

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-508438

(P2005-508438A)

(43) 公表日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO9K 11/06	CO9K 11/06 660	3K007
CO7D 213/26	CO7D 213/26	4C034
CO7D 213/68	CO7D 213/68	4C055
CO7D 217/02	CO7D 217/02	4C063
CO7D 217/14	CO7D 217/14	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 63 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-542297 (P2003-542297)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成14年11月4日 (2002.11.4)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月7日 (2004.5.7)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/035430		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02003/040257		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成15年5月15日 (2003.5.15)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	60/347, 910		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成13年11月7日 (2001.11.7)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセンス白金化合物及びかかる化合物で製造されたデバイス

(57) 【要約】

本発明は概して、可視スペクトルにわたって発光最大を有するエレクトロルミネセンス Pt (I I) 錯体、及び前記 Pt (I I) 錯体で製造されるデバイスに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I 及び式 I I :



から選択される式を有する少なくとも 1 つの化合物を含む活性層であって、
式中、

式 I において、

 L^2 がモノアニオン性二座配位子であり、

式 I I において、

 L^3 が単座配位子であり、

 L^4 が単座ホスフィン配位子であり、

式 I 及び I I において、

 L^1 が、図 1 に示した式 I I I、及び図 2 に示した式 V I I から選択され、

式 I I I 及び V I I において、

 $E^1 \sim E^4$ が、出現するごとに、同一または異なっており、 $C R^2$ または N であり、

R^2 が、出現するごとに、同一または異なっており、H、D、 $C_n (H + F)_{2n+1}$ 、
F、 $O C_n (H + F)_{2n+1}$ 、 $O C F_2 Y$ 、 $S R^3$ 、及び $N (R^3)_2$ から選択されるか、
または隣接した R^2 基が結合して 5 または 6 員環を形成することができ、

 R^3 が H、 $C_n H_{2n+1}$ であり、

Y が H、Cl、または Br であり、

n が 1 ~ 12 の整数であり、

式 I I I において、

A が N または $S R^3$ であり、

R^1 が、出現するごとに、同一または異なっており、D、 $C_n (H + F)_{2n+1}$ 、F、
 $O C_n (H + F)_{2n+1}$ 、 $O C F_2 Y$ 、 $S R^3$ 、及び $N (R^3)_2$ から選択されるか、
または隣接した R 基が結合して 5 または 6 員環を形成することができ、

 α が 0、1 または 2 であり、及び

式 V I I において、

$R^4 \sim R^7$ が、出現するごとに、同一または異なっており、H、D、 $C_n (H + F)_{2n+1}$ 、
F、 $O C_n (H + F)_{2n+1}$ 、 $O C F_2 Y$ 、 $S R^3$ 、及び $N (R^3)_2$ から選択
されるか、または隣接した R 基が結合して 5 または 6 員環を形成することができるが、
ただし、活性層が、20 重量%未満の前記少なくとも 1 つの化合物を含有する場合、希釈
剤もまた存在していることを特徴とする活性層。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の活性層を含むことを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項 3】

$E^1 \sim E^4$ が $C R^2$ であり、少なくとも 1 つの R^2 が D、 $C_n (F)_{2n+1}$ 、F、 $O C_n (F)_{2n+1}$ 、
及び $O C F_2 Y$ から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の
活性層、または請求項 2 に記載のデバイス。

【請求項 4】

L^1 が、図 1 に示した式 I V、式 V、及び式 V I から選択される式を有し、式中、 α が 0
または 1 ~ 4 の整数であるか、または L^1 が、図 2 に示した式 V I I I、式 I X、及び式
X から選択される式を有し、式中、 β が 0 または 1 ~ 4 の整数であるか、または L^1 が式
I I I を有し、 $E^1 \sim E^4$ の少なくとも 1 つが $C R^2$ であり、 R^2 が D、F、 $C F_3$ 、及
び $O C F_3$ から選択されるか、または L^1 が式 I V、式 V、及び式 V I から選択され、
 α が 0 であり、少なくとも 1 つの R^1 が D、F、 $C F_3$ 、及び $O C F_3$ から選択されるか、
または L^1 が式 V I I を有し、 $E^1 \sim E^4$ の少なくとも 1 つが $C R^2$ であり、 R^2 が D、
F、 $C F_3$ 、及び $O C F_3$ から選択されるか、または L^1 が式 V I I I、式 I X、及び式
X から選択され、少なくとも 1 つの R^1 が D、F、 $C F_3$ 、及び $O C F_3$ から選択される

10

20

30

40

50

ことを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の活性層あるいは請求項 2 に記載のデバイス。

【請求項 5】

L³ がモノアニオン性であり、L⁴ が非イオン性であることを特徴とする、請求項 1、3 及び 4 のいずれか一項に記載の活性層、あるいは請求項 2 または 4 に記載のデバイス。

【請求項 6】

前記化合物が式 I を有し、L² が、- エノラート、アミノカルボキシレート、イミノカルボキシレート、サリチレート、ヒドロキシキノリネート及びジアリールホスフィノアルコキシドから選択されることを特徴とする、請求項 1、及び 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の活性層、あるいは請求項 2 及び 4、5 のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 7】

前記化合物が式 II を有し、L³ が、アルコキシド、カルボキシレート、チオカルボキシレート、ジチオカルボキシレート、スルホネート、チオレート、カルバメート、ジチオカルバメート、チオカルバゾンアニオン、スルホンアミドアニオン、ハライド、ニトレート、サルフェート、及びヘキサハロアンチモネートから選択される配位基を含むことを特徴とする、請求項 1、及び 3 ~ 6 のいずれか一項に記載の活性層、あるいは請求項 2 及び 4 ~ 6 のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの化合物が式 II を有し、L⁴ が式 X III :



を有し、

式中、Ar がアリール及びヘテロアリール基から選択されることを特徴とする、請求項 1、及び 3 ~ 7 のいずれか一項に記載の活性層、あるいは請求項 2 及び 4 ~ 7 のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 9】

前記活性層の実質的に 100 重量% が、式 I 及び式 II から選択される式を有する少なくとも 1 つの化合物から構成されることを特徴とする、請求項 1、及び 3 ~ 8 のいずれか一項に記載の活性層、あるいは請求項 2 及び 4 ~ 8 のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 10】

前記活性層が電荷輸送層であることを特徴とする、請求項 2、及び 4 ~ 9 のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 11】

前記希釈剤が、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリシラン、4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニル、及び第三級芳香族アミンから選択されるか、または前記希釈剤が、ポリアリーレンビニレン、ポリフルオレン、ポリオキサジアゾール、ポリアニリン、ポリチオフエン、ポリピリジン、ポリフェニレン、それらのコポリマー、及びそれらの組合せから選択される共役ポリマーであることを特徴とする、請求項 1、及び 3 ~ 8 のいずれか一項に記載の活性層、あるいは請求項 2、及び 4 ~ 10 のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 12】

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、1,1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン、N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-N, N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ビフェニル]-4,4'-ジアミン、テトラキス-(3-メチルフェニル)-N, N, N', N'-2,5-フェニレンジアミン、-フェニル-4-N, N-ジフェニルアミノスチレン、p-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン、トリフェニルアミン、ビス[4-(N, N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン、1-フェニル-3-[p-(ジエチルアミノ)スチリル]-5-[p-(ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン、1,2-トランス-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)シクロブタン、N, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジ

10

20

30

40

50

アミン、ポルフィリン化合物、及びそれらの組合せから選択される正孔輸送層、及び/または

トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール、トリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム、及びそれらの組合せから選択される電子輸送層、を更に含むことを特徴とする、請求項2、及び4~11のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項13】

10

表1に示した錯体1-a~1-mから選択されることを特徴とする化合物。

【請求項14】

前記少なくとも1つの化合物が、表1に示した錯体1-a~1-mから選択されることを特徴とする、請求項1、及び3~9のいずれか一項に記載の活性層、あるいは請求項2、及び4~12のいずれか一項に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、可視スペクトルにわたって発光スペクトルを有する白金(II)のエレクトロルミネセンス錯体に関する。それはまた、活性層がエレクトロルミネセンスPt(II)錯体を含有する電子デバイスに関する。

20

【背景技術】

【0002】

ディスプレイを構成する発光ダイオードなど、発光する有機電子デバイスが、多くの異なった種類の電子機器内に存在している。全てのかかるデバイスにおいて、有機発光層が、2つの電氣的接触層の間に挟まれる。光が電氣的接触層を通過することができるように、電氣的接触層の少なくとも1つが光透過性である。電氣的接触層の両端に電気を印可した時に、有機層が光透過性電氣的接触層を通して発光する。

【0003】

発光ダイオード中の活性成分として有機エレクトロルミネセンス化合物を使用することが周知である。アントラセン、チアジアゾール誘導体、及びクマリン誘導体などの単純な有機分子がエレクトロルミネセンスを示すことが知られている。例えば、フレンド(Friend)らの米国特許公報(特許文献1)、ヘーガー(Heeger)らの米国特許公報(特許文献2)、及びナカノ(Nakano)らの(特許文献3)に開示されているように、半導性共役ポリマーもまた、エレクトロルミネセンス成分として用いられている。8-ヒドロキシキノレートと三価金属イオン、特にアルミニウムとの錯体が、エレクトロルミネセンス成分として広く用いられており、例えば、タン(Tang)らの米国特許公報(特許文献4)に記載されている。

30

【0004】

白金の有機金属錯体をドーブされたポリマーの発光層を有するエレクトロルミネセンスデバイスが、パロウズ(Burrows)及びトンプソン(Thompson)の(特許文献5)に開示されている。

40

【0005】

【特許文献1】

米国特許第5,247,190号明細書

【特許文献2】

米国特許第5,408,109号明細書

【特許文献3】

欧州特許出願公開第443 861号明細書

【特許文献4】

50

米国特許第 5,552,678 号明細書

【特許文献 5】

国際公開第 00/57676 号パンフレット

【非特許文献 1】

Inorg. Chem. 1985 年, v. 24, 3680 ページ

【非特許文献 2】

「可溶性導電性ポリマーから製造された軟質発光ダイオード (Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers)」、ネイチャー (Nature) Vol. 357、477-479 ページ (1992 年 6 月 11 日)

10

【非特許文献 3】

「カークオスマー化学技術百科辞典 (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)」、第 4 版、Vol. 18、837-860 ページ、1996 年、Y. ワング (Y. Wang) 著

【非特許文献 4】

ヤマモト (Yamamoto) 著、「ポリマー科学の進歩 (Progress in Polymer Science)」、Vol. 17、1153 ページ (1992)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

20

しかしながら、可視スペクトルにわたって発光する効率的なエレクトロルミネセンス化合物が以前から必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、

式 I 及び式 II :



(I)



(II)

30

を有する金属錯体を目的とし、

式中、

式 I において、

L^2 がモノアニオン性二座配位子であり、

式 II において、

L^3 が単座配位子であり、

L^4 が単座ホスフィン配位子であり、

式 I 及び II において、

L^1 が、図 1 に示した式 III、及び図 2 に示した式 V II から選択され、

式 III 及び V II において、

40

$E^1 \sim E^4$ が、出現するごとに、同一または異なっており、 CR^2 または N であり、

R^2 が、出現するごとに、同一または異なっており、H、D、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 、

F、 $OC_n(H+F)_{2n+1}$ 、 OCF_2Y 、 SR^3 、及び $N(R^3)_2$ から選択される

か、または隣接した R^2 基が結合して 5 または 6 員環を形成することができ、

R^3 が H、 C_nH_{2n+1} であり、

Y が H、Cl、または Br であり、

n が 1 ~ 12 の整数であり、

式 III において、

A が N または SR^3 であり、

R^1 が、出現するごとに、同一または異なっており、D、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 、F、

50

$OC_n(H+F)_{2n+1}$ 、 OCF_2Y 、 SR^3 、及び $N(R^3)_2$ から選択されるか、または隣接したR基が結合して5または6員環を形成することができ、

が0、1または2であり、及び

式V I Iにおいて、

$R^4 \sim R^7$ が、出現するごとに、同一または異なっており、 H 、 D 、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 、 F 、 $OC_n(H+F)_{2n+1}$ 、 OCF_2Y 、 SR^3 、及び $N(R^3)_2$ から選択されるか、または隣接したR基が結合して5または6員環を形成することができる。

【0008】

別の実施態様において、本発明は、上記の金属錯体、または上記の金属錯体の組合せを含む少なくとも1つの活性層を有する有機電子デバイスを目的とする。

10

【0009】

本明細書中で用いた用語「化合物 (compound)」は、物理的な手段によって分離できない原子からなる分子で構成された電氣的に帯電していない物質を意味することを意図する。用語「配位子 (ligand)」は、金属イオンの配位圏に結合している分子、イオン、または原子を意味することを意図する。アルファベット「L」は、水素イオンを失うことによって中性親化合物「HL」から形成された公称(-1)電荷を有する配位子を示すために用いられる。用語「錯体 (complex)」は、名詞として用いられるとき、少なくとも1つの金属イオン及び少なくとも1つの配位子を有する化合物を意味することを意図する。用語「 α -ジカルボニル (α -dicarbonyl)」は、2個のケトン基が、CHR基によって隔てられて存在している中性化合物を意味することを意図する。用語「 β -エノラート (β -enolate)」は、2個のカルボニル基の間のCHR基からHが引抜かれた α -ジカルボニルのアニオンの形を意味することを意図する。用語「基 (group)」は、有機化合物中の置換基または錯体中の配位子など、化合物の一部を意味することを意図する。語句「に隣接する (adjacent to)」は、デバイス中の層を指すために用いるとき、1つの層が別の層のすぐ隣りにあることを必ずしも意味しない。他方、語句「隣接するR基 (adjacent R groups)」は、化学式中で隣り同士であるR基 (すなわち、結合によって連結した原子上にあるR基) を指すために用いられる。用語「光活性 (photoactive)」は、エレクトロルミネセンス及び/または感光性を示すいずれかの材料を指す。更に、IUPAC命名法が全体にわたって用いられ、周期表の族が、左から右に1から18の番号を付けられる (CRC Handbook of Chemistry and Physics、第81版、2000年)。化学式及び反応式において、アルファベットA、E、L、R、Q、Y及びZは、そこに記載される原子または基を示すために用いられる。他のすべてのアルファベットは、通常原子記号を示すために用いられる。用語「(H+F)」は、完全水素化、部分フッ素化、または過フッ素化置換基を含めて、水素とフッ素のすべての組合せを意味することを意図する。「発光最大 (emission maximum)」は、エレクトロルミネセンスの最大強度が得られる、ナノメートル単位の波長を意味する。エレクトロルミネセンスは概してダイオード構造体において測定され、そこにおいて、試験される材料が2つの電氣的接触層の間に挟まれ、電圧が印加される。光の強さ及び波長はそれぞれ、例えば、フォトダイオード及びスペクトログラフによって測定することができる。

20

30

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の金属錯体が、上記の式Iまたは式IIを有し、環金属錯体と称される。白金は、+2の酸化数であり、四配位である。式Iの錯体は、付加的なモノアニオン二座配位子 L^2 を有する環金属錯体である。式IIの錯体は、2つの付加的な単座配位子、 L^3 及び L^4 を有する環金属錯体である。好ましい環金属錯体は中性及び非イオン性であり、これらの環金属イリジウム錯体は中性、非イオン性であり、そのまま昇華することができる。真空蒸着によって得られたこれらの材料の薄フィルムは、良~すぐれたエレクトロルミネセンスの性質を示す。

