



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110088228 A

(43)申请公布日 2019.08.02

(21)申请号 201780061610.4

(22)申请日 2017.10.03

(30)优先权数据

62/403799 2016.10.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.04.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2017/105241 2017.10.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/064974 EN 2018.04.12

(71)申请人 香港大学

地址 中国香港薄扶林道

(72)发明人 任咏华 邓敏聪 陈美仪 李展豪

李乐筠

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 初明明 周齐宏

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H05B 33/14(2006.01)

权利要求书3页 说明书20页 附图6页

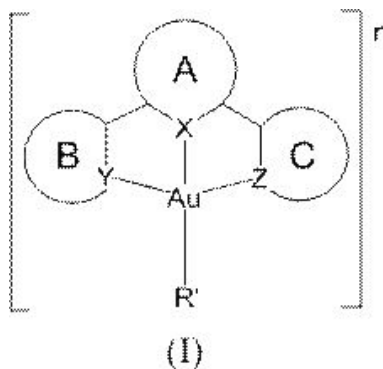
(54)发明名称

用于有机发光设备的具有芳基辅助配体的含有环金属化三齿配体的发光金(III)化合物及其制备

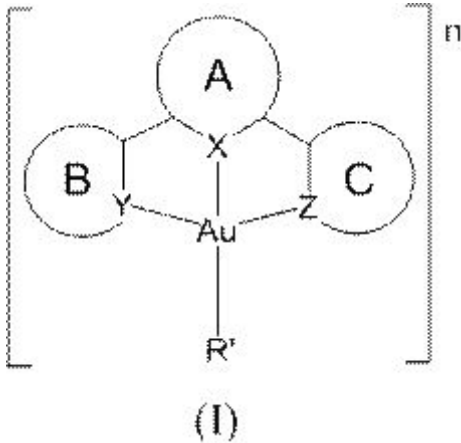
(57)摘要

一类新型的金(III)化合物,其含有环金属化三齿配体和一个芳基辅助配体,二者均配位到金(III)金属中心。(a)X是氮或碳;(b)Y和Z独立地是氮或碳;(c)A是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);(d)B和C独立地是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);(e)B和C可以相同或不同,前提是B和C均不是4-叔丁基苯;(f)R'是连接到金原子的被取代的碳、氮、氧或硫供体配体;(g)n是零、正整数或负整数。其中R'选自但不限于,芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羟酸根、磺酸根、磷酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物。环A、B和C独立地是苯或吡啶,或芳基(衍生物)或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物),其具有但不限于一个或多个烷基、

烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团,其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。



1. 具有式 (I) 中显示的化学结构的发光金 (III) 化合物,



- (a) X是氮或碳;
- (b) Y和Z独立地是氮或碳;
- (c) A是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);
- (d) B和C独立地是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);
- (e) B和C是相同或不同的,前提是B和C均不是4-叔丁基苯;
- (f) R'是连接到金原子的被取代的碳、氮、氧或硫供体配体;
- (g) n是零、正整数或负整数;

其中R'选自但不限于,芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羟酸根、磺酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物;环A、B和C独立地是苯或吡啶,或芳基(衍生物)或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物),其具有但不限于一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团,其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

2. 根据权利要求1的金(III)化合物,其中所述化合物沉积为基材层上的薄层;和/或其中所述化合物沉积为基材层上的薄层且所述薄层通过真空沉积、旋涂或喷墨印刷沉积;和/或

其中所述化合物具有在约380至1050 nm的范围内的光致发光性质;和/或

其中所述化合物响应于电流的通过或强电场发光;和/或

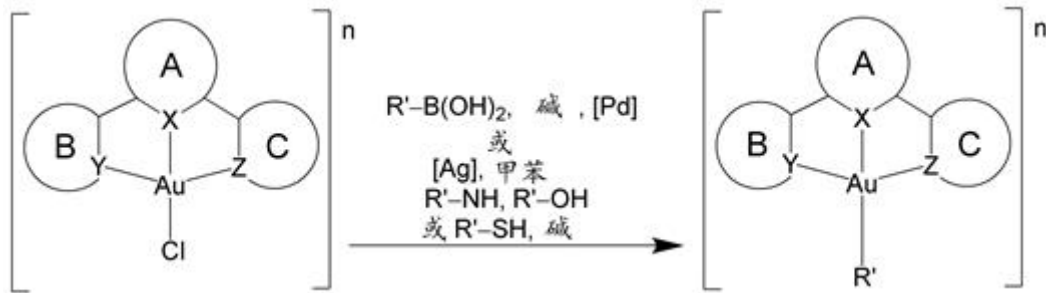
其中所述化合物用于制造OLED;和/或

其中所述化合物用于制造OLED且所述金(III)化合物用作OLED的发光层;和/或

其中所述化合物用于制造OLED且所述金(III)化合物用作OLED的发光层中的掺杂剂;和/或

其中所述化合物的发射能量独立于所述金(III)化合物掺杂剂的浓度。

3. 一种用于制备具有配位到金(III)金属基团的环金属化三齿配体和至少一个单芳基基团的发光化合物的方法,其包括以下反应:

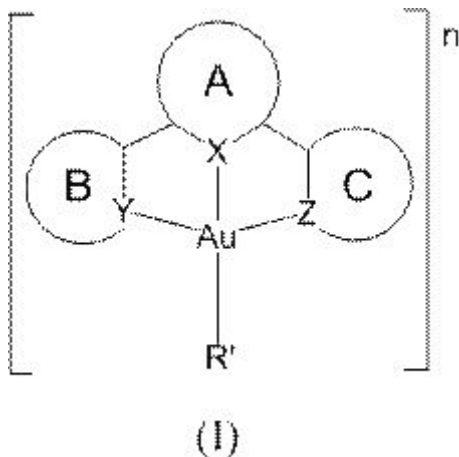


其中：

R'选自但不限于，芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羧酸根、磺酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物；环A、B和C独立地是苯或吡啶，或芳基（衍生物）或吡啶基、喹啉基、异喹啉基（衍生物），其具有但不限于一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团，其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

4. 根据权利要求10的方法，其中制备发光化合物；和/或其中所述金(III)金属中心构成发光设备的发光层；和/或其中所述金(III)金属基团构成发光设备的层；和/或其中所述金(III)金属化合物是包括在发光设备的发光层中的掺杂剂；和/或其中所述金(III)金属化合物是包括在发光设备中的掺杂剂。

5. 具有有序结构的发光设备，其包含阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极，其中所述发光层包含具有通过下式(I)表示的化学结构的金(III)化合物，



- (a) X是氮或碳；
- (b) Y和Z独立地是氮或碳；
- (c) A是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构（衍生物）；
- (d) B和C独立地是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构（衍生物）；
- (e) B和C是相同或不同的，前提是B和C均不是4-叔丁基苯；
- (f) R'是连接到金原子的被取代的碳、氮、氧或硫供体配体；
- (g) n是零、正整数或负整数；

其中R'选自但不限于，芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取

代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羟酸根、磺酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物；环A、B和C独立地是苯或吡啶，或芳基(衍生物)或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物)，其具有但不限于一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团，其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

6. 权利要求5的发光设备，其中所述发光层使用真空沉积或溶液加工技术制备。

7. 具有有序结构的发光设备，其包含阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极，其中所述发光层包含根据权利要求3或4的方法制备的金(III)化合物。

8. 权利要求7的发光设备，其中所述发光层使用真空沉积或溶液加工技术制备。

## 用于有机发光设备的具有芳基辅助配体的含有环金属化三齿配体的发光金(III)化合物及其制备

### 发明领域

[0001] 本发明的实施方案涉及一类新型的含有环金属化三齿配体和一个芳基辅助配体的金(III)化合物的设计和合成。这些发射体可以通过真空沉积或溶液加工来制造,应用于磷光有机发光设备(OLED)。

### [0002] 发明背景

由于低成本、轻重量、低操作电压、高亮度、鲁棒性、颜色可调谐性、广视角、在柔性基材上容易制造以及低能量消耗的优点,OLED被认为是用于平板显示技术和固态照明的显著有吸引力的候选物。磷光重金属络合物由于它们的相对短的重三重激发态发射寿命和高发光量子产率在制备OLED中是一类重要的材料。重金属中心的存在可有效地导致强烈的自旋-轨道耦合且因此促进有效的系间窜越,即从其单重激发态,最终至最低能量三重激发态,接着经由在室温下发磷光松弛到基态。这导致OLED的内部量子效率的四倍增强以达到100%的理论最大值。

[0003] 典型地,OLED由夹在两个电极之间的几层半导体材料组成。阴极由通过真空蒸发沉积的低功函数金属或金属合金组成,而阳极是透明导体,例如氧化铟锡(ITO)。在施加DC电压时,由ITO阳极注射的空穴和由金属阴极注射的电子将重组以形成激子。然后激子的后续松弛将导致电致发光(EL)产生。

[0004] 导致该领域的指数增长及其首个商业化产品的突破可以追溯到两个开创性的示范。在1987年,Tang和VanSlyke [Tang, C. W.;VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* 51, 913 (1987)]提出使用真空沉积的小分子膜的双层结构,其中三(8-羟基喹啉)铝( $Alq_3$ )被同时用作发光层和电子传输层。之后,第一种聚合物发光设备由Burroughs等人在1990年[Burroughs, J. H.;Bradley, D. D. C.;Brown, A. R.;Marks, N.;Friend, R. H.;Burn, P. L.;Holmes, A. B. *Nature* 347, 539 (1990)]倡导,其中黄绿色EL从聚(对-亚苯基亚乙烯基)(PPV)获得。从那时起,研究具有改善的发光性质的许多新的基于小分子和聚合物的发光材料。使用聚合物作为发光材料的关键优点是,它们在多数有机溶剂中高度可溶,且设备可以通过使用低成本和高效的湿法加工技术,如旋涂、丝网印刷或喷墨印刷容易地制造[Burrows, P. E.;Forrest, S. R.;Thompson, M. E. *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* 2, 236 (1997)]。

[0005] 在1998年,Baldo等人利用2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H, 23H-吡吩铂(II)(PtOEP)作为发光材料且证明达到4%的非常令人鼓舞的外量子效率(EQE) [Baldo, M. A.;O'Brien, D. F.;You, A.;Shoustikov, A.;Sibley, S.;Thompson, M. E.;Forrest, S. R. *Nature* 395, 151 (1998)]。从那时起,基于过渡金属中心如铱(III)、铈(I)、钇(II)、钕(II)、铜(I)、金(I)、铂(II)的有机金属化合物在过去的几十年已吸引了广泛关注且被认为是用于全彩显示技术和节能固态照明系统的极具吸引力的候选物[Tang, M.-C.;Chan, A. K.-W.;Chan, M.-Y.;Yam, V. W.-W. *Top. Curr. Chem.* 374, 1 (2016)]。在另一方面,不同于相对成熟的铂(II)系统,等电子 $d^8$ 电子组态的金(III)化合物已很少探索且仅有限数

量的发光金(III)络合物已被报告。据信,低能量的d-d配体场激发态的存在将通过热平衡或能量转移淬灭发光激发态[Yam, V. W. W.;Choi, S. W. K.;Lai, T. F.;Lee, W. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1001 (1993)]。这种限制被Yam等人克服,其中在金(III)中心上掺入强 $\sigma$ -提供配体,这将使金属中心较不亲电子且通过提高d-d态的能量导致发光性质的增强[Yam, V. W.-W.;Wong, K. M.-C.;Hung, L.-L.;Zhu, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 3107 (2005);Wong, K. M.-C.;Hung, L.-L.;Lam, W. H.;Zhu, N.;Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 4350 (2007);Wong, K. M.-C.;Zhu, X.;Hung, L.-L.;Zhu, N.;Yam, V. W.-W.;Kwok, H. S. *Chem. Commun.* 2906 (2005)]。另外,这些发光金(III)化合物作为OLED中的磷光掺杂剂材料的利用产生具有约5.5%的高EQE的强EL。为了进一步改善双-环金属化炔基金(III)系统的EL性能,系统的改变已经在双-环金属化配体上以及在炔基配体上进行[Au, V. K.-M.;Tsang, D. P.-K.;Chan, M.-Y.;Zhu, N.;Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 14273 (2010);Au, V. K.-M.;Tsang, D. P.-K.;Wong, K. M.-C.;Chan, M.-Y.;Zhu, N.;Yam, V. W.-W. *Inorg. Chem.* 52, 12713 (2013)]。发现更共轭和更刚性的芳基取代的二苯基吡啶和炔基三芳基胺配体在金(III)金属中心上的引入可通常改善其发光量子产率。具有[Au(2,5-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)(C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-p)]的优化设备表现出37.4 cd A<sup>-1</sup>的最大电流效率,26.2 lm W<sup>-1</sup>的功率效率和11.5%的高EQE,这相当于基于Ir(ppy)<sub>3</sub>的设备的那些[Baldo, M. A.;Lamansky, S.;Burrows, P. E.;Thompson, M. E.;Forrest, S. E. *Appl. Phys. Lett.* 75, 4 (1999);Wong, K. M.-C.;Chan, M.-Y.;Yam, V. W.-W. *Adv. Mater.* 26, 5558 (2014)]。鉴于在使用用于可溶液加工的OLED的磷光材料中的兴趣,研究已进一步延伸到通过金(III)络合物掺入到树枝状结构来设计和合成磷光树枝状大分子[Tang, M.-C.;Tsang, D. P.-K.;Chan, M.-Y.;Wong, K. M.-C.;Yam, V. W.-W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 446 (2013);Tang, M.-C.;Tsang, D. P.-K.;Wong, Y.-C.;Chan, M.-Y.;Wong, K. M.-C.;Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 17861 (2014);Tang, M.-C.;Chan, K. M.-C.;Tsang, D. P.-K.;Wong, Y.-C.;Chan, M.-Y.;Wong, K. M.-C.;Yam, V. W.-W. *Chem. Eur. J.* 20, 15233 (2014)]。在2013年,Yam和同事证明关于设计和合成金(III)树枝状大分子的第一报告;特别地,基于咪唑和基于三苯胺的树枝状炔基金(III)络合物已被合成。高效的溶液加工的OLED已通过旋涂,通过将金(III)络合物掺杂到作为发射层的间-(N,N'-二咪唑)苯(MCP)中获得。具有达到10.1%的EQE的高黄色发射OLED被记录。另外,空穴传输部分,如咪唑或三苯胺,掺入到树枝状结构中以形成更高代的树枝状大分子能够抑制分子间的相互作用并减少发射的红移,类似于对于铱(III)树枝状大分子的情况。更重要的是,发射能量可通过对环金属化三齿配体以及树枝状大分子世代的微妙设计有效地从绿色调谐到饱和红色。

