

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03811376.7

[45] 授权公告日 2009年8月19日

[11] 授权公告号 CN 100530746C

[22] 申请日 2003.3.18 [21] 申请号 03811376.7

[30] 优先权

[32] 2002.3.18 [33] GB [31] 0206356.8

[32] 2002.8.29 [33] GB [31] 0220091.3

[32] 2002.8.29 [33] GB [31] 0220092.1

[86] 国际申请 PCT/GB2003/001132 2003.3.18

[87] 国际公布 WO2003/079736 英 2003.9.25

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.18

[73] 专利权人 埃西斯创新有限公司

地址 英国牛津

共同专利权人 圣安德鲁斯大学理事会

[72] 发明人 罗世钧 P·L·博恩

I·D·W·萨米尔

T·D·安托普洛斯

[56] 参考文献

WO9921935A1 1999.5.6

审查员 黄 翀

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 刘 冬

权利要求书4页 说明书28页 附图11页

[54] 发明名称

用于发光器件的磷光质枝晶体

[57] 摘要

一种包括至少一含有以一金属阳离子和两个或多个配位基作为其核心部分的磷光质有机金属枝晶体的发光器件，并且其中至少两个该配位基每个都连接枝晶，至少此枝晶之一包括至少一个形成部分芳族环系统或直接与至少两个芳族基连接的氮原子。

1. 一种以金属阳离子和两个或多个配位基作为其核心成分的磷光质有机金属枝晶体，其中至少两个配位基每个都连接枝晶，至少一个枝晶包括至少一个形成部分芳族环系统或直接与至少两个芳族基结合的氮原子。

2. 权利要求1的有机金属枝晶体，其中至少一个枝晶包括至少一个形成部分芳族环的氮原子。

3. 权利要求1或2的有机金属枝晶体，其中至少一个枝晶包括至少一个直接与2或3个芳基或杂芳基连接的氮原子。

4. 权利要求1或2的有机金属枝晶体，其中该枝晶体包括至少一个权利要求2中所定义的氮原子以及至少一个直接与2或3个芳基或杂芳基连接的氮原子。

5. 权利要求1或2的有机金属枝晶体，它在固态是发磷光的。

6. 权利要求1或2的有机金属枝晶体，它至少具有一个固有的至少部分地共轭的枝晶。

7. 权利要求1或2的有机金属枝晶体，其中至少一个枝晶包括至少一个形成部分吡啶环的氮原子。

8. 权利要求1或2的有机金属枝晶体，它包括3至21个吡啶单元。

9. 权利要求1或2的有机金属枝晶体，它具有通式(I)：



其中 CORE 表示含有金属阳离子的基，而 n 则表示 2 或更大的整数，每个 DENDRON 可以相同或不同，代表包括至少一个形成部分芳族环系统或直接与至少两个芳基连接的氮原子的枝晶分子结构，这样两个或多个配位基便连接不同的 DENDRON，CORE 终止于至与一个以上枝晶链相连之第一氮原子或芳族环的单键，此氮原子或环形成部分该 DENDRON。

10. 权利要求9的有机金属枝晶体，其中 CORE 终止于至形成部分与一个以上枝晶链连接之芳族环系统的第一氮原子的单键。

11. 权利要求9的有机金属枝晶体，其中至少一个 DENDRON 包括与该氮原子共轭的芳族基或含有氮的芳族环系统。

12. 权利要求 9 的有机金属枝晶体, 其中该单键与连接一个以上枝晶链的吡唑基连接。

13. 权利要求 9 的有机金属枝晶体, 其中该单键与连接一个或多个吡唑基的芳基连接。

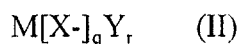
14. 权利要求 1 或 2 的有机金属枝晶体, 它具有分子式 (I):



其中 CORE 代表含有金属阳离子的基, 而 n 则代表 2 或更大的整数, 每个 DENDRON 可以相同或不同, 代表包括至少一个形成部分芳族环系统或直接与至少两个芳族基连接之氮原子的枝晶分子结构, 这样两个或多个配位基便连接不同的 DENDRONs, 而 CORE 则终止于至连接一个以上枝晶链之第一 sp^2 杂化碳原子的单键。

15. 权利要求 1 或 2 的有机金属枝晶体, 其中枝晶内分岔基之间的连接为苯基或苄基。

16. 权利要求 1 或 2 的有机金属枝晶体, 其中 CORE 用分子式 (II) 表示:



这里 M 为金属离子, 每个 [X-] 相同或不同, 为与 CORE 在其中终止之单键连接的配位基 X, 每个 Y 可以相同或不同, 为一种配位基, q 是 2 或更大的整数而 r 为 0 或整数, $(a \cdot q) + (b \cdot r)$ 的总和等于在 M 上可配位的配位位置数, 其中 a 为在 [X-] 上的配位位置数, 而 b 为在 Y 上的配位位置数。

17. 权利要求 1 或 2 的有机金属枝晶体, 其中至少一个表面基与枝晶的末端连接。

18. 权利要求 17 的有机金属枝晶体, 其中表面基为允许进行溶液处理的表面基。

19. 权利要求 17 的有机金属枝晶体, 其中至少一个表面基选自丙烯酸盐、甲基丙烯酸盐、含硫或含硅的基; 磺酰基; 聚醚基; C_1 至 C_{15} 烷基; 胺基; 单、双或三- C_1 至 C_{15} 烷基胺基; $-\text{COOR}$ 基, 其中 R 为氢或 C_1 至 C_{15} 烷基; $-\text{OR}$ 基, 其中 R 为氢、芳基或 C_1 至 C_{15} 烷基或链

烯基； $-O_2SR$ 基，其中R为C₁至C₁₅烷基或链烯基； $-SR$ 基，其中R为芳基或C₁至C₁₅烷基或链烯基； $-SiR_3$ 基，其中R基相同或不同，且为氢、C₁至C₁₅烷基或链烯基；芳基、或者杂芳基。

20. 权利要求19的有机金属枝晶体，其中表面基为允许形成图案的表面基。

21. 一种包括至少一个含有权利要求1至20中任一项所定义之磷光质有机金属枝体晶层的发光器件。

22. 权利要求21的器件，其中该枝晶体即为发光材料。

23. 权利要求21或22的器件，其中该枝晶体与一种或多种其它枝晶体及/或聚合物及/或分子材料混合。

24. 权利要求21或22的器件，其中含有机金属枝晶体的层通过溶液处理加以淀积。

25. 权利要求22的器件，其中除了发光层之外，还包括至少一个电荷传输及/或注入层。

26. 权利要求21或22的器件，它是一种发光二极管(LED)。

27. 一种光电器件，它包括至少一个含有以金属阳离子和两个或多个配位基作为其核心成分的磷光质有机金属枝晶体层，并且其中至少两个配位基每个都连接枝晶，至少一个该枝晶包括至少一个形成部分芳族环系统或直接与至少两个芳族基连接的氮原子，其中至少一个层如同权利要求1至20中任一项所定义。

28. 一种如同权利要求1至20中任一项的制备枝晶体的方法，该方法包括：

(a) 通过在金属阳离子和二个或多个配位基之间产生络合物而形成一个核心，该配位基至少两个具有反应官能度；以及

(b) 用两个或多个已加以官能化的、使它们对该核心中存在的反应官能度有反应性的枝晶，来处理如此形成的核心，至少一个枝晶包括至少一个形成部分芳族环系统或直接与至少两个芳族基结合的氮原子。

29. 权利要求28的方法，其中至少一个配位基不含有反应官能度，从而在步骤(b)中保持不与枝晶连接。

30. 权利要求28或29的方法，其中在步骤(a)中所形成的核心用权利要求16中所定义分子式(II)表示，其中每个[X-]包含反应

官能度。

31. 一种权利要求 1 至 20 之任一项的制备枝晶体的方法，该方法包括：

(a) 将配位基与两个或多个枝晶的每一个连接，至少一个该枝晶包括至少一个形成部分芳族环系统或直接与至少两个芳族基连接的氮原子，以及

(b) 在配位基和任选地与一个或多个保留在所生成之络合物中之配体结合的金属阳离子之间形成络合物。

用于发光器件的磷光质枝晶体

本发明涉及含有金属的、具有至少一种包括一个或多个含氮原子单元之枝晶的磷光质枝晶体以及含有它们的发光器件。

人们知道并已证实，大量的发光低分子量金属络合物在发光器件、尤其也称为电致发光 (EL) 器件的发光二极管 (LED) 中，作为发光和电荷输送材料。制做有效的器件必须有好的电荷注入、输送和自所形成之激发态的发射。对于发荧光的分子，与配对形成激子之相反电荷载流子注入相联系的自旋统计的简单分析表明，在 LED 中形成之激子仅 25% 处于单一态，其余则形成假定 100% 俘获带电物质的三重态。然而，对于发荧光的聚合物，已被认为可越过单一态激子 25% 的位垒，但是仍知道这离 100% 相去还远。对于大多数有机材料，反单一态能辐射地衰变而产生光，三重态却不辐射地衰变。自三重激发态获得发光的可能性，最近已通过为主体基质中掺杂磷光质客体金属络合物而得到证实。这些磷光质金属络合物，一般用于同有机主体的混合。此有机主体扮演重要的角色，因为它涉及电荷输送，而且还起一三重态源的作用，即它将激发态转移至金属络合物以供发射。所用的主要类型主体基于咔唑，例如，CBP (4,4'-N,N'-二咔唑-联苯) (H.Z/Xie 等人, Adv.Mater., 2001,13,1245) 和 TCTA (4,4',4''-三-(咔唑-9-基)三苯基胺 (M.Ikai 等人, Appl.Phys.Lett., 2001,79,156)。应该指出，TCTA 含有三芳基胺部分并已显示这可以是有利的。但是混合物体系有时对客体在主体中的浓度是敏感的，并且只有低浓度客体可在相分离引起凝结或发射物质分子间的相互反应增强之前使用，而这便导致发射抑制。已证明对于最佳发射磷光质发射体与主体的比例必须要低，以避免三重态-三重态湮灭。

另外，迄今所用的金属络合物已被设计成挥发的，以便这些层可通过热蒸发淀积。对于使用蒸发发射层的 OLED，客体和主体共同进行蒸发，但这是一个难以准确控制的过程，即获得正确的客体对主体之比值。共同蒸发层也可能导致更大的可能性，使此两个磷光质发射体较之由离心敷涂此两成分均相溶液所淀积的层中更靠近在一起。在许多应用中，溶液处理会优于蒸发，但是目前的分子材料若用溶液处

理淀积时不形成好的膜。此外，有其中可使用高浓度客体的客主体体系可能会有利。用枝晶材料是可能的。

我们已经在英国申请 No.0106307.2 中披露，这些问题借助形成某些以金属离子作为其核心成分的枝晶体来解决。枝晶体是分岔的大分子，其中分岔的枝晶（也称树枝状晶体）与核心连接。枝晶体的特性使之适合于溶液处理，并且允许将业已证明在发光器件（LED）中是有效的金属络合物生色团结合入一溶液可处理体系。

由均相溶液进行溶液处理所产生的磷光质客-主体发射层，应具有该磷光质客体在整个形成的膜中均匀分布的优点，当然假定没有相分离。我们已说明，对于以铍作为其核心成分的枝晶体，器件的性能比含有铍络合物的蒸发器件更能容忍客-主体的构成。我们相信这是由于产生更均匀的膜以及由于枝晶结构保持核心分开并减少三重态-三重态猝灭的事实。

尽管以前的申请指出怎样生产溶液可处理的磷光质枝晶体，但由英国申请 No.0106307.2 中所披露之枝晶体制造的最有效的 LEDs，仍然要求将枝晶磷光质客体同一主体材料混合。现在我们理解，根据本发明，有其中该混合物的两个组分处在单一分子内的材料将会有利，其理由如下：

1. 每次制备混合物膜都严格使用客对主体材料的正确比例，而若该组分在单一分子内，则这种需要便可免除。
2. 枝晶结构可与电荷输送有关。
3. 把该组分结合入单一分子可给出改进的光发射。
4. 此单一分子能允许更简单的可制造性。
5. 此单一分子能给出改进的电化学稳定性。
6. 将该混合物的两个组分结合入单一分子，能给出改进的膜稳定性，即无随时间相分离的倾向。

因此，除这里所用的枝晶体外，本发明还提供一种发光器件，而尤其是一种发光二极管，它包括至少一个含有以金属阳离子和两个或多个配位基作为其核心成分的磷光质有机金属枝晶体层，并且其中至少两个配位基每个都连接枝晶，至少一个该枝晶包括至少一个形成部分芳族环系统或直接与至少两个芳族基连接的氮原子。

通常，将此磷光质枝晶体置于阳极与阴极之间。

此枝晶体一般有分子式 (I) :



式中 CORE 代表含有金属离子的基, n 代表 2 或更大的整数, 每个 DENDRON 可以相同或不同, 代表包括至少一个形成部分芳族环系统或直接与至少两个芳族基连接之氮原子的枝晶分子结构, 这样两个或多个配位基便有不同的 DENDRON 连接, CORE 止于连至与一个以上枝晶链连接的第一氮原或芳族环的单键, 该氮原子或环形成部分该 DENDRON. 在一优选实施方案中, 枝晶固有地至少部分共轭。

当本发明磷光质有机金属枝晶体有分子式 (I) 时, 其 CORE 部分一般为一有机金属部分。如这里使用的, “有机金属” 化合物或 “有机金属” 部分是含有金属的化合物或部分。优选的 “有机金属” 化合物和 “有机金属” 部分为其中经由碳-金属键使配体与金属连接的化合物和部分。

