



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102076816 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 25

(21) 申请号 200980125139. 6

(22) 申请日 2009. 10. 15

(30) 优先权数据

102008057050. 8 2008. 11. 13 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/007407 2009. 10. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02010/054731 DE 2010. 05. 20

(71) 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 埃米尔·侯赛因·帕勒姆

阿尔内·比辛 安雅·格哈德

约阿希姆·凯泽 罗科·福特

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 张珂珂 郭国清

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 15/00 (2006. 01)

H05B 33/14 (2006. 01)

H01L 51/00 (2006. 01)

权利要求书 4 页 说明书 24 页

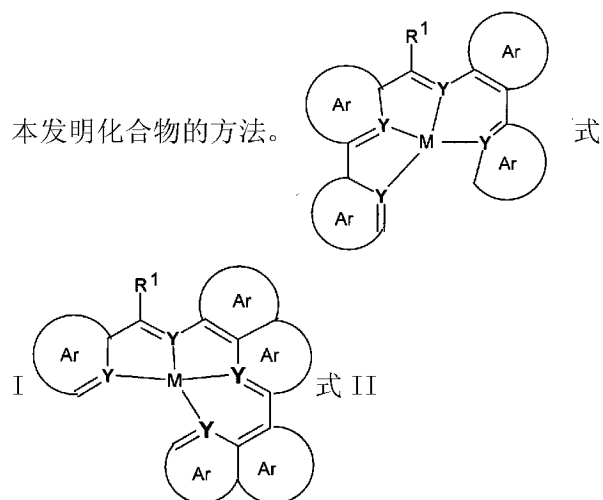
(54) 发明名称

用于有机电致发光器件的材料

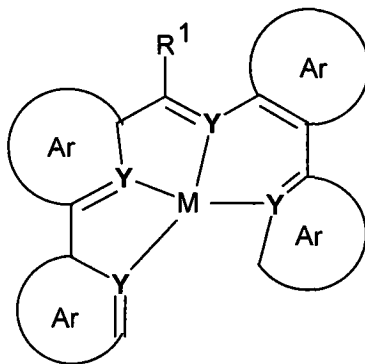
(57) 摘要

本发明涉及通式 (I) 或 (II) 的过渡金属络合物,特别是用作有机电子器件中的发光分子,和包括本发明化合物的层和电子器件,和用于制备

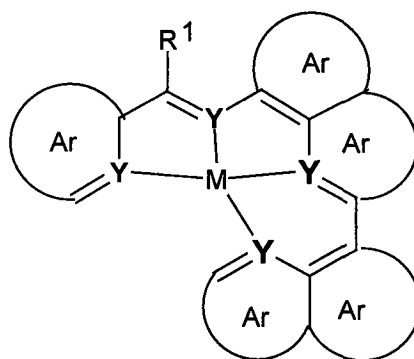
本发明化合物的方法。



1. 通式 I 或通式 II 的化合物：



式 I



式 II

其中：

M 是 +2 氧化态的金属离子，

Ar 每次出现时相同或不同地是芳族或杂芳族环系，其可以被一个或多个任意期望类型的基团 R 取代，且该环系 Ar 可以任选通过单键或任意期望的基团 R 彼此连接，

Y 每次出现时相同或不同地是 C、N 或 P，条件是或者两个 C 原子和两个 N 原子或者两个 C 原子和两个 P 原子总是与所述金属结合，

R¹ 是任意期望的基团。

2. 权利要求 1 的化合物，其中：

Ar 每次出现时相同或不同地是芳族或杂芳族环系，其可以被一个或多个任意期望类型的基团 R 取代，且所述环系 Ar 可以任选通过单键或任意期望的基团 R 彼此连接，

R 每次出现时相同或不同地是 H、D、F、Cl、Br、I、N(Ar¹)₂、N(R²)₂、CN、NO₂、Si(R²)₃、B(OR²)₂、C(=O)Ar¹、C(=O)R²、P(=O)(Ar¹)₂、P(=O)(R²)₂、S(=O)Ar¹、S(=O)R²、S(=O)₂Ar¹、S(=O)₂R²、CR²=CR²Ar¹、OSO₂R²、具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基，其各自可以被一个或多个基团 R² 取代，其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可以被 R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR² 替代，以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代：D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂；或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其在每种情况下可以被一个或多个基团 R² 取代，或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基，其可以被一个或多个基团 R² 取代；或这些体系的组合，其中两个或多个取代基 R 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系，

Ar^1 每次出现时相同或不同地是具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个非芳香基团 R 取代,

R^1 每次出现时相同或不同地是 H、D、F、 CF_3 、CN、具有 1 至 40 个 C 原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基,其各自可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 $\text{R}^2\text{C} = \text{CR}^2$ 、 $\text{C} \equiv \text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 替代,以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代: D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 ; 或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^2 取代,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基,其可以被一个或多个基团 R^2 取代; 或这些体系的组合,其中 R^1 也可以与 R 形成单环或多环的脂族或芳族环系,

R^2 每次出现时相同或不同地是 H、D、F、CN 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族烃基,其中此外一个或多个 H 原子可以被 F 替代,其中两个或多个取代基 R^2 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系。

3. 权利要求 1 或 2 的化合物,其特征在于 M 表示 Pt 或 Pd,特别是 Pt。

4. 权利要求 1 至 3 中一项或多项的化合物,其中:

M 是 Pt,

Ar 每次出现时相同或不同地是具有 5 至 10 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其可以被多个基团 R 取代,

Y 每次出现时相同或不同地是 C 或 N,条件是两个 C 原子和两个 N 原子总是与所述金属结合,

R 每次出现时相同或不同地是 H、 $\text{N}(\text{Ar}^1)_2$ 、CN、具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基或具有 5 至 15 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其各自可以被一个或多个基团 R^2 取代,

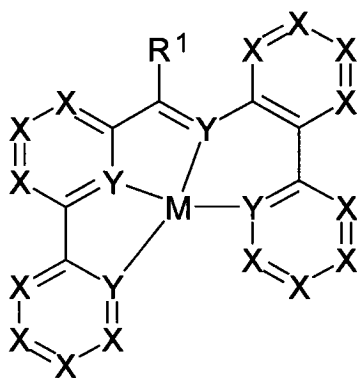
R^1 每次出现时相同或不同地是 H、D、CN、具有 1 至 3 个 C 原子的烷基或具有 5 至 10 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其各自可以被一个或多个基团 R^2 取代,

R^2 每次出现时相同或不同地是 H、F、CN 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族烃基,其中两个或多个取代基 R^2 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系,和

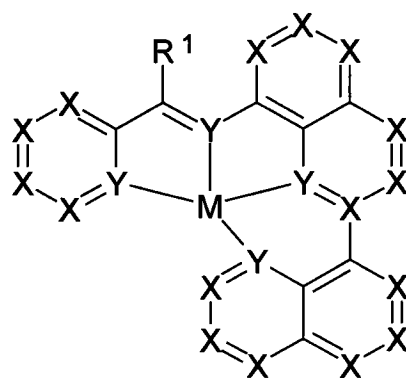
Ar^1 如权利要求 2 中定义。

5. 权利要求 1 至 4 中一项或多项的化合物,其特征在于 Ar 选自苯、萘、吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪、喹啉、异喹啉、呋喃、噻吩、吡咯、苯并呋喃、苯并噻吩和吲哚,其中苯、萘、吡啶、喹啉和异喹啉是最优选的。

6. 权利要求 1 至 5 中一项或多项的式 III 和 IV 的化合物:



式 III

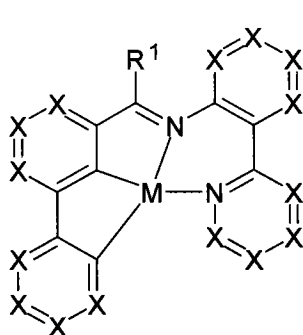


式 IV

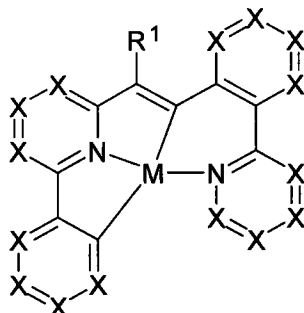
其中 M、Y、R 和 R¹ 具有权利要求 1 和 2 中所述的含义, 且 X 表示 CR 或 N。

7. 权利要求 6 的化合物, 其特征在于每个环上最多两个符号 X 代表 N, 且该环中的其它符号 X 代表 CR。

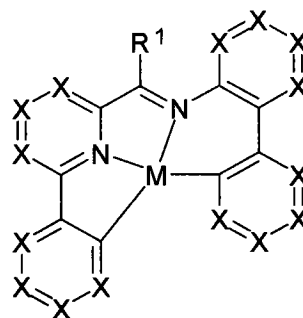
8. 权利要求 1 至 7 中一项或多项的式 V 至 XVI 的化合物:



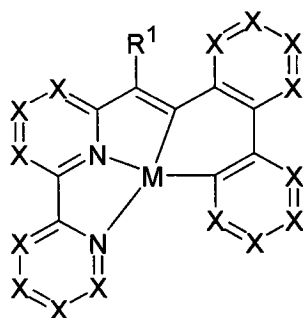
式 V



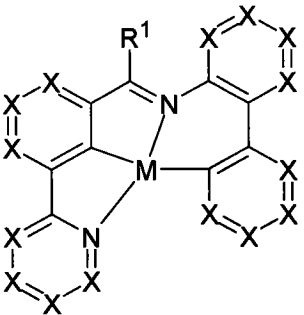
式 VI



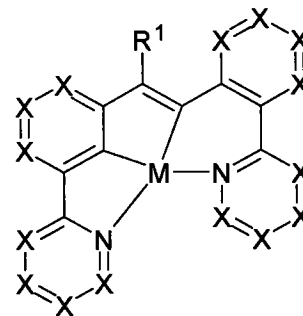
式 VII



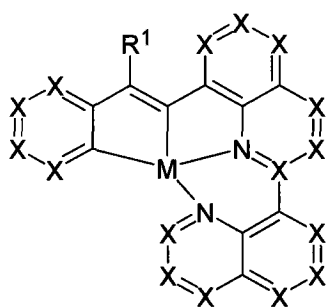
式 VIII



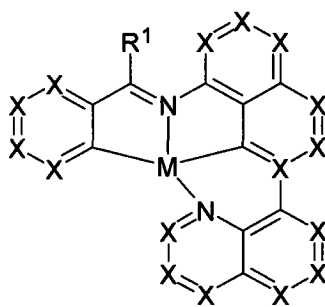
式 IX



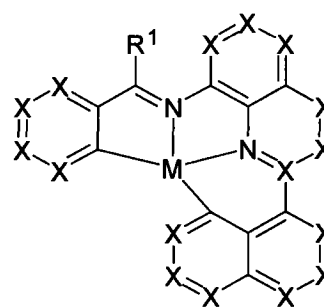
式 X



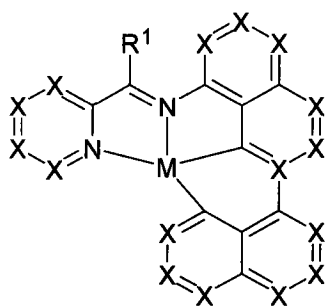
式 XI



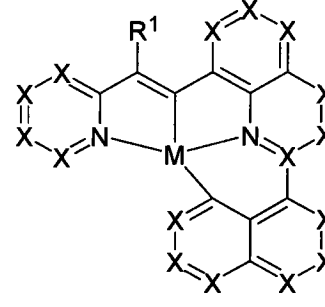
式 XII



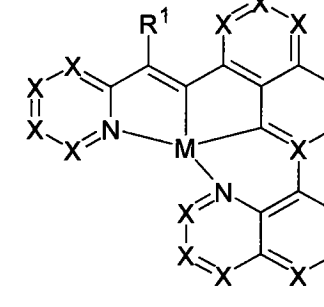
式 XIII



式 XIV



式 XV



式 XVI

其中使用的符号具有权利要求 1、2 和 6 中所述的含义。

9. 包括一种或多种权利要求 1 至 8 中一项或多项的化合物的低聚物、聚合物或树枝状聚合物,其中从式 I 或 II 的化合物到所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物有一个或多个键。

