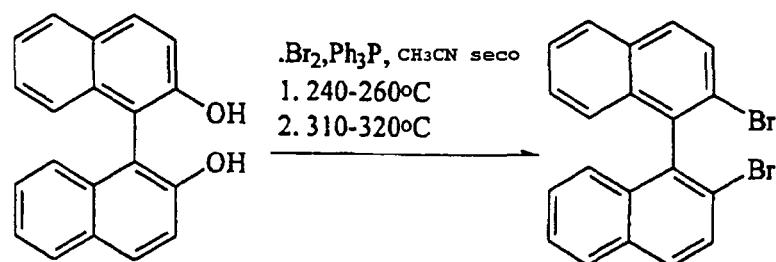
Esquema 6. Síntese de 2,2'-dibromobifenila de 2,2'-dinitrobifenila.



2,2'-dibromobifenila (Esquema 6) (A. Uehara, J. C. Bailar, Jr., J. Organomet. Chem. 1982, 239, 1.)).

2,2'-dibromo-1,1'-binaftila. Foi sintetizada de acordo com a literatura (H. Takaya, S. Akutagawa, R. Noyori, Org. Synth. **1989**, 67, 20). (Esquema 7).

Esquema 7. Síntese de 2,2'-dibromo-1,1'-binaftila.

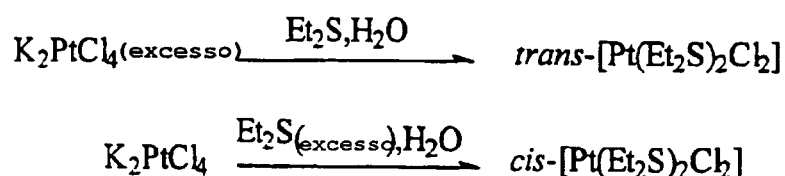


5 Trans-dicloro-bis-(sulfeto de dietila) platina (II). Preparado por um procedimento publicado (G. B. Kauffman, D. O. Cowan, Inorg. Synth, **1953**, 6, 211) (Esquema 8). Sólido amarelo-brilhante (78%).

Cis-dicloro-bis-(sulfeto de dietila) platina (II).

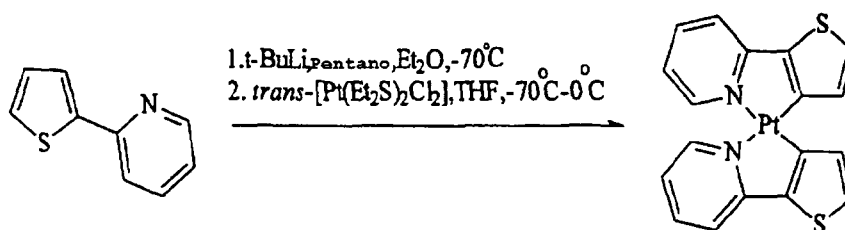
10 Preparado por um procedimento publicado (G. B. Kauffman, D. O. Cowan, Inorg. Synth, 1953, 6, 211). Sólido amarelo (63%).

ESQUEMA 8. SÍNTESE DE CIS- E TRANS-DICLORO-BIS-(SULFETO DE DIETILA) PLATINA (II).

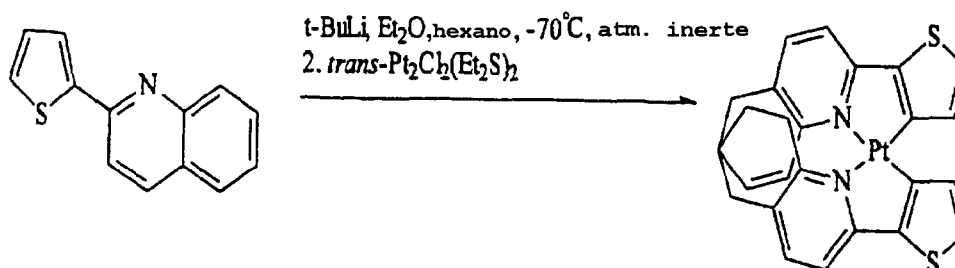


15 Cis-bis [2-(2'-tienil) piridinato-N,C⁵ platina (II). Foi sintetizado de acordo com os processos da literatura (L. Chassot, A. von Zelewsky, Inorg. Chem. **1993**, 32, 4585). (Esquema 9). Cristais vermelhos-brilhantes (rendimento de 38=9%). Espectro de massa: m/z: 518 (25%), 517 (20%), 516 (81%), 513 (100%, M⁺), 514 (87%), 481 (15%), 354 (23%).

ESQUEMA 9. SÍNTESE DE CIS-BIS [2-(2'-TIENIL) PIRIDINATO-N,C³] PLATINA (II).



Cis-bis [2-(2'-tienil) quinolinato-N,C³] platina (II). Foi preparado seguindo os procedimentos publicados (P. Joillet, M. Gianini, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, H-Stoeckii-Evans, Inorg. Chem. **1996**, 35, 4883). (Esquema 10). Sólido vermelho-escuro (rendimento de 21%).