[0006] 虽然金(III)化合物的光物理性质是令人兴奋的和有吸引力的,但有限的合成方法阻碍有机金(III)化学的出现。值得注意的研究中的一项由Yam和同事进行,其中一系列发光有机金(III)二亚胺络合物已使用格氏试剂成功合成[Yam, V. W. W.;Choi, S. W. K.;Lai, T. F.;Lee, W. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1001 (1993)]。之后,Bochmann和同事首次报告环金属化C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C金(III)氢氧化物络合物作为用于Au-N和Au-C络合物的通用合成子[Rosca, D.;Smith, D. A.;Bochmann, M. *Chem. Commun.* 48, 7247 (2012)],且许多具有强烈室温发射的金(III)芳基、炔基和杂芳基已被实现。然而,它们的

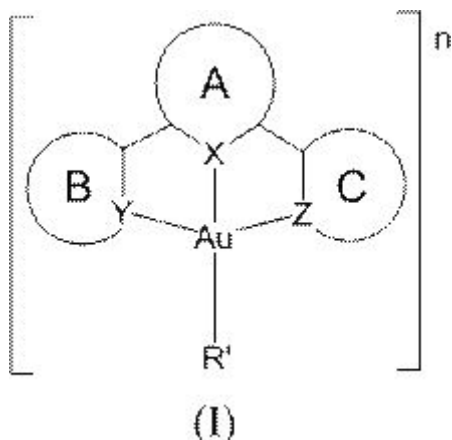
合成路线涉及至少两个合成步骤以获得它们的目标络合物。最近,Gray和同事报告配位到金(III)氯化物的芳基硼酸与二齿环金属化C<sup>N</sup>配体的钯催化的Suzuki-Miyaura偶联[Maity, A.; Sulica, A. N.; Deligonul, N.; Zeller, M.; hunter, A. D.; Gray, T. G. *Chem. Sci.* 6, 981 (2015)].单芳基化和二芳基化二者可以容易地获得。更重要的是,该反应可以在室温下进行,且产物对空气、水分和色谱法稳定。这开辟在温和条件下形成金属-碳键的新方法。

[0007] 在本文中,本发明描述具有一个芳基辅助基团的发光金(III)化合物的设计、合成和光致发光行为(图1)。这种类型的络合物可以通过在钯催化的Suzuki-Miyaura偶联条件下使金(III)氯化物前体络合物与相应的芳基硼酸反应来容易地获得。化合物1-14的特性已通过<sup>1</sup>H NMR光谱和FAB质谱证实。所有化合物已被分离为具有高于250°C的分解温度的热稳定固体且化合物1的热重分析(TGA)迹线在图2中作为示例显示。化合物2在分别具有达到14.7%和5.9%的可观EQE的真空沉积的OLED和可溶液加工的OLED二者的制造中被选择为三重发射材料。

#### [0008] 发明概述

本发明的目的是提供一类新型的含三齿配体的金(III)芳基化合物,用于在OLED中应用。所发明的金(III)化合物是含有均配位到金(III)金属中心的三齿环金属化配体和一个芳基基团的配位化合物。同样,任何芳基基团可以用作辅助配体。本发明的其他实施方案涉及基于这类发光金(III)络合物的OLED。

[0009] 发光金(III)化合物具有在通式(I)中显示的化学结构,

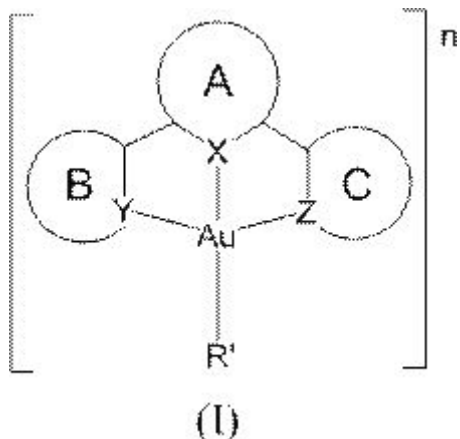


- (a) X是氮或碳;
- (b) Y和Z独立地是氮或碳;
- (c) A是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);
- (d) B和C独立地是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);
- (e) B和C可以相同或不同,前提是B和C均不是4-叔丁基苯;
- (f) R'是连接到金原子的被取代的碳、氮、氧或硫供体配体;
- (g) n是零、正整数或负整数,

其中R'选自但不限于,芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羧酸根、磺酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物。

[0010] 本发明进一步包括以下实施方案:

1. 具有式(I)中显示的化学结构的发光金(III)化合物,



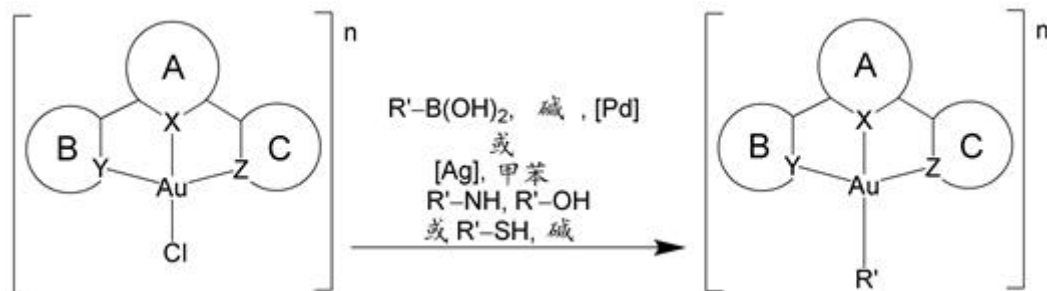
- (a) X是氮或碳;
- (b) Y和Z独立地是氮或碳;
- (c) A是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);
- (d) B和C独立地是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);
- (e) B和C可以相同或不同,前提是B和C均不是4-叔丁基苯;
- (f) R' 是连接到金原子的被取代的碳、氮、氧或硫供体配体;
- (g) n是零、正整数或负整数;和

其中R' 选自但不限于,芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羧酸根、磺酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物;

环A是苯、吡啶、或芳基(衍生物)、或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物),但不限于具有一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团,其中R独立地是烷基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基;和

环B和C独立地是苯或吡啶、或芳基(衍生物)、或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物),其具有一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团,其中R独立地是烷基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

[0011] 2. 一种用于制备具有配位到金(III)金属基团的环金属化三齿配体和至少一个单芳基基团的发光化合物的方法,其包括以下反应:



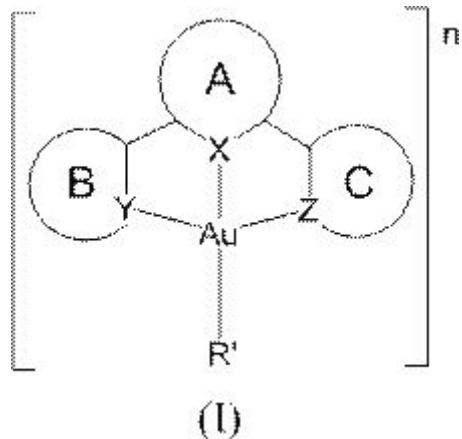
其中环A是苯、吡啶、或芳基(衍生物)、或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物),其具有一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、

$\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SOR}$ 、 $\text{SO}_3\text{R}$ 、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团,其中R独立地是烷基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基;

环B和C独立地是苯或吡啶、或芳基(衍生物)、或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物),其具有一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、 $\text{OR}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{SR}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SOR}$ 、 $\text{SO}_3\text{R}$ 、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团,其中R独立地是烷基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基;和

$\text{R}'$  选自芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羟酸根、磺酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物。

[0012] 3. 具有有序结构的发光设备,其包含阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极,其中所述发光层包含具有通过下式表示的化学结构的金(III)化合物,



- (a) X是氮或碳;
- (b) Y和Z独立地是氮或碳;
- (c) A是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);
- (d) B和C独立地是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);
- (e) B和C可以相同或不同,前提是B和C均不是4-叔丁基苯;
- (f)  $\text{R}'$  是连接到金原子的被取代的碳、氮、氧或硫供体配体;
- (g) n是零、正整数或负整数;

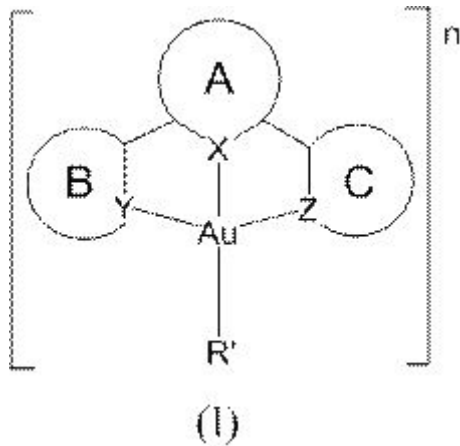
其中 $\text{R}'$  选自芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羟酸根、磺酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物;

环A是苯、吡啶、或芳基(衍生物)、或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物),其具有一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、 $\text{OR}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{SR}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SOR}$ 、 $\text{SO}_3\text{R}$ 、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团,其中R独立地是烷基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基;和

环B和C独立地是苯或吡啶、或芳基(衍生物)、或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物),其具有一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、 $\text{OR}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{SR}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SOR}$ 、 $\text{SO}_3\text{R}$ 、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团,其中R独立地是烷基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

[0013] 本发明另外包括以下实施方案:

1. 新型发光金(III)化合物具有在通式(I)中显示的化学结构,



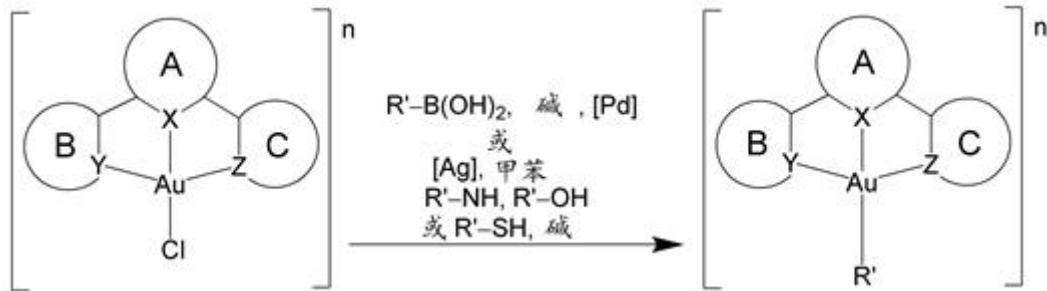
- (a) X是氮或碳;
- (b) Y和Z独立地是氮或碳;
- (c) A是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);
- (d) B和C独立地是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);
- (e) B和C可以相同或不同,前提是B和C均不是4-叔丁基苯;
- (f) R'是连接到金原子的被取代的碳、氮、氧或硫供体配体;
- (g) n是零、正整数或负整数,

其中R'选自但不限于,芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羧酸根、磺酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物。环A、B和C独立地是苯或吡啶、或芳基(衍生物)或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物),其具有但不限于一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团,其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

- [0014] 2. 根据实施方案1的金(III)化合物,其中所述化合物沉积为基材层上的薄层。
- [0015] 3. 根据实施方案2的金(III)化合物,其中所述薄层通过真空沉积、旋涂或喷墨印刷沉积。
- [0016] 4. 根据实施方案1的金(III)化合物,其中所述化合物具有在约380至1050 nm的范围内光致发光性质。
- [0017] 5. 根据实施方案1的金(III)化合物,其中所述化合物响应于电流的通过或强电场发光。
- [0018] 6. 根据实施方案1的金(III)化合物,其中所述化合物用于制造OLED。
- [0019] 7. 根据实施方案6的金(III)化合物,其中所述金(III)化合物用作OLED的发光层。
- [0020] 8. 根据实施方案7的金(III)化合物,其中所述金(III)化合物用作OLED的发光层中的掺杂剂。
- [0021] 9. 根据实施方案8的金(III)化合物,其中所述化合物的发射能量独立于所述金(III)化合物掺杂剂的浓度。