10. 用于制备权利要求 1 至 8 中一项或多项的化合物的方法,其特征在于使自由配体与相应的金属盐反应以得到所述络合物。

11. 权利要求 1 至 9 中一项或多项的化合物在电子器件中的用途,特别是在有机电致发光器件 (OLED) 或聚合电致发光器件 (PLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光检测器、有机光接收器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC) 或有机激光二极管 (O-laser) 中的用途。

12. 包括一种或多种根据权利要求 1 至 9 中一项或多项所述的化合物的层。

13. 电子器件,特别是有机电致发光器件或高分子电致发光器件 (OLED, PLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光检测器、有机光接收器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC) 或有机激光二极管 (O-laser),所述电子器件包括一种或多种根据权利要求 1 至 9 中一项或多项所述的化合物。

14. 权利要求 13 的有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求 1 至 9 中一项或多项所述的化合物用作发光层中的发光化合物或用作电荷传输或电荷注入层中的电荷传输化合物。

用于有机电致发光器件的材料

技术领域

[0001] 本发明涉及通式 I 或 II 的过渡金属络合物（特别是用作有机电子器件中的发光分子）和包括根据本发明化合物的层和电子器件，和用于制备根据本发明化合物的方法。

背景技术

[0002] 螯合物和有机金属化合物在很多不同类型的应用中用作功能材料，其能够在最广义的意义上归于电子工业。在基于有机组件（结构的一般描述参照 US 4,539,507 和 US 5,151,629）的有机电致发光器件及其单独组件，该有机发光二极管（OLED）的情况下，已经进行了市场介绍。尽管已经实现了成功，但此处仍需要进一步改进。

[0003] 近年来，已经逐渐讨论具有磷光而非荧光的有机金属络合物（M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 4-6）。由于理论上的自旋统计学原因，使用有机金属化合物作为磷光发光体可以将能量和功率效率提高高达四倍。此处为了实际应用应当提及的主要状况特别是长的操作寿命、高的温度应力稳定性和低的使用和操作电压以便于移动应用。

[0004] 除了各种材料各自的特殊弱点，该类已知金属络合物具有通常的改进需求，下面对其进行简要描述：

[0005] ●很多已知的金属络合物具有低热稳定性（参照 R. G. Charles, J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, 25, 45）。一旦真空沉积，这不可避免地总是导致释放出有机热解产物，其在一些情况下即使是少量的，也会显著缩短 OLED 的操作寿命。

[0006] ●该络合物单元在固体中的强相互作用，特别是在 d^8 金属（例如铂（II））的平面络合物的情况下，如果掺杂程度超过约 0.1%（这是根据目前的现有技术的情况），同样造成该络合物单元在该发光体层中的聚集。该聚集导致激发时（光或电激发）形成所谓的激基缔合物或激基复合物。这些聚集物通常具有不规则的宽发光频带，这使得纯基色（RGB）的产生变得相当困难或完全不可能。总的来讲，该跃迁的效率也会降低。

[0007] ●除此之外，从上述中显见该发光颜色非常取决于掺杂程度，该掺杂程度是只能通过相当大的技术努力，特别是在大型制备装置中才能精确控制的参数。

[0008] 在 OLED 技术中已知第 10 族过渡金属（Ni、Pd、Pt）的金属络合物，其中该中心金属通过两个芳香 N 原子和两个 C 原子结合（WO 2004/108857、WO 2005/042550、WO 2005/042444、US 2006/0134461 A1）或通过两个亚胺类 N 原子与两个酚 O 原子结合（WO 2004/108857）或通过两个芳香 N 原子和两个碱性 N 原子结合（WO 2004/108857）。该已知化合物尤其在电磁谱的蓝色、红色和绿色区域中具有电致发光性。

[0009] 然而，仍存在对不具有上述缺点且优选在该电磁谱的蓝色、红色和绿色区域中具有电致发光性且特别也能够以固态用作发光层的其它化合物的需求。

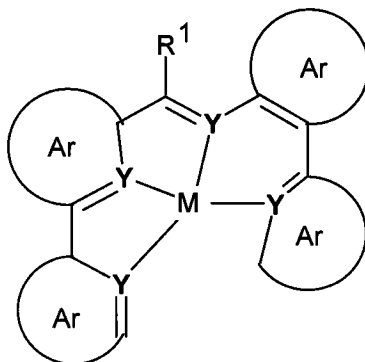
[0010] 因此本发明的目的是提供这种化合物。

发明内容

[0011] 令人惊奇地发现通过具有亚胺类 N 原子与芳香 C 原子的结合或烯烃 C 原子与芳香 N 原子的结合的金属络合物作为 OLED 中的磷光发光体实现了长的操作寿命且通过将这些配体桥接实现了高的对温度应力的稳定性和低的使用和操作电压。

[0012] 在该方面,本发明提供了具有通式 I 的化合物:

[0013]



[0014] 式 I

[0015] 其中:

[0016] M 是 +2 氧化态的金属离子,

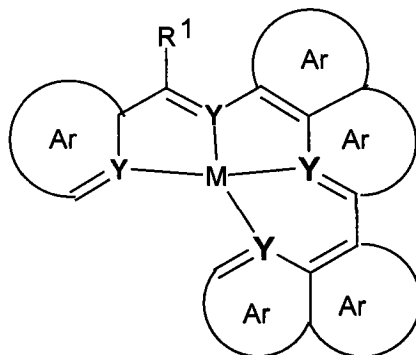
[0017] Ar 每次出现时相同或不同地是芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个任意期望类型的基团 R 取代,且该环系 Ar 可以任选通过单键或任意期望的基团 R 彼此相连,

[0018] Y 每次出现时相同或不同地是 C、N 或 P,条件是两个 C 原子和两个 N 原子或者两个 C 原子和两个 P 原子总是与该金属连接,

[0019] R¹ 是任意期望的基团。

[0020] 本发明进一步提供了具有通式 II 的化合物:

[0021]



[0022] 式 II

[0023] 其中:

[0024] M 是 +2 氧化态的金属离子,

[0025] Ar 每次出现时相同或不同地是芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个任意期望类型的基团 R 取代,且该环系 Ar 可以任选通过单键或任意期望的基团 R 彼此相连,

[0026] Y 每次出现时相同或不同地是 C、N 或 P,条件是两个 C 原子和两个 N 原子或者两个 C 原子和两个 P 原子总是与该金属连接,

[0027] R¹ 是任意期望的基团。

[0028] 在本发明的优选实施方案中,在通式 I 或 II 的化合物中:

[0029] Ar 每次出现时相同或不同地是芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个任意期望类型的基团 R 取代,且该环系 Ar 可以任选通过单键或任意期望的基团 R 彼此相连,

[0030] R 每次出现时相同或不同地是 H、D、F、Cl、Br、I、N(Ar¹)₂、N(R²)₂、CN、NO₂、Si(R²)₃、B(OR²)₂、C(=O)Ar¹、C(=O)R²、P(=O)(Ar¹)₂、P(=O)(R²)₂、S(=O)Ar¹、S(=O)R²、S(=O)₂Ar¹、S(=O)₂R²、CR²=CR²Ar¹、OSO₂R²、具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基,其各自可以被一个或多个基团 R² 取代,其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可以被 R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR² 替代,以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代:D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂;在每种情况下可以被一个或多个基团 R² 取代的具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系、或可以被一个或多个基团 R² 取代的具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基;或这些体系的组合,其中两个或多个取代基 R 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系,

[0031] Ar¹ 每次出现时相同或不同地是具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个非芳香基团 R 取代,

[0032] R¹ 每次出现时相同或不同地是 H、D、F、CF₃、CN、具有 1 至 40 个 C 原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基,其各自可以被一个或多个基团 R² 取代,其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可以被 R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂ 替代,以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代:D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂;或在每种情况下可以被一个或多个基团 R² 取代的具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系、或可以被一个或多个基团 R² 取代的具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基;或这些体系的组合,其中 R¹ 也可以与 R 形成单环或多环的脂族或芳族环系,

[0033] R² 每次出现时相同或不同地是 H、D、F、CN 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和/或杂芳香族烃基,其中此外一个或多个 H 原子可以被 F 替代,其中两个或多个取代基 R² 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0034] 在本发明的另一优选实施方案中,M 等于 Pd 或等于 Pt。M 特别优选等于 Pt。

[0035] 在本发明的另一优选实施方案中,在通式 I 或 II 的化合物中:

[0036] M 是 Pt,

[0037] Ar 每次出现时相同或不同地是具有 5 至 10 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其可以被多个基团 R 取代,

[0038] Y 每次出现时相同或不同地是 C 或 N,条件是两个 C 原子和两个 N 原子总是与该金属连接,

[0039] R 每次出现时相同或不同地是 H、N(Ar¹)₂、CN、具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基或具有 5 至 15 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其各自可以被一个或多个基团 R² 取代,

[0040] R¹ 每次出现时相同或不同地是 H、D、CN、具有 1 至 3 个 C 原子的烷基或具有 5 至 10 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其各自可以被一个或多个基团 R² 取代,

[0041] R² 每次出现时相同或不同地是 H、F、CN 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和/或杂芳族烃基,其中两个或多个取代基 R² 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系,和

[0042] Ar¹ 定义如上。

[0043] 如果上述定义的基团在一个化合物中出现多次,那么该基团可以彼此在每次出现时彼此独立相同或不同地符合相关定义。

[0044] 在本发明中进一步使用以下通用定义:

[0045] 为了本发明的目的,芳基包含 6 至 60 个 C 原子;为了本发明的目的,杂芳基包含 2 至 60 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子的总数至少为 5。该杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。此处的芳基或杂芳基是指单芳香环(即苯)或单杂芳环(例如吡啶、嘧啶、噻吩等)或稠合(稠合的)芳基或杂芳基(例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉、咔唑等)。

[0046] 为了本发明的目的,通式 I 和 II 中的基团 Ar 特别优选是苯、萘、吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪、喹啉、异喹啉、呋喃、噻吩、吡咯、苯并呋喃、苯并噻吩和吡啶,其中苯、萘、吡啶、喹啉和异喹啉是最优选的。

[0047] 为了本发明的目的,芳族环系在环系中包含 6 至 60 个 C 原子。为了本发明的目的,杂芳族环系在该环系中包含 2 至 60 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子的总数至少为 5。该杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。为了本发明的目的,芳族或杂芳族环系是指不必仅包含芳基或杂芳基的系统,而是其中多个芳基或杂芳基也可以被非芳基单元(优选少于 10% 的非 H 原子)(例如 sp^3 -杂化 C、N 或 O 原子)中断。因此,为了本发明的目的,例如系统(例如 9,9'-螺二芴、9,9'-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚、芪等)也是指芳族环系,如其中两个或多个芳基被例如直链或环烷基或甲硅烷基中断的系统。

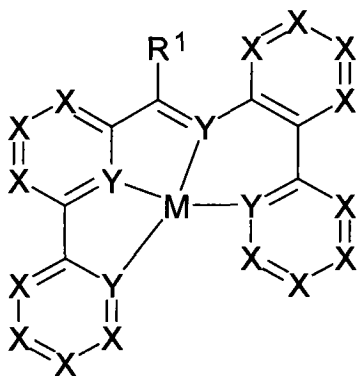
[0048] 在每种情况下也可以被上述基团 R^1 取代且可以通过任意所需位置与芳族或杂芳族环系连接的具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系特别是指源自以下的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、芘、**蒽**、花、荧蒽、萘并萘、并五苯、苯并芘、联苯、亚联苯基、三联苯、亚三联苯基、芴、螺二芴、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并茛、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩**噻**噻、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、**噻**唑、苯并**噻**唑、萘并**噻**唑、蒽并**噻**唑、菲并**噻**唑、异**噻**唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂芘、2,3-二氮杂芘、1,6-二氮杂芘、1,8-二氮杂芘、4,5-二氮杂芘、4,5,9,10-四氮杂芘、吡嗪、吩噻嗪、吩**噻**噻、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-**噻**二唑、1,2,4-**噻**二唑、1,2,5-**噻**二唑、1,3,4-**噻**二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、中氮茛和苯并噻二唑。

[0049] 为了本发明的目的,可以典型地包含 1 至 40 个(或 1 至 20 个)C 原子且其中另外单一的 H 原子或 CH_2 基团可以被上述基团取代的脂族烃基或烷基优选是指以下基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。具有 1 至 40 个 C 原子的烷氧基优选是指:甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正

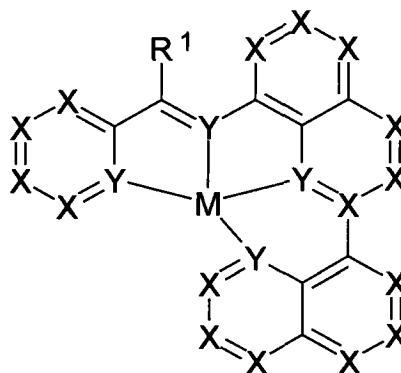
丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基或 2,2,2-三氟乙氧基。具有 1 至 40 个 C 原子的硫代烷基用于特别表示：甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。通常，根据本发明的烷基、烷氧基或硫代烷基可以是直链、支链或环状的，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^1$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、 O 、 S 或 CONR^1 替代；此外，一个或多个 H 原子也可以被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 替代，优选被 F、Cl 或 CN 替代，进一步优选被 F 或 Cl 替代，特别优选被 F 替代。

[0050] 式 I 和 II 化合物的优选实施方案是下式 III 和 IV 化合物：

[0051]



式 III

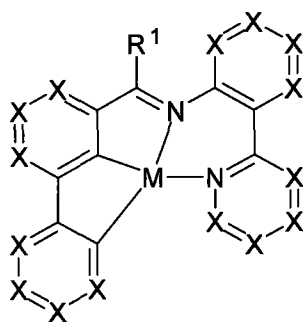


式 IV

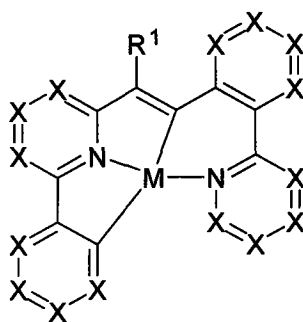
[0052] 其中 M、Y、R 和 R^1 具有上述含义，X 表示 CR 或 N，此处优选每个环上最多两个符号 X，特别优选最多一个符号 X 表示 N，且该环中的其它符号 X 表示 CR。非常特别优选环中的所有基团 X 都表示 CR。

[0053] 上述化合物的特别优选实施方案是下式 V 至 XVI 的化合物：

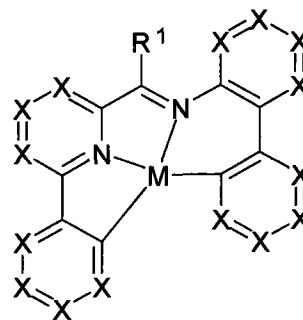
[0054]



式 V

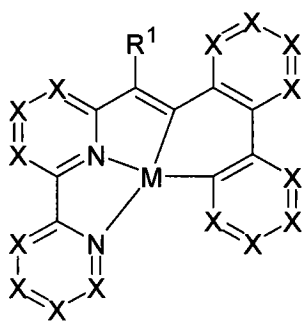


式 VI

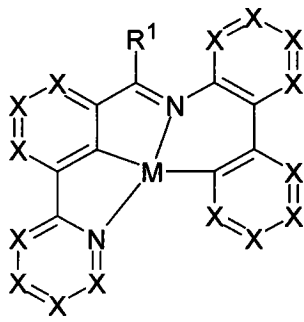


式 VII

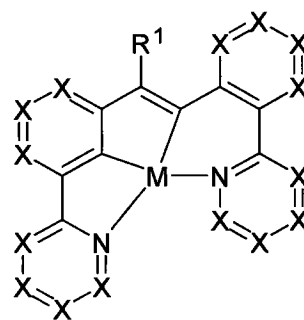
[0055]