ESQUEMA 10. SÍNTESE DE CIS-BIS [2-(2'-TIENIL) QUINOLINATO-N,C⁵] PLATINA (II).

Os espectros de absorção foram registrados no espectrofotômetro 14DS-UV-Vis-IR Modelo AVIV e corrigidos para fundo, devido à absorção de solvente. Os espectros de emissão foram registrados no espectrômetro PTI QuantaMaster Modelo C-60SE com detector 1527 PMT, e corrigidos para heterogeneidade da sensibilidade de detector.

Os experimentos de deposição a vácuo foram feitos usando um sistema de alto vácuo padrão (câmara de vácuo Kurt J. Lesker) $\sim 133,3224 \times 10^{-6}$ Pa com vácuo de ($\sim 10^6$ torr). Pla-

cas de quartzo (ChemGlass Inc.) ou placas de vidro de borosilicato - óxido de estanho e índio (ITO, Delta Technologies, Ltd.), se usadas como substratos para deposição, foram pré-limpas de acordo com o procedimento publicado para essas
5 últimas (A. Shoustikov, Y. You, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Synth. Met. 1997, 91, 217).

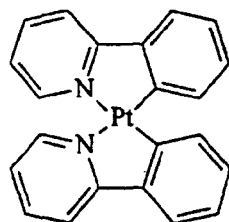
Os experimentos de revestimento por rotação de filme fino foram feitos com um dispositivo de revestimento rotativo padrão (Specialty Coating Systems, Inc.) com velocidade regulável, velocidade de aceleração e velocidade de
10 desaceleração. A maior parte dos filmes foram revestimentos por fiação com velocidade de 400 rpm e aceleração e desaceleração máximas por 40 segundos.

PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS COMPLEXOS CICLOMETALIZADOS DE PT

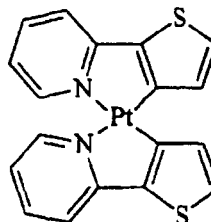
15 Tabela 1. Propriedades de absorção e de emissão de vários complexos cicloplatinados. Reproduzidos de A. von Zelewsky et al. (Chem. Phys. Lett., 1985, 122, 375 e Helv. Chim. Acta 1988, 17, 1053). As explicações das abreviações são dadas no Esquema 1.

	Solvente	Absorção $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$	Espectro de emissão	
			77K	293K
			$\lambda_{\text{máx.}}(\tau)$	$\lambda_{\text{máx.}}(\tau)$
Pt(Phpy) ₂	CH ₃ CN	402(12800) 291(27700)	491(4,0)	-
Pt(Thpy) ₂	CH ₃ CN	418(10500) 303(26100)	570(12,0)	578(2,2)
Pt(Bhq) ₂	CH ₃ CN	421(9200) 367(12500) 307(15000)	492(6,5)	-
Pt(bph)(bpy)				

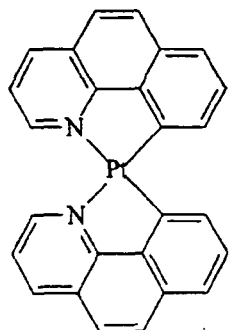
Esquema 1. Explicações para as abreviações usadas na Tabela 1.



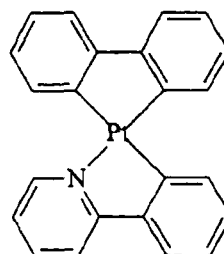
cis-bis [2-(2-fenil) piridinato-N,C²] Pt (II)
Pt(Phpy)₂



cis-bis [2-(2'-tienil) piridinato-N,C³] Pt (II)
(Pt(Thpy)₂)



cis-bis [benzo(h) quinolinato-N,C] Pt (II)
(Pt(Bhq)₂)



(Bifenilinato-C,C)-(bipiridinato-N,N) Pt (II)
(Pt(bph)(bpy))

PROPRIEDADES ÓPTICAS EM SOLUÇÃO

Os espectros de absorbância dos complexos $\text{Pt}(\text{thpy})_2$, $\text{Pt}(\text{thq})_2$ e $\text{Pt}(\text{bph})(\text{bpy})$ em solução (CHCl_3 ou CH_2Cl_2) foram normalizados e são apresentados na Figura 1. A absorção máxima para $\text{Pt}(\text{ptpy})_2$ mostrou um máximo a aproximadamente 400 nm, mas porque o complexo requer aparentemente purificação adicional, o espectro não é apresentado.