在一另外的实施方案中, 第一分岔点为 SP^3 杂化碳原子。

枝晶由分岔单元和任选的连接单元构成。枝晶代由枝晶内分岔单元组的数目来确定。在第二代枝晶中, 有第一分岔单元, 并且每个由该第一分岔单元产生的分岔然后再分岔 (“第二分岔单元”)。在第三代枝晶中, 每个由第二分岔单元产生的分岔本身会再分岔, 对于更高代的枝晶依此类推。合适的分岔单元包括芳基和杂芳基, 可使它们稠合, 以及 N。应该指出, 含有 N 的稠合杂芳基环如吡啶可考虑为分岔点。分岔点之间的连接包括键合, 例如芳基-芳基、芳基-乙烯基-芳基、芳基-乙炔基-芳基、芳基-芳基'-芳基 (此处芳基'可不同于芳基)、N-芳基和 N-芳基'-N, 此处芳基和 N 是分岔单元。优选的连接单元包括苯基和苄基。各个枝晶可含有一个或多个每类分岔单元。然而, 如枝晶内的连接为芳基-乙烯基-芳基和芳基-乙炔基-芳基, 则在分岔点之间可有一种或多种芳基-乙烯基或芳基-乙炔基连接。的确在两个芳基分岔单元之间, 可有一个以上乙烯基或乙炔基或芳基部分, 但最好不超过三个。另外, 使用不对称枝晶体即其中枝晶不完全相同可能有利。

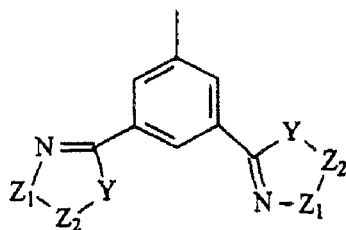
一般, 至少一种枝晶为至少第二代。

至少部分共轭的枝晶固有地表明, 除了表面基外, 它们由交替的

双和单键或 N 未共对构成。但是这并不意味着 π 系统完全不定位。 π 系统不受位置限制与连接的部位化学有关。在一固有地至少部分共轭的枝晶中，任何分岔氮将会同 3 个（杂）芳基连接。以至少一个而特别是所有枝晶都固有地至少部分共轭为佳。

如这里使用的，术语芳基、乙烯基、乙炔基等指这样的基团，只要适当它们为两价、三价或多价。在优选实施方案中，枝晶是共轭的。在一个优选实施方案中，至少一种枝晶包括形成部分芳族环系统的氮原子。在另一个实施方案中，至少一种枝晶为至少第二代并包括直接与至少两个芳族基连接的氮原子。在一实施方案中，使核心（或 CORE）连接枝晶内形成部分芳族环系统或与两个其它（杂）芳基连接的氮原子。在优选实施方案中，氮原子形成部分芳族环系统，尤其吡啶基，或与两个芳族基连接，最好为苯基或取代苄基，这样该氮原子便形成部分二或三芳基胺基。最好至少两个枝晶拥有这样一种含氮的芳族环系统。

另一方面，使第一单键与芳基，最好为苯基连接。在优选实施方案中，该芳基与至少一个吡啶基连接。在一实施方案中，枝晶内的含 N 单元是吡啶单元。在优选实施方案中，分岔点为通过 N、3 和 6 位置连接的吡啶单元。在别的优选实施方案中，吡啶分岔点被直接连接，而又一方案中，则是它们由芳基，最好为苯基隔开。在另一实施方案中，枝晶仅仅将氮包括在吡啶部分，并且与核心连接的所有枝晶均为这一类型。应该指出，取决于氮原子处在哪一单元，它可为电子输送或空穴输送部分或双极部分。对于双极特性，以吡啶单元为好，对于空穴输送（HT）特性，以三芳基胺为好，以及对于电子输送（ET），以噁二唑、苯甲酰胺吡咯、喹啉或三唑基为好。因此，枝晶一般取此结构



其中 Y 为氧，这种情况下 $-Z_1-Z_2-$ 代表 $-N=CR^1-$ ，或 Y 为 $-N-R^2$ ，这种情

况下 $-Z_1-Z_2-$ 形成部分苯环或 $-N=CR^1$, R^1 代表任选的取代苯基, 以及 R^2 代表任选的取代烷基或芳基。因此, 含氮环为噁二唑或咪唑或三唑。 R^1 一般被一个或多个表面基取代, 例如3,5-二叔丁基。 R^2 优选为苯基, 或例如1至15个碳原子的烷基, 像甲基或乙基之类; 这些可被取代, 例如当 R^2 为苯基时, 那么它可以以例如一个或多个烷基、烷氧基或卤取代基来取代。具有这样一种枝晶的枝晶体的具体例子示于图9。要理解, 枝晶体中的枝晶可含有ET、HT和双极组分的混合物, 而这些组分最好在分开的枝晶中, 以使它们彼此不共轭。

优选地, 若枝晶中的最后分岔单元为三芳基胺, 那么末端芳基就拥有一个或多个并非氢原子的表面基。这种情况下, 更优选此枝晶至少固有地部分共轭。

特别是, DENDRON 部分地包括含氮原子的芳族单元。这种氮原子或形成部分芳族环系统, 或直接与两或三个芳族基连接。若氮为一环系统的成分, 则它最好在吡啶基中, 并且若它连接芳族基, 则该芳族基最好为苯基或取代苄基或杂芳基。

一般, 枝晶体包括具有多个氮原子的枝晶。更优选地, 该枝晶有多个氮原子, 每个为吡啶基的成分。此外, 该枝晶中所有的氮原子最好都是吡啶基的成分。

在优选实施方案中, 枝晶体包括3-21个吡啶单元。

本发明还提供一种器件, 它包括至少一个含有以金属阳离子和两个或多个配位基作为其核心成分的磷光质有机金属化合物的层, 并且其中至少两个该配位基每个都连接取代基, 此取代基至少一个包括至少一个形成部分芳族环系统或直接与至少两个芳族基连结的氮原子, 该氮原子通过直键或任选的取代烃基与配位基连接。

还提供一种以一金属阳离子和两个或多个配位基作为其核心成分的磷光质有机金属化合物, 而其中至少两个该配位基每个都连接取代基, 此取代基至少一个包括至少一个形成部分芳族环系统或直接与至少两个芳族基连结的氮原子, 该氮原子通过直接键或任选的取代烃基与配位基连接。

此取代基典型地为吡啶基。一般, 此任选的取代烃基是 C_2-C_{12} 的烃基。此任选取代烃基最好为苯基或 C_2-C_{12} 的亚烷基, 例如亚乙基。

对于基于铱的分子磷光质材料, 已报导通常含有吡啶单元的主体

能转移其能量至磷光质客体以供发射。在绿和红发射情况下，已报导此主体有高于客体的能级，而对于蓝发射，报导的主体能级低于客体。在于其枝晶内含有主体成分的枝晶体中，枝晶单一态或三重态能量最好应这样，使它如形成能被转移至核心以供发射。因此，虽然枝晶的单一态或三重态能量一般高于核心的发射能量，但是如果其能量差别小至足以允许能量转移至该核心，那么它便可低于该核心的发射能量。为了有助于此，优选地该枝晶三重激发态的寿命必须长于核心发射态。

本发明枝晶体最好在固态是发光的。其发光部分可以部分地或整个地在核心本身之内。发光最好来自该含有金属阳离子的核心。

对枝晶体合适的表面基，它们最好存在并与末端（杂）芳基连接，包括分岔和不分岔的烷基，尤其叔-丁基，分岔和不分岔的烷氧基，例如 2-乙基己氧基，羟基，烷基硅烷，羧基，烷酯基和乙烯基。一个更全面的单子包括能进一步反应的烯、（甲基）丙烯酸酯、含硫或含硅基；磺酰基；聚醚基； C_1 至 C_{15} 烷基（最好为叔-丁基）；胺基；一、二或三- C_1 至 C_{15} 烷基胺基；-COOR 基，其中 R 为氢或 C_1 至 C_{15} 烷基；-OR 基，其中 R 为氢，芳基或 C_1 至 C_{15} 烷基或链烯基；-O₂SR 基，其中 R 为 C_1 至 C_{15} 烷基或链烯基；-SR 基，其中 R 为芳基，或 C_1 至 C_{15} 烷基或链烯基；-SiR₃ 基，其中 R 基相同或不同并为氢、 C_1 至 C_{15} 烷基或链烯基，或者-SR' 基（R' 为芳基或 C_1 至 C_{15} 烷基或链烯基），芳基，或杂芳基。一般使用叔-丁基和烷氧基。在不同枝晶或一枝晶的不同末端基上，可存在不同的表面基。在一个实施方案中，在包括形成部分芳族基或与至少两个芳族基连接的氮原子的枝晶上有表面基。优选地枝晶体是溶液可处理的，即所述表面基是能使得该枝晶体可在溶剂中溶解。

表面基可这样选择使其枝晶体能按要求的形式加以处理，例如一种 OLED 的薄膜。因此，要理解，优选的表面基是含有至少两个碳原子的基，例如 C_2 - C_{15} 烷基或 OR，这里 R 为芳基或 C_2 - C_{15} 烷基或链烯基。更优选地，此表面基将含有 4 个或更多个碳，例如叔-丁基。另外，可这样来选择表面基，使得其枝晶体能形成图案。例如存在可辐照或化学反应交联的可交联基。另一方面，表面基包括可加以除去而留下可交联基的保护基。总之，对表面基要进行选择以使枝晶体可溶于适

合溶液处理的溶剂。

枝晶内的芳基一般可以是苯、萘烯、联苯（这种情况下芳基存在于邻近分岔点之间的连接中）、葱、茛、吡啶、噁二唑、三唑、三嗪、噻吩、呋唑、喹啉和取代位置适当的变种。典型的取代基包括 C₂ 至 C₁₅ 烷基或烷氧基。在分岔点的芳基最好是苯环，最好在环位置 1、3 和 5 偶合三嗪基或呋唑环。这些基可任选地被取代。呋唑单元一般在 3-、6-和 N 位置被连接。

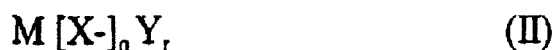
要知道，一个或多个接至核心的枝晶可能没有共轭。一般这样的枝晶包括醚类芳基枝晶，例如，这里经由亚甲氧基连接来连接苯环。还要知道，当有一个以上枝晶时，该枝晶代可以相同或不同（代级由分岔点组的数目确定）。为提供所要求的溶液处理特性，至少一种枝晶为第二或更高代可能是有利的。当氮原子与芳基连接并且氮原子在枝晶中起分岔单元的作用，例如该氮原子直接与 2 或 3 个芳基连接以及含有该氮原子的枝晶为第二或更高代，这种情况下第二或更高代枝晶尤其有用。若分岔单元为氮原子，对于给定程度的分岔，则其枝晶较之于其中分岔单元为结合氮原子的芳族环（如呋唑）的枝晶相对要小（那是结合相对少量的原子）。较大的枝晶能改进膜形成特性并增加发光核心的间隔。

核心一般包括金属阳离子和连接的配体；金属处在核心中央并且该核心是发光的。应当指出，尽管此核心是发射的，但是枝晶的连接和枝晶连接的部位化学能直接影响该核心的发射特性。该核心通常包括金属阳离子以及直接与该金属连接的芳基和杂芳基单元。在某些情况下，此杂芳基和芳基还能形成分岔点，例如，如果第二个枝晶与连接该金属阳离子的芳基或杂芳基单元连接。但是在这样的情况下，接至与金属阳离子连接之（杂）芳基单元的枝晶本身仍然必须含有至少一个形成部分芳族环系统或直接与至少两个芳族基连接的氮原子。应当理解，如同这里使用的，术语“金属离子”或“金属阳离子”描述该金属无连接配体（氧化态）应具有的电荷载。在含金属阳离子的枝晶体中，枝晶体的总电荷为中性，并且金属-配体连接视所涉及的金属与配体将具有或多或少的共价特征。

当核心包括金属阳离子和连接的配体时，它一般为一金属阳离子和两个或多个配位基的络合物，至少两个该配位基与枝晶连接。一般

枝晶体的发光将来自该络合物。CORE 一般为一金属阳离子和两个或更多个配位基的络合物，至少一个而最好两个或多个该基每个都与式 (I) 中所规定的 DENDRON 部分连接，借助此式中之 CORE 在其中终止的单键。尤其优选的枝晶，具体是 DENDRON，与所有形成部分 CORE 的配位基连接。例如在铈枝晶体实施例 (5、7、25，见以下) 中，DENDRONS 与所有三个配位基连接。

按本发明一个方面，CORE 可表示为下式 (II) 的络合物：



式中 M 是金属阳离子，每个 [X-] 相同或不同，是接至 CORE 在其中终止之单键的配位基 X，每个 Y 可以相同或不同，是一配位基，q 为 2 或更大的整数以及 r 为 0 或整数，(a.q) + (b.r) 的总额等于在 M 上可得到的配位位置数，其中 a 为在 [X-] 上的配位位置数而 b 为在 Y 上的配位位置数。