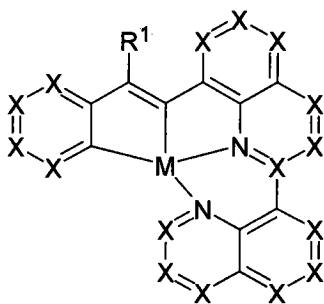
式 VIII



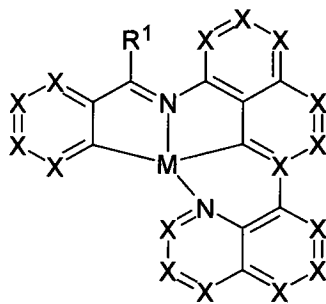
式 IX



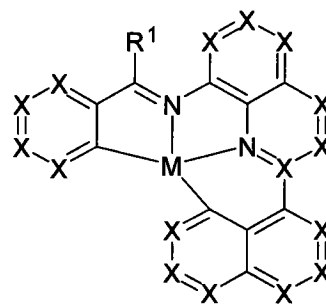
式 X



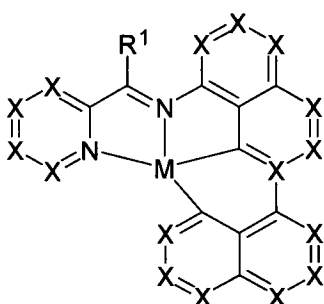
式 XI



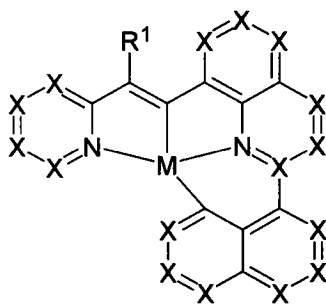
式 XII



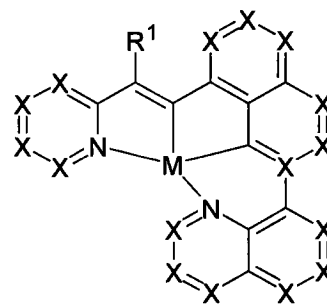
式 XIII



式 XIV



式 XV



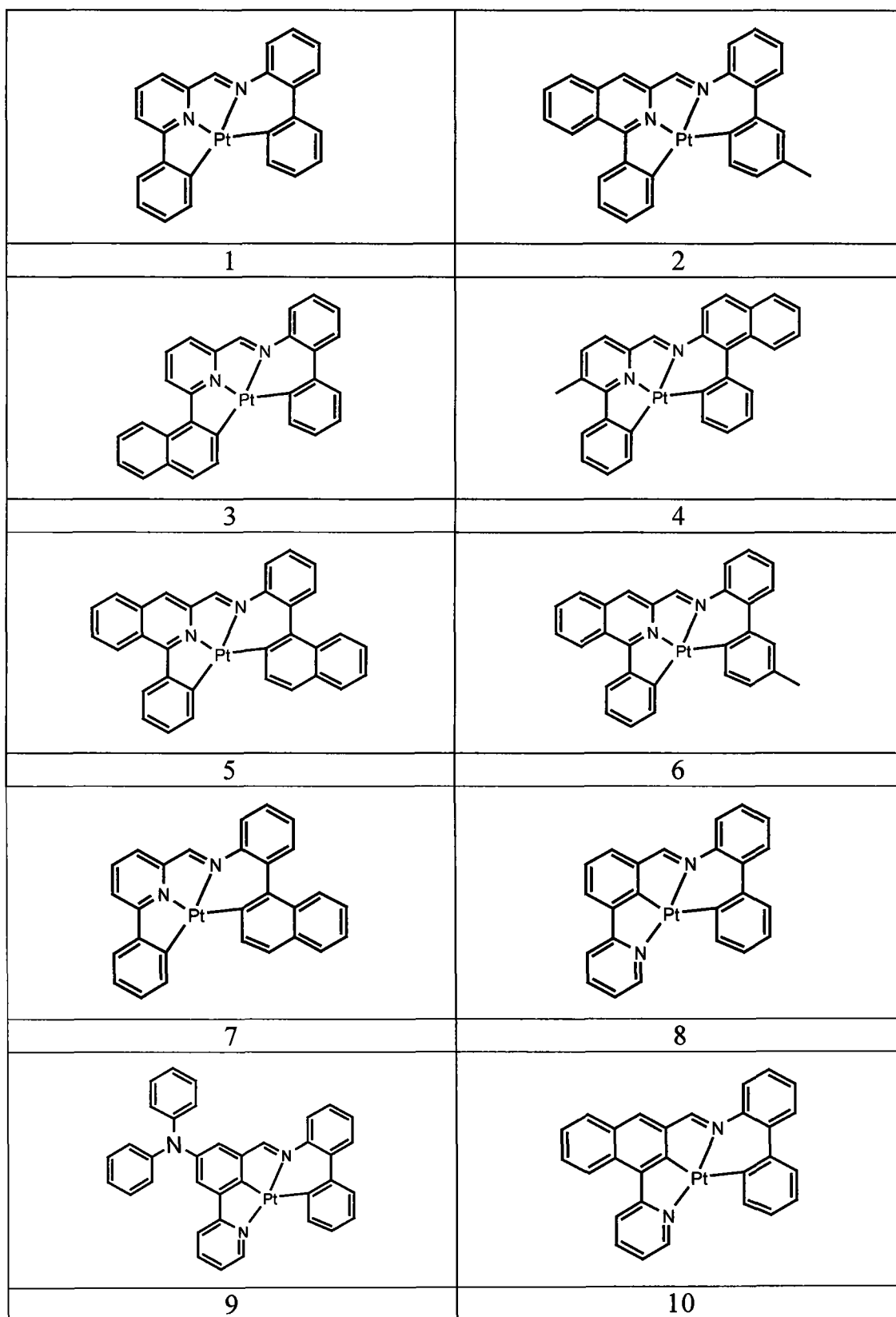
式 XVI

[0056] 其中所用的符号都具有上述含义。

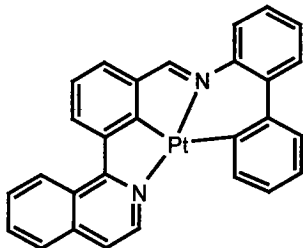
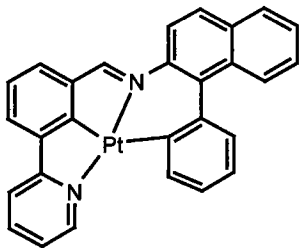
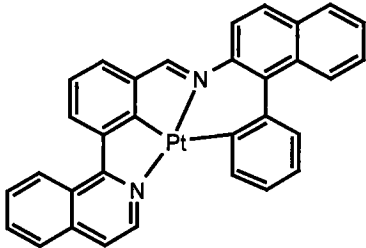
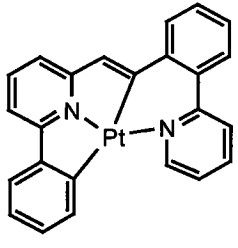
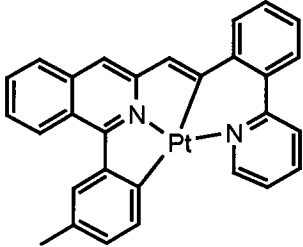
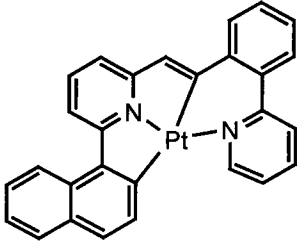
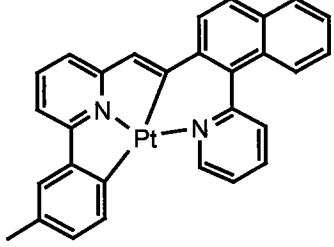
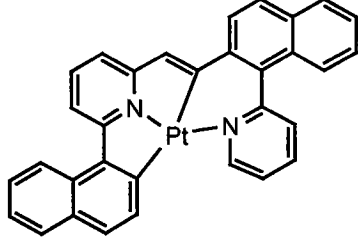
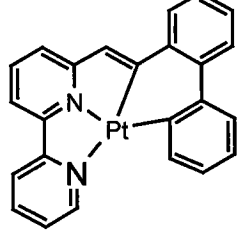
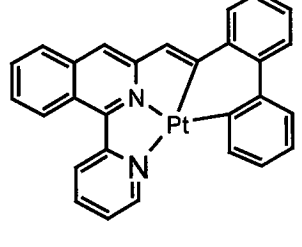
[0057] 除了上述优选的化合物之外,进一步特别优选下表 1 中所示的化合物:

[0058] 表 1:根据本发明的式 I 至 XVI 化合物的实例

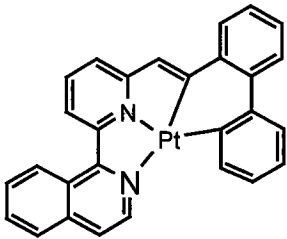
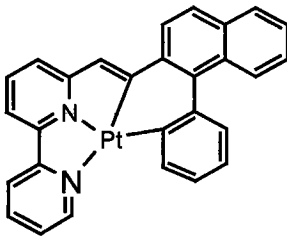
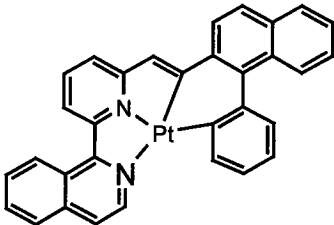
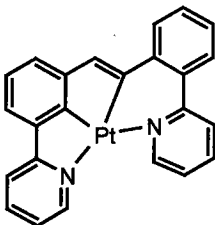
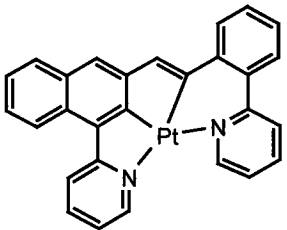
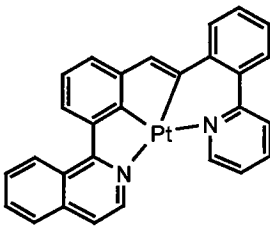
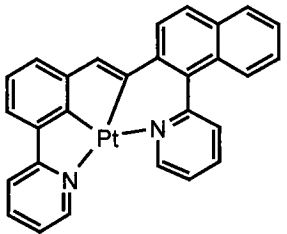
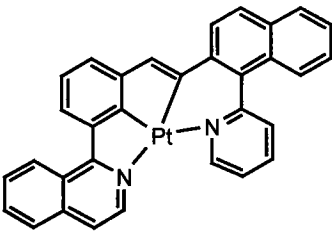
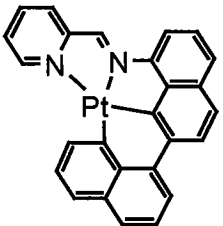
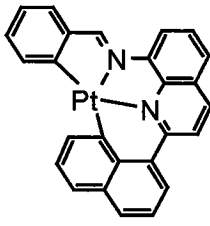
[0059]



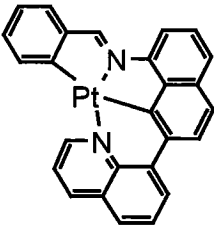
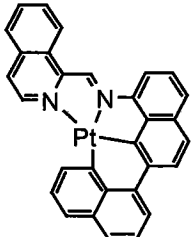
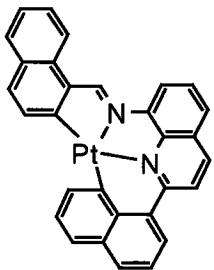
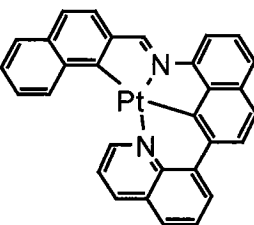
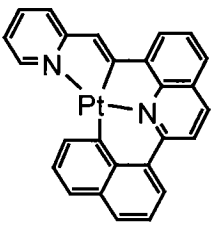
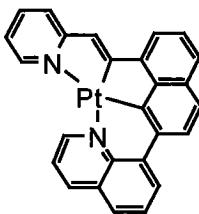
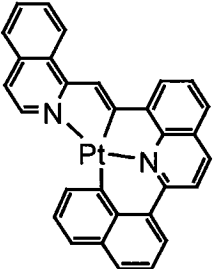
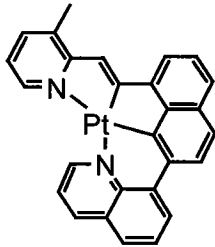
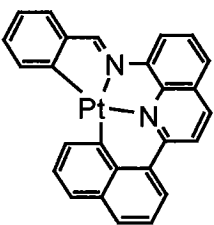
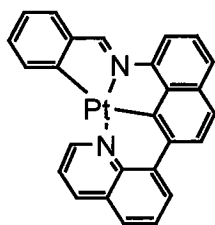
[0060]

	
11	12
	
13	14
	
15	16
	
17	18
	
19	20

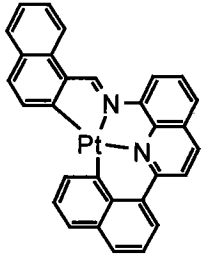
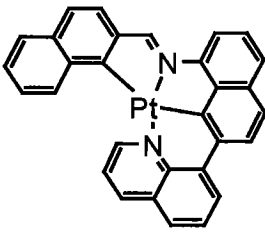
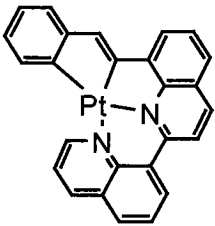
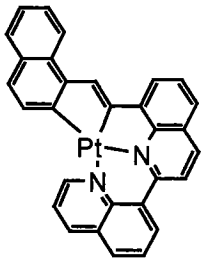
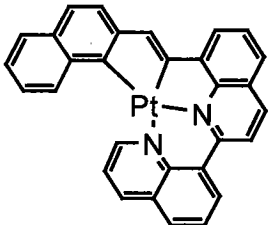
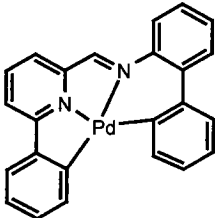
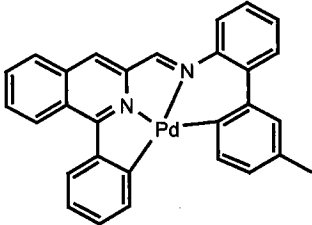
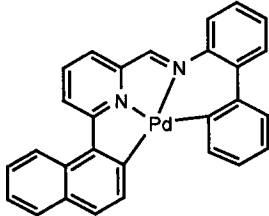
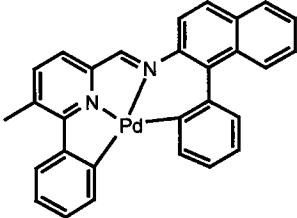
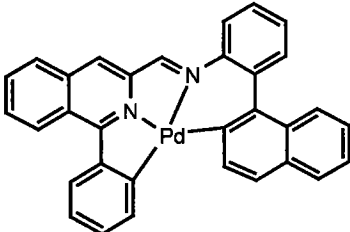
[0061]