[0022] 10. 一种用于制备具有配位到金(III)金属基团的环金属化三齿配体和至少一个单芳基基团的发光化合物的方法,其包括以下反应:

其中:



R'选自但不限于,芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羧酸根、磺酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物。环A、B和C独立地是苯或吡啶、或芳基(衍生物)或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物),其具有但不限于一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团,其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

[0023] 11. 根据实施方案10的方法,其中制备发光化合物。

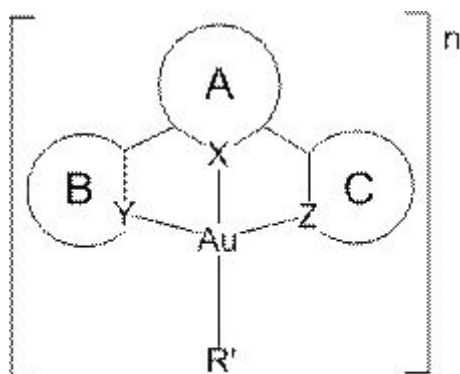
[0024] 12. 根据实施方案10的方法,其中所述金(III)金属中心构成发光设备的发光层。

[0025] 13. 根据实施方案10的方法,其中所述金(III)金属基团构成发光设备的层。

[0026] 14. 根据实施方案10的金(III)化合物,其中所述金(III)金属化合物是包括在发光设备的发光层中的掺杂剂。

[0027] 15. 根据实施方案10的方法,其中所述金(III)金属化合物是包括在发光设备中的掺杂剂。

[0028] 16. 具有有序结构的发光设备,其包含阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极,其中所述发光层包含具有通过以下通式(I)表示的化学结构的金(III)化合物,



(I)

- (a) X是氮或碳;
- (b) Y和Z独立地是氮或碳;
- (c) A是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);
- (d) B和C独立地是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);

- (e) B和C可以相同或不同,前提是B和C均不是4-叔丁基苯;
- (f) R'是连接到金原子的被取代的碳、氮、氧或硫供体配体;
- (g) n是零、正整数或负整数,

其中R'选自但不限于,芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羟酸根、磺酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物。环A、B和C独立地是苯或吡啶、或芳基(衍生物)或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物),其具有但不限于一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团,其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

[0029] 17. 实施方案16的发光设备,其中所述发光层使用真空沉积或溶液加工技术制备。

[0030] 18. 具有有序结构的发光设备,包含阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极,其中所述发光层包含根据实施方案10的方法制备的金(III)化合物。

[0031] 19. 实施方案18的发光设备,其中所述发光层使用真空沉积或溶液加工技术制备。

[0032] 按照本发明,这些发光金(III)络合物显示在光激发时经由三重激发态的强光致发光,或在施加DC电压时经由三重态激子的EL。根据本发明的实施方案的这些化合物在普通有机溶剂如二氯甲烷、氯仿和甲苯中高度可溶。或者,化合物可被掺杂到用于通过旋涂或喷墨印刷或其他已知的制造方法进行薄膜沉积的主体基质中。在本发明的一些实施方案中,所选择的金(III)化合物可以作为磷光发射体或掺杂剂用于制造OLED以产生EL。

[0033] 在根据本发明的OLED中,发光金(III)化合物包含在发光层中。使用本发明的发光化合物作为发光层的OLED的典型结构是在图3中所示的顺序:阴极/电子传输层/作为发光层的发光金(III)化合物/空穴传输层/阳极。有时,空穴阻挡层和载流子限制层将被采用以改善设备性能。

[0034] 附图简述

图1显示化合物1-14的化学结构。

[0035] 图2显示化合物1的TGA迹线。

[0036] 图3是有机EL设备的基本结构的示意图。

[0037] 图4显示在298K的二氯甲烷中化合物1-4的UV-vis吸收光谱。

[0038] 图5显示在298K的二氯甲烷中化合物2和4的归一化发射光谱。对发射波长未应用仪器校正。

[0039] 图6显示在298 K下掺杂到MCP中的5重量%的化合物1-4的薄膜的归一化光致发光光谱。对发射波长未应用仪器校正。

[0040] 图7显示根据本发明的一个实施方案的可溶液加工的OLED的EL光谱,其中化合物2掺杂到作为发光层的MCP中。

[0041] 图8显示根据本发明的一个实施方案的可溶液加工的OLED的EQE,其中化合物2掺杂到作为发光层的MCP中。

[0042] 图9显示根据本发明的一个实施方案的真空沉积的OLED的EL光谱,其中化合物2掺

杂到作为发光层的MCP中。

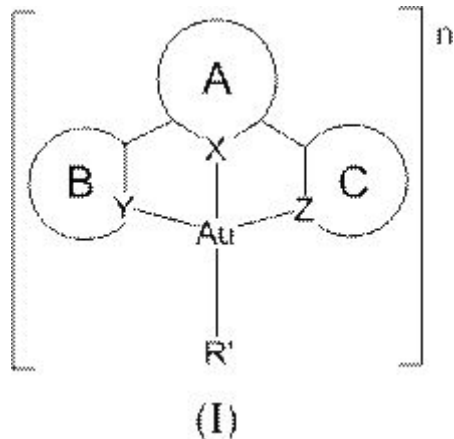
[0043] 图10显示根据本发明的一个实施方案的真空沉积的OLED的EQE,其中化合物2掺杂到作为发光层的MCP中。

[0044] 图11显示根据本发明的一个实施方案的真空沉积的OLED的EQE,其中化合物2掺杂到作为发光层的PYD-2Cz中。

[0045] 发明详述

本发明的目的是提供用于在OLED中应用的一类新型的环金属化金(III)化合物。所发明的金(III)化合物是含有均配位到金(III)金属中心的三齿环金属化配体和一个芳基基团的配位化合物。同样,任何芳基基团可以用作辅助配体。本发明的其他实施方案涉及基于这类发光金(III)络合物的OLED。

[0046] 发光金(III)化合物具有在通式(I)中显示的化学结构,



- (a) X是氮或碳;
- (b) Y和Z独立地是氮或碳;
- (c) A是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);
- (d) B和C独立地是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物);
- (e) B和C可以相同或不同,前提是B和C均不是4-叔丁基苯;
- (f) R'是连接到金原子的被取代的碳、氮、氧或硫供体配体;
- (g) n是零、正整数或负整数,

其中R'选自但不限于,芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羧酸根、磺酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物。

[0047] 环A、B和C独立地是苯或吡啶、或芳基(衍生物)或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物),其具有但不限于一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团,其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

[0048] 在本公开中使用以下术语。

[0049] 术语“任选的”或“任选地”是指随后描述的事件或情况可以发生或可以不发生,且该描述包括其中所述事件或情况发生的情形和其中它不发生的情形。例如,“任选被取代的烷基”包括“烷基”和“被取代的烷基”,如下面所定义。

[0050] 如本文所用的术语“卤代”或“卤素”包括氟、氯、溴和碘。

[0051] 如本文所用的术语“烷基”包括直链和支链烷基基团,以及具有烷基基团的环结构的环烷基基团,例如环丙基、环戊基、环己基等。通常,术语“环烷基”包括典型地具有3至8、优选地5至7个碳原子的环烷基基团。优选的烷基基团是含有1-18个碳原子、2-10个碳原子或4-6个碳原子的那些,且包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基等。另外,烷基基团可以任选地被一个或多个选自OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代和环-氨基的取代基取代,其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。例如,被取代的烷基可以包括单卤代烷基、二卤代烷基、三卤代烷基,特别是三氯烷基,例如三氯甲基(CF<sub>3</sub>)等。

[0052] 如本文所用的术语“烯基”包括直链和支链烯基基团二者。优选的烯基基团是含有2-18个碳原子的那些。另外,烯基基团可以任选地被一个或多个选自OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代和环-氨基的取代基取代,其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

[0053] 如本文所用的术语“炔基”包括直链和支链炔基基团二者。优选的炔基基团是含有2-18个碳原子的那些。另外,炔基基团可以任选地被一个或多个选自OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代和环-氨基的取代基取代,其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

[0054] 如本文所用的术语“芳基炔基”包括具有作为取代基的芳族基团的炔基基团。另外,芳基炔基基团可以任选地被一个或多个选自OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代和环-氨基的取代基取代,其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

[0055] 如本文所用的术语“烷基芳基”包括具有作为取代基的芳族基团的烷基基团。另外,烷基芳基基团可以任选地被一个或多个选自OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代和环-氨基的取代基取代,其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

[0056] 优选的烷基基团是C<sub>1</sub>至C<sub>18</sub>烷基。类似地C<sub>1</sub>至C<sub>18</sub>烷氧基和芳基基团是优选的。C<sub>1</sub>至C<sub>18</sub>杂芳基、烷基氨基、芳基氨基、烷基硫基、芳基硫基、烷基磷基或芳基磷基基团是优选的。

[0057] 单独或组合的芳基包括碳环芳族系统。所述系统可以含有一个、两个或三个环,其中每个环可以以悬垂的方式连接在一起或可以稠合。优选地环是5或6元环。芳基基团包括(但非排他)包含通过碳-碳键的方式结合或稠合的1、2、3或4个芳族环的具有6至24、优选地6至18、更优选地6至16、甚至更优选地6至10个碳原子的芳基,例如苯基、联苯基、萘基、被取代的苯基、被取代的联苯基或被取代的萘基,且可以包括碳环或杂环、单环或稠合或非稠合多环芳基,例如苯基、萘基、吡咯基、吲哚基、咪唑基、噻吩基、咪唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、三唑基、四唑基、吡唑基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吡啶基、吡嗪基、哒嗪基、嘧啶基、苯并咪唑基、苯并噻吩基或苯并咪唑基。

[0058] 单独或组合的杂芳基包括杂环芳族系统。该系统可以含有一个、两个或三个环,其中每个环可以以悬垂的方式连接在一起或可以稠合。优选地环是5或6元环。

[0059] 杂环的和杂环是指含有至少一个杂原子的3至7元环。这包括芳族环,其包括但不限于吡啶、噻吩、咪唑、吡唑、咪唑、噁唑、异噁唑、噻唑、异噻唑、吡咯、吡嗪、哒嗪、嘧啶、苯并咪唑、苯并咪唑、苯并噻吩、吲哚、萘、三唑、四唑、吡喃、噻喃、噁二唑、三嗪、四嗪、呋唑、二苯

并噻吩、二苯并呋喃、吡啶，氟，和非芳族环，其包括但不限于哌嗪、哌啶和吡咯烷。本发明的基团可以被取代或未被取代。优选的取代基包括但不限于烷基、烷氧基、芳基。

[0060] 杂原子是指S、O、N、P。

[0061] 如本文用于描述化合物或化学部分的“被取代”是指该化合物或化学部分的至少一个氢原子被第二化学部分替换的取代，且它可以指任何取代水平，尽管单、双和三取代是优选的。取代基的非限制性实例是在本文公开的示例性化合物和实施方案中发现的那些，以及卤素；烷基；杂烷基；烯基；炔基；芳基；杂芳基；羟基；烷氧基；氨基；硝基；硫醇；硫醚；亚胺；氰基；酰氨基；磷酸根合；膦；羧基；硫代羧基；磺酰基；磺酰胺；酮；醛；酯；氧代；卤代烷基（例如，三氟甲基）；可以是单环或稠合或非稠合多环的碳环烷基（例如，环丙基、环丁基、环戊基或环己基）或可以是单环或稠合或非稠合多环的杂环烷基（例如，吡咯烷基、哌啶基、哌嗪基、吗啉基或噻吩基）；碳环或杂环、单环或稠合或非稠合多环芳基（例如，苯基、萘基、吡咯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、三唑基、四唑基、吡唑基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基，吡啶基、吡嗪基、哒嗪基、嘧啶基、苯并咪唑基、苯并噻吩基或苯并呋喃基）；氨基（伯、仲或叔）；邻-低级烷基；邻-芳基、芳基；芳基-低级烷基；-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>；-CONH<sub>2</sub>；-OCH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>；-NH<sub>2</sub>；-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>；-OCHF<sub>2</sub>；-CF<sub>3</sub>；-OCF<sub>3</sub>；-NH（烷基）；-N（烷基）<sub>2</sub>；-NH（芳基）；-N（烷基）（芳基）；-N（芳基）<sub>2</sub>；-CHO；-CO（烷基）；-CO（芳基）；-CO<sub>2</sub>（烷基）；和-CO<sub>2</sub>（芳基）；且这些部分也可以任选地被稠合-环结构或桥，例如-OCH<sub>2</sub>O-取代。这些取代基可以任选地进一步被选自这些基团的取代基取代。本文公开的所有化学基团可以被取代，除非另有说明。例如，本文描述的“被取代的”烷基、烯基、炔基、芳基、烃基或杂环部分是被烃基部分、被取代的烃基部分、杂原子或杂环部分取代的部分。此外，取代基可以包括其中碳原子被杂原子例如氮、氧、硅、磷、硼、硫或卤素原子取代的部分。这些取代基可以包括卤素、杂环、烷氧基、烯氧基、炔氧基、芳氧基、羟基、受保护的羟基、酮基、酰基、酰氧基、硝基、氨基、酰氨基、氰基、硫醇、缩酮、缩醛、酯和醚。