至分岔基的单键可直接来自配位基或经由一种插入基，一般为亚乙基、取代亚乙基、亚乙烯基、取代亚乙烯基或乙酰乙基。

在该或每一 [X-] 部分的单键是其中 CORE 终止的键，与枝晶连接。枝晶体中最好至少有两种枝晶，这种情况下式 (II) 中 q 为 2 或更大的整数。此两种或多种枝晶一般有上面规定之 DENDRON 所代表的结构。配位基 Y 在存在时为中性或电荷螯合配体，它们不与枝晶连接，并且它们起完成金属阳离子配位要求的作用。合适的 Y 包括芳基吡啶和杂芳基吡啶以及取代的变种。其它可选择的 Y 配体包括 β -二酮盐，2-羧基吡啶如吡啶甲酸，三芳基膦，如三苯膦，三烷基膦，乙二胺，氰化物和一硫化碳。

合适的金属包括过渡金属第二或第三序列中的金属，尤其铈、镱、铥和铂。

第二或第三序列过渡金属同碳或氮给体形成有机金属络合物。这些可包括例如卟啉和芳基吡啶。对于铈金属阳离子，氮给体通常为杂芳族环的成分，例如吡啶或取代吡啶，而芳基则为苯基，稠合芳基，或一个以上芳族环，或杂芳基，或取代的同等物。枝晶可与两个环都连接。此两个“配体”环通常共轭，因此该金属形成 5 个成员的铁金

属化环。另一方面，可用这样一种方式连接该环，使它们能与金属阳离子形成 6 员的环金属化环。优选地，至少两个该枝晶与通过至少一个碳-金属键接至金属的配体连接。更优选地，该碳-金属键形成部分环金属化环。对于金属枝晶体，发射的颜色受最低能量配体支配。对于绿发射，合适配体与枝晶的连接示于图 6 的图 A。对于红发射，有 3 个配位配体每个同枝晶与吡啶连接是适当的，例如如同图 B。另一方面，对于红发射可有如图 B 中的一个配体如图 A 中的两个枝晶配体，以及该图 B 类配体可以连接或没有枝晶连接。对于蓝发射，有 3 个配位配体每个同枝晶与吡啶连接是合适的，经由例如亚乙基与例如苯基上的氨基的连接，如图 C 所示。

枝晶体可按收敛或发散方法构成，但是以收敛方法为优选。因此使枝晶与适当的配体连接，而后再使这些与金属阳离子连接以形成该枝晶的金属络合物。任选地，如合成方法许可，能接着将其它非枝晶配体与该络合物连接。另一方面，可使具有适当反应官能团的配体与金属离子络合，然后同适当官能化的枝晶反应。在这后一方法中，并非所有配体必须具有反应官能团，于是这种方法允许枝晶与某些但并非全部被络合至该金属的配体连接。此枝晶的关键特性是给与金属络合物溶液可处理性并因此允许适用于发光二极管的优质薄膜的形成。

此枝晶金属络合物可以配体相同 (homoleptic) 或含有不止一种类型枝晶的配体，如上面所述。另一方面，金属络合物可含有两个或最好两个以上，例如 3 个枝晶配体加上一个或多个非枝晶配体。对于铽也可有两个枝晶的苯基吡啶配体而其第三配体则为非枝晶的芳基吡啶配体。最好是，枝晶的配体数及/或代足以提供所要求的溶液处理。在所有配体是不同的枝晶金属络合物的情况下，此制备方法可产生全部络合类型的统计混合物。如果其光学、电子和处理特性均令人满意，这未必不好。在混合枝晶络合物的情况下，与金属形成连接点的部分全相同或有相似的结合常数是可取的。在含有两个或多个不同枝晶的枝晶络合物的情况下，至少一个最好应为共轭的枝晶。如上所述，共轭的枝晶可由若干不同类型的分岔单元构成。

能使表面基和枝晶改变，这样枝晶体便可溶于溶剂，诸如适合于溶液处理工艺选择的甲苯、THF、水和酒精溶剂像甲醇之类。有代表性的是已使用叔-丁基和烷氧基。此外，选择枝晶及/或表面基，可允许

形成同枝晶体（有机或有机金属的）、聚合物或分子化合物的混合物。在本发明另一个实施方案中，其它混合物成分可以是电荷输送材料。如果将它同另一成分混合，那么本发明枝晶体按重量%及/或摩尔%，最好是该混合物中的主要成分。如果将此枝晶体同一聚合物混合，那么优选地该聚合物为共轭聚合物或它本身含有作为芳族环成分或直接与至少两个芳族环结合的N。

根据本发明另一个方面，可将有机金属枝晶体作为均质层或作为同至少一种枝晶体（有机的或有机金属的）、聚合物或分子化合物的混合物，加入发光二极管。

可用常规方法将有机金属枝晶体结合入LED。按其最简单的形式，有机发光或电致发光器件，可由夹在两个电极之间的发光层构成，至少一个电极对于发射光必须是透明的。这样一种器件可有常规的配置，包括透明衬底层、透明电极层、发光层和背面电极。为此目的可使用标准材料。因此，一般透明衬底层有代表性地由玻璃制得，虽然可使用其它的透明材料如PET。

通常为透明的阳极最好由铟锡氧化物（ITO）制成，尽管也可使用其它类似的材料，包括氧化铟/氧化锡、氧化锡/铟、氧化锌/铝、金和铂。导电聚合物如PANI（聚苯胺）或PEDOT也可以使用。

阴极一般由低功函数金属或合金制成，例如Al、Ca、Mg、Li或MgAl或任选地具有外加的LiF层。如所周知，还可有其它的层，包括空穴传输材料及/或电子传输材料。对于磷光质枝晶体发射器，已发现在发光枝晶体层和阴极之间有空穴阻断/电子传输层是特别有利的。在一可供选择的结构中，衬底可为不透明材料，如硅，而光则通过相对的电极发射。

本发明的优点是含有枝晶体的层可由溶液加以淀积。常规的溶液处理工艺诸如离心敷涂、喷墨印刷、印刷和浸涂可用来淀积该枝晶体层。于一典型的器件中，把含此枝晶体的溶液敷涂在透明电极层上，使溶剂蒸发，然后敷涂后来的层。该膜的厚度一般为10 nm至1000 nm，优选地小于200 nm，更优选地30-120 nm。

本发明将用下面的实施例并参照附图加以描述，其中：

图1说明卟啉基枝晶芳基吡啶配体（实施例1至3）和第一代铈枝晶体（实施例11）的制备。

图 2 说明另一个卟啉基芳基吡啶枝晶配体(实施例 4 至 8)的制备。

图 3 说明第二代卟啉基枝晶配体和第一代铈枝晶体(实施例 9、10)的制备。

图 4 说明第二代铈枝晶体(实施例 12)的制备。

图 5 说明另一个第一代铈枝晶体(实施例 13-15)的制备。

图 6 说明合适的配体与枝晶的连接。

图 7 说明第二代铈枝晶体的制备。

图 8 给出一含有第二代铈枝晶体(实施例 18-20)之器件的电流-电压和发光-电压特性曲线。

实施例 1

DEHP-Car (1)

3,6-二[4'-(2"-乙基己氧基)苯基]卟啉

将 3,6-二溴卟啉 (12.0 g, 37.1 mmol)、硼化合物 GO-BX₂ (参见以下) (24.1 g, 96.4 mmol)、四(三苯膦)钨(0) (800 mg, 0.692 mmol)、2 M Na₂CO_{3(aq)} (40 cm³)、EtOH (40 cm³) 和甲苯 (100 cm³) 的混合物脱气, 然后在氩气下加热(以 100℃ 的浴温度)回流 42 个小时。让此混合物冷却并用水 (30 cm³) 和醚 (40 cm³) 稀释。使两个层分离。水层以醚 (3 × 40 cm³) 来萃取。把有机层和醚萃取物合并, 用盐水 (1 × 50 cm³) 洗涤并且进行干燥 (Na₂SO₄) 和过滤。将溶剂完全除去, 并通过硅石色谱柱使用乙酸乙酯-轻石油 (0:1 至 1:10) 和 DCM-乙酸乙酯-轻石油 (4:1:20) 作为洗脱剂, 对残留物进行纯化而给出 14.7 g (69%) 1:m/z[APCI⁺]576 (M⁺)。

GO-BX₂ 制备如下:

GO-Br

4-(2'-乙基己氧基)苯基溴

将氢氧化钠(在油中的 60% 分散液, 17.4 g, 435 mmol) 按份儿加入 4-溴苯酚 (49.0 g, 283 mmol) 于干 DFM (780 cm³) 中的冷(冰浴) 溶液中。在该温度搅拌混合物 2 个小时并除去冰浴。把 2-乙基己基溴化物 (54.4 cm³, 306 mmol) 于 150 cm³ 干 DMF 中的溶液, 通过外加漏斗逐滴加入反应混合物, 并在室温下对该反应进行过夜 (21 个小时) 搅拌。用水 (400 cm³) 和醚 (500 cm³) 稀释所得到的混合物。使两相

分离。以醚 ($3 \times 300 \text{ cm}^3$) 萃取水溶液层, 并在无水 MgSO_4 上对有机部分和醚萃取物干燥、过滤以及收集滤出液和在减压下蒸发而留下一黄色的油。以轻石油作为洗脱剂的硅石色谱柱(每次半量)便给出 G0-Br (54.1 g , 67%)

$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$ 284 ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 1251), 和 291sh (1001); $\delta_{\text{H}}(400 \text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$ 0.83-0.97 (6 H, m, Me), 1.30-1.57 (8 H, m, CH_2), 1.68-1.79 (1 H, m, CH), 3.78-3.84 (2 H, m, ArOCH_2), 6.74-6.80 (2 H, m, ArH), 和 7.33-7.40 (2 H, m, ArH); $\delta_{\text{C}}(100 \text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$ 11.1, 14.1, 23.0, 23.8, 29.1, 30.4, 39.3, 70.7, 112.4, 116.3, 132.1, 和 158.5.

G0-B (X)₂

4-(2'-乙基己氧基)苯基硼酸

在氩气氛下, 小心地将叔-丁基锂 (1.7 M , 66.0 cm^3 , 112 mmol) 加入 G0-Br (20.0 g , 70.1 mmol) 于 300 cm^3 无水 THF 的冷(干冰-丙酮浴)溶液中。在 -78°C 搅拌混合物 1 个小时, 然后慢慢地将硼酸三甲酯 (57.2 cm^3 , 421 mmol) 加入此冷混合物中。在自该干冰/丙酮浴移出之前, 在 -78°C 搅拌反应 2 个小时。而且予以 $3 \text{ M HCl}_{(\text{aq})}$ (30 cm^3) 骤冷之前, 在室温再搅拌该混合物 2.5 个小时。使两个层分离。用 DCM ($3 \times 30 \text{ cm}^3$) 萃取水溶液层。把有机层和 DCM 萃取物合并以及在无水硫酸镁上干燥、过滤并使溶剂完全除去。通过硅石色谱柱, 使用乙酸乙酯-轻石油 (1:10) 而后乙酸乙酯-DCM (0:1 至 1:3) 作为洗脱剂, 纯化给出两个主要谱带: 小极性化合物 G0-B (X)₂A 6.44 g ;

$\delta_{\text{H}}(200 \text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$ 0.81-1.05 (6 H, m, Me), 1.22-1.62 (8 H, m, CH_2), 1.68-1.88 (1 H, m, CH), 3.91 (2 H, m, ArOCH_2), 6.98 (2 H, m, ArH), 和 7.77 (2 H, m, ArH);

以及较大极性化合物, 三聚体,

G0-B(X)₂B, 8.40 g ;

$\delta_{\text{H}}(200 \text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$ 0.85-1.07 (6 H, m, Me), 1.30-1.64 (8 H, m, CH_2), 1.70-1.90 (1 H, m, CH), 3.95 (2 H, m, ArOCH_2), 7.03 (2 H, m, ArH), 和 8.18 (2 H, m, ArH).