	
21	22
	
23	24
	
25	26
	
27	28
	
29	30

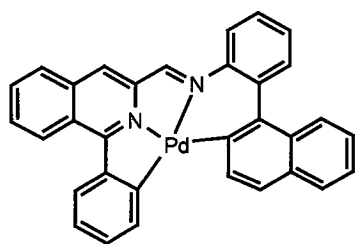
[0062]

	
31	32
	
33	34
	
35	36
	
37	38
	
39	40

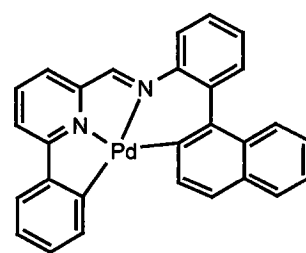
[0063]

	
41	42
	
43	44
	
45	46
	
47	48
	
49	50

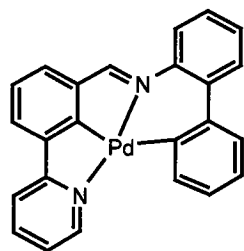
[0064]



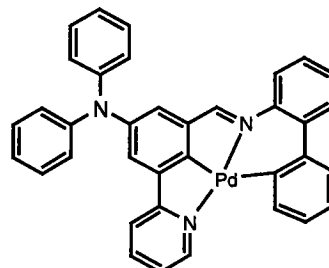
51



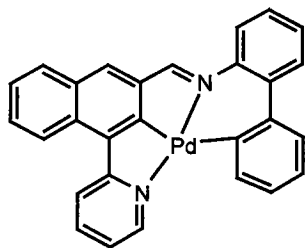
52



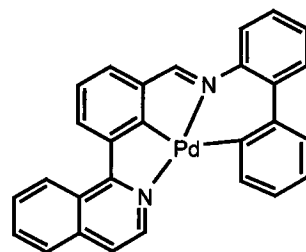
53



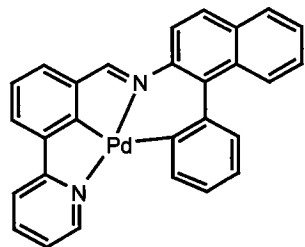
54



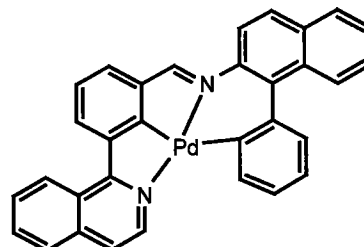
55



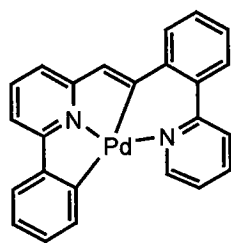
56



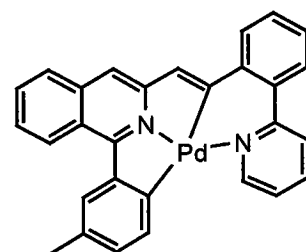
57



58

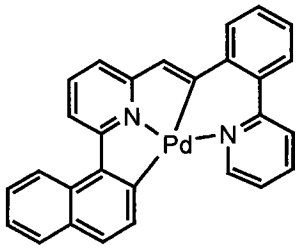
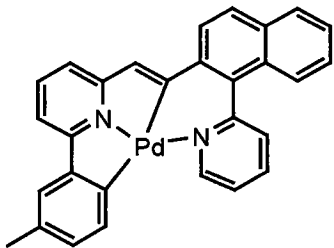
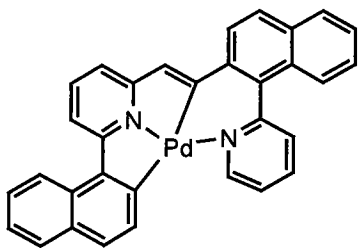
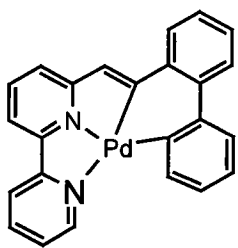
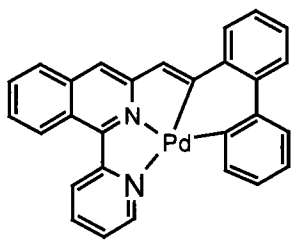
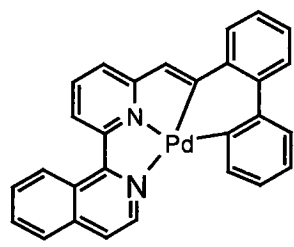
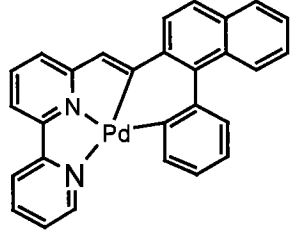
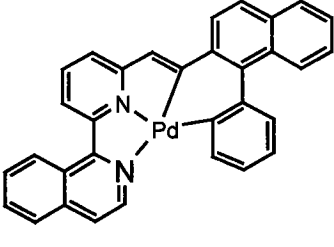
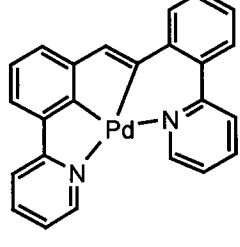
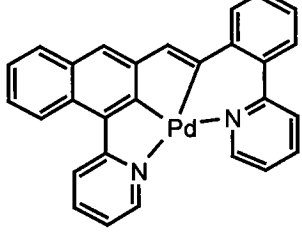


59

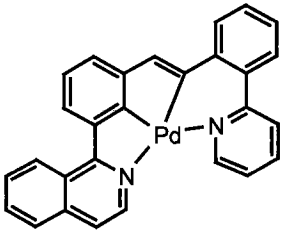
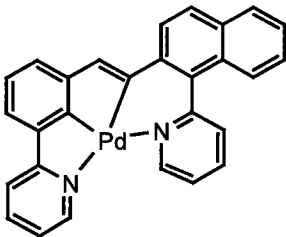
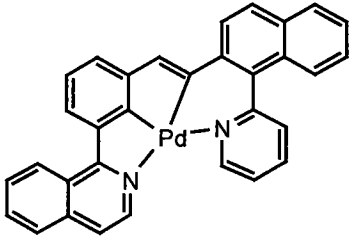
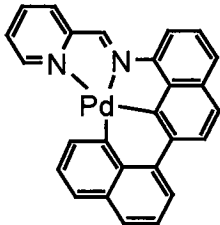
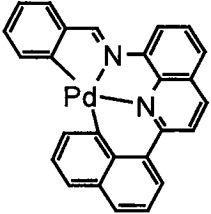
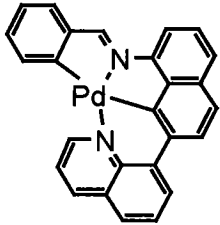
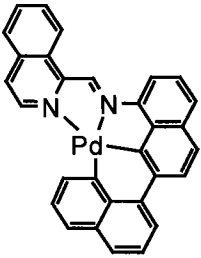
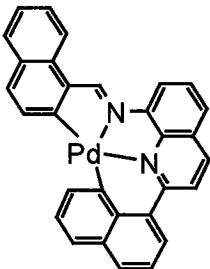
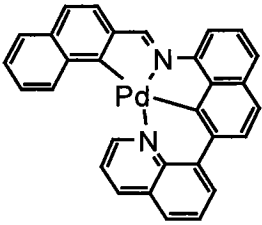
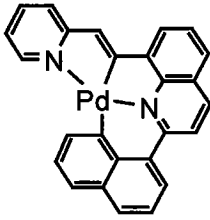


60

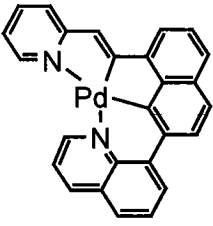
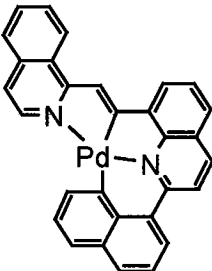
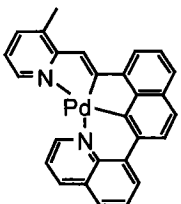
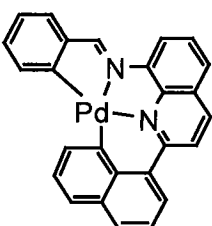
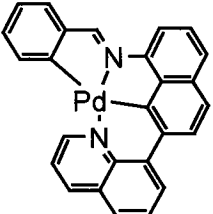
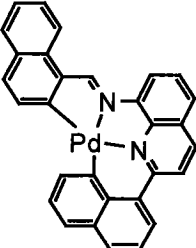
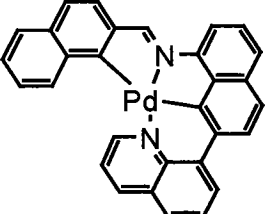
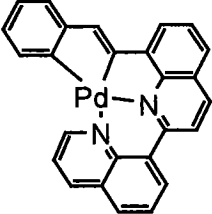
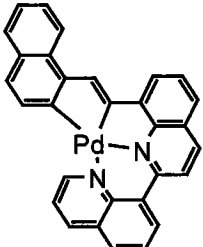
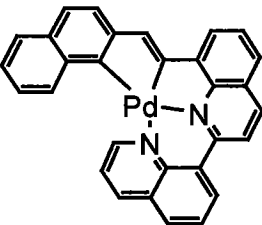
[0065]