[0062] 环金属化配体是本领域公知的术语且包括但不限于2,6-二苯基吡啶(C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-双(4-叔丁基苯基)吡啶(<sup>t</sup>BuC<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C<sup>t</sup>Bu)，2,6-二苯基-4-(2,5-二氟苯基)吡啶(2,5-F<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-*p*-甲苯基吡啶(C<sup>^</sup>NTol<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-苯基吡啶(C<sup>^</sup>NPh<sup>^</sup>C)，2,6-双(4-氟苯基)吡啶(FC<sup>^</sup>N<sup>^</sup>CF)，2,6-二苯基-4-(4-异丙基苯基)吡啶(4-<sup>i</sup>Pr-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-(4-硝基苯基)吡啶(4-NO<sub>2</sub>-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-(4-甲氧基苯基)吡啶(4-OMe-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-(4-甲基苯基)吡啶(4-Me-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-(4-乙基苯基)-吡啶(4-Et-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-(2,3,4-三甲氧基苯基)吡啶(2,3,4-OMe<sub>3</sub>-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-双(4-甲氧基苯基)-4-(4-硝基苯基)吡啶(4-NO<sub>2</sub>-Ph-MeOC<sup>^</sup>N<sup>^</sup>COMe)，2,6-双(2,4-二氯苯基)-4-(4-异丙基苯基)-吡啶(4-<sup>i</sup>Pr-Ph-Cl<sub>2</sub>C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>CCl<sub>2</sub>)，2,6-二苯基-4-(4-甲苯磺酰基苯基)吡啶(4-OTs-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-(4-二甲基氨基苯基)吡啶(4-NMe<sub>2</sub>-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-(4-二苯基氨基苯基)吡啶(4-NPh<sub>2</sub>-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-(4-溴苯基)吡啶(4-Br-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-(4-氯苯基)吡啶(4-Cl-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-(4-氟苯基)吡啶(4-F-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-(4-碘苯基)吡啶(4-I-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-(2,5-二甲基苯基)吡啶(2,5-Me<sub>2</sub>-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2,6-二苯基-4-(2,3,4,5,6-五氟苯基)吡啶(2,3,4,5,6-F<sub>5</sub>-Ph-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C)，2-(4-叔丁基苯基)-6-(3,5-二氟苯基)吡啶(3,5-F-Ph-C<sup>^</sup>NPh<sup>^</sup>C<sup>t</sup>Bu)，(2-(4-叔丁基苯基)-6-(3,5-二氟苯基)-4-苯基

吡啶 (3,5-F-Ph-C<sup>t</sup>N<sup>t</sup>C<sup>t</sup>Bu), 1,3-二苯基异喹啉 (dpiq), 1,3-双(4-氟苯基)异喹啉 (4-FC<sup>t</sup>N {C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>}<sup>t</sup>CF-4), 1,3-双(4-叔丁基苯基)异喹啉 (Au<sup>t</sup>{<sup>t</sup>BuC<sup>t</sup>N(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>)<sup>t</sup>C<sup>t</sup>Bu}), 6-氟-1,3-二苯基异喹啉 (C<sup>t</sup>N(6-FC<sub>9</sub>H<sub>4</sub>)<sup>t</sup>C), 5-氟-1,3-二苯基-异喹啉 (C<sup>t</sup>N(5-FC<sub>9</sub>H<sub>4</sub>)<sup>t</sup>C), 5-氟-1,3-双(4-氟苯基)异喹啉 (4-FC<sup>t</sup>N(5F-C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>)<sup>t</sup>CF-4) 和 1,3-双(4-叔丁基苯基)-5-(2-异喹啉基)苯 (<sup>t</sup>BuC<sup>t</sup>C(4-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>t</sup>N<sub>(2-异喹啉)</sub>)。

- [0063] 苯包括被取代或未被取代的苯。
- [0064] 吡啶包括被取代或未被取代的吡啶。
- [0065] 噻吩包括被取代或未被取代的噻吩。
- [0066] 呋喃包括被取代或未被取代的呋喃。
- [0067] 吡唑包括被取代或未被取代的吡唑。
- [0068] 咪唑包括被取代或未被取代的咪唑。
- [0069] 噁唑包括被取代或未被取代的噁唑。
- [0070] 异噁唑包括被取代或未被取代的异噁唑。
- [0071] 噻唑包括被取代或未被取代的噻唑。
- [0072] 异噻唑包括被取代或未被取代的异噻唑。
- [0073] 吡咯包括被取代或未被取代的吡咯。
- [0074] 吡嗪包括被取代或未被取代的吡嗪。
- [0075] 哒嗪包括被取代或未被取代的哒嗪。
- [0076] 嘧啶包括被取代或未被取代的嘧啶。
- [0077] 苯并咪唑包括被取代或未被取代的苯并咪唑。
- [0078] 苯并呋喃包括被取代或未被取代的苯并呋喃。
- [0079] 苯并噻唑包括被取代或未被取代的苯并噻唑。
- [0080] 吲哚包括被取代或未被取代的吲哚。
- [0081] 萘包括被取代或未被取代的萘。
- [0082] 三唑包括被取代或未被取代的三唑。
- [0083] 四唑包括被取代或未被取代的四唑。
- [0084] 吡喃包括被取代或未被取代的吡喃。
- [0085] 噻喃包括被取代或未被取代的噻喃。
- [0086] 噁二唑包括被取代或未被取代的噁二唑。
- [0087] 三嗪包括被取代或未被取代的三嗪。
- [0088] 四嗪包括被取代或未被取代的四嗪。
- [0089] 咪唑包括被取代或未被取代的咪唑。
- [0090] 二苯并噻吩包括被取代或未被取代的二苯并噻吩。
- [0091] 二苯并呋喃包括被取代或未被取代的二苯并呋喃。
- [0092] 哌嗪包括被取代或未被取代的哌嗪。
- [0093] 哌啶包括被取代或未被取代的哌啶。
- [0094] 吡咯烷包括被取代或未被取代的吡咯烷。
- [0095] 本发明将通过以下非限制性实例更详细地说明,应当理解,在不脱离如下文所要求保护的发明的范围和精神的条件下可以在其中进行改变和变化。还应理解关于本发明

的研究不意图是限制性的原因的各种理论。结构(I)的发光金(III)络合物已通过它们的单体结构彻底表示。如本领域技术人员众所周知的,所述化合物也可以作为二聚体、三聚体或树枝状大分子存在。

[0096] 在本发明的其他实施方案中,以高纯度制备结构(I)的发光金(III)化合物。合成方法包括使含三齿配体的金(III)氯化物在钯催化的反应条件下与相应的芳基硼酸(衍生物)反应。该反应在温和条件下进行。纯化可以通过任何方法或方法的组合,包括色谱法、萃取、结晶、升华或它们的任何组合来进行。

[0097] 发光金(III)络合物可用于通过旋涂、喷墨印刷、真空沉积或可以在OLED中应用的其他已知的制造方法形成薄膜。参考图3,有机EL设备按顺序具有基材、空穴注射阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注射阴极。

[0098] 基材是电绝缘的,且可以是光学透明的且包括玻璃、塑料箱或其他合适的材料,或可选地,可以是不透明的且包括一种或多种半导体材料或陶瓷。在本发明的一个实施方案中,EL发射通过基材,或通过设备的两侧观察,且基材包括透明玻璃基材或塑料箱。在其他实施方案中,EL发射仅通过顶部电极观察,且基材包括不透明半导体或陶瓷晶片。当阳极正偏压时空穴注射阳极将空穴注射到有机EL层中。阳极由导电和任选透射层构成。在本发明的一个实施方案中,通过基材观察EL发射是合乎需要的,且空穴注射阳极是透明的。在其他实施方案中,通过顶部电极观察EL发射,且阳极的透射特征是不重要的,因此使用任何合适的材料,包括具有大于4.1eV的功函数的金属或金属化合物。合适的金属包括金、铟、钼、钡和铂。在一些实施方案中,阳极是透射性的,且合适的材料是金属氧化物,包括氧化铟锡、铝或铟掺杂的氧化锌、氧化锡、氧化镁铟、氧化镍钨和氧化镉锡。优选的金属和金属氧化物可以通过蒸发、溅射、激光烧蚀和化学气相沉积来沉积。用于空穴传输层的合适材料包括多环芳族化合物,例如,4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB),4,4'-双[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]联苯(TPD),4,4',4''-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯基胺(MTDATA),和二-[4-(N,N-二甲苯基-氨基)苯基]环己烷(TAPC)。此外,可以使用聚合空穴传输材料,包括聚(N-乙炔基咪唑)(PVK),聚噻吩,聚吡咯,聚苯胺,和共聚物,包括聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩):聚(4-苯乙烯-磺酸酯)(PEDOT:PSS)。

[0099] 图3中的发光层通过将磷光金(III)金属络合物作为掺杂剂掺杂到主体化合物中形成。应选择合适的主体材料,使三重态激子可以有效地从主体材料转移到磷光掺杂剂材料。合适的主体材料包括某些芳基胺、三唑和咪唑化合物。合乎需要的主体的实例是4,4'-双(咪唑-9-基)联苯(CBP),MCP,4,4',4''-三(咪唑-9-基)-三苯基胺(TCTA),3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,丁基苯基-1,2,4-三唑(TAZ),*p*-双(三苯基甲硅烷基)苯(UGH2),联苯基-4-三苯基甲硅烷基苯基-氧化膦(TSP01),PYD-2Cz和IPVK。

[0100] 电子传输层由具有高电离电位和宽光学带隙的材料或材料混合物组成。合适的电子传输材料包括1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑基)-苯(TPBI),1,3,5-三[(3-吡啶基)-苯-3-基]苯(TMPyPB),浴铜灵(BCP),红菲绕啉(BPhen)和双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(苯基苯酚)-铝(BAlq),三-[2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基]硼烷(3TPYMB),1,3,5-三[(3-吡啶基)-苯-3-基]苯(TmPyPB),1,3-双[3,5-二(吡啶-3-基)-苯基]苯(BmPyPhB)和1,3,5-三(6-(3-(吡啶-3-基)苯基)吡啶-2-基)苯(Tm3PyP26PyB)。在本发明的一个实施方案中,电子传输层通过热蒸发、旋涂、从溶液喷墨印刷或其他已知的制造方法作为有机膜制备。电子注射

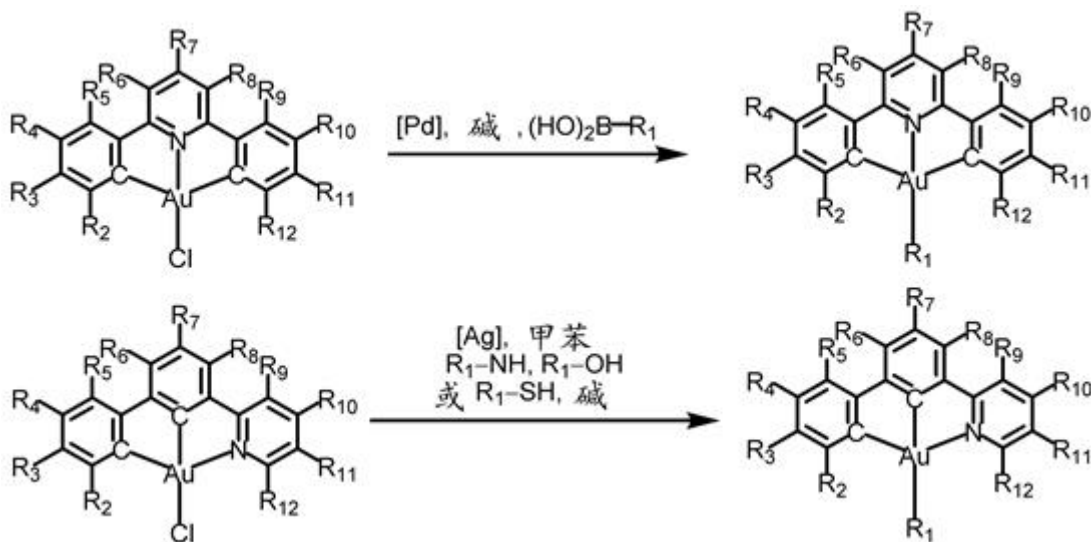
阴极充当在阴极负偏压时将电子注射到阳极的有机EL层中的透射电子注射器。阴极包括薄的氟化物层(其可被省略)和金属或金属合金,其优选具有小于4eV的功函数。合适的材料包括Mg:Ag、Ca、Li:Al、Al。

[0101] 在本发明的一些实施方案中,新型的发光金(III)络合物是在设备中的主要发光材料或次要发光材料。在一个实施方案中,金(III)络合物用作在具有5.9%的EQE的多层可溶液加工的OLED中的电致磷光掺杂剂。在另一个实施方案中,金(III)络合物被用作具有14.7%的EQE的多层真空沉积的OLED中的电致磷光掺杂剂。有利地,金(III)化合物可以通过旋涂技术或真空沉积二者沉积到OLED中。另外,在各种有机溶剂中这些发光金(III)络合物的优异溶解性允许大面积显示器的简单和经济制造和图案化。

[0102] 通常,发射层被夹在空穴传输层和电子传输层之间。为了确保主体材料和掺杂剂材料之间的有效的放热能量转移,主体材料的三重态能量必须大于掺杂剂材料的三重态能量。此外,主体材料的电离电位和电子亲和势二者应当大于掺杂剂材料的那些,以实现从主体到掺杂剂的有效Föster能量转移。为了限制发射层内的三重态激子,空穴传输材料和电子传输材料的三重态能量应当大于掺杂剂材料的三重态能量。