注：在反应中化合物 G0-B (X)₂A 或 G0-B (X)₂B 均可用来形成下一代枝晶。

实施例 2

2- (3'-Car G1-Ph) Py (2)

2- (3'-{3'',6''-二[4'''-(2''''-乙基己氧基) 苯基] 咪唑基} 苯基) 吡啶

将三(二亚苄基丙酮)二-钯(0) [Pd₂(dba)₃] (175 mg, 0.191 mmol) 和三-叔丁基膦 (10% 己烷溶液, 1.6 cm³) 加入一脱气的 (Schlenk 管线, 抽真空并回充氩) 咪唑基化合物 1 (3.50 g, 6.08 mmol)、2- (3'-溴苯基) 吡啶 (2- (3'-BrPh) Py) (M. Van der Sluis, V. Beverwijk, A. Termaten, F. Bickelhaupt, H. Kooijman, A. L. Spek, 有机金属化合物, 1999, 18, 1402-1407) (2.85 g, 12.2 mmol)、叔丁氧金属钠 (1.75 g, 18.2 mmol)、和新蒸馏甲苯 (在氩气下自钠中取出) (6.0 cm³) 的混合物。使此暗紫混合物脱气, 再在氩气下加热回流 (以 130-135℃ 的浴温) 68 个小时。让该混合物冷却, 并用水 (1 × 15 cm³) 洗涤、干燥 (MgSO₄) 和过滤以及除去溶剂。通过硅石色谱柱, 使用 DCM-轻石油 (1:4) 作为洗脱剂, 对该混合物进行纯化, 而给出 4.27 g 淡棕色黄油 2 (96%); m/z [APCT⁺] 729 (M⁺)。

实施例 3

2- (3'-Car G2-PhPh) Py

2-[3'- (3'',5''-二溴苯基) 苯基] 咪唑基} 苯基) 吡啶

将三(二亚苄基丙酮)二-钯(0) [Pd₂(dba)₃] (60 mg, 0.066 mmol) 和三-叔丁基膦 (10% 己烷溶液, 1.0 cm³) 加入脱气的 (Schlenk 管线, 抽真空并回充以氩气) 咪唑基化合物 1 (3.55 g, 6.17 mmol)、2-[3'- (3'',5''-二溴苯基) 苯基] 吡啶 (DBPPh-Py 见以下)、(1.00 g, 2.57 mmol)、叔-丁氧金属钠 (988 mg, 10.3 mmol) 和新蒸馏甲苯 (在氩气下取自钠) (15 cm³) 的混合物。对此暗紫至棕色混合物再脱气, 然后加热 (以 80℃ 的浴温加热 17 个小时), 然后在氩气氛下回流 (以 130-135℃ 的浴温) 5 天。允许此反应冷却至室温, 并以 5 cm³ H₂O 骤冷。通过硅石色谱柱, 使用 DCM-轻石油 (0:1 至 1:40) 作洗脱剂, 纯

化该混合物，便给出 3.22 g **3** (91%) ;

(实测值: C, 84.4; H, 7.8, N, 3.1. $C_{97}H_{107}N_3O_4$ 理论值 C, 84.5; H, 7.8, N, 3.1%); δ_H (400 MHz; $CDCl_3$) 0.92-1.07 (24 H, m, Me), 1.32-1.68 (32 H, m, CH_2), 1.73-1.89 (4 H, m, CH), 3.96 (8 H, m, $ArOCH_2$), 7.08 (8 H, m, ArH), 7.26-7.33 (1 H, m, PyH), 7.61-8.14 (24 H, m, ArH, CarH & PyH), 8.40 (1 H, m, CarH), 8.46 (1 H, m, ArH), 和 8.74 (1 H, m, PyH); δ_C (101 MHz; $CDCl_3$) 11.2, 14.2, 23.1, 23.9, 29.1, 30.6, 39.4, 70.6, 110.1, 114.9, 118.5, 120.7, 122.5, 123.5, 124.2, 124.4, 125.6, 126.0, 127.0, 127.7, 128.2, 129.7, 133.8, 134.1, 136.9, 139.8, 139.9, 140.1, 140.4, 144.7, 149.8, 156.8, 和 158.6; m/z [MALDI] 1378, 1379, 1380, 1381, 1382 (M^+).

DBPPh-Py 制备如下:

PPh-BOR₂

2-[3'-(4'',4'',5'',5''-四甲基-1'',3'',2''-dioxaborolan-2''-基)苯基]吡啶

将叔-丁基锂 (1.7 M, 36.6 cm^3 , 62.1 mmol) 在氩气氛下加入 2-(3'-BrPh) Py (8.10 g, 34.6 mmol) 于 130 cm^3 无水 THF 中的冷 (干冰-丙酮浴) 溶液中。在 -78 °C 搅拌此混合物 2 个小时，然后迅速地将 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-dioxaborolane (9 cm^3) 加入该冷混合物。在 -78 °C 搅拌此反应 2 个小时并除去干冰/丙酮浴。在以 H_2O (30 cm^3) 骤冷前，在室温再搅拌该混合物 20 个小时。使两个层分离。用醚 (3 × 40 cm^3) 萃取水溶液层。把 $NaCHO_3$ (饱和) (40 cm^3) 加入该水溶液层并用醚 (2 × 40 cm^3) 再对该水溶液层进行萃取。合并有机层和醚萃取物以及在水硫酸钠上干燥、过滤和除去溶剂。通过硅石色谱柱使用 DCM-轻石油 (0:1 至 1:30) 作洗脱剂纯化此粗混合物便给出 4.92 g **PPh-BOR₂** (50%) ;

(实测值: C, 72.6; H, 7.2; N, 5.0. $C_{17}H_{20}BNO_2$ 理论值 C, 72.6; H, 7.2; N, 5.0%); δ_H (400 MHz; $CDCl_3$) 1.37 (12 H, s, Me), 7.23 (1 H, m, PyH), 7.51 (1 H, m, ArH), 7.76 (1 H, m, PyH), 7.80 (1 H, m, ArH), 7.87 (1 H, m, PyH), 8.14 (1 H, m, ArH), 8.40 (1 H, m, ArH), 和 8.71 (1 H, m, PyH); δ_C (101 MHz; $CDCl_3$) 24.9, 83.9, 120.7, 122.0, 128.2, 129.9, 133.2, 135.3, 136.6, 138.7, 149.6, 154.6, 和 157.5; m/z [APCI⁺] 283 (MH^+).

DBPPh-Py

2-[3'-(3'',5''-二溴苯基)苯基]吡啶

使 PPh-BOR₂ (5.15 g, 281 mmol)、1,3,5-三溴苯 (6.92 g, 315 mmol)、四(三苯膦)钨(0) (846 mg, 0.732 mmol)、2 M Na₂CO_{3(aq)} (12 cm³)、EtOH (12 cm³) 和甲苯 (48 cm³) 的混合物脱气, 然后在氩气下, 加热回流 (以 105-110℃ 的浴温) 19.5 小时。允许该混合物冷却。将水 (10 cm³) 和醚 (20 cm³) 加入该混合物。使两个相分离。以醚 (3 × 20 cm³) 萃取水溶液层。合并有机层和醚萃取物, 并在无水硫酸钠上干燥、过滤。使溶剂完全除去。通过硅石色谱柱, 使用乙酸乙酯-轻石油 (0:1 至 1:20) 作洗脱剂, 纯化该残留物, 便给出 4.70 g DBPPh-Py (66%);

(实测值: C, 52.6; H, 2.5, N, 3.6. C₁₇H₁₁Br₂N

理论值 C, 52.5; H, 2.9, N, 3.6%); δ_H(400 MHz; CDCl₃) 7.29 (1 H, m, PyH), 7.57 (2 H, m, ArH), 7.67 (1 H, m, ArH), 7.75 (2 H, m, ArH), 7.79 (2 H, m, PyH), 7.99 (1 H, m, ArH), 8.19 (1 H, m, ArH), 和 8.74 (1 H, m, PyH); δ_C(101 MHz; CDCl₃) 120.7, 122.5, 123.2, 125.7, 126.9, 127.6, 129.1, 129.4, 132.7, 136.9, 138.9, 140.2, 144.6, 149.8, 和 156.8; m/z [EI] 386, 388, 390 (MH⁺).

实施例 4

CarPh-Br (8)

4-{3',6'-二[4''-(2''-乙基己氧基)苯基]吡啶基}苯基溴

方法 1:

将三(二亚苄基丙酮)二-钨(0)[Pb₂(dba)₃] (125 mg, 0.137 mmol) 和三-叔-丁基膦 (10% 己烷溶液, 0.5 cm³) 加入脱气的 (Schlenk 管线, 抽真空并回充以氩气) 吡啶基化合物 1 [实施例 1] (3.14 g, 5.45 mmol)、1,4-二溴苯 (12.3 g, 52.2 mmol)、叔-丁氧金属钠 (1.00 g, 10.4 mmol) 和蒸馏的二甲苯 (15 cm³) 的混合物。使该混合物再脱气后, 在氩气下加热 (以 135℃ 的浴温) 115 个小时。让该混合物冷却至环境温度, 并用 H₂O (0.5 cm³) 骤冷。通过硅石色谱柱, 使用轻石油作洗脱剂, 纯化该混合物, 便给出 1.46 g 8 (37%);

(实测值: C, 76.1; H, 7.1, N, 2.1. $C_{46}H_{52}BrNO_2$ 理论值 C, 75.6; H, 7.2, N, 1.9%); δ_H (400 MHz; CD_2Cl_2) 0.94-1.03 (12 H, m, Me), 1.46-1.70 (16 H, m, CH_2), 1.77-1.89 (2 H, m, CH), 3.97 (4 H, m, $ArOCH_2$), 7.07 (4 H, m, ArH), 7.47 (2 H, m, ArH), 7.52 (2 H, m, CarH), 7.64-7.73 (6 H, m, ArH), 7.79 (2 H, m, CarH), 和 8.41 (2 H, m, CarH); δ_C (101 MHz; CD_2Cl_2) 11.8, 14.7, 23.9, 24.7, 29.9, 31.4, 40.3, 71.4, 110.7, 115.7, 119.0, 121.4, 124.9, 126.1, 128.8, 129.2, 133.9, 134.3, 134.6, 137.6, 140.9, 和 159.5; m/z [MALDI⁺] 730, 731, 732, 733, 734 (MH^+).

方法 2:

将三(二亚苺基丙酮)二-钡(0) [$Pb_2(dba)_3$] (25 mg, 0.027 mmol) 和三-叔-丁基膦 (10% 己烷溶液, 0.1 cm^3) 加入脱气的 (Schlenk 管线, 抽真空并回充以氩气) 咪唑基化合物 1 [实施例 1] (628 mg, 1.09 mmol)、1-溴-4-碘苯 (1.54 g, 5.45 mmol)、叔-丁氧金属钠 (200 mg, 2.08 mmol) 和蒸馏的二甲苯 (3 cm^3) 的混合物。使此混合物再脱气后, 在氩气下加热 (以 131°C 的浴温) 27 个小时。允许该产物冷却至室温并用 H_2O (0.5 cm^3) 骤冷。通过硅石色谱柱, 使用 DCM-轻石油 (0:1 至 1:20) 作洗脱剂, 纯化该混合物, 便给出 476 mg 似油的 **8** (60%); 特征数据如上。

实施例 5

CarPh-BOR₂ (9)

2-(4-{3',6'-二[4''-(2'''-乙基己氧基)苺基]咪唑基}苺基)-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-dioxaborolane)

在氩气氛下, 将叔-丁基锂 (1.7 M, 3.0 cm^3 , 5.17 mmol) 加入苺基溴 **8** (2.36 g, 3.23 mmol) 于 22 cm^3 无水 THF 中的冷 (干冰-丙酮浴) 溶液。在 -78°C 搅拌该混合物 1 个小时, 然后迅速地把 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-dioxaborolane (1.32 cm^3 , 6.46 mmol) 加入此冷混合物。在自干冰/丙酮浴移出之前, 在 -78°C 搅拌该反应 2 个小时。然后在用 H_2O (3 cm^3) 骤冷之前, 在室温搅拌该混合物过夜 (12.5 个小时)。一个小时后, 将 10 cm^3 醚和 20 cm^3 盐水加入该混合物。使两个层分离。以醚 ($3 \times 20\text{ cm}^3$) 萃取水溶液层。合并有机层和醚萃取物, 以盐水 ($1 \times 40\text{ cm}^3$) 洗涤, 并在无水硫酸钠上干燥、过滤和完全除去

溶剂。通过硅石色谱柱，使用 DCM-轻石油 (0:1 至 1:4) 作洗脱剂纯化，便给出 1.24 g **9** (49%)；

(实测值: C, 80.3; H, 8.3; N, 1.8. $C_{52}H_{64}BNO_4$ 理论值 C, 80.3; H, 8.3; N, 1.8%) δ_H (400 MHz; $CDCl_3$) 0.96-1.03 (12 H, m, Me), 1.33-1.66 (28 H, m, CH_2 & Me), 1.76-1.87 (2 H, m, CH), 3.95 (4 H, m, $ArOCH_2$), 7.07 (4 H, m, ArH), 7.53 (2 H, m, CarH), 7.62-7.71 (8 H, m, ArH & CarH), 8.12 (2 H, m, ArH), 和 8.38 (2 H, m, CarH), δ_C (101 MHz; $CDCl_3$) 11.2, 14.2, 23.1, 23.9, 24.9, 29.1, 30.6, 39.4, 84.1, 110.2, 114.9, 118.3, 124.2, 125.4, 125.8, 128.2, 133.5, 134.2, 136.4, 140.1, 140.4, 和 158.5; m/z [MALDI] 777, 778, 779, 780, 781 (M^+).

实施例 6

CarPh-Car

3,6-二(4'-{3'',6''-二[4'''-(2'''-乙基己氧基)苯基]咪唑基}-苯基)咪唑

使 3,6-二溴咪唑 (196 mg, 0.604 mmol)、**9** (1.08 g, 1.39 mmol)、四(三苯膦)钨(0) (35 mg, 0.030 mmol)、2 M Na_2CO_3 (_{aq}) (0.8 cm^3)、EtOH (0.8 cm^3) 和甲苯 (2.0 cm^3) 的混合物脱气，然后在氩气下加热回流 (以 112℃ 的浴温) 37 个小时。让所得到的橙色混合物冷却至室温，并通过硅石色谱柱使用 DCM-轻石油 (0:1 至 1:10) 作洗脱剂纯化，而给出 571 mg **10** (65%)；

δ_H (400 MHz; $CDCl_3$) 0.92-1.06 (24 H, m, Me), 1.34-1.67 (32 H, m, CH_2), 1.76-1.88 (4 H, m, CH), 3.94 (8 H, m, $ArOCH_2$), 7.06 (8 H, m, ArH), 7.52-7.61 (6 H, m, CarH & ArH), 7.64-7.76 (16 H, m, ArH & CarH), 7.82 (2 H, m, CarH), 7.98 (4 H, m, CarH), 8.15 (1 H, br s, NH), 8.39 (4 H, m, CarH), 和 8.52 (1 H, m, CarH); δ_C (101 MHz; $CDCl_3$) 11.2, 14.2, 23.1, 23.9, 29.1, 30.6, 39.5, 70.6, 110.2, 111.3, 114.9, 118.3, 118.9, 124.1, 125.3, 125.6, 127.1, 128.2, 128.6, 132.2, 133.4, 134.3, 136.2, 139.6, 140.4, 141.0, 和 158.6; m/z [MALDI] 1467, 1468, 1469, 1470, 1471 (MH^+).