【0011】

50

本発明の錯体は、青色～赤色領域の範囲の最大値を有する発光スペクトルを有する。発光色を、以下に記載したように、適切な配位子の選択によって調整することができる。

【0012】

図1に示した、式IIIを有する配位子 L^1 は、チエニル基（AがSであるとき）またはピロリル基（Aが NR^3 であるとき）が、少なくとも1個の窒素を有する6員環に結合している親化合物から誘導される。が0であるのが好ましい。Aが NR^3 であるとき、 R^3 が CH_3 であるのが好ましい。

【0013】

すべてのEが CR^2 であり且つ R^2 基が、環を形成するように結合していない単一の置換基であるとき、配位子は、チエニル-及びピロリル-ピリジン親化合物から誘導される。少なくとも1つのジュウテリウムまたはフッ素含有置換基が、ピリジン環上に、より好ましくは E^1 及び E^3 位置にあるのが好ましい。好ましいフッ素含有置換基はF及び CF_3 である。

10

【0014】

式IIIの一般構造を有する配位子の他のタイプが、図1の式IV～VIに示すように、ピリジンの代わりにキノリンまたはイソキノリン基を有する。図1に示した式IVを有する配位子 L^1 が、チエニル-またはピロリル-キノリン親化合物から誘導される。図1に示した式Vまたは式VIを有する配位子 L^1 が、チエニル-またはピロリル-イソキノリン親化合物から誘導される。これらの図において、が0または1～4の整数であり、 R^1 、及びAが、式IIIにおいて上に規定された通りである。キノリンまたはイソキノリン環上の少なくとも1個の置換基が、D、 $C_n(F)_{2n+1}$ 、F、 $OC_n(F)_{2n+1}$ 、及び OCF_2Y から選択されるのが好ましい。

20

【0015】

図2に示した式VIIを有する配位子 L^1 は、少なくとも1個の窒素を有する6員環にフェニル基が結合している親化合物から誘導される。

【0016】

すべてのEが CR^2 であり、 R^2 基が環を形成するように結合していない単一の置換基であるとき、配位子がフェニル-ピリジン親化合物から誘導される。少なくとも1個のジュウテリウムまたはフッ素含有置換基が、配位子上に、より好ましくは E^1 及び E^3 位置にあるのが好ましい。好ましいフッ素含有置換基はF及び CF_3 である。

30

【0017】

式VIIの一般構造を有する配位子の他のタイプが、図2の式VII～Xに示したように、ピリジンの代わりにキノリンまたはイソキノリン基を有する。図2に示した式VIIを有する配位子 L^1 が、フェニル-キノリン親化合物から誘導される。図2に示した式IXまたは式Xを有する配位子 L^1 が、フェニル-イソキノリン親化合物から誘導される。これらの図において、が0または1～4の整数であり、 R^1 及びが式IIIにおいて上に規定された通りであり、 R^4 ～ R^7 が式VIIにおいて上に規定された通りである。配位子上の少なくとも1個の置換基がD、 $C_n(F)_{2n+1}$ 、F、 $OC_n(F)_{2n+1}$ 、及び OCF_2Y から選択されるのが好ましい。

【0018】

親配位子化合物 HL^1 は概して、例えば、O.ローセ(O. Lohse)、P. テベニン(P. Thevenin)、E. ウォールドボーゲルシンレット(E. Waldvogel Synlett)、1999年、45-48に記載されているように、相応する複素環アリアルクロリドの、有機ボロン酸または有機マグネシウム試薬との標準的な、パラジウム触媒によるスズキ(Suzuki)またはクマダ(Kumada)クロスカップリングによって調製されてもよい。この反応を、図4の反応式(1)のフェニル-イソキノリンについて示し、式中、R及びR'が置換基を示す。部分的または完全重水素化配位子親化合物は概して、重水素化成分を用いる同じカップリング方法によって調製されてもよい。重水素化成分はしばしば市販されており、または周知の合成方法によって製造されてもよい。

40

50

【0019】

L^2 配位子がモノアニオン二座配位子である。概して、これらの配位子は配位原子として N, O, P、または S を有し、白金に配位した時に 5 または 6 員環を形成する。適した配位基には、アミノ、イミノ、アミド、アルコキシド、カルボキシレート、ホスフィノ、チオレートなどがある。これらの配位子の適した親化合物の例には、 α -ジカルボニル (α -エノラート配位子) 及びそれらの N 及び S 類似体、アミノカルボン酸 (アミノカルボキシレート配位子)、ピリジンカルボン酸 (イミノカルボキシレート配位子)、サリチル酸誘導体 (サリチレート配位子)、ヒドロキシキノリン (ヒドロキシキノリネート配位子) 及びそれらの S 類似体、及びジアリールホスフィノアルカノール (ジアリールホスフィノアルコキシド配位子) などがある。

10

【0020】

α -エノラート配位子は概して、図 3 に示した式 XI を有し、式中、 R^8 が、出現するごとに、同一または異なっている。 R^8 基が、水素、ハロゲン、置換または非置換アルキル、アリール、アルキルアリールまたは複素環基であってもよい。隣接する R^8 基が結合して 5 及び 6 員環を形成することができるが、それらは、置換されてもよい。好ましい R^8 基が、H、F、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_4H_3S$ 、及び $-C_4H_3O$ から選択され、式中、n が 1 ~ 12、好ましくは 1 ~ 6 の整数である。

【0021】

適した α -エノラート配位子の例には、以下に記載した化合物がある。 α -エノラートの形態の略語を以下、括弧内に記載する。

20

【0022】

2, 4 - ペンタンジオネート [a c a c]
 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロパンジオネート [D I]
 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオネート [T M H]
 4, 4, 4 - トリフルオロ - 1 - (2 - チエニル) - 1, 3 - ブタンジオネート [T T F A]
 7, 7 - ジメチル - 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 4, 6 - オクタンジオネート [F O D]
 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオネート [F 7 a c a c]
 1, 1, 1, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオネート [F 6 a c a c]
 1 - フェニル - 3 - メチル - 4 - i - ブチリル - ピラゾリノネート [F M B P]

30

【0023】

α -ジカルボニル親化合物が一般に市販されている。親化合物 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオン、 $CF_3C(O)CFHC(O)CF_3$ は、ペルフルオロペンテン - 2 とアンモニアとを反応させ、その後に、加水分解工程を行うことによる 2 段法合成を用いて調製されてもよい。この化合物は、加水分解しやすいので無水条件 (anhydrous conditions) 下で貯蔵及び反応させられるのがよい。

40

【0024】

ヒドロキシキノリネート配位子が、部分的または完全にフッ素化されてもよいアルキルまたはアルコキシ基などの基で置換されてもよい。適したヒドロキシキノリネート配位子の例には (略語を [] 内に示す)、

8 - ヒドロキシキノリネート [8 h q]
 2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリネート [Me - 8 h q]
 10 - ヒドロキシベンゾキノリネート [10 - h b q]

などがある。

親ヒドロキシキノリン化合物は一般に市販されている。

【0025】

50

ホスフィノアルコキシド配位子は概して、図3に示した、式X I Iを有し、式中、 R^9 が、出現するごとに、同一または異なっているとしてもよく、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 及び $C_6(H+F)_5$ から選択され、 R^{15} が、出現するごとに、同一または異なっているとしてもよく、H及び $C_n(H+F)_{2n+1}$ から選択され、 n が2または3である。

【0026】

適したホスフィノアルコキシド配位子の例には(略語を[]内に示す)、

3 - (ジフェニルホスフィノ) - 1 - オキシプロパン [d p p O]

1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - (ジフェニルホスフィノ) - エトキシド [t f m d p e O] 10

などがある。

【0027】

親ホスフィノアルカノール化合物のいくつかは市販されており、または、例えば、(非特許文献1)のt f m d p e Oについて記載した手順などの周知の手順を用いて調製されてもよい。

【0028】

L^3 配位子は単座配位子である。好ましくはこの配位子はモノアニオン性である。かかる配位子は、配位原子としてOまたはSを有することができ、アルコキシド、カルボキシレート、チオカルボキシレート、ジチオカルボキシレート、スルホネート、チオレート、カルバメート、ジチオカルバメート、チオカルバゾンアニオン、スルホンアミドアニオンなどの配位基を有する。いくつかの場合、 β -エノレートなどの配位子が、単座配位子の働きをすることができる。 L^3 配位子はまた、ハライド、ニトレート、サルフェート、ヘキサハロアンチモネートなどの配位アニオンであってもよい。適した L^3 配位子の例を図5に示す。 20

【0029】

L^3 配位子は一般に市販されている。

【0030】

L^4 配位子は単座ホスフィン配位子である。好ましくは、この配位子は非イオン性である。ホスフィン配位子は、式X I I I : 30

$P A r_3$ (X I I I)

を有することができ、式中、Arがアリールまたはヘテロアリール基を示す。Ar基が非置換であるか、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ハライド、カルボキシル、スルホキシル、またはアミノ基で置換されてもよい。適した L^4 配位子の例を図6A及び6Bに示し、そこにおいて、「Me」が、図6Aの式6-3、6-8、6-8及び図6Bの式6-13、6-16、6-17、6-18、6-19、及び6-21のメチル基を示すために用いられる。 L^4 ホスフィン配位子は一般に市販されている。

【0031】

式I及びIIの錯体のルミネセンスの色は主に、配位子 L^1 、 L^2 、 L^3 及び L^4 の選択によって決定される。一般に、 L^1 が式IIIを有するとき、色が、より長い波長にシフトされる(「赤色にシフトされる」)。 L^1 が式VIIを有するとき、色が、より短い波長にシフトされる(「青色にシフトされる」)。配位子の窒素含有環が、非結合電子を有するヘテロ原子、最も好ましくは酸素を介して結合した少なくとも1個の置換基、またはアルキル基、及び好ましくはメチル基など、シグマ電子を供与できる少なくとも1個の置換基を有するとき、前記錯体はまた、青色にシフトされる。しかしながら、これらの一般的な指標には例外がある。 40

【0032】

錯体のルミネセンス効率は、水素の一部またはすべてがジウテリウムで置換された L^1 配位子を用いることによって改善されてもよい。

【0033】

概して、式 I の錯体を金属塩化物塩から調製するために、最初に、架橋塩化物ダイマーを形成する。この反応を、図 7 に示した反応式 (2) のチエニル - ピリジン配位子について示す。次に、式 I の錯体を形成するために、架橋塩化物ダイマーに、 NaL^2 などの親配位子化合物の塩を添加する。この反応を、図 7 の反応式 (3) の β -エノラート配位子のナトリウム塩を用いて示す。不活性溶剤中で HL^2 に水素化ナトリウムを添加するなど、いずれかの従来の方法によって親配位子化合物の塩を製造することができる。

【 0 0 3 4 】

式 I を有する本発明の金属錯体の例を以下の表 1 に示す。それぞれにおいて、 α 及び β デルタはゼロである。

【 0 0 3 5 】

【 表 1 】

表 1

錯体	L ¹ の式	A	置換基	L ²
1-a	III	N-CH ₃	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ¹ = CCF ₃	acac
1-b	IX	-	無し	acac
1-c	IX	-	R ⁶ = t-ブチル	acac
1-d	IX	-	R ⁵ = OCH ₃	acac
1-e	IX	-	R ⁶ = CF ₃	acac
1-f	IX	-	R ⁶ = F	acac
1-g	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH ₃ R ⁵ = CF ₃ R ⁷ = CF ₃	TMH
1-h	VII	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COCH ₃ R ⁵ = CF ₃	tfdmpeO
1-i	VII	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COCH ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F	TMH
1-j	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F	tfdmpeO

10

20

30

40

【 0 0 3 6 】

【 表 2 】

錯体	L ¹ の式	A	置換基	L ²
1-k	VII	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COC(CH ₃) ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F	TMH
1-l	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F	TMH
1-m	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH ₃ R ⁵ = CF ₃	TMH

10

20

【0037】

又、一般に、式 I I の錯体を調製するために、最初に架橋塩化物ダイマーを形成する。次に、ダイマーに別の2つの配位子を添加する。好ましくは、L³ はモノアニオン性であり、銀塩 AgL³ として添加される。L⁴ が中性配位子として、または、アニオン配位子の場合、NaL⁴ などの塩として添加される。好ましい反応を、図8に示した反応式(4)のフェニル-ピリジン配位子を有する架橋塩化物ダイマーについて示す。

【0038】

式 I I を有する錯体の組み合わせ情報を用意し、L¹ が以下の表2の配位子の1つから選択され、L³ が図5に示した配位子から選択され、L⁴ が図6A及び6Bに示した配位子から選択される。

30

【0039】

【表3】

表 2

配位子	L ¹ の式	A	α	置換基
2-a	III	S	0	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCF ₃
2-b	III	N-CH ₃	0	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCF ₃
2-c	VII	-	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COCH ₃ R ⁵ = CF ₃
2-d	VII	-	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = COCH ₃ R ⁵ = CF ₃
2-e	VII	-	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = CCH ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F
2-f	VII	-	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COCH ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F

10

20

30

40

50

【0040】

配位子 2 - a または 2 - b を有する錯体の大部分が、赤色～赤橙色のルミネセンスを有する。配位子 2 - c、2 - d、2 - e、または 2 - f を有する錯体の大部分が、青または青緑色のルミネセンスを有する。

【0041】

(電子デバイス)

本発明はまた、2つの電氣的接触層の間に配置された少なくとも1つの光活性層を含む電子デバイスに関するものであり、そこにおいて、前記デバイスの少なくとも1つの光活性層が、本発明の錯体を含有する。図9に示すように、代表的なデバイス100が、アノード層110及びカソード層150、及びアノード110とカソード150との間の電氣活性層120、130、及び任意に140を有する。正孔注入/輸送層120がアノードに隣接している。電子輸送材料を含む任意の層140がカソードに隣接している。正孔注入/輸送層120とカソード(または任意の電子輸送層)との間に光活性層130がある。層120、130、及び140が個々に、及び一括して活性層と称される。

【0042】

デバイス100の適用に依存して、光活性層130は、印加電圧によって活性化される発光層(発光ダイオードまたは発光電氣化学電池など)、放射エネルギーに応答して印加バイアス電圧を用いてまたは用いずに信号を生成する材料の層(光検出器など)であってもよい。光検出器の例には、光伝導セル、フォトレジスタ、フォトスイッチ、フォトトランジスタ、及び光電管、及び光電池などがあり、これらの用語は、マークス、ジョン(Markus, John)編、Electronics and Nucleonics