#### [0103] 实施例1

通用合成方法:



其中:

(a) R<sub>1</sub>选自但不限于,芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羧酸根、磺酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物。

[0104] (b) R<sub>2</sub>-R<sub>12</sub>基团各自独立地选自,但不限于,氢、烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基和环烷基,其具有一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团,其中R独立地是烷基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

[0105] 合成和表征:

三齿配体, 3,5-F<sub>2</sub>-C<sup>^</sup>NPh<sup>^</sup>C<sup>t</sup>Bu, 3,5-F<sub>2</sub>-C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>C<sup>t</sup>Bu, dpiq, 4-CN-C<sup>^</sup>N(4-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>^</sup>C<sup>t</sup>Bu-4, 3,5-F<sub>2</sub>-C<sup>^</sup>N(4-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>^</sup>C<sup>t</sup>Bu-4, 3,5-F<sub>2</sub>-C<sup>^</sup>N(4-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>^</sup>C-F-4, 3,5-F<sub>2</sub>-C<sup>^</sup>N(4-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>^</sup>C-

$F_2-3,5,3,5-F_2-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C-CF_3-4,4-CF_3-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C-CF_3-4,4-OCF_3-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C-OCF_3-4, tBuC^{\wedge}C(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}N_{(吡啶)}$ ,  $tBuC^{\wedge}C(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}N_{(2-异唑啉)}$  和金(III)前体络合物,  $[Au(3,5-F_2-C^{\wedge}NPh^{\wedge}C^tBu)Cl]$ ,  $[Au(3,5-F_2-C^{\wedge}N^{\wedge}C^tBu)Cl]$ ,  $[Au\{4-CN-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C^tBu-4\}Cl]$ ,  $[Au\{3,5-F_2-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C^tBu-4\}Cl]$ ,  $[Au\{3,5-F_2-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C-F-4\}Cl]$ ,  $[Au\{3,5-F_2-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C-F_2-3,5\}Cl]$ ,  $[Au\{3,5-F_2-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C-CF_3-4\}Cl]$ ,  $[Au\{4-CF_3-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C-CF_3-4\}Cl]$ ,  $[Au\{4-OCF_3-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C-OCF_3-4\}Cl]$ ,  $[Au(dpiq)Cl]$ ,  $[Au(tBuC^{\wedge}C(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}N_{(吡啶)})Cl]$  和  $[Au(tBuC^{\wedge}C(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}N_{(2-异唑啉)})Cl]$  分别根据文献[Kröhnke, F. *Synthesis* 1 (1976); Wong, K. H.; Cheung, K. K.; Chan, M. C. W.; Che, C. M. *Organometallics* 17, 5305 (1998)]中报告的程序的修改制备。目标化合物通过各自的金(III)前体络合物与相应的芳基硼酸在催化量的钯(II)催化剂存在下在碱和有机溶剂中反应来合成。例如,化合物1通过在30mL脱气甲苯和 $H_2O$ (4:1, v/v)中在60°C下在氮气氛下搅拌  $[Au(3,5-F_2-C^{\wedge}N^{\wedge}C^tBu)Cl]$  (0.35 g, 0.63 mmol),  $K_2CO_3$  (0.134 mg, 0.97 mmol), 三苯基膦 (16 mg, 0.06 mmol),  $Pd(OAc)_2$  (0.72 g, 0.06 mmol) 和4-叔-苯基硼酸 (0.34 g, 1.89 mmol) 的混合物12小时合成。在除去溶剂后,将粗产物在硅胶上通过柱色谱使用氯仿作为洗脱剂纯化。将含有产物的柱流分合并,且在减压下蒸发至干燥。将残余物溶解在二氯甲烷中。通过乙醚蒸气扩散到产物的二氯甲烷溶液(35mL)中进行后续重结晶,得到作为浅白色固体的化合物1(60mg)。化合物2至14使用如实施例1显示的通用合成方法从它们各自的前体合成。 $^1H$  NMR光谱在Bruker AVANCE 400(400 MHz)傅里叶变换NMR分光仪上记录,其中相对于四甲基硅烷报告化学位移。正FAB质谱在Thermo Scientific DFS高分辨率磁扇质谱仪上记录。电喷雾电离(ESI)质谱在Finnigan LCQ质谱仪上记录。分析的结果证实所有化合物1-14的高纯度。

[0106] 化合物1-14的表征数据如下:

化合物1:  $[Au(3,5-F_2-C^{\wedge}N^{\wedge}C^tBu)(C_6H_4-C(CH_3)_3-p)]$ 。产率:60 mg, 29%。 $^1H$  NMR(400 MHz,  $CD_3Cl$ , 298 K, 相对于 $Me_4Si$ ,  $\delta/ppm$ ):  $\delta$  1.16 (s, 9H), 1.36 (s, 9H), 6.65-6.69 (m, 1H), 7.02 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.06 (dd,  $J = 9.0$  Hz和2.0 Hz, 1H), 7.19 (dd,  $J = 9.0$  Hz和2.0 Hz, 1H), 7.28 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.36 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.43 (t,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.52 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.78 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H)。正FAB-MS:  $m/z$  651.8  $[M]^+$ 。

[0107] 化合物2:  $[Au(3,5-F_2-C^{\wedge}NPh^{\wedge}C^tBu)(C_6H_4-C(CH_3)_3-p)]$ 。产率:380 mg, 34%。 $^1H$  NMR(400 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K, 相对于 $Me_4Si$ ,  $\delta/ppm$ ):  $\delta$  1.17 (s, 9H), 1.39 (s, 9H), 6.74-6.79 (m, 1H), 7.02 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.27-7.34 (m, 3H), 7.35 (dd,  $J = 9.0$  Hz和2.0 Hz, 1H), 7.53 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.59-7.66 (m, 4H), 7.73 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.78-7.80 (m, 3H)。正FAB-MS:  $m/z$  727.9  $[M]^+$ 。

[0108] 化合物3:  $[Au(3,5-F_2-C^{\wedge}NPh^{\wedge}C^tBu)(C_6H_4-Cbz-p)]$ 。产率:20 mg, 17%。 $^1H$  NMR(400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K, 相对于 $Me_4Si$ ,  $\delta/ppm$ ):  $\delta$  1.25 (s, 9H), 6.78-6.82 (m, 1H), 7.24-7.32 (m, 5H), 7.42-7.47 (m, 6H), 7.57-7.65 (m, 5H), 7.67-7.76 (m, 3H), 7.88 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 8.15 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H)。正FAB-MS:  $m/z$  836.7  $[M]^+$ 。

[0109] 化合物4:  $[Au(dpiq)(C_6H_4-C(CH_3)_3-p)]$ 。产率:60 mg, 32%。 $^1H$  NMR(400 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K, 相对于 $Me_4Si$ ,  $\delta/ppm$ ):  $\delta$  1.40 (s, 9H), 7.15-7.25 (m, 3H), 7.32-7.37 (m, 4H), 7.45 (dd,  $J = 8.0$  Hz和1.4 Hz, 1H), 7.55-7.57 (m, 3H), 7.64-7.66 (m, 2H), 7.74 (s, 1H),

7.79 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 8.15 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 8.70 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H)。正ESI-MS:  $m/z$  690.5  $[M]^+$ 。

[0110] 化合物5:  $[Au\{4-CN-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C^tBu-4\}(C_6H_4-C(CH_3)_3-p)]$ 。产率: 53.6 mg, 34.2%。 $^1H$  NMR (500 MHz, THF- $d_8$ , 298 K,  $\delta/ppm$ ):  $\delta$  8.09 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 8.05-8.03 (m, 2H), 7.87 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.79 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.65 (d, 1H,  $J = 2.0$  Hz), 7.62 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.56 (dd,  $J = 8.0$ 和 $2.0$  Hz, 1H), 7.52 (d,  $J = 8.5$  Hz), 7.41 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.36 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.27 (dd,  $J = 8.5$ 和 $2.0$  Hz, 1H), 1.40 (s, 9H,  $-tBu$ ), 1.39 (s, 9H,  $-tBu$ ), 1.23 (s, 9H,  $-tBu$ )。

[0111] 化合物6:  $[Au\{3,5-F_2-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C^tBu-4\}(C_6H_4-C(CH_3)_3-p)]$ 。产率: 50 mg, 43.7%。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K, 相对于 $Me_4Si$ ,  $\delta/ppm$ ):  $\delta$  7.67-7.65 (m, 3H), 7.62 (s, 1H), 7.59-7.56 (m, 3H), 7.55-7.53 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.29-7.23 (m, 4H), 7.07-7.06 (m, 1H), 6.73-6.70 (m, 1H), 1.40 (s, 9H,  $-tBu$ ), 1.38 (s, 9H,  $-tBu$ ), 1.17 (s, 9H,  $-tBu$ )。

[0112] 化合物7:  $[Au\{3,5-F_2-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C-F_2-3,5\}(C_6H_4-C(CH_3)_3-p)]$ 。产率: 200 mg, 58%。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K,  $\delta/ppm$ ):  $\delta$  7.76-7.68 (m, 5H), 7.61 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.45 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.30 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 7.26 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 6.92-6.89 (m, 1H), 6.79-6.77 (m, 1H), 6.73-6.68 (m, 1H), 1.40 (s, 9H), 1.38 (s, 9H,  $-tBu$ )。

[0113] 化合物8:  $[Au\{3,5-F_2-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C-F-4\}(C_6H_4-C(CH_3)_3-p)]$ 。产率: 80 mg, 42%。 $^1H$  NMR (500 MHz, 丙酮- $d_6$ , 298 K,  $\delta/ppm$ ):  $\delta$  8.38 (s, 2H), 8.03 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.81-7.79 (m, 2H), 7.67 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.44 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.16 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 6.82-6.65 (m, 2H), 1.41 (s, 9H,  $-tBu$ ), 1.35 (s, 9H,  $-tBu$ )。

[0114] 化合物9:  $[Au\{3,5-F_2-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C-CF_3-4\}(C_6H_4-C(CH_3)_3-p)]$ 。产率: 400 mg, 47%。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K, 相对于 $Me_4Si$ ,  $\delta/ppm$ ):  $\delta$  7.76 (d,  $J = 1.0$  Hz, 1H), 7.73-7.70 (m, 2H), 7.64 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 7.59 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 7.46-7.44 (m, 3H), 7.35 (s, 1H), 7.27 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 7.23-7.21 (m, 1H), 6.71-6.68 (m, 1H), 1.41 (s, 9H,  $-tBu$ ), 1.38 (s, 9H,  $-tBu$ )。

[0115] 化合物10:  $[Au\{4-CF_3-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C-CF_3-4\}(C_6H_4-C(CH_3)_3-p)]$ 。110 mg, 44%。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K, 相对于 $Me_4Si$ ,  $\delta/ppm$ ):  $\delta$  7.76 (s,  $C^{\wedge}N^{\wedge}C$ 的2H), 7.72 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.67-7.66 (m, 2H), 7.62-7.57 (m, 4H), 7.47-7.45 (m, 4H), 7.35 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 1.42 (s, 18H,  $-tBu$ )。

[0116] 化合物11:  $[Au\{4-OCF_3-C^{\wedge}N(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}C-OCF_3-4\}(C_6H_4-C(CH_3)_3-p)]$ 。产率: 320 mg, 48%。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K, 相对于 $Me_4Si$ ,  $\delta/ppm$ ):  $\delta$  7.58 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.55-7.50 (m, 6H), 7.38 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.31 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.18-7.17 (m, 2H), 6.98-6.96 (m, 2H), 1.40 (s, 9H,  $-tBu$ ), 1.37 (s, 9H,  $-tBu$ )。

[0117] 化合物12:  $[Au\{tBuC^{\wedge}C(4-tBuC_6H_4)^{\wedge}N(吡啶)(cbz)\}]$ 。产率: 125 mg, 56%。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K, 相对于 $Me_4Si$ ,  $\delta/ppm$ )  $\delta$  8.25 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 8.12 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 7.98 (dd,  $J = 6.0$ 和 $1.0$  Hz, 2H), 7.67-7.57 (m, 6H), 7.55 (dd,  $J = 6.5$ 和 $2.0$  Hz, 2H), 7.35 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.30 (td,  $J = 7.0$ 和 $1.0$  Hz, 1H), 7.20 (td,  $J = 6.0$ 和 $2.0$  Hz, 1H), 7.16 (dd,  $J = 8.0$ 和 $2.0$  Hz, 1H), 7.12 (td,  $J = 7.0$ 和 $1.0$  Hz, 2H), 6.81 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 1.55 (s, 9H,  $-tBu$ ), 1.41 (s, 9H,  $-tBu$ )。

