



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102859743 A

(43) 申请公布日 2013.01.02

(21) 申请号 201180020943.5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011.04.28

H01L 51/54 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01L 51/50 (2006.01)

2010901797 2010.04.28 AU

C07F 15/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.10.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/AU2011/000486 2011.04.28

(87) PCT申请的公布数据

W02011/134013 EN 2011.11.03

(71) 申请人 联邦科学和工业研究组织

地址 澳大利亚首都直辖区

(72) 发明人 M·格罗尔克 上野和则 M·鲍恩

S·安德烈森

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

代理人 杨勇

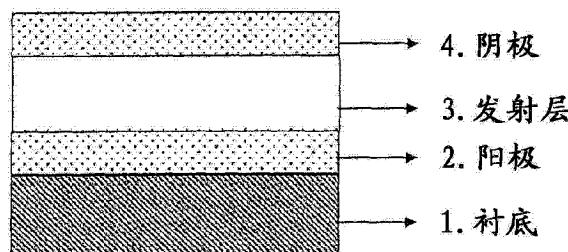
权利要求书 10 页 说明书 40 页 附图 2 页

(54) 发明名称

基于磷光铱和相关第VIII族金属多环化合  
物的电致发光装置

(57) 摘要

本发明披露了多种磷光材料，这些磷光材料  
包含选自Ir、Pt、Rh、Pd、Ru以及Os的金属原子M  
和至少一个配体L的络合物，其中该配体L由化学  
式(1)表示。还披露了包括此类磷光材料的有机  
电致发光装置。

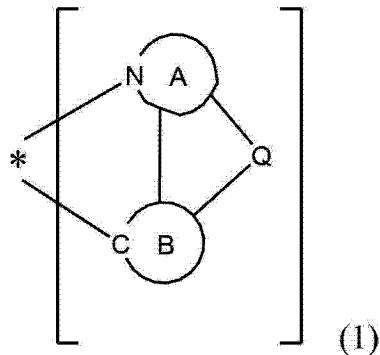


## 1. 一种有机电致发光装置，包括：

一对电极，该对电极包括一个阳极和一个阴极，以及

安排在该对电极之间的一个或多个有机化合物层，其中该有机化合物层、或这些有机化合物层的一个或多个包含一种磷光材料；

其中该磷光材料包含选自 Ir、Pt、Rh、Pd、Ru 以及 Os 的金属原子 M 和至少一个配体 L 的络合物，其中该配体 L 由化学式 (1) 表示：



其中：

环 A 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元杂环，如化学式 (1) 所示含有至少一个氮原子，该氮原子与星号 (\*) 处的金属原子结合，

环 B 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元或 6 元碳环或杂环，如化学式 (1) 所示含有一个碳原子，该碳原子与星号 (\*) 处的金属原子结合，

环 A 和 B 如化学式 (1) 所示通过一个直接的共价键连接，

环 A 和 B 经由一个系链 Q 连接，其中

Q 是一个长度介于 3 与 20 个碳原子之间的直链、支链或环状烷基、芳基或烷基 - 芳基系链，其中该系链中的一个或多个碳原子可以由  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-C=N-$ 、 $-Si-$  以及  $-P-$  置换，其中这些原子  $-Si-$  和  $-P-$  基于它们的化合价含有取代基，并且其中该系链的任何碳、氮、硅或磷原子可以含有一个或多个选自下组的取代基，该组由以下各项组成：卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、芳基、烷基、杂芳基、炔基、甲硅烷基，以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基，或两个取代基可以一起形成一个环或稠合的环系统。

2. 如权利要求 1 所述的装置，其中这些在该磷光材料的环 A 和 B 中的取代基独立地选自下组，该组由以下各项组成：

卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基，以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基，以及

取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基以及取代的或未取代的烷基 - 芳基，其中：

该烷基、芳基或烷基 - 芳基中的一个或多个碳原子可由选自下组的一个原子或基团置换，该组由以下各项组成： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-C=N-$ 、 $-Si-$  以及  $-P-$ ，其中这些原子  $-Si-$  和  $-P-$  基于它们的化合价含有取代基来达到中性，

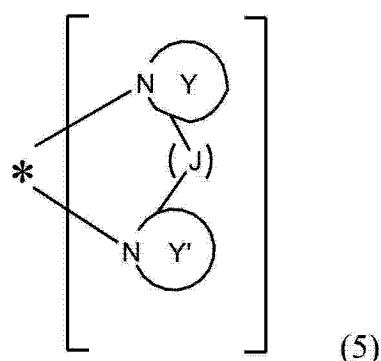
该烷基、芳基或烷基 - 芳基上的取代基是选自下组, 该组由以下各项组成: 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基, 以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基, 并且

该烷基、芳基或烷基 - 芳基可以另外地被连接至该系链 Q 上, 或该烷基、芳基或烷基 - 芳基可以经由两个点被附接至其核心环 (A 或 B) 上以形成一个稠合环或环系统。

3. 如权利要求 1 或权利要求 2 所述的装置, 其中, 该磷光材料包含 1、2 或 3 个化学式

(1) 的配体 L, 以及 0、1 或 2 个与配体 L 特征不同的二齿配体 L'。

4. 如权利要求 3 所述的装置, 其中, 该磷光材料的配体 L' 是化学式 (5) 的配体、化学式 (6) 的配体或化学式 (7) 的配体:

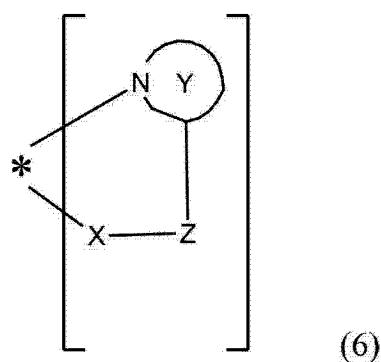


其中 :

- 环 Y 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元、6 元或 7 元杂环, 如该化学式所示含有至少一个氮原子, 该氮原子与星号 (\*) 处的金属原子结合,

环 Y' 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元、6 元或 7 元杂环, 并且如该化学式所示含有至少一个氮原子, 该氮原子与星号 (\*) 处的金属原子结合, 并且

环 Y 和 Y' 通过一个直接的共价键或如化学式 (5) 所示经由一个连接体 J 连接, 其中 J, 当存在时, 是 B、C、O、N、P、Si 或 S 原子, 该原子与环 Y 和 Y' 两者共价结合, 并且该原子取决于其化合价可以是取代的或未取代的;

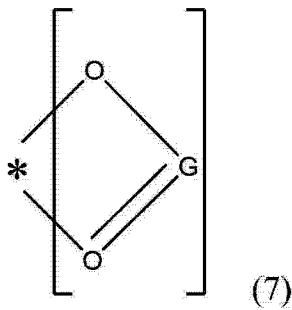


其中 :

环 Y 如化学式 (5) 所定义,

Z 是一个配体组分, 该配体组分经由一个共价键与环 Y 连接, 并且经由 X 与该金属原子连接, 并且

X 是与星号 (\*) 处的金属 M 结合的 N、O、S 或 P 原子, 其中该 N 或 P 原子是未取代的或取代的

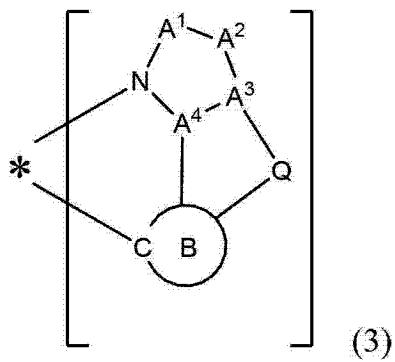


其中

G 是一个包含一个或两个取代的或未取代的碳原子的配体组分, 该配体组分与两个 O 原子共价连接, 并且

这些氧原子各自与星号 (\*) 处的金属结合。

5. 如权利要求 1 至 4 中的任一项所述的装置, 其中, 该磷光材料的配体 L 具有以下化学式 (3) :

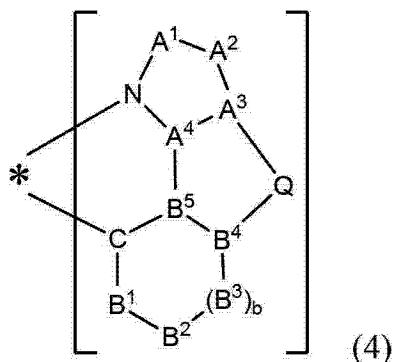


其中 Q 和环 B 如权利要求 1 所定义, 并且其中 :

$A^1$  和  $A^2$  各自独立地选自下组, 该组由以下各项组成 :C、N、O 以及 S, 其中该 C 或 N 可以是取代的或未取代的,

$A^3$  和  $A^4$  选自下组, 该组由以下各项组成 :C 和 N, 其中该 C 可以是取代的或未取代的。

6. 如权利要求 1 至 4 中的任一项所述的装置, 其中, 该磷光材料的配体 L 具有以下化学式 (4) :



其中 Q 如权利要求 1 所定义, 并且其中 :

$A^1$  和  $A^2$  各自独立地选自下组, 该组由以下各项组成 :C、N、O 以及 S, 其中该 C 或 N 可以是取代的或未取代的,

$A^3$  和  $A^4$  选自下组, 该组由以下各项组成 :C 和 N, 其中该 C 可以是取代的或未取代的,

$B^1$  和  $B^2$  各自独立地选自下组, 该组由以下各项组成 :C、N、O 以及 S, 其中该 C 或 N 可以

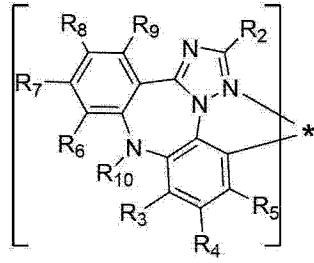
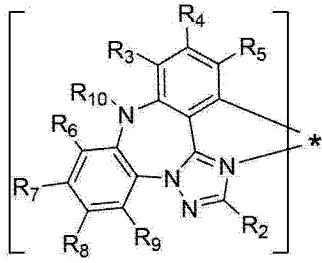
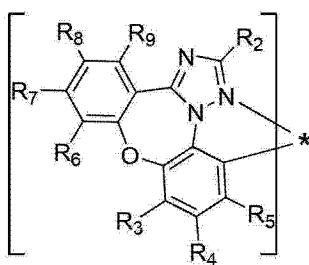
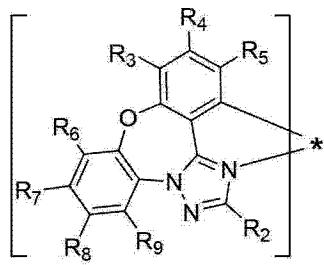
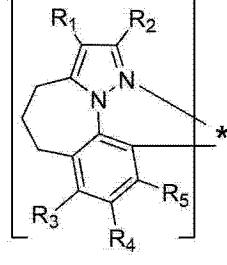
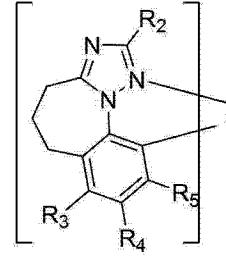
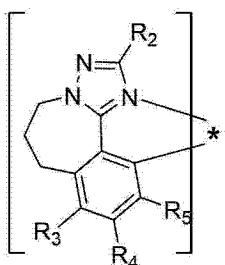
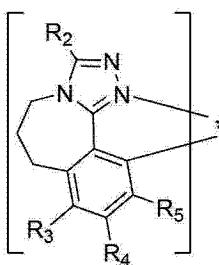
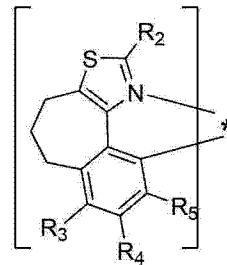
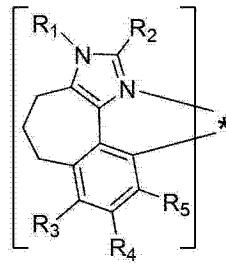
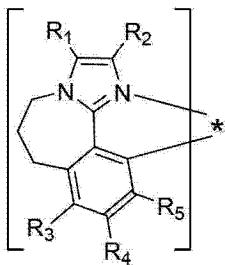
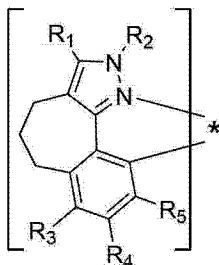
是取代的或未取代的，

B<sup>3</sup>, 当存在时, 选自下组, 该组由以下各项组成 :C、N、O 以及 S, 其中该 C 或 N 可以是取代的或未取代的,

b 是 0 或 1,

B<sup>4</sup> 选自下组, 该组由以下各项组成 :C 以及 N, 其中该 C 可以是取代的或未取代的, 并且 B<sup>5</sup> 是 C。

7. 如权利要求 1 至 6 中的任一项所述的装置, 其中, 该磷光材料的配体 L 选自下组, 该组由以下各项组成 :



其中 :

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> 以及 R<sub>10</sub> 独立地选自下组, 该组由以下各项组成 :

卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基, 以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基, 以及

取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基以及取代的或未取代的烷基 - 芳基,

其中：

该烷基、芳基或烷基-芳基中的一个或多个碳原子可由选自下组的一个原子或基团置换，该组由以下各项组成：-O-、-S-、-CO-、-CO<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-C≡C-、-NH-、-CONH-、-C=N-、-Si-以及-P-，其中这些原子-Si-和-P-基于它们的化合价含有取代基，

该烷基、芳基或烷基-芳基上的取代基选自下组，该组由以下各项组成：卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基，以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基。

#### 8. 一种有机电致发光装置，该装置包括：

一对电极，包括一个阳极和一个阴极，以及

安排在该对电极之间的一个或多个有机化合物层，其中该有机化合物层、或这些有机化合物层的一个或多个包含一种磷光材料；

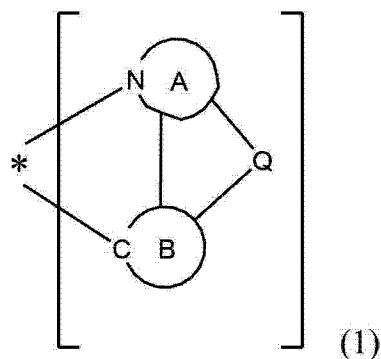
其中该磷光材料具有化学式(2)：



其中：

M是选自Ir、Pt、Rh、Pd、Ru以及Os的金属原子，

L是由化学式(1)表示的配体：



其中：

环A是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的5元杂环，如化学式(1)所示含有至少一个氮原子，该氮原子与星号(\*)处的金属原子结合，

环B是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的5元或6元碳环或杂环，它如化学式(1)所示含有一个碳原子，该碳原子与星号(\*)处的金属原子结合，

环A和B如化学式(1)所示通过一个直接的共价键连接，

环A和B经由一个系链Q连接，其中

Q是一个长度介于3与20个碳原子之间的直链、支链或环状烷基、芳基或烷基-芳基系链，其中该系链中的一个或多个碳原子可以由-O-、-S-、-CO-、-CO<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-C≡C-、-NH-、-CONH-、-C=N-、-Si-以及-P-置换，其中这些原子-Si-和-P-基于它们的化合价含有取代基，并且其中该系链的任何碳、氮、硅或磷原子可以含有一个或多个选自下组的取代基，该组由以下各项组成：卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、芳基、烷基、杂芳基、炔基、甲硅烷基，以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基，或两个取代基可以一起形成一个环

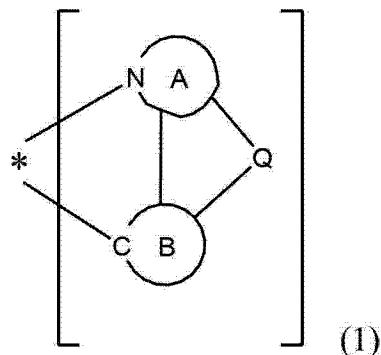
或稠合的环系统，

$L'$  是与  $L$  特征不同的二齿配体，

$m$  是选自 1、2 以及 3 的整数，并且

$n$  是选自 0、1 以及 2 的整数。

9. 一种磷光材料，包含选自 Ir、Pt、Rh、Pd、Ru 以及 Os 的金属原子  $M$  和至少一个配体  $L$  的络合物，其中该配体  $L$  由化学式 (1) 表示：



其中：

环 A 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元杂环，如化学式 (1) 所示含有至少一个氮原子，该氮原子与星号处的金属原子结合，

环 B 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元或 6 元碳环或杂环，如化学式 (1) 所示含有一个碳原子，该碳原子与星号 (\*) 处的金属原子结合，

环 A 和 B 如化学式 (1) 所示通过一个直接的共价键连接，

环 A 和 B 经由一个系链 Q 连接，其中

Q 是一个长度介于 3 与 20 个碳原子之间的直链、支链或环状烷基、芳基或烷基-芳基系链，其中该系链中的一个或多个碳原子可以由  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-C=N-$ 、 $-Si-$  以及  $-P-$  置换，其中这些原子  $-Si-$  和  $-P-$  基于它们的化合价含有取代基，并且其中该系链的任何碳、氮、硅或磷原子可以含有一个或多个选自下组的取代基，该组由以下各项组成：卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、芳基、烷基、杂芳基、炔基、甲硅烷基，以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基，或两个取代基可以一起形成一个环或稠合的环系统。

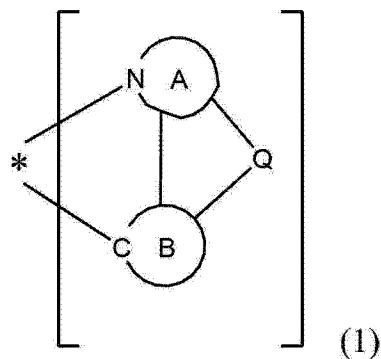
10. 一种磷光材料，该材料具有化学式 (2)：



其中：

$M$  是选自 Ir、Pt、Rh、Pd、Ru 以及 Os 的金属原子，

$L$  是由化学式 (1) 表示的配体：



其中：

环 A 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元杂环, 如化学式 (1) 所示含有至少一个氮原子, 该氮原子与星号 (\*) 处的金属原子结合,

环 B 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元或 6 元碳环或杂环, 如化学式 (1) 所示含有一个碳原子, 该碳原子与星号 (\*) 处的金属原子结合,

环 A 和 B 如化学式 (1) 所示通过一个直接的共价键连接,

环 A 和 B 经由一个系链 Q 连接, 其中

Q 是一个长度介于 3 与 20 个碳原子之间的直链、支链或环状烷基、芳基或烷基-芳基系链, 其中该系链中的一个或多个碳原子可以由  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-C=N-$ 、 $-Si-$  以及  $-P-$  置换, 其中这些原子  $-Si-$  和  $-P-$  基于它们的化合价含有取代基, 并且其中该系链的任何碳、氮、硅或磷原子可以含有一个或多个选自下组的取代基, 该组由以下各项组成: 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、芳基、烷基、杂芳基、炔基、甲硅烷基, 以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基, 或两个取代基可以一起形成一个环或稠合的环系统,

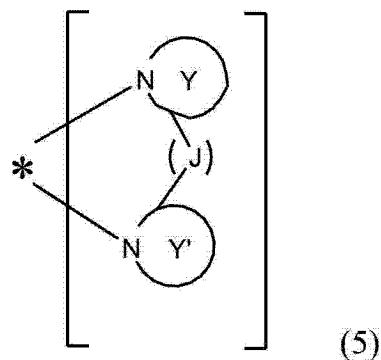
$L'$  是与  $L$  特征不同的二齿配体,

$m$  是选自 1、2 以及 3 的整数, 并且

$n$  是选自 0、1 以及 2 的整数。

11. 如权利要求 10 所述的磷光材料, 其中  $m+n=2$  或 3。

12. 如权利要求 10 或权利要求 11 所述的磷光材料, 其中, 该配体  $L'$  是化学式 (5) 的配体、化学式 (6) 的配体或化学式 (7) 的配体 :

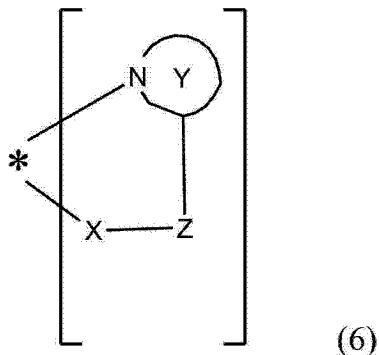


其中：

环 Y 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元、6 元或 7 元杂环, 如该化学式所示含有至少一个氮原子, 该氮原子与星号 (\*) 处的金属原子结合,

环 Y' 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元、6 元或 7 元杂环，并且如该化学式所示含有至少一个氮原子，该氮原子与星号(\*) 处的金属原子结合，并且

环 Y 和 Y' 通过一个直接的共价键或如化学式(5) 所示经由一个连接体 J 连接，其中 J，当存在时，是 B、C、O、N、P、Si 或 S 原子，该原子与环 Y 和 Y' 两者共价键合，并且该原子取决于其化合价可以是取代的或未取代的；

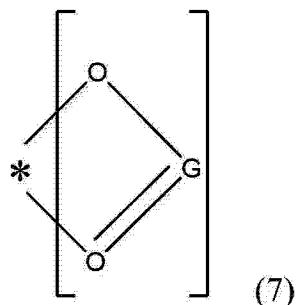


其中：

环 Y 如化学式(5) 所定义，

Z 是一个配体组分，该配体组分经由一个共价键与环 Y 连接，并且经由 X 与该金属原子连接，并且

X 是与星号(\*) 处的金属 M 结合的 N、O、S 或 P 原子，其中该 N 或 P 原子是未取代的或取代的；

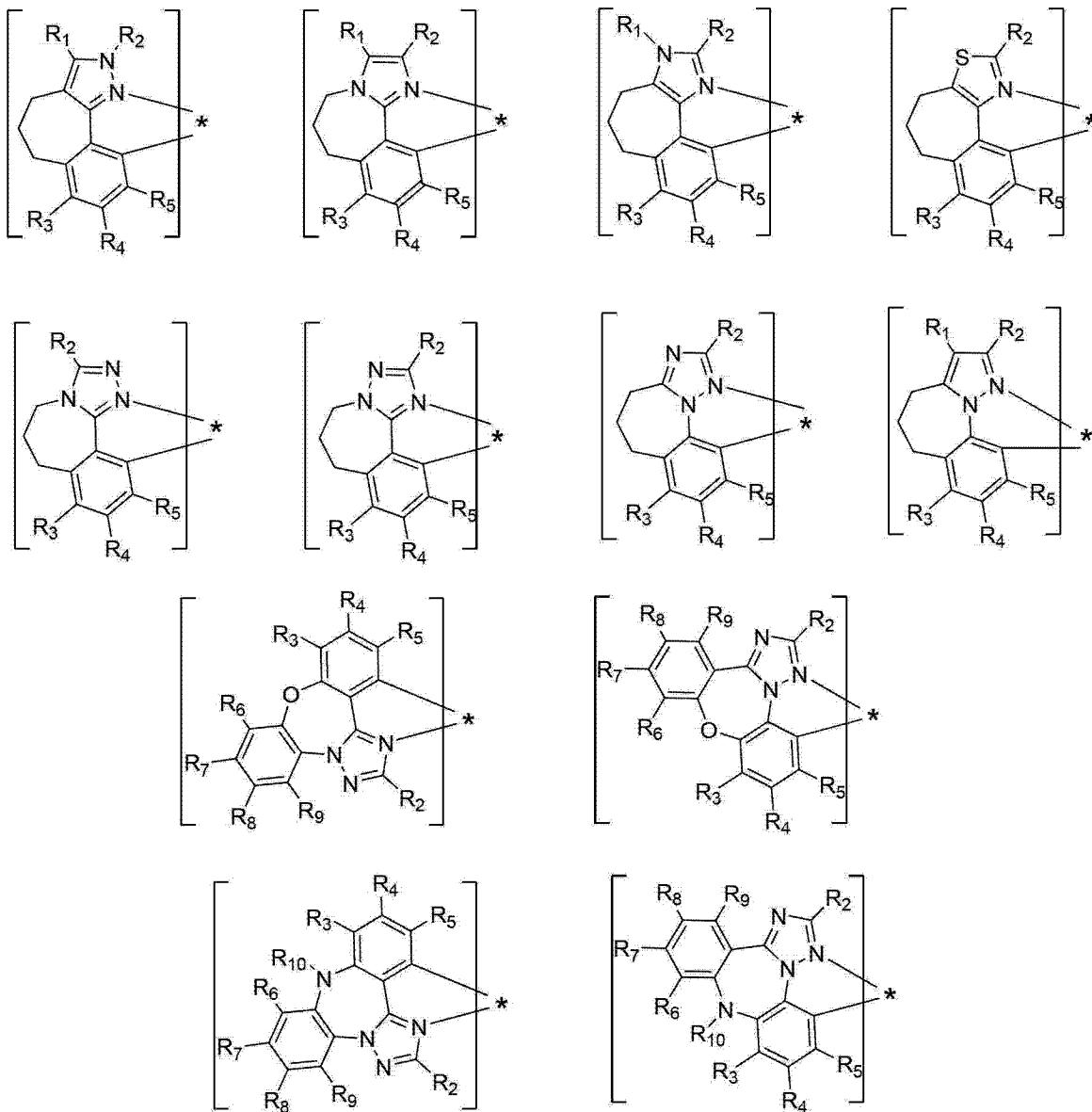


其中：

G 是包含一个或两个取代的或未取代的碳原子的配体组分，该配体组分与两个 O 原子共价连接，并且

这些 O 原子各自与星号(\*) 处的金属结合。

13. 如权利要求 9 至 12 中的任一项所述的磷光材料，其中，该磷光材料的配体 L 选自下组，该组由以下各项组成：



其中：

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> 以及 R<sub>10</sub> 独立地选自下组，该组由以下各项组成：

卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基，以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基，以及

取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基以及取代的或未取代的烷基-芳基，其中：

该烷基、芳基或烷基-芳基中的一个或多个碳原子可由选自下组的一个原子或基团置换，该组由以下各项组成：-O-、-S-、-CO-、-CO<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-C≡C-、-NH-、-CONH-、-C=N-、-Si-以及-P-，其中这些原子-Si-和-P-基于它们的化合价含有取代基，

该烷基、芳基或烷基-芳基上的取代基选自下组，该组由以下各项组成：卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基，以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基。

14. 一种用于生产磷光材料的方法,包括:

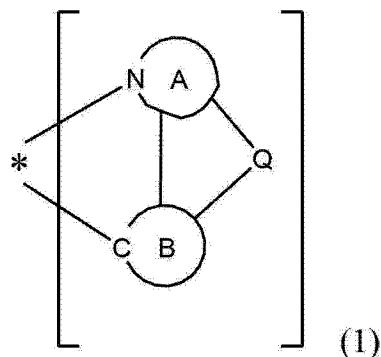
使金属M的前体络合物与配体L以适合产生一种产物的比例进行反应,该产物含有所希望数目的与金属M配位的配体L,可任选地接着:

使该产物与另一种配体L'以某一比例进行反应,该比例适合向该产物中引入所希望数目的配体L',

其中:

M是选自Ir、Pt、Rh、Pd、Ru以及Os的金属原子,

L是由化学式(1)表示的配体:



其中:

环A是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的5元杂环,如化学式(1)所示含有至少一个氮原子,该氮原子可与星号(\*)处的金属原子结合,

环B是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的5元或6元碳环或杂环,如化学式(1)所示含有一个碳原子,该碳原子可与星号(\*)处的金属原子结合,

环A和B如化学式(1)所示通过一个直接的共价键连接,

环A和B经由一个系链Q连接,其中

Q是一个长度介于3与20个碳原子之间的直链、支链或环状烷基、芳基或烷基-芳基系链,其中该系链中的一个或多个碳原子可以由 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-C=N-$ 、 $-Si-$ 以及 $-P-$ 置换,其中这些原子 $-Si-$ 和 $-P-$ 基于它们的化合价含有取代基,并且其中该系链的任何碳、氮、硅或磷原子可以含有一个或多个选自下组的取代基,该组由以下各项组成:卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、芳基、烷基、杂芳基、炔基、甲硅烷基,以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基,或两个取代基可以一起形成一个环或稠合的环系统,并且L'是与L特征不同的二齿配体。

15. 一种有机电致发光装置,包括权利要求9至13中的任一项所述的磷光材料。

16. 权利要求9至13中的任一项所述的磷光材料在有机电致发光装置中的用途。

17. 权利要求9至13中的任一项所述的磷光材料在有机电致发光装置中作为发射材料的用途。

## 基于磷光铱和相关第 VIII 族金属多环化合物的电致发光装置

[0001] 发明领域和现有技术

[0002] 本发明涉及新颖的磷光材料，并且涉及含有它们的电致发光装置。

[0003] 有机电致发光装置通常由一对电极(形成一个阳极和一个阴极)，和包括空穴传输层、发射层(具有发射材料)以及电子传输层的一个层或多个层构成。空穴和电子分别从阳极和阴极注入到这个或这些有机层之中，由此在发射材料内产生激子。当这些激子跃迁到基态时，发光材料发光。

[0004] 根据伊斯曼柯达公司(Eastman Kodak Co.)的首个研究(“应用物理快报(Appl. Phys. Lett)”，第 51 卷，第 913 页(1987))，包括一个羟基喹啉铝络合物(作为电子传输和发光材料)层和一个三苯胺衍生物(作为空穴传输材料)层的有机电致发光装置在应用 10V 的电压下产生约 1,000cd/m<sup>2</sup> 的发光。相关的美国专利的实例包括美国专利号 4,539,507、4,720,432 以及 4,885,211。

[0005] 基于该发光材料是一种荧光材料还是一种磷光材料，此类装置的发光可以归为两种主要类别——荧光和磷光之一。获得发光的机制在这些类别的材料之间有所不同。近来，在此类装置中使用磷光材料的兴趣一直有所增长，因为这些材料倾向于提供较高的量子产率。

[0006] 如一个实例，巴尔多(Baldo)等人的研究揭示了一种使用磷光材料作为掺杂剂的有前景的(有机发光二极管)OLED。该磷光 OLED 的量子产率得到显著改进(美国专利号 6,830,828)。

[0007] 已经报道了包含小分子和聚合物有机材料两者作为组分的 OLED 装置。

[0008] 尽管在过去的二十年中，OLED 在其性能方面已经显现出显著的改进，但仍然存在问题需要解决。例如，就 OLED 可发射的光的可调谐性而言，可以改进发射材料的特性。因此，存在不断的兴趣来开发具有新的或改进的特性的新型磷光材料。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明提供了一系列新的磷光材料。本发明还提供了含有此类磷光材料的新型有机电致发光装置。

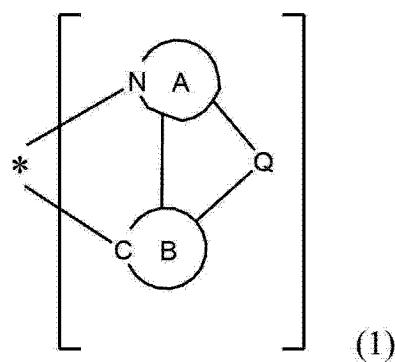
[0011] 根据一个第一方面，在此提供一种有机电致发光装置，该装置包括：

[0012] 一对电极，该对电极包括一个阳极和一个阴极，以及

[0013] 安排在该对电极之间的一个或多个有机化合物层，其中该有机化合物层、或这些有机化合物层的一个或多个包含一种磷光材料；

[0014] 其中该磷光材料包含选自 Ir、Pt、Rh、Pd、Ru 以及 Os 的金属原子 M 和至少一个配体 L 的络合物，其中该配体 L 由化学式 (1) 表示：

[0015]



[0016] 其中：

[0017] 环 A 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元杂环, 如化学式 (1) 所示含有至少一个氮原子, 该氮原子与星号 (\*) 处的金属原子结合,

[0018] 环 B 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元或 6 元碳环或杂环, 如化学式 (1) 所示含有一个碳原子, 该碳原子与星号 (\*) 处的金属原子结合,

[0019] 环 A 和 B 如化学式 (1) 所示通过一个直接的共价键连接,

[0020] 环 A 和 B 经由一个系链 Q 连接, 其中

[0021] Q 是一个长度介于 3 与 20 个碳原子之间的直链、支链或环状烷基、芳基或烷基 - 芳基系链, 其中该系链中的一个或多个碳原子可以由  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-C=N-$ 、 $-Si-$  以及  $-P-$  置换, 其中这些原子  $-Si-$  和  $-P-$  基于它们的化合价含有取代基, 并且其中该系链的任何碳、氮、硅或磷原子可以含有一个或多个选自下组的取代基, 该组由以下各项组成: 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、芳基、烷基、杂芳基、炔基、甲硅烷基, 以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基, 或两个取代基可以一起形成一个环或稠合的环系统。

[0022] 磷光材料可以在有机电致发光装置中用作发射材料。磷光材料可以形成该装置的一个层, 或该装置的一个层的组分。例如, 磷光材料可以作为主体材料内的掺杂剂而存在, 其中该主体材料可以是电子传输材料或空穴传输材料或两者。

[0023] 在装置中使用的磷光材料的环 A 和 B 中的可能的取代基可独立地选自下组, 该组由以下各项组成:

[0024] 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基, 以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基, 以及

[0025] 取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基以及取代的或未取代的烷基 - 芳基, 其中:

[0026] 该烷基、芳基或烷基 - 芳基中的一个或多个碳原子可由选自下组的一个原子或基团置换, 该组由以下各项组成:  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CONH-$ 、 $-C=N-$ 、 $-NH-$ 、 $-Si-$  以及  $-P-$  (其中这些原子  $-Si-$  和  $-P-$  基于它们的化合价含有取代基来达到中性),

[0027] 该烷基、芳基或烷基 - 芳基上的取代基选自下组, 该组由以下各项组成: 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基, 以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取

代基,以及

[0028] 该烷基、芳基或烷基-芳基可以另外地被连接至系链 Q 上,或该烷基、芳基或烷基-芳基可以经由两个点被附接至其核心环(A 或 B)上以形成一个稠合环或环系统。

[0029] 根据一个第二方面,在此提供一种有机电致发光装置,该装置包括:

[0030] 一对电极,该对电极包括一个阳极和一个阴极,以及

[0031] 安排在该对电极之间的一个或多个有机化合物层,其中该有机化合物层、或这些有机化合物层的一个或多个包含一种磷光材料;

[0032] 其中该磷光材料具有化学式(2):

[0033]  $ML_mL'_n$ (2)

[0034] 其中:

[0035] M是选自Ir、Pt、Rh、Pd、Ru以及0s的金属原子,

[0036] L是如以上所定义由化学式(1)表示的配体,

[0037] L'是与L特征不同的二齿配体,

[0038] m是选自1、2以及3的整数,并且

[0039] n是选自0、1以及2的整数。

[0040] 根据一个第三方面,在此提供了一种磷光材料,该磷光材料包含选自Ir、Pt、Rh、Pd、Ru以及0s的金属原子M和至少一个配体L的络合物,其中该配体L如以上所定义由化学式(1)表示。

[0041] 根据一个第四方面,在此提供了一种磷光材料,该磷光材料具有化学式(2):

[0042]  $ML_mL'_n$ (2)

[0043] 其中:

[0044] M是选自Ir、Pt、Rh、Pd、Ru以及0s的金属原子,

[0045] L是如以上定义由化学式(1)表示的配体,

[0046] L'是与L特征不同的二齿配体,

[0047] m是选自1、2以及3的整数,并且

[0048] n是选自0、1以及2的整数。

[0049] 根据一个第五方面,在此提供了一种用于生产磷光材料的方法,该方法包括:

[0050] 使金属M的前体络合物与配体L以适合产生一种产物的比例进行反应,该产物含有所希望数目的与金属M配位的配体L,可任选地接着:

[0051] 使该产物与另一种配体L'以某一比例进行反应,该比例适合向该产物中引入所希望数目的配体L',

[0052] 其中:

[0053] M是选自Ir、Pt、Rh、Pd、Ru以及0s的金属原子,

[0054] L是如以上定义由化学式(1)表示的配体,并且

[0055] L'是与L特征不同的二齿配体。

[0056] 根据一个第六方面,在此提供了一种有机电致发光装置,该装置包括该第三或第四方面的磷光材料。

[0057] 根据一个第七方面,在此还提供了该第三或第四方面的磷光材料在有机电致发光装置中的用途。

[0058] 根据一个第八方面,在此还提供了该第三或第四方面的磷光材料在有机电致发光装置中作为发射材料的用途。

[0059] 附图简要说明

[0060] 图 1 是根据本发明的一个第一实施方案的有机电致发光装置的基本结构的示意性图解。

[0061] 图 2 是根据本发明的一个第二实施方案的有机电致发光装置的基本结构的示意性图解。

[0062] 图 3 是根据本发明的一个第三实施方案的有机电致发光装置的基本结构的示意性图解。

[0063] 图 4 是根据本发明的一个第四实施方案的有机电致发光装置的基本结构的示意性图解。

[0064] 图 5 示出了室温下,以下例示为 10 的化合物的发射光谱。

[0065] 优选实施方案的详细说明

[0066] 用于本申请的有机电致发光装置中的磷光材料包含选自 Ir、Pt、Rh、Pd、Ru 以及 Os 的金属原子 M 和至少一个化学式 (1) 的配体 L 的络合物。

[0067] 该磷光材料在一些实施方案中可以是均配体的(即,含有属于由化学式 (1) 表示的配体 L 的范围内的相同的配体)。在替代性实施方案中,磷光材料可以是杂配体的(即,含有属于由化学式 (1) 表示的配体 L 的范围内的不同的配体,或含有至少一个属于由化学式 (1) 表示的配体 L 的范围内的配体和其他的配体(例如,具有以下所列的化学式 (5)、(6) 或 (7) 的二齿配体 L'))。

[0068] 表述“磷光材料”中的术语“材料”以其最广泛的意义使用来指代任何含有所要求的金属和化学式 (1) 的配体的化学物质,并且延伸至化合物、络合物、聚合物、单体以及类似材料。将理解的是,磷光材料的一些形式是聚合物形式。提及材料是“磷光的”表明该材料具有通过激子跃迁到基态,在激发后能够发光的特性。这典型地来自三重态激子态。

[0069] 磷光材料可以称为磷光络合物,或磷光有机金属络合物。

[0070] 根据一些实施方案,金属原子是 Ir。含有 Ir 作为金属原子的此类磷光材料可以称为磷光铱络合物。

[0071] 在磷光铱络合物的情况下,铱倾向于与目标配体形成六配位络合物。化学式 (1) 的配体在两个配位点处与铱配位。磷光材料可以包含至多 3 个化学式 (1) 的配体 L,或可以包含一个或两个化学式 (1) 的配体,以及一个或多个另外的配体。

[0072] 在其中金属原子是六配位的,并且络合物的所有配体是二齿的情况下,磷光材料可以包含 3 个二齿配体,确切地说,介于一个与三个之间的化学式 (1) 的配体 L,以及 0、1 或 2 个另外的配体 L'。

[0073] 磷光材料可以具有化学式 (2) :

[0074]  $ML_mL'_n$  (2)

[0075] 其中 M 和 L 如先前所定义,L' 是与 L 特征不同的二齿配体,m 是选自 1、2 以及 3 的整数,并且 n 是选自 0、1 以及 2 的整数。

[0076] 当金属原子是六配位的时,如在 Ir、Ru、Rh 或 Os 的情况下,  $m+n=3$ 。

[0077] 可能存在于磷光材料中的另外的配体 L' 的细节在以下陈述。

[0078] 在如 Pt 或 Pd 的一些金属原子的情况下,磷光材料可以包含 1 或 2 个化学式 (1) 的配体 L, 以及 0 或 1 个另外的二齿配体。因此,对于这些金属原子,在化学式 (2) 中,  $m+n=2$ 。

[0079] 环 A

[0080] 由化学式 (1) 表示的配体 L 含有一个 A 环, 该环是一个 5 元芳香族或非芳香族杂环, 它含有至少一个氮原子, 其中该氮原子可以结合(或被结合)至金属原子上。A 环中的其他 4 个原子可以选自碳(含有 H 或取代基)、氮(可任选地含有 H 或取代基)、氧以及硫原子。

[0081] 本申请所涵盖的 A 环的实例如下:

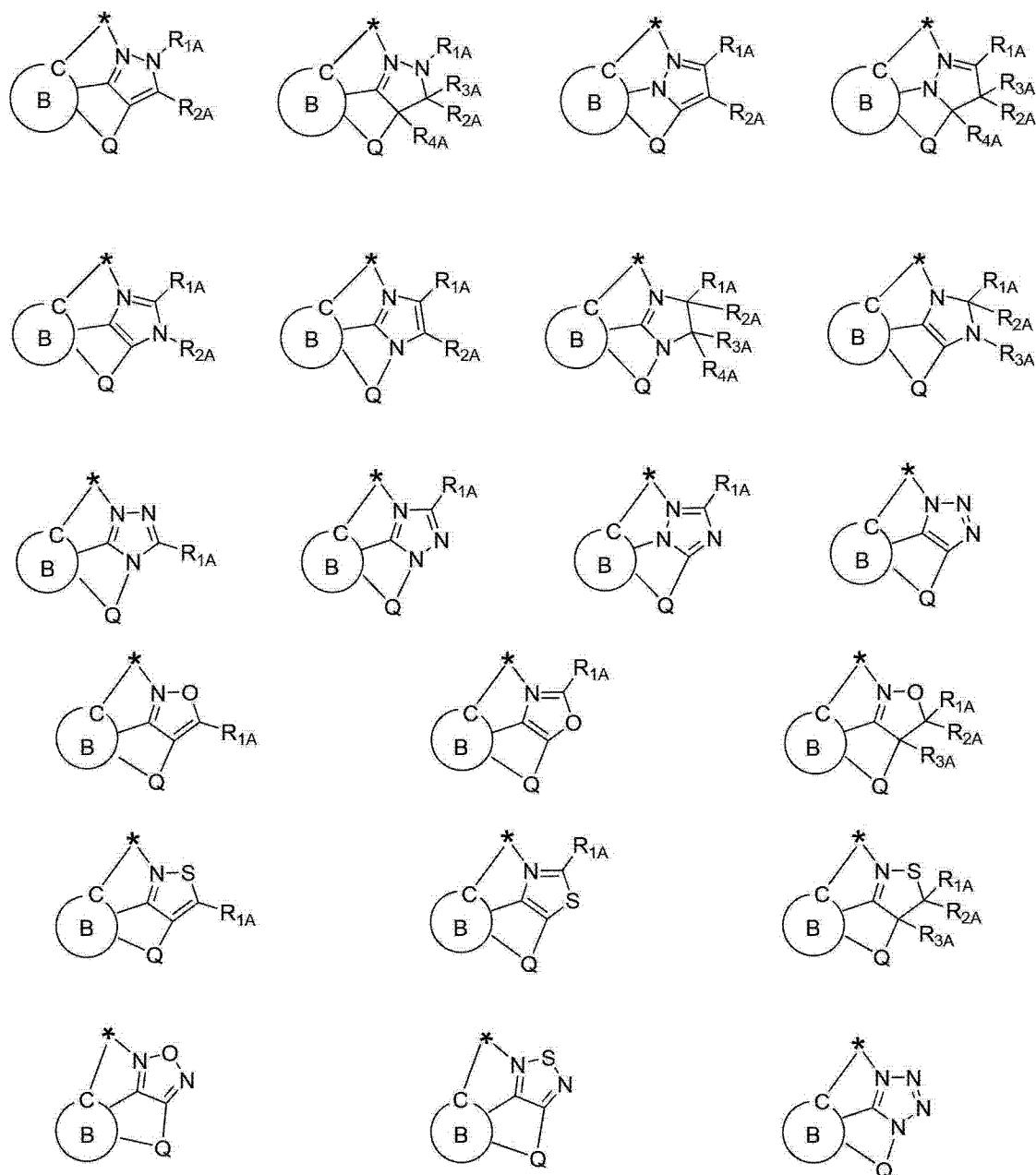
[0082] 含有 N 和 C 的环, 如吡唑、吡唑啉、咪唑、咪唑啉、三唑、四唑;

[0083] 含有 N、C 以及 O 的环, 如噁唑、噁唑啉、噁二唑;

[0084] 含有 N、C 以及 S 的环, 如噻唑、噻唑啉、噻二唑;

[0085] 以及它们的稠合的衍生物。这些环中的一些展示于但不限于以下实例:

[0086]



[0087] 根据一个实施方案,除了化学式(1)所示的氮原子,A环中的4个原子是碳或氮,其中这些碳原子含有H或一个取代基并且这些氮原子可以含有H或一个取代基。

[0088] A环的原子上的可能的取代基(例如,以上描绘的环A的实例中所示的取代基R<sub>1A</sub>至R<sub>4A</sub>)可以选自下组,该组由以下各项组成:

[0089] 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基,以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基,以及

[0090] 取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基以及取代的或未取代的烷基-芳基,其中:

[0091] 该烷基、芳基或烷基-芳基中的一个或多个碳原子可由选自下组的一个原子或基团置换,该组由以下各项组成:

[0092] -O-、-S-、-CO-、-CO<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-C≡C-、-NH-、-CONH-、-C=N-、-Si-以及-P-(其中这些原子-Si-和-P-基于它们的化合价含有取代基来达到中性),

[0093] 该烷基、芳基或烷基-芳基上的取代基选自下组,该组由以下各项组成:卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基,以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基,以及

[0094] 该烷基、芳基或烷基-芳基可以另外地被连接至系链Q上,或该烷基、芳基或烷基-芳基可以经由两个点被附接至环A上以形成一个稠合环或环系统。

[0095] 环B

[0096] 由化学式(1)表示的配体L含有一个B环,该环是一个5元或6元芳香族或非芳香族碳环或杂环,它含有一个碳原子,该碳原子被(或可以被)结合至金属原子上(如化学式(1)所示)。

[0097] 在B环中的其他4或5个原子选自碳(含有H或取代基)、氮(它可以是取代的或未取代的)、氧以及硫原子。如一些实例,B环可以选自下组,该组由以下各项组成:

[0098] 只含有C的环,如苯、环己烯、环己二烯、环戊烯以及环戊二烯;

[0099] 含有N和C的环,如吡啶、哒嗪、嘧啶、吡咯、吡唑、二氢吡啶、二氢哒嗪、二氢嘧啶、吡咯啉、吡唑啉;

[0100] 含有O和C的环,如吡喃、二噁英、呋喃、二氢吡喃、二氢呋喃;

[0101] 含有S和C的环,如噻吩、二氢噻吩;

[0102] 含有N、C以及O的环,如噁嗪、噁唑、二氢噁嗪;

[0103] 含有S、C以及O的环,如噁噻嗪、二氢噁噻嗪;

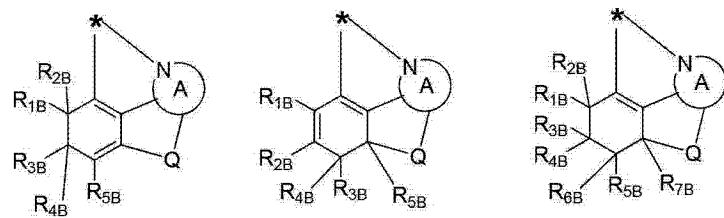
[0104] 含有N、C以及S的环,如噁唑;

[0105] 含有N、C、O以及S的环,如噁噻唑;

