



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03820072.4

[43] 公开日 2005 年 10 月 5 日

[11] 公开号 CN 1678617A

[22] 申请日 2003.8.14 [21] 申请号 03820072.4

[30] 优先权

[32] 2002.8.24 [33] DE [31] 10238903.9

[86] 国际申请 PCT/EP2003/009015 2003.8.14

[87] 国际公布 WO2004/026886 德 2004.4.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.24

[71] 申请人 科文有机半导体有限公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 菲利普·施托塞尔 英格丽德·巴赫

胡贝特·施普赖策

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 6 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 铈和铈配合物

[57] 摘要

本发明涉及可用作磷光发射体的新的有机金属化合物。这种化合物可在各种不同应用中用作活性成分(=功能材料),从而在广义上讲被认为是电子工业中的元件。所述的化合物由式(I)、(Ia)、(II)和(IIa)代表。

子的脂肪族或芳香族烃基；

a 是 0、1、2、3 或 4，优选为 0、1 或 2，

b 是 0、1、2 或 3，优选为 0 或 1；

c 是 0~15，优选为 0、1、2、3、4 或 5，更优选为 0、1 或 2；

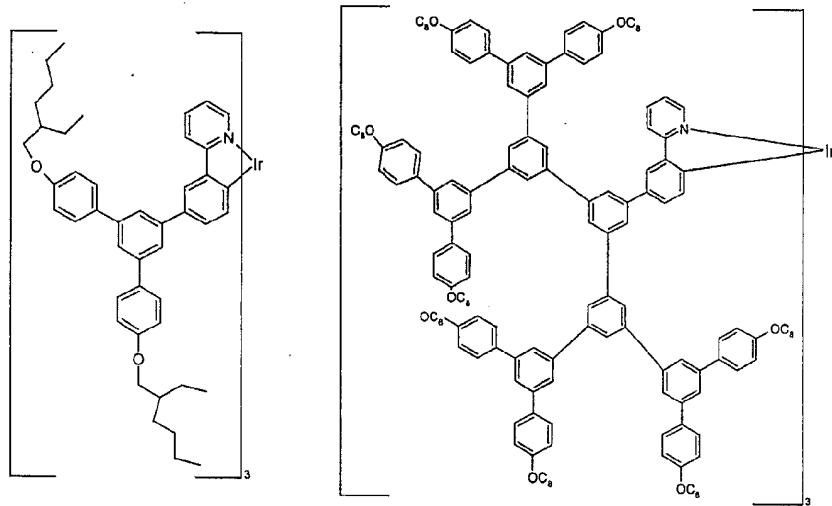
5

n 是 1、2 或 3；

除了下面的化合物例外：

10

20



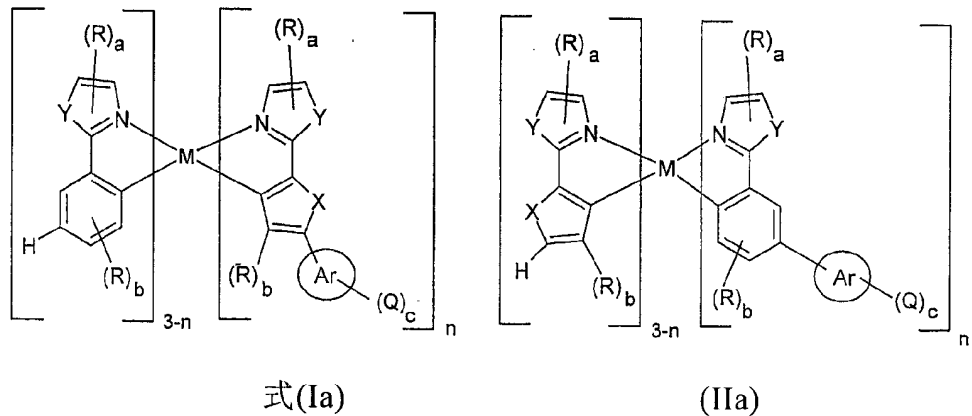
其中 C₈ 是 2-乙基己基。

2. 一种式(Ia)或(IIa)的化合物

30

40

45



其中符号和标记具有下面含义：

M 是 Rh, Ir;

X 是 O, S, Se;

Y 是 S, O, R-C=C-R, R-C=N;

5 R 相同或不同, 且是 H, F, Cl, NO₂, CN, 具有 1~20 个碳原子且其中一个或多个非相邻 CH₂ 基团可被 -O-, -S-, -NR¹-或 -CONR²-取代及一个或多个 H 原子可被 F 取代的直链或支链或环状烷基或烷氧基, 或具有 4~14 个碳原子且可被一个或多个非芳基 R 取代的芳基或杂芳基; 其中在同一环上或者在两个不同环上的多个取代基 R 可一起形成单环或多环环系;

Ar 是具有 1~40 个碳原子的芳基或杂芳基;

10 Q 相同或不同, 且是 F, Cl, Br, I, CN, COOH, NH₂, OH, SH, NO₂, SO₃H, SiR₃, 或具有 1~20 个碳原子且其中一个或多个非相邻 CH₂ 基团可被 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺A⁻或 -CONR⁴-取代及一个或多个 H 原子可被 F 取代的直链或支链或环状烷基或烷氧基, 或具有 4~14 个碳原子且可被一个或多个非芳基 R 取代的芳基或杂芳基;

A⁻是单电荷阴离子或其等价物;

R¹, R², R³, R⁴ 相同或不同, 且每一个是 H 或具有 1~20 个碳原子的脂肪族或芳香族烃基;

a 是 0、1、2、3 或 4, 优选为 0、1 或 2,

20 b 是 0、1、2 或 3, 优选为 0 或 1;

c 是 0~15, 优选为 0、1、2、3、4 或 5, 更优选为 0、1 或 2;

n 是 1、2 或 3。

3. 如权利要求 1 和/或 2 所述的化合物, 其中符号 Y 是 O, S。

25

4. 如权利要求 1~3 中一个或多个所述的化合物, 其特征在于, Y=R-C=C-R, R-C=N-。

30

5. 如权利要求 1~4 中一个或多个所述的化合物, 其特征在于, b=0。

6. 如权利要求 1~5 中一个或多个所述的化合物，其特征在于，Ar 是芳基。

5 7. 如权利要求 1~5 中一个或多个所述的化合物，其特征在于，Ar 是杂芳基。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的化合物，其特征在于，基团 Ar 是苯，
10 甲苯，二甲苯，氟苯，二氟苯，联苯，1,2-或 1,3-或 1,4-三联苯，四联
苯，萘，芴，菲，蒽，1,3,5-三苯基苯，芘，二萘嵌苯，屈，三蝶烯，
[2.2]二聚对二甲苯邻甲酸，吡啶，哒嗪，4,5-苯并哒嗪，嘧啶，吡嗪，
1,3,5-三嗪，吡咯，吲哚，1,2,5-或 1,3,4-噁二唑，2,2'-或 4,4'-二氮杂
联苯，喹啉，咔唑，5,10H-二氢吩嗪，10H-吩噻嗪，吩噻嗪，氧杂蒽，
9-吡啶，呋喃，苯并呋喃，噻吩或苯并噻吩。

15 9. 如权利要求 6 或 7 所述的化合物，其特征在于，Ar 是咪唑，
N-烷基咪唑，N-烷基吩噻嗪，吩噻嗪和/或氧杂蒽。

10 10. 如权利要求 6 所述的化合物，其特征在于，Ar 是苯基，1-或
2-萘基，1-、2-或 9-蒽基。

11. 如权利要求 1~10 中一个或多个所述的化合物，其特征在于，
25 Q 是 F，Cl，Br，CN，NO₂，SiR₃，或具有 1~6 个碳原子且其中一个
或多个相邻 CH₂ 基团可被 CF₂ 取代的直链或支链或环状烷基或烷氧
基。

12. 如权利要求 1~11 中一个或多个所述的化合物，其特征在于，
M = Ir。

30 13. 如权利要求 1~12 中一个或多个所述的化合物，其特征在于，

17. 如权利要求 16 所述的混合物，其特征在于，聚合物选自聚芴，聚螺二芴，对聚苯，聚咔唑，聚乙炔基咔唑，聚噻吩，及包括多个上述单元的共聚物。

5 18. 如权利要求 16 和/或 17 所述的混合物，其特征在于，聚合物可溶于有机溶剂。

19. 如权利要求 1 和/或 2 所述的化合物在有机电致发光和/或磷光器件中的用途。

10

20. 如权利要求 1 和 2 中一个或两个所述的化合物或如权利要求 16、17 和/或 18 中一个或多个所述的混合物在有机电致发光和/或磷光器件中用作发射层(EML)的用途。