[0118] 化合物13:  $[\text{Au}(\text{}^t\text{BuC}^{\wedge}\text{C}(4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4)^{\wedge}\text{N}(\text{吡啶}))(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-Me-}p)]$ 。产率:135 mg,85 %。 $^1\text{H}$  NMR(400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ,298 K,相对于 $\text{Me}_4\text{Si}$ , $\delta/\text{ppm}$ )  $\delta$  8.96(dd, $J = 4.7$ 和 $0.6$  Hz,1H),7.96(td, $J = 7.6$ 和 $1.6$  Hz,1H),7.87(d, $J = 8.1$  Hz,1H),7.81(d, $J = 1.8$  Hz,1H),7.57(d, $J = 8.2$  Hz,2H),7.53-7.46(m,6H),7.36-7.27(m,2H)。7.16(dd, $J = 7.9$ 和 $1.8$  Hz,1H),6.90(d, $J = 8.3$  Hz,2H),2.23(s,3H),1.39(s,9H, $^t\text{Bu}$ ),1.17(s,9H, $^t\text{Bu}$ )。

[0119] 化合物14:  $[\text{Au}(\text{}^t\text{BuC}^{\wedge}\text{C}(4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4)^{\wedge}\text{N}(\text{2-异喹啉}))(\text{cbz})]$ 。产率:81 mg,57 %。 $^1\text{H}$  NMR(600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ,298 K,相对于 $\text{Me}_4\text{Si}$ , $\delta/\text{ppm}$ )  $\delta$ 8.60-8.58(d, $J = 8.8$  Hz,1H),8.51-8.49(d, $J = 8.6$  Hz,1H),8.28-8.27(d, $J = 7.8$  Hz,2H),8.17-8.15(d, $J = 8.7$  Hz,1H),7.80-7.77(m,2H),7.66-7.62(m,4H),7.59-7.55(m,3H),7.38-7.35(m,1H),7.27-7.24(m,3H),7.13-7.10(m,3H),7.04-7.02(dd, $J = 7.9$ 和 $1.9$  Hz,1H),5.67(d, $J = 1.8$  Hz,1H),1.41(s,9H, $^t\text{Bu}$ ),0.70(s,9H, $^t\text{Bu}$ )。

### [0120] 实施例2

#### UV-Vis吸收性质

化合物1-14的UV-vis吸收光谱在二氯甲烷中在298K下测量。如图4中所示,化合物1-4的UV-vis吸收光谱的特点在于在约380-440nm的中等强烈电子振动结构吸收带,具有大约 $10^4 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的消光系数( $\epsilon$ )。该吸收带显示约 $1300 \text{ cm}^{-1}$ 的振动级数间距,对应于环金属化三齿配体的骨架振动频率。类似于我们先前报告的结构上相关的金(III)络合物,该吸收带试验性地被分配到具有从芳基环到吡啶或喹啉基单元的电荷转移特征的环金属化三齿配体的金属扰动IL  $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。发现在从环金属化配体的吡啶部分(化合物1)改变为喹啉基部分(化合物4)时,这种强烈的电子振动结构带已经红移。在吡啶环上化合物4的芳基部分的耦合可以通过在三齿配体上更好的离域稳定 $\pi^*$ 轨道,导致 $\pi-\pi^*$ 能隙变窄且因此在吸收带中红移。此外,金属到配体的电荷转移跃迁的分配将不可能是由于金(III)中心实现Au(IV)更高氧化态的非还原性质。在298K下在二氯甲烷或甲苯中化合物1-14的UV-可见光吸收数据已被总结在表1中。化合物1-14的UV-vis吸收和发射光谱提供基本的光物理数据,其为化学结构的设计提供有用的指导以在溶液和固态二者中调谐发射体的发射颜色。

### [0121] 实施例3

#### 光致发光性质

不同于为非发射的或仅在低温下显示发光的大多数其他金(III)化合物,化合物1-14显示在466-600nm下强发光,具有在室温下在溶液和固态薄膜二者中可观的光致发光量子产率(表1)。化合物2和4的发射光谱在图5中显示。当在298K的二氯甲烷溶液中在 $\lambda = 380\text{nm}$ 下激发时,观察到对化合物1-3在约470nm处和对化合物4在590nm处具有峰最大值的电子振动结构发射带。约 $1300\text{cm}^{-1}$ 的振动级数间距与三齿配体的 $\nu(\text{C}\cdots\text{C})$ 和 $\nu(\text{C}\cdots\text{N})$ 拉伸模式很好地匹配,表明对于发射,金属扰动 $^3\text{IL}[\pi \rightarrow \pi^*]$ 态的分配。这些发射带分配为源自三齿配体的金属扰动 $^3\text{IL}[\pi \rightarrow \pi^*]$ 态,可能与从芳基环到吡啶基或喹啉基部分的电荷转移特征混合。化合物2的三齿配体上的吡啶环上的额外芳基部分,或化合物3上的辅助配体上的额外咪唑单元在与化合物1比较时不改变发射能量。另外,与UV-vis吸收研究充分一致,当与化合物1比较时对于化合物4观察到红移发射带。发射最大值从470 nm红移至590nm,这可能是由于在通过三齿配体上更好的离域稳定 $\pi^*$ 轨道时 $\pi-\pi^*$ 能隙的变窄。图6显示在298K下掺杂到MCP中的5重量%的化合物1-4的薄膜的归一化光致发光光谱。发射能量类似于其在溶液中的

发射能量且显示对化合物1-3在约470 nm处和对化合物4在590nm处的发射最大值。这些结果表明,不同于大多数其他铂(II)和金(III)系统,发射光谱中没有明显的光谱位移。这允许人们经由环金属化三齿配体的改进以可预测的和可控制的方式精确控制这类络合物的发射能量。

[0122] 表1

化合物 1-14 的光物理数据					
化合物	媒介(T/K)	吸收 $\lambda_{max}/nm$ ( $\epsilon_{max}/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ )	发射 $\lambda_{max}/nm$ ( $\tau_s/\mu s$ )	$\Phi_{sol}^{[a],[b]}$	$\Phi_{ex}^{[c],[d]}$
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (298)	314(16000), 330(9320), 374(5580), 394(4055)	470 , 506 , 544(18.0)	0.04 <sup>[a]</sup>	0.28 <sup>[c]</sup>
2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (298)	291(43780), 330(8140), 380(3635), 400(2535)	476 , 512 , 550(45.8)	0.07 <sup>[a]</sup>	0.41 <sup>[c]</sup>
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (298)	330(12315), 380(4620), 400(3470)	476 , 512 , 558(9.0)	0.13 <sup>[a]</sup>	0.37 <sup>[c]</sup>
4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (298)	326(19390) , 340(22480), 414(4370), 438(3520)	590 , 640 , 700(9.8)	4×10 <sup>-3</sup> <sup>[b]</sup>	0.04 <sup>[c]</sup>
5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (298)	300(42355), 365(4115), 384(5935), 404(4640)	492, 530, 570(40.4)	0.13	0.30 <sup>[c]</sup>
6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (298)	298(32990), 358(1980), 378(3155), 398(2290)	474 , 508 , 546(12.3)	0.06	0.37 <sup>[c]</sup>
7	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (298)	290(31225) , 304(34390), 354(2070), 374(3530), 394(2300)	470 , 504 , 540(14.0)	0.10	0.30 <sup>[c]</sup>
8	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (298)	290(33580) , 308(38120), 330(15790), 366(3735), 386(2430)	466 , 500 , 538(15.2)	0.07	0.26 <sup>[c]</sup>
9	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (298)	286(32210) , 308(39285), 366(4280), 386(2845)	466, 500, 538(20.1)	0.11	0.34 <sup>[c]</sup>
10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (298)	284(8745), 306(13040), 366(1425), 386(960)	466 , 500 , 538(17.5)	0.10	0.30 <sup>[c]</sup>
11	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (298)	290(28285) , 314(21350), 360(1915), 372(2450), 392(1795)	466, 500, 538(15.7)	0.11	0.20 <sup>[c]</sup>
12	甲苯(298)	304(28900) , 344(15720), 366(8810), 390(3080)	564(0.2)	0.04	0.75 <sup>[d]</sup>
13	甲苯(298)	324(18005) , 340(15905), 394(4040)	586(<0.1)	3×10 <sup>-3</sup>	0.34 <sup>[d]</sup>
14	甲苯(298)	417(2570), 495(2020)	700(0.2)	7×10 <sup>-3</sup>	0.61 <sup>[d]</sup>

<sup>[a]</sup> 发光量子产率,在室温下使用0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的硫酸奎宁作为参比(激发波长=365nm,  $\Phi_{lum} = 0.56$ ) 测量

<sup>[b]</sup> 发光量子产率,在室温下使用水性状态的[Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>作为参比(激发波长=436nm,  $\Phi_{lum} = 0.042$ ) 测量

[c] 在320 nm的波长下激发的掺杂到5% MCP中的金(III)化合物的 $\Phi$ 膜

[d] 在320 nm的波长下激发的掺杂到10% MCP中的金(III)化合物的 $\Phi$ 膜

#### 实施例4

根据本发明的一个实施方案的可溶液加工 OLED 以如下方式构造:

a) 具有每平方 $30\ \Omega$ 的薄层电阻的透明阳极ITO涂覆的硼硅酸盐玻璃基材(38mm $\times$ 38mm)在商业洗涤剂Decon 90中超声波处理,在具有18.2兆欧的电阻率的去离子水中冲洗15分钟,且然后在120摄氏度的烘箱中干燥一小时。基材接下来在装有汞网格灯的Jelight 42-220 UV0清洁器中经历UV-臭氧处理15分钟,以增加ITO涂覆的玻璃基材的功函数以将空穴更好地注射到有机层中。

[0123] b) 70nm厚的PEDOT:PSS空穴传输层通过在7000rpm下使用Laurell WS-400Ez-6NPP-Lit2单晶片旋转处理器30秒,被旋涂到步骤a的ITO涂覆的玻璃基材上和110摄氏度下在空气中烘烤10分钟。

[0124] c) 60nm厚的发光层通过在6000rpm下使用Laurell WS-400Ez-6NPP-Lit2单晶片旋转处理器25秒,被旋涂到步骤b的PEDOT:PSS层上,且在80摄氏度下在空气中烘烤10分钟,其中化合物2以在5至20%的范围内的不同浓度掺杂到发光MCP层中;

d) 将基材放入真空室,且所述室从1巴泵抽降至 $5\times 10^{-6}$ 毫巴;

e) 5nm厚的3TPYMB空穴阻挡层通过热蒸发在步骤c的掺杂MCP发光层上沉积。

[0125] f) 30nm TmPyPB电子传输层通过热蒸发在步骤e的3TPYMB层上沉积。

[0126] g) 0.8nm厚的LiF层和80nm厚的Al层通过热蒸发在步骤f的TmPyPB层上沉积,以形成电子注射阴极。

[0127] 3TPYMB、TmPyPB、LiF和Al通过施加电流通过钼船,从钼船通过热蒸发制备。沉积速率用石英振荡晶体和Sigma SQM-242石英晶体卡监测,且在 $0.1-0.2\ \text{nm}\ \text{s}^{-1}$ 下对有机层和金属层二者进行控制。有机EL设备的电流密度-电压-亮度特征在环境空气条件下用可编程的Keithley型2420电源和Spectrascan PR 655色度计测量。

[0128] 如图7中描绘的,所有设备表现出电子振动结构发射,且所有设备的EL光谱与在溶液和MCP掺杂薄膜中它们的发射光谱(不具有来自相邻的载流子传输层或主体材料的任何不期望的发射)几乎相同。值得注意地,在增加的掺杂剂浓度下没有观察到红移。这不是其他正方形平面金属络合物(包括铂(II)和金(III)系统)的情况,其中发现所述EL光谱显示在掺杂剂聚集时显著的光谱位移以得到广泛的红移受激子发射。此外,掺杂有10%化合物2的优化的设备显示5.9%的高EQE,如图8中所示的。

#### [0129] 实施例5

根据本发明的一个实施方案的真空沉积的OLED以如下方式构造:

a) 具有每平方 $30\ \Omega$ 的薄层电阻的透明阳极ITO涂覆的硼硅酸盐玻璃基材(38mm $\times$ 38mm)在商业洗涤剂Decon 90中超声波处理,在具有18.2兆欧的电阻率的去离子水中冲洗15分钟,且然后在120摄氏度的烘箱中干燥一小时。基材接下来在装有汞网格灯的Jelight 42-220 UV0清洁器中经历UV-臭氧处理15分钟,以增加ITO涂覆的玻璃基材的功函数以将空穴更好地注射到有机层中。

[0130] b) 将基材放入真空室中,并将该室从1巴泵抽降至 $5\times 10^{-6}$ 毫巴;

c) 2nm厚的氧化钼( $\text{MoO}_3$ )空穴注射层通过热蒸发沉积到步骤a的ITO涂覆的玻璃基材

上；

- d) 40nm厚的TAPC空穴传输层通过热蒸发沉积到步骤c的MoO<sub>3</sub>层上；
- e) 25nm厚的发光层通过热蒸发沉积到步骤d的TAPC层上,其中2、5、8、11%的化合物2掺杂到发光MCP层中；
- f) 5nm厚的TSP01空穴阻挡层通过热蒸发沉积到步骤e的发光层上；
- g) 35nm厚的Tm3PyP26PyB电子传输层通过热蒸发在步骤f的TSP01层上沉积；
- h) 1nm厚的LiF层和100nm厚的Al层通过热蒸发在步骤g的Tm3PyP26PyB上沉积,以形成电子注射阴极。