Os espectros de emissão normalizados são mostrados na Figura 2. Os comprimentos de onda de excitação para $\text{Pt}(\text{thpy})_2$, $\text{Pt}(\text{thq})_2$ e $\text{Pt}(\text{bph})(\text{bpy})$ são correspondentemente 430 nm, 450 nm e 449 nm (determinado pelos valores máximos nos seus espectros de excitação). $\text{Pt}(\text{thpy})_2$ produz uma emissão forte de laranja a amarela, enquanto que $\text{Pt}(\text{thq})_2$ produz duas linhas a 500 e 620 nm. A forma de emissão desses materiais é devido à fosforescência eficiente. $\text{Pt}(\text{bph})(\text{bpy})$ produz emissão azul, centralizada a 470 nm. A emissão observada para $\text{Pt}(\text{bph})(\text{bpy})$ é mais provável devido à fluorescência e não à fosforescência.

Tempos de vida de emissão e rendimentos dos quanta em solução:

$\text{Pt}(\text{thPy})_2$	3,7 μs (CHCl_3 , desoxigenado por 10 min)	0,27
$\text{Pt}(\text{thq})_2$	2,6 μs (CHCl_3 , desoxigenado por 10 min)	não medido
$\text{Pt}(\text{bph})(\text{bpy})$	não na região μs (CH_2O_2 , desoxigenado por 10 min)	não medido

PROPRIEDADES ÓPTICAS EM MATRIZ SÓLIDA PS

Pt(thpy)₂. A emissão máxima é a 580 nm (tempo de vida de 6,5 μs) mediante excitação a 400 nm. Com base no maior tempo de vida para a amostra em poliestireno, estima-se uma eficiência dos quanta em poliestireno para Pt(thpy)₂ de 0,47.

Pt(thq)₂. A emissão máxima é a 608 nm (tempo de vida de 7,44 μs) mediante excitação a 450 nm.

PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS COMPLEXOS EM FILME DE PVK

Essas medidas foram feitas apenas para Pt(thpy)₂.

Polivinilcarbazol (PVK) foi excitado a 250 nm e a transferência de energia do PVK para o Pt(thpy)₂ foi observada (Figura 3). A melhor relação ponderal de PVK : Pt(thpy)₂ para a transferência de energia foi verificada como sendo de aproximadamente 100 : 6 : 3.

DIODOS EMISSORES DE LUZ

ITO/PVK:PBD. Pt(thpy)₂ (100 : 40 : 2) / Ag : Mg / Ag

O Pt(thpy)₂ não pareceu ser estável com relação à sublimação. Para testá-lo em um OLED, foi fabricado um OLED misturado com polímero com dopante de Pt(thpy)₂. O nível de dosagem ótimo foi determinado pelo estudo de fotoluminescência descrito acima. A forma de emissão desse dispositivo se origina exclusivamente do dopante Pt(thpy)₂. A curva da característica de corrente - voltagem e de descarga de luz do dispositivo é mostrada na Figura 4.

A dependência da eficiência dos quanta na voltagem aplicada é demonstrada na Figura 5.

Desse modo, a 22 V a eficiência dos quanta é aproximadamente 0,11%. A alta voltagem requerida para acionar esse dispositivo é uma consequência da estrutura de OLED misturada com polímero e não o dopante. Propriedades do dispositivo similares foram observadas para um dispositivo de mistura polimérica feito com um dopante de cumarina em lugar do $\text{Pt}(\text{thpy})_2$.

O espectro de luminescência e o diagrama CIE são mostrados na Figura 6.

REIVINDICAÇÕES

1. Camada emissiva em um dispositivo emissor de luz orgânico compreendendo uma estrutura heterogênea para proporcionar luminescência **CARACTERIZADA** por compreender:

5 um material hospedeiro; e

 uma molécula emissiva, presente como um dopante no material hospedeiro, adaptada para ficar luminescente, quando uma voltagem é aplicada através da estrutura heterogênea;

 em que a molécula emissiva é selecionada do grupo
10 que consiste em complexos organometálicos fosforescentes.

2. Camada emissiva, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato da molécula emissiva ser selecionada do grupo que consiste em complexos de platina organometálicos fosforescentes.

15 3. Camada emissiva, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por ser selecionada do grupo que consiste em complexos de platina ciclometalizados fosforescentes.

 4. Camada emissiva, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato da emissão ocorrer a um comprimento de onda entre 400 nm e 700 nm.
20

 5. Camada emissiva, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato da cor da emissão aparecer azul.

 6. Camada emissiva, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato da cor da emissão aparecer verde.

25 7. Camada emissiva, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato da cor da emissão aparecer vermelha.

 8. Camada emissiva, de acordo com a reivindicação

3, **CARACTERIZADA** pelo fato do material hospedeiro ser uma matriz que transporta buracos e ser selecionado do grupo que consiste em aminas triarílicas substituídas e polivinilcarbóis.

5 9. Camada emissiva, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato do material hospedeiro ser uma matriz que transporta buracos e ser selecionado do grupo que consiste em quinoxolatos metálicos, oxidazóis e triazóis.

10 10. Camada emissiva, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato da molécula emissiva ser selecionada do grupo que consiste em Pt(Phpy)_3 , Pt(Thpy)_2 e Pt(Bhq)_2 .