	
61	62
	
63	64
	
65	66
	
67	68
	
69	70

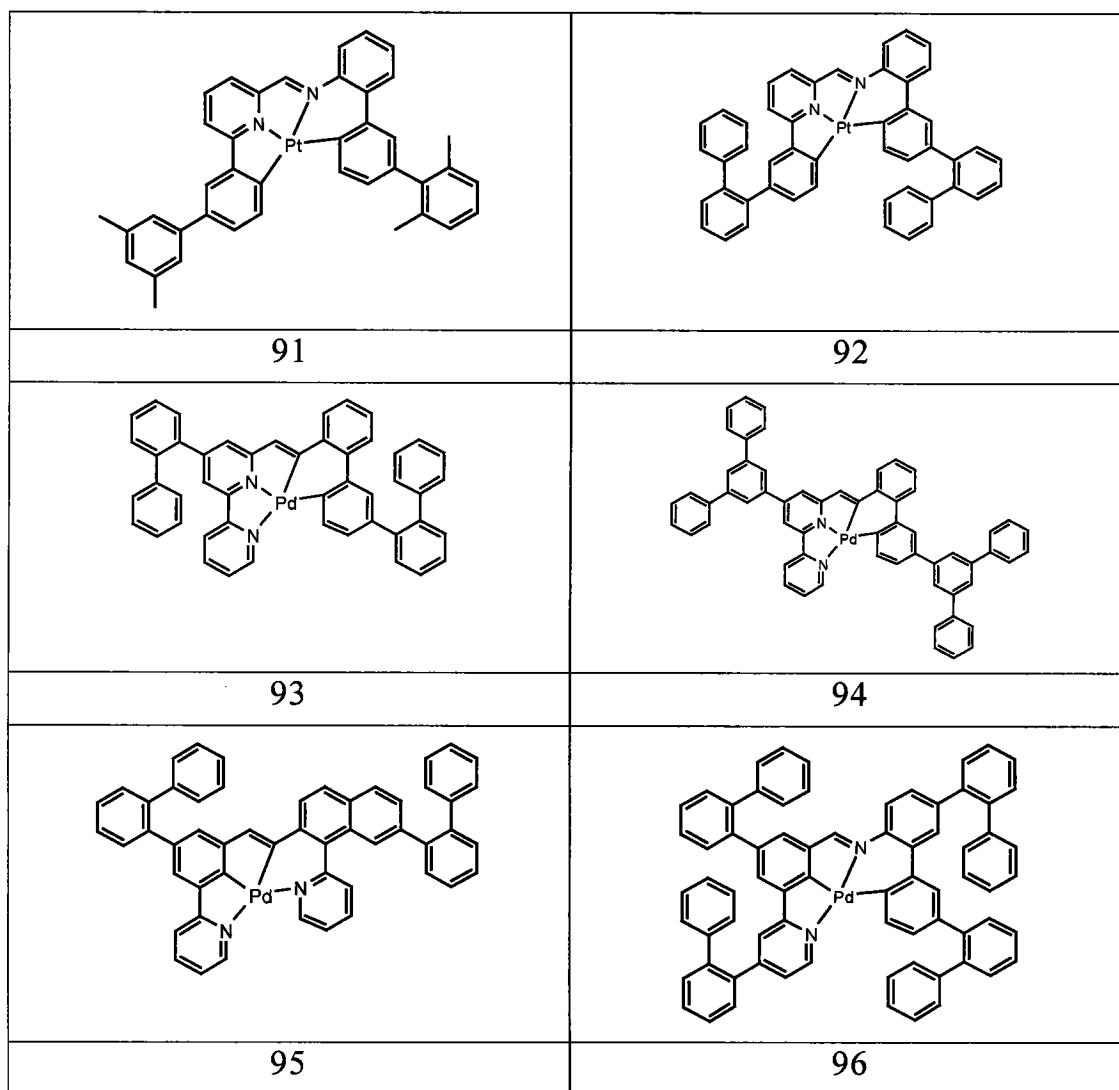
[0066]

	
71	72
	
73	74
	
75	76
	
77	78
	
79	80

[0067]

	
81	82
	
83	84
	
85	86
	
87	88
	
89	90

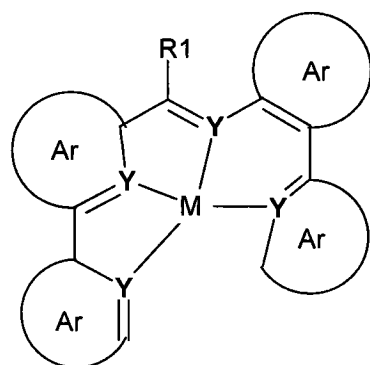
[0068]



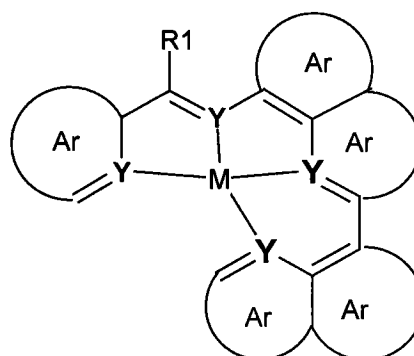
[0069] 根据本发明的化合物优选式包含四配位的金属离子(+2 氧化态)的正方平面络合物或几乎正方平面络合物。该金属优选选自元素周期表第 10 族的金属,特别是 Pd 和 Pt。根据本发明的化合物具有三重态发光性,且具有非常好的寿命、高效率、高的对温度应力的稳定性和高的玻璃态转变温度 T_g 。

[0070] 本发明还涉及用于制备具有通式 I 或 II 化合物的方法:

[0071]



式 I



式 II

[0072] 其中 M、Y、Ar、R、 R^1 和 R^2 具有以上定义的含义。

[0073] 根据本发明的具有通式 I 或 II 的化合物能够通过本领域普通技术人员公知的合成步骤制备。

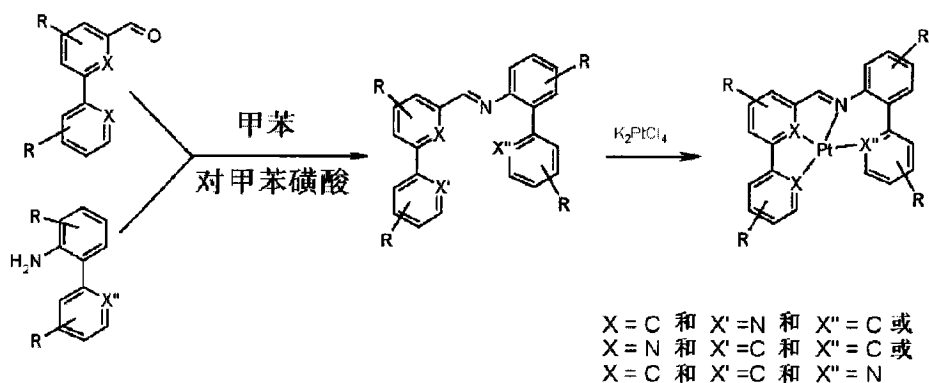
[0074] 该配体合成的起始点能够是例如 6- 苯基吡啶 -2- 羧醛 (J. Am. Chem. Soc. 2003, 125(8), 2113-2128)、2- 二 苯 基 胺 (Tetrahedron Lett. 2008, 49(9), 1555-1558)、3- 吡啶 -2- 基 - 苯甲醛 (Org. Lett. 2004, 6(19), 3337-3340) 或 2- 氯 -8- 硝基喹啉 (Australian J. Chem. 2003, 56(1), 39-44)。

[0075] 第一步包括合成相应的部分配体, 在另一步骤中将其结合以得到所需的配体系统。然后与相应的金属 (例如 Pt 或 Pd) (其通常作为期望的金属盐 (例如 K_2PtCl_4 或 K_2PdCl_4) 的溶液使用) 进行反应。

[0076] 方案 1 至 4 描述了用于制备式 I 或 II 金属络合物的一般合成步骤。此处的中心金属 Pt 能够在类似反应中用 Pd 替代。

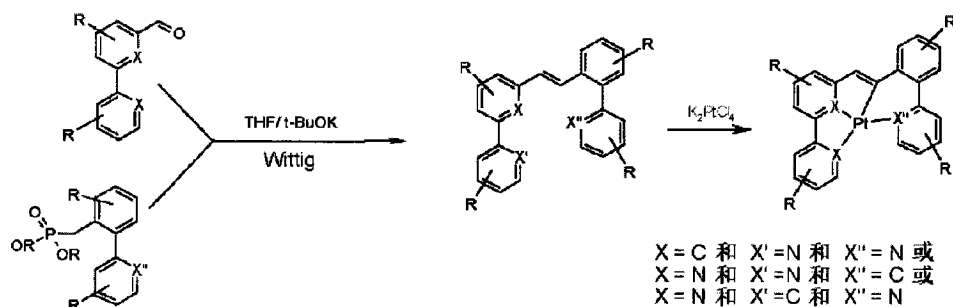
[0077] 方案 1 :

[0078]



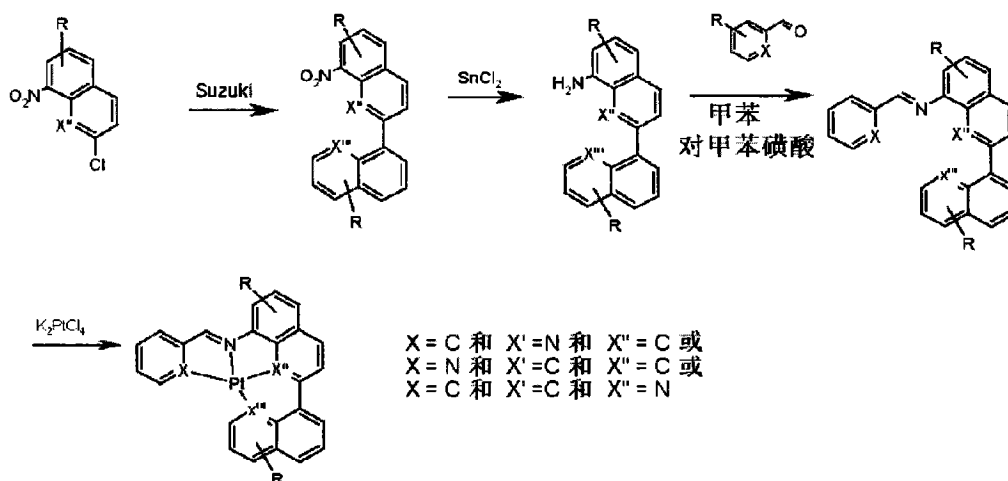
[0079] 方案 2 :

[0080]



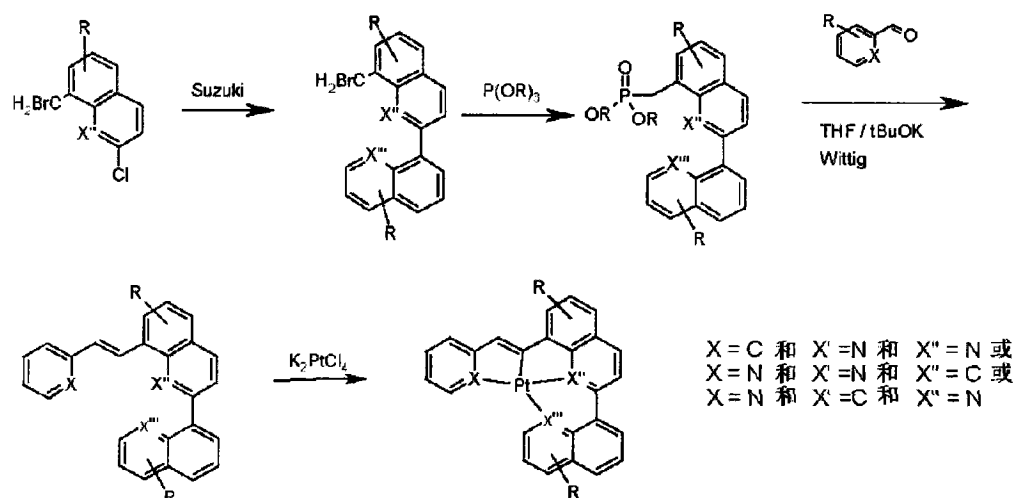
[0081] 方案 3 :

[0082]



[0083] 方案 4:

[0084]



[0085] 本发明还涉及根据本发明的化合物在有机电子器件中的用途。根据本发明所用的有机电子器件能够是有机电致发光器件 (OLED) 或高分子电致发光器件 (PLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光检测器、有机光接收器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC) 或有机激光二极管 (O-laser), 但特别是有机电致发光器件 (=有机发光二极管, OLED、PLED)。