Dictionary、470及び476(マグロー・ヒル社(McGraw-Hill, Inc.)、1966年)に記載されている。

【0043】

本発明の錯体は、OLEDの発光層中の活性材料として、または層140中の電子輸送材料として特に有用である。好ましくは本発明の白金錯体は、ダイオード中の発光材料として用いられる。層130中で用いられるとき、本発明の錯体は、有効であるために固体質希釈剤(solid matrix diluent)中にある必要がないことがわかった。層の全重量に対して、20重量%より多い金属錯体、実質的に100重量%までの金属錯体である層を、発光層として用いることができる。「実質的に100%(substantially 100%)」は、層を形成するプロセスの、不純物あるいは外来の副生成物をありうる例外として、層中の唯一の材料であることを意味する。付加的な材料が、金属錯体を有する発光層中に存在してもよい。例えば、蛍光染料が、発光色を変えるために、存在していてもよい。希釈剤もまた、添加してもよい。好ましくは、希釈剤は、層中の電荷輸送を容易にする。希釈剤は、ポリ(N-ビニルカルバゾール)及びポリシランなど、ポリマー材料であってもよい。それはまた、4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニルまたは第三級芳香族アミンなどの小分子であってもよい。希釈剤が用いられるとき、金属錯体は概して、少量で存在しており、層の全重量に対して、通常20重量%より少なく、好ましくは10重量%より少ない。

10

【0044】

本発明の白金金属錯体と共に使用するのに有用である希釈剤の1つのタイプは、ポリマーの三重項励起状態が白金錯体の三重項励起状態より高いエネルギー準位にある共役ポリマーである。適した共役ポリマーの例には、ポリアリーレンビニレン、ポリフルオレン、ポリオキサジアゾール、ポリアニリン、ポリチオフエン、ポリピリジン、ポリフェニレン、それらのコポリマー、及びそれらの組合せなどがある。共役ポリマーは、例えば、アクリル、メタクリル、またはビニル、モノマー単位の非共役部分を有するコポリマーであってもよい。フルオレン及び置換フルオレンのホモポリマー及びコポリマーが特に有用である。

20

【0045】

いくつかの場合には、本発明の金属錯体は1つより多い異性の形で存在してもよく、または異なった錯体の混合物が存在していてもよい。OLEDの上記の考察において、用語「金属錯体」は、錯体及び/または異性体の混合物を包含することを意図することは、理解されよう。

30

【0046】

又、デバイスは概して、アノードまたはカソードに隣接していてもよい支持体(図示しない)を備える。非常にしばしば、支持体はアノードに隣接している。支持体は軟質または硬質であってもよく、有機または無機系であってもよい。概して、ガラスまたは軟質有機フィルムが支持体として用いられる。アノード110は、正の電荷キャリアを注入または集めるために特に効率的な電極である。アノードは好ましくは、金属、混合金属、合金、金属酸化物または混合金属酸化物を含有する材料から製造される。適した金属には、11族の金属、4、5、及び6族の金属、及び8-10族の遷移金属がある。アノードが光透過性である場合、インジウムスズ酸化物など、12、13及び14族の金属の混合金属酸化物が概して用いられる。アノード110はまた、(非特許文献2)に記載されているようなポリアニリンなどの有機材料を含んでもよい。

40

【0047】

アノード層110は通常、物理蒸着またはスピンキャスト方法によって適用される。用語「物理蒸着」は、真空中で行われる様々な蒸着方法を指す。従って、物理蒸着には、イオンビームスパッタリングなどのスパッタリングの全ての形、並びに電子ビーム蒸着及び抵抗蒸着などの蒸着の全ての形を含める。有用な物理蒸着の特定の形は、rfマグネトロンスパッタリングである。

【0048】

50

正孔輸送層 120 は概して、アノードに隣接している。層 120 の正孔輸送材料の例は、例えば、(非特許文献 3) に要約されている。正孔輸送分子及びポリマーの両方を用いることができる。上に記載した TPD 及び MPMP の他に、一般に用いられる正孔輸送分子は、1, 1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-N, N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1, 1'-(3, 3'-ジメチル)ピフェニル]-4, 4'-ジアミン(ETPD)、テトラキス-(3-メチルフェニル)-N, N, N', N'-2, 5-フェニレンジアミン(PDA)、a-フェニル-4-N, N-ジフェニルアミノスチレン(TPS)、p-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(DEH)、トリフェニルアミン(TPA)、1-フェニル-3-[p-(ジエチルアミノ)スチリル]-5-[p-(ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(PPR または DEASP)、1, 2-トランス-ビス(9H-カルバゾル-9-イル)シクロブタン(DCZB)、N, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1, 1'-ピフェニル)-4, 4'-ジアミン(TTB)、及び銅フタロシアニンなどのポルフィリン化合物である。一般に用いられる正孔輸送ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)、及びポリアニリンである。又、ポリスチレン及びポリカーボネートなどのポリマー中に上に記載したような正孔輸送分子をドープすることによって正孔輸送ポリマーを得ることが可能である。

10

【0049】

任意の層 140 が電子輸送を容易にするように機能できると共に、バッファ層または、層の境界面の急冷反応を妨ぐ急冷防止層として役立つことができる。好ましくは、この層は電子移動度を助長し、急冷反応を低減させる。任意の層 140 の電子輸送材料の例には、トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(Alq₃)などの金属キレートオキシノイド化合物、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン(DDPA) または 4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン(DPA)などの、フェナントロリンベースの化合物、及び 2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(PBD) 及び 3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール(TAZ)などのアゾール化合物などがある。

20

【0050】

カソード 150 は、電子または負の電荷キャリアを注入または集めるのに特に効率的な電極である。カソードは、第 1 の電氣的接触層(この場合、アノード)より低い自由エネルギーを有するいずれの金属または非金属であってもよい。第 2 の電氣的接触層の材料は、1 族のアルカリ金属(例えば、Li、Cs)、2 族(アルカリ土類)金属、12 族の金属、ランタニド、及びアクチニドから選択されてもよい。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウム及びマグネシウムなどの材料、並びに組合せを用いることができる。

30

【0051】

有機電子デバイス中に他の層を有することが周知である。例えば、層の正の電荷輸送及び/またはバンドギャップの整合を容易にするか、または保護層として機能するように、導電性ポリマー層 120 と活性層 130 との間に層があってもよい(図示しない)。同様に、負の電荷輸送及び/またはバンドギャップの整合を容易にするか、または保護層として機能するように、活性層 130 とカソード層 150 との間に付加的な層があってもよい(図示しない)。本技術分野に周知である層を用いることができる。更に、上に記載された層のいずれも、2 つ以上の層から作製されてもよい。または、無機アノード層 110、導電性ポリマー層 120、活性層 130、及びカソード層 150 のいくつかまたはすべてを表面処理して、電荷キャリア輸送効率を増大させることができる。成分層のそれぞれの材料の選択は、高いデバイス効率を有するデバイスを提供する目標との兼ね合いを検討することによって決めるのが好ましい。

40

【0052】

50

各機能層が、1つより多い層で構成されてもよいことが理解される。

【0053】

単一層を適した基材上に順次に蒸着することによって前記デバイスを製造することができる。ガラス及びポリマーのフィルムなどの基材を用いることができる。熱的蒸発、化学蒸着などの従来の蒸着技術を使用することができる。または、有機層を、いずれかの従来のコーティング技術を用いて、適した溶剤に溶かした溶液または分散系から被覆することができる。概して、異なった層が、以下の範囲の厚さを有する。アノード110、500-5000、好ましくは1000-2000、正孔輸送層120、50-2500、好ましくは200-2000、発光層130、10-1000、好ましくは100-800、任意の電子輸送層140、50-1000、好ましくは100-800、カソード150、200-10,000、好ましくは300-5000。デバイス中の電子・正孔再結合領域の位置及び従ってデバイスの発光スペクトルは、各層の相対的な厚さによって影響される。例えば、Alq₃などのエミッタが電子輸送層として用いられるとき、電子・正孔再結合領域が、Alq₃層中にあるてもよい。そのとき、発光はAlq₃の発光であり、所望の鮮明なランタニドの発光ではない。従って、電子輸送層の厚さは、電子・正孔再結合領域が発光層中にあるように選択されなくてはならない。層の厚さの所望の比は、用いた材料の厳密な性質に依存する。

10

【0054】

金属錯体で製造された本発明のデバイスの効率を、デバイス中の他の層を最適にすることによって更に改良できることが理解される。例えば、Ca、Ba、Mg/Ag、またはLiF/Alなど、より効率的なカソードを用いることができる。動作電圧の低下または量子収量の増大をもたらす造形基材及び新規な正孔輸送材料もまた、適用可能である。又、付加的な層を加えて、様々な層のエネルギー準位を調整し、エレクトロルミネセンスを容易にすることができる。

20

【0055】

本発明の錯体はしばしば燐光性及び光ルミネセンスであり、他の適用に有用である場合がある。例えば、前記錯体が、酸素感受性指示薬、バイオアッセイ中の燐光指示薬、及び触媒として用いられてもよい。

【実施例】

【0056】

以下の実施例は、本発明の特定の特徴及び利点を示す。それらは、本発明の説明に役立つものであり、制限することを意図するものではない。特に指示しない限り、すべてのパーセンテージはモルパーセントである。

30

【0057】

(実施例1)

この実施例は、親配位子化合物2-(2,4-ジフルオロフェニル)-4-メトキシピリジンの調製について説明する。

【0058】

2-クロロ-4-メトキシピリジン(ランカスターシンセシス社(Lancaster Synthesis, Inc.))、3.50g、24.4mmol)、2,4-ジフルオロフェニルボロン酸(アルドリッチケミカルカンパニー(Aldrich Chemical Co.))、3.85g、24.4mmol)、炭酸カリウム(EMサイエンス(EM Science))、6.74g、48.8mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)(アルドリッチケミカルカンパニー、400mg、0.346mmol)、ジメトキシエタン(アルドリッチ、50mL)、及び水(50mL)を15時間、窒素下で還流しながら攪拌した。次いで、有機成分を分離し、水性分画をジエチルエーテル3X25mLで抽出した。混合有機分画を硫酸ナトリウムで乾燥させ、乾燥状態まで蒸発させた。得られた未精製油を、溶離剤としてヘキサン/エチルアセテート(6:1)を用いてシリカゲルフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、¹H-NMRによって>95%の高純度の、無色の油として所望の生成物を得た。単離収量=3.8g(70

40

50

%)。¹H NMR (CDCl₃, 296 K, 300 MHz): 8.52 (1H, d, J = 5.9 Hz), 7.99 (1H, m), 7.27 (1H, dd, J = 2.1 及び 2.0 Hz), 6.98 (1H, m), 6.89 (1H, m), 6.82 (1H, d, J = 2.4 Hz), 3.89 (3H, s) ppm。¹⁹F NMR (CDCl₃, 296 K, 282 MHz) = -109.05 (1F, dd, J_{F-F} = 11 Hz 及び J_{F-H} = 18 Hz), -112.80 (1F, brs) ppm。

【0059】

(実施例2)

この実施例は、架橋塩化物ダイマー [PtCl{2-(2,4-ジフルオロフェニル)-4-メトキシ-ピリジン}]₂ の形成について説明する。

10

【0060】

実施例1の2-(2,4-ジフルオロフェニル)-4-メトキシ-ピリジン (1.50 g, 6.79 mmol)、塩化白金(II) (ストレムケミカルズ (Strem Chemicals), 1.641 g, 6.17 mmol)、無水テトラブチルアンモニウムクロリド (アルドリッチケミカルカンパニー, 171 mg, 0.617 mmol)、及びクロロベンゼン (アルドリッチ) を15時間、窒素下で還流させ、その後、得られた沈殿生成物を濾過によって単離し、メタノールで洗浄させ、真空中で乾燥させ、オフホワイトの固体の所望の生成物を生じた。単離収量 = 2.31 g (75%)。¹H NMR (DMSO-d₆, 296 K, 300 MHz): 9.32 (1H, d, J = 7.0 Hz), 8.01 (1H, dd, J = 10.8 及び 2.4 Hz), 7.50 (1H, dd, J = 3.0 及び 2.9 Hz), 7.18 (1H, dd, J = 6.9 及び 2.7 Hz), 7.05 (1H, m), 3.99 (3H, s) ppm。¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 296 K, 282 MHz) = -106.79 (1F, d, J_{F-F} = 11 Hz), -110.16 (1F, d, J_{F-F} = 11 Hz) ppm。

20

【0061】

(実施例3)

この実施例は、Pt(TM₂H){2-(2,4-ジフルオロフェニル)-4-メトキシピリジン}、化合物1-iの形成について説明する。

【0062】

実施例2の [PtCl{2-(2,4-ジフルオロフェニル)-4-メトキシピリジン}]₂ (200 mg, 0.22 mmol)、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、ナトリウム塩 (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、アルドリッチケミカルカンパニー、及び水素化ナトリウム、アルドリッチ; 120 mg, 0.56 mmol から調製した)、及び2-エトキシエタノール (アルドリッチ, 20 mL) を、120 で45分間、撹拌した。次いで揮発性成分を真空中で除去し、得られた残留物を、CD₂Cl₂ 中に再溶解し、溶離液としてCD₂Cl₂ を有するシリカゲルのパッドに通した。青色発光分画 (R_f = 1.0) を採取し、乾燥状態まで蒸発させ、クリーム色の固体の所望の生成物を生じた。単離収量 = 212 mg (80%)。¹H NMR (CD₂Cl₂, 296 K, 300 MHz): 8.76 (1H, d, J = 6.8 Hz), 7.51 (1H, dd, J = 2.7 及び 2.6 Hz), 7.08 (1H, dd, J = 8.7 及び 2.3 Hz), 6.58 (1H, m), 5.85 (1H, s), 3.95 (3H, s), 1.27 (18H, s) ppm。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 296 K, 282 MHz) = -108.26 (1F, d, J_{F-F} = 11 Hz), -113.36 (1F, d, J_{F-F} = 11 Hz) ppm。

30

40

【0063】

化合物1-a ~ 1-h、及び1-j ~ 1-mを、実施例1-3と同様にして調製した。

【0064】

(実施例4)

この実施例は、本発明の白金錯体を使用するOLEDの形成について説明する。

【0065】

50

正孔輸送層（HT層）、エレクトロルミネセンスの層（EL層）及び少なくとも1つの電子輸送層（ET層）を備える薄フィルムOLEDデバイスを熱的蒸発技術によって製造した。油拡散ポンプを有するエドワードオート（Edward Auto）306蒸発器を使用した。薄フィルム蒸着のすべての基礎真空は、 10^{-6} トールの範囲であった。蒸着チャンバーは、真空を解除することを必要とせずに5つの異なったフィルムを蒸着することができた。

【0066】

約1000 - 2000 のITO層を有するインジウムスズ酸化物（ITO）被覆ガラス基材を使用した。最初に、基材をパターン化するために不要なITO領域を1N HCl溶液でエッチングして除去し、第1の電極パターンを形成した。ポリイミドテープをマスクとして用いた。次に、パターン化ITO基材を洗剤水溶液中で超音波洗浄した。次いで、基材を蒸留水で、その後でイソプロパノールですすぎ洗いし、次に約3時間、トルエンの蒸気中で脱脂した。または、シンフィルムデバイス社（Thin Film Devices, Inc）製のパターン化ITOを用いた。これらのITOは、30オーム/平方のシート抵抗及び80%の光透過性を有する、1400 ITOコーティングで被覆されたコーニング1737をベースとしている。

10

【0067】

次に、洗浄されたパターン化ITO基材を真空室中に入れ、真空室を 10^{-6} トールまで下げた。次に、基材を約5 - 10分間、酸素プラズマを用いて更に清浄にした。洗浄した後に、次いで、薄フィルムの多層を熱的蒸発によって基材上に順次に蒸着した。最後に、Alのパターン化金属電極を、マスクによって蒸着した。フィルムの厚さを、水晶モニタ（サイコン（Sycon）STC-200）を用いて、蒸着する間に測定した。実施例に記載したすべてのフィルム厚さは公称であり、蒸着された材料の密度が同一であると考