15

21. 如权利要求 1 和 2 中一个或两个所述的化合物或如权利要求 16、17 和/或 18 中一个或多个所述的混合物在太阳能电池、在光电器件如光电检测器或有机太阳能电池、在有机 IC(有机集成电路)、在有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管及在有机固态激光器中的用途。

20

22. 一种电子元件，其包括如权利要求 1 和 2 中一个或两个所述的化合物或如权利要求 16、17 和 18 中一个或多个所述的混合物。

铈和铱配合物

5 有机金属化合物尤其是 d^8 -金属化合物将来可在各种不同应用中用作活性成分(=功能材料), 从而在广义上讲被认为是电子工业中的元件。

10 基于有机成分的有机电致发光器件(对其结构的一般说明参见 US-A-4,539,507 和 US-A-5,151,629)或其单个元件(即有机发光二极管(OLED))已被投入市场, 可从 Pioneer 得到的带有"有机显示器"的汽车无线电发送器件证实了这一点。然而, 为使这些显示器完成或超过当前支配市场的液晶显示器(LCD)的性能, 仍需明显改进。

15 数年前在这一方向的进展是使用能显示代替荧光的磷光的有机金属配合物[M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6]。

20 就理论自旋统计而言, 当使用有机金属化合物作为磷光发射体时, 能量和功率可增大四倍。是否确立新发展极大程度地取决于是否能够使 OLED 具有适宜器件的优点(三重态发射 = 磷光, 而单重态发射 = 荧光)。在使用中重要的条件尤其是较长的使用寿命、高热稳定性、低使用和操作电压, 从而使移动应用成为可能。

25 此外, 可以使用相应于有机金属化合物的有效化学合成路线。有机铈和有机铱化合物是特别令人感兴趣的。在这些化合物中, 鉴于铈和铱的价格, 至关重要是合成相应衍生物的路径。

30 到目前为止公开的磷光发射体的缺点是较差的溶解度由此。由此研究具有"小分子"OLED 优点和高分子 OLED(PLED)的混杂器件结

构。特别重要的是化合物从溶液中涂覆。为此目的有多种可能：(a)涂覆"小分子"或三重态发射体的纯层，及(b)将这些物质掺和物(= 混合物)加到高分子或低分子量基质中。尤其需要这些混杂结构具有如下优点：

5 • 从溶液中涂覆(特别是利用高分辨率印刷方法)与目前使用的真空气相沉积方法相比具有明显长寿命的优点，特别是可量测性、可结构性、涂覆效率和经济性。

 • 由于现有技术未公开高分子三重态发射体，所以使用混杂结构可将低分子量三重态发射体有利的器件性能与高分子所用有利的涂覆方法结合。

10

通常所报道的磷光发射体是有机金属配合物，特别是铱。这里特别公开了三(苯基吡啶基)配合物和衍生物。

15 然而，所报道的化合物除了一种之外都是含有苯基吡啶本身，或用氟、甲氧基或其他相似基团取代的苯基吡啶，或用苯并稠合苯基吡啶作为配体。这些配合物通常在常规溶剂中有较低的溶解度(例如< 2 g/l，经常小于 1 g/l；参照实施例中的图)。

20 仅有 P. L. Burn 等人公开了一种树枝状衍生物(Adv. Mater. 2002, 14, 975; Appl. Phys. Lett. 2002,80, 2645)，其表现出较高的溶解度。然而，至今未公开怎样得到这种化合物。

综上所述，在磷光 OLED 领域中有两个重要的目标：

25 1. 迫切需要容易溶解的三重态发射体。
 2. 由于如上所述这些原料价格极高，所以这些物质应能容易合成。

30 因此，本发明提供式(I/Ia)或(II/IIa)的 5'-单-, 5',5''-双-和 5',5'',5'''-三芳基/杂芳基功能化的三正交金属化的有机铱和有机铱化合物。适合

的芳基/杂芳基取代可以调节材料的重要性能，例如磷光发射波长(即颜色)、磷光量子产率及发射体的氧化还原和热长稳定性。

5 特别重要的方面是通过取代可以大大提高溶解度(特别参照实验部分给出的资料)。特别是在上述的混杂技术中这是至关重要的。

10 式(I/Ia)或(II/IIa)的 5'-单-, 5',5''-双-和 5',5'',5'''-三芳基/杂芳基功能化的三正交金属化的有机铈和有机铱化合物的种类除了上述的一个外，都是新的，并且至今未在文献中公开过，但是有效的制备这些化合物及其纯物质的可用性对于多种电光应用是极为重要的。

如上所述，这种化合物的合成至今未有报道，所以即使对于本领域所属技术人员来讲，也难于再现 Paul Burn 等人的结果。

15 如上所述，我们已发现极简单有效的制备上述新化合物的方法。

20 该方法的最接近现有技术是过渡金属催化的纯有机芳基氯化物、溴化物及碘化物的 C-C 偶联，特别是 A. Suzuki 等人、A. F. Littke 等人及 S. P. Nolan 等人的研究。在众多涉及这种反应的文献中，选出如下几个研究作为参考：

25 A. Suzuki 等人，A. F. Littke 等人和 J. P. Wolf 等人公开了在膦配体和碱存在下，镍和钯催化的有机芳基卤化物与芳基硼酸或其酯的 C-C 偶联反应[N. Miyaura, A. Suzuki Chem. Rev. 1995, 95, 2457; A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 4020; J. P. Wolf, S. L. Buchwald Angew. Chem. 1999, 111, 2570]。在这类反应中通常转化 70-99%。粗产物的纯化是难题，这通常经过复杂的柱色谱方法进行。

30 除了上述方法外，也公开了在含氮配体和碱存在下，镍和钯催化的纯有机芳基卤化物与芳基硼酸或其酯的 C-C 偶联反应。已发现有用

的含氮配体体系是咪唑-2-叶立德或其质子化形式(即咪唑鎓盐)和胺[C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, J. Org. Chem. 1999, 64, 3804]。使用简单原料通常转化 50-99%。粗产物的纯化通常经过复杂的柱色谱方法进行。

5

过渡金属催化的与金属中心配位结合的芳基卤化物(即如下所述的有机铑和有机铱芳基卤化物)的 Suzuki 偶联是新的, 并且至今文献尚未公开。

10

令人惊讶地发现, 方案 1 和方案 2 中所示的新芳基/杂芳基取代的有机金属化合物(I/Ia)或(II/IIa)可通过在含磷或含氮添加剂和碱存在下, 通过过渡金属催化的与有机硼酸或其酯的反应重复地从 5'-单-, 5',5''-双-和 5',5'',5'''-三卤素取代的三正交金属化的有机铑和有机铱化合物(III)或(IV)制备, 即从有机金属芳基卤化物制备, 并且选择适合的

15 反应参数, 如反应温度、反应介质、浓度和反应时间, 产率约为 90-98%, 重结晶后未使用色谱纯化方法而由 NMR 或 HPLC 测定的纯度 > 99%(参照实施例 1-8)。式(III)或(IV)的有机铑或有机铱化合物的详细制备公开于当前未公开的德国专利申请 DE 10109027.7 中。

20

上述方法有三个特殊性能:

首先, 过渡金属催化的 5'-单-, 5',5''-双-和 5',5'',5'''-三配位结合的铑和铱芳基卤化物(即有机铑和有机铱芳基卤化物)的 C-C 偶联是未预料到的, 并且不是公知的。