[0086] 特别地, 本发明涉及根据本发明的化合物优选在相应层中作为发光体化合物和/或电荷传输材料和/或电荷注入材料的用途。这能够是空穴传输层、空穴注入层、电子传输层或电子注入层。取决于该结构, 也可以用作电荷阻挡材料。

[0087] 本发明同样涉及有机电子器件, 例如有机电致发光器件或高分子电致发光器件 (OLED, PLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光检测器、有机光接收器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC) 或有机激光二极管 (O-laser), 但特别是有机电致发光器件 (=有机发光二极管, OLED、PLED), 该有机电子器件包括一种或多种如上定义的式 I 或 II 化合物。为了本发明的目的, 有机电子器件是指包括阳极、阴极和至少一个包括至少一种有机材料的层的电子器件。此处的器件除了有机材料之外也可以包括

无机材料。

[0088] 式 I 或 II 的化合物优选存在于电子器件中的一层内。

[0089] 因此本发明还涉及包括如上定义的式 I 或 II 化合物的层。

[0090] 该有机电致发光器件包括阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外,其还可以包括其他层,例如在每种情况下包括一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层和 / 或电荷产生层 (IDMC 2003, Taiwan ;Session 21 OLED(5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)。同样可以在两个发光层之间引入具有例如激子阻挡功能的中间层。然而,应当指出这些层不必须都存在。这些层可以包括如上定义的通式 I 或 II 的化合物。

[0091] 在本发明的优选实施方案中,该式 I 或 II 的化合物用作发光层中的发光化合物或用作电荷传输化合物。此处的有机电致发光器件可以包括一个发光层或多个发光层,其中至少一个发光层包括至少一种如上定义的式 I 或 II 的化合物。如果存在多个发光层,其优选整体具有多个 380nm 至 750nm 之间的发光峰值,总体产生白色发光,即在该发光层中使用多个能够发荧光或磷光的各种发光化合物。特别优选三层系统,其中该三层具有蓝色、绿色和橙色或红色发光 (对于基本结构,参见例如 WO 05/011013)。

[0092] 如果式 I 或 II 的化合物用作发光层中的发光化合物,其优选与一种或多种用作基质的化合物结合使用。在这些情况下,基于包括发光体和基质材料的全部混合物,包括式 I 或 II 的化合物和该基质材料的混合物包括 1 至 99wt% (优选 2 至 90wt%,特别优选 3 至 40wt%,尤其 5 至 15wt%) 的式 I 或 II 化合物。相应地,基于包括发光体和基质材料的全部混合物,该混合物包括 99 至 1wt% (优选 98 至 10wt%,特别优选 97 至 60wt%,尤其 95 至 85wt%) 的基质材料。

[0093] 优选的基质材料是芳香酮、芳香氧化膦和芳香亚砷或砷 (例如根据 WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627 或未公开的申请 DE 102008033943.1);三芳基胺、咔唑衍生物,例如 CBP(N,N-二咔唑基-联苯)或 WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 08/086851 中公开的咔唑衍生物;吡咯咔唑衍生物 (例如根据 WO 07/063754 或 WO 08/056746);氮杂咔唑衍生物 (例如根据 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160);双极基质材料 (例如根据 WO 07/137725);硅烷 (例如根据 WO 05/111172);氮杂硼杂茂或硼酸酯 (例如根据 WO 06/117052);三嗪衍生物 (例如根据未公开的申请 DE 102008036982.9、WO 07/063754 或 WO 08/056746);锌络合物 (例如根据 EP 652273 或 WO 09/062578) 或二氮杂硅杂茂或四氮杂硅杂茂衍生物 (例如根据未公开的申请 DE 102008056688.8)。

[0094] 本发明的另一优选实施方案是式 I 或 II 的化合物作为发光体材料与两种或多种不同基质材料相结合的用途。在这些实例中期望的基质材料是上述优选化合物。

[0095] 进一步优选有机电致发光器件,其中借助于升华工艺施加一个或多个层,其中将材料在真空升华装置中在小于 10^{-5} 毫巴 (优选小于 10^{-6} 毫巴,特别优选小于 10^{-7} 毫巴) 的初压气相沉积。

[0096] 同样优选有机电致发光器件,其特征在于借助于 OVPD (有机气相沉积) 工艺或借助于载气升华施加一个或多个层,其中该材料在 10^{-5} 毫巴至 1 巴的压强施加。该工艺的特

别实例是 OVJP (有机蒸汽喷印) 工艺, 其中将该材料直接通过喷嘴施加并由此结构化 (例如 M. S. Arnold 等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0097] 进一步优选有机电致发光器件, 其特征在于一个或多个层是从溶液中制备的, 例如通过旋涂或借助于任意期望的印刷工艺, 例如丝网印刷、胶版印刷或平版印刷, 但特别优选 LITI (光引发热成像、热转移印刷) 或喷墨印刷。如果需要, 为此目的, 需要通过适当取代得到可溶化合物。

[0098] 这些工艺是本领域普通技术人员公知的, 且能够由他们毫无问题地应用到包括如上定义的式 I 或 II 化合物的有机电致发光器件。

[0099] 上述根据本发明的化合物 (特别是被活性基团取代或官能化的化合物) 能够用于制备相应低聚物、树枝状聚合物或聚合物的单体。

[0100] 因此本发明进一步涉及包括一种或多种如上定义的式 I 或 II 的化合物的低聚物、聚合物或树枝状聚合物, 其中从式 I 或 II 的化合物到该聚合物、低聚物或树枝状聚合物存在一个或多个键。根据式 I 或 II 的化合物的连接, 因此该络合物形成该低聚物或聚合物的侧链或连接到主链中。该聚合物、低聚物或树枝状聚合物可以是共轭的、部分共轭的或非共轭的。该低聚物或聚合物可以是直链的、支链的或树枝状的。

[0101] 为了制备该低聚物或聚合物, 将式 I 或 II 的官能化化合物均聚或与其它单体共聚。优选其中该式 I 或 II 化合物以 0.01 至 50mol% (特别优选在 0.1 至 20mol% 的范围内) 的程度存在的共聚物。形成该聚合物骨架的适合且优选的共聚单体选自芴 (例如根据 EP 842208 或 WO 00/22026)、螺二芴 (例如根据 EP 707020、EP 894107 或 WO 06/061181)、对苯撑 (例如根据 WO 92/18552)、咔唑 (例如根据 WO 04/070772 或 WO 04/113468)、噻吩 (例如根据 EP 1028136)、二氢菲 (例如根据 WO 05/014689)、顺式和反式茚并芴 (例如根据 WO 04/041901 或 WO 04/113412)、酮 (例如根据 WO 05/040302)、菲 (例如根据 WO 05/104264 或 WO 07/017066) 或多个这些单元。这些单元的总比例优选在至少 50mol% 的范围内。该聚合物、低聚物和树枝状聚合物也可以包含其它单元, 例如空穴传输单元, 特别是基于三芳基胺的那些, 和 / 或电子传输单元。

[0102] 包括通式 I 或 II 化合物的聚合物能够用于制备 PLED, 特别是用作 PLED 中的发光体层。聚合发光体层能够通过例如从溶液中涂覆 (旋涂或印刷工艺) 制成。

[0103] 根据本发明的化合物与用其制备的有机电致发光器件与现有技术相比区别在于以下令人惊奇的优点:

[0104] ●与根据现有技术的升华时经历部分或完全热解分解的很多金属络合物相比, 根据本发明的化合物具有高的热稳定性。

[0105] ●在芳族或杂芳族环系上使用大的取代基防止该络合物的聚集且因此使激基缔合物或激基复合物的形成受到充分抑制。

[0106] ●包括式 I 或 II 的化合物作为发光材料的有机电致发光器件具有优秀的寿命。

[0107] ●可以得到具有有效的暗蓝色、红色或甚至绿色发光颜色且用于有机电致发光器件时具有长寿命的蓝色、红色和绿色磷光络合物。这是与现有技术相比的改进, 因为迄今为止经常可得到具有较差的颜色坐标和尤其较差的寿命的蓝色、红色和绿色磷光器件。

[0108] ●用于有机电致发光器件中的根据本发明的化合物在低使用电压时同时导致高的效率和陡的电流 - 电压曲线。

[0109] 这些上述优点并不伴随其它电子性能的损失。

[0110] 通过以下实施例对本发明进行更详细的解释,并不希望由此对其限制。本领域的普通技术人员不需付出创造性的劳动就将能够合成根据本发明的其它化合物且将其用于机电致发光器件中。

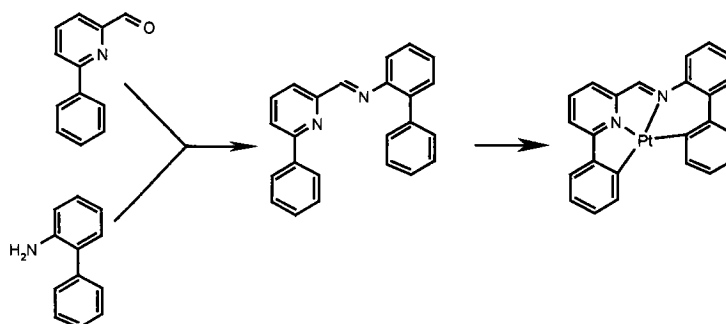
具体实施方式

[0111] 实施例:

[0112] 除非另外指出,在保护性气体气氛下在干溶剂中进行以下合成。所用的原料是例如:6-苯基吡啶-2-羧醛(J. Am. Chem. Soc. 2003, 125 (8), 2113-2128)、2-二苯基胺(Tetrahedron Lett. 2008, 49 (9), 1555-1558)、3-吡啶-2-基苯甲醛(Org. Lett. 2004, 6 (19), 3337-3340)、2-氯-8-硝基喹啉(Australian J. Chem. 2003, 56 (1), 39-44)。

[0113] 实施例 1:金属络合物 (1) 的合成步骤

[0114]



[0115] 第 1 步:配体合成

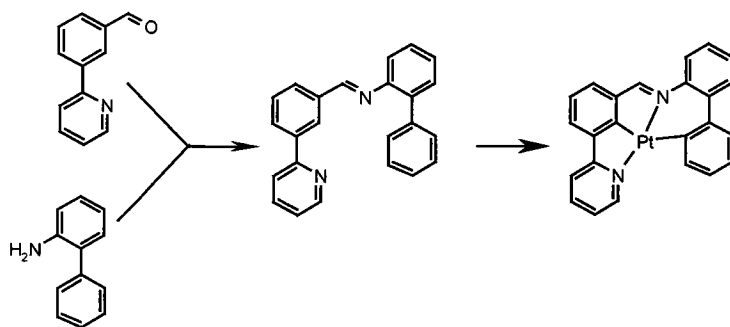
[0116] 该配体合成是使用用于除去生成的水的共沸蒸馏进行的。首先,将 300ml 干甲苯在 500ml 的具有搅拌器、内部温度计和滴液漏斗的三颈烧瓶的蒸馏装置中加热到沸腾。然后逐滴缓慢顺次加入 20g (120mmol) 2-二苯基胺的 50ml 干甲苯溶液和 21.9g (120mmol) 6-苯基吡啶-2-羧醛的 50ml 甲苯溶液。在该混合物中添加催化量的对甲苯磺酸。进行蒸馏直至出现清澈的冷凝甲苯为止。在油泵真空 (130Pa) 中除去残余的溶剂。将该配体从甲苯中再结晶并用 MeOH 洗涤,得到 31.5g (94mmol) 结晶固体。总产率为 80%。