20

【0068】

デバイス層及び厚さをまとめて表3に示す。全ての場合において、アノードは、上に記載したようにITOであった。

【0069】

【表4】

30

表 3

試料	HT層の厚さ, Å	EL層の厚さ, Å	ET層の厚さ, Å	カソードの厚さ, Å
1	MPMP 511	化合物 1-a 412	DPA 408	Al 737
2	MPMP 507	化合物 1-b 421	DPA 407	Al 725
3	MPMP 507	化合物 1-c 419	DPA 415	Al 738
4	MPMP 534	化合物 1-d 420	DPA 405	Al 729
5	MPMP 616	化合物 1-e 404	DPA 406	Al 730
6	MPMP 521	化合物 1-f 430	DPA 401	Al 728
7	MPMP 518	化合物 1-g 407	DPA 418	Al 727
8	MPMP 532	化合物 1-h 570	DPA 412	Al 600
9	MPMP 528	化合物 1-i 418	DPA 404	Al 736
10	MPMP 514	化合物 1-j 483	DPA 416	Al 727
11	MPMP 519	化合物 1-k 423	DPA 403	Al 721
12	MPMP 525	化合物 1-l 411	DPA 412	Al 752
13	MPMP 550	化合物 1-m 406	DPA 409	Al 918

DPA =4,7-ジフェニル-1,10-フェナントリン

ET =電子輸送

EL =エレクトロルミネセンス

HT =正孔輸送

MPMP =ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

OLED試料を特性決定するために、それらの(1)電流-電圧(I-V)曲線、(2)エレクトロルミネセンス放射輝度(electroluminescence radiance)対電圧、及び(3)エレクトロルミネセンススペクトル対電圧を測定した。用

いた装置200を図10に示す。OLED試料220のI-V曲線を、ケイスレイソース-測定装置モデル(Keithley Source-Measurement Unit Model)237、280で測定した。エレクトロルミネセンス放射輝度(Cd/m²の単位)対電圧を、ミノルタLS-110ルミネセンスメーター210で測定し、他方、電圧をケイスレイSMUを用いて調べた。エレクトロルミネセンススペクトルを得るために、1対のレンズ230を用い、電子シャッター240によって光を集め、スペクトログラフ250によって分散させ、次いで、ダイオードアレイ検出器260で測定した。すべての3つの測定を同時に行い、コンピュータ270によって制御した。特定の電圧においてのデバイスの効率は、LEDのエレクトロルミネセンス放射輝度をデバイスを作動させるために必要な電流密度で割ることによって、求められる。単位はCd/Aである。

10

【0071】

結果を以下の表4に示す。

【0072】

【表5】

表 4
白金化合物のエレクトロルミネセンス性質

試料	ピーク放射輝度, Cd/m ²	ピーク効率, Cd/A	近似ピーク波長, nm
1	19Vで8	0.15	620
2	15Vで0.02		
3	19Vで30	0.6	600 及び 640
4	20Vで80	0.38	640 及び 690
5	20Vで25	0.3	600 及び 640
6	19Vで120	1.7	590 及び 640
7	20Vでの16	0.4	540
8	21Vでの60	4	475 及び 505
9	23Vで130	4	458 及び 489
10	20Vで80	7	476 及び 508
11	23Vで0.2	0.035	
12	19Vで90	4.5	473 及び 507
13	22Vで700	9	474 及び 507

10

20

30

40

50

【0073】

(実施例5)(先見的な例)

この実施例は、ポリ(フルオレン)ポリマー母材中のこの発明の赤色発光Pt材料を使用するOLEDの形成について説明する。得られたブレンドは、OLED中の活性赤色発光層として用いられる。白金錯体、Pt(acac){1-(5-t-ブチル-フェニル)-イソキノリン}、表1の1-c化合物を、実施例3に記載したように調製する。ポリフルオレンは、(非特許文献4)に記載されているように調製されるが、そこにおいて、モ

ノマー単位のジハロ、好ましくはジブromo誘導体が、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)などのゼロ価ニッケル化合物の化学量論量と反応させられる。

【0074】

この実施例の有機フィルム成分はすべて、溶液処理される。デバイス集成体は、以下の通りである。ITO/ガラス基材(アプライドフィルム(Applied Films))をパターン化し(デバイス作用面積=全 3 cm^2)、実施例4に記載したように洗浄した。基材を更に洗浄するために、15分間、300Wのプラズマ炉内に置いた。次に、ポリ(エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸(styrenesulfonic acid))(PEDOT-PSSA、バイヤーコーポレーション(Bayer Corp.))バッファ層(すなわち、正孔輸送/注入層)を、厚さ90nmにスピコートした。フィルムを3分間、200のホットプレート上で乾燥させる。次に、基材を、窒素充填グローブボックスに移し、その時点で、ポリ(フルオレン)ポリマー、[Pt(acac){1-(5-t-ブチル-フェニル)-イソキノリン}]($1.6\text{ }\mu\text{mol}$)の溶液、及び無水トルエン(7.5 mL)を基材上に70nmの厚さにスピコートする。次に、基材を高真空室に移し、そこにおいて、Ba(3.5 nm)、その後、Al(400 nm)を 2.0×10^{-6} トルで熱蒸着させる。得られたOLEDデバイスを空気から封止するために、紫外線硬化性エポキシ樹脂を使用してカソード上にガラススライドを接着する。

10

【0075】

デバイスを十分に特性決定するために、電流-電圧、輝度-電圧、輝度-電流、効率-電圧、及び効率-電圧のプロファイルを獲得する。これは、コンピュータ駆動(ラブビュー(Labview)ソフトウェア)ケイスレイソース-測定装置及びフォトダイオードを用いて実施され、後者は、全 3 cm^2 のデバイス作用面積にわたって光出力を積分する。

20

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図1】本発明の金属錯体中の配位子 L^1 の式III~VIIを示す。

【図2】本発明の金属錯体中の配位子 L^1 の式VIII~Xを示す。

【図3】本発明において有用な-エノラート配位子の式XI及びホスフィノアルコキシド配位子の式XIIを示す。

【図4】本発明において有用な親配位子化合物 HL^1 の合成の反応式(1)を示す。

30

【図5】本発明において有用な L^3 配位子の式を示す。

【図6A】本発明において有用な L^4 配位子の式を示す。

【図6B】本発明において有用な L^4 配位子の式を示す。

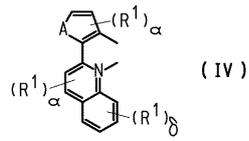
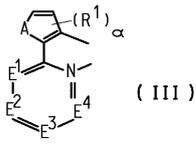
【図7】本発明において有用な式Iの錯体を形成するための反応式(2)及び(3)を示す。

【図8】本発明において有用な式IIの錯体を形成するための反応式(4)を示す。

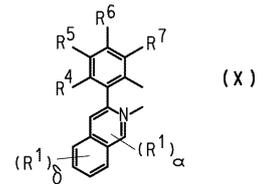
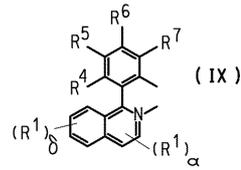
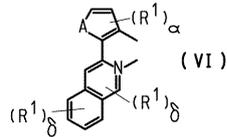
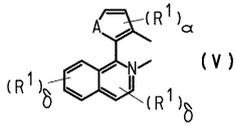
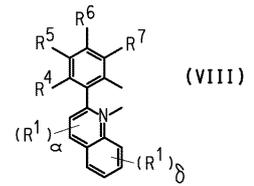
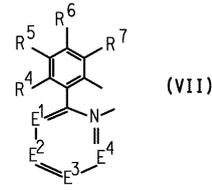
【図9】発光デバイス(LED)の略図である。

【図10】LED試験装置の略図である。

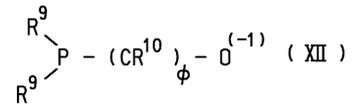
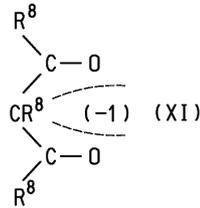
【 図 1 】



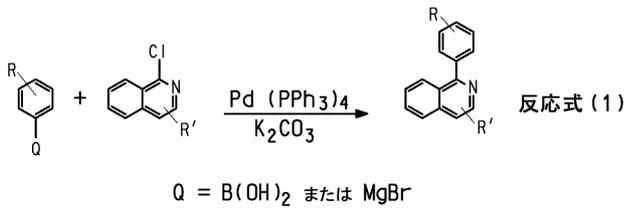
【 図 2 】



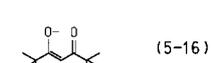
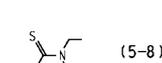
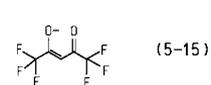
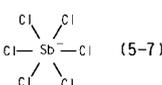
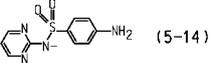
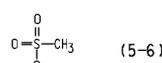
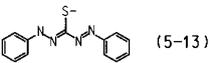
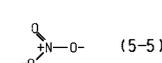
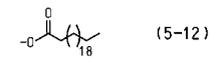
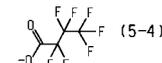
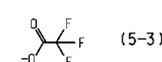
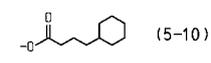
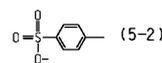
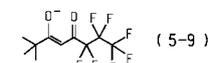
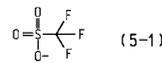
【 図 3 】



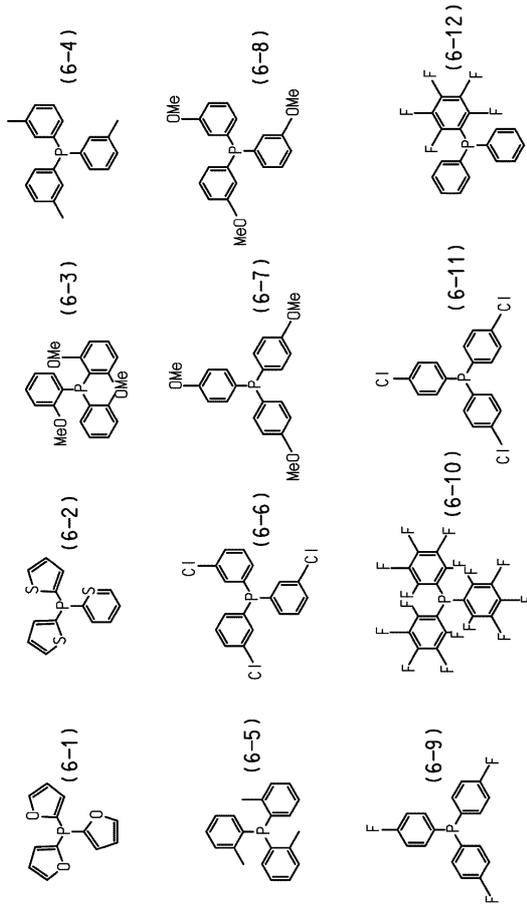
【 図 4 】



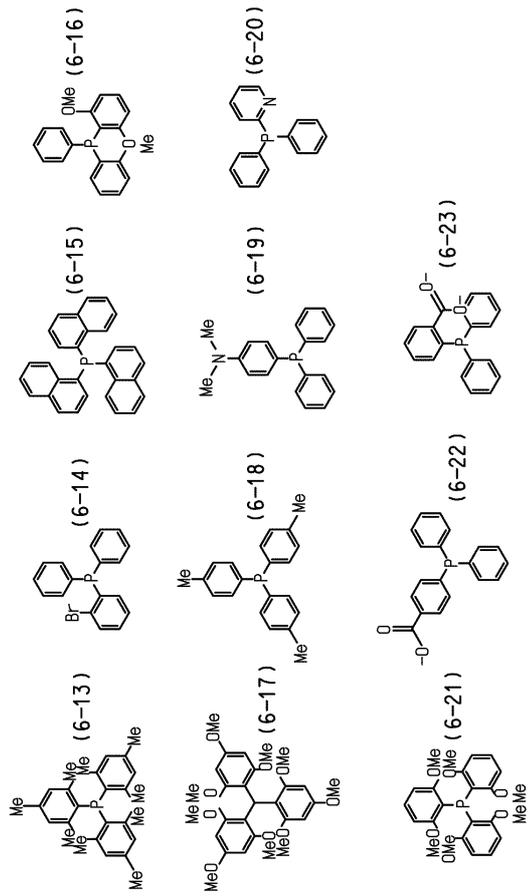
【 図 5 】



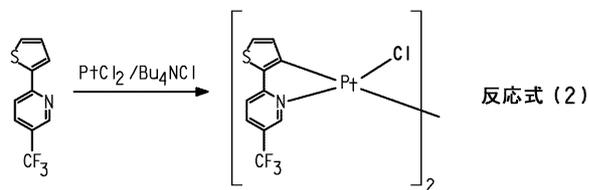
【 6 A 】



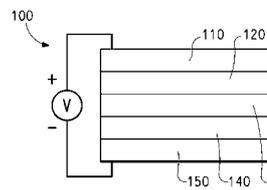
【 6 B 】



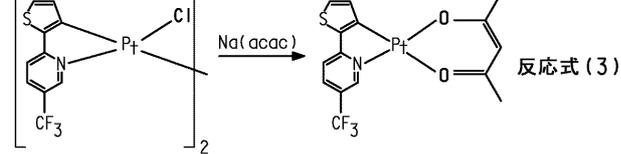
【 7 】



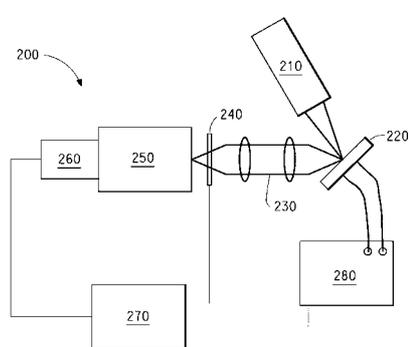
【 9 】



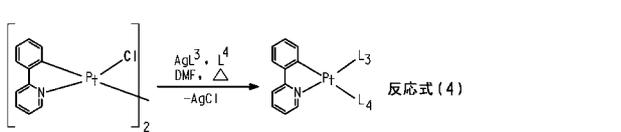
【 8 】



【 10 】



【 8 】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
15 May 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/040257 A1

- (51) International Patent Classification: C09K 11/06, H05B 33/14, H01L 51/20
- (21) International Application Number: PCT/US02/35430
- (22) International Filing Date: 4 November 2002 (04.11.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/347,910 7 November 2001 (07.11.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): LECLOUX, Daniel, David [US/US]; 513 Calhoun Road, Wilmington, DE 19809 (US); PETROV, Vineslav, A. [RU/US]; 2 Cappa Court, Hockessin, DE 19707 (US); SMITH, Eric, Maurice [US/US]; 103 West Sutton Place, Wilmington, DE 19810 (US); WANG, Ying [US/US]; 4010 Greenmount Road, Wilmington, DE 19810 (US).
- (74) Agent: WANG, Chen; E. I. Du Pont De Nemours And Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published:
with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/040257 A1

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT PLATINUM COMPOUNDS AND DEVICES MADE WITH SUCH COMPOUNDS

(57) Abstract: The present invention is generally directed to electroluminescent Pt(II) complexes which have emission maxima across the visible spectrum, and devices that are made with the Pt(II) complexes.