25

其次, 实现较高的转化, 这可由分离产物可再现的极好产率证实, 也是未预料到的, 并且是配位结合的芳基卤化物的 Suzuki 偶联所独有的。

30

第三, 得到的化合物重结晶后未使用复杂的色谱纯化方法而由 NMR 或 HPLC 测定的纯度 > 99%。这对于用作光电子元件、用作制备

这种化合物的中间体是重要的。

如上所述，本发明的化合物此前未有公开，因而是新的。

5 这些化合物具有下面的优点：

• 适合的取代使得可以覆盖较大的发射颜色带宽和能级位置。应特别指出的是芳基和杂芳基较大的可变性能够在极大范围内调节性能。

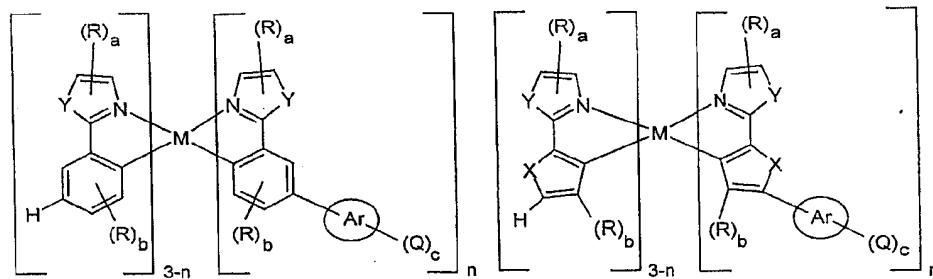
10 • 在芳基或杂芳基上的适合侧链或这些基团本身的选择(参见实验部分的资料)使得制得的配合物的溶解度提高或可在较宽范围内调节，而不会对其他性能有不利影响。由于在直接配合环上直接取代经常改变性能或使合成更困难，因而这是特别重要的。

因此，本发明提供式(I)和(II)的化合物(方案 1)

15

方案 1

20



式(I)

式(II)

30

其中符号和标记具有下面含义：

M 是 Rh, Ir;

X 是 O, S, Se;

Y 是 S, O, R-C=C-R, R-C=N;

35

R 相同或不同，且是 H, F, Cl, NO₂, CN, 具有 1~20 个碳原子且其中一个或多个非相邻 CH₂ 基团可被 -O-, -S-, -NR¹-或 -CONR²-取代及一个或多个 H 原子可被 F 取代的直链或支链或环状烷基或烷氧

基，或具有 4~14 个碳原子且可被一个或多个非芳基 R 取代的芳基或杂芳基；其中在同一环上或者在两个不同环上的多个取代基 R 可一起形成单环或多环体系；

Ar 是具有 1~40 个碳原子的芳基或杂芳基；

5 Q 相同或不同，且是 F, Cl, Br, I, CN, COOH, NH₂, OH, SH, NO₂, SO₃H, SiR₃, 或具有 1~20 个碳原子且其中一个或多个非相邻 CH₂ 基团可被 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺A 或 -CONR⁴- 取代及一个或多个 H 原子可被 F 取代的直链或支链或环状烷基或烷氧基，或具有 4~14 个碳原子且可被一个或多个非芳基 R 取代的芳基或杂芳基；

A 是单电荷阴离子或其等价物；

R¹, R², R³, R⁴ 相同或不同，且每一个是 H 或具有 1~20 个碳原子的脂肪族或芳香族烃基；

a 是 0、1、2、3 或 4，优选为 0、1 或 2，

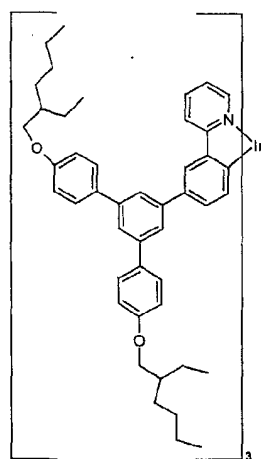
15 b 是 0、1、2 或 3，优选为 0 或 1；

c 是 0~15，优选为 0、1、2、3、4 或 5，更优选为 0、1 或 2；

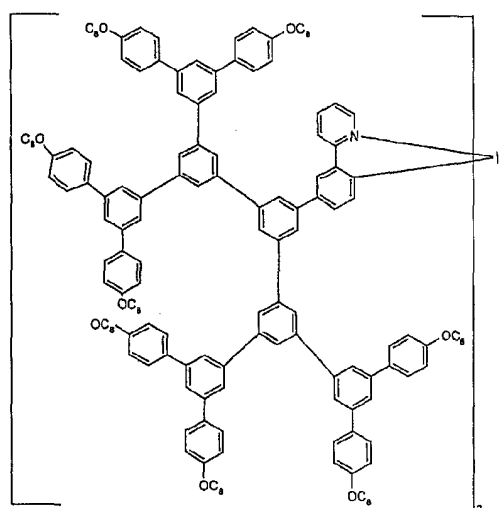
n 是 1、2 或 3；

除了下面的化合物例外：

20



30



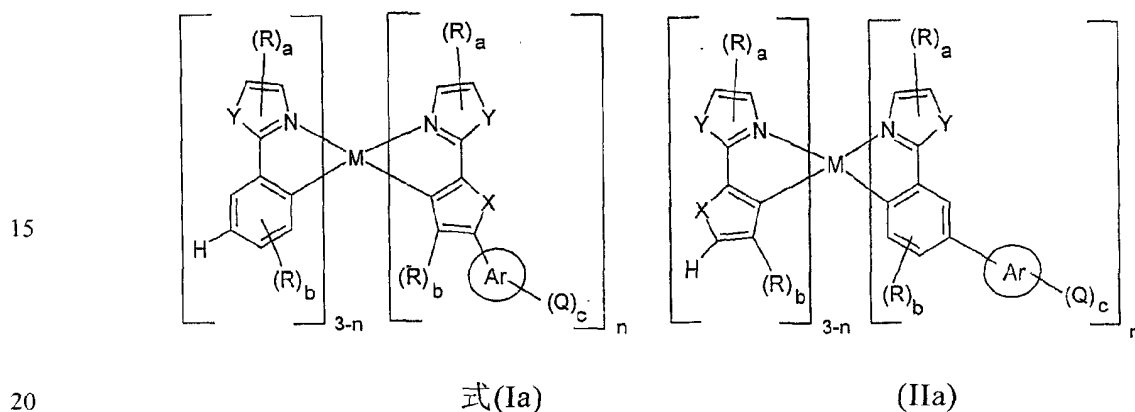
其中 C₈ 是 2-乙基己基。

40

本发明其他实施方案提供如方案 2 所示的 Rh 或 Ir 配合物，其同时包括化合物(I)中的配体和化合物(II)中的配体，即混合的配体体系。这些由式(Ia)和(IIa)所代表：

5

方案 2



15

20

其中符号和标记 M, X, Y, R, Ar, Q, A⁻, R¹, R², R³, R⁴, a, b, c 和 n 按权利要求 1 所定义的。

优选本发明的化合物(I), (Ia), (II)和(IIa)中, 符号 Y = O, S。

25

相似地, 优选本发明的化合物(I), (Ia), (II)和(IIa)中, Y = R-C=C-R, R-C=N-。

相似地, 优选本发明的化合物(I), (Ia), (II)和(IIa)中, b = 0。

30

相似地, 优选本发明的化合物(I), (Ia), (II)和(IIa)中, Ar 是芳基或 Ar 是杂芳基。

35

相似地, 优选本发明的化合物(I), (Ia), (II)和(IIa)中, 基团 Ar 是苯, 甲苯, 二甲苯, 氟苯, 二氟苯, 联苯, 1,2-或 1,3-或 1,4-三联苯, 四联苯, 萘, 蒽, 菲, 蒽, 1,3,5-三苯基苯, 芘, 二萘嵌苯, 屈, 三蝶烯, [2.2]二聚对二甲苯邻甲酸, 吡啶, 哒嗪, 4,5-苯并哒嗪, 嘧啶,

吡嗪，1,3,5-三嗪，吡咯，吡啶，1,2,5-或1,3,4-噁二唑，2,2'-或4,4'-二氮杂联苯，喹啉，咪唑，5,10H-二氢吩嗪，10H-吩噻嗪，吩噻嗪，氧杂蒽，9-吡啶，咪喃，苯并咪喃，噻吩或苯并噻吩。

5 更优选本发明的化合物(I)，(Ia)，(II)和(IIa)中，Ar 是咪唑，N-烷基咪唑，N-烷基吩噻嗪，吩噻嗪和/或氧杂蒽，尤其是苯基，1-或2-萘基，1-、2-或9-蒽基。

10 优选是不对称取代的芳基 Ar。不对称指包括取代基的芳基片段不包括 C₂ 对称轴(连接该基团与金属配合物)。优选的原因在于这样可以提高溶解度。

15 相似地，优选本发明的化合物(I)，(Ia)，(II)和(IIa)中，基团 Q 是 F，Cl，Br，CN，NO₂，SiR₃，或具有 1~6 个碳原子且其中一个或多个非相邻 CH₂ 基团可被 CF₂ 取代的直链或支链或环状烷基或烷氧基。