15 11. Camada emissiva, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato do grupo que consiste em Phpy, Thpy e Bhq ser substituído por doadores e aceptadores de elétrons.

12. Camada emissiva em um dispositivo emissor de luz orgânico compreendendo uma estrutura heterogênea para proporcionar luminescência **CARACTERIZADA** por compreender:

20 um material hospedeiro;

uma molécula emissiva, presente como um dopante no material hospedeiro, adaptada para ficar luminescente, quando uma voltagem é aplicada através da estrutura heterogênea;

25 em que a molécula emissiva é selecionada do grupo que consiste em complexos de platina ciclometalizados; e

uma molécula de polarização, presente como um dopante no material hospedeiro e tendo um momento dipolo, que afeta o comprimento da luz emitida quando a molécula dopante

emissiva fica luminescente.

13. Camada emissiva em um dispositivo emissor de luz orgânico, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADA** pelo fato da molécula de polarização ser selecionada do grupo que consiste em moléculas aromáticas substituídas por doadores e aceptadores de elétrons.

Figura 1. Espectros de absorbância eletrônicas Pt(thpy)2, Pt(thq)2 Pt(bph)(bpy).

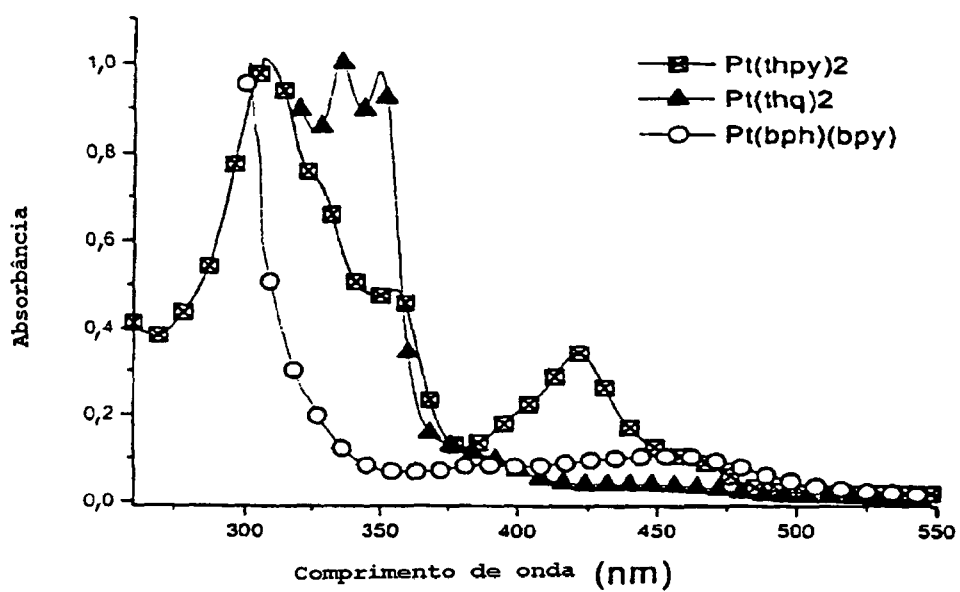


Figura 2. Espectros de emissão dos complexos.