WO 03/040257

PCT/US02/35430

TITLEELECTROLUMINESCENT PLATINUM COMPOUNDS
AND DEVICES MADE WITH SUCH COMPOUNDSBACKGROUND OF THE INVENTION5 Field of the Invention

This invention relates to electroluminescent complexes of platinum(II) which have emission spectra across the visible spectrum. It also relates to electronic devices in which the active layer includes an electroluminescent Pt(II) complex.

10 Description of the Related Art

Organic electronic devices that emit light, such as light-emitting diodes that make up displays, are present in many different kinds of electronic equipment. In all such devices, an organic light-emitting layer is sandwiched between two electrical contact layers. At least one of the electrical contact layers is light-transmitting so that light can pass through the electrical contact layer. The organic layer emits light through the light-transmitting electrical contact layer upon application of electricity across the electrical contact layers.

It is well known to use organic electroluminescent compounds as the active component in light-emitting diodes. Simple organic molecules such as anthracene, thiazazole derivatives, and coumarin derivatives are known to show electroluminescence. Semiconductive conjugated polymers have also been used as electroluminescent components, as has been disclosed in, for example, Friend et al., U.S. Patent 5,247,190, Heeger et al., U.S. Patent 5,408,109, and Nakano et al., Published European Patent Application 443 861. Complexes of 8-hydroxyquinolate with trivalent metal ions, particularly aluminum, have been extensively used as electroluminescent components, as has been disclosed in, for example, Tang et al., U.S. Patent 5,52,678.

30 Electroluminescent devices with an light-emitting layer of polymer doped with organometallic complexes of platinum have been disclosed by Burrows and Thompson in published PCT applications WO 00/57676.

However, there is a continuing need for efficient electroluminescent compounds which emit light across the visible spectrum.

35 SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a metal complex having Formula I or Formula II:

WO 03/040257

PCT/US02/35430



(i)



5

(ii)

Where:

in Formula I:L² is a monoanionic bidentate ligand;in Formula II:

10

L³ is a monodentate ligand; andL⁴ is a monodentate phosphine ligand;in Formulae I and II:L¹ is selected from Formula III, shown in Figure 1, and Formula VII, shown in Figure 2, where:

15

in Formulae III and VII:E¹ through E⁴ are the same or different at each occurrence and are CR² or N;R² is the same or different at each occurrence and is selected from H, D, C_n(H+F)_{2n+1}, F, OC_n(H+F)_{2n+1}, OCF₂Y, SR³, and N(R³)₂, or adjacent R² groups can join to form a 5- or 6-membered ring;

20

R³ is H, C_nH_{2n+1};

Y is H, Cl, or Br;

n is an integer from 1 through 12;

25

in Formula III:A is N or SR³;R¹ is the same or different at each occurrence and is selected from D, C_n(H+F)_{2n+1}, F, OC_n(H+F)_{2n+1}, OCF₂Y, SR³, and N(R³)₂, or adjacent R groups can join to form a 5- or 6-membered ring;

30

α is 0, 1 or 2; and

in Formula VII:R⁴ through R⁷ are the same or different at each occurrence and are selected from H, D, C_n(H+F)_{2n+1}, F, OC_n(H+F)_{2n+1}, OCF₂Y, SR³, and N(R³)₂, or adjacent R groups can join to form a 5- or 6-membered ring.

35

WO 03/040257

PCT/US02/35430

In another embodiment, the present invention is directed to an organic electronic device having at least one active layer comprising the above metal complex, or combinations of the above metal complexes.

As used herein, the term "compound" is intended to mean an electrically uncharged substance made up of molecules that further consist of atoms, wherein the atoms cannot be separated by physical means. The term "ligand" is intended to mean a molecule, ion, or atom that is attached to the coordination sphere of a metallic ion. The letter "L" is used to designate a ligand having a nominal (-1) charge formed from the neutral parent compound, "HL", by the loss of a hydrogen ion. The term "complex", when used as a noun, is intended to mean a compound having at least one metallic ion and at least one ligand. The term " β -dicarbonyl" is intended to mean a neutral compound in which two ketone groups are present, separated by a CHR group. The term " β -enolate" is intended to mean the anionic form of the β -dicarbonyl in which the H from the CHR group between the two carbonyl groups has been abstracted. The term "group" is intended to mean a part of a compound, such as a substituent in an organic compound or a ligand in a complex. The phrase "adjacent to," when used to refer to layers in a device, does not necessarily mean that one layer is immediately next to another layer. On the other hand, the phrase "adjacent R groups," is used to refer to R groups that are next to each other in a chemical formula (i.e., R groups that are on atoms joined by a bond). The term "photoactive" refers to any material that exhibits electroluminescence and/or photosensitivity. In addition, the IUPAC numbering system is used throughout, where the groups from the Periodic Table are numbered from left to right as 1 through 18 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, 2000). In the Formulae and Equations, the letters A, E, L, R, Q, Y and Z are used to designate atoms or groups which are defined within. All other letters are used to designate conventional atomic symbols. The term "(H+F)" is intended to mean all combinations of hydrogen and fluorine, including completely hydrogenated, partially fluorinated or perfluorinated substituents. By "emission maximum" is meant the wavelength, in nanometers, at which the maximum intensity of electroluminescence is obtained. Electroluminescence is generally measured in a diode structure, in which the material to be tested is sandwiched between two electrical contact layers and a voltage is applied. The light intensity and wavelength can be measured, for example, by a photodiode and a spectrograph, respectively.

DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 shows Formulae III through VII for the ligand L^1 in the metal complex of the invention.

5 Figure 2 shows Formulae VII through X for the ligand L^1 in the metal complex of the invention.

Figure 3 shows Formula XI for the β -enolate ligand and Formula XII for the phosphinoalkoxide ligand useful in the invention.

10 Figure 4 shows Equation (1) for synthesis of the parent ligand compounds, HL^1 , useful in the invention.

Figure 5 shows the formulae of L^3 ligands useful in the invention.

Figures 6A and 6B show the formulae of L^4 ligands useful in the invention.

15 Figure 7 shows Equations (2) and (3) for forming complexes of Formula I, useful in the invention.

Figure 8 shows Equation (4) for forming complexes of Formula II, useful in the invention.

Figure 9 is a schematic diagram of a light-emitting device (LED).

Figure 10 is a schematic diagram of an LED testing apparatus.

20 DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The metal complexes of the invention have Formula I or Formula II, given above, and are referred to as cyclometallated complexes. The platinum is in the +2 oxidation state and is tetracoordinate. The complex in Formula I is a cyclometallated complex with an additional monoanionic bidentate ligand, L^2 . The complex in Formula II is a cyclometallated complex with two additional monodentate ligands, L^3 and L^4 . The preferred cyclometallated complexes are neutral and non-ionic, and can be sublimed intact. Thin films of these materials obtained via vacuum deposition exhibit good to excellent electroluminescent properties.

30 The complexes of the invention have emission spectra with maxima ranging from the blue region through the red region. The color of emission can be tuned by selection of the appropriate ligands, as discussed below.

Ligand L^1 having Formula III, shown in Figure 1, is derived from a parent compound in which a thienyl group (when A is S) or pyrrolyl group 35 (when A is NR^3) is bonded to a 6-membered ring having at least one nitrogen. It is preferred that α is 0. When A is NR^3 , it is preferred that R^3 is CH_3 .

WO 03/040257

PCT/US02/35430

When all E are CR², and the R² groups are individual substituents that are not joined to form a ring, the ligands are derived from thienyl- and pyrrolyl-pyridine parent compounds. It is preferred that there is at least one deuterium or fluorine-containing substituent on the pyridine ring, more preferably at the E¹ and E³ positions. Preferred fluorine-containing substituents are F and CF₃.

Other types of ligands having the general structure of Formula III, have quinoline or isoquinoline groups in place of pyridine, as shown in Formulae IV through VI of Figure 1. Ligand L¹ having Formula IV, shown in Figure 1, is derived from a thienyl- or a pyrrolyl-quinoline parent compound. Ligand L¹ having Formula V or Formula VI, shown in Figure 1, is derived from a thienyl- or a pyrrolyl-isoquinoline parent compound. In these figures δ is 0 or an integer from 1 through 4, R^{1, α} , and A are as defined above in Formula III. It is preferred that at least one substituent on the quinoline or isoquinoline ring is selected from D, C_n(F)_{2n+1}, F, OC_n(F)_{2n+1}, and OCF₂Y.

Ligand L¹ having Formula VII, shown in Figure 2, is derived from a parent compound in which a phenyl group is bonded to a 6-membered ring having at least one nitrogen.

When all E are CR², and the R² groups are individual substituents that are not joined to form a ring, the ligands are derived from phenyl-pyridine parent compounds. It is preferred that there is at least one deuterium or fluorine-containing substituent on the ligand, more preferably at the E¹ and E³ positions. Preferred fluorine-containing substituents are F and CF₃.

Other types of ligands having the general structure of Formula VII, have quinoline or isoquinoline groups in place of pyridine, as shown in Formulae VIII through X, of Figure 2. Ligand L¹ having Formula VIII, shown in Figure 2, is derived from a phenyl-quinoline parent compound.

Ligand L¹ having Formula IX or Formula X, shown in Figure 2, is derived from a phenyl-isoquinoline parent compound. In these figures δ is 0 or an integer from 1 through 4, and R¹ and α are as defined above in Formula III, and R⁴ through R⁷ are as defined above in Formula VII. It is preferred that at least one substituent on the ligand is selected from D, C_n(F)_{2n+1}, F, OC_n(F)_{2n+1}, and OCF₂Y.

The parent ligand compounds, HL¹, can generally be prepared by standard palladium-catalyzed Suzuki or Kumada cross-coupling of the

WO 03/040257

PCT/US02/35430

corresponding heterocyclic aryl chloride with an organoboronic acid or organomagnesium reagent, as described in, for example, O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel *Synlett*, 1999, 45-48. This reaction is illustrated for a phenyl-isoquinoline, where R and R' represent substituents, in

5 Equation (1) in Figure 4. The partially or fully deuterated ligand parent compounds can generally be prepared by the same coupling methods using deuterated components. The deuterated components are often commercially available, or can be made by known synthetic methods.

The L² ligand is a monoanionic bidentate ligand. In general these
 10 ligands have N, O, P, or S as coordinating atoms and form 5- or 6-membered rings when coordinated to the platinum. Suitable coordinating groups include amino, imino, amido, alkoxide, carboxylate, phosphino, thiolate, and the like. Examples of suitable parent compounds for these ligands include β-dicarbonyls (β-enolate ligands), and their N and S
 15 analogs; amino carboxylic acids (aminocarboxylate ligands); pyridine carboxylic acids (iminocarboxylate ligands); salicylic acid derivatives (salicylate ligands); hydroxyquinolines (hydroxyquinolate ligands) and their S analogs; and diarylphosphinoalkanol (diarylphosphinoalkoxide ligands).

20 The β-enolate ligands generally have Formula XI shown in Figure 3, where R⁸ is the same or different at each occurrence. The R⁸ groups can be hydrogen, halogen, substituted or unsubstituted alkyl, aryl, alkylaryl or heterocyclic groups. Adjacent R⁸ groups can be joined to form five- and six-membered rings, which can be substituted. Preferred R⁸ groups are
 25 selected from H, F, C_n(H+F)_{2n+1}, -C₆H₅, -C₄H₃S, and -C₄H₃O, where n is an integer from 1 through 12, preferably from 1 to 6.

Examples of suitable β-enolate ligands include the compounds listed below. The abbreviation for the β-enolate form is given below in brackets.

30 2,4-pentanedionate [acac]
 1,3-diphenyl-1,3-propanedionate [DI]
 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate [TMH]
 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedionate [TTFA]
 7,7-dimethyl-1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-4,6-octanedionate
 35 [FOD]
 1,1,1,3,5,5,5-heptafluoro-2,4-pentanedionate [F7acac]
 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionate [F6acac]
 1-phenyl-3-methyl-4-*i*-butyryl-pyrazolinonate [FMBP]

WO 03/040257

PCT/US02/35430

The β -dicarbonyl parent compounds, are generally available commercially. The parent compound 1,1,1,3,5,5,5-heptafluoro-2,4-pentanedione, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CFHC}(\text{O})\text{CF}_3$, can be prepared using a two-step synthesis, based on the reaction of perfluoropentene-2 with ammonia, followed by a hydrolysis step. This compound should be stored and reacted under anhydrous conditions as it is susceptible to hydrolysis.

The hydroxyquinolate ligands can be substituted with groups such as alkyl or alkoxy groups which may be partially or fully fluorinated. Examples of suitable hydroxyquinolate ligands include (with abbreviation provided in brackets):

- 8-hydroxyquinolate [8hq]
- 2-methyl-8-hydroxyquinolate [Me-8hq]
- 10-hydroxybenzoquinolate [10-hbq]

The parent hydroxyquinoline compounds are generally available commercially.

Phosphino alkoxide ligands generally have Formula XII, shown in Figure 3, where

R^9 can be the same or different at each occurrence and is selected from $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ and $\text{C}_6(\text{H}+\text{F})_5$,
 R^{15} can be the same or different at each occurrence and is selected from H and $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, and
 ϕ is 2 or 3.

Examples of suitable phosphino alkoxide ligands include (with abbreviation provided in brackets):

- 3-(diphenylphosphino)-1-oxypropane [dppO]
- 1,1-bis(trifluoromethyl)-2-(diphenylphosphino)-ethoxide [tfmdpeO]

Some of the parent phosphino alkanol compounds are available commercially, or can be prepared using known procedures, such as, for example, the procedure reported for tfmdpeO in *Inorg. Chem.* **1985**, v.24, p.3680.

The L^3 ligand is a monodentate ligand. Preferably this ligand is monoanionic. Such ligands can have O or S as coordinating atoms, with coordinating groups such as alkoxide, carboxylate, thiocarboxylate, dithiocarboxylate, sulfonate, thiolate, carbamate, dithiocarbamate, thiocarbazonate anions, sulfonamide anions, and the like. In some cases, ligands such as β -enolates can act as monodentate ligands. The L^3 ligand can also be a coordinating anion such as halide, nitrate, sulfate,

WO 03/040257

PCT/US02/35430

hexahaloantimonate, and the like. Examples of suitable L³ ligands are shown in Figure 5.

The L³ ligands are generally available commercially.

The L⁴ ligand is a monodentatephosphine ligand. Preferably, this
5 ligand is non-ionic. The phosphine ligands can have Formula XIII



(XIII)

where Ar represents an aryl or heteroaryl group. The Ar group can be
10 unsubstituted or substituted with alkyl, heteroalkyl, aryl, heteroaryl, halide, carboxyl, sulfoxyl, or amino groups. Examples of suitable L⁴ ligands are shown in Figures 6A and 6B, where the "Me" is used to designate a methyl group in Formulae 6-3, 6-8, 6-8 of Figure 6A and Formulae 6-13, 6-16, 6-17, 6-18, 6-19, and 6-21 of Figure 6B. The L⁴ phosphine ligands are
15 generally available commercially.