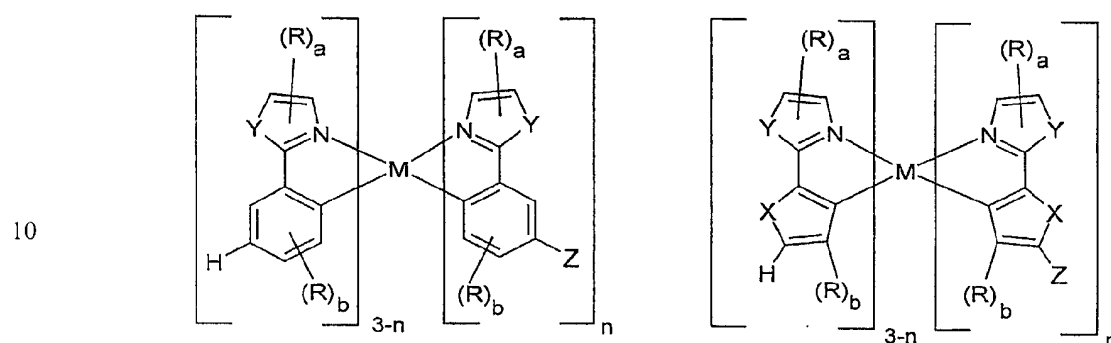
此外，基团 Q 也可被交联，例如以光化学方法。这种基团例如公开于专利申请 WO 02/10129 中。

20 当相应的配合物用作纯层且被在进一步处理前经交联改性时，使用这种取代基。

相似地，优选本发明的化合物(I)，(Ia)，(II)和(IIa)中，M = Ir。

25 相似地，优选本发明的化合物(I)，(Ia)，(II)和(IIa)中，c 大于或等于 1。

30 本发明也提供通过在反应介质中且在过渡金属或过渡金属化合物、含磷或含氮添加剂和碱存在下，使式(III)或(IV)的化合物与式(V)的芳基硼酸或芳基硼酸酯反应来制备式(I)或(II)的化合物的方法，



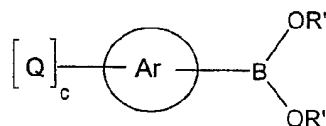
式(III)

式(IV)

其中符号和标记 M, X, Y, R, a, b 和 n 按对式(I)和(II)中所定义的, 及

Z 是 Cl, Br 或 I,

20



25

式(V)

其中符号和标记 Q, Ar 和 c 按权利要求 1 中所定义的, 及,

R' 相同或不同, 且是 H 或具有 1~20 个碳原子的脂肪族或芳香族烷基, 其中多个取代基 R' 可形成单环或多环环系。

30

在本专利申请中, 术语芳基硼酸包括相应的酸酐(环状或开链)。

适于本发明的过渡金属或过渡金属化合物是镍或镍化合物及钯或钯化合物。

35

本发明中, 镍或镍化合物例如是单质镍, 海绵镍, 硅藻土上的镍, 氧化铝上的镍, 氧化硅上的镍, 碳上的镍, 乙酸镍(II), 乙酰基丙酮镍(II), 氯化、溴化、碘化镍(II), NiL_2X_2 的加成化合物, 其中 X 是氯、溴、碘, L 是不带电的配体, 例如氨, 乙腈, 丙腈, 苄腈, 硝酸镍(II), 硫酸镍(II), 草酸镍(II), 双环辛二烯镍(0)。

40

本发明中，钯或钯化合物例如是单质钯，海绵钯，钯黑，活性炭上的钯，氧化铝上的钯，氧化硅上的钯，碱金属碳酸盐或碱土金属碳酸盐上的钯，例如碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸锶、碳酸钡，碳酸锶或硫酸钡上的钯，及钯化合物，例如乙酸钯(II)，三氟乙酸钯(II)，丙酸钯(II)，乙酰基丙酮钯(II)，氯化、溴化、碘化钯(II)， PdL_2X_2 的加成化合物，其中X是氯、溴、碘，L是不带电的配体，例如氨，乙腈，丙腈，苄腈，环戊二烯，硝酸钯(II)，硫酸钯(II)，乙酸四胺基钯(II)，四(乙腈)-四氟硼酸钯(II)，四(三苯基膦)钯(0)和三(二亚苄基丙酮)二钯(0)。

本发明中，镍、镍化合物、钯或钯化合物与化合物(III)或(IV)的摩尔比是 $0.1n: 1 \sim 0.00001n: 1$ 。

本发明中，膦用作含磷添加剂。

适于本发明的膦配体是三芳基膦，二芳基烷基膦，芳基二烷基膦，三烷基膦，三杂芳基膦，二杂芳基烷基膦，杂芳基二烷基膦，二芳基杂芳基膦，芳基二杂芳基膦，其中膦上的取代基可以相同或不同，可以是手性或非手性，一个或多个取代基可以连接多个膦的磷，这些连接中的一些也可包括一个或多个金属原子，例如三苯基膦，三邻甲苯基膦，三甲苯基膦，三邻茴香基膦，三(2,4,6-三甲氧基苯基)膦，叔丁基二邻甲苯基膦，二叔丁基邻甲苯基膦，二环己基-2-联苯基膦，二叔丁基-2-联苯基膦，三乙基膦，三异丙基膦，三环己基膦，三叔丁基膦，三叔戊基膦，双(二叔丁基膦基)甲烷，1,1'-双(二叔丁基膦基)二茂铁。

更优选为三邻甲苯基膦，二环己基-2-联苯基膦，二叔丁基-2-联苯基膦，三叔丁基膦和三叔戊基膦。

本发明中，咪唑鎓盐，咪唑-2-叶立德或胺及氨基酸用作含氮添加剂。

5 优选使用咪唑鎓盐作为含氮配体，例如 1,3-双(苯基)咪唑盐酸盐，1,3-双(2-甲基苯基)咪唑盐酸盐，1,3-双(2,6-二甲基苯基)咪唑盐酸盐，1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑盐酸盐，1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-咪唑盐酸盐，1,3-双(2,6-二叔丁基苯基)咪唑盐酸盐，或咪唑-2-叶立德，例如 1,3-双(苯基)咪唑-2-叶立德，1,3-双(2-甲基苯基)咪唑-2-叶立德，1,3-双(2,6-二甲基苯基)咪唑-2-叶立德，1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑-2-叶立德，1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-叶立德，1,3-双(2,6-二叔丁基苯基)咪唑-2-叶立德，或芳香胺和氨基羧酸，例如吡啶，二甲基吡啶，2,2'-联吡啶，或喹啉，或 α -、 β -、 γ -、 δ -氨基羧酸，或其 N-烷基化形式或其钠或钾盐，例如邻氨基苯甲酸，二甲基邻氨基苯甲酸，2-吡啶羧酸，二甲基氨基乙酸，二甲基氨基丁酸或 3-吡啶基乙酸。

15 含磷或含氮添加剂与镍、镍化合物、钯或钯化合物的摩尔比为 0.5: 1~1000: 1。

20 适于本发明的碱是有机碱，如碱金属和碱土金属醇盐，例如锂、钠、钾、镁、铯和钡的甲醇盐、乙醇盐、丙醇盐、丁醇盐、异丙醇盐、异丁醇盐、仲丁醇盐、叔丁醇盐、酚盐，有机胺，如三甲胺，三乙胺，三丁胺，二异丙胺，N-乙基二异丙胺，吗啉，N-甲基吗啉，N-乙基吗啉，吡啶，2-、3-、4-甲基吡啶，二甲基吡啶或三甲基吡啶，四烷基氢氧化铵，例如四甲基、四乙基、四丙基和四丁基氢氧化铵，碱金属和碱土金属羧酸盐，例如锂、钠、钾、镁、铯和钡的甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐、草酸盐、苯甲酸盐，或上述碱的混合物。

25 适于本发明的其他碱是无机碱，如氨，碱金属和碱土金属氧化物，如锂、钠、钾、镁、铯和钡的氧化物，碱金属和碱土金属氢氧化物，如锂、钠、钾、镁、铯和钡的氢氧化物，碱金属和碱土金属碳酸盐，如锂、钠、钾、铯、镁、铯和钡的碳酸盐，碱金属碳酸氢盐，如锂、钠、钾、铯的碳酸氢盐，碱金属磷酸盐，磷酸氢盐，磷酸二氢盐，例

30

如锂、钠、钾的磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐，碱金属和碱土金属氟化物，如锂、钠、钾、铯、镁、锶和钡的氟化物，或上述碱的混合物。