[0131] 所有材料通过施加电流通过钽船,从钽船通过热蒸发制备。沉积速率用石英振荡晶体和Sigma SQM-242石英晶体卡监测,且在0.1-0.2 nm s<sup>-1</sup>下对有机层和金属层二者进行控制。有机EL设备的电流密度-电压-亮度特征在环境空气条件下用可编程的Keithley型2420电源和Spectrascan PR 655色度计测量。

#### [0132] 实施例6

采用如实施例5中所描述的相同材料和处理程序,不同之处在于MCP主体通过具有更高的三重态能量的另一种主体材料,PYD-2Cz替换。

[0133] 类似于可溶液加工的OLED的情况,用2制备的真空沉积设备表现出具有在约484和512nm的峰最大值与在约550nm的肩值的电子振动结构发射(图9)。更重要地,对于掺杂有11重量%的化合物2的优化设备可以实现达到12.8%的高EQE(图10)。通过使用PYD-2Cz作为主体材料,性能可以被进一步提高到41.5 cd A<sup>-1</sup>,43.7 lm W<sup>-1</sup>和14.7%(图11)。这些结果明确地证实本发明中的金(III)化合物作为真空沉积的OLED和可溶液加工的OLED二者中的磷光掺杂剂的能力。

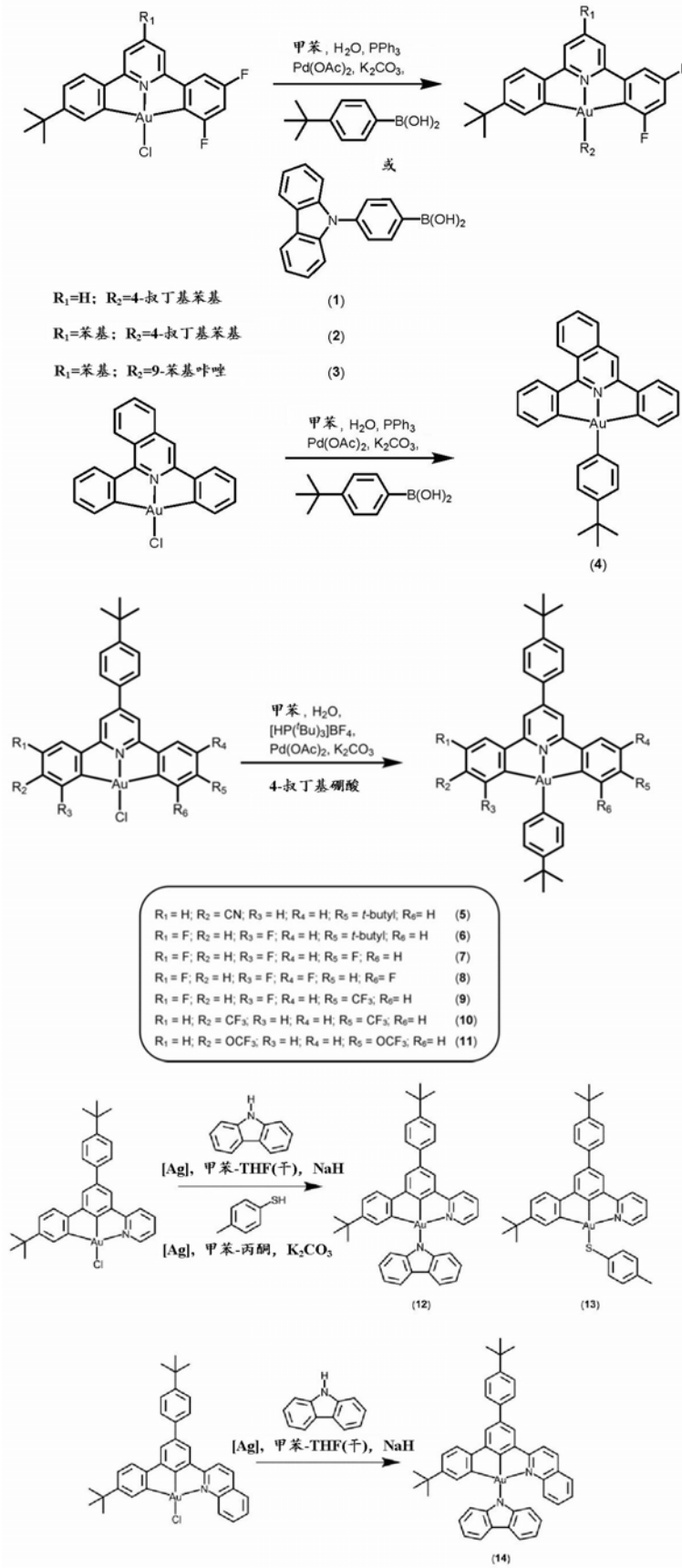


图 1

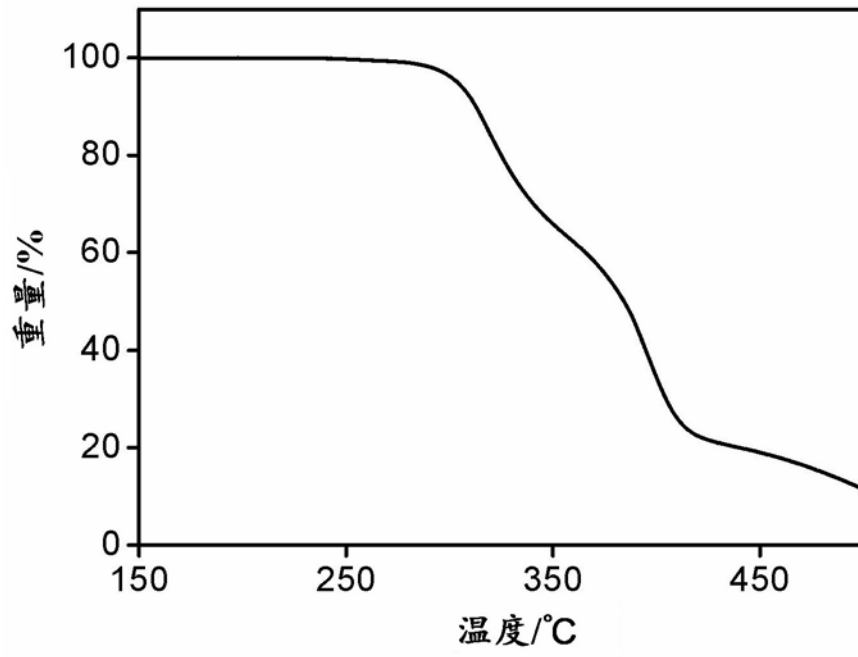


图 2

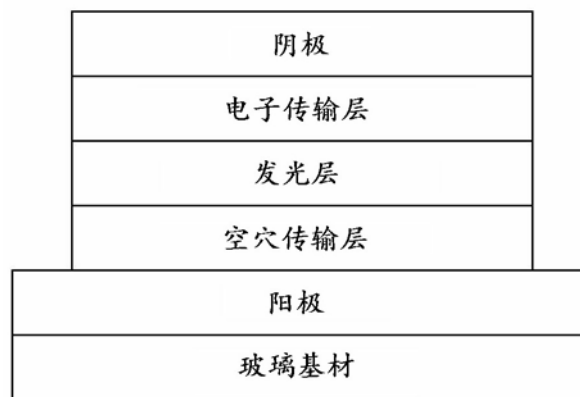


图 3

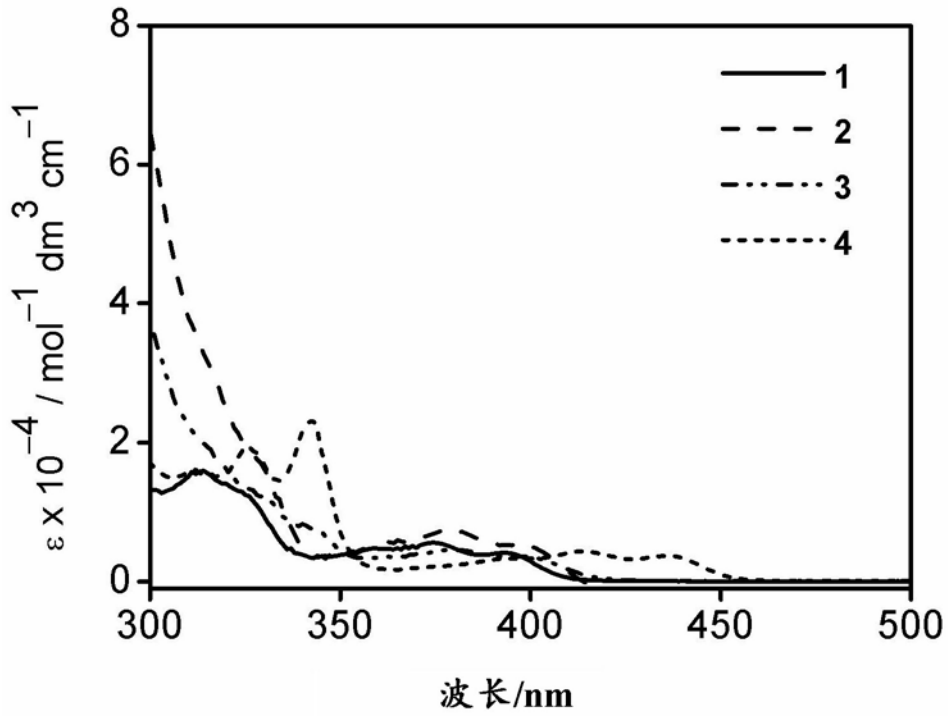


图 4

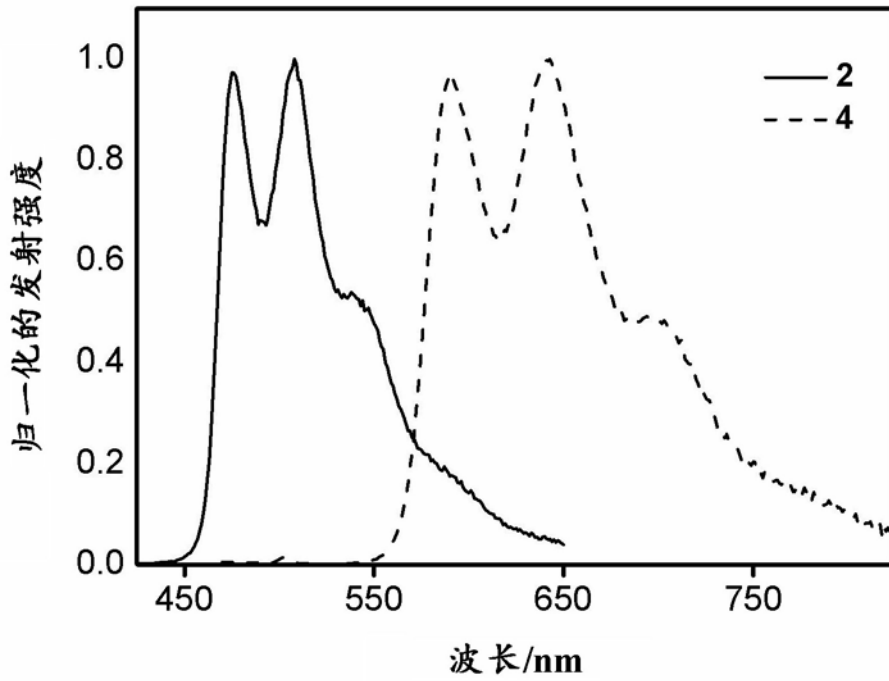


图 5

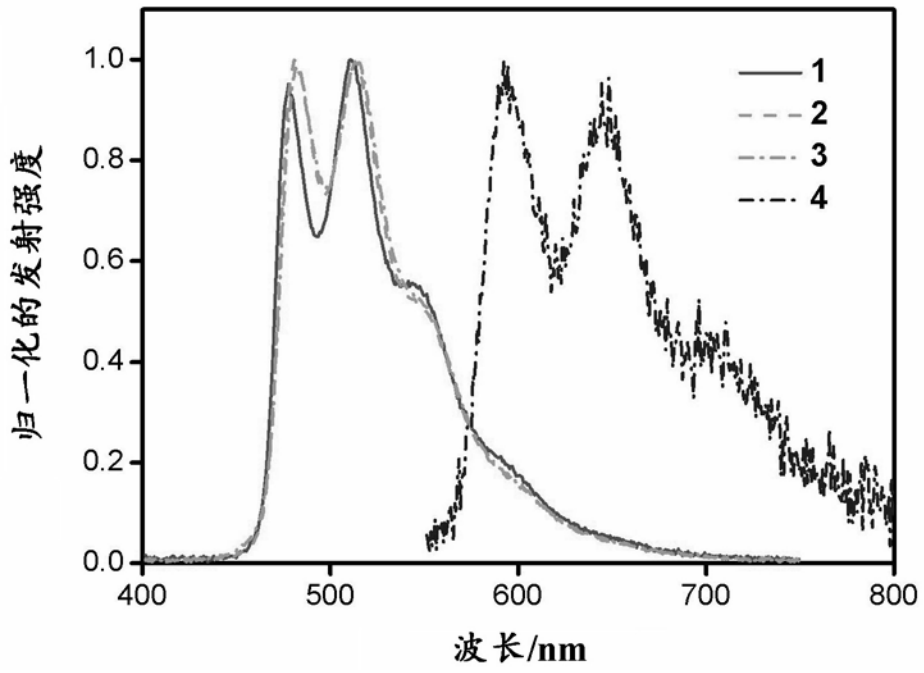


图 6

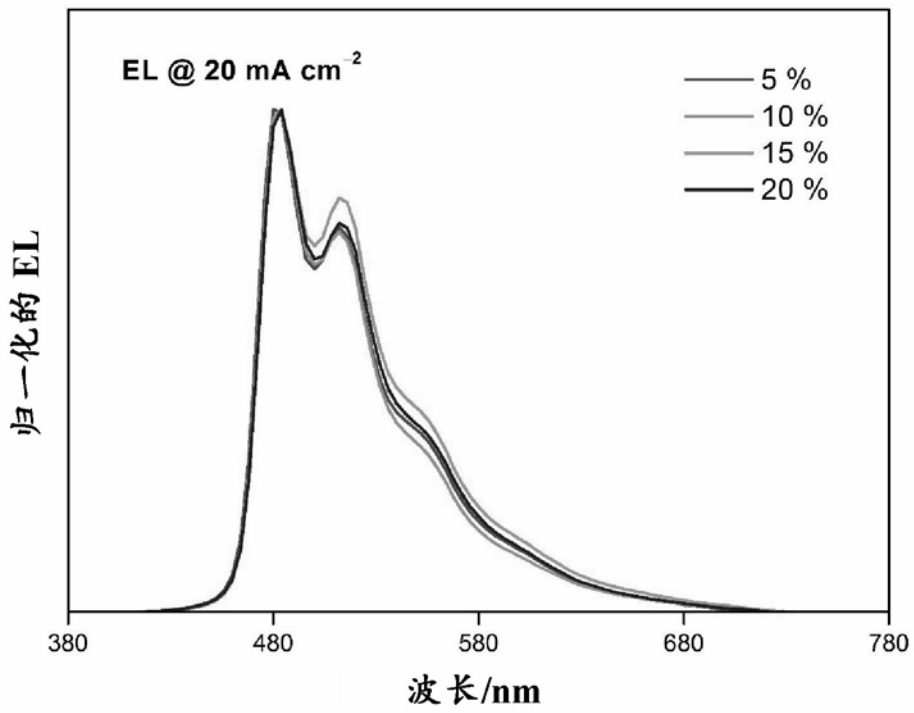


图 7

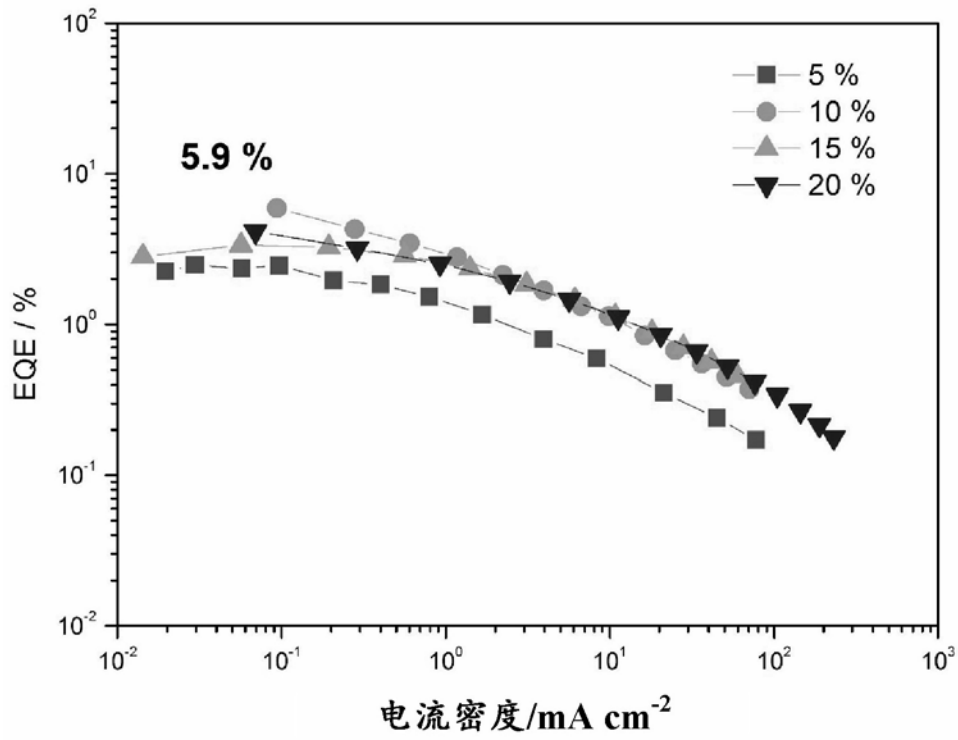


图 8

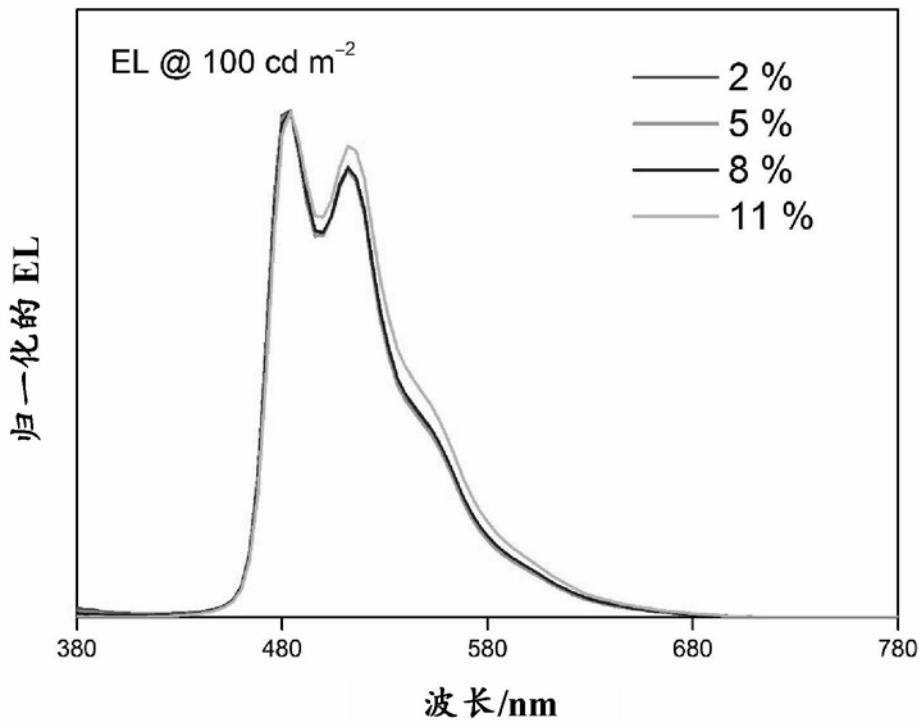


图 9

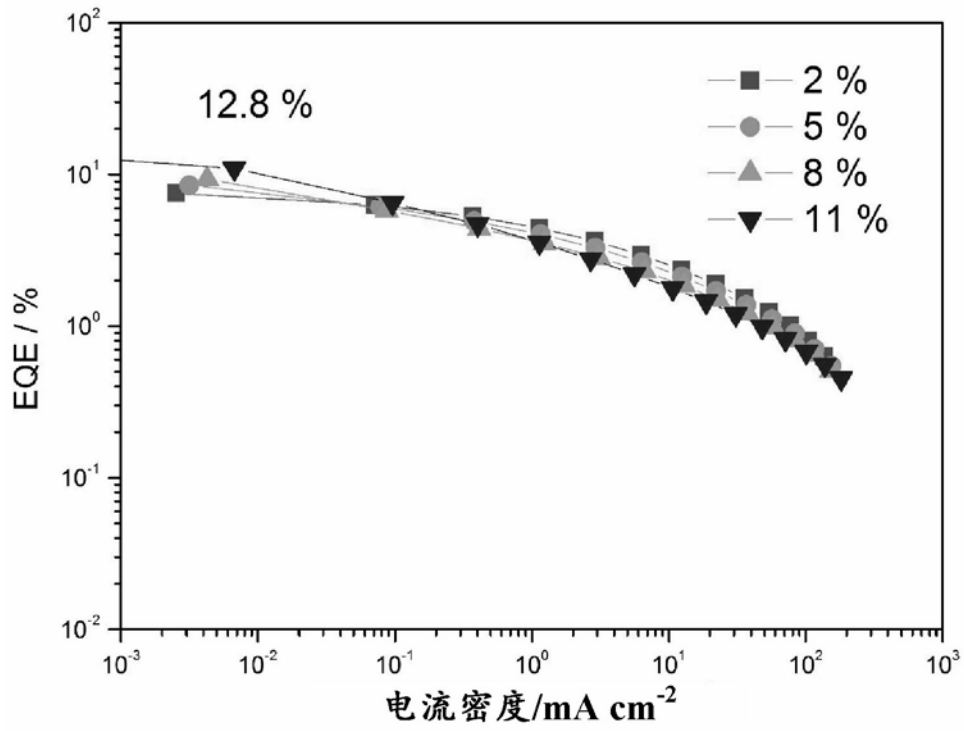


图 10

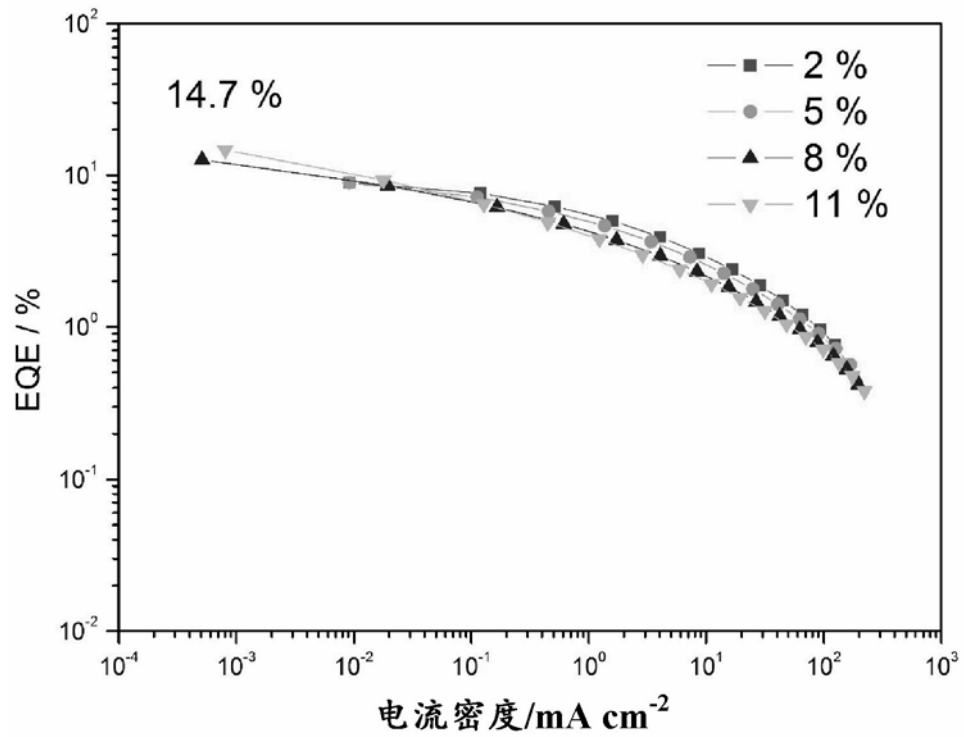


图 11

专利名称(译)	用于有机发光设备的具有芳基辅助配体的含有环金属化三齿配体的发光金(III)化合物及其制备		