The color of luminescence of the complexes of Formulae I and II, is largely determined by the choice of ligands, L¹, L², L³ and L⁴. In general, the color is shifted to longer wavelengths ("red-shifted") when L¹ has Formula III. The color is shifted to shorter wavelengths ("blue-shifted")
20 when L¹ has Formula VII. The complex is also blue-shifted when the nitrogen-containing ring of the ligand has at least one substituent bonded through a heteroatom having non-bonding pi electrons, most preferably oxygen, or at least one substituent capable of sigma electron donation, such as alkyl groups, and preferably methyl. However, exceptions to
25 these general guidelines do occur.

The luminescence efficiency of the complexes may be improved by using L¹ ligands in which some or all of the hydrogens have been replaced with deuterium.

Complexes of Formula I are generally prepared from metal chloride salts by first forming the bridged chloride dimer. This reaction is illustrated
30 for a thienyl-pyridine ligand in Equation (2), shown in Figure 7. Complexes of Formula I are then formed by adding a salt of the parent ligand compound, such as NaL², to the bridged chloride dimer. This reaction is illustrated using the sodium salt of a beta-enolate ligand in Equation (3) in
35 Figure 7. The salts of the parent ligand compounds can be made by any conventional methods, such as by the addition of sodium hydride to HL² in an inert solvent.

WO 03/040257

PCT/US02/35430

Examples of metal complexes of the invention having Formula I are given in Table 1 below. At each occurrence, α and δ are zero.

Table 1.

5

Complex	L ¹ Formula	A	Substituents	L ²
1-a	III	N-CH ₃	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = CCF ₃	acac
1-b	IX	-	none	acac
1-c	IX	-	R ⁶ = t-butyl	acac
1-d	IX	-	R ⁵ = OCH ₃	acac
1-e	IX	-	R ⁶ = CF ₃	acac
1-f	IX	-	R ⁶ = F	acac
1-g	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH ₃ R ⁵ = CF ₃ R ⁷ = CF ₃	TMH
1-h	VII	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COCH ₃ R ⁵ = CF ₃	tfdmpeO
1-i	VII	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COCH ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F	TMH
1-j	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F	tfdmpeO

WO 03/040257

PCT/US02/35430

Complex	L ¹ Formula	A	Substituents	L ²
1-k	VII	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COC(CH ₃) ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F	TMH
1-l	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F	TMH
1-m	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH ₃ R ⁶ = CF ₃	TMH

Complexes of Formula II are also generally prepared by first forming the bridged chloride dimer. To the dimer is then added the other two ligands. Preferably, L³ is monoanionic and is added as the silver salt, AgL³. L⁴ is added as the neutral ligand or, in the case of anionic ligands, as a salt such as NaL⁴. The preferred reaction is illustrated for a bridged chloride dimer having a phenyl-pyridine ligand in Equation (4), shown in Figure 8.

A combinatorial library of complexes having Formula II was prepared where L¹ was selected from one of the ligands in Table 2 below, L³ was selected from the ligands shown in Figure 5, and L⁴ was selected from the ligands shown in Figures 6A and 6B.

Table 2.

Ligand	L ¹ Formula	A	α	Substituents
2-a	III	S	0	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCF ₃
2-b	III	N-CH ₃	0	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCF ₃
2-c	VII	-	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COCH ₃ R ⁵ = CF ₃
2-d	VII	-	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = COCH ₃ R ⁵ = CF ₃
2-e	VII	-	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = CCH ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F
2-f	VII	-	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COCH ₃ R ⁴ = F R ⁶ = F

- 5 Most of the complexes having ligand 2-a or 2-b have red to red-orange luminescence. Most of the complexes having ligands 2-c, 2-d, 2-e, or 2-f have blue or blue-green luminescence.

Electronic Device

- The present invention also relates to an electronic device comprising at least one photoactive layer positioned between two electrical contact layers, wherein the at least one photoactive layer of the device includes the complex of the invention. As shown in Figure 9, a typical device 100 has an anode layer 110 and a cathode layer 150 and electroactive layers 120, 130 and optionally 140 between the anode 110 and cathode 150. Adjacent to the anode is a hole injection/transport layer 120. Adjacent to the cathode is an optional layer 140 comprising an electron transport material. Between the hole injection/transport layer 120 and the cathode (or optional electron transport layer) is the photoactive

WO 03/040257

PCT/US02/35430

layer 130. Layers 120, 130, and 140 are individually and collectively referred to as the active layers.

Depending upon the application of the device 100, the photoactive layer 130 can be a light-emitting layer that is activated by an applied voltage (such as in a light-emitting diode or light-emitting electrochemical cell), a layer of material that responds to radiant energy and generates a signal with or without an applied bias voltage (such as in a photodetector). Examples of photodetectors include photoconductive cells, photoresistors, photoswitches, phototransistors, and phototubes, and photovoltaic cells, as these terms are describe in Markus, John, *Electronics and Nucleonics Dictionary*, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966).

The complexes of the invention are particularly useful as the active material in the emitting layer of an OLED, or as electron transport material in layer 140. Preferably the platinum complexes of the invention are used as the light-emitting material in diodes. When used in layer 130, it has been found that the complexes of the invention do not need to be in a solid matrix diluent in order to be effective. A layer that is greater than 20% by weight metal complex, based on the total weight of the layer, up to substantially 100% by weight metal complex, can be used as the emitting layer. By "substantially 100%" it is meant that the metal complex is the only material in the layer, with the possible exception of impurities or adventitious byproducts from the process to form the layer. Additional materials can be present in the emitting layer with the metal complex. For example, a fluorescent dye may be present to alter the color of emission. A diluent may also be added. Preferably, the diluent facilitates charge transport in the layer. The diluent can be a polymeric material, such as poly(N-vinyl carbazole) and polysilane. It can also be a small molecule, such as 4,4'-N,N'-dicarbazole biphenyl or tertiary aromatic amines. When a diluent is used, the metal complex is generally present in a small amount, usually less than 20% by weight, preferably less than 10% by weight, based on the total weight of the layer.

One type of diluent which is useful with the platinum metal complexes of the invention, is a conjugated polymer in which the triplet excited state of the polymer is at a higher energy level than the triplet excited state of the platinum complex. Examples of suitable conjugated polymers include polyarylenevinylenes, polyfluorenes, polyoxadiazoles, polyanilines, polythiophenes, polypyridines, polyphenylenes, copolymers thereof, and combinations thereof. The conjugated polymer can be a

WO 03/040257

PCT/US02/35430

copolymer having non-conjugated portions of, for example, acrylic, methacrylic, or vinyl, monomeric units. Particularly useful are homopolymers and copolymers of fluorene and substituted fluorenes.

5 In some cases the metal complexes of the invention may be present in more than one isomeric form, or mixtures of different complexes may be present. It will be understood that in the above discussion of OLEDs, the term "the metal complex" is intended to encompass mixtures of complexes and/or isomers.

10 The device generally also includes a support (not shown) which can be adjacent to the anode or the cathode. Most frequently, the support is adjacent the anode. The support can be flexible or rigid, organic or inorganic. Generally, glass or flexible organic films are used as a support. The anode 110 is an electrode that is particularly efficient for injecting or collecting positive charge carriers. The anode is preferably made of
15 materials containing a metal, mixed metal, alloy, metal oxide or mixed-metal oxide. Suitable metals include the Group 11 metals, the metals in Groups 4, 5, and 6, and the Group 8-10 transition metals. If the anode is to be light-transmitting, mixed-metal oxides of Groups 12, 13 and 14 metals, such as indium-tin-oxide, are generally used. The anode 110 may
20 also comprise an organic material such as polyaniline as described in "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers," *Nature* vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992).

The anode layer 110 is usually applied by a physical vapor deposition process or spin-cast process. The term "physical vapor
25 deposition" refers to various deposition approaches carried out in vacuo. Thus, for example, physical vapor deposition includes all forms of sputtering, including ion beam sputtering, as well as all forms of vapor deposition such as e-beam evaporation and resistance evaporation. A specific form of physical vapor deposition which is useful is rf magnetron
30 sputtering.

There is generally a hole transport layer 120 adjacent the anode. Examples of hole transport materials for layer 120 have been summarized for example, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang. Both hole transporting
35 molecules and polymers can be used. Commonly used hole transporting molecules, in addition to TPD and MPMP mentioned above, are: 1,1-bis[(di-4-tolylamino) phenyl]cyclohexane (TAPC); N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-

WO 03/040257

PCT/US02/35430

diamine (ETPD); tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylenediamine (PDA); a-phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrene (TPS); p-(diethylamino)benzaldehyde diphenylhydrazone (DEH); triphenylamine (TPA); 1-phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl] pyrazoline (PPR or DEASP); 1,2-trans-bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutane (DCZB); N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TTB); and porphyrinic compounds, such as copper phthalocyanine. Commonly used hole transporting polymers are polyvinylcarbazole, (phenylmethyl)polysilane, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), and polyaniline. It is also possible to obtain hole transporting polymers by doping hole transporting molecules such as those mentioned above into polymers such as polystyrene and polycarbonate.

Optional layer 140 can function both to facilitate electron transport, and also serve as a buffer layer or anti-quenching layer to prevent quenching reactions at layer interfaces. Preferably, this layer promotes electron mobility and reduces quenching reactions. Examples of electron transport materials for optional layer 140 include metal chelated oxinoid compounds, such as tris(8-hydroxyquinolato)aluminum (Alq₃); phenanthroline-based compounds, such as 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (DDPA) or 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (DPA), and azole compounds such as 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) and 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ).

The cathode 150 is an electrode that is particularly efficient for injecting or collecting electrons or negative charge carriers. The cathode can be any metal or nonmetal having a lower work function than the first electrical contact layer (in this case, an anode). Materials for the second electrical contact layer can be selected from alkali metals of Group 1 (e.g., Li, Cs), the Group 2 (alkaline earth) metals, the Group 12 metals, the lanthanides, and the actinides. Materials such as aluminum, indium, calcium, barium, samarium and magnesium, as well as combinations, can be used.

It is known to have other layers in organic electronic devices. For example, there can be a layer (not shown) between the conductive polymer layer 120 and the active layer 130 to facilitate positive charge transport and/or band-gap matching of the layers, or to function as a protective layer. Similarly, there can be additional layers (not shown) between the active layer 130 and the cathode layer 150 to facilitate

WO 03/040257

PCT/US02/35430

negative charge transport and/or band-gap matching between the layers, or to function as a protective layer. Layers that are known in the art can be used. In addition, any of the above-described layers can be made of two or more layers. Alternatively, some or all of inorganic anode layer 5 110, the conductive polymer layer 120, the active layer 130, and cathode layer 150, may be surface treated to increase charge carrier transport efficiency. The choice of materials for each of the component layers is preferably determined by balancing the goals of providing a device with high device efficiency.

10 It is understood that each functional layer may be made up of more than one layer.

The device can be prepared by sequentially vapor depositing the individual layers on a suitable substrate. Substrates such as glass and polymeric films can be used. Conventional vapor deposition techniques 15 can be used, such as thermal evaporation, chemical vapor deposition, and the like. Alternatively, the organic layers can be coated from solutions or dispersions in suitable solvents, using any conventional coating technique. In general, the different layers will have the following range of thicknesses: anode 110, 500-5000Å, preferably 1000-2000Å; hole transport layer 120, 20 50-2500Å, preferably 200-2000Å; light-emitting layer 130, 10-1000 Å, preferably 100-800Å; optional electron transport layer 140, 50-1000Å, preferably 100-800Å; cathode 150, 200-10,000Å, preferably 300-5000Å. The location of the electron-hole recombination zone in the device, and thus the emission spectrum of the device, is affected by the relative 25 thickness of each layer. For examples, when an emitter, such as Alq₃ is used as the electron transport layer, the electron-hole recombination zone can be in the Alq₃ layer. The emission would then be that of Alq₃, and not the desired sharp lanthanide emission. Thus the thickness of the electron-transport layer must be chosen so that the electron-hole recombination zone is in the light-emitting layer. The desired ratio of layer thicknesses 30 will depend on the exact nature of the materials used.

It is understood that the efficiency of the devices of the invention made with metal complexes, can be further improved by optimizing the other layers in the device. For example, more efficient cathodes such as 35 Ca, Ba, Mg/Ag, or LiF/Al can be used. Shaped substrates and novel hole transport materials that result in a reduction in operating voltage or increase quantum efficiency are also applicable. Additional layers can

WO 03/040257

PCT/US02/35430

also be added to tailor the energy levels of the various layers and facilitate electroluminescence.

The complexes of the invention often are phosphorescent and photoluminescent and may be useful in other applications. For example, the complexes may be used as oxygen sensitive indicators, as phosphorescent indicators in bioassays, and as catalysts.

EXAMPLES

The following examples illustrate certain features and advantages of the present invention. They are intended to be illustrative of the invention, but not limiting. All percentages are mole percents, unless otherwise indicated.

EXAMPLE 1

This example illustrates the preparation of the parent ligand compound 2-(2,4-difluorophenyl)-4-methoxy-pyridine. 2-Chloro-4-methoxy-pyridine (Lancaster Synthesis Inc., 3.50 g, 24.4 mmol), 2,4-difluorophenylboronic acid (Aldrich Chemical Co., 3.85 g, 24.4 mmol), potassium carbonate (EM Science, 6.74 g, 48.8 mmol), tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) (Aldrich Chemical Co., 400 mg, 0.346 mmol), dimethoxyethane (Aldrich, 50 mL), and water (50 mL) were allowed to stir at reflux under nitrogen for 15 hours. Then the organic component was separated, and the aqueous fraction was extracted with 3 x 25 mL of diethyl ether. The combined organic fractions were dried with sodium sulfate and evaporated to dryness. The resulting crude oil was purified by silica gel flash chromatography with hexanes/ethyl acetate (6:1) as the eluting solvent, to afford the desired product as a colorless oil, >95% pure by ¹H NMR. Isolated yield = 3.8 g (70%). ¹H NMR (CDCl₃, 296 K, 300 MHz): δ 8.52 (1H, d, J = 5.9 Hz), 7.99 (1H, m), 7.27 (1H, dd, J = 2.1 and 2.0 Hz), 6.98 (1H, m), 6.89 (1H, m), 6.82 (1H, d, J = 2.4 Hz), 3.89 (3H, s) ppm. ¹⁹F NMR (CDCl₃, 296K, 282 MHz) δ = -109.05 (1F, dd, J_{F-F} = 11 Hz and J_{F-H} = 18 Hz), -112.80 (1F, brs) ppm.

EXAMPLE 2

This example illustrates the formation of the bridged chloride dimer, [PtCl{2-(2,4-difluorophenyl)-4-methoxy-pyridine}]₂. 2-(2,4-Difluorophenyl)-4-methoxy-pyridine from Example 1 (1.50 g, 6.79 mmol), platinum(II) chloride (Strem Chemicals, 1.641 g, 6.17 mmol), anhydrous tetrabutylammonium chloride (Aldrich Chemical Co., 171 mg, 0.617 mmol), and chlorobenzene (Aldrich) were allowed to reflux under

WO 03/040257

PCT/US02/35430

nitrogen for 15 hours, after which time the resulting precipitated product was isolated by filtration, washed with methanol, and dried in vacuo, to afford the desired product as an off-white solid. Isolated yield = 2.31 g (75%). ¹H NMR (DMSO-d₆, 296 K, 300 MHz): δ 9.32 (1H, d, J = 7.0 Hz), 8.01 (1H, dd, J = 10.8 and 2.4 Hz), 7.50 (1H, dd, J = 3.0 and 2.9 Hz), 7.18 (1H, dd, J = 6.9 and 2.7 Hz), 7.05 (1H, m), 3.99 (3H, s) ppm. ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 296K, 282 MHz) δ = -106.79 (1F, d, J_{F-F} = 11 Hz), -110.16 (1F, d, J_{F-F} = 11 Hz) ppm.