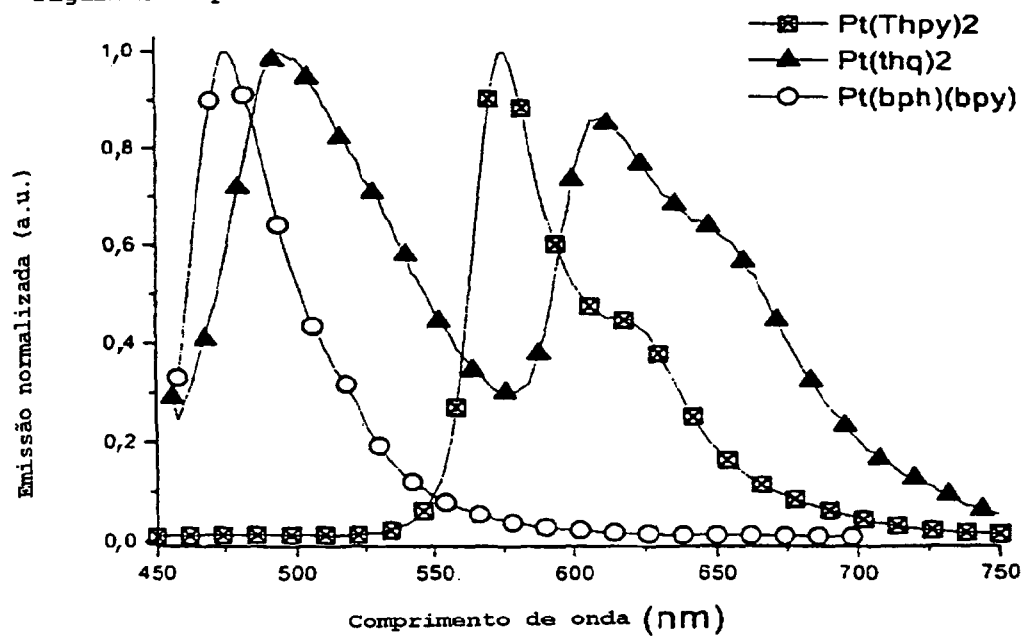


Figura 3. Transferência de energia de PVK para Pt(thpy)₂ no filme sólido

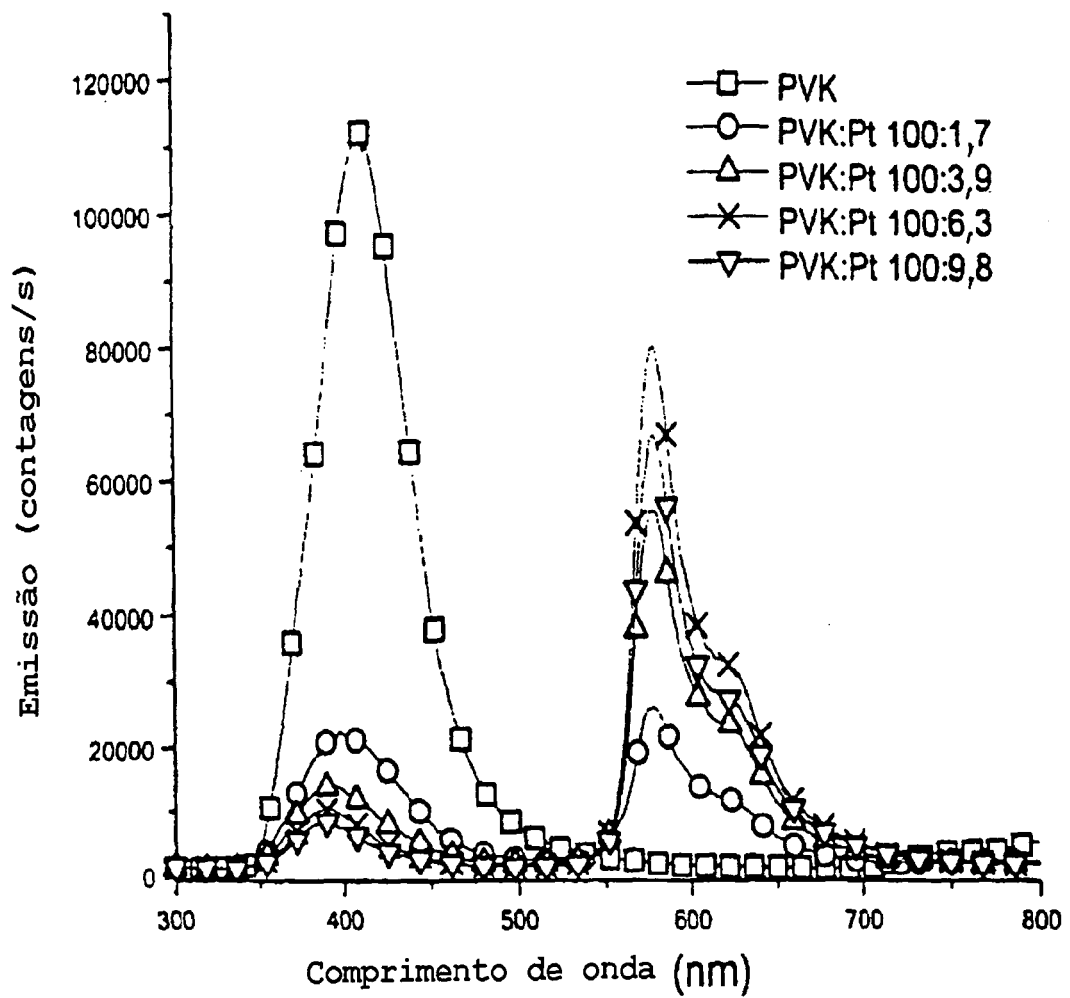


Figura 4.a. Característica de IV do dispositivo.