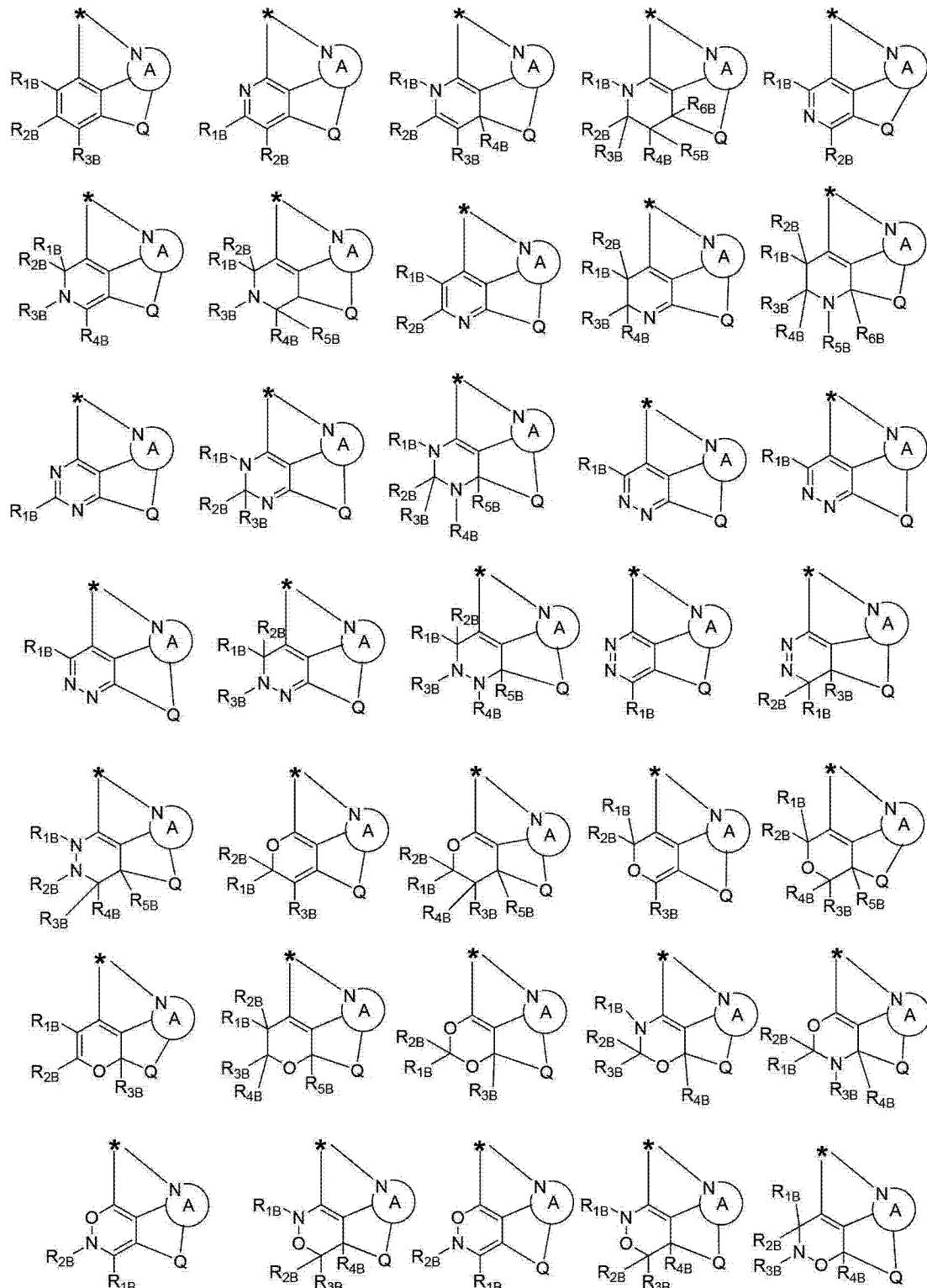
[0106] 以及它们的稠合的衍生物。

[0107] 用于环B的一些可能的环结构示例于但不限于以下实例:

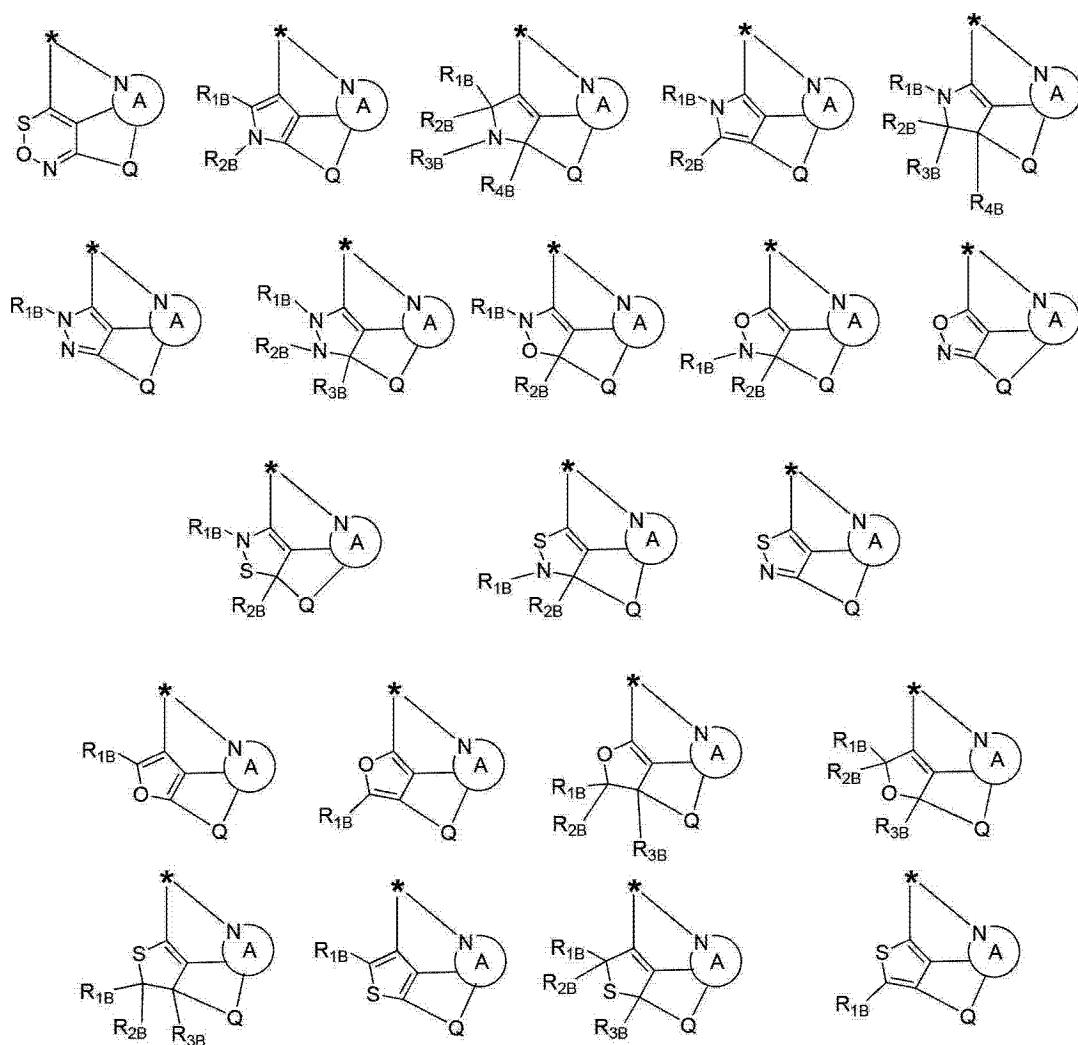
[0108]



[0109]



[0110]



[0111] 根据一个实施方案,除了所展示的碳原子,B环中的其他4或5个原子各自是碳、氮或硫。

[0112] B环的原子上的可能的取代基(例如,以上描绘的环B的实例中所示的取代基R<sub>1B</sub>至R<sub>6B</sub>)可以选自下组,该组由以下各项组成:

[0113] 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基,以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基,以及

[0114] -取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基以及取代的或未取代的烷基-芳基,其中:

[0115] 该烷基、芳基或烷基-芳基中的一个或多个碳原子可由选自下组的一个原子或基团置换,该组由以下各项组成:

[0116] -O-、-S-、-CO-、-CO<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-C≡C-、-NH-、-CONH-、-C=N-、-Si-以及-P-(其中这些原子-Si-和-P-基于它们的化合价含有取代基),

[0117] 该烷基、芳基或烷基-芳基上的取代基选自下组,该组由以下各项组成:卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基,以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基,并且

[0118] 该烷基、芳基或烷基-芳基可以另外地被连接在系链 Q 上, 或该烷基、芳基或烷基-芳基可以经由两个点被附接至环 B 上以形成一个稠合环或环系统。

[0119] 环 A 和 B 如化学式 (1) 所示通过一个直接的共价键连接。

[0120] 环 A 和 B 还经由一个系链 Q 连接。

[0121] 系链 Q

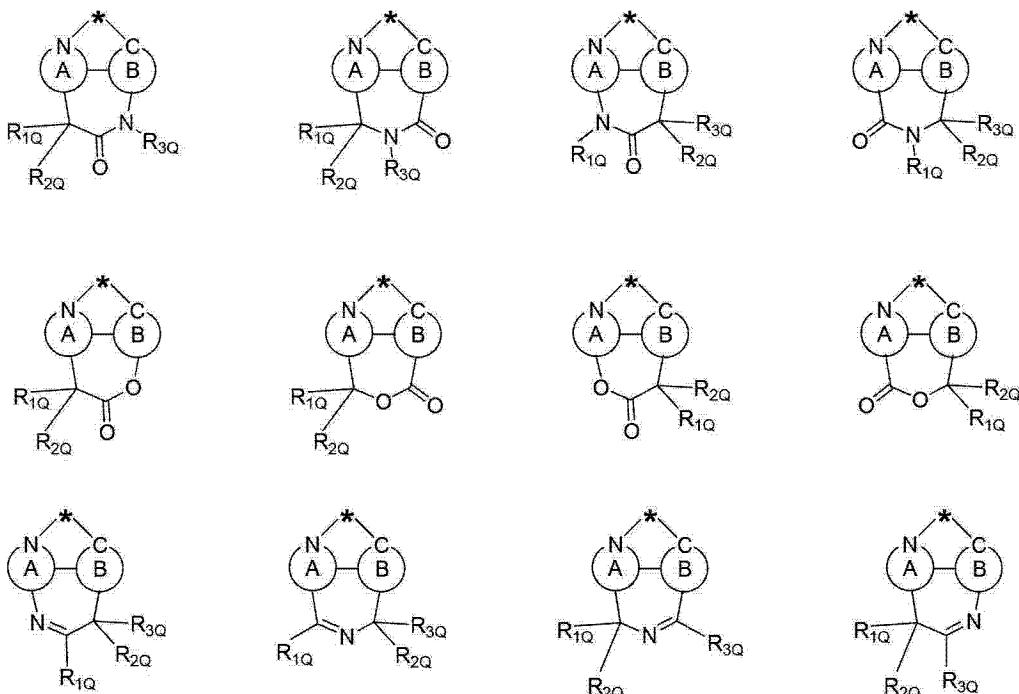
[0122] Q 是一个长度介于 3 与 20 个碳原子之间的直链、支链或环状烷基、芳基或烷基-芳基系链, 其中:

[0123] 该系链中的一个或多个碳原子可以由 -O-、-S-、-CO-、-CO<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-C≡C-、-NH-、-CONH-、-C=N-、-Si- 以及 -P- 置换(其中这些原子 -Si- 和 -P- 基于它们的化合价含有取代基),

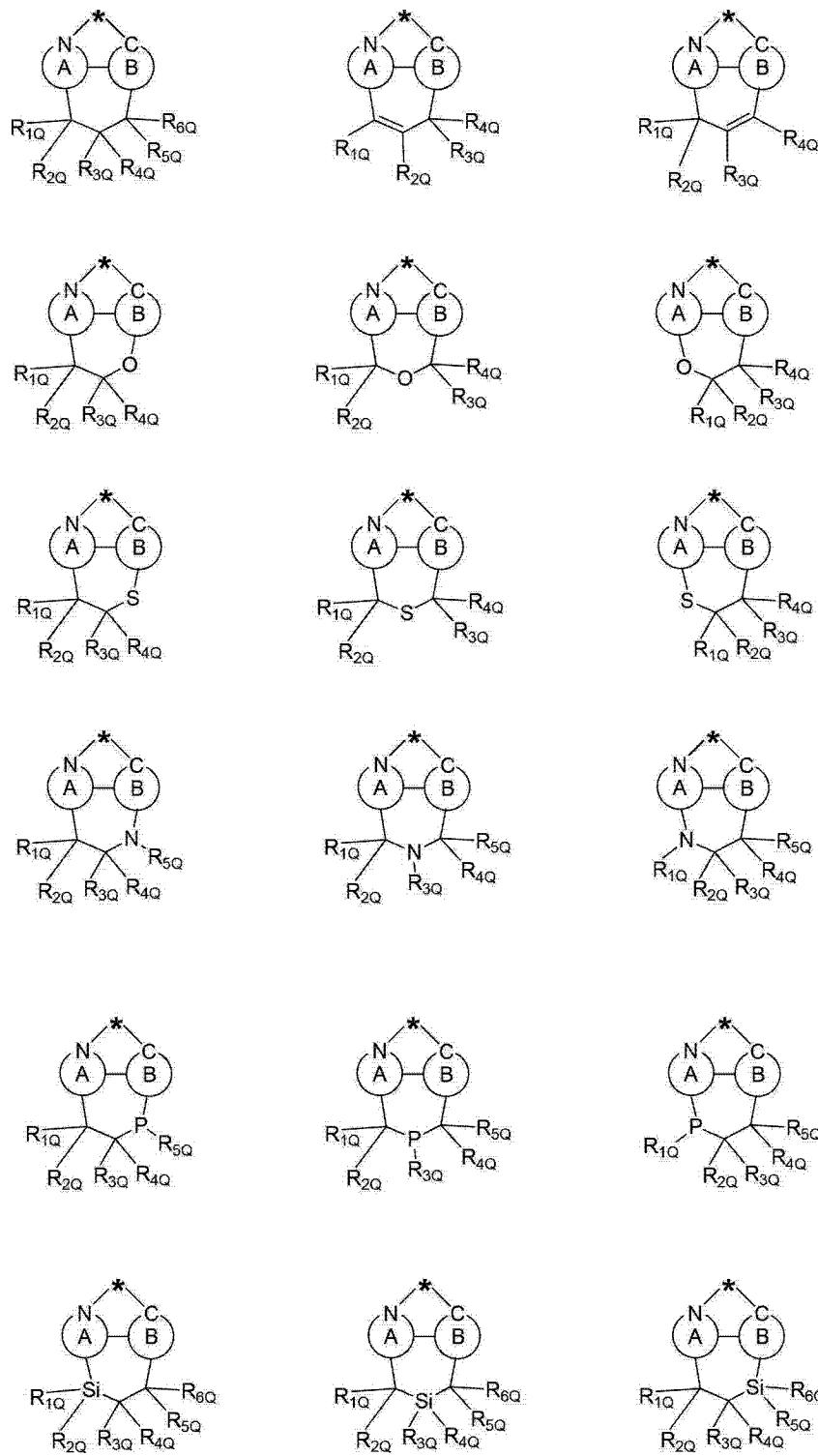
[0124] 该系链的任何碳、氮、硅或磷原子可以含有一个或多个选自下组的取代基(例如, 以下描绘为 R<sub>1Q</sub> 至 R<sub>6Q</sub> 的那些), 该组由以下各项组成: 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、芳基、烷基、杂芳基、炔基、甲硅烷基, 以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基, 或两个取代基可以一起形成一个环或稠合的环系统。该环或稠合的环系统可以可任选地被附接或稠合至环 A 和 B 的一者或两者。

[0125] 合适的系链 Q 的实例包括但不限于以下各项:

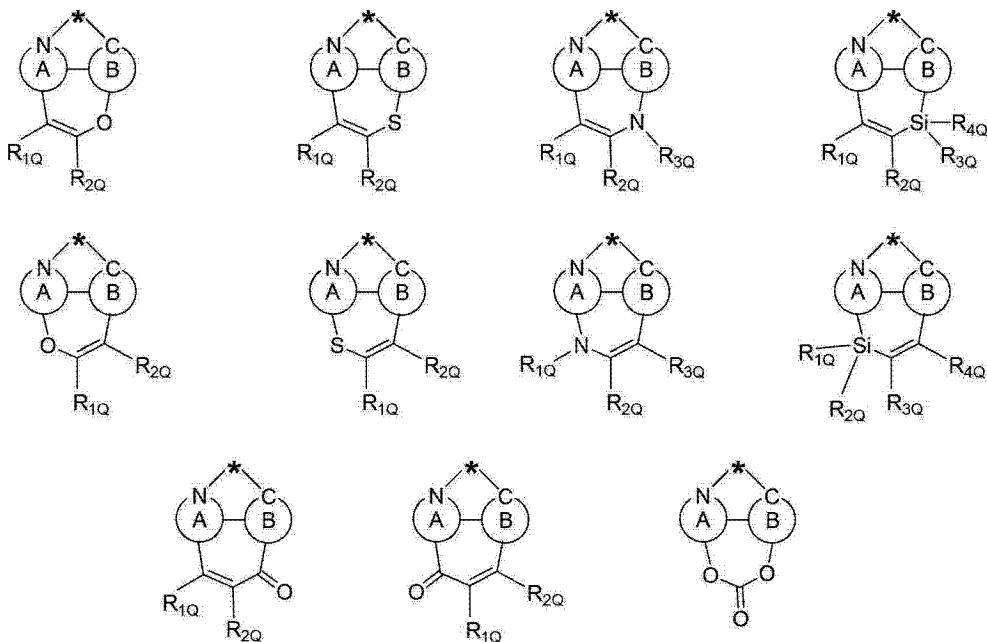
[0126]



[0127]



[0128]

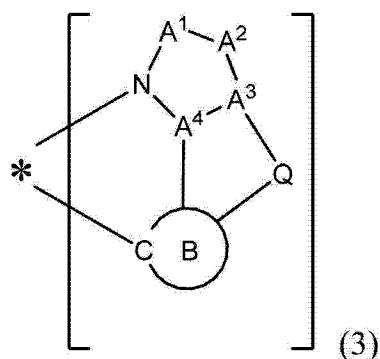


[0129] 应指出的是,系链长度为至少 3 个碳原子。当与来自 A 和 B 环的原子组合时,这导致形成最小的 7 元环。长度为 4 个原子(是碳,或碳的取代物)的系链形成一个 8 元环,等等,从而增大系链长度。

[0130] 配体 L 的具体实施方案

[0131] 根据一个实施方案,配体 L 具有化学式 (3) :

[0132]



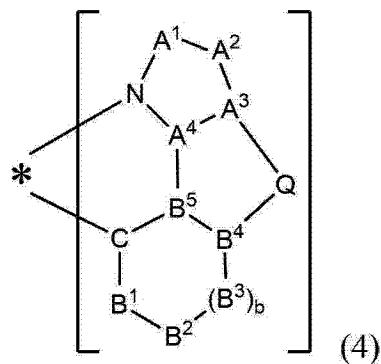
[0133] 其中 Q 和环 B 如先前所定义,并且其中:

[0134]  $A^1$  和  $A^2$  各自独立地选自下组,该组由以下各项组成:C、N、O 以及 S,其中该 C 或 N 可以是取代的或未取代的,

[0135]  $A^3$  和  $A^4$  选自下组,该组由以下各项组成:C 和 N,其中该 C 可以是取代的或未取代的。

[0136] 根据一个实施方案,配体 L 具有化学式 (4) :

[0137]



[0138] 其中 Q 如先前所定义，并且其中：

[0139] A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 各自独立地选自下组，该组由以下各项组成：C、N、O 以及 S，其中该 C 或 N 可以是取代的或未取代的，

[0140] A<sup>3</sup> 和 A<sup>4</sup> 选自下组，该组由以下各项组成：C 和 N，其中该 C 可以是取代的或未取代的，

[0141] B<sup>1</sup> 和 B<sup>2</sup> 各自独立地选自下组，该组由以下各项组成：C、N、O 以及 S，其中该 C 或 N 可以是取代的或未取代的，

[0142] B<sup>3</sup>，当存在时，选自下组，该组由以下各项组成：C、N、O 以及 S，其中该 C 或 N 可以是取代的或未取代的，

[0143] b 是 0 或 1，

[0144] B<sup>4</sup> 选自下组，该组由以下各项组成：C 和 N，其中该 C 可以是取代的或未取代的，并且

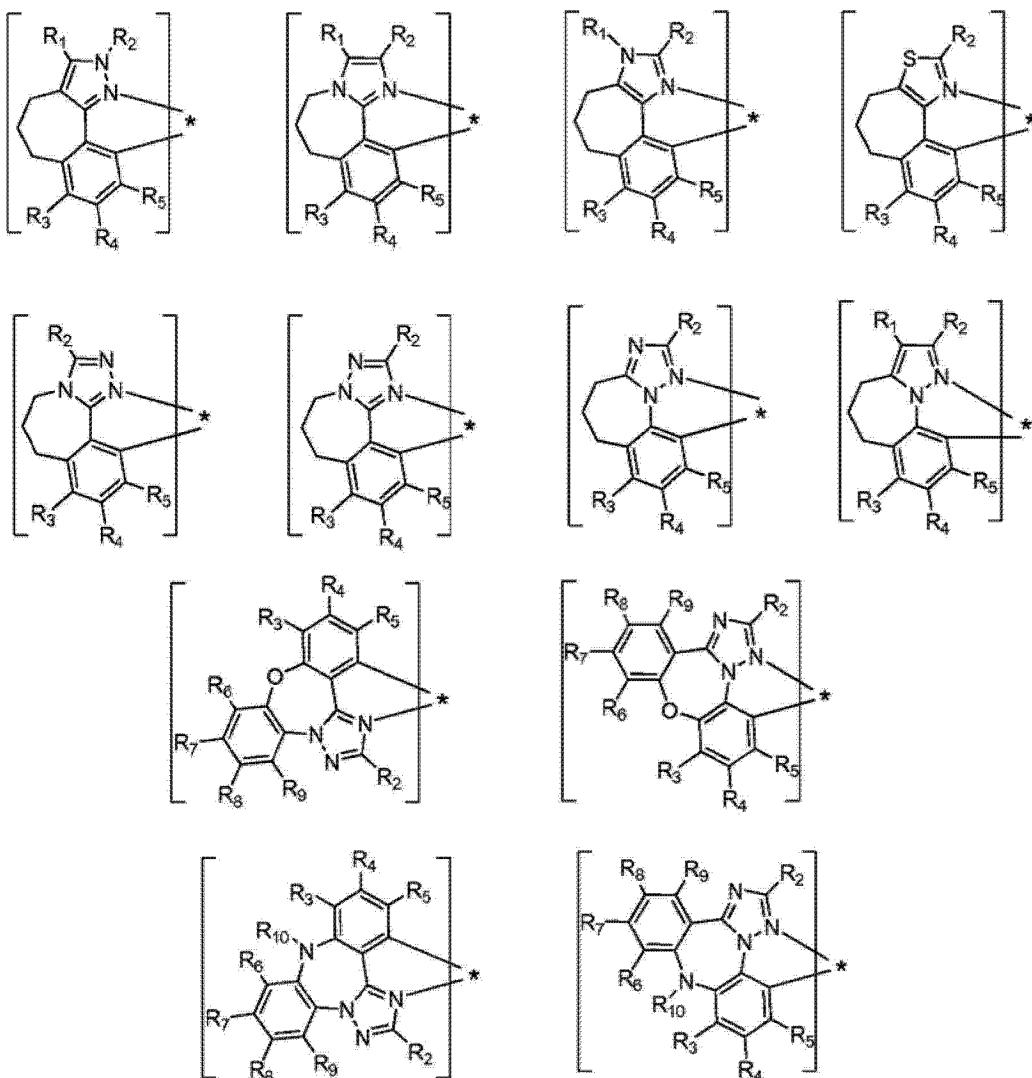
[0145] B<sup>5</sup> 是 C。

[0146] A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、B<sup>1</sup>、B<sup>2</sup> 以及 B<sup>3</sup>（当存在时）上的可任选的取代基如先前对于环 A 和 B 的可任选的环取代基所述。

[0147] 根据一些实施方案，A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 是 C 或 N，其中该 C 或 N 是未取代的或取代的。根据一些实施方案，B<sup>1</sup>、B<sup>2</sup> 和 B<sup>3</sup>（当存在时）选自 C、N 或 S，其中该 C 或 N 是未取代的或取代的。

[0148] 合适的配体 L 的实例包括但不限于以下各项：

[0149]