EXAMPLE 3

This example illustrates the formation of Pt(TMh){2-(2,4-difluorophenyl)-4-methoxypyridine}, compound 1-i. [PtCl{2-(2,4-difluorophenyl)-4-methoxypyridine}]₂ from Example 2 (200 mg, 0.22 mmol), 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione, sodium salt (prepared from 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione, Aldrich Chemical Co., and sodium hydride, Aldrich; 120 mg, 0.56 mmol), and 2-ethoxyethanol (Aldrich, 20 mL) were allowed to stir at 120 °C for 45 minutes. Then the volatile components were removed in vacuo, and the resulting residue was redissolved in CD₂Cl₂ and passed through a pad of silica gel with CD₂Cl₂ as the eluting solvent. The blue-luminescent fraction (R_f = 1.0) was collected and evaporated to dryness, to afford the desired product as a cream-colored solid. Isolated yield = 212 mg (80%). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 296 K, 300 MHz): δ 8.76 (1H, d, J = 6.8 Hz), 7.51 (1H, dd, J = 2.7 and 2.6 Hz), 7.08 (1H, dd, J = 8.7 and 2.3 Hz), 6.58 (1H, m), 5.85 (1H, s), 3.95 (3H, s), 1.27 (18H, s) ppm. ¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 296K, 282 MHz) δ = -108.26 (1F, d, J_{F-F} = 11 Hz), -113.36 (1F, d, J_{F-F} = 11 Hz) ppm. Compounds 1-a through 1-h, and 1-j through 1-m were prepared in an analogous manner to Examples 1-3.

EXAMPLE 4

This example illustrates the formation of OLEDs using the platinum complexes of the invention. Thin film OLED devices including a hole transport layer (HT layer), electroluminescent layer (EL layer) and at least one electron transport layer (ET layer) were fabricated by the thermal evaporation technique. An Edward Auto 306 evaporator with oil diffusion pump was used. The base vacuum for all of the thin film deposition was in the range of 10⁻⁶ torr. The deposition chamber was capable of depositing five different films without the need to break up the vacuum.

WO 03/040257

PCT/US02/35430

An indium tin oxide (ITO) coated glass substrate was used, having an ITO layer of about 1000-2000 Å. The substrate was first patterned by etching away the unwanted ITO area with 1N HCl solution, to form a first electrode pattern. Polyimide tape was used as the mask. The patterned ITO substrates were then cleaned ultrasonically in aqueous detergent solution. The substrates were then rinsed with distilled water, followed by isopropanol, and then degreased in toluene vapor for ~3 hours. Alternatively, patterned ITO from Thin Film Devices, Inc was used. These ITO's are based on Corning 1737 glass coated with 1400Å ITO coating, with sheet resistance of 30 ohms/square and 80% light transmission.

The cleaned, patterned ITO substrate was then loaded into the vacuum chamber and the chamber was pumped down to 10^{-6} torr. The substrate was then further cleaned using an oxygen plasma for about 5-10 minutes. After cleaning, multiple layers of thin films were then deposited sequentially onto the substrate by thermal evaporation. Finally, patterned metal electrodes of Al were deposited through a mask. The thickness of the film was measured during deposition using a quartz crystal monitor (Sycon STC-200). All film thickness reported in the Examples are nominal, calculated assuming the density of the material deposited to be one. The completed OLED device was then taken out of the vacuum chamber and characterized immediately without encapsulation.

A summary of the device layers and thicknesses is given in Table 3. In all cases the anode was ITO as discussed above.

Table 3.

Sample	HT layer Thickness, Å	EL layer thickness, Å	ET layer thickness, Å	Cathode thickness, Å
1	MPMP 511	Compound 1-a 412	DPA 408	Al 737
2	MPMP 507	Compound 1-b 421	DPA 407	Al 725
3	MPMP 507	Compound 1-c 419	DPA 415	Al 738
4	MPMP 534	Compound 1-d 420	DPA 405	Al 729

WO 03/040257

PCT/US02/35430

Sample	HT layer Thickness, Å	EL layer thickness, Å	ET layer thickness, Å	Cathode thickness, Å
5	MPMP 616	Compound 1-e 404	DPA 406	Al 730
6	MPMP 521	Compound 1-f 430	DPA 401	Al 728
7	MPMP 518	Compound 1-g 407	DPA 418	Al 727
8	MPMP 532	Compound 1-h 570	DPA 412	Al 600
9	MPMP 528	Compound 1-i 418	DPA 404	Al 736
10	MPMP 514	Compound 1-j 483	DPA 416	Al 727
11	MPMP 519	Compound 1-k 423	DPA 403	Al 721
12	MPMP 525	Compound 1-l 411	DPA 412	Al 752
13	MPMP 550	Compound 1-m 406	DPA 409	Al 918

DPA = 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

ET = electron transport

EL = electroluminescence

5 HT = hole transport

MPMP = bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methylphenyl)methane

The OLED samples were characterized by measuring their (1)
 10 current-voltage (I-V) curves, (2) electroluminescence radiance versus
 voltage, and (3) electroluminescence spectra versus voltage. The
 apparatus used, 200, is shown in Figure 10. The I-V curves of an OLED
 sample, 220, were measured with a Keithley Source-Measurement Unit
 Model 237, 280. The electroluminescence radiance (in the unit of Cd/m²)
 15 vs. voltage was measured with a Minolta LS-110 luminescence meter,
 210, while the voltage was scanned using the Keithley SMU. The
 electroluminescence spectrum was obtained by collecting light using a

WO 03/040257

PCT/US02/35430

pair of lenses, 230, through an electronic shutter, 240, dispersed through a spectrograph, 250, and then measured with a diode array detector, 260. All three measurements were performed at the same time and controlled by a computer, 270. The efficiency of the device at certain voltage is

5 determined by dividing the electroluminescence radiance of the LED by the current density needed to run the device. The unit is in Cd/A.

The results are given in Table 4 below.

**Table 4. Electroluminescent Properties of
Platinum Compounds**

10

Sample	Peak Radiance, Cd/m ²	Peak efficiency, Cd/A	Approximate Peak Wavelengths, nm
1	8 at 19 V	0.15	620
2	0.02 at 15V		
3	30 at 19 V	0.6	600 and 640
4	80 at 20 V	0.38	640 and 690
5	25 at 20 V	0.3	600 and 640
6	120 at 19 V	1.7	590 and 640
7	16 at 20 V	0.4	540
8	60 at 21 V	4	475 and 505
9	130 at 23 V	4	458 and 489
10	80 at 20 V	7	476 and 508
11	0.2 at 23 V	0.035	

WO 03/040257

PCT/US02/35430

Sample	Peak Radiance, Cd/m ²	Peak efficiency, Cd/A	Approximate Peak Wavelengths, nm
12	90 at 19 V	4.5	473 and 507
13	700 at 22 V	9	474 and 507

Example 5 (Prophetic)

This example illustrates the formation of OLED's using a red-emissive Pt material of this invention in a poly(fluorene) polymer matrix. The resulting blend is used as the active red-emissive layer in an OLED. The platinum complex, Pt(acac){1-(5-t-butyl-phenyl)-isoquinoline}, compound 1-c in Table 1, will be prepared as described in Example 3. The polyfluorene will be prepared as described in Yamamoto, Progress in Polymer Science, Vol. 17, p 1153 (1992), where the dihalo, preferably dibromo, derivatives of the monomeric units are reacted with a stoichiometric amount of a zerovalent nickel compound, such as bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0).

The organic film components in this example will all be solution processed. Device assembly will be as follows: ITO/glass substrate (Applied Films) will be patterned (device active area = entire 3 cm²) and cleaned as directed in Example 4. The substrate will be further cleaned by placing in a 300 W plasma oven for 15 min. A poly(ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonic acid) (PEDOT-PSSA, Bayer Corp.) buffer layer (i.e. hole transport/injection layer) will be spin-coated to a thickness of 90 nm. The film will be dried on a hotplate at 200 °C for 3 min. The substrate will then be transferred to a nitrogen-filled glovebox, at which point a solution of a poly(fluorene) polymer, [Pt(acac){1-(5-t-butyl-phenyl)-isoquinoline}] (1.6 μmol), and anhydrous toluene (7.5 mL) will be spin coated on the substrate to a thickness of 70 nm. The substrate will then be transferred to a high vacuum chamber, where Ba (3.5 nm) followed by Al (400 nm) will be thermally deposited at 2.0 x 10⁻⁶ torr. The resulting OLED device will be sealed from air by gluing a glass slide on top of the cathode with the use of a UV-curable epoxy resin.

WO 03/040257

PCT/US02/35430

The device will be fully characterized by acquiring current-voltage, luminance-voltage, luminance-current, efficiency-voltage, and efficiency-current profiles. This will be accomplished with the use of a computer-driven (Labview software) Keithley Source-Measurement Unit and a
5 photodiode, the latter which will integrate light output over the entire 3 cm² device active area.

WO 03/040257

PCT/US02/35430

What is claimed is:

1. An active layer comprising at least one compound having a formula selected from Formula I and Formula II:



where:

10 in Formula I:

L^2 is a monoanionic bidentate ligand;

in Formula II:

L^3 is a monodentate ligand; and

L^4 is a monodentate phosphine ligand;

15 in Formulae I and II:

L^1 is selected from Formula III, shown in Figure 1, and Formula VI, shown in Figure 2, where:

in Formulae III and VI:

20 E^1 through E^4 are the same or different at each occurrence and are CR^2 or N;

R^2 is the same or different at each occurrence and is selected from H, D, $C_n(H+F)_{2n+1}$, F, $OC_n(H+F)_{2n+1}$, OCF_2Y , SR^3 , and $N(R^3)_2$, or adjacent R^2 groups can join to form a 5- or 6-membered ring;

25 R^3 is H, C_nH_{2n+1} ;

Y is H, Cl, or Br;

n is an integer from 1 through 12;

in Formula III:

A is N or SR^3 ;

30 R^1 is the same or different at each occurrence and is selected from D, $C_n(H+F)_{2n+1}$, F, $OC_n(H+F)_{2n+1}$, OCF_2Y , SR^3 , and $N(R^3)_2$, or adjacent R groups can join to form a 5- or 6-membered ring;

α is 0, 1 or 2; and

35 in Formula VI:

R^4 through R^7 are the same or different at each occurrence and are selected from H, D, $C_n(H+F)_{2n+1}$, F, $OC_n(H+F)_{2n+1}$,

WO 03/040257

PCT/US02/35430

- OCF₂Y, SR³, and N(R³)₂ or adjacent R groups can join to form a 5- or 6-membered ring; provided that, where the active layer contains less than 20% by weight of the at least one compound, a diluent is also present.
- 5
2. An organic electronic device comprising the active layer of Claim 1.
3. The active layer of Claim 1 or the device of Claim 2, wherein E¹ through E⁴ is CR² and at least one R² is selected from D, C_n(F)_{2n+1}, F, OC_n(F)_{2n+1}, and OCF₂Y.
- 10
4. The active layer of one or both of Claims 1 and 3 or the device of Claim 2, wherein L¹ has a formula selected from Formula IV, Formula V, and Formula VI, shown in Figure 1, where δ is 0 or an integer from 1 through 4, or L¹ has a formula selected from Formula VIII, Formula IX, and Formula X, shown in Figure 2, where δ is 0 or an integer from 1 through 4, or L¹ has Formula III, at least one of E¹ through E⁴ is CR², and R² is selected from D, F, CF₃, and OCF₃, or L¹ is selected from Formula IV, Formula V, and Formula VI, α is 0, and there is at least one R¹ selected from D, F, CF₃, and OCF₃, or L¹ has Formula VII, at least one of E¹ through E⁴ is CR², and R² is selected from D, F, CF₃, and OCF₃, or L¹ is selected from Formula VIII, Formula IX, and Formula X, and there is at least one R¹ selected from D, F, CF₃, and OCF₃.
- 15
5. The active layer of any one or more of Claims 1, 3 and 4 or the device of one or both of Claims 2 and 4, wherein L³ is monoanionic and L⁴ is nonionic.
- 20
6. The active layer of any one or more of Claims 1, and 3-5 or the device of one or both of Claims 2 and 4-5, wherein the compound has Formula I and L² is selected from β-enolates, aminocarboxylates, iminocarboxylates, salicylates, hydroxyquinolines and diarylphosphinoalkoxides.
- 25
7. The active layer of any one or more of Claims 1, and 3-6 or the device of any one or more of Claims 2 and 4-6, wherein the compound has Formula II and L³ comprises a coordinating group selected from
- 30
- 35

WO 03/040257

PCT/US02/35430

alkoxide, carboxylate, thiocarboxylate, dithiocarboxylate, sulfonate, thiolate, carbamate, dithiocarbamate, thiocarbazonium anions, sulfonamide anions, halide, nitrate, sulfate, and hexahaloantimonate.

- 5 8. The active layer of any one or more of Claims 1, and 3-7 or the device of any one or more of Claims 2, and 4-7, wherein the at least one compound has Formula II and L⁴ has Formula XIII,



10

where Ar is selected from aryl and heteroaryl groups.

9. The active layer of any one or more of Claims 1, and 3-8 or the device of any one or more of Claims 2, and 4-8, wherein substantially
15 100% by weight of the active layer comprises at least one compound having a formula selected from Formula I and Formula II.

10. The device of any one or more of Claims 2, and 4-9, wherein the active layer is a charge transport layer.

20

11. The active layer of any one or more of Claims 1, and 3-8 or the device of any one or more of Claims 2, and 4-10, wherein the diluent is selected from poly(N-vinyl carbazole); polysilane; 4,4'-N,N'-dicarbazole biphenyl; and tertiary aromatic amines; or the diluent is a conjugated
25 polymer selected from polyarylenevinylenes, polyfluorenes, polyoxadiazoles, polyanilines, polythiophenes, polypyridines, polyphenylenes, copolymers thereof, and combinations thereof.

12. The device of any one or more of Claims 2, and 4-11, further comprising:

- 30 a hole transport layer selected from N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine; 1,1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane; N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamine; tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylenediamine; α -phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrene; p-(diethylamino)benzaldehyde diphenylhydrazone; triphenylamine; bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methylphenyl)methane; 1-phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl] pyrazoline;

25

WO 03/040257

PCT/US02/35430

- 1,2-trans-bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutane; N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine; porphyrinic compounds; and combinations thereof; and/or
an electron transport layer selected from
- 5 tris(8-hydroxyquinolato)aluminum; 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole; 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-triazole; tris(2-phenylpyridinato)iridium; and combinations thereof.
- 10
13. A compound selected from complex 1-a through 1-m, as shown in Table 1.
14. The active layer of any one or more of Claims 1, and 3-9 or the
15 device of any one or more of Claims 2, and 4-12, wherein the at least one compound is selected from complex 1-a through 1-m, as shown in Table 1.