[0117] 第 2 步:络合物合成

[0118] 将 13.8g (41.5mmol) 亚胺配体的 1300ml 乙酸溶液在 N_2 气氛下加入到 17.2g K_2PtCl_4 (41.5mmol) 的 1300ml 乙酸溶液中,将该混合物在 90℃ 搅拌 3 天。在 72h 之后,用冷甲醇洗涤该沉淀固体,真空干燥并然后在保护气体气氛下从纯 EtOH 中重结晶,得到 15.9g (30mmol) 结晶固体。总产率为 73%。

[0119] 实施例 2:金属络合物 (8) 的合成步骤

[0120]



[0121] 第1步:配体合成

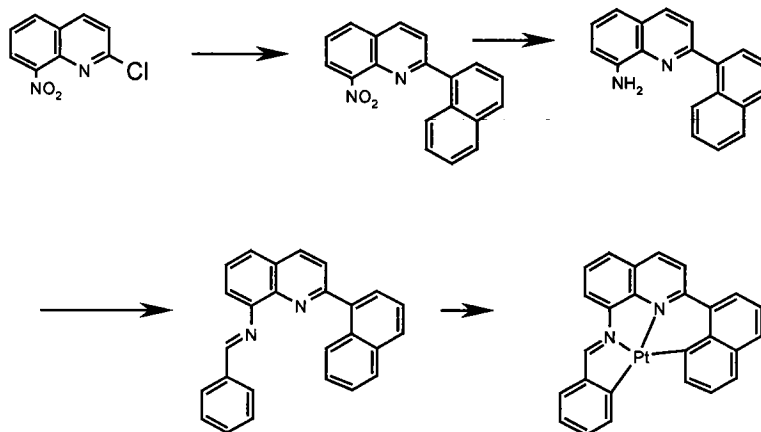
[0122] 该配体合成是使用用于除去生成的水的共沸蒸馏进行的。首先,将 300ml 干甲苯在 500ml 的具有搅拌器、内部温度计和滴液漏斗的三颈烧瓶的蒸馏装置中加热到沸腾。然后逐滴缓慢顺次加入 20g(120mmol) 2-二苯基胺的 50ml 干甲苯溶液和 21.9g(120mmol) 3-吡啶-2-基苯甲醛的 50ml 甲苯溶液。在该混合物中加入催化量的对甲苯磺酸。进行蒸馏直至出现清澈的冷凝甲苯为止。在油泵真空 (130Pa) 中除去残余的溶剂。将该配体从甲苯中重结晶并用 MeOH 洗涤,得到 30.1g(90mmol) 结晶固体。总产率为 76%。

[0123] 第2步:络合物合成

[0124] 将 13.8g(41.5mmol) 亚胺配体的 1300ml 乙酸溶液在 N_2 气氛下加入到 17.2g K_2PtCl_4 (41.5mmol) 的 1300ml 乙酸溶液中,将该混合物在 90℃ 搅拌 3 天。在 72h 之后,用冷甲醇洗涤该沉淀固体,真空干燥并然后在保护气体气氛下从纯 EtOH 中重结晶,得到 14.3g(27mmol) 结晶固体。总产率为 66%。

[0125] 实施例 3:金属络合物 (30) 的合成步骤

[0126]



[0127] 第1步:8-硝基-2-萘基喹啉

[0128] 将 18.9g(110.0mmol) 1-萘基硼酸、22.9g(110.0mmol) 2-氯-8-硝基喹啉和 44.6g(210.0mmol) 磷酸三钾悬浮在 500ml 甲苯、500ml 二氧六环和 500ml 水中。在该悬浮液中加入 913mg(3.0mmol) 三邻甲苯基膦,然后加入 112mg(0.5mmol) 乙酸钯(II),将该反应混合物加热回流 16h。在冷却后,将有机相分离出来,通过硅胶过滤,用 200ml 水洗涤三次,然后蒸发到干态。产量为 26.4g(87mmol),相当于理论值的 80%。

[0129] 第2步:8-氨基-2-萘基喹啉

[0130] 将 12.6g(42mmol) 8-硝基-2-萘基喹啉和 1.99g Pd/C(10%) 悬浮在 200ml 甲醇中。在 0℃ 在搅拌下分批加入 8.4g(222mmol) 硼氢化钠。在搅拌 2h 之后,用稀 HCl 中和该

清澈的溶液。然后除去溶剂,用水剧烈洗涤所得到的残余物,并从二氧六环中重结晶。将沉淀物过滤并真空干燥,得到 9.9g(56.9mmol) 结晶固体。总产率为 88%。

[0131] 第 3 步:1-[(E)-8-喹啉基亚氨基)甲基]萘

[0132] 该配体合成是使用用于除去生成的水的共沸蒸馏进行的。首先,将 300ml 干甲苯在 500ml 的具有搅拌器、内部温度计和滴液漏斗的三颈烧瓶的蒸馏装置中加热到沸腾。然后逐滴缓慢顺次加入 32.4g(120mmol) 的 8-氨基-2-萘基喹的 50ml 干甲苯溶液和 12.7g(120mmol) 苯甲醛的 50ml 甲苯溶液。在该混合物中加入催化量的对甲苯磺酸。进行蒸馏直至出现清澈的冷凝甲苯为止。在油泵真空(130Pa)中除去残余的溶剂。将该配体从甲苯中重结晶并用 MeOH 洗涤,得到 32.1g(89mmol) 结晶固体。总产率为 75%。

[0133] 第 4 步:络合物合成

[0134] 将 14.8g(41.5mmol) 亚胺配体的 1300ml 乙酸溶液在 N_2 气氛下加入到 17.2g K_2PtCl_4 (41.5mmol) 的 1300ml 乙酸溶液中,将该混合物在 90℃ 搅拌 3 天。在 72h 之后,用冷甲醇洗涤该沉淀固体,真空干燥并然后在保护气体气氛下从纯 EtOH 中重结晶,得到 13.4g(24mmol) 结晶固体。总产率为 59%。

[0135] 实施例 4:有机电致发光器件的制备和表征

[0136] 根据本发明的电致发光器件能够如例如 WO 05/003253 中所述制备。此处比较了各种 OLED 的结果。为了更好的可比较性,基本结构、所用材料、掺杂程度及其层厚度都相同。第一器件实施例描述了根据现有技术的对比标准,其中发光层是由主体材料螺酮和客体材料(掺杂剂) $Ir(piq)_3$ 或根据本发明的化合物构成。此外,还描述了具有各种结构的 OLED,在各情况中的主体结构都是螺酮。类似于上述通用工艺制备了具有以下结构的 OLED:

[0137] 空穴注入层(HIL) 20nm 的 2,2',7,7'-四(二-对-甲苯基氨基)螺-9,9'-二芴

[0138] 空穴传输层(HTL) 20nm 的 NPB(N-萘基-N-苯基-4,4'-二氨基联苯)

[0139] 发光层(EML) 40nm 的主体:螺酮(SK)(二(9,9'-螺二芴-2-基)酮)

[0140] 掺杂剂: $Ir(piq)_3$ (10% 掺杂比,气相沉积;根据

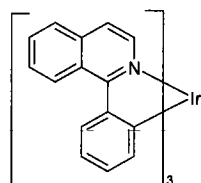
[0141] WO 03/0068526 合成)或根据本发明的化合物

[0142] 电子导体(ETL) 20nm 的 AlQ_3 (三(喹啉)铝(III))

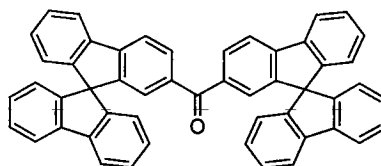
[0143] 阴极 1nm 的 LiF,上面有 150nm 的 Al。

[0144] 为清楚起见, $Ir(piq)_3$ 和螺酮的结构如下所示:

[0145]



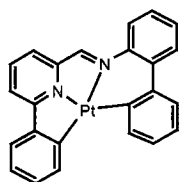
$Ir(piq)_3$



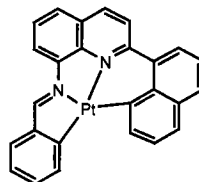
螺酮

[0146] 根据本发明的化合物如下所示:

[0147]



实施例 1



实施例 3

[0148] 通过标准方法表征这些仍未优化的 OLED, 为此目的, 确定了电致发光光谱、由电流 - 电压 - 亮度特征线 (IUL 特征线) 计算的作为亮度的函数的效率 (以 cd/A 测定) 以及寿命。

[0149] 表 2 显示了器件测定的结果。包括根据本发明的化合物的电致发光器件表现出较长的寿命和改进的效率。

[0150] 表 2 : 用螺酮作为主体材料并用 Ir(piq)₃ 或根据本发明的化合物作为掺杂剂的器件结果

[0151]

实施例	EML	最大效率 [cd/A]	1000cd/m ² 的电压	CIE (x,y)	寿命, 初始亮度 1000cd/m ²
4a (对比)	SK: 10% Ir(piq) ₃	8	5.0	0.68/0.32	30000
4b	SK: 10% 实施例 1	8.5	5.2	0.68/0.32	36000
4c	SK: 10% 实施例 3	22	5.3	0.62/0.38	25000

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	CN102076816A	公开(公告)日	2011-05-25
申请号	CN200980125139.6	申请日	2009-10-15
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	埃米尔·侯赛因·帕勒姆 阿尔内·比辛 安雅·格哈德 约阿希姆·凯泽 罗科·福特		
发明人	埃米尔·侯赛因·帕勒姆 阿尔内·比辛 安雅·格哈德 约阿希姆·凯泽 罗科·福特		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H05B33/14 H01L51/00		
CPC分类号	C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09B55/003 H01L51/0087 C09B57/10 C09K2211/185 C09B57/00 H05B33/14 C09K11/06 C09B23/145 C09B23/14 C07F15/006 H01L51/0081 Y02E10/549 C07F15/0086		
代理人(译)	张珂珂 郭国清		
优先权	102008057050 2008-11-13 DE		
其他公开文献	CN102076816B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及通式(I)或(II)的过渡金属络合物，特别是用作有机电子器件中的发光分子，和包括本发明化合物的层和电子器件，和用于制备本发明化合物的方法。式I式II