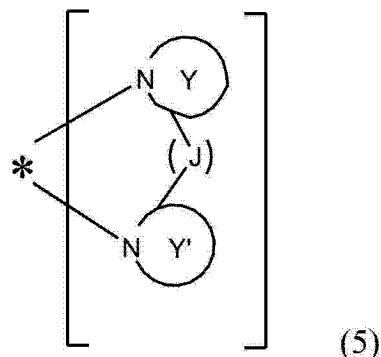
[0150] 其中：

- [0151] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> 以及 R<sub>10</sub> 可独立地选自下组, 该组由以下各项组成 :
- [0152] 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基, 以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基, 以及
- [0153] 取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基以及取代的或未取代的烷基 - 芳基, 其中 :
- [0154] 该烷基、芳基或烷基 - 芳基中的一个或多个碳原子可由选自下组的一个原子或基团置换, 该组由以下各项组成 :
- [0155] -O-、-S-、-CO-、-CO<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-C≡C-、-NH-、-CONH-、-C=N-、-Si- 以及 -P- (其中这些原子 -Si- 和 -P- 基于它们的化合价含有取代基),
- [0156] 该烷基、芳基或烷基 - 芳基上的取代基选自下组, 该组由以下各项组成 : 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基, 以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基。
- [0157] 另外的配体 L'

[0158] 总体而言,当化学式(1)的配体L的数目不足以填满对金属原子的所有配位点时,本领域已知的任何配体可以用作可与金属原子络合的另外的配体。这些配体可以是单齿的,或多齿的,如二齿的、三齿的、四齿的或诸如此类。二齿配体是优选的。

[0159] 根据一些实施方案,另外的配体L'是二齿的。一些实例是具有以下所列的化学式(5)、(6)以及(7)的那些:

[0160]



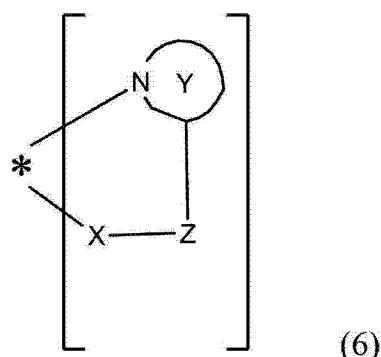
[0161] 其中:

[0162] 环Y是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的5元、6元或7元杂环,如该化学式所示含有至少一个氮原子,该氮原子可与星号(\*)处的金属原子结合,

[0163] 环Y'是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的5元、6元或7元杂环,并且如该化学式所示含有至少一个氮原子,该氮原子可与星号(\*)处的金属原子结合,并且

[0164] 环Y和Y'通过一个直接的共价键或如化学式(5)所示经由一个连接体J连接,其中J,当存在时,是B、C、O、N、P、Si或S原子,该原子与环Y和Y'两者共价键合,并且该原子取决于其化合价可以是取代的或未取代的;

[0165]



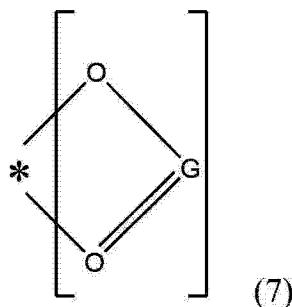
[0166] 其中:

[0167] 环Y如先前所定义,

[0168] Z是一个配体组分,该配体组分经由一个共价键与环Y连接,并且经由X与金属原子连接,并且

[0169] X是可与星号(\*)处的金属M结合的N、O、S或P原子,其中该N或P原子是未取代的或取代的;

[0170]



[0171] 其中：

[0172] G 是一个包含一个或两个取代的或未取代的碳原子的配体组分, 该配体组分与两个 O 原子共价连接, 并且

[0173] 这些 O 原子可各自与星号(\*) 处的金属 M 结合。

[0174] Y 和 Y'

[0175] 对于化学式 (5) 和 (6) 的每一个, Y 和 Y' 各自独立地选自 5 元、6 元或 7 元杂环, 这些杂环可以是未取代的或被一个或多个取代基取代。Y 和 Y' 如化学式 (5) 和化学式 (6) 所示含有至少一个氮原子。

[0176] 在 Y 和 Y' 环中的其他 4、5 或 6 个原子选自碳(含有 H 或取代基)、氮(它可以是取代的或未取代的)、氧、硫以及硅(它可以是取代的或未取代的)原子。

[0177] 如一些实例, Y 和 Y' 环(含有至少一个氮原子)可以选自下组, 该组由以下各项组成：

[0178] 含有 N 和 C 的环, 如 : 吡唑、吡唑啉、咪唑、咪唑啉、三唑、四唑、吡咯烷、吡咯啉、吡咯、咪唑烷、吡唑烷、哌啶、吡啶、二氢吡啶、哌嗪、二氢哌嗪、吡嗪、哒嗪、二氢哒嗪、二氢嘧啶、嘧啶、二氢三嗪、三嗪、氮杂卓、二氢氮杂卓、四氢氮杂卓、氮杂环庚烷、二氮杂卓、二氢二氮杂卓、四氢二氮杂环庚烷、二氮杂环庚烷；

[0179] 含有 N、C 以及 O 的环, 如 : 噻唑、噻唑啉、噻二唑、二噻唑、噻三唑、吗啉、噻嗪、二氢噻嗪、噻二嗪、二氢噻二嗪；

[0180] 含有 N、C 以及 S 的环, 如 : 嘧唑、噻唑啉、噻二唑、硫代吗啉、噻嗪、二氢噻嗪；

[0181] 含有 N、C、O 以及 S 的环, 如 : 噻噻唑；

[0182] 以及它们的稠合的衍生物；

[0183] 以及以上环的含硅变体。

[0184] Y 和 Y' 环的原子上的可能的取代基可独立地选自下组, 该组由以下各项组成：

[0185] 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基, 以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基, 以及

[0186] 取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基以及取代的或未取代的烷基 - 芳基, 其中：

[0187] 该烷基、芳基或烷基 - 芳基中的一个或多个碳原子可由选自下组的一个原子或基团置换, 该组由以下各项组成：

[0188]  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-C = N-$ 、 $-Si-$  以及  $-P-$  (其中这些原子  $-Si-$  和  $-P-$  基于它们的化合价含有取代基),

[0189] 该烷基、芳基或烷基 - 芳基上的取代基选自下组, 该组由以下各项组成: 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基、甲硅烷基, 以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基, 并且

[0190] 该烷基、芳基或烷基 - 芳基可以另外地被连接至配体的另一个环上, 或该烷基、芳基或烷基 - 芳基可以经由两个点被附接至目标环上以形成一个稠合环或环系统。

[0191] 配体组分 J

[0192] J, 当存在时, 选自 B、C、O、N、P、Si、S, 它取决于其化合价可以是取代的或未取代的。此类取代基可以独立地选自:

[0193] 一个长度介于 1 与 20 个碳原子之间的直链、支链或环状烷基、芳基或烷基 - 芳基基团, 其中该直链、支链或环状烷基、芳基或烷基 - 芳基基团中的一个或多个碳原子可以由  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-C = N-$  置换, 并且其中该直链、支链或环状烷基、芳基或烷基 - 芳基基团中的任何碳或氮原子可以含有一个或多个选自下组的取代基, 该组由以下各项组成: 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、芳基、烷基、杂芳基、炔基、甲硅烷基, 以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基, 或两个取代基可以一起形成一个环或稠合的环系统; 或

[0194] 5 元、6 元以及 7 元碳环或杂环, 它们本身可以是未取代的或取代的。

[0195] 5 元、6 元以及 7 元碳环或杂环的实例包括:

[0196] 含有 C 的环, 如: 苯;

[0197] 含有 N 和 C 的环, 如: 吡咯烷、吡咯啉、吡咯、咪唑烷、咪唑啉、咪唑、吡唑烷、吡唑啉、吡唑、三唑、四唑、哌啶、哌啶、二氢吡啶、哌嗪、二氢哌嗪、哌嗪、哒嗪、二氢哒嗪、二氢嘧啶、嘧啶、二氢三嗪、三嗪、氮杂卓、二氢氮杂卓、四氢氮杂卓、氮杂环庚烷、二氮杂卓、二氢二氮杂卓、四氢二氮杂环庚烷、二氮杂环庚烷;

[0198] 含有 N、C 以及 O 的环, 如: 噻唑啉、噻唑、噻二唑、二噻唑、噻三唑、吗啉、噻嗪、二氢噻嗪、噻二嗪、二氢噻二嗪;

[0199] 含有 N、C 以及 S 的环, 如: 嘧唑啉、嘧唑、嘧二唑;

[0200] 含有 N、C、O 以及 S 的环, 如: 噻噻唑、硫代吗啉、噻嗪、二氢噻嗪; 以及

[0201] 以上环的含硅变体。

[0202] 配体组分 Z

[0203] Z 是一种配体组分, 该配体组分经由一个共价键与环 Y 连接, 并且经由 X 与金属原子连接。

[0204] 在配体组分 Z 的情况下, 术语“配体组分”指代可位于环 Y 与原子 X 之间、配体通过其而附接到金属原子上的任何基团或部分。如一个实例, 该配体组分可以选自:

[0205] 一个长度介于 1 与 20 个碳原子之间的直链、支链或环状烷基、芳基或烷基 - 芳基基团, 其中: 该配体组分中的一个或多个碳原子可以由  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-C = N-$ 、 $-Si-$  以及  $-B-$  置换(其中该  $-Si-$  和  $-B-$  基于它们的化合价含有取代基), 并且其中该配体组分的任何碳、氮、硅或硼原子可以含有一个或多个选自下组的取代基, 该组由以下各项组成: 卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、

羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、芳基、烷基、杂芳基、炔基、甲硅烷基，以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基，或两个取代基可以一起形成一个环或稠合的环系统；或

[0206] 5元、6元以及7元碳环或杂环，它们可以是未取代的或取代的。

[0207] 5元、6元以及7元碳环或杂环的实例包括：

[0208] 含有C的环，如：苯；

[0209] 含有N和C的环，如：吡咯烷、吡咯啉、吡咯、咪唑烷、咪唑啉、咪唑、吡唑烷、吡唑啉、吡唑、三唑、四唑、哌啶、哌啶、二氢吡啶、哌嗪、二氢吡嗪、哌嗪、哌嗪、二氢哌嗪、二氢嘧啶、嘧啶、二氢三嗪、三嗪、氮杂卓、二氢氮杂卓、四氢氮杂卓、氮杂环庚烷、二氮杂卓、二氢二氮杂卓、四氢二氮杂环庚烷、二氮杂环庚烷；

[0210] 含有N、C以及O的环，如：噁唑啉、噁唑、噁二唑、二噁唑、噁三唑、吗啉、噁嗪、二氢噁嗪、噁二嗪、二氢噁二嗪；

[0211] 含有N、C以及S的环，如：噻唑啉、噻唑、噻二唑；

[0212] 含有N、C、O以及S的环，如：噁噻唑、硫代吗啉、噁嗪、二氢噁嗪；以及

[0213] 以上环的含硅变体。

[0214] 配体组分X

[0215] X选自：N、O、S或P原子。X与星号(\*)处的金属M形成单价键。

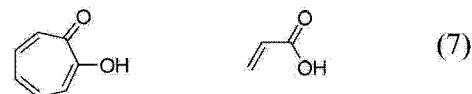
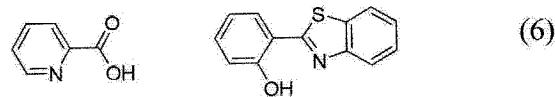
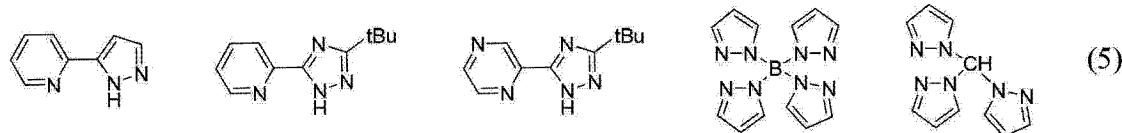
[0216] 当原子X是N或P时，该N和P原子可以含有一个或多个取代基，这些取代基选自下组，该组由以下各项组成：烷基、芳基、烷基-芳基（其中该烷基、芳基、烷基-芳基中的一个或多个碳原子可以由N、O、S、P或Si置换，考虑到原子的化合价，所述置换原子含有H或所要求的另一种取代基）、卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、炔基或甲硅烷基。

[0217] 配体组分G

[0218] G是一种包含一个或两个取代的或未取代的碳原子的配体组分，并且可以另外地形成一个稠合环系统的部分。合适的取代基包括：烷基、芳基、烯基、杂芳基、卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、炔基、甲硅烷基以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基。可任选地，两个取代基可以一起形成一个环或稠合的环系统。G经由一个单键或双键与两个O原子共价连接。

[0219] 化学式(5)、(6)和(7)的配体L'的实例包括以下各项：

[0220]



[0221] 络合物：

[0222] 如以上所述，磷光材料可以具有化学式 (2)：

[0223]  $ML_mL'_n$  (2)

[0224] 其中 M 和 L 如先前所定义， $L'$  是与 L 特征不同的二齿配体，m 是选自 1、2 以及 3 的整数，并且 n 是选自 0、1 以及 2 的整数。根据一个实施方案， $m+n=3$ 。

[0225] 将以上所述的各种实施方案组合，本发明的一个实施方案的磷光材料具有化学式 (2)：

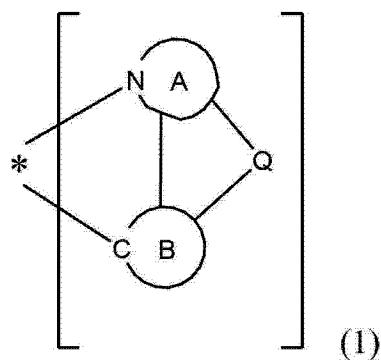
[0226]  $ML_mL'_n$  (2)

[0227] 其中：

[0228] M 选自 Ir、Pt、Rh、Pd、Ru 以及 Os，

[0229] L 是化学式 (1) 的配体：

[0230]



[0231] 其中：

[0232] 环 A 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元杂环，如化学式 (1) 所示含有至少一个氮原子，该氮原子与星号 (\*) 处的金属原子结合，

[0233] 环 B 是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的 5 元或 6 元碳环或杂环，如化学式 (1) 所示含有一个碳原子，该碳原子与星号 (\*) 处的金属原子结合，

[0234] 环 A 和 B 如化学式 (1) 所示通过一个直接的共价键连接，

[0235] 环 A 和 B 经由一个系链 Q 连接，其中

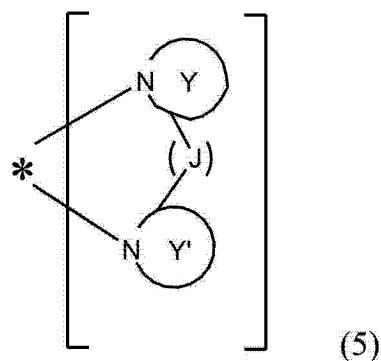
[0236] Q 是一个长度介于 3 与 20 个碳原子之间的直链、支链或环状烷基、芳基或烷基 - 芳

基系链，其中该系链中的一个或多个碳原子可以由 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-C=N-$ 、 $-Si-$ 以及 $-P-$ 置换，其中这些原子 $-Si-$ 和 $-P-$ 基于它们的化合价含有取代基，并且其中该系链的任何碳、氮、硅或磷原子可以含有一个或多个选自下组的取代基，该组由以下各项组成：卤素、氰基、酰胺、亚胺、酰亚胺、脒、胺、硝基、羟基、醚、羰基、羧基、碳酸酯、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、膦酸酯、硫醚、砜、亚砜、烯基、芳基、烷基、杂芳基、炔基、甲硅烷基，以及含有可被聚合的官能团或聚合物链的取代基，或两个取代基可以一起形成一个环或稠合的环系统，其中该环或稠合的环系统可以可任选地附接或稠合至环A和B的一者或两者上。

[0237]  $m$ 是选自1、2以及3的整数，

[0238]  $L'$ 是选自化学式(5)、化学式(6)以及化学式(7)的配体的二齿配体：

[0239]



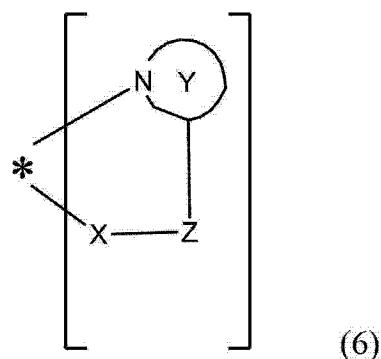
[0240] 其中：

[0241] 环Y是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的5元、6元或7元杂环，如该化学式所示含有至少一个氮原子，该氮原子与星号(\*)处的金属原子结合，

[0242] 环Y'是一个未取代的或被一个或多个取代基取代的5元、6元或7元杂环，并且如该化学式所示含有至少一个氮原子，该氮原子与星号(\*)处的金属原子结合，并且

[0243] 环Y和Y'通过一个直接的共价键或如化学式(5)所示经由一个连接体J连接，其中J，当存在时，是B、C、O、N、P、Si或S原子，该原子与环Y和Y'两者共价结合，并且该原子取决于其化合价可以是取代的或未取代的；

[0244]



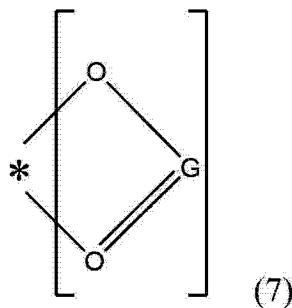
[0245] 其中：

[0246] 环Y如先前所定义，

[0247] Z是一个配体组分，该配体组分经由一个共价键与环Y连接，并且经由X与金属原子连接，并且

[0248] X 是与星号(\*) 处的金属 M 结合的 N、O、S 或 P 原子, 其中该 N 或 P 原子是未取代的或取代的;

[0249]



[0250] 其中

[0251] G 是一个包含一个或两个取代的或未取代的碳原子的配体组分, 该配体组分与两个 O 原子共价连接; 并且

[0252] 这些 O 原子各自与星号(\*) 处的金属结合,

[0253] n 是选自 0、1 以及 2 的整数, 并且

[0254] m+n=2 或 3。

[0255] 磷光材料的制备

[0256] 本发明的磷光材料可以使用如(例如)描述在以下各项中的合成程序来制备, 即:

[0257] Nonoyama, M., 日本化学会志(Bull. Chem. Soc. Jpn.) , 1974, 47, 767

[0258] Sergey Lamansky, Peter Djurovich, Drew Murphy, Feras Abdel-Razzaq, Raymond Kwong, Irina Tsyba, Manfred Bortz, Becky Mui, Robert Bau, 以及 Mark E. Thompson 无机化学(Inorg. Chem.) 2001, 40, 1704-1711

[0259] Sergey Lamansky, Peter Djurovich, Drew Murphy, Feras Abdel-Razzaq, Hae-Eun Lee, Chihaya Adachi, Paul E. Burrows, Stephen R. Forrest 以及 Mark E. Thompson 美国化学会志(J. Am. Chem. Soc.) . 2001, 123, 4304-4312

[0260] 磷光材料可以简单地通过以下步骤来制备, 即:

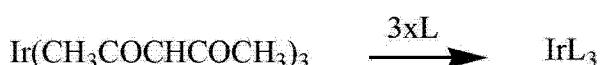
[0261] 使金属 M 的前体络合物与配体 L 以适合产生一种产物的比例进行反应, 该产物含有所希望数目的与金属 M 配位的配体 L, 可任选地接着:

[0262] 使该产物与另一种配体 L' 以某一比例进行反应, 该比例适合向该产物中引入所希望数目的配体 L'。

[0263] 此技术的一个实例将在以下使用 Ir 作为代表金属进行描述。然而, 应理解的是, 含有其他金属的相应的磷光材料可以通过相应的技术来制备。

[0264] 在一个实例中, 使 Ir (作为金属) 的一种前体络合物, 即包含可取代的配体(在此情况下, 3 个 CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub> 配体) 的前体络合物与 3 摩尔当量的配体 L 反应以产生 Ir(L)<sub>3</sub>。

[0265]



[0266] 在另一个实例中, 使包含可取代的配体的一种 Ir 前体络合物(在此情况下, 络合物是 IrCl<sub>3</sub> • 3H<sub>2</sub>O, 并且配体是 -Cl 和 H<sub>2</sub>O) 与 2 摩尔当量的配体 L 反应产生 [IrL<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>, 并且使此产物与另一摩尔当量的配体 L 反应以产生 IrL<sub>3</sub>。

[0267]



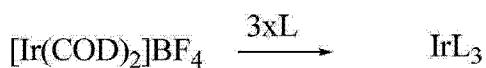
[0268] 在另一个实例中,使包含可取代的配体的一种 Ir 前体络合物(在此情况下,络合物是  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,并且配体是  $-\text{Cl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ )与 2 摩尔当量的配体 L 反应产生  $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ ,并且使此产物与一摩尔当量的配体 L' 反应以产生  $\text{IrL}_2\text{L}'$ 。

[0269]



[0270] 在另一个实例中,使 Ir 在 +1 氧化态下具有可取代的配体(如  $n^2$  哈普托数中的烯配体,此情况下是 1,5- 环辛二烯)的一种前体络合物与 3 摩尔当量的配体 L 反应以直接产生  $\text{IrL}_3$ 。

[0271]



[0272] 化学术语定义:

[0273] 术语“杂环”、“杂环的”或“杂环基团”在化学领域中被充分了解,并且被用于指代具有介于一个与五个之间的环、以及介于 3 至 50 个之间(优选 5 至 20 个)的环原子,其中至少一个原子是杂原子的任何环状基团。在某些实施方案中,杂环基团确切地是 5 元、6 元或 7 元杂环基团(一个单环的杂环基团),然而这些基团的可任选的取代基可以形成与主杂环稠合的第二个环。杂原子可以选自 O、N、S、Si 以及 P 的一种或多种。杂环基团的一个子类是杂芳香族(或杂芳基)基团,这些杂芳香族基团是含有一种或多种选自 O、N 以及 S 中的一个或多个的杂原子的芳香族基团。此类杂芳香族基团也可以属于芳基的定义之内。可构成磷光材料中某些部分的杂环基团的一些具体的实例在以上进行了概述。“杂环基团”、“杂芳香族基团”,或“杂芳基”的其他实例包括:咪唑、苯并咪唑、吡咯、呋喃、噻吩、苯并噻吩、噁二唑啉、二氢吲哚、咔唑、吡啶、喹啉、异喹啉、苯醍、吡唑啉、咪唑烷、哌啶等的部分。

[0274] 术语“环状的”以其最广泛的意义使用来指代具有介于 3 与 50 个之间的环原子的环状基团以及连接的或稠合的环系统,它们可以是碳环的(只含有碳环原子)或杂环的(含有碳原子和至少一个杂原子),并且可以是饱和的或不饱和的。环的数目适当地介于 1 与 5 之间,优选是 1 或 2。在 5 元、6 元以及 7 元环状基团的情况下,这些是含有 5、6 或 7 个环原子的单环。在一些实施方案中,环状基团是碳环,也就是含有碳原子作为环原子的环。在其中环原子的数量未确定的其他实例中,环状基团可以含有一个具有任何合适数量的环原子的单环,或至多 5 个各自含有任何合适数量的环原子的连接的或稠合的环。

[0275] 术语“烷基”指代包含介于 1 与 20 个之间的碳原子的直链或支链烷基或环烷基。这些烷基衍生自烷烃。直链烷基的实例包括:甲基、丙基或癸基,并且支链烷基的实例包括:异丁基、叔丁基或 3- 甲基 - 己基。环烷基的实例包括环己基以及稠合的烷基环状的环系统。

[0276] 术语“芳基”或“芳基基团”在化学领域被充分了解,并且被使用来指代任何芳香族取代基。优选地,芳香族取代基含有从 1 个芳香族环,至 4 个稠合的芳香族环,以及介于 5 与 50 个之间的环原子。芳香族基团是环形共轭的分子实体,它们含有  $4n+2$  个离域  $\pi$  电子,其中  $n=0$  或一个正整数(Hückel 4n+2 法则)。遵循此法则的任何芳香族基团都在芳基的定义之内。芳基可以是碳环的(即,只含有碳和氢)或可以是杂芳香族的(即,含有碳、氢,

以及至少一个杂原子)。芳基可以是单环的,如苯基,或多环芳基,如萘基或蒽基。芳基的实例包括:苯基、联苯基、联三苯基、萘基、蒽基、芘基等。术语“芳基”还用来描述具有任何取代度的芳香族环。