实施例 7

2-(3'-CarPhG3-PhPh) Py (11)

2-(3'-{3''-5''-二[3''',6'''-二(4''''-{3''''',6'''''-二[4''''''-(2''''''-乙基己氧基)苯基]吡啶基}苯基)吡啶基}苯基)吡啶

将三(二亚苄基丙酮)二-钨(0) [Pb₂(dba)₃] (2.2 mg, 0.002 mmol) 和三-叔-丁基膦 (10% 己烷溶液 (0.05 cm³)) 加入脱气的 (Schlenk 管线, 抽真空并回充以氩气) 吡啶基化合物 10 (339 g, 0.231 mmol)、2-[3'-(3,5-二溴苯基)苯基]吡啶 (DBPPh-Py) (37.5 mg, 0.096 mmol)、叔丁氧金属钠 (37 mg, 0.385 mmol) 和蒸馏的二甲苯 (0.9 cm³) 的混合物。使该混合物再脱气后, 在氩气下加热 (以 121℃ 的浴温) 3 天。让该混合物冷却至室温, 并以 H₂O (0.2 cm³) 骤冷。通过硅石色谱柱使用 DCM-轻石油 (0:1 至 1:20) 作洗脱剂, 对该混合物进行纯化, 便给出 45 mg 11 (15%);

$\delta_H(200$

MHz; CDCl₃) 0.88-1.06 (48 H, m, Me), 1.25-1.64 (64 H, m, CH₂), 1.66-1.90 (8 H, m, CH), 3.89 (16 H, m, ArOCH₂), 7.03 (16 H, m, ArH), 7.20-7.36 (1 H, m, PyH), 7.48-8.13 (60 H, m, CarH, ArH & PyH), 8.14-8.64 (17 H, m, ArH & CarH), 和 8.75 (1 H, m, PyH); *m/z* [MALDI] 3160, 3161, 3162, 3163, 3164, 3165 (MH⁺).

实施例 8

CPh-Py (12)

2-[3'-(N-吡啶基)苯基]吡啶

将三(二亚苄基丙酮)二-钨(0) [Pd₂(dba)₃] (60 mg, 0.066 mmol) 和三-叔-丁基膦 (10% 己烷溶液, 0.3 cm³) 加入脱气的 (Schlenk 管线, 抽真空并回充以氩气) 吡啶 (1.31 g, 7.82 mmol)、2-(3'-溴苯基)吡啶 (2-(3'-BrPh)Py) (610 mg, 2.61 mmol)、叔-丁氧金属钠 (1.00 g, 10.4 mmol) 和蒸馏的甲苯 (15 cm³) 的混合物。使该混合物再脱气后, 在氩气下加热 (以 135℃ 的浴温) 118 个小时。让该混合物冷却至环境温度, 并用 H₂O (0.5 cm³) 骤冷。通过硅石色谱柱使用 DCM-轻石油 (0:1 至 1:30) 尔后乙酸乙酯-轻石油 (1:20) 作洗脱剂, 对该混合物进行纯化, 便给出 835 mg 12 (100%);

δ_{H} (200 MHz; CDCl_3) 7.21-7.92 (11 H, m, PyH, CarH & ArH), 8.12-8.33 (4 H, m, PyH, CarH & ArH), 和 8.75 (1 H, m, PyH); m/z [APCI⁺] 321, 322, 323 (MH^+).

实施例 9

DBCPh-Py (13)

2-[3'-(3''-6''-二溴吡啶基)苯基]吡啶

将 NBS (547 mg, 3.08 mmol) 于 27 cm^3 干燥的 (在分子筛上) DMF 中的溶液, 在氩气下, 滴加到 (超过 ~20 分钟) 吡啶基苯基吡啶 12 (465 mg, 1.45 mmol) 于 41 cm^3 无水 DMF 的冷 (冰浴) 溶液中。在 0-2 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌此混合物 3.5 个小时, 其次在环境温度搅拌 42 个小时。将此粗料 (棕色混合物) 倒入 50 cm^3 水中, 并用醚 3 \times 100 cm^3 来萃取。合并醚萃取物, 以盐水 (1 \times 100 cm^3) 洗涤并干燥 (Na_2SO_4)、过滤和除去溶剂而留下一棕色固体。用轻石油 (3 \times 100 cm^3) 洗涤此粗料残留物。将此固体收集并在减压下干燥而给出 540 mg 13 (70%);

δ_{H} (200 MHz; CDCl_3) 7.23-7.40 (3 H, m, PyH & CarH), 7.42-7.60 (3 H, m, ArH & CarH), 7.62-7.78 (3 H, m, PyH & ArH), 8.09-8.28 (4 H, m, PyH, CarH & ArH), 和 8.72 (1 H, m, PyH); m/z [APCI⁺] 477, 479, 481 (MH^+).

实施例 10

2-(3'-Car G2-Ph)Py (14)

2-[3'-(3''-(2-乙氧基)苯基)吡啶基]吡啶

乙基己氧基)苯基]吡啶基)吡啶

将三 (二亚苄基丙酮) 二-钯(0) [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$] (12 mg, 0.013 mmol) 和三-叔-丁基膦 (10% 己烷溶液, 0.2 cm^3) 加入脱气的 (Schlenk 管线, 抽真空并回充以氩气) 2-[3'-(3''-6''-二溴吡啶基)苯基]吡啶 13 (280 mg, 0.586 mmol)、DEHP-Car1 (实施例 1) (800 mg, 1.39 mmol)、叔-丁氧金属钠 (200 mg, 2.08 mmol) 和蒸馏的二甲苯 (3 cm^3) 的混合物。使该混合物再脱气后, 在氩气下加热 (以 133 $^{\circ}\text{C}$ 的浴温) 一周。让

该混合物冷却至室温，并以 H_2O (0.5 cm^3) 骤冷。通过硅石色谱柱使用 DCM-轻石油(0:1 至 1:10)作洗脱剂使该粗料纯化便给出 $\approx 173 \text{ mg}$ 14 ($\sim 20\%$) ;

δ_{H} (200 MHz; CDCl_3) 0.82-1.05 (24 H, m, Me), 1.24-1.64 (32 H, m, CH_2), 1.66-1.89 (4 H, m, CH), 3.92 (8 H, m, ArOCH_2), 7.03 (8 H, m, ArH), 7.28-7.93 (26 H, m, PyH, CarH & ArH), 8.18-8.47 (7 H, m, ArH, PyH & CarH), 和 8.78 (1 H, m, PyH); m/z [MALDI] 1468, 1469, 1470, 1471, 1472 (MH^+).

实施例 11

Fac [2-(3'-Car G1-Ph)Py]₂Ir (5)

Fac 三 [2-(3'-{3'',6''-二[4'''-(2''''-乙基己氧基)苯基]吡唑基}苯基)吡啶]铱 (III)

在氩气下，将 2-(3'-Car G1-Ph) Py₂[实施例 2] (3.25 g, 4.46 mmol)、氯化铱三水合物 (314 mg, 0.892 mmol)、 H_2O (7.0 cm^3) 和 2-乙氧基乙醇 (23 cm^3) 的混合物加热 40 个小时。让所得到的橙色混合物冷却至环境温度以沉淀该橙色固体。分离出滤液并在高真空下除去 2-乙氧基乙醇。通过硅石色谱柱以 DCM-轻石油 (1:30 至 0:1) 作洗脱剂，纯化该残留物，便给出 244 mg 过量配体 2 和 110 mg 想要的二氯桥二聚体 4。通过硅石色谱柱以 DCM-轻石油 (0:1 至 1:0) 作洗脱剂对该橙色固体进行纯化便给出 1.02 g 4。把这和另一部分 4 合并给出 1.13 g (75%) ;

δ_{H} 0.86-1.01 (48 H, m, Me), 1.28-1.63 (64 H, m, CH_2), 1.71-1.87 (8 H, m, CH), 3.92 (16 H, m, ArOCH_2), 6.37 (4 H, m, ArH), 6.99-7.09 (24 H, m, ArH & PyH), 7.37 (8 H, m, CarH), 7.54 (8 H, m, CarH), 7.63 (16 H, m, ArH), 7.78-7.87 (8 H, m, PyH & CarH), 7.91 (4 H, m, PyH), 8.35 (8 H, m, CarH), 和 9.48 (4 H, m, PyH); δ_{C} (101 MHz; CDCl_3) 11.2, 14.1, 23.1, 23.9, 29.1, 30.6, 39.4, 70.6, 110.0, 114.8, 118.2, 119.1, 122.4, 123.2, 123.7, 125.2, 128.2, 131.9, 132.1, 133.0, 134.3, 137.1, 140.7, 144.3, 145.4, 151.9, 158.4, 和 167.8; m/z

使上面所得到的铱络合物 4 (910 mg, 0.540 mmol) 和 2-(3'-Car G1-Ph) Py 2 (1.66 g, 2.28 mmol) 以及三氟甲磺酸银 (2.77 mg, 1.08 mmol) 的混合物, 在氩气下加热 (浴温度: 145 °C) 6.5 天。然后允许该反应冷却至室温。通过硅石色谱柱, 以 DCM-轻石油 (0:1 至 1:4) 作洗脱剂, 对该暗棕混合物进行纯化, 便给出 631 mg 5 (49%);

TGA_(5%) 420 °C; λ_{\max}/nm (薄膜) 265 和 297; δ_{H} (400 MHz; CD₂Cl₂) 0.92-1.04 (36 H, m, Me), 1.33-1.67 (48 H, m, CH₂), 1.78-1.87 (6 H, m, CH), 3.94 (12 H, m, ArOCH₂), 7.03 (4 H, m, ArH), 7.11 (1 H, m, PyH), 7.26 (1 H, m, ArH) 7.42 (1 H, m, ArH), 7.46-7.75 (9 H, m, CarH, ArH & PyH), 7.80 (1 H, m, PyH), 7.92 (1 H, m, PyH), 7.97 (1 H, m, ArH) 和 8.41 (1 H, m, PyH); m/z [MALDI] 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380 (MH⁺).

此外, 作为过量配体 2 分离出 1.45g 淡棕黄色油。

实施例 12

Fac [2-(3'-Car G2-Ph)Pyl₂Ir (7)

Fac 三 {2-[3'-(3'',5''-二{3''',6'''}-二[4''''-(2''''-

乙基己氧基) 苯基] 咪唑基} 苯基) 苯基] 吡啶} 铱 (III)

将 2-(3'-Car G2-Ph)Py 3 (734 mg, 0.532 mmol)、氯化铱三水合物 (38 mg, 0.106 mmol)、H₂O (1.5 cm³) 和 2-丁氧基乙醇 (6.5 cm³) 的混合物, 在氩气下加热 (浴温度: 140 °C) 3 天, 然后冷却。滤出该黄色沉淀并用 95% EtOH (~10 cm³) 洗涤。使此黄色固体溶解到 5 cm³ DCM 中, 并通过硅石色谱柱, 使用 DCM-轻石油 (0:1 至 1:4) 作洗脱剂, 来纯化而给出二氯桥二聚体 6 棕黄固体; m/z [MALDI]2949 (宽) (C₁₉₄H₂₁₂IrN₆O₈-Cl⁺)。此外, 还作为过量配体 3 分离出一淡棕黄色固体 (589 mg, 80%)。将上面所得到的铱络合物 (80 mg, 0.27 mmol) 和回收的 2-(3'-Car G2-ph) Py3 (589 mg, 0.427 mmol) 以及三氟甲磺酸银 (15 mg, 0.058 mmol) 在氩气下加热 (浴温度: 160 °C) 5.5 天。然后让该反应冷却至室温。把该混合物溶解到 10 cm³ DCM 中, 并通过硅石色谱柱, 以 DCM-轻石油 (0:1 至 1:0) 作洗脱剂来纯化, 而给出 78 mg 7 固体 (67%); λ_{\max}/nm (薄膜)

261 和 298; δ_{H} (500 MHz; CDCl_3) 0.89-1.00 (72 H, m, Me), 1.30-1.60 (96 H, m, CH_2), 1.72-1.84 (12 H, m, CH), 3.90 (24 H, m, ArOCH_2), 6.92-7.03 (30 H, m, ArH & PyH), 7.17 (3 H, m, PArH) 7.37 (3 H, m, PyH), 7.59-7.69 (51 H, m, ArH & CarH), 7.77 (3 H, m, ArH), 8.10-8.07 (12 H, m, ArH), 和 8.34 (4 H, m, CarH); m/z [MALDI] 4327 (宽) (MH^+)

作为淡棕黄色固体 (380 mg) 分离出过量配体 3.