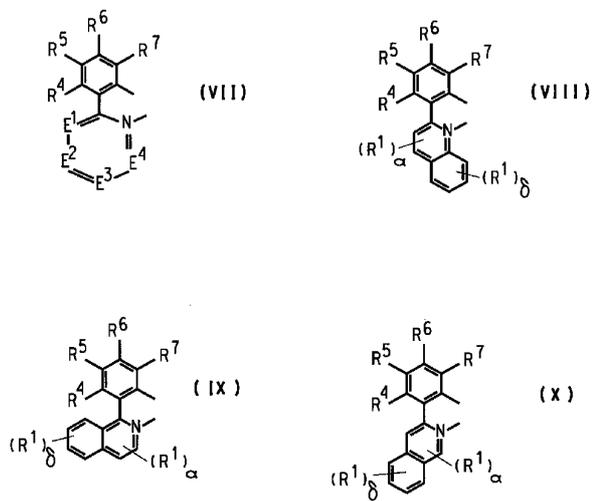


FIG. 2

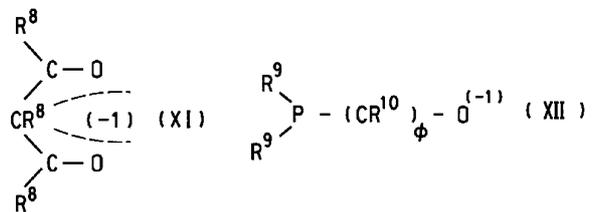
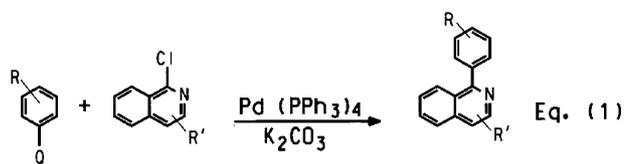


FIG. 3



O = B(OH)₂ or MgBr

FIG. 4

4/8

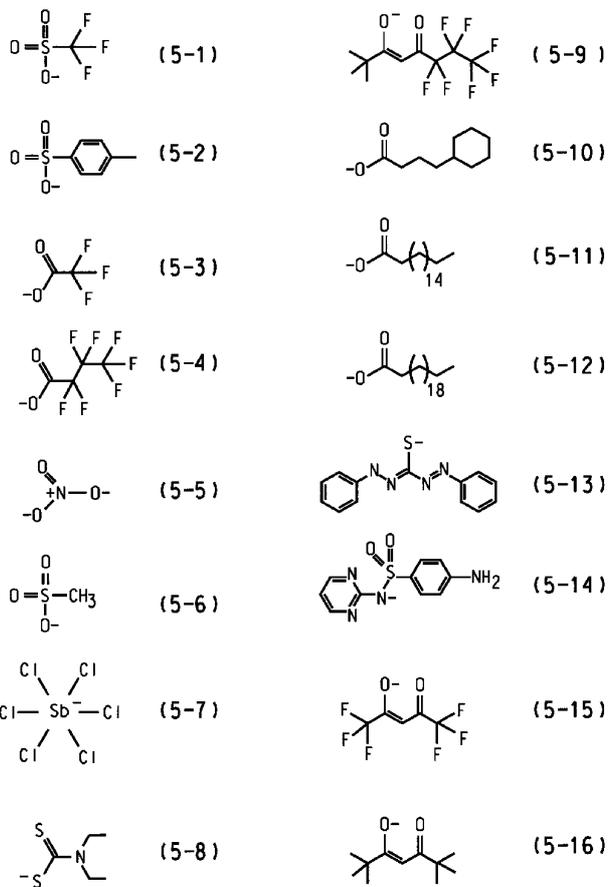


FIG. 5

WO 03/040257

PCT/US02/35430

5/8

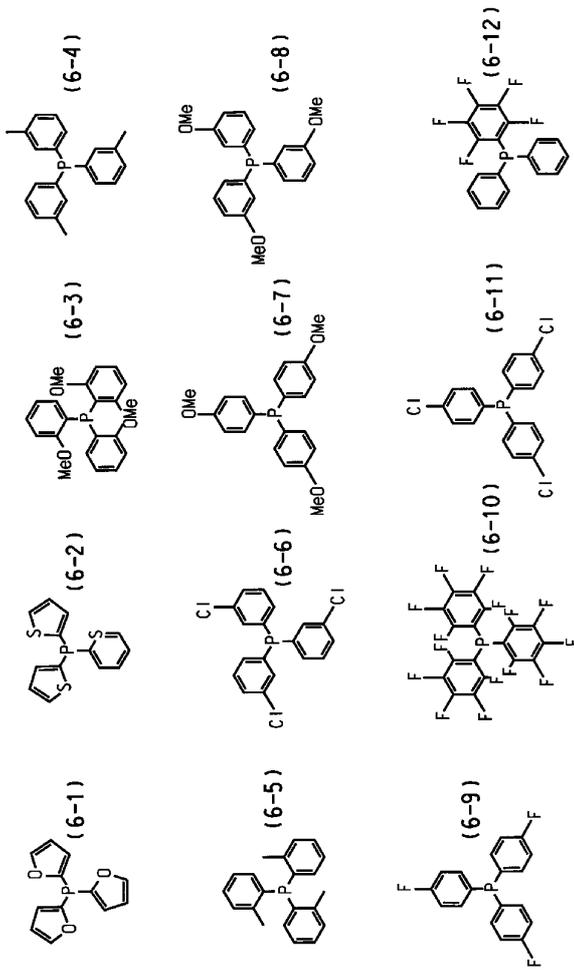


FIG. 6A

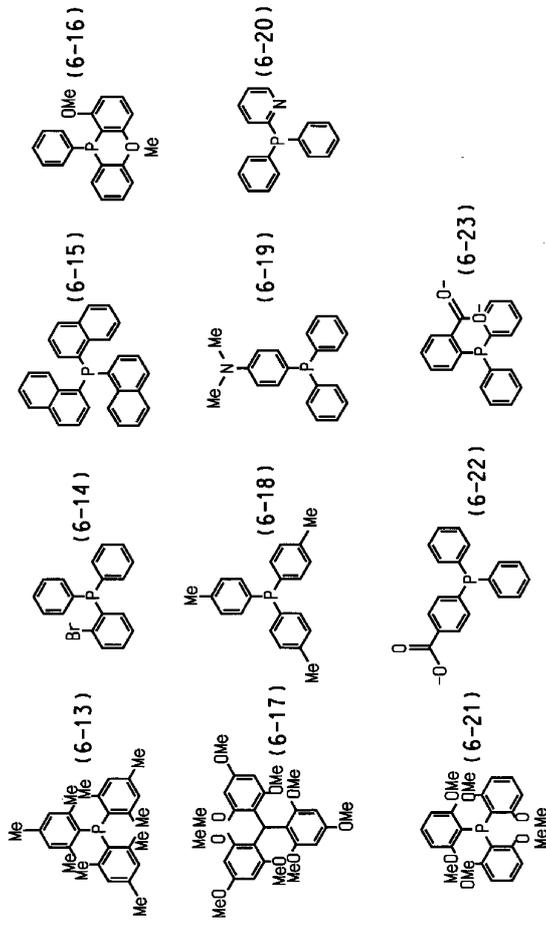


FIG. 6B

WO 03/040257

PCT/US02/35430

7/8

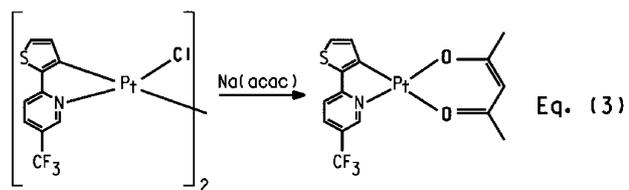
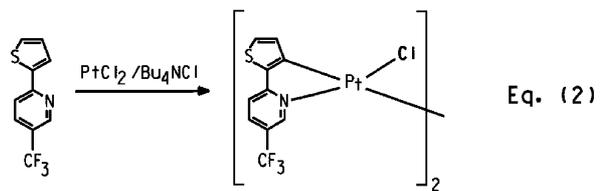


FIG. 7

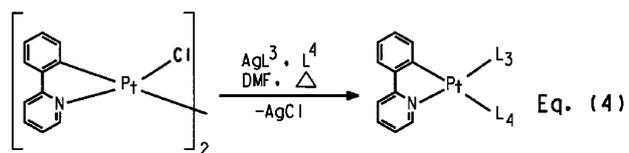


FIG. 8

8/8

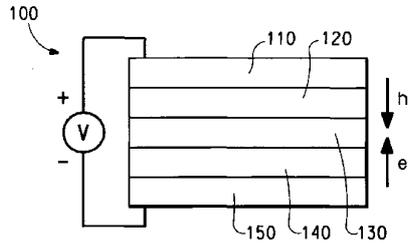


FIG. 9

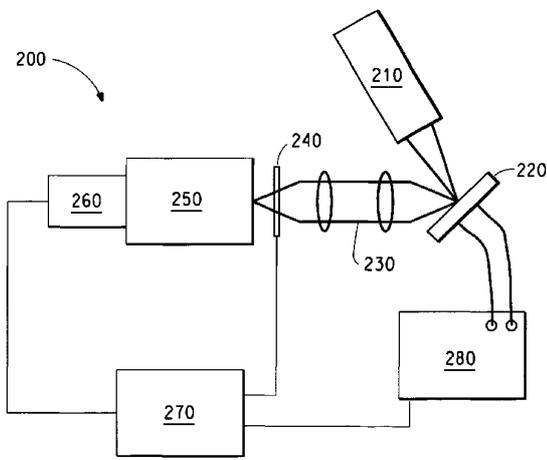


FIG. 10

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/US 02/35430
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K H05B H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 02 15645 A (UNIV PRINCETON ;UNIV SOUTHERN CALIFORNIA (US); UNIVERSAL DISPLAY C) 21 February 2002 (2002-02-21) page 10, line 5 -page 12, line 14 page 41, line 6 -page 50, line 12 page 52, line 20 -page 53, line 6 claims 1-3,5-9,29 figures 5A-D,6B-C,9,10,13-16	1,2, 5-10,12
A	---	3,4,11, 13,14
	--- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 February 2003		Date of mailing of the international search report 04/03/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Doslík, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/US 02/35430

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 57676 A (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA) 28 September 2000 (2000-09-28) page 4, line 14 -page 5, line 5 page 9 -page 10 page 15, line 19 -page 19, line 13 claims 1,2,8,10	1,2,4,6, 9-12
A	---	3,5,7,8, 13,14
P,X	EP 1 191 614 A (CANON KK) 27 March 2002 (2002-03-27) page 17, line 45 -page 18, line 10 tables 1, COMPOUND, 128, 130, 234-237 page 20, line 1-21	1-4, 10-12
X	LAMANSKY S ET AL: "MOLECULARLY DOPED POLYMER LIGHT EMITTING DIODES UTILIZING PHOSPHORESCENT PT(II) AND IR(III) DOPANTS" ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 2, no. 1, March 2001 (2001-03), pages 53-62, XP001100541 ISSN: 1566-1199 figure 1 column 6 -column 14	1,2,9-12
A	---	3-8,13, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 02/35430

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0215645	A	21-02-2002	AU 8327401 A 25-02-2002
			WO 0215645 A1 21-02-2002
			US 2002182441 A1 05-12-2002
WO 0057676	A	28-09-2000	AU 3908400 A 09-10-2000
			BR 0009215 A 16-04-2002
			CN 1350768 T 22-05-2002
			EP 1181842 A1 27-02-2002
			JP 2002540572 T 26-11-2002
			WO 0057676 A1 28-09-2000
			US 2003017361 A1 23-01-2003
			US 2002034656 A1 21-03-2002
EP 1191614	A	27-03-2002	JP 2002175884 A 21-06-2002
			EP 1191614 A2 27-03-2002
			US 2002068190 A1 06-06-2002

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 D 217/16	C 0 7 D 217/16	
C 0 7 D 401/04	C 0 7 D 401/04	
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/14	B
H 0 5 B 33/22	H 0 5 B 33/22	B
	H 0 5 B 33/22	D

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ダニエル デビッド レクロア

アメリカ合衆国 19809 デラウェア州 ウィルミントン カルホーン ロード 513

(72) 発明者 ヴィアチェスラフ エイ . ペトロフ

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン カッパ コート 2

(72) 発明者 エリック モーリス スミス

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン ウェスト サットン プレイス
103

(72) 発明者 ワン イン

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン グリーンマウント ロード 40
10

F ターム(参考) 3K007 AB03 DB03 FA01

4C034 AA09 AG10 AH03

4C055 AA01 BA02 BA08 BA13 CA01 CA02 CA06 DA01 DA42 DB02

FA03

4C063 AA01 BB01 CC12 DD04 EE10

专利名称(译)	电致发光铂化合物和用这种化合物制成的器件		
公开(公告)号	JP2005508438A	公开(公告)日	2005-03-31
申请号	JP2003542297	申请日	2002-11-04
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	EI杜邦母鹿内穆尔 & Company公司		
[标]发明人	ダニエルデビッドレクロア ヴィアチエスラフエイペトロフ エリックモーリススミス ワンイン		
发明人	ダニエル デビッド レクロア ヴィアチエスラフ エイ.ペトロフ エリック モーリス スミス ワン イン		
IPC分类号	H01L51/50 C07D213/26 C07D213/68 C07D217/02 C07D217/14 C07D217/16 C07D401/04 C07F15/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C09K11/06 C07D213/68 C07F15/0086 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211 /1029 C09K2211/1092 C09K2211/185 H01L51/0087 H01L51/5012 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/06.660 C07D213/26 C07D213/68 C07D217/02 C07D217/14 C07D217/16 C07D401/04 H05B33 /14.B H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/DB03 3K007/FA01 4C034/AA09 4C034/AG10 4C034/AH03 4C055/AA01 4C055 /BA02 4C055/BA08 4C055/BA13 4C055/CA01 4C055/CA02 4C055/CA06 4C055/DA01 4C055/DA42 4C055/DB02 4C055/FA03 4C063/AA01 4C063/BB01 4C063/CC12 4C063/DD04 4C063/EE10		
代理人(译)	谷义 安倍晋三和夫		
优先权	60/347910 2001-11-07 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明一般涉及在可见光谱上具有发射最大值的电致发光Pt(II)配合物，以及用所述Pt(II)配合物制备的器件。

錯体	L ¹ の式	A	置換基	L ²
1-a	III	N-CH ₃	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = CCF ₃	acac
1-b	IX	-	無し	acac
1-c	IX	-	R ⁰ = t-ブチル	acac
1-d	IX	-	R ⁰ = OCH ₃	acac
1-e	IX	-	R ⁰ = CF ₃	acac
1-f	IX	-	R ⁰ = F	acac
1-g	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH ₃ R ⁰ = CF ₃ R ⁷ = CF ₃	TMH
1-h	VII	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COCH ₃ R ⁰ = CF ₃	tfdpeO
1-i	VII	-	E ¹ = E ³ = E ⁴ = CH E ² = COCH ₃ R ⁴ = F R ⁰ = F	TMH
1-j	VII	-	E ¹ = E ² = E ⁴ = CH E ³ = CCH ₃ R ⁴ = F R ⁰ = F	tfdpeO