5 有机或无机碱与化合物(III)或(IV)的摩尔比为 $0.5n: 1\sim 100n: 1$ 。

适于本发明的反应介质是质子或非质子、不含卤素或卤代溶剂，如醇，如甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，多元醇，如乙二醇或丙二醇，腈，如乙腈、丙腈或苯腈，醚，如乙醚，THF 或二噁烷，芳香烃，如甲苯，
10 o-、间、p-二甲苯或二甲苯异构体的混合物，三甲苯，苯甲醚，硝基苯或氯苯，N,N-二烷基酰胺，如二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮，亚砷，如二甲基亚砷，砷，如二甲基砷或环丁砷，或上述溶剂的混合物。

15 需要时，可将水加到有机反应介质中，其中取决于所用的有机溶剂，反应可在单相或两相混合物中进行。

本发明中，反应在 $20^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、优选 $60^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

20 本发明中，含铈或含铈原料(即化合物(III)或化合物(IV))的浓度为 $0.0005\text{ mol/l}\sim 2\text{ mol/l}$ ，更优选为 $0.002\text{ mol/l}\sim 0.5\text{ mol/l}$ 。

本发明中，含铈或含铈原料可在反应介质中以溶液或悬浮液存在。

25

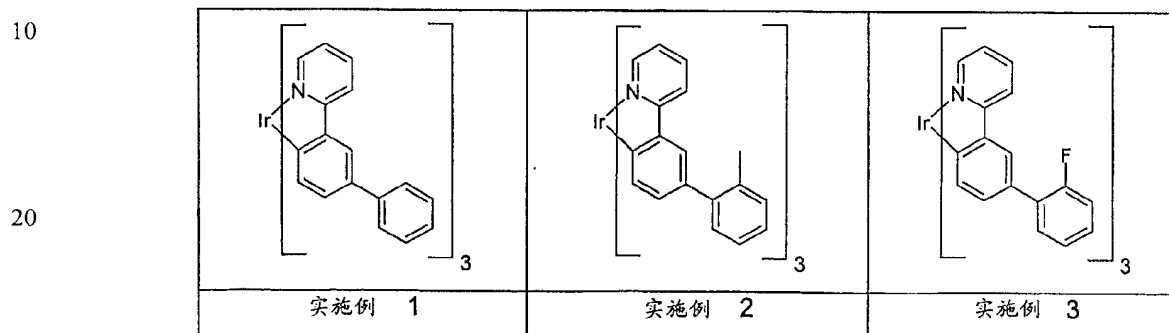
本发明中，反应进行 1 小时~100 小时，优选 1 h~60 h。

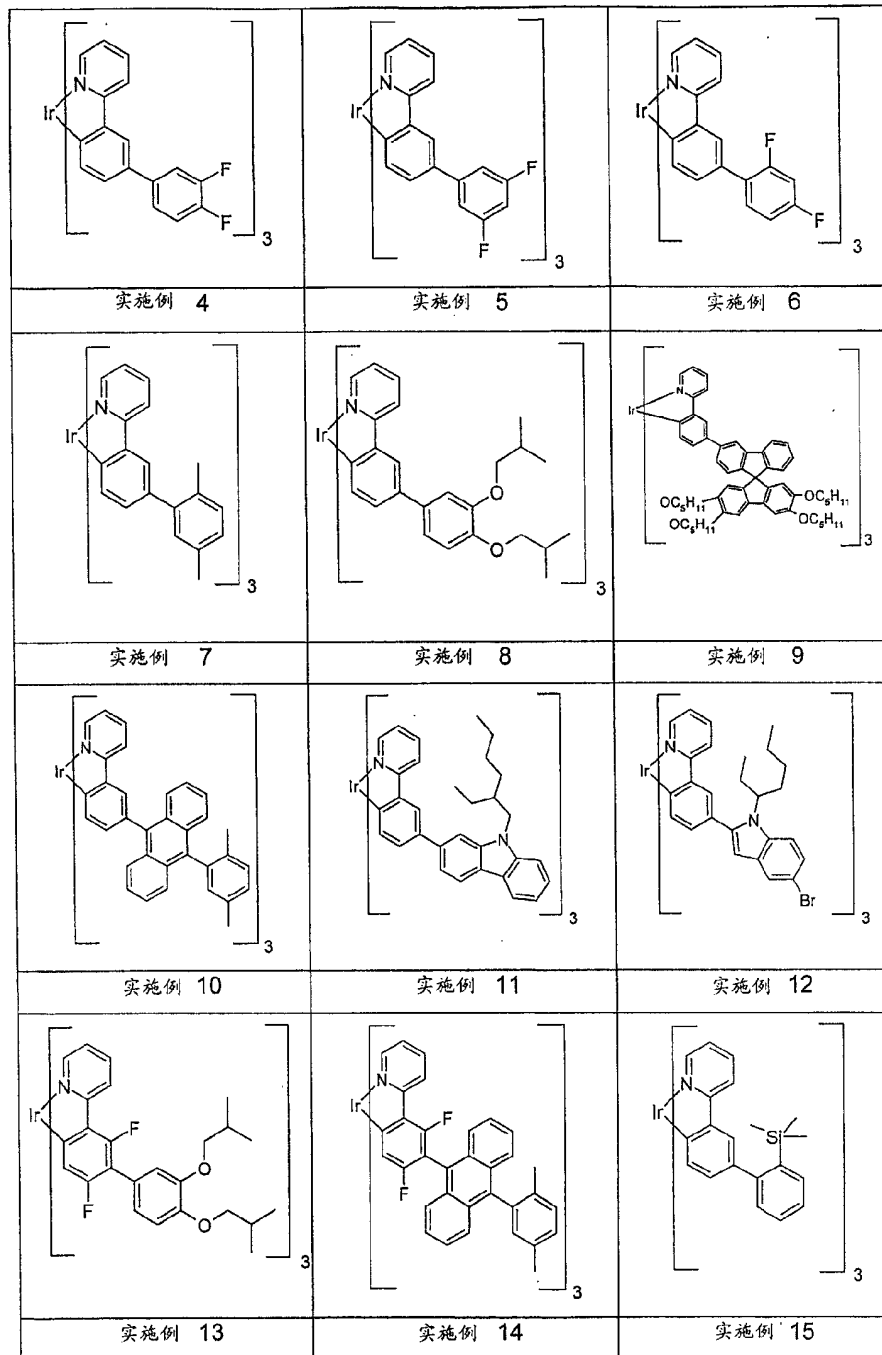
本发明中，反应在加有惰性研磨介质下进行，例如陶瓷、玻璃或金属球或 Pall 或 Rashig 环。