实施例 13

2-(4'-Car G1-Ph)Py (21)

2-(4'-{3'',6''-二[4'''-(2''''-乙基己氧基)苯基]吡啶基}苯基)吡啶

将三(二亚苄基丙酮)二-钯(0) [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$] (114 mg, 0.124 mmol) 和三-叔-丁基膦 (10% 己烷溶液, 0.7 cm^3) 加入脱气的 (Schlenk 管线, 抽真空并回充以氩气) DEHP-Car1 [实施例 1] (3.27 g, 5.68 mmol)、2-(4'-溴苯基)吡啶 2(4'-BrPh)Py (2.66 g, 11.4 mmol) [见 M.A.Gntierrez, G.R.Newkome, J.Selbin, J.Organomet.Chem., 1980, 202,341-350]、叔-丁氧金属钠 (1.64g, 17.1 mmol) 和蒸馏的甲苯 (在氩气下自钠取出) (6.0 cm^3) 的混合物。使此暗紫色混合物再脱气后, 在氩气下加热回流, 以 90°C 浴温 48 个小时其次以 140°C 浴温再 3 天。允许该混合物冷却并以 H_2O ($1 \times 15 \text{ cm}^3$) 洗涤、干燥 (MgSO_4)、过滤和除去溶剂。通过硅石色谱柱使用 DCM-轻石油 (1:0 至 1:10) 作洗脱剂对该混合物进行纯化便给出 2.87g 作为淡棕黄色油的 21 (69%); m/z [APCI] 729 (M^+)。

实施例 14

Br-btp (22)

使 2,5-二溴吡啶 (4.43 g, 18.7 mmol)、硫酸-2-硼酸 (4.00 g, 22.5 mmol)、四(三苯膦)钯(0) (886 mg, 0.749 mmol)、 $2 \text{ M Na}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ (18 cm^3)、 EtOH (18 cm^3) 和甲苯 (50 cm^3) 的混合物脱气, 并在氩气下加热回流 (以 102°C 的浴温) 20 个小时。让该混合物冷却。滤出该反应沉淀混合物, 并以轻石油洗涤该沉淀。在真空下使该固体干燥便给出 4.53 g 22 (83%)。

Car G1-btp (23)

将三(二亚苄基丙酮)二-钯(0) [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$] (50 mg, 0.055 mmol) 和三-叔-丁基膦 (10% 己烷溶液, 0.8 cm^3) 加入脱气的 (Schlenk 管线, 抽真空并回充以氩气) DEHP-Car (1) (1.90 g, 3.30 mmol)、

Br-btp (22) (300 mg, 1.03 mmol)、叔-丁氧金属钠 (348 mg, 3.62 mmol) 和蒸馏的甲苯 (在氩气下自钠取出) (2.0 cm^3) 的混合物。使该混合物再脱气后在氩气下加热回流 (以 112°C 的浴温) 7.5 天。让该混合物冷却并加入 30 cm^3 DCM。将 H_2O (0.5 cm^3) 加入此混合物。然后使此混合物浓缩至约 10 cm^3 , 并通过硅石色谱柱, 用 DCM-轻石油 (1:40 至 1:20) 作洗脱剂, 来纯化而给出 156 mg 23 (19%);

δ_{H} (200 MHz; CDCl_3) 0.83-1.08 (12 H, m, Me), 1.27-1.63 (16 H, m, CH_2), 1.70-1.89 (2 H, m, CH), 3.93 (4 H, m, ArOCH_2), 7.05 (4 H, m, ArH), 7.38-7.52 (4 H, m, ArH & CarH), 7.54-7.72 (6 H, m, ArH), 7.81-8.03 (5 H, m, CarH, ArH & PyH), 8.37 (2 H, m, CarH), 和 8.94 (1 H, m, PyH; m/z (APCT⁺) 729 (M⁺).

实施例 15

Fac [2-(4'-Car G1-Ph)Py]₃Ir (25)

Fac 三[2-(4'{3'',5''-二[4'''-(2''''-乙基己氧基)苯基]吡啶基}苯基)吡啶]

铱 (III)

将 2-(4'-Car G1-Ph)Py 21 (2.57 g, 3.53 mmol)、氯化铱三水合物 (560 mg, 1.59 mmol)、 H_2O (5 cm^3) 和 2-丁氧基乙醇 (30 cm^3) 的混合物, 在氩气下加热 (浴温度: $125-141^\circ\text{C}$) 48 个小时。允许所得到的橙色混合物冷却至环境温度, 以沉淀该橙色固体。过滤该固体并以 95%EtOH 洗涤。通过硅石色谱柱, 以 DCM-轻石油 (0:1 至 1:0) 作洗脱剂, 对该残留物作进一步纯化, 便给出二氯桥二聚体 24;

δ_{H} (400 MHz; CDCl_3) 0.93-1.01 (48 H, m, Me), 1.32-1.64 (64 H, m, CH_2), 1.73-1.88 (8 H, m, CH), 3.93 (16 H, m, ArOCH_2), 6.28 (4 H, m, ArH), 7.75 (4 H, m, PyH), 7.01 (16 H, m, ArH), 7.12 (4 H, m, ArH), 7.33 (8 H, m, CarH), 7.51 (8 H, m, CarH), 7.58-7.70 (20 H, m, ArH), 7.74 (4 H, m, PyH), 7.90 (4 H, m, PyH), 8.25 (8 H, m, CarH), 和 9.49 (4 H, m, PyH); δ_{C} (101 MHz; CDCl_3) 11.2, 14.1, 23.1, 23.9, 29.1, 30.6, 39.4, 70.6, 110.7, 114.8, 117.9, 119.1, 119.2, 124.0, 125.0, 127.7, 128.1, 133.1, 134.3, 137.0, 137.8, 139.6, 142.6, 146.3, 151.3, 158.5, 和 167.5;

采用类似于实施例 11 中所述的方法, 然后可使用二氯桥二聚体 24 来形成枝晶体 25。

实施例 16

化合物	器件构造	峰效率 (PE) (cd/A) (± 10%)	在PE的电压	在PE的亮度 (cd/m ²)	最大亮度 和电压 cd/m ² at V	接通电压 (V)
5 G1-IrppyCarb	ITO/S (45 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	9.8	6.8	472	6130 at 11.8	3.6
5 G1-IrppyCarb	ITO/S (45 nm)/TPBI (45 nm)/LiF (0.6 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	12.9	4.8	156	11730 at 13.8	3
7 G2-IrppyCarb	ITO/7 (45 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	22	13	10910	11990 at 13.4	5.4
7 G2-IrppyCarb	ITO/7 (45 nm)/TPBI (45 nm)/LiF (0.6 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	13	10	99	3700 at 20	6.4
比较样品 Ir-G2	ITO / G2-Ir (120 nm) / Ca (20 nm) / Al (100nm)	7	12	1250	>6000 @ 17	4.2

该器件的制备如下:

1. 用酸刻蚀把 12 × 12mm ITO 方形物刻蚀为 4 × 12mm ITO 条;
2. 超声波丙酮漂洗 10 分钟;
3. 超声波 2-丙醇漂洗 10 分钟;
4. 在干氮气流下干燥衬底;
5. 使衬底在 100W 经受氧等离子体处理 5 分钟;
6. 用离心敷涂淀积枝晶膜;
7. 将衬底置于真空蒸发器中;
8. 在 1×10^{-6} mBar 的真空下, 以 0.1nm/S 淀积 20nm 的钙.
9. 在 1×10^{-6} mBar 的真空下, 以 0.1nm/S 淀积 100nm 的铝.

此表给出以两类本发明枝晶体化合物 5 和 7 制成之器件，和以在其枝晶中无作为单元成分 N 原子的 Ir 核心枝晶体制成之器件比较样品的性能。

Ir-G2 是 fac 三{2-[3'-(3'',5''-二{3''',5'''-[4''''-2''''乙基己氧基)苯基]苯基}苯基)吡啶]铱(III)，它为第二代枝晶体。Ir-G1 是 fac 三[2-(3'-(3'',5''-二[4'''-(2''''-乙基己氧基)苯基]苯基)吡啶]铱(III)，它为第一代枝晶体。(这些枝晶体的合成在 GB 0104175.5 要求优先权的 PCT 申请中给出)。

正如从该表可见，含有纯第二代枝晶体 7 层之器件的效率，高于含有纯第一代枝晶体 5 层之器件的效率。基于新枝晶体的两个器件，均显示较之比较样品好的效率。虽然未给出，但是，纯 Ir-G1 层器件有低于纯 Ir-G2 层器件的效率。这些结果清楚地表明，具有含吡啶单元枝晶的 IR 枝晶体，提供胜过以前所知 Ir 枝晶体的显著好处。

在平滑的膜中，绿色 Ir-枝晶体的光致发光量子产额 (PLQY)：

枝晶体	PLQY %
Ir-G1	22
Ir-G2	31
Ir-Carb G1 5	48
Ir-Carb G2 7	35

这些膜的 PLQY 在 325 nm 激发后在积分球形范围内测量，对于该两种吡啶类枝晶体膜，其 PLQY 均高于非吡啶类铱枝晶体膜，以第一代枝晶体显示出最明显的增加 (22% 至 48%)。

化合物 5 在干惰性条件下，进行若干化学可逆的电化学准可逆的氧化，而在相同条件下，fac 三(2-苯基吡啶)铱(III)和枝晶体 Ir-G1 每个却只进行一个化学可逆的电化学准可逆的氧化。但是，5 的还原特性非常类似于非吡啶类第一代铱枝晶体 Ir-G1 的该特性。

实施例 17

将实施例 11 的 G1-Ir-吡啶 (5) 和实施例 12 的 G2-Ir-吡啶 (7) 用于单层 OLED 器件。它们由 15 mg/ml 氯仿溶液获得，并以 2000 rpm 离心敷涂 60 秒钟，以形成 ITO/枝晶体/Ca/Al 结构。化合物 5 层的厚

度约为 45 nm, 而化合物 7 层的厚度约为 65 nm。所得到的 CIE 坐标对于 G1-Ir-咔唑 (5) 为 $x=0.340$ 、 $y=0.610$ 以及对于 G2-Ir-咔唑 (7) 为 $x=0.332$ 、 $y=0.628$ 。

实施例 18

2-(3'-G2DPA-Ph)Py (31)

2-[3'-[3'',5''-二(二苯基氨基)苯基]苯基]吡啶

将三(二亚苄基丙酮)二-钯(0) $[Pd_2(dba)_3]$ (135 mg, 0.148 mmol) 和三-叔-丁基膦 (10% 己烷溶液, 3m^3) 加入去氧的 (Schlenk 管线, 抽真空并回充以氩气) 二苯胺 (1.40g, 8.27 mmol)、2[3'- (3'',5''-二溴苯基) 苯基]吡啶 **DBPPh-Py** (1.15g, 2.96 mmol)、叔丁氧金属钠 (1.14g, 14.8 mmol) 和无水甲苯 (32 cm^3) 的混合物。使该混合物再次去氧后, 在氩气下加热回流 (以 128°C 的浴温) 20 个小时。允许该混合物冷却并以 H_2O (1 cm^3) 骤冷。浓缩该混合物至约 2cm^3 , 并通过硅石色谱柱, 使用 NEt_3 -DCM-轻石油 (0:0:1 至 0.001:1:4) 作洗脱剂加以纯化, 便给出 1.61g 作为淡棕色固体的 31 (96%);

$1_{\text{max}}/\text{nm}$ (薄膜) 301; $d_{\text{H}}(200\text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$

6.85 (1 H, m, ArH), 6.92-8.05 (29 H, m, PyH & ArH), 和 8.69 (1 H, m, PyH); m/z

$[\text{APCl}^+]$ 565 (M^+)..

实施例 19

$[2-(3'-\text{G2DPA-Ph})\text{Py}]_3\text{Ir}$ (33)

Fac 三 (2-{3'-[3'',5''-二(二苯基氨基)苯基]苯基}吡啶) 铱 (III)

将配体 2-(3'-G2DPA-Ph)Py 31 (300 mg, 0.530 mmol)、氯化铱三水合物 (75 mg, 0.212 mmol)、 H_2O (4 cm^3) 和 2-丁氧基乙醇 (12 cm^3) 的混合物, 在氩气下加热 (溶温度: 125°C) 17 个小时, 然后冷却。加乙醇 (90%, 10 cm^3) 入该混合物。把沉淀滤出并以乙醇 ($\sim 50\text{ cm}^3$) 洗涤。通过硅胶柱, 使用 DCM-轻石油 (1:10 至 1:4) 作洗脱剂, 对该固体进行纯化, 便给出氯桥二聚体黄色固体 32 (141 mg);

$d_H(200$

MHz; $CDCl_3$) 5.83 (4 H, m, ArH), 6.50-7.85 (112 H, m, PyH & ArH), 和 9.15 (4 H, m, PyH); m/z [MALDI] 1320, 1321, 1322, 1323, 1324, 1325, ($C_{82}H_{60}IrN_6^+$), 1356, 1357, 1358, 1359, 1360 ($C_{82}H_{60}ClIrN_6$).

将氟桥二聚体 32 (141 mg)、2-{3'-[3'',5''-二(二苯基氨基)苯基]苯基}吡啶 (235 mg, 0.417 mmol) 和三氟甲磺酸银 (53 mg, 0.208 mmol) 的混合物, 在氩气下加热 (浴温度: 156-160°C) 6.5 天, 允许该反应冷却至室温。使该混合物溶解于 ~3 cm³ DCM 中, 并在硅胶柱上使用 DCM-轻石油 (1:10 至 1:5) 作洗脱剂纯化便给出 86 mg 作为黄色固体的 33 (44%); $1_{max}/nm$ (薄膜) 303;

$d_H(200\text{ MHz}; CD_2Cl_2)$ 6.60-6.78 (9 H, ArH & PyH), 6.83-7.28 (69 H, m, ArH, & PyH), 7.45-7.66 (9 H, m, ArH, & PyH), 和 7.83 (3 H, m, PyH); m/z [MALDI] 1885, 1886, 1887, 1888, 1889, 1890 (M^+).