[0277] 术语“烷基-芳基”指代含有与芳基相连的烷基的基团。

[0278] 术语“系链”指代将两个基团,如两个环A和B连接在一起的链。

[0279] 术语“卤素”或卤指代氟、氯、溴以及碘。

[0280] 术语酰胺指代含有基团 $-C(O)NRR'$ 的取代基,其中R和R'选自H、烷基、芳基或烷基-芳基基团,这些基团在先前已定义过。术语“酰亚胺”指代含有基团 $-C(O)NRC(O)R'$ 的取代基,其中R和R'选自H、烷基、芳基或烷基-芳基基团。术语“亚胺”指代含有基团 $-C(=NR)R'$ 的取代基,其中R和R'选自H、烷基、芳基或烷基-芳基基团。术语“脒”指代含有基团 $-C(=NR)NR'R''$ 的取代基,其中R、R'和R''选自H、烷基、芳基或烷基-芳基基团。

[0281] 术语“胺”指代氨基基团 $-NH_2$ ,并且还指代仲和叔烷氨基、芳氨基以及烷基芳氨基基团。“芳氨基”的实例包括:二苯氨基、二甲苯氨基、异丙基二苯氨基、叔丁基二苯氨基、二异丙基二苯氨基、二叔丁基二苯氨基、二萘氨基、萘基苯氨基等。“烷氨基”的实例包括二甲氨基、二乙氨基、二己氨基等。

[0282] “硝基”指代 $-NO_2$ 。“氰基”指代 $-C \equiv N$ 。“羟基”指代 $-OH$ 。

[0283] “醚”指代含有醚基 $R-O-R'$ 的基团,其中R和R'选自H、烷基、芳基或烷基-芳基基团,这些基团在先前已定义过。

[0284] “羰基”指代含有羰基 $-C=O$ 的取代基。作为例子,此类基团包括:酮(-COR)、醛(-CHO)、羧酸(-CO<sub>2</sub>H)、烯酮( $-C=O-CR=CR'R''$ )、酯(-CO<sub>2</sub>R)、酰卤(-CO 卤素)、酸酐( $-C(=O)-O-C(=O)-R'$ )以及碳酸酯 $R-O-C(=O)-O-R'$ ,其中R、R'和R''各自是烷基或芳基基团。“羧基”指代含有羧酸酯基( $RCO_2^-$ )的取代基,其中作为例子,R是烷基或芳基。“氨基甲酸酯”指代含有氨基甲酸酯基基团 $-O-C(=O)-NRR'$ 的取代基,其中R和R典型地是烷基或芳基,或可以一起形成一个环。

[0285] “膦”指代 $-PR_2$ ,其中R选自H、烷基、芳基或烷基-芳基。“磷酸酯”指代含有PO<sub>4</sub>基团的取代基,具有任何合适的端基如H、芳基和/或烷基。实例包括 $-OP(=O)-(OR)_2$ ,其中每个R独立地是H、烷基、芳基等。“膦酸酯”指代从化学式 $O=P(OR)_2R'$ 的膦酸酯去除一个原子而衍生出的部分。

[0286] “硫醚”指代 $-SR$ ,其中作为例子,R是H、烷基或芳基。“砜”指代含有单元 $-S(=O)_2-$ 的基团,如 $-S(=O)_2-R$ ,其中作为例子,R是烷基或芳基。“亚砜”指代含有单元 $-S(=O)-$ 的基团,如 $-S(=O)-R$ ,其中作为例子,R是烷基或芳基。

[0287] “烯基”指代长度介于2与20个碳原子之间的、含有至少一个 $-C=C-$ 基的烃链。实例包括:乙烯基、烯丙基(包括其取代的变体)以及丙烯基、丁烯基、庚烯基、己烯基等的所有异构体。“炔基”指代长度介于2与20个碳原子之间的、含有至少一个 $-C \equiv C-$ 基的烃链。实例包括:丙炔基、丁炔基、庚炔基、己炔基等。

[0288] “甲硅烷基”指代化学式 $-SiR_3$ (其中R是任何取代基,如H、烷基、芳基等)的部分以及甲硅烷基醚 $-SiR'_2OR''$ ,其中R'和R''是任何合适的取代基如烷基、芳基,以及烷基-芳基等。另外的实例包括:三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、乙烯基二甲基甲硅烷基、丙基二甲基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、三苯

基甲硅烷基等。

[0289] 根据一些实施方案，配体可以含有包含可被聚合的官能团或聚合物链的取代基。该官能团或聚合物链可以经由任何合适的二价连接基团(可称之为 $-R_{linker}-$ )而连接。二价连接基团的实例包括： $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N$  烷基 $-$ 、 $-N$  芳基 $-$ 、 $-$  烷基 $-$ (如 $-(CH_2)_x-$ )、 $-CO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-$  芳基 $-$ 、 $-$  杂芳基 $-$ ，以及它们的组合。作为例子，组合包括 $-O-$  芳基 $-$ 、 $-NH-$  芳基 $-$ 、 $-N$  烷基 $-$  芳基 $-$ 、 $-(CH_2)_x-$  芳基 $-$ 。

[0290] 可被聚合的官能团包括 $-R_{linker}-$  ‘ $CR_1=CHR_2$ ’，其中 $R_{linker}$  如以上所定义， $R_1$  是氢、烷基、芳基或杂芳基，并且 $R_2$  是氢、卤素原子、硝基、乙酰基、丙烯酸酯基团、酰胺基、氰基、羧酸酯基团、磺酸酯基团、芳基、烷基或杂环基团。这些取代基中的每一个可以进一步被一个或多个另外的取代基取代，这些另外的取代基选自先前所定义的 A 环的可能的取代基的范围。单体片段的附接点是经由标为‘C的碳原子。单体可随后被聚合以形成磷光材料的聚合物形式。可被聚合的官能团的其他实例包括：氨基酸、内酰胺、羟基酸、内酯、芳基卤、硼酸、炔烃、环氧化物以及磷酸二酯。

[0291] 当一对取代基一起形成一个环或稠合的环系统时，该环可以是大小介于 5 与 20 个原子之间的单环，其中该环是碳环的或杂环的(即，这些原子选自碳和杂原子)，或大小介于 5 与 50 个原子之间、并且含有 2 至 4 个环的稠合的环系统。该稠合的环系统还可以与目标化合物的其他环——如化学式 (1) 的配体 L 的情况中的 A 或 B 环，进行稠合。合适的环以及稠合环的实例包括以上在环状的情况下所描述的那些。

#### [0292] 磷光材料的特性

[0293] 通过选择对于环 A 和 B 的环原子的适当组合，以及这些环上的取代基、一个或多个辅助配体 L'，以及系链 Q 的长度和特征，有可能控制来自材料的磷光发射的颜色。因此，本发明的磷光材料可用来制造有机电致发光装置，这些装置可以被调谐成产生从 400 至 800nm 的发射颜色。

#### [0294] 有机电致发光装置

[0295] 本发明提供了一种有机电致发光装置，该装置包括：

[0296] 一对电极，该对电极包括一个阳极和一个阴极，以及

[0297] 安排在该对电极之间的一个或多个有机化合物层，其中该有机化合物层、或这些有机化合物层的一个或多个包含以上所述的磷光材料。

[0298] 根据本发明的有机电致发光装置由对齐在阳极与阴极之间的一个或多个有机化合物层组成。

[0299] 这个或这些有机层可由以下各项构成：

[0300] 一个掺杂有本发明的磷光材料的单层，或

[0301] 其中至少一个层可掺杂有本发明的磷光材料的多层，或

[0302] 其中至少一个层可完全由本发明的磷光材料组成的多层。

[0303] 在本申请的有机电致发光装置中，包含以上所述的本申请的磷光材料的有机化合物层可以单独地，或与电极对(阴极和阳极)之间的其他层(如果存在任何其他层)一起形成。合适的形成技术包括真空沉积或溶液法。

[0304] 有机化合物层的厚度可优选小于至多 10  $\mu m$ 、更优选小于 0.5  $\mu m$ 、甚至更优选为 0.001 至 0.5  $\mu m$ 。

[0305] 现在将通过参考附图进一步详细地描述本发明的具体实施方案,这些附图展示了一系列的用于本发明的装置的可能安排。应理解的是,这些实施方案只以举例的方式提供,而不旨在限制本发明的范围。

[0306] 本申请的实施方案的有机电致发光装置可以如图1所示具有只包含化学式(1)所定义的化合物的一个单层结构,或如图2、3和4所示是具有两个或更多个层的多分层结构。

[0307] 更确切地说,图1是本发明的有机电致发光装置的第一个实施方案的示意性截面。在图1中,有机电致发光装置包括:衬底1、阳极2(沉积在衬底1上)、发射层3(沉积在阳极2上)以及阴极4(沉积在发射层3上)。在此实施方案中,发射层3形成了一个单有机化合物型层。此单层可以基于其自身特性,或通过该材料与主体或掺杂剂的特性的组合,完全由具有空穴传输能力、电子传输能力以及发光能力(与电子和空穴的重组有关联)的一种化合物组成。根据一些实施方案,本申请的磷光材料可以充当掺杂剂。根据其他的实施方案,本申请的磷光材料可以充当空穴或电子传输层。

[0308] 在图1中,发射层3可优选具有5nm至1μm、更优选5至50nm的厚度。

[0309] 图2示出了本发明的有机电致发光装置的另一个实施方案,该装置是多层型装置的形式,包括空穴传输层5和电子传输层6。

[0310] 参考图2,有机电致发光装置包括衬底1和阳极2(沉积在衬底1上)。空穴传输层5沉积在阳极2上。电子传输层6沉积在空穴传输层5上,并且阴极4沉积在电子传输层6上。在此实施方案中,空穴传输层5和电子传输层6可以含有本申请的磷光材料作为一种或多种掺杂剂来形成发射层3。

[0311] 在图2的实施方案中,空穴传输层5和电子传输层6各自可以具有5nm至1μm、更优选5nm至50nm的厚度。

[0312] 图3示出了本发明的有机电致发光装置的另一个实施方案,该装置是多层型装置的形式,包括空穴传输层5、发射层3和电子传输层6。在图3中,有机电致发光装置包括:衬底1、阳极2(沉积在衬底1上)、空穴传输层5(沉积在阳极2上)、发射层3(沉积在空穴传输层5上)、电子传输层6(沉积在发射层3上)以及阴极4(沉积在电子传输层6上)。在此实施方案中,空穴传输层5、发射层3以及电子传输层6各自可以通过分别使用一种空穴传输化合物、一种发射化合物以及一种电子传输化合物来形成,或作为这些种类的化合物的一种混合物来形成。本申请的磷光材料可以形成发射层3,或是空穴传输层5的组分(如掺杂剂),或是电子传输层6的组分(如掺杂剂)。

[0313] 图4示出了本发明的有机电致发光装置的另一个实施方案,该装置具有多个层,包括:空穴注入层7、空穴传输层5、发射层3以及电子传输层6。在图4中,有机电致发光装置包括:衬底1、阳极2(沉积在衬底1上)、空穴注入层7(沉积在阳极2上)、空穴传输层5(沉积在空穴注入层7上)、发射层3(沉积在空穴传输层5上)、电子传输层6(沉积在发射层3上)以及阴极4(沉积在电子传输层6上)。在此实施方案中,空穴注入层7、空穴传输层5、发射层3以及电子传输层6各自可以通过分别使用一种空穴注入化合物、一种空穴传输化合物、一种发射化合物以及一种电子传输化合物来形成,或作为这些种类的化合物的一种混合物来形成。本申请的磷光材料可以形成发射层,或是空穴传输层5或电子传输层6的组分(如掺杂剂)。

[0314] 在图1、2、3和4中,每个层可以通过真空沉积或湿法使用低分子量或聚合物化合

物或低分子量和聚合物化合物的混合物来形成。层 3、5 和 6 的各厚度的范围可以优选从 1nm 至 1 μm。阴极和阳极的各厚度可以优选为 100 至 200nm。

[0315] 在图 1、2、3 和 4 所示的装置中的有机层结构分别表示基本结构，使得该结构可以取决于所要求的特征而被适当地优化。合适的修改的实例包括并入一个或多个另外的层。

[0316] 例如，空穴传输层可以改变为包括空穴注入层(沉积在阳极上)和空穴传输层(沉积在空穴注入层上)。

[0317] 除了图 1、2、3 和 4 中的那些，该装置结构的其他更具体的实施方案显示如下，但并不限于这些装置结构。

[0318] (1) 阳极 / 空穴传输层 / 发射层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极

[0319] (2) 阳极 / 空穴注入层 / 发射层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极

[0320] (3) 阳极 / 电荷阻挡层 / 空穴传输层 / 发射层 / 电子传输层 / 阴极

[0321] (4) 阳极 / 空穴传输层 / 发射层 / 电子传输层 / 电荷阻挡层 / 阴极

[0322] (5) 阳极 / 无机半导体 / 电荷阻挡层 / 空穴传输层 / 发射层 / 电荷阻挡层 / 阴极

[0323] (6) 阳极 / 电荷阻挡层 / 空穴传输层 / 发射层 / 电子传输层 / 电荷阻挡层 / 阴极

[0324] (7) 阳极 / 电荷阻挡层 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 发射层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极

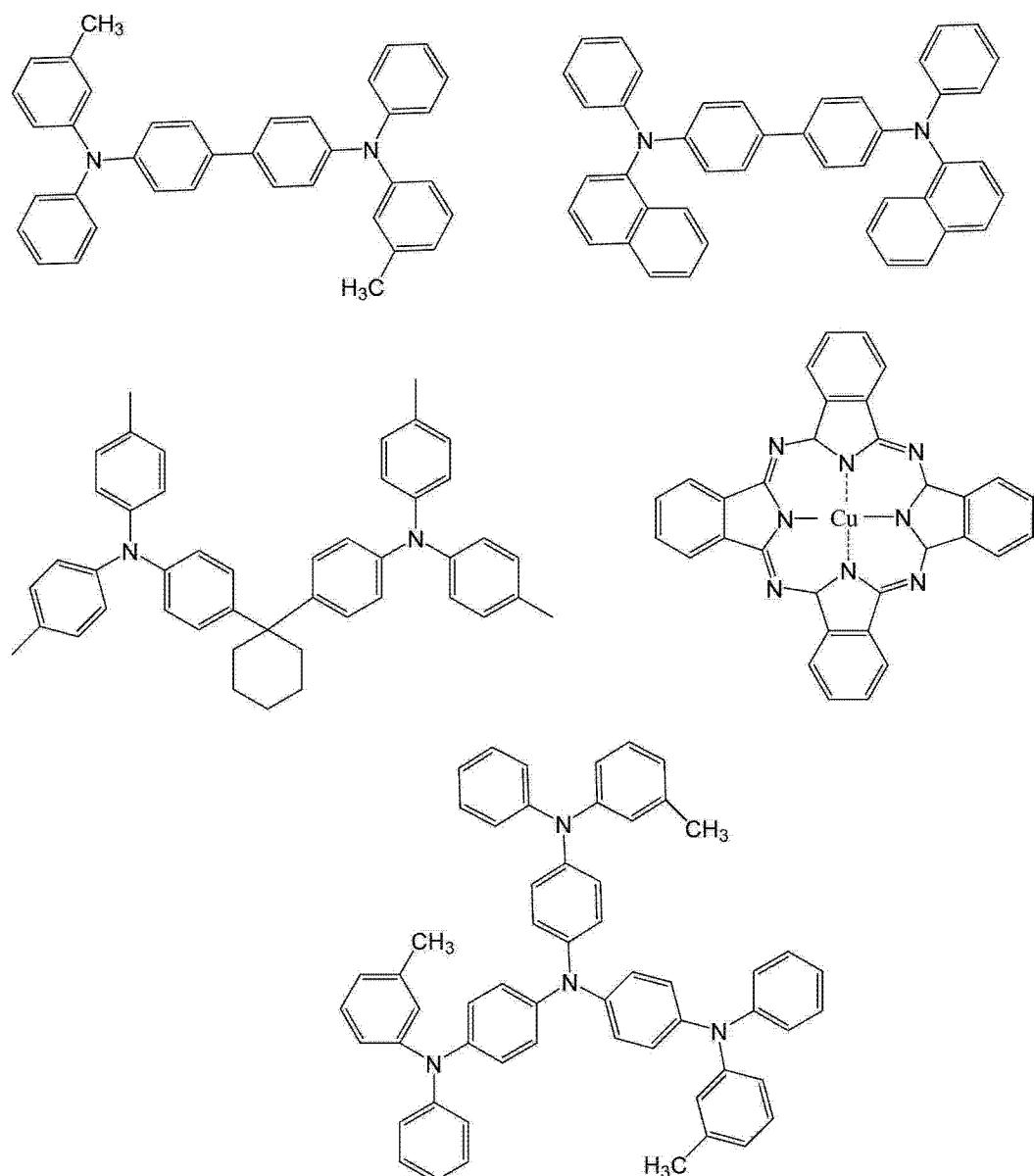
[0325] (8) 阳极 / 电荷阻挡层 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 发射层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 电荷阻挡层 / 阴极

[0326] 在以上所述的实施方案中，尽管不是限制，但更优选的装置结构是 (1)、(2)、(3)、(7) 以及 (8)。根据一些实施方案，本申请的磷光材料可以形成为发射层，或为空穴传输层或电子传输层中的掺杂剂。根据一些实施方案，提供的是本申请的磷光材料在有机电致发光装置中作为发射材料，或在空穴传输层中作为掺杂剂，或在电子传输层中作为掺杂剂的用途。

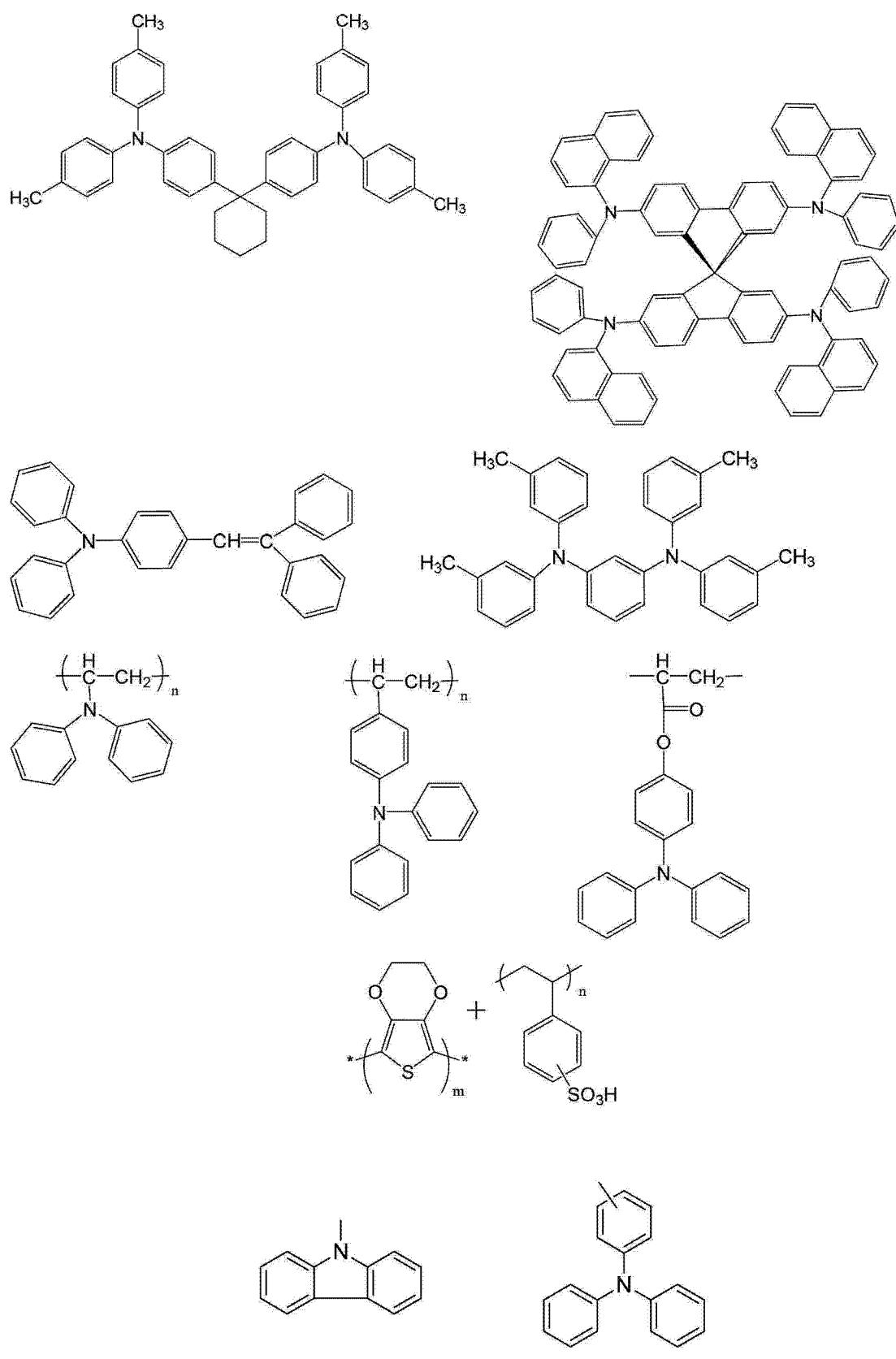
[0327] 在一些实施方案中，本申请的磷光材料可以与空穴注入材料、空穴传输化合物(或材料)、电子传输化合物和 / 或另外的发射化合物中的一种或多种组合使用，这些材料或化合物的实例可包括以下各项：

[0328] 示例性的空穴传输材料 / 化合物包括：

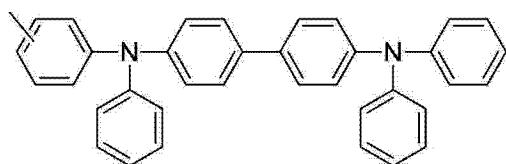
[0329]



[0330]

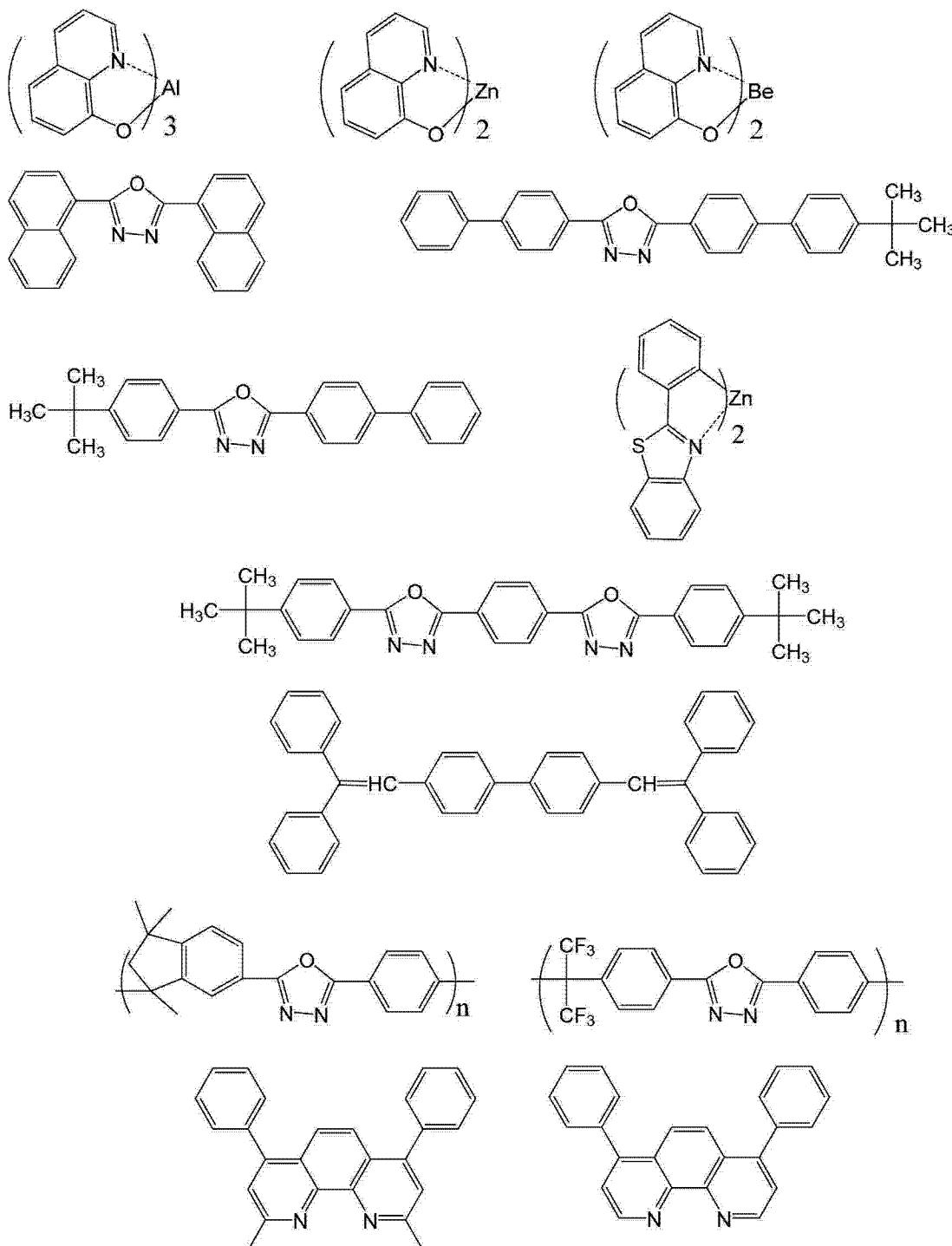


[0331]