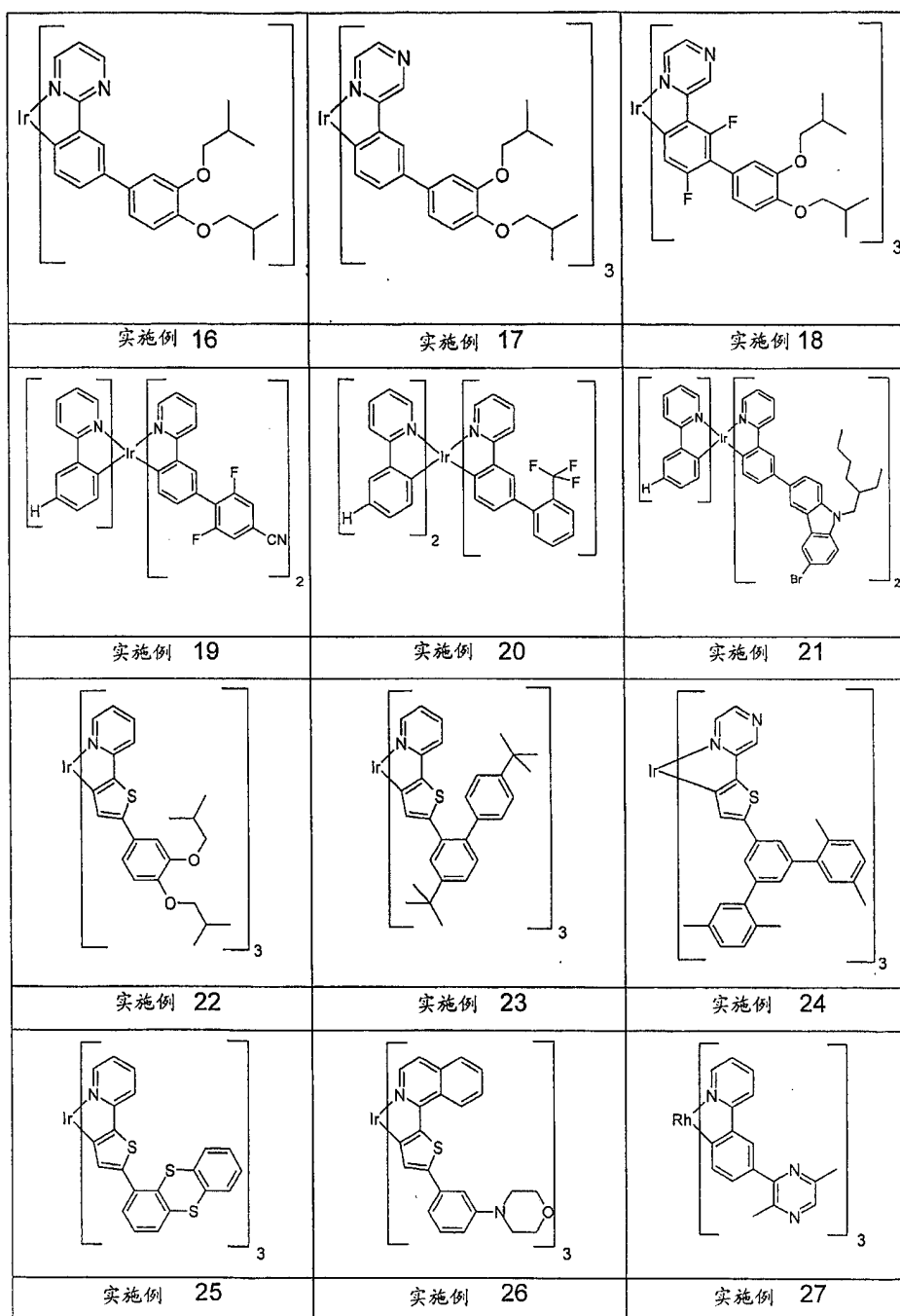
30

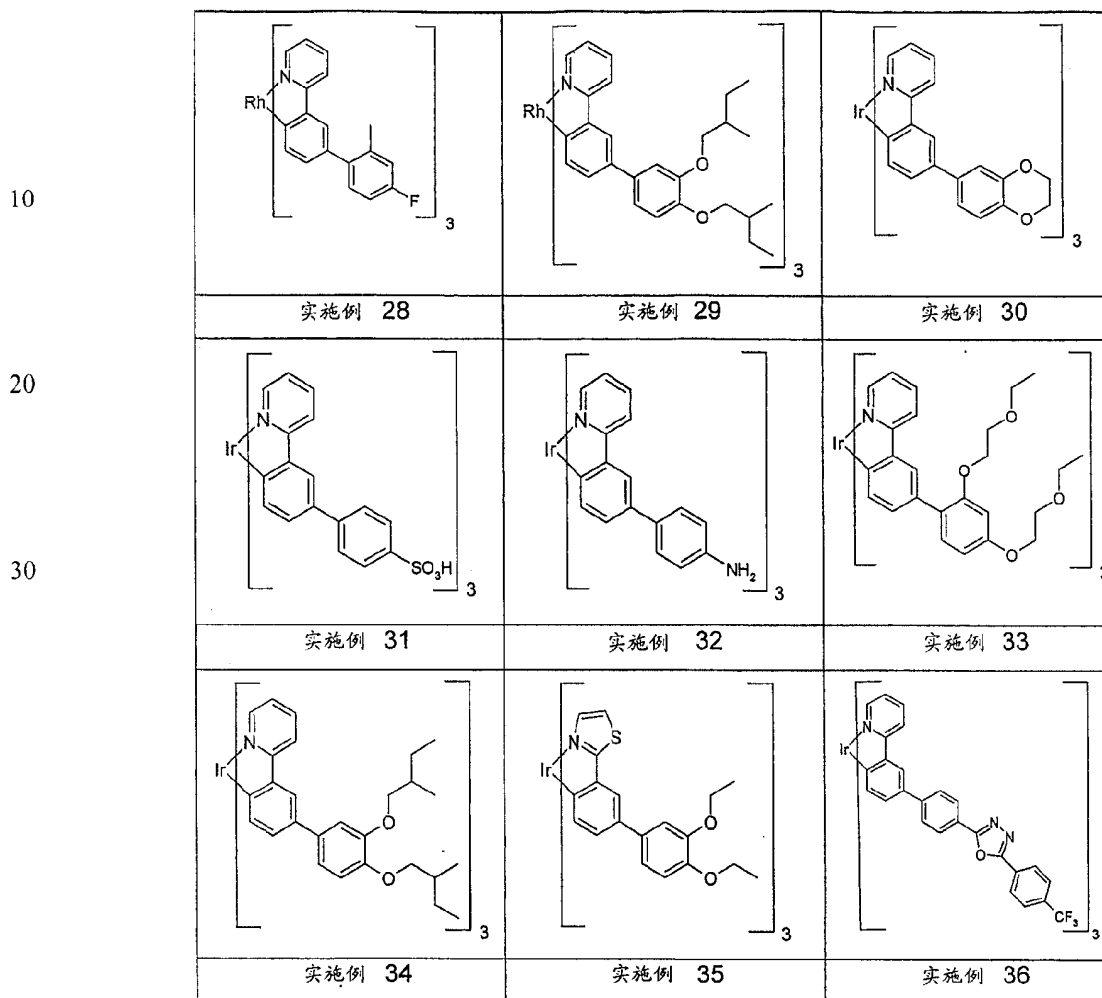
本发明式(I)、(Ia)、(IIa)或(II)的化合物可利用上述方法制备，生成的化合物其纯度大于99%(^1H NMR 和/或 HPLC 测定)。

所述的合成方法尤其可制备下面实施例的式(I)、(Ia)、(IIa)或(II)的化合物。









当在上述和下述的那些电子元件中使用本发明的材料时，有利的是将其与其他材料混合。

40 更优选与聚合化合物混合。因此，本发明还提供如权利要求 1 和 2 所述的一种或多种式(I/Ia)和/或式(II/IIa)化合物与未共轭、部分共轭或共轭聚合物的混合物。

45 适于混合的聚合物实例是选自如下的聚合物：聚芴，聚螺二芴，对聚苯，对聚苯乙烯，聚吡唑，聚乙烯基吡唑，聚噻吩，及包括多个上述单元的共聚物。

由于涂覆优选从溶液中进行，因而优选的是相应的聚合物可溶于有机溶剂。

也可将本发明的材料与非聚合材料混合。此外，有利的是使用多组分混合物，包括本发明的材料、聚合物及其他小分子量材料。

5 另一种可能是将本发明的化合物(例如实施例 12 和 21 的化合物)作为共聚单体聚合成共轭或部分共轭的聚合物。从而，它们可通过聚合结合到可溶的聚芴(例如在 EP-A-842208 或 WO 00/22026 中所述的)，聚螺二芴(例如 EP-A-707020 中所述的)，对聚苯(例如 WO 92/18552 中所述的)，聚咔唑，聚噻吩(例如 EP-A-1028136 中所述的)或包括多个上述单元的共聚物中。

 这些聚合物在电子元件中用作活性成分，例如有机发光二极管(OLED)，有机集成电路(O-ICS)，有机场效应晶体管(OFET)，有机薄膜晶体管(OTFT)，有机太阳离电池(O-SC)或有机激光二极管(O-laser)。

15 公开于 EP-A-842208 和 WO 00/22026 中的聚芴本发明引入作为参考。

 公开于 EP-A-707020 中的聚螺二芴本发明引入作为参考。

20 公开于 WO 92/18552 中的对聚苯本发明引入作为参考。

 公开于 EP-A-1028136 中的聚噻吩本发明引入作为参考。

25 本发明由下面的实施例阐明，但不限于此。本领域所属技术人员可以根据本发明不经创造性劳动制备其他配合物，或基于给出的资料应用发明方法。

实施例

30 1. 合成对称和不对称功能化的三正交金属化的有机铈或有机铈

化合物:

除非别有所指, 下面的合成在保护气氛中在干燥溶剂中进行。原料购于 ALDRICH [苯硼酸, 2-甲基苯硼酸, 2-氟-苯硼酸, 2,4-二氟苯硼酸, 3,4-二氟苯硼酸, 3,5-二氟苯硼酸, 2,5-二甲基苯基硼酸, 无水磷酸钾, 乙酸钡(II), 三邻甲苯基膦]。按公开的专利申请 WO 01/34722 A1 制备 3,4-双丁氧基苯硼酸, 按 WO 02/068435 中所述的制备面心三[2-(2-吡啶基- κ N)(5-溴苯基)- κ C]-铱(III)。