公开(公告)号	<a href="#">CN110088228A</a>	公开(公告)日	2019-08-02
申请号	CN201780061610.4	申请日	2017-10-03
[标]申请(专利权)人(译)	香港大学		
申请(专利权)人(译)	香港大学		
当前申请(专利权)人(译)	香港大学		
[标]发明人	任咏华 邓敏聪 陈美仪		
发明人	任咏华 邓敏聪 陈美仪 李展豪 李乐筠		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/188 H05B33/14 C07F1/00 C09K2211/1007 C09K2211/1029 H01L51/0003 H01L51/001 H01L51/0091 H01L51/5016		
优先权	62/403799 2016-10-04 US		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

一类新型的金(III)化合物，其含有环金属化三齿配体和一个芳基辅助配体，二者均配位到金(III)金属中心。(a)X是氮或碳；(b)Y和Z独立地是氮或碳；(c)A是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物)；(d)B和C独立地是吡啶、喹啉、异喹啉或苯基基团的环结构(衍生物)；(e)B和C可以相同或不同，前提是B和C均不是4-叔丁基苯；(f)R<sup>1</sup>是连接到金原子的被取代的碳、氮、氧或硫供体配体；(g)n是零、正整数或负整数。其中R<sup>1</sup>选自但不限于，芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基、杂环芳基和被取代的杂环芳基、烷氧基、芳氧基、酰胺、硫羟酸根、磺酸根、磷酸根、磷化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氰酸根、硫氰酸根或氰化物。环A、B和C独立地是苯或吡啶，或芳基(衍生物)或吡啶基、喹啉基、异喹啉基(衍生物)，其具有但不限于一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR<sub>2</sub>、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SOR、SO<sub>3</sub>R、卤代、芳基、被取代的芳基、杂芳基、被取代的杂芳基或杂环基团，其中R独立地是烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