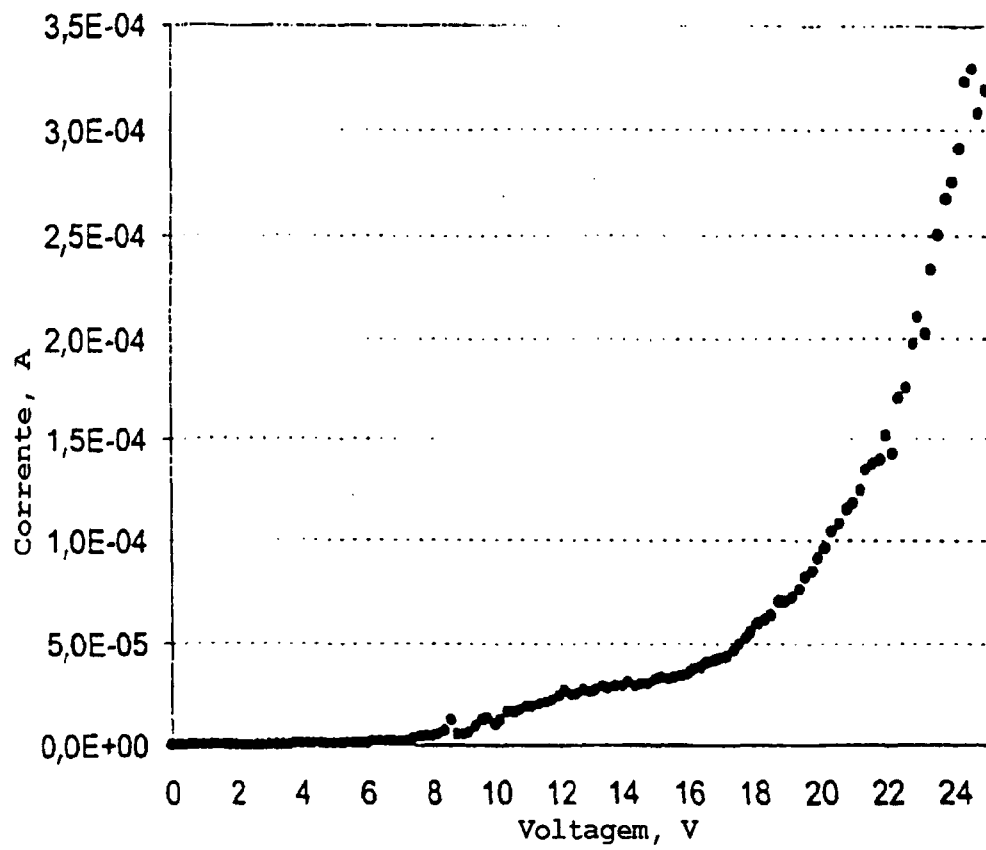


Figura 4.b. Curva de descarga de luz

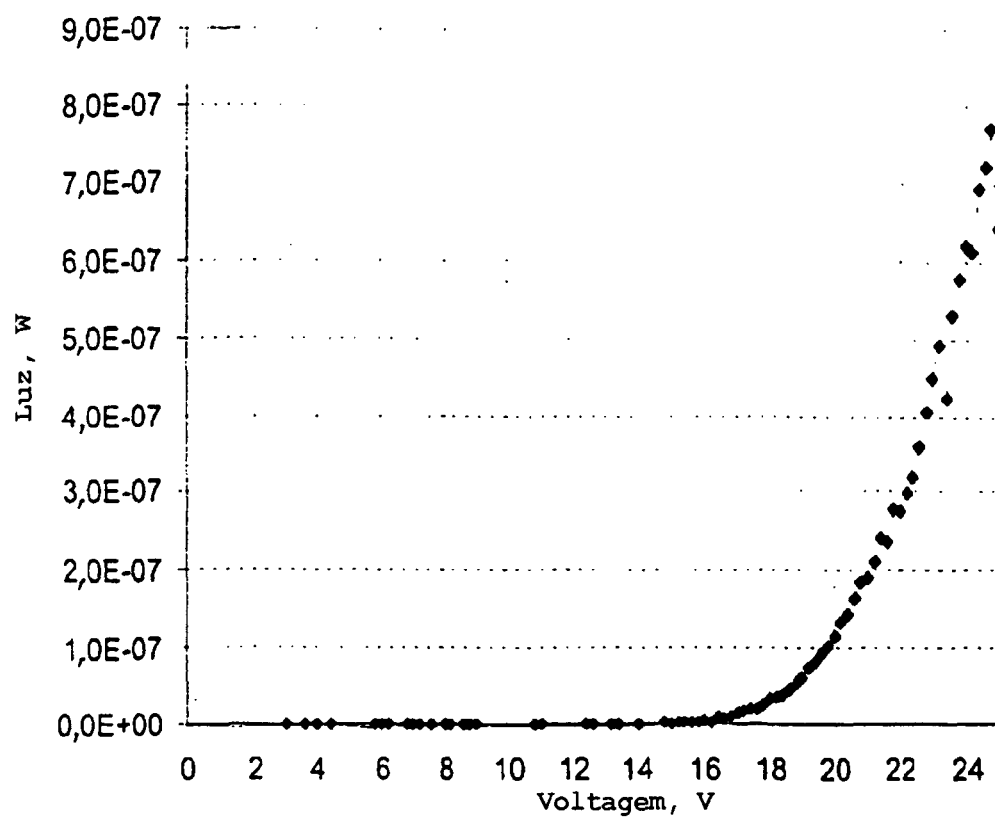


Figura 5. Eficiência dos quanta do