实施例 1: 面心三[2-(2-吡啶基- κ N)(5-(苯基)苯基)- κ C]-铱(III)

将 8.92 g(10 mmol)面心三[2-(2-吡啶基- κ N)(5-溴苯基)- κ C]-铱(III), 5.12 g(42 mmol) 苯硼酸, 13.37 g(63 mmol)磷酸钾(无水)的混合物与 182.62 mg(0.6 mmol)三邻甲苯基膦的 160 ml 二噁烷溶液、22.44 mg(0.1 mmol)乙酸钡(II)的 160 ml 甲苯溶液及 150 ml 水混合。反应混合物加热至 85°C 达 60 h, 同时用精密玻璃搅拌器充分搅拌。冷却后, 混合物用水洗涤两次(每次 200 ml)。分离各相, 有机相蒸发至 50 ml。随后将溶液倒入 150ml 乙醇中。得到黄色微晶沉淀, 过滤(P4), 用乙醇洗涤三次(每次 100 ml), 减压干燥(60°C, 10⁻⁴ mbar)。产量 8.31-8.54g, ¹H NMR 和 HPLC 测得的纯度 > 99.0%, 相应于 94.2-96.8%。

¹H NMR(DMSO): [ppm] = 8.39-8.38(br. m, 3H), 8.10(d, 3H), 7.87-7.84(br. m, 3H), 7.71-7.69(br. m, 6H), 7.56-7.55(br. m, 3H), 7.41-7.38(br. m, 6H), 7.27-7.24(m, 3H), 7.20-7.18(m, 3H), 7.10-7.08(m, 3H), 6.86-6.85(m, 3H)。

实施例 2: 面心三[2-(2-吡啶基- κ N)(5-(邻甲苯基)苯基)- κ C]-铱(III)

将 8.92 g(10 mmol)面心三[2-(2-吡啶基- κ N)(5-溴苯基)- κ C]-铱(III), 8.56 g(63 mmol)2-甲基苯硼酸, 13.37 g(63 mmol)磷酸钾(无水)的混合物与 182.62 mg(0.6 mmol)三邻甲苯基膦的 160 ml 二噁烷溶液、22.44 mg(0.1 mmol)乙酸钡(II)的 160 ml 甲苯溶液及 150 ml 水混合。反应混合物加热至 85°C 达 60 h, 同时用精密玻璃搅拌器充分搅拌。与实施例 1 的操作相似。产量 8.66-8.84 g, ¹H NMR 和 HPLC 测得的纯

度> 99.0%，相应于 93.7-95.4%。

$^1\text{H NMR(DMSO)}$: [ppm] = 8.26-8.24(br. m, 3H), 7.83-7.79(br. m, 3H), 7.76-7.75(m, 3H), 7.58-7.57(m, 3H), 7.25-7.17(br. m, 15H), 6.84-6.82 m, 3H), 6.76-6.74(m, 3H), 2.27(s, 9H)。

5

实施例 3: 面心三[2-(2-吡啶基- κN)(5-(2-氟苯基)苯基)- κC]-铱(III)

将 8.92 g(10 mmol)面心三[2-(2-吡啶基- κN)(5-溴苯基)- κC]-铱(III), 5.87 g(42 mmol) 2-氟苯硼酸, 13.37 g(63 mmol)磷酸钾(无水)的混合物与 182.62 mg(0.6 mmol)三邻甲苯基膦的 160 ml 二噁烷溶液、
10 22.44 mg(0.1 mmol)乙酸钼(II)的 160 ml 甲苯溶液及 150 ml 水混合。反应混合物加热至 85°C 达 60 h, 同时用精密玻璃搅拌器充分搅拌。与实施例 1 的操作相似。产量 9.04-9.16 g, $^1\text{H NMR}$ 和 HPLC 测得的纯度> 99.0%，相应于 96.5-97.8%。

$^1\text{H NMR(DMSO)}$: [ppm] = 8.28-8.27(br. m, 3H), 7.97(br s, 3H),
15 7.87-7.83(br. m, 3H), 7.59-7.54(br. m, 6H), 7.33-7.30(br. m, 3H), 7.25-7.20(br. m, 9H), 6.98-6.96(m, 3H), 6.87-6.86(m, 3H)。

实施例 4: 面心三[2-(2-吡啶基- κN)(5-(3,4-二氟苯基)苯基)- κC]-铱(III)

将 8.92 g(10 mmol)面心三[2-(2-吡啶基- κN)(5-溴苯基)- κC]-铱(III), 6.63 g(42 mmol) 3,4-二氟苯硼酸, 13.37 g(63 mmol)磷酸钾(无水)的混合物与 182.62 mg(0.6 mmol)三邻甲苯基膦的 160 ml 二噁烷溶液、
20 22.44 mg(0.1 mmol)乙酸钼(II)的 160 ml 甲苯溶液及 150 ml 水混合。反应混合物加热至 85°C 达 60 h, 同时用精密玻璃搅拌器充分搅拌。与实施例 1 的操作相似。产量 9.16-9.47 g, $^1\text{H NMR}$ 和 HPLC 测得的纯度
25 > 99.0%，相应于 92.5-95.6%。

$^1\text{H NMR(DMSO)}$: [ppm] = 8.45-8.43(br. m, 3H), 8.14(br s, 3H),
7.89-7.86(br. m, 3H), 7.85-7.79(br. m, 3H), 7.56-7.55(m, 6H), 7.45-7.40(br. m, 3H), 7.21-7.19(br. m, 3H), 7.10-7.08(br. m, 3H), 6.82-6.81(m, 3H)。

30

实施例 5: 面心三[2-(2-吡啶基-κN)(5-(3,5-二氟苯基)苯基)-κC]-铱(III)

5 将 8.92 g(10 mmol)面心三[2-(2-吡啶基-κN)(5-溴苯基)-κC]-铱(III), 6.63 g(42 mmol) 3,5-二氟苯硼酸, 13.37 g(63 mmol)磷酸钾(无水)的混合物与 182.62 mg(0.6 mmol)三邻甲基膦的 160 ml 二噁烷溶液、22.44 mg(0.1 mmol)乙酸钨(II)的 160 ml 甲苯溶液及 150 ml 水混合。反应混合物加热至 85°C 达 60 h, 同时用精密玻璃搅拌器充分搅拌。与实施例 1 的操作相似。产量 9.64-9.75 g, ¹H NMR 和 HPLC 测得的纯度 > 99.0%, 相应于 97.3-98.4%。

10 ¹H NMR(DMSO): [ppm] = 8.50-8.48(br. m, 3H), 8.21-8.20(br. d, 3H), 7.90-7.87(br. m, 3H), 7.55-7.54(m, 3H), 7.51-7.49(br. m, 6H), 7.25-7.21(br. m, 3H), 7.18-7.14(m, 3H), 7.09-7.05(br. m, 3H), 6.83-6.80(m, 3H)。

实施例 6: 面心三[2-(2-吡啶基-κN)(5-2,4-二氟苯基)苯基]-κC]-铱(III)

15 将 8.92 g(10 mmol)面心三[2-(2-吡啶基-κN)(5-溴苯基)-κC]-铱(III), 6.63 g(42 mmol) 2,4-二氟苯硼酸, 13.37 g(63 mmol)磷酸钾(无水)的混合物与 182.62 mg(0.6 mmol)三邻甲基膦的 160 ml 二噁烷溶液、22.44 mg(0.1 mmol)乙酸钨(II)的 160 ml 甲苯溶液及 150 ml 水混合。反应混合物加热至 85°C 达 60 h, 同时用精密玻璃搅拌器充分搅拌。与实施例 1 的操作相似。产量 9.45-9.59 g, ¹H NMR 和 HPLC 测得的纯度 > 99.0%, 相应于 95.4-96.8%。

20 ¹H NMR(DMSO): [ppm] = 8.29-8.27(br. m, 3H), 7.95(br. s, 3H), 7.87-7.83(br. m, 3H), 7.63-7.59(br. m, 3H), 7.55-7.54(br. m, 3H), 7.30-7.23(br. m, 3H), 7.22-7.20(m, 3H), 7.14-7.11(br. m, 3H), 6.94-6.92(br. m, 3H), 6.85-6.84(m, 3H)。

实施例 7: 面心三[2-(2-吡啶基-κN)(5-(2,5-二甲基苯基)苯基)-κC]-铱(III)