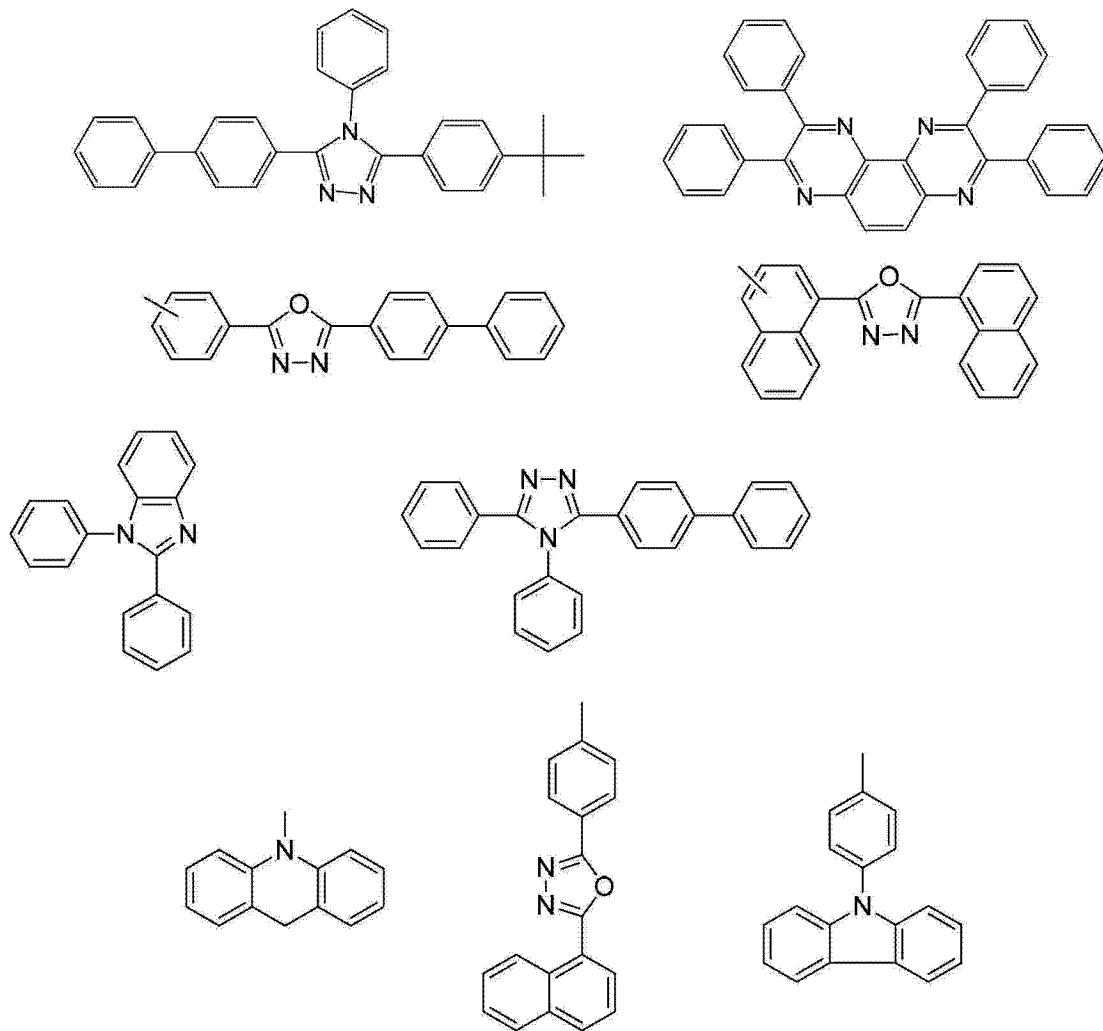


[0332] 示例性的电子传输材料 / 化合物包括：

[0333]



[0334]



[0335] 至于用于阳极的材料(例如图中的 2),优选使用具有大功函数的材料,该材料的实例可包括:金属,如金、铂、镍、钯、钴、硒、钒以及它们的合金;金属氧化物,如氧化锡、氧化锌、铟锌氧化物(IZO)和铟锡氧化物(ITO)以及导电聚合物,如 PEDOT:PSS、聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩以及它们的衍生物。这些化合物可以单独使用或以两个或更多个种类的组合使用。

[0336] 至于用于阴极的材料(例如图中的 4),优选使用具有小功函数的,通常低于 4.0eV 的材料,该材料的实例可包括:金属,如钠、镁、钙、锂、钾、铝、铟、银、铅、铬以及它们的合金,或氧化物。

[0337] 如实施方案(3)至(8)所提及,电荷阻挡层可以沉积在任一个电极邻近处以避免电流漏泄。至于电荷阻挡材料,优选使用无机化合物,该化合物的实例可包括:氧化铝、氟化锂、氧化锂、氧化铯、氧化镁、氟化镁、氧化钙、氟化钙、氮化铝、氧化钛、氧化硅、氮化硅、氮化硼、氧化钒。

[0338] 用于本发明的有机电致发光装置的衬底(例如,图中所示的 1)可包括由任何合适的材料,如金属或陶瓷制成的不透明的衬底,或由任何合适的透明材料,如玻璃、石英、塑料等制成的透明衬底。

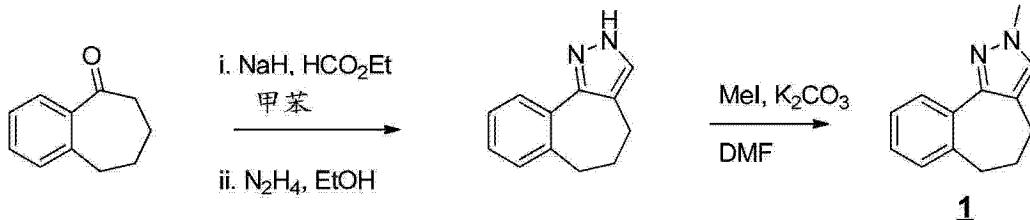
[0339] 本申请的装置能以堆叠的有机电致发光(EL)装置的形式提供。本申请还延伸至包含本发明的有机电致发光装置的电子装置,包括显示器和光源。

[0340] 实例

[0341] 将在以下通过制备实例和装置实例详细描述本发明，但不旨在将本发明限于这些实例。

[0342] 实例 1

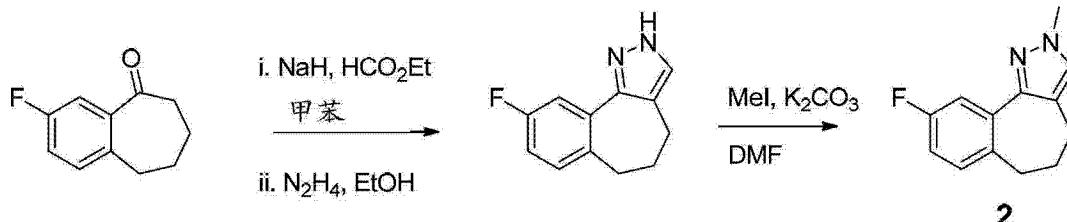
[0343]



[0344] 在 0° C 下逐滴向 NaH (80%, 1.9g, 62.8mmol) 在甲苯 (100mL) 的悬浮液中添加 6, 7, 8, 9- 四氢 -5H- 苯并 [7] 轮烯 -5- 酮 (5g, 31.2mmol) 和甲酸乙酯 (5mL, 61.4mmol) 在甲苯 (50mL) 中的溶液。完成添加后，添加甲醇 (0.01mL) 并且将反应加温到室温。2h 后，将该反应经由添加水性 NH<sub>4</sub>Cl (20mL) 来猝灭，并且萃取至 EtOAc (100mL) 中、经 MgSO<sub>4</sub> 干燥并且将溶剂蒸发。将粗产物溶解在 EtOH (50mL) 中并且添加水合肼 (2.3mL, 36.8mmol)。将该反应混合物在 95° C 的油浴温度下加热。1.5 小时后对反应进行后处理 (work up)。将该溶液冷却到室温并且将溶剂减压蒸发。从庚烷进行沉淀得到粗 N-H 吡唑，该 N-H 吡唑不经进一步纯化而使用。<sup>1</sup>H NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.78–7.74 (1H, m, ArH), 7.47 (1H, s, pzH), 7.26–7.20 (3H, m, ArH), 2.86–2.80 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.12–2.00 (2H, m, CH<sub>2</sub>)。将粗吡唑 (4g, 21.7mmol) 以及 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3g, 21.7mmol) 吸收于 DMF (10mL) 中。然后添加碘代甲烷 (1.4mL, 21.7mmol) 并且允许该反应混合物在 80° C 的油浴温度下搅拌 1 小时。然后允许该反应冷却至室温并且用水 (100mL) 稀释并用 EtOAc (50mL) 萃取。有机相用水 (2x100mL) 再洗涤两次。组合的有机相经 MgSO<sub>4</sub> 干燥，并且蒸发溶剂，得到经 <sup>1</sup>H NMR 分析比例为 6:1 的 N- 甲基化的吡唑的混合物。在二氧化硅上通过色谱法进行纯化 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 作为洗脱液)，得到 2.8g (产率 65%) 所希望的 N- 甲基吡唑 **1** (NOESY 确定为第一种洗脱的异构体)。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.97–7.93 (1H, m, ArH), 7.27–7.16 (4H, m, 3xArH and pzH), 3.92 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.83–2.70 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.13–2.00 (2H, m, CH<sub>2</sub>)。该产物通过 GC-MS 确定, m/z=198。

[0345] 实例 2

[0346]

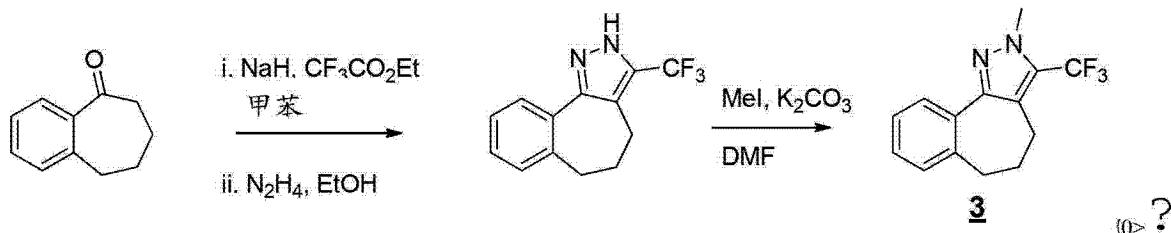


[0347] 在 0° C 下向 NaH (0.58g, 19.5mmol) 在甲苯 (100mL) 的悬浮液中逐滴添加 2- 氟 -6, 7, 8, 9- 四氢 -5H- 苯并 [7] 轮烯 -5- 酮 (2mL, 13mmol) 和甲酸乙酯 (1.6mL, 19.5mmol) 在甲苯 (50mL) 中的溶液。完成添加后，添加甲醇 (0.05mL, 1.302mmol) 并且允许反应在室温下搅拌。观察到气体释放。1.5 小时后，由 <sup>1</sup>H NMR 监测反应并且显示出大约 50% 的转换。然后添加另外的 1 当量的 NaH (0.58g) 和 1.5 当量的 EtOCHO (1.5mL) 并且允许

反应在室温下搅拌过夜。通过<sup>1</sup>H NMR分析，反应被视为完全。将该反应经由添加水性NH<sub>4</sub>Cl(50mL)来猝灭，并且萃取至EtOAc(100mL)中。将有机相用水(100mL)和盐水(100mL)洗涤，经无水MgSO<sub>4</sub>干燥并且将溶剂蒸发。然后将粗反应产物吸收于EtOH(50mL)中并且添加水合肼(0.98mL, 19.5mmol)。将该反应在90°C的油浴温度下加热1小时并且然后冷却至室温并浓缩溶剂。粗产物沉淀并且用庚烷洗涤并分离成黄色固体(2.2g,产率84%)。<sup>1</sup>H NMR(200MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.50–7.44(2H, m, ArH and pzH), 7.18–7.10(1H, m, ArH), 6.94–6.85(1H, m, ArH), 2.86–2.77(4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.10–2.97(2H, m, CH<sub>2</sub>)。将粗吡唑(5g, 24.7mmol)吸收于DMF(25mL)中，并且添加碘代甲烷(2.3mL, 37.1mmol)和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(5.1g, 37.1mmol)。将该反应混合物在100°C的油浴温度下加热1小时。然后将反应冷却至室温，用水(100mL)稀释并用EtOAc(50mL)萃取。然后将有机相用水(2x100mL)洗涤两次，经MgSO<sub>4</sub>干燥并且将溶剂蒸发。获得呈6:1的区域异构体的混合物的粗产物(由<sup>1</sup>H NMR分析)。在硅石上通过色谱法进行纯化(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>至CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中的2%的MeOH作为洗脱液)。所希望的N-甲基吡唑<sup>2</sup>被分离为第一种洗脱异构体(3.2g,产率60%)并且由NOESY确定。<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.70–7.67(1H, m, ArH), 7.20(1H, s, pzH), 7.11–7.07(1H, m, ArH), 6.88–6.83(1H, m, ArH), 3.91(3H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.79–2.73(4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.02–1.99(2H, m, CH<sub>2</sub>)。

[0348] 实例3

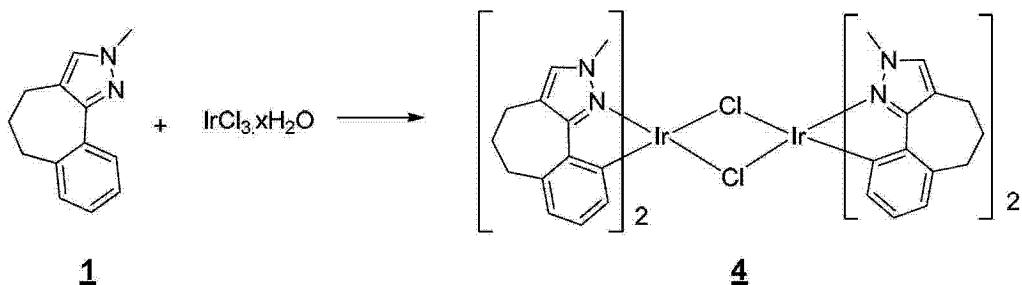
[0349]



[0350] 将氢化钠(2.00g, 66.8mmol)悬浮在THF(100mL)中，并且逐滴添加6,7,8,9-四氢-5H-苯并[7]轮烯-5-酮(5mL, 33.4mmol)。将该反应在回流下加热2小时。然后允许该反应混合物冷却至室温，并且通过注射器添加三氟乙酸乙酯(5.9mL, 50mmol)。在室温下持续搅拌2小时。将该反应通过用0.5M KHSO<sub>4</sub>(100mL)猝灭来进行后处理并用EtOAc(100mL)萃取。有机相用水(100mL)洗涤并经MgSO<sub>4</sub>干燥。蒸发溶剂，得到粗N-H-吡唑，该N-H-吡唑不经进一步纯化而使用。将该N-H-吡唑吸收于EtOH中并且添加水合肼(2.5mL, 50.1mmol)。允许该反应在80°C的油浴温度下搅拌1小时并且然后冷却至室温并蒸发溶剂。将粗吡唑分离并且不经进一步纯化而使用。<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.53–7.51(1H, m, ArH), 7.33–7.21(3H, m, ArH), 2.93(2H, m, CH<sub>2</sub>), 2.82(2H, m, CH<sub>2</sub>), 2.07–2.10(2H, m, H<sub>2</sub>)。将粗吡唑(3.9g, 15.4mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(4.3g, 30.9mmol)以及碘代甲烷(1.1mL, 17mmol)在室温下组合在DMF(30mL)中并允许搅拌1小时。将该反应通过用水(100mL)稀释并萃取至EtOAc中来进行后处理。将有机相用水(100mL)再洗涤两次，经MgSO<sub>4</sub>干燥并且将溶剂减压蒸发。将粗产物分离为1:1的区域异构体的混合物(由<sup>1</sup>H NMR分析)，将该混合物在硅石上通过色谱法(己烷中的10%EtOAc作为洗脱液)进行纯化。分离出1.8g(产率46%)的所希望的N-甲基吡唑<sup>3</sup>(由NOESY确定为第一种洗脱异构体)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) 7.90–7.92(1H, m, ArH), 7.30–7.17(3H, m, ArH), 4.03(3H, br s, NCH<sub>3</sub>), 2.84–2.76(4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.12–2.06(2H, m, CH<sub>2</sub>)。<sup>19</sup>F(CDCl<sub>3</sub>, 188MHz) -58.4ppm。

### [0351] 实例 4

[0352]

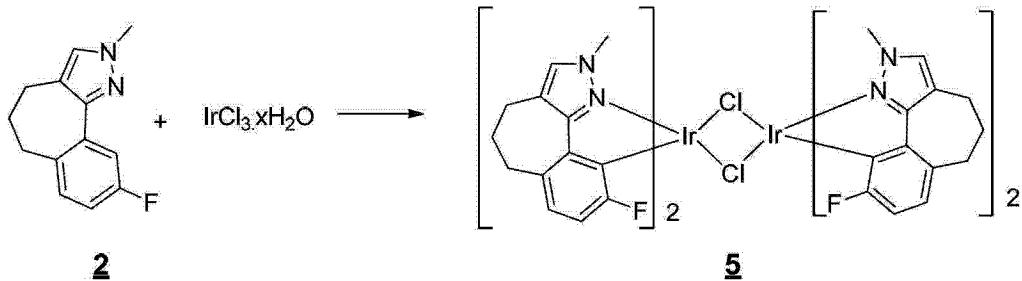


[0353] 在 250ml 的单颈烧瓶中装入 1.8g (9.1mmol) 吡唑配体 **1**、1.3g (3.6mmol)  $\text{IrCl}_3$  以及 48ml 的 3:1 的 2-乙氧乙醇和水的混合物。将该混合物用  $\text{N}_2$  脱气 20 分钟并且在氮气氛围下、在 125° C 的油浴温度下加热 2.5 小时。在此之后，通过 NMR 分析，为反应完全。将该溶剂在真空下去除并且将残留物在 22ml 丙酮中回流以去除副产物。通过过滤收集产物并且在真空下干燥，得到 1.95g (69%) 所希望的二聚体 **4**。 $^1\text{H}$  NMR (200MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) , 7.35 (4 H, s, pzH), 6.59–6.37 (8H, m, ArH), 5.70–5.59 (4H, m, ArH), 3.80 (12H, s,  $\text{NCH}_3$ ), 3.10–2.86 (16H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.27–1.75 (8H, m,  $\text{CH}_2$ ) ppm。ESI-MS: $m/z$  计算值  $[\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4^{191}\text{Ir}^{35}\text{Cl}_2]^-$  655.1, 实测值 655.2;  $m/z$  计算值  $[\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4^{191}\text{Ir}]^+$  585.2, 实测值 585.2。

[0354] 可使配体<sub>1</sub>可替代地与衍生自 Pt、Rh、Pd、Ru 或 Os 的其他金属试剂进行反应。

[0355] 实例 5

[0356]

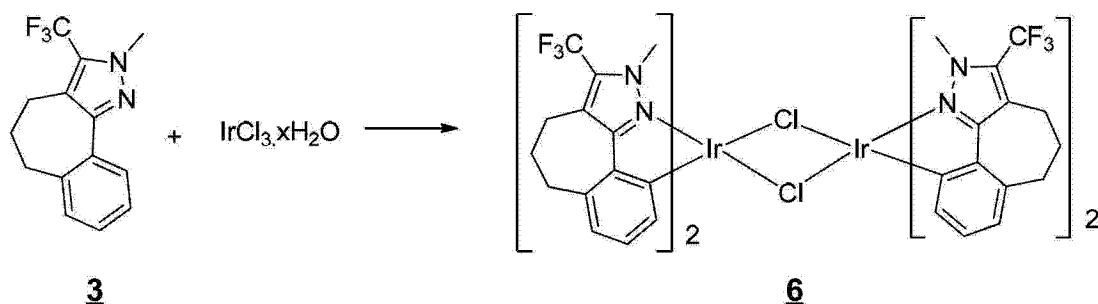


[0357] 在 50ml 的单颈烧瓶中装入 1.2g (5.55mmol) 氟-吡唑配体 2、783mg (2.22mmol)  $\text{IrCl}_3$  以及 30ml 的 3:1 的 2-乙氧乙醇和水的混合物。将该混合物用  $\text{N}_2$  脱气 20 分钟并且在氮气氛围下、在 125° C 的油浴温度下加热 1 小时。在此之后，通过 NMR 分析，为反应完全。将该溶剂在真空下去除并且将该残留物在 20ml 丙酮中回流以去除副产物。通过过滤收集产物并且在真空中干燥，得到 1.3g (72%) 所希望的二聚体 5。 $^1\text{H}$  NMR (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) , 7.20 (4H, s, p $\text{zH}$ ) , 6.50–6.39 (4H, m, ArH) , 6.11–5.98 (4H, m, ArH) , 3.57 (12H, s,  $\text{NCH}_3$ ) , 3.05–2.82 (16H, m,  $\text{CH}_2$ ) , 2.15–2.01 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ) , 1.95–1.72 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ) ppm。 $^{19}\text{F}$  NMR (188MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) –116.10 ppm。ESI-MS: $m/z$  计算值  $[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{F}_2{}^{191}\text{Ir}{}^{35}\text{Cl}_2]^-$  691.1, 实测值 691.0; $m/z$  计算值  $[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{F}_2{}^{191}\text{Ir}]^+$  621.2, 实测值 621.2。

[0358] 可使配体 2 可替代地与衍生自 Pt、Rh、Pd、Ru 或 Os 的其他金属试剂反应。

### [0359] 实例 6

[0360]

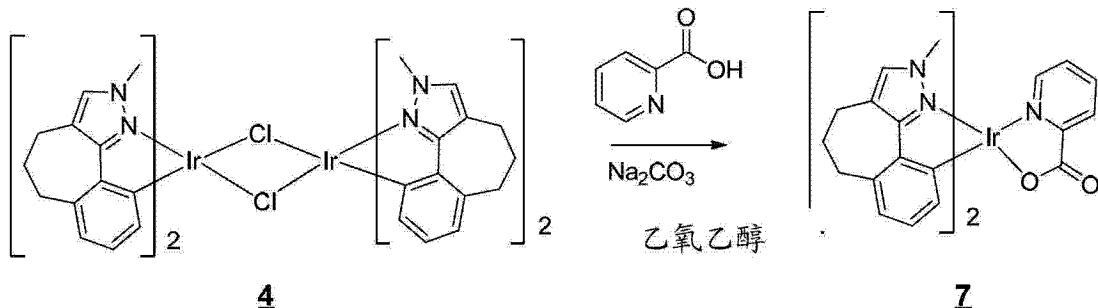


[0361] 将吡唑<sub>3</sub> (1g, 3.76mmol) 和氯化铱 (III) (0.571g, 1.71mmol) 组合在乙氧乙醇 (10ml) / 水 (3ml) 中并脱气。将该反应混合物在 N<sub>2</sub> 气氛下在 130° C 的油浴温度下加热 4 小时。然后允许该反应冷却至室温并且浓缩。将该粗反应残留物吸收于 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中并用水、饱和的水性 NaHCO<sub>3</sub> 以及盐水洗涤，经 MgSO<sub>4</sub> 干燥并且蒸发溶剂。粗产物用 Et<sub>2</sub>O 处理并且过滤出黄色沉淀。二聚体<sub>6</sub> (1g, 产率 77%) 不经进一步纯化而使用。<sup>1</sup>H NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) , 6.53–6.43 (8H, m, ArH), 5.55–5.50 (4H, m, ArH), 4.06 (12H, br s, NCH<sub>3</sub>), 3.17–2.94 (16H, m, CH<sub>2</sub>C<sub>H</sub><sub>2</sub>), 2.26–2.13 (4H, m, CHH), 1.91–1.79 (4H, m, CHH). <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, 188MHz) –57.5 ppm. ESI-MS: m/z 计算值 [C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>F<sub>6</sub><sup>191</sup>Ir<sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 791.1, 实测值 791.1; m/z 计算值 [C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>F<sub>6</sub><sup>191</sup>Ir]<sup>+</sup> 723.2, 实测值 723.2.