dispositivo em função da voltagem aplicada

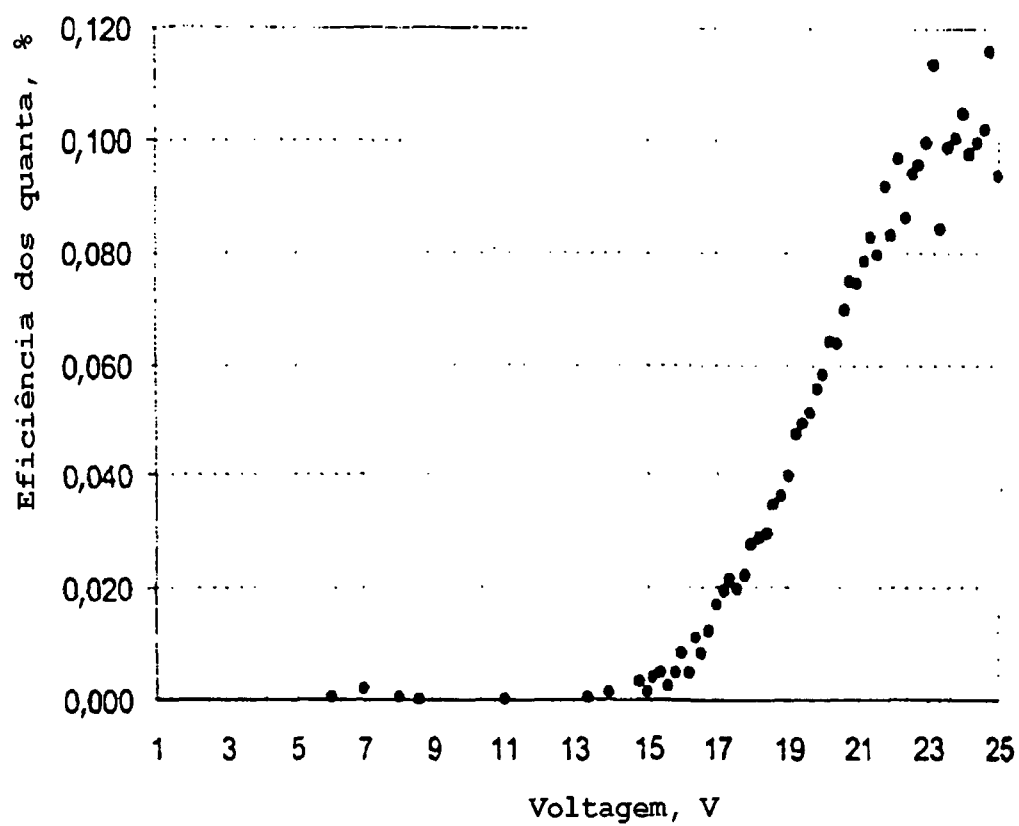


Figura 6.a. Espectro de eletroluminescência (EL) normalizado do dispositivo a 22 V