实施例 20

使用实施例 16 中所述程序以枝晶体 33 制得单层 OLED 器件, 只是步骤 5 氧等离子体处理为在 70W 4 分钟。

离心敷涂溶液的浓度为每 ml 氯仿 20 mg 33, 并且以 1800 rpm 旋转 60 秒钟。该器件的结构为 ITO / 33 / Ca (20 nm) / Al (60 nm)。

该器件通过相对大的电流 (见图 8), 显示此枝晶体有优越的电荷输送特性, 但按这种简单器件结构电荷重组是效率差的, 导致在 100 cd/m² 和 10.5V 比较低的效率 0.01cd/A。其发射的 CIE 坐标为 $x=0.355$, $y=0.586$ 。

实施例 21

以含有枝晶体 33 的发光层和 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑基] (TPBI) 的蒸发电子传输层, 制得双-层 OLED 器件。该器件按实施例 16 中所述的方法加以制造, 只是氧等离子体处理为在 70 瓦 4 分钟, 以及在淀积阴极层之前有真空淀积 TPBI 层的外加步骤。发

光材料于氯仿中之溶液的浓度为 10 mg/ml, 并且旋转速度为 2300 rpm 旋转 60 秒钟. 这两类器件的结构给出于下, 其中分别作为纯层使用 33, 以及将 33 同 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯 (CBP) 混合:

ITO/33/TPBI/LiF/Ca/Al

ITO/33:CBP (20:80重量 %)/TPBI/LiF/Ca/Al

对于该纯器件, CIE 坐标为 $x=0.342$ 、 $y=0.614$, 而对于该 CBP 混合器件, 则为 $x=0.348$ 、 $y=0.608$.

对于纯双-层器件, 在 6V 和 $\sim 1000 \text{ cd/m}^2$ 的峰效率为 0.4 cd/A. 对于 33:CBP 混合双-层器件, 在 7.9V 和 $\sim 7000 \text{ cd/m}^2$ 的峰效率则为 9 cd/A. 这些器件结构的效率均未达到最佳.

在给定电压有较大的电流通过其中 33 为纯材料的器件, 然后进入其中 33 同 CBP 混合的器件, 证实了 33 的电荷传输特性.