30 将 8.92 g(10 mmol)面心三[2-(2-吡啶基-κN)(5-溴苯基)-κC]-铱(III), 9.29 g(62 mmol) 2,5-二甲基苯硼酸, 13.37 g(63 mmol)磷酸钾(无水)的混合物与 182.62 mg(0.6 mmol)三邻甲基膦的 160 ml 二噁烷溶

液、22.44 mg(0.1 mmol)乙酸铯(II)的 160 ml 甲苯溶液及 150 ml 水混合。反应混合物加热至 85°C 达 48 h, 同时用精密玻璃搅拌器充分搅拌。与实施例 1 的操作相似。产量 9.24-9.33 g, ¹H NMR 和 HPLC 测得的纯度 > 99.0%, 相应于 95.6-96.5%。

5 ¹H NMR(DMSO): [ppm] = 8.49-8.23(br. m, 3H), 7.82-7.78(br. m, 3H), 7.74-7.73(m, 3H), 7.57-7.56(m, 3H), 7.19-7.17(br. m, 3H), 7.12-7.11(m, 3H), 7.05(br s, 3H), 7.00-6.98(br. m, 3H), 6.82-6.81(d, 3H), 6.75-6.73(br. m, 3H), 2.26(s, 9H), 2.22(s, 9H)。

10 实施例 8: 面心三[2-(2-吡啶基-κN)(5-(3,4-双(2-甲基丙氧基)苯基)-κC]-铱(III)

 将 8.92 g(10 mmol)面心三[2-(2-吡啶基-κN)(5-溴苯基)-κC]-铱(III), 19.9 g(75 mmol) 3,4-双(2-甲基丙氧基)苯基硼酸, 13.37 g(63 mmol) 磷酸钾(无水)的混合物与 182.62 mg(0.6 mmol)三邻甲苯基膦的 160 ml 二噁烷溶液、22.44 mg(0.1 mmol)乙酸铯(II)的 160 ml 甲苯溶液及 150 ml 水混合。反应混合物加热至 85°C 达 48 h, 同时用精密玻璃搅拌器充分搅拌。与实施例 1 的操作相似。产量 12.03-12.44 g, ¹H NMR 和 HPLC 测得的纯度 > 99.0%, 相应于 91.5-94.6%。

15 ¹H NMR(DMSO): [ppm] = 8.37-8.35(br. m, 3H), 8.00(br d, 3H), 20 7.86-7.82(br. m, 3H), 7.56-7.55(m, 3H), 7.21-7.20(m, 3H), 7.16-7.14(br. m, 6H), 7.02-7.00(m, 3H), 6.95-6.93(m, 3H), 6.82-6.80(m, 3H), 3.82(d, 6H), 3.74(d, 6H), 2.01(m, 6H), 1.00-0.98(m, 36H)。

25 实施例 9: 面心三[2-(2-吡啶基-κN)(5-(2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)-9,9'-螺二苈)苯基)-κC]-铱(III)

 将 8.92 g(10 mmol)面心三[2-(2-吡啶基-κN)(5-溴苯基)-κC]-铱(III), 30.0 g(42 mmol) 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)-9,9'-螺二苈基-2-硼酸, 13.37 g(63 mmol)磷酸钾(无水)的混合物与 182.62 mg(0.6 mmol)三邻甲苯基膦的 160 ml 二噁烷溶液、22.44 mg(0.1 mmol)乙酸铯(II)的 160 ml 甲苯溶液及 150 ml 水混合。反应混合物加热至 85°C 达 48 h, 同时

30

用精密玻璃搅拌器充分搅拌。与实施例 1 的操作相似。产量 23.7 g, ^1H NMR 测得的纯度 > 99.8%, 相应于 93.1%。

^1H NMR(DMSO): [ppm] = 7.85(d, 3H), 7.837.78(m, 6H), 7.63(s, 3H), 7.56-7.52(m, 6H), 7.41-7.40(d, 3H), 7.33-7.30(m, 3H), 7.21(d, 6H), 7.06(m, 3H), 6.92-6.90(br, d, 6H), 6.80(m, 3H), 6.70-6.53(s br, 3H), 6.64(d, 3H), 6.16(d, 6H), 3.85(m, 6H), 3.83(m, 6H), 3.40(m, 12H), 1.92(m, 6H), 1.68(m, 12H), 1.44-1.36(m, 6H), 1.33-1.27(m, 6H), 1.13-1.07(m, 6H), 1.05-1.03(m, 18H), 0.97-0.94(m, 18H), 0.86-0.82(m, 18H), 0.81-0.76(m, 18H)。

10

2. 配合物的溶解度数据:

化合物	芳基	溶解度@20°C 甲苯, [g/l]	注释
$\text{Ir}(\text{ppy})_3$	没有	<0.30	比较例
1	苯基	6.3	本发明
2	邻甲苯基	25	本发明
7	2,5-二甲基苯基	32	本发明
8	3,4-双(2-甲基丙氧基)苯基	92	本发明
34	双 3,4-(2-甲基丁氧基)苯基	126	本发明

表 1. 本发明各种配合物的溶解度

从这些数据容易看出, 仅在配体上引入苯基(从比较化合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 到化合物 1 的变化), 溶解度提高 20 倍。在芳基上引入适合的取代基可进一步提高。

15

3. 包括本发明化合物的有机电致发光器件的制备和特性

按下面一般方法制备 LED。当然需根据各种情况进行调节(例如层厚度变化以达到最佳的效率或颜色)。

20

3.1 制备 OLED 的一般方法

将 ITO 涂覆的基底(例如玻璃支撑物, PET 薄膜)切成适当大小,

以多种清洗步骤在超声浴中进行清洗(例如皂溶液、Millipore 水、异丙醇)。

5 为干燥基底，用 N₂ 枪吹并保存在干燥器中。在用有机薄膜涂覆前，用臭氧等离子体器件处理约 20 分钟。建议使用聚合空穴注入层作为第一有机层。其通常是共轭的导电聚合物，例如聚苯胺衍生物(PANI)或聚噻吩衍生物(例如从 H.C. Starck 得到的 PEDOT, BAYTRON PTM)。然后通过旋涂进行涂覆。

10 有机层可以各种方法涂覆：

1. 为制备混杂结构，可以从溶液中以纯层或与其他化合物的混合物形式来涂覆三重态发射体(例如旋涂)。

2. 然而，也可利用普通的真空过程涂覆本发明的某些化合物。适合的方法在文献资料中公开过多次，例如尚未公开的专利申请 DE 15 10215010.9。

制备和表征下面的 OLED。应该指出，各器件通常没有进行最优化(即，例如层厚度或精密组成没有变化)。

20 3.2 类型 1 的 LED-实施例(混杂 OLED)：

从溶液中制备表 1 所示的 OLED 并测试。结果总结在下表中。

使用下面其他化合物：

25 PEDOT = 导电聚噻吩衍生物(PEDOT = 聚((2,3-亚乙基-二氧)噻吩)；从含有 PSSH(聚苯乙烯磺酸)的水性分散体中涂覆；商业上可从 BAYER AG, Leverkusen 以 BAYTRON B 得到。

PVK = 聚乙烯基咔唑，从 ALDRICH 得到。

30 S-CBP = 2,2',7,7'-四(9-咔唑基)-螺-9,9'-二芴；按未公开的专利申

请 DE 10153450.7 所述的, 从 2,2',7,7'-四溴螺-9,9'-二芴和喹唑合成。

#	PEDOT [nm]	有机 层 [nm]	化 合 物	有机层组成	涂覆	效率[Cd/A] /U [V] @ 100Cd/m ²	效率[Cd/A] /U [V] @ 800Cd/m ²	效率[Cd/A] /U [V] @ 5000Cd/m ²	λ_{\max} (EL) [nm] (CIE1931)
1	20	80	1	PVK:S-CBP:1 80:18:2	氯苯 20mg/mL	11.6/11	17.4/13	22.2/15	525 (0.36/0.60)
2	20	80	7	PVK:S-CBP:7 80:18:2	氯苯 20mg/mL	14.8/10	18.4/11	19.5/13	522 (0.37/0.59)
3	20	80	8	PVK:S-CBP:8 80:18:2	氯苯 20mg/mL	20.8/11	24.3/13	24.4/15	530 (0.39/0.59)

表 2. 含有本发明配合物的 OLED 的数据。

- 5 这些未最优化的 LED 的效率, 尤其是高亮度令人惊讶地高。通过最优化(例如较好的注入条件), 可以明显降低所需的电压。