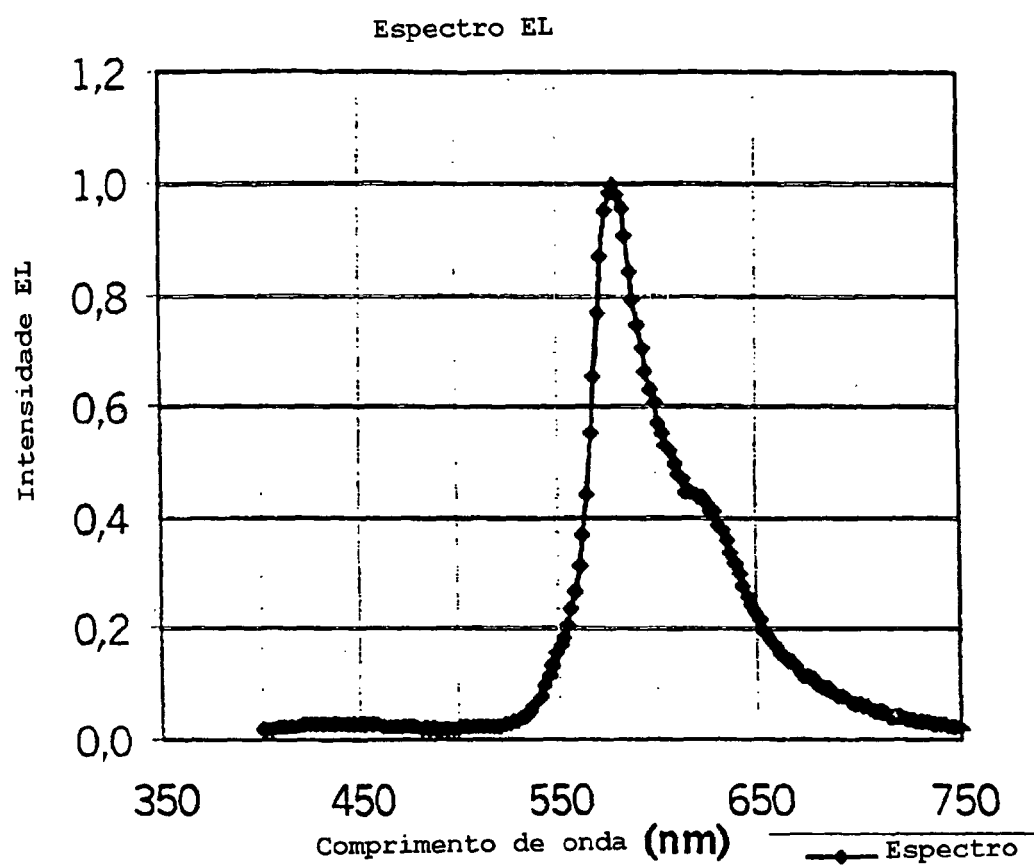
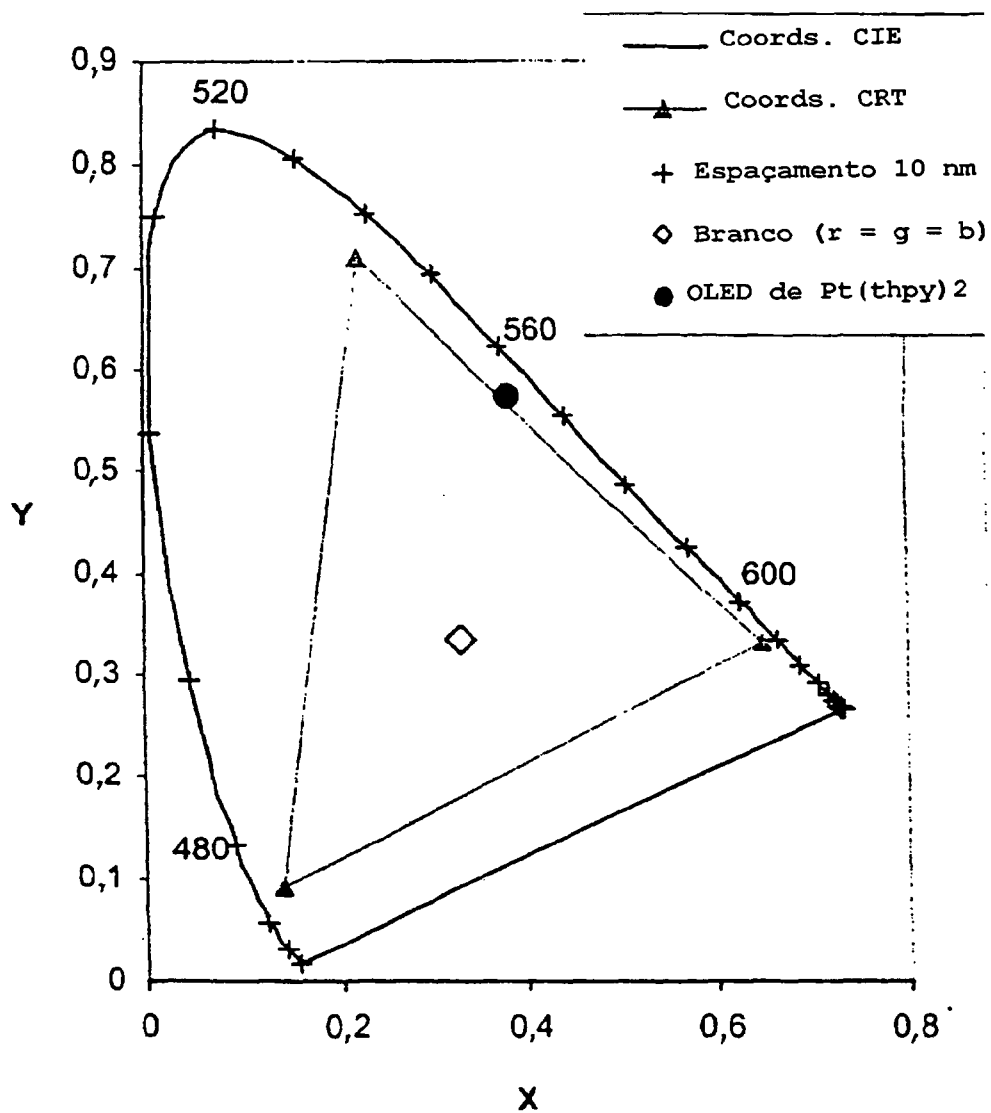


Figura 6.b. Diagrama CIE com base no espectro EL normalizado

Coordenadas CIE de OLED à base de Pt(thpy) 2



RESUMO

"COMPLEXOS METÁLICOS CICLOMETALIZADOS COMO DOPANTES FOSFORESCENTES EM DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS"

5 Os dispositivos emissores de luz orgânicos são descritos, em que a camada emissiva compreende um material hospedeiro contendo uma molécula emissiva, cuja molécula é adaptada para ficar luminescente, quando uma voltagem é aplicada através da estrutura heterogênea, e a molécula
10 emissiva é selecionada do grupo de complexos organometálicos fosforescentes, incluindo complexos de platina ciclometalizados.