[0362] 可使配体 3 可替代地与衍生自 Pt、Rh、Pd、Ru 或 Os 的其他金属试剂反应。

### [0363] 实例 7

[0364]

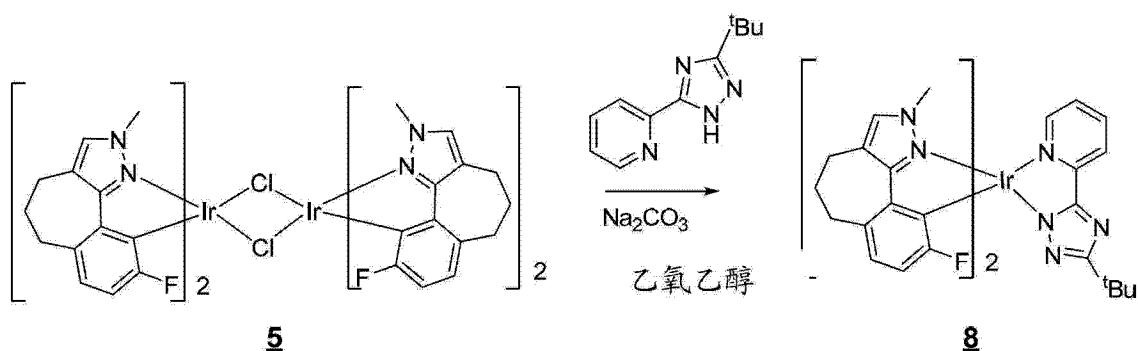


[0365] 将二聚体 4 (100mg, 0.08mmol)、吡啶甲酸 (25mg, 0.20mmol) 以及碳酸钠 (90mg, 0.85mmol) 吸收于 4ml 的 2-乙氧乙醇中。将该混合物用  $N_2$  脱气并且在氮气氛下、在 60° C 的油浴温度下加热一小时。在此之后, 如 NMR 分析所指示, 该反应完全。在减压下去除溶剂, 添加  $CH_2Cl_2$  并将过量的  $Na_2CO_3$  过滤掉。将该剩余的溶液减至一半体积, 将该产物沉淀至正己烷中并且通过过滤进行收集, 得到 76mg (67%) 的所希望的杂配体的络合物 7。

[0366]  $^1\text{H}$  NMR (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) , 8. 35–8. 25 (1H, m, pyH) , 7. 89–7. 79 (2H, m, pyH) , 7. 38–7. 28 (1H, m, pyH) , 7. 13 (1H, s, pzH) , 7. 06 (1H, s, pzH) 6. 67–6. 48 (4H, m, ArH) , 6. 17–6. 09 (1H, m, ArH) , 5. 86–5. 75 (1H, m, ArH) , 3. 84 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ) , 3. 02 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ) 3. 12–2. 73 (8H, m,  $\text{CH}_2$ ) , 2. 23–1. 84 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ) ppm。 EI-MS: $m/z$  计算值  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}^{191}\text{IrN}_5\text{O}_2$  707. 2, 实测值 707. 2。

[0367] 实例 8

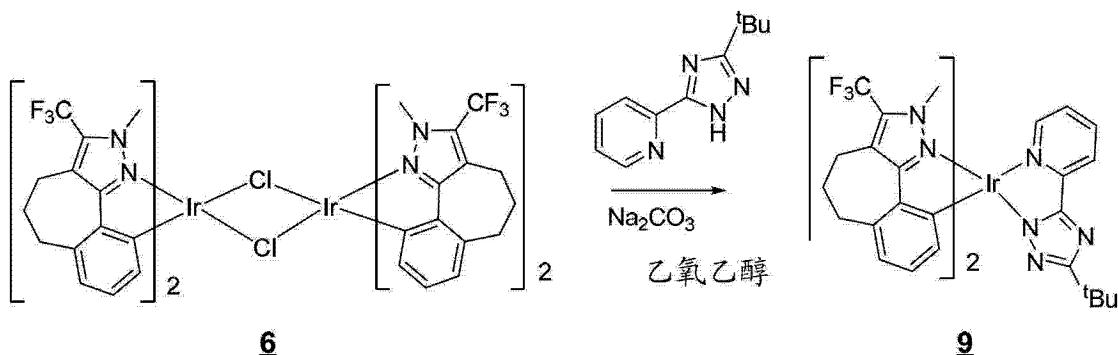
[0368]



[0369] 将二聚体5(1.19g, 0.9mmol)、2-(3-叔丁基-1H-1,2,4-三唑-5-基)吡啶(457mg, 2.26mmol)以及碳酸钠(958mg, 9mmol)溶解在159ml的2-乙氧乙醇中。将该混合物用N<sub>2</sub>脱气并且在氮气氛下、在90°C的油浴温度下加热九十分钟。在此之后,如NMR分析所指示,该反应完全。在减压下去除溶剂,添加CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>并将过量的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>过滤掉。去除溶剂并且将残留物在二氧化硅上通过色谱法(EtOAc:己烷混合物作为洗脱液)进行纯化,得到1.29g所希望的产物8(产率86%)。<sup>1</sup>H NMR(200MHz, CDCl<sub>3</sub>)δ 8.21–8.10(1H, m, ArH), 7.84–7.66(2H, m, ArH), 7.06–6.96(1H, m, ArH), 6.93–6.87(2H, m, ArH), 6.75–6.58(2H, m, ArH), 6.40–6.22(2H, m, ArH), 3.12–2.99(4H, m, CH<sub>2</sub>), 2.96(3H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.94(3H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.88–2.62(4H, m, CH<sub>2</sub>), 2.17–1.96(4H, m, CH<sub>2</sub>), 1.32(9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)ppm。<sup>19</sup>F NMR(CDCl<sub>3</sub>, 188MHz)–112.6, –114.9ppm EI-MS:m/z 计算值C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>F<sub>2</sub><sup>191</sup>IrN<sub>8</sub> 822.3, 实测值822.4。

### [0370] 实例 9

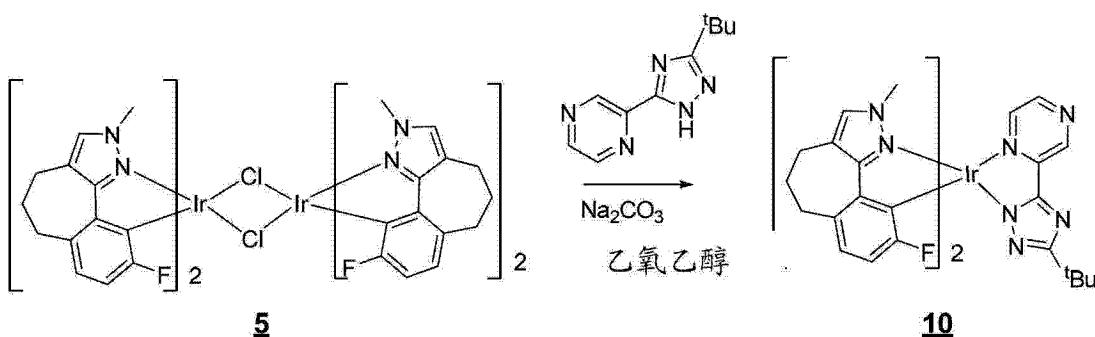
[0371]



[0372] 将二聚体<sup>6</sup>(50mg, 0.033mmol)、2-(3-叔丁基-1H-1, 2, 4-三唑-5-基)吡啶(17mg, 0.082mmol)以及碳酸钠(8.74mg, 0.082mmol)吸收于2-乙氧乙醇(10mL)中，并在氮气氛围下、在80°C的油浴温度下加热90分钟。然后允许该反应混合物冷却至室温并且蒸发溶剂。将该残留物稀释于CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中并通过c盐垫进行过滤。在硅石上通过色谱法(4:1EtOAc/己烷作为洗脱液)对粗产物进行纯化，得到50mg所希望的产物<sup>9</sup>(产率82%)。<sup>1</sup>H NMR(200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.21–8.16(1H, m, ArH), 7.74–7.73(1H, m, ArH), 7.63–7.61(1H, m, ArH), 7.06–6.99(1H, m, ArH), 6.73–6.67(4H, m, ArH), 6.13–6.09(1H, m, ArH), 5.97–5.89(1H, m, ArH), 3.24(3H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.15(3H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.08–2.98(8H, m, CH<sub>2</sub>), 2.21–1.99(4H, m, CH<sub>2</sub>) 1.32(9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)。EI-MS:m/z 计算值C<sub>39</sub>H<sub>37</sub>F<sub>6</sub><sup>191</sup>IrN<sub>8</sub> 922.3, 实测值922.3。结构通过x-射线晶体学来确定。

### [0373] 实例 10

[0374]

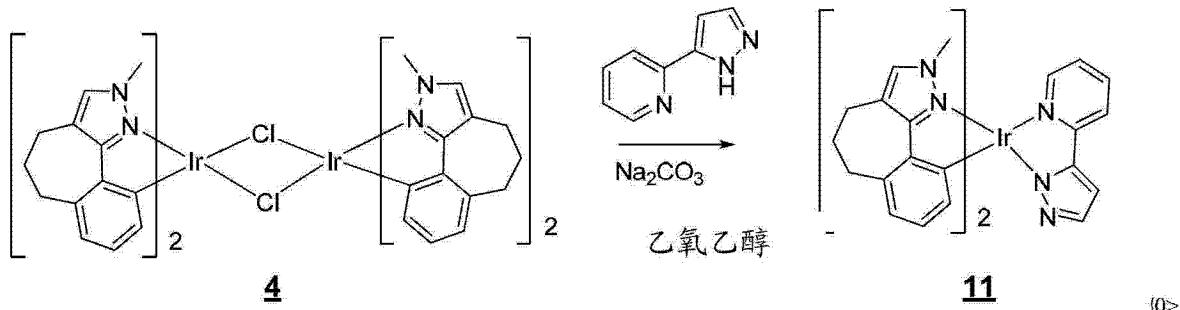


[0375] 将二聚体5(150mg, 0.11mmol)、2-(3-叔丁基-1H-1, 2, 4-三唑-5-基)吡嗪(69mg, 0.34mmol)以及碳酸钠(121mg, 1.14mmol)溶解在 20ml 的 2-乙氧乙醇中。将该混合物用 N<sub>2</sub> 脱气并且在氮气氛下、在 80° C 的油浴温度下加热九十分钟。在此之后, 如 NMR 分析所指示, 该反应完全。在减压下去除溶剂, 添加 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 并将过量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 过滤掉。去除溶剂并且将残留物在硅石上通过色谱法(EtOAc 作为洗脱液)进行纯化, 得到 144mg 所希望的产物10 (产率 77%)。<sup>1</sup>H NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) 9. 38 (1H, d, J=1. 4Hz, pyzH), 8. 25 (1H, d, J=3. 1Hz, pyzH), 7. 74 (1H, dd, J=3. 1, 1. 4Hz, pyzH), 6. 93 (1H, s, pzh), 6. 91 (1H, s, pzh), 6. 77–6. 57 (2H, m, ArH), 6. 45–6. 21 (2H, m, ArH), 3. 11–2. 98 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 2. 96 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 2. 92 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 2. 89–2. 59 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 2. 18–1. 91 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 1. 33 (9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm。<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 188MHz) -12. 4, -115. 3 ppm ESI-MS: m/z 计算值 [C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>F<sub>2</sub><sup>191</sup>IrN<sub>9</sub>+1]<sup>+</sup> 824. 2, 实测值 824. 2。295. 15K 下发射 λ (340nm 的激发 λ, THF) 572nm. Q. Y. 0. 10 (绝对的, THF)。

[0376] 此化合物的发射光谱在图 5 中示出。

[0377] 实例 11

[0378]

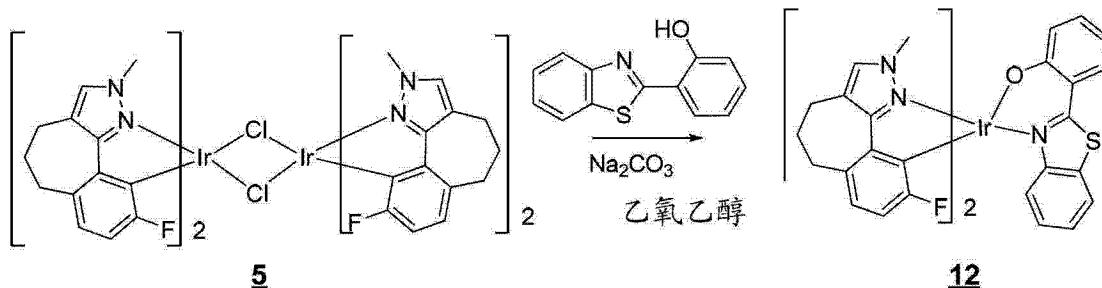


[0379] 将二聚体<sup>4</sup> (150mg, 0.12mmol)、2-(1H-吡唑-5-基)吡啶(43mg, 0.3mmol)以及碳酸钠(128mg, 1.2mmol)溶解在21ml的2-乙氧乙醇中。将该混合物用N<sub>2</sub>脱气并且在氮气氛下、在80°C的油浴温度下加热九十分钟。在此之后,如NMR分析所指示,该反应完全。在减压下去除溶剂,添加CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>并将过量的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>过滤掉。去除溶剂并且将残留物在硅石上通过色谱法(EtOAc:NEt<sub>3</sub>—99:1作为洗脱液)进行纯化,得到130mg所希望的产物<sup>11</sup>(产率74%)。<sup>1</sup>H NMR(200MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.76–7.52(4H, m, ArH), 7.03–6.94(2H, m, ArH), 6.90–6.81(1H, m, ArH), 6.76–6.67(1H, m, ArH), 6.66–6.54(4H, m, ArH), 6.14–6.03(1H, m, ArH), 6.03–5.91(1H, m, ArH), 3.12–2.96(4H, m, CH<sub>2</sub>) 3.03(6H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.95–2.64(4H, m, CH<sub>2</sub>), 2.26–1.84(4H, m, CH<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR(200MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.76–7.52(4H, m, ArH), 7.03–6.94(2H, m, ArH), 6.90–6.81(1H, m, ArH), 6.76–6.67(1H, m, ArH), 6.66–6.54(4H, m, ArH), 6.14–6.03(1H, m, ArH), 6.03–5.91(1H, m, ArH), 3.12–2.96(4H,

, m, CH<sub>2</sub>) 3. 03 (6H, s, NCH<sub>3</sub>), 2. 95–2. 64 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 2. 26–1. 84 (4H, m, CH<sub>2</sub>) ppm。 EI-MS: m/z 计算值 C<sub>34</sub>H<sub>32</sub><sup>191</sup>IrN<sub>7</sub> 729. 2, 实测值 729. 2。

[0380] 实例 12

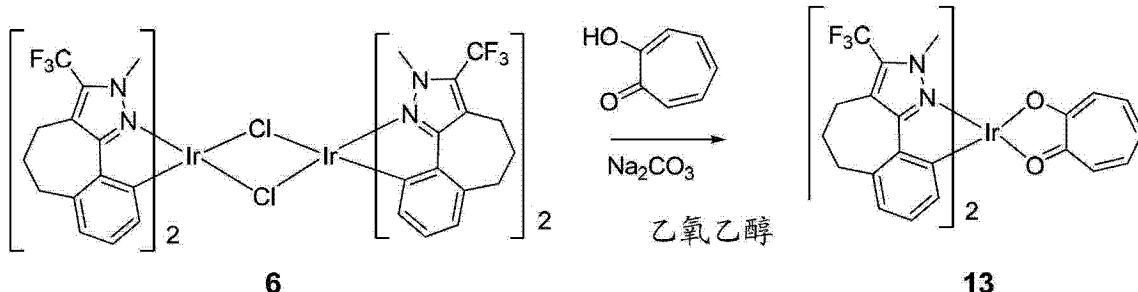
〔0381〕



[0382] 将二聚体5(150mg, 0.11mmol)、2-(苯并[d] 嘻唑-2-基) 苯酚(78mg, 0.34mmol)以及碳酸钠(121mg, 1.1mmol)溶解在 20ml 的 2-乙氧乙醇中。将该混合物用 N<sub>2</sub> 脱气并且在氮气氛下、在 90° C 的油浴温度下加热九十分钟。在此之后, 如 NMR 分析所指示, 该反应完全。在减压下去除溶剂, 添加 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 并将过量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 过滤掉。去除溶剂并且将残留物在硅石上通过色谱法, 使用 EtOAc: 己烷混合物作为洗脱液进行纯化, 得到 155mg 所希望的产物12(产率 80%)。<sup>1</sup>H NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.73–7.59 (1H, m, ArH), 7.57–7.37 (1H, m, ArH), 7.22–6.99 (3H, m, ArH), 6.98–6.80 (3H, m, ArH), 6.64–6.36 (4H, m, ArH), 6.31–5.99 (2H, m, ArH) 3.81 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.35 (3H, s, NCH<sub>3</sub>) 3.22–2.59 (8H, m, CH<sub>2</sub>), 2.22–1.76 (4H, m, CH<sub>2</sub>) ppm。<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 188MHz) -112.1, -115.4 ppm EI-MS: m/z 计算值 C<sub>39</sub>H<sub>32</sub>F<sub>2</sub><sup>191</sup>IrN<sub>5</sub>OS 847.2, 实测值 847.2。

### [0383] 实例 13

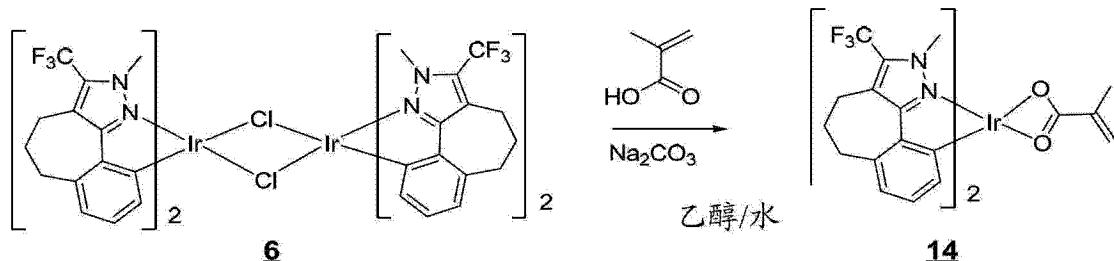
[0384]



[0385] 将二聚体<sup>6</sup> (50mg, 0.03mmol)、环庚三烯酚酮 (10mg, 0.08mmol) 以及碳酸钠 (8.74mg, 0.08mmol) 吸收于 2-乙氧乙醇 (10mL) 中，并在氮气气氛下、在 80° C 的油浴温度下加热 90 分钟。然后允许该反应混合物冷却至室温并且蒸发溶剂。将该残留物稀释于 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中并通过 c 盐垫进行过滤。将该粗产物用甲醇 / 水 (10mL, 9:1) 处理，并过滤棕色沉淀，得到纯化的产物<sup>13</sup> (50mg, 72%)。<sup>1</sup>H NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.34–7.24 (3H, m, CH), 7.12–7.06 (2H, m, CH), 6.58–6.56 (4H, m, ArH), 5.94–5.86 (2H, m, ArH), 3.96 (6H, br s, NCH<sub>3</sub>), 3.10–2.85 (8H, m, CH<sub>2</sub>), 2.27–2.16 (2H, m, CHH) 2.05–1.90 (2H, m, CHH)。EI-MS: m/z 计算值 C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>F<sub>6</sub><sup>191</sup>IrN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 842.2, 实测值 842.3。

[0386] 实例 14

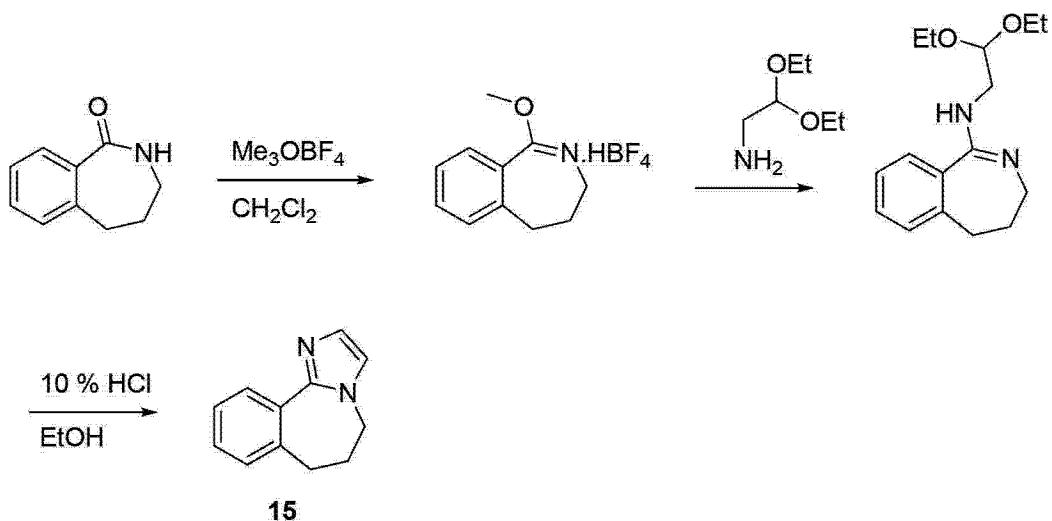
[0387]



[0388] 将二聚体 6 (100mg, 0.06mmol)、甲基丙烯酸 (14 μL, 0.16mmol) 以及碳酸钠 (17mg, 0.16mmol) 吸收于乙醇 / 水 (4:1, 5mL) 中，并在氮气氛下、在 90° C 的油浴温度下加热 90 分钟。允许该反应混合物冷却至室温并且蒸发溶剂。将该残留物稀释于 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20mL) 中并用水 (20mL)、饱和的 NaHCO<sub>3</sub> (20mL) 洗涤并且经无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥。蒸发该溶剂，得到呈黄色固体的所希望的产物 14 (0.1g, 75%)。<sup>1</sup>H NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.55–6.50 (4H, m, ArH), 6.04 (1H, br s, CHH), 5.79–5.77 (2H, m, ArH), 5.43 (1H, br s, CHH), 4.17 (6H, brs, NCH<sub>3</sub>), 3.13–2.91 (8H, m, CH<sub>2</sub>), 2.23–2.15 (2H, m, CHH) 2.03–1.93 (2H, m, CHH), 1.90 (3H, br s, CH<sub>3</sub>)。EI-MS: m/z 计算值 C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>F<sub>6</sub><sup>191</sup>IrN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 808.2, 实测值 808.2。

[0389] 实例 15

[0390]