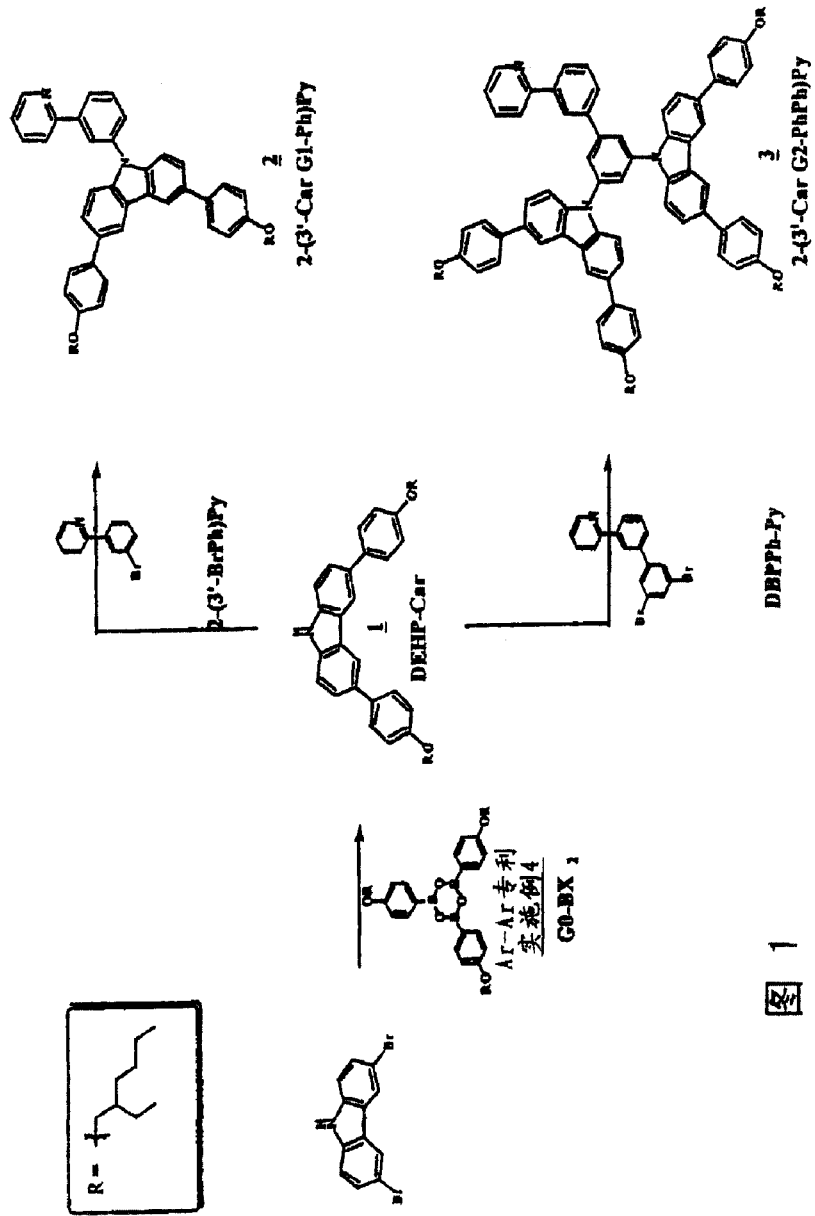


图 1

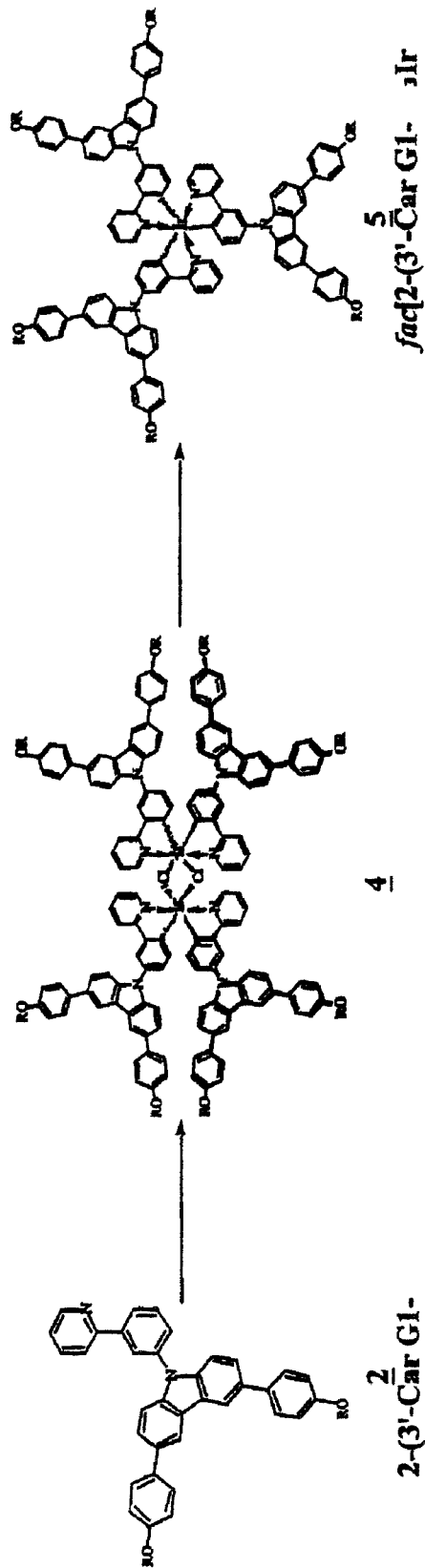


图 1 续

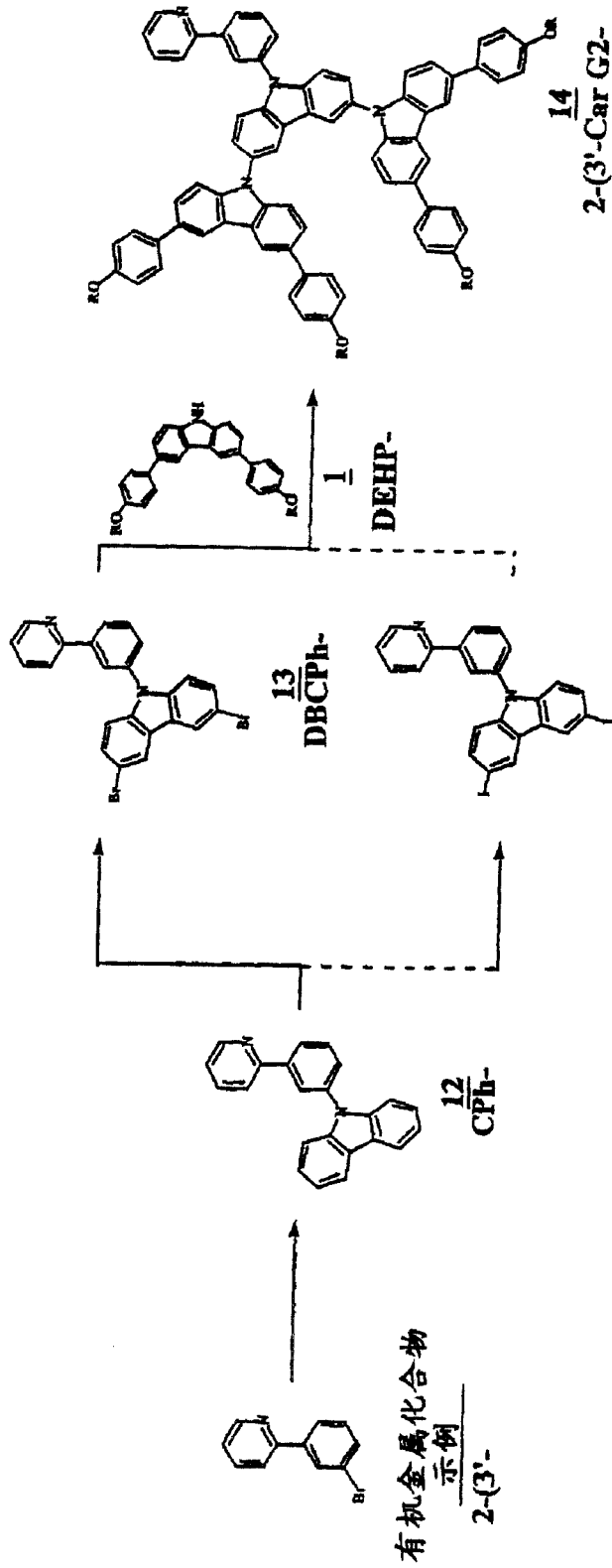


图 3

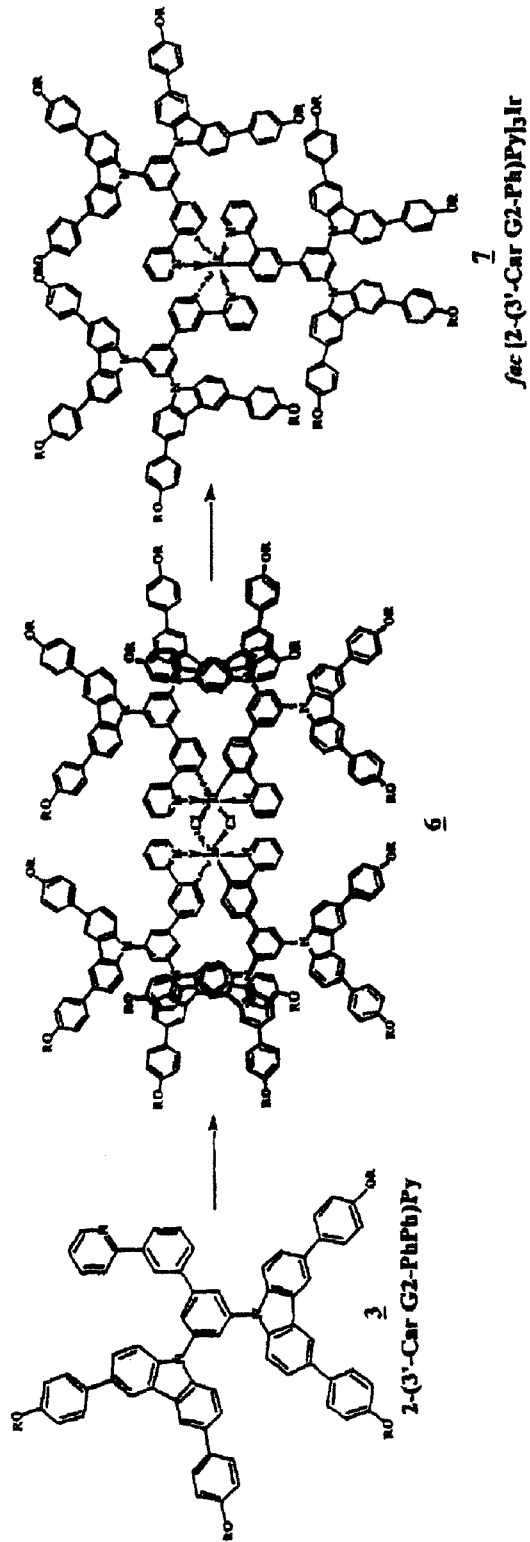


图 4

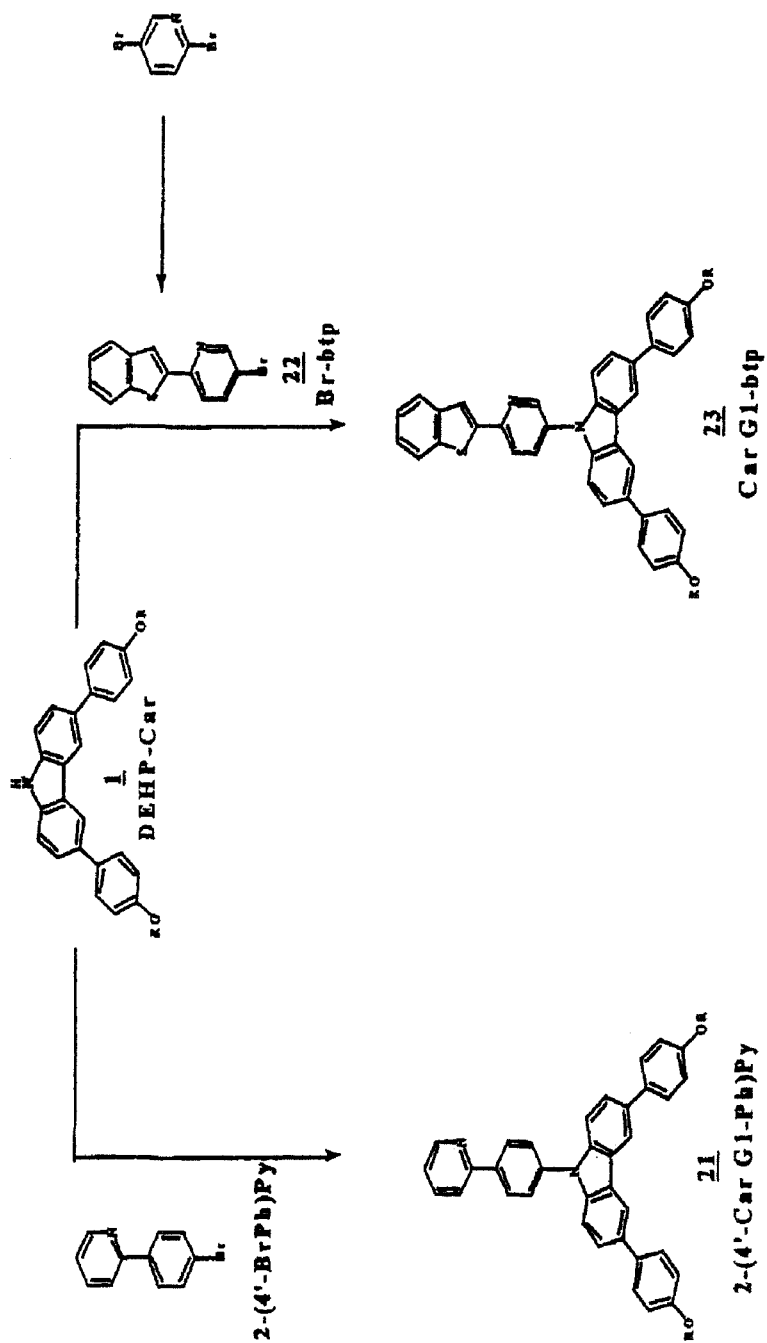


图 5

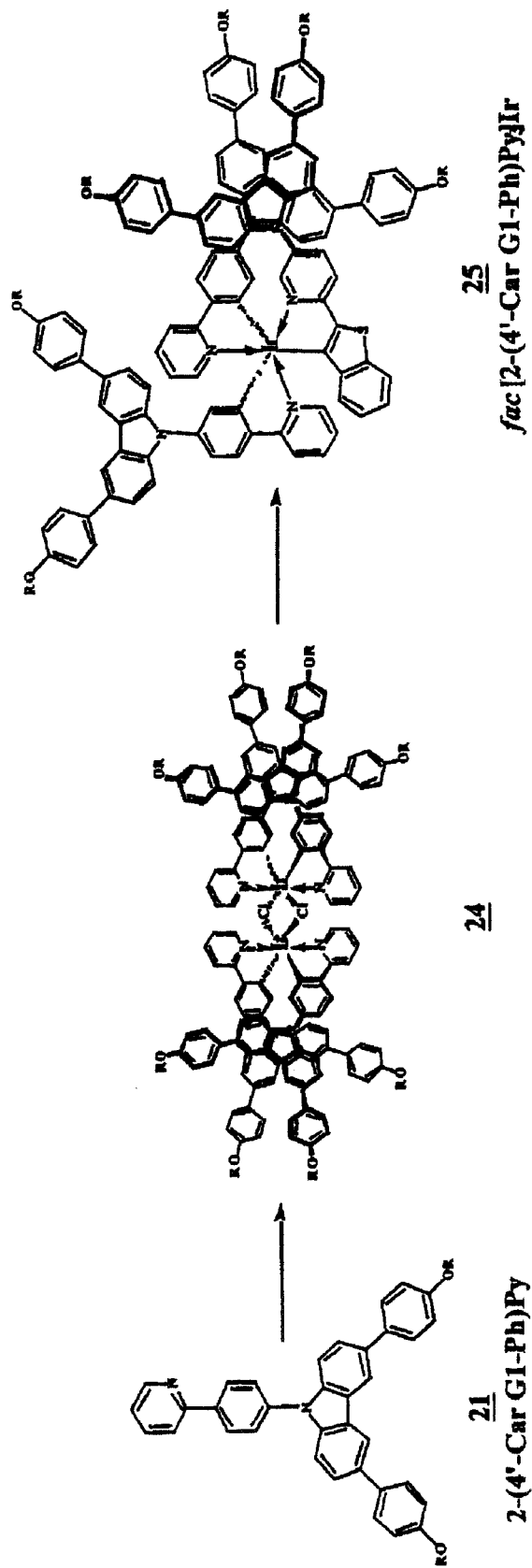
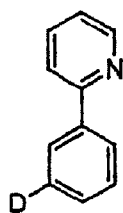
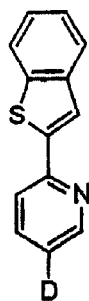


图 5 续

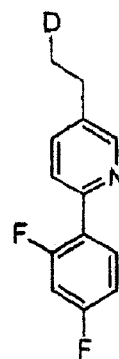


图A

D=枝晶



图B



图C

图 6

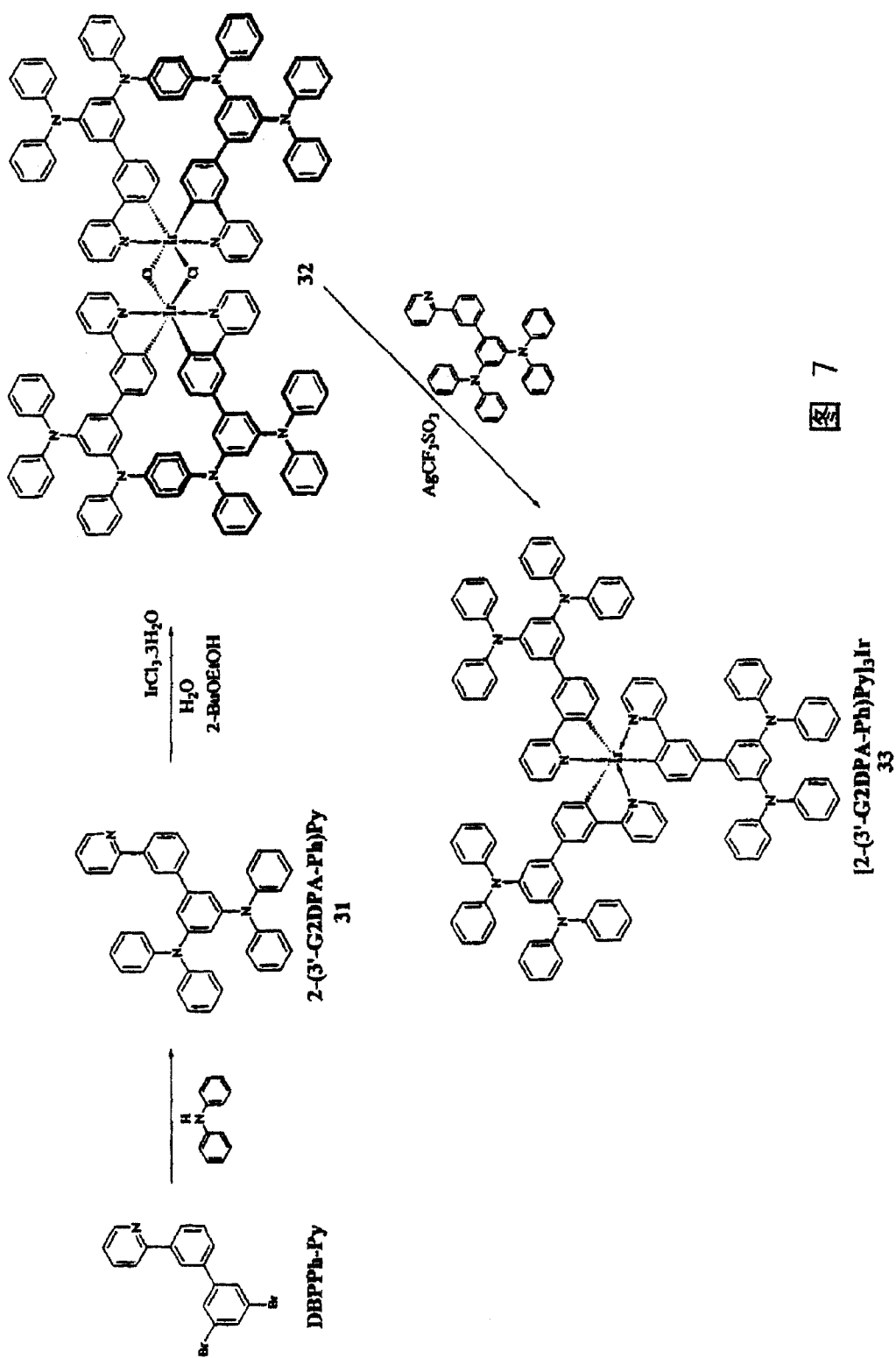


图 7

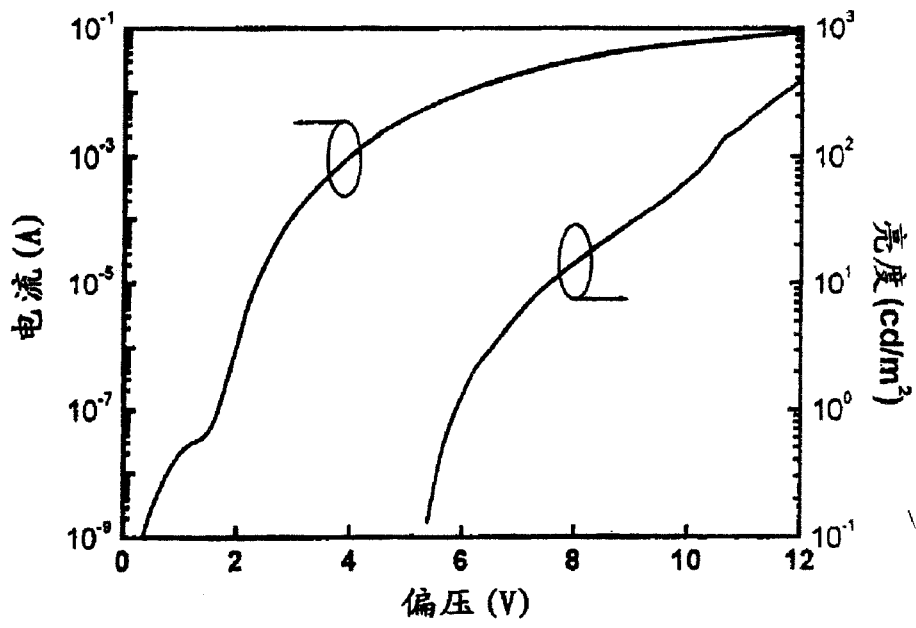


图 8

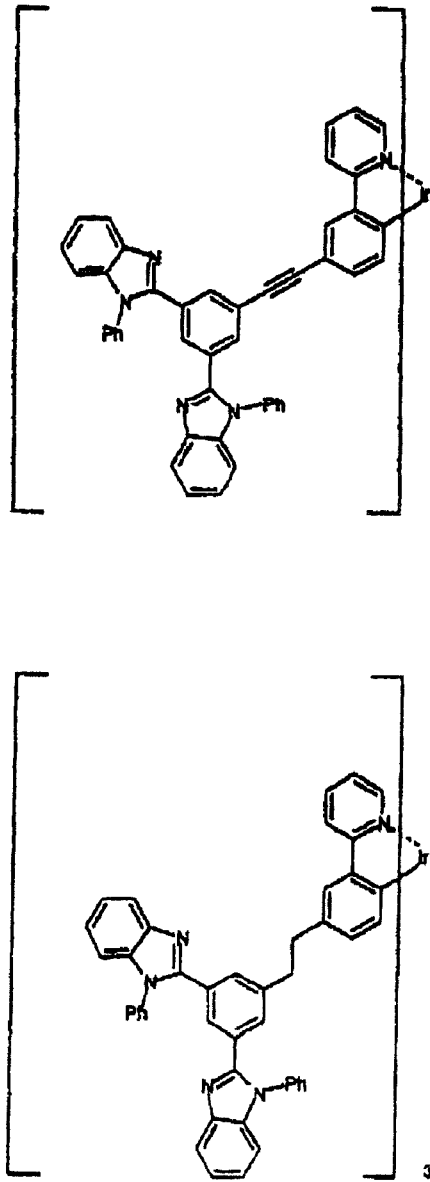


图 9