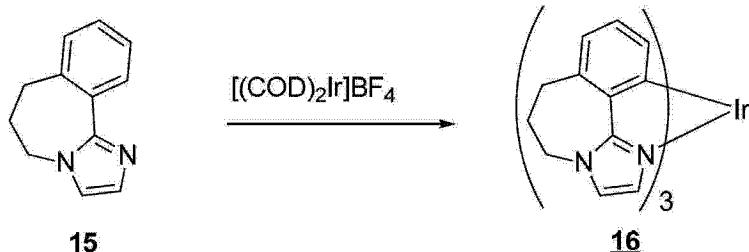
[0391] 在氮气氛下,将 2,3,4,5- 四氢 -1H- 苯并 [c] 氮杂卓 -1- 酮(1g, 6. 2mmol)与三甲基氧鎓四氟硼酸(0. 92g, 6. 2mmol)组合在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10mL)中。2 小时后,对反应进行后处理。蒸发该溶剂并用二乙醚处理粗材料并过滤沉淀。将 1. 5g(91%)四氟硼酸 1- 甲氧基 -4,5- 二氢 -3H- 苯并 [c] 氮杂卓分离成无色固体。 $^1\text{H}\text{NMR}$ (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7. 73–7. 64(2H, m, ArH), 7. 53–7. 39(2H, m, ArH) 4. 48(3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 3. 60(2H, t,  $J=6. 7\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ) 2. 91(2H, t,  $J=7. 3\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2. 54–2. 30(2H, m,  $\text{CH}_2$ )。不经进一步纯化,将(0. 15g)四氟硼酸 1- 甲氧基 -4,5- 二氢 -3H- 苯并 [c] 氮杂卓吸收于氨基乙醛缩二乙醇(1mL)中,并将该反应在 100° C 的油浴温度下加热 1 小时。将该反应冷却到室温并且将该溶剂在高真空下蒸发。将该粗残留物吸收于 10% $\text{HCl}$ (水性)/ $\text{EtOH}$  (1 : 1, 10mL) 中并回流加热 2 小时。然后允许该反应冷却至室温并且浓缩溶剂。通过添加饱和的  $\text{NaHCO}_3$  (50mL) 来调节 pH 并且将粗产物用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 次,每次 50mL) 萃取,经  $\text{MgSO}_4$  干燥并在减压下蒸发溶剂。在硅石上通过色谱法(1:1 $\text{EtOAc}/$ 己烷)进行纯化得到 70mg (66%) 纯的 6,7- 二氢 -5H- 苯并 [c] 咪唑并 [1,2-a] 氮杂卓 15。 $^1\text{H}\text{ NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), 7. 78–7. 75(1H, m, ArH), 7. 35–7. 28(2H, m, ArH), 7. 22–7. 24(1H, m, ArH), 7. 11(1

H, d, J=1. 2Hz, ArH), 6. 99 (1H, d, J=1. 2Hz, ArH), 3. 90 (2H, t, J=6. 7Hz, CH<sub>2</sub>), 2. 71 (2H, t, J=7. 0Hz, CH<sub>2</sub>), 2. 31 (2H, m, CH<sub>2</sub>)。

[0392] 可按实例 4 至 14 所概述的方式使配体 15 与 IrCl<sub>3</sub> 反应, 形成一种三杂配体的络合物。可替代地, 可使该配体 15 与衍生自 Pt、Rh、Pd、Ru 或 Os 的其他金属试剂反应。

[0393] 实例 16

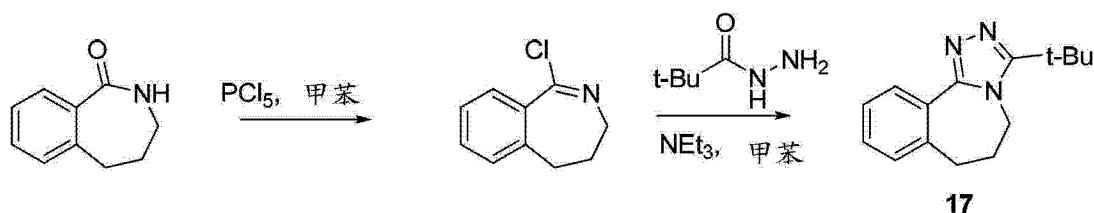
[0394]



[0395] 将 6, 7-二氢 -5H- 苯并 [c] 咪唑并 [1, 2-a] 氮杂卓 15 (70mg, 0. 38mmol) 与四氟硼酸 [二 (1, 5- 环戊二烯) 铌 (I)] (47mg, 0. 09mmol) 组合在 1, 2- 丙二醇 (1mL) 中并且进行冷冻泵解冻脱气。将该反应混合物在 180° C 的油浴温度下加热 18 小时。然后允许该反应冷却至室温并且添加脱气的水。通过过滤收集黄色沉淀。通过用甲醇洗涤来去除过量的游离配体, 留下呈单 fac 的异构体的三 (6, 7- 二氢 -5H- 苯并 [c] 咪唑并 [1, 2-a] 氮杂卓 -N, C<sup>2</sup>) 铌 (III) 16 (由 NMR 光谱中的单组信号确定, 指示为一种对称的异构体)。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 6. 83 (3H, d, J=1. 4Hz, ArH), 6. 76–6. 74 (3H, m, ArH), 6. 60–6. 52 (6H, m, ArH), 6. 38 (3H, d, J=1. 4Hz, ArH), 4. 29–4. 19 (6H, m, CH<sub>2</sub>), 3. 17–3. 04 (6H, m, CH<sub>2</sub>), 2–2. 28–2. 16 (6H, m, CH<sub>3</sub>)。. EI-MS:m/z 计算值 C<sub>36</sub>H<sub>33</sub><sup>191</sup>IrN<sub>6</sub> 741. 9, 实测值 742. 2。

[0396] 实例 17

[0397]



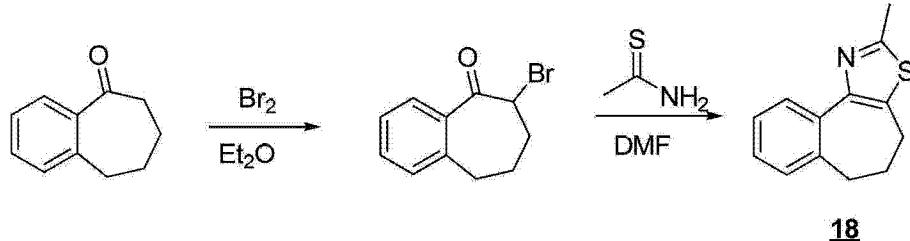
[0398] 将 2, 3, 4, 5- 四氢 -1H- 苯并 [c] 氮杂卓 -1- 酮 (0. 92g, 5. 7mmol) 溶解在甲苯 (10ml) 中, 并且添加 PCl<sub>5</sub> (1. 188g, 5. 7mmol)。将该反应混合物在 120° C 的油浴温度下加热 1 小时。然后将该反应冷却至室温并且在真空下浓缩至干燥。将该残留物再溶解于甲苯 (10mL) 中并且再蒸发, 以确保所有的副产物 POCl<sub>3</sub> 去除。然后将该粗残留物吸收于甲苯 (20mL) 中, 添加三乙胺 (0. 95ml, 6. 85mmol) 和 2, 2- 二甲基丙酰肼 (0. 729g, 6. 28mmol) 并且将该反应混合物在回流下加热 3 小时。Tlc 分析显示出存在所希望的产物。将该反应冷却到室温并且用 EtOAc (30mL) 稀释。然后有机相用水性 NaOH (2N, 20mL) 洗涤。通过用 10% 水性 HCl (2×20mL) 洗涤将产物从有机相中萃取。用 2N NaOH 将水相的 pH 调节至 pH 11 并且将产物萃取至 CHCl<sub>3</sub> (100mL) 中。将有机相经 MgSO<sub>4</sub> 干燥, 并将该溶剂在减压下蒸发。获得淡棕色固体, 该固体可以在硅石上通过色谱法(己烷中的 60%EtOAc 增至 80%EtOAc) 来纯化, 得到呈灰白色固体的 17 (0. 97g, 产率 70%)。<sup>1</sup>H NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7. 84–7. 76 (1H, m, ArH), 7. 42–7. 37 (2H, m, ArH), 7. 29–7. 25 (1H, m, ArH), 4. 00 (2H, t, J<sub>1</sub>=6. 6Hz, CH<sub>2</sub>), 2. 69 (2H,

$t, J_2=7.1\text{Hz}, \text{CH}_2$ , 2.28(2H, tt,  $J_1=6.6\text{Hz}, J_2=7.1\text{Hz}, \text{CH}_2$ ), 1.52(9H, s, tBu)。

[0399] 可按实例 4 至 16 所概述的方式使配体 17 与 Ir 反应, 形成一种三杂配体的或均配体的络合物。可替代地, 可使配体 17 与衍生自 Pt、Rh、Pd、Ru 或 Os 的其他金属试剂发生反应。

[0400] 实例 18

[0401]

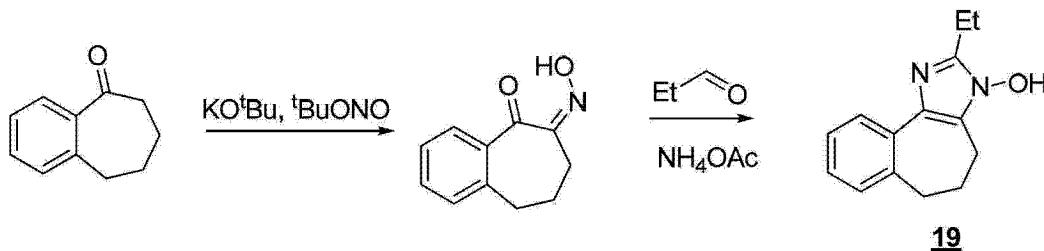


[0402] 在 0° C 下, 经 30 分钟, 将溴(1.59g, 0.5ml)逐滴添加至 6,7,8,9-四氢-5H-苯并[7]轮烯-5-酮(1.6g, 10.0mmol)在二乙醚(20ml)的溶液中。允许该溶液搅拌过夜从而缓慢变为室温。然后将该反应用二乙醚(150ml)稀释并转移至一个分液漏斗中。将该有机相用水性硫代硫酸盐(2×100mL)与水(2×100mL)洗涤, 经  $\text{MgSO}_4$  干燥并且在减压下去除溶剂, 得到 2.47g 粗淡黄色液体, 该液体在硅石上通过色谱法(从 100% 石油精(40–60)至 8:2 石油精:DCM 的梯度洗脱)来纯化, 得到呈淡黄色液体的 6-溴代-6,7,8,9-四氢-5H-苯并[7]轮烯-5-酮(2.69g, 48%)。 $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.58(1H, d,  $J=7.6\text{Hz}$ , ArH), 7.40(1H, t,  $J=7.5\text{Hz}$ , ArH), 7.28(1H, t,  $J=7.6\text{Hz}$ , ArH), 7.18(1H, d,  $J=7.6\text{Hz}$ , ArH), 4.86–4.84(1H, m, CHH), 3.05–2.98(1H, m, CHH), 2.92–2.85(1H, m, CHH), 2.41–2.35(1H, m, CHH), 2.31–2.25(1H, m, CHH), 2.05–1.97(2H, m, CHH)。在 DMF(10ml)中, 在 80° C 的油浴温度下, 将 6-溴代-6,7,8,9-四氢-5H-苯并[7]轮烯-5-酮(239mg, 1.0mmol)和硫代乙酰胺(100mg, 1.3mmol)加热 33 小时。在此之后, 将该溶液冷却至室温并且将溶剂真空去除。将该粗残留物用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (150mL)稀释并且用饱和的水性  $\text{NaHCO}_3$ (50mL)和水(2×50mL)洗涤, 经  $\text{MgSO}_4$  干燥并将溶剂蒸发, 得到粗橙黄色油。在硅石上通过色谱法(100% $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  至 9:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOAc}$  的梯度洗脱)来纯化, 得到呈透明的无色油的 18。 $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.97–7.95(1H, d, ArH), 7.29–7.26(1H, m, ArH), 7.21–7.16(2H, m, ArH), 2.94–2.86(2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.77–2.74(2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.68(3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2.20–2.14(2H, m,  $\text{CH}_2$ )。

[0403] 可按实例 4 至 16 所概述的方式使配体 18 与 Ir 反应, 形成一种三杂配体的或均配体的络合物。可替代地, 可使配体 18 与衍生自 Pt、Rh、Pd、Ru 或 Os 的其他金属试剂进行反应。

[0404] 实例 19

[0405]



[0406] 将叔丁醇钾(2.5g, 22.2mmol)吸收于乙醇(25ml)中, 并且在室温下将该混合物搅

拌 30 分钟, 然后添加 6, 7, 8, 9- 四氢 -5H- 苯并 [7] 轮烯 -5- 酮(1.0g, 6.25mmol), 并且允许该混合物在室温下再搅拌 30 分钟。逐滴添加亚硝酸叔丁酯(1.35g, 13.1mmol)并且将所生成的溶液在室温下搅拌过夜。将该反应用水(25mL)稀释, 并且用浓 HCl 酸化淡红的溶液(pH1-3)。然后将该酸性混合物用二乙醚萃取, 并分离, 经 MgSO<sub>4</sub> 干燥并且蒸发溶剂, 得到粗固体。在硅石上通过色谱法(梯度洗脱, 100%石油精(40-60)至 100%DCM 至 DCM:EtOAc 的 9:1 混合物)来纯化, 得到呈浅黄褐色固体(0.56g, 48%)的 6-(肟基)-6, 7, 8, 9- 四氢 -5H- 苯并 [7] 轮烯 -5- 酮。在室温下, 将 (肟基)-6, 7, 8, 9- 四氢 -5H- 苯并 [7] 轮烯 -5- 酮(567mg, 3.0mmol)、乙酸铵(900mg, 11.6mmol), 以及丙醛(0.22mL, 3.0mmol)在乙酸(30mL)中搅拌, 直到 TLC 分析显示酮肟已经被消耗。然后通过减压蒸发将乙酸去除。将该粗残留物稀释于 300mL DCM 中。然后有机相用饱和的 NaHCO<sub>3</sub> (150mL)、水(2×150mL)洗涤并经无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥。减压去除溶剂得到 480mg 呈暗褐色油的粗材料。在硅石上通过色谱法(100%DCM 至 95%DCM、5%MeOH 的梯度洗脱)来纯化, 得到呈淡棕色油的 N- 羟基 - 咪唑 19 (260mg, 40%)。  
<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.96 (1H, br s, OH), 7.67-7.66 (1H, m, ArH), 7.04-6.96 (3H, m, ArH), 2.77-2.74 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 2.69-2.67 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 2.68-2.58 (2H, q, J=7.6Hz, CH<sub>2</sub>), 1.89-1.84 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.04-1.00 (3H, t, J=7.6Hz, CH<sub>3</sub>)。

[0407] 可按实例 4 至 16 所概述的方式使配体 19 与 Ir 反应, 形成一种三杂配体的或均配体的络合物。可替代地, 可使配体 19 与衍生自 Pt、Rh、Pd、Ru 或 Os 的其他金属试剂反应。

[0408] 实例 20

[0409] 用以下方式制作有机电致发光装置:

[0410] 将 ITO 图案化的玻璃衬底连续在丙酮和异丙醇中进行超声波处理持续 15 分钟并干燥。然后以 4000rpm 的旋转速度将 PEDOT:PSS 旋涂在 ITO 的顶部上, 用时 1 分钟, 并且在热板上在 150° C 下烘焙 15 分钟。PEDOT:PSS 层的厚度被确定为 40nm。在此之后, 将该衬底转移至手套箱中并且以 3000rpm 的旋转速度将发射层旋涂在 PEDOT:PSS 层的顶部上, 用时 1 分钟, 并且在 80° C 下烘焙 30 分钟。使用由溶解于氯苯中的 PVK、PBD、TPD 以及化合物 10 组成的溶液来形成该发射层。四种组分的重量比是 65:25:9:6。发射层的厚度被确定为 90nm。然后, 在 1×10<sup>-5</sup>Pa 的真空下, 将 TPBi (空穴阻挡层, 20nm)、LiF (电子注入层, 1nm) 以及 Al (阴极, 120nm) 的层随后沉积。

[0411] 当在阳极与阴极之间施用电压时, 该装置发射最大波长为 565nm 的光。CIE 颜色坐标是(0.49; 0.49)。在 1800cd/m<sup>2</sup> 的亮度以及 15V 的电压下, 最大电流效率是 20cd/A。在 21V 下的最大亮度是 20000cd/m<sup>2</sup>。

[0412] 此实例清楚地表明, 当在此披露的有机电致发光装置中包括在此披露的磷光材料时, 该装置会发光(也参见图 5)。

[0413] 应当理解的是, 在此对任何现有技术出版物的参考并不是承认该出版物在澳大利亚或任何其他国家构成本领域内普通常识的一部分。

[0414] 在以下的权利要求和本发明的先前描述中, 除了由于明确语言或必需暗示的原因语境要求其他方式以外, 词语“包括”或变化如“包括了”或“正在包括”以包含在内的意义来使用, 即, 指明了所陈述的特征的存在, 但不排除在本发明的不同实施方案中进一步特征的存在或附加。

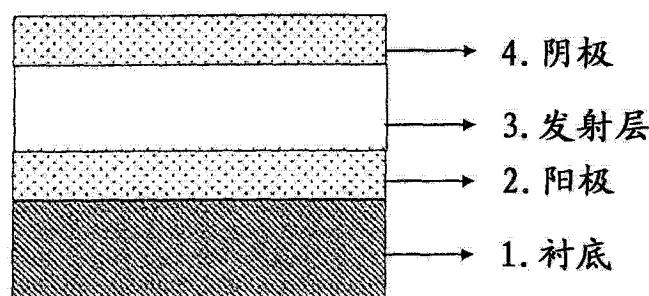


图 1

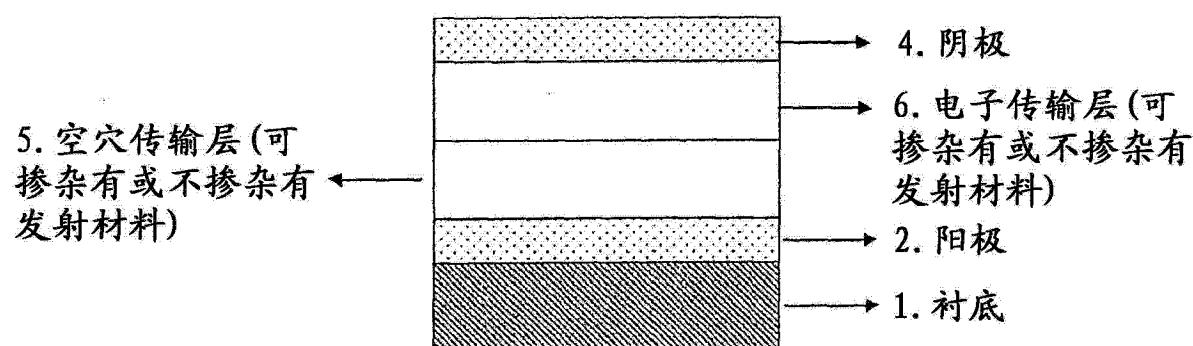


图 2

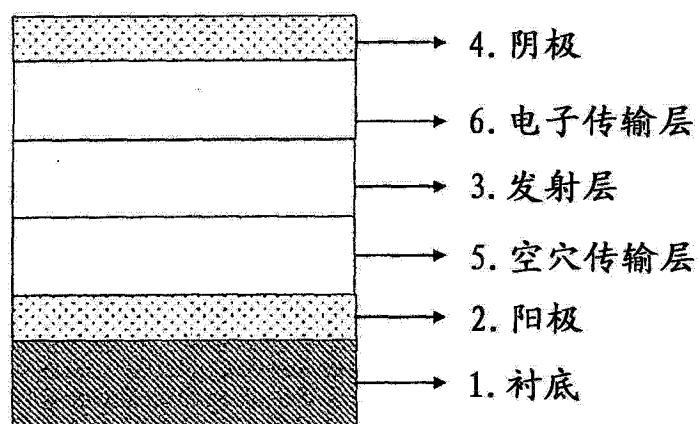


图 3

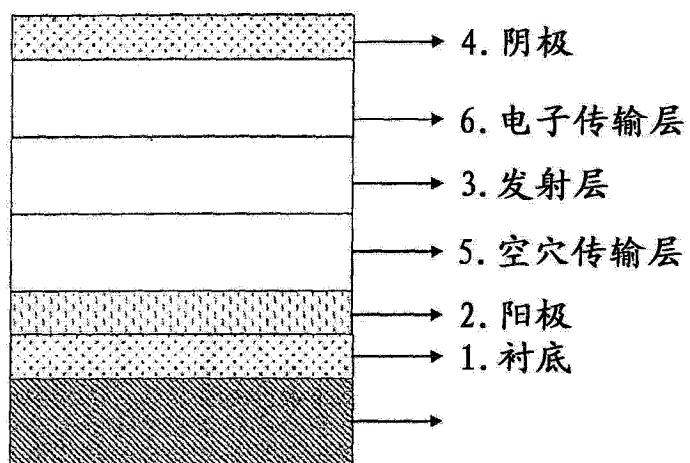


图 4

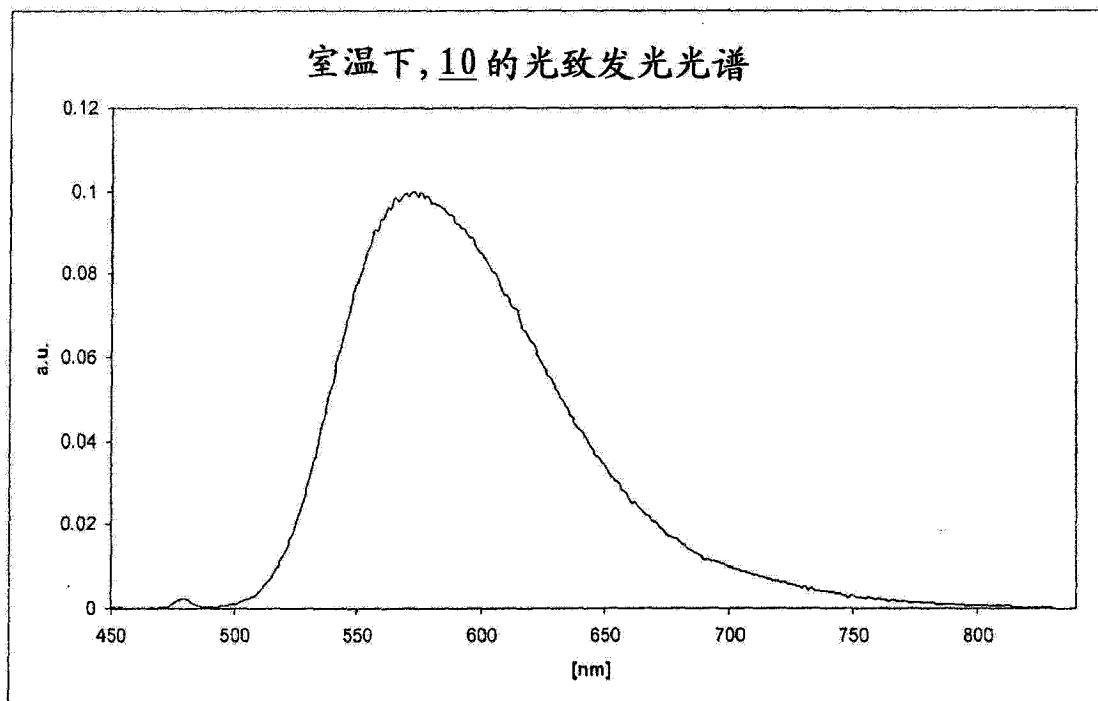


图 5

专利名称(译)	基于磷光铱和相关第VIII族金属多环化合物的电致发光装置		
公开(公告)号	<a href="#">CN102859743A</a>	公开(公告)日	2013-01-02
申请号	CN201180020943.5	申请日	2011-04-28
[标]申请(专利权)人(译)	联邦科学和工业研究组织		
申请(专利权)人(译)	联邦科学和工业研究组织		
当前申请(专利权)人(译)	联邦科学和工业研究组织		
[标]发明人	M格罗尔克 上野和则 M·鲍恩 S·安德烈森		
发明人	M·格罗尔克 上野和则 M··鲍恩 S··安德烈森		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50 C07F15/00		
CPC分类号	C09K2211/1011 H05B33/10 C09K2211/1029 C09K2211/1037 H01L51/5012 C09K2211/185 H01L51/0085 C07F15/0033 C09K2211/1007 C09K11/06 C09K2211/1059 H01L51/5016 C09K2211/1044		
代理人(译)	杨勇		
优先权	2010901797 2010-04-28 AU		
其他公开文献	CN102859743B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

#### 摘要(译)

本发明披露了多种磷光材料，这些磷光材料包含选自Ir、Pt、Rh、Pd、Ru以及Os的金属原子M和至少一个配体L的络合物，其中该配体L由化学式(1)表示。还披露了包括此类磷光材料的有机电致发光装置。

