



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113121609 B

(45) 授权公告日 2024.03.29

(21) 申请号 202010048228.3

C09K 11/06 (2006.01)

(22) 申请日 2020.01.16

H10K 85/30 (2023.01)

H10K 85/60 (2023.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113121609 A

(56) 对比文件

CN 109575083 A, 2019.04.05

CN 109956977 A, 2019.07.02

CN 109721628 A, 2019.05.07

(43) 申请公布日 2021.07.16

(73) 专利权人 北京夏禾科技有限公司

地址 102308 北京市门头沟区石龙经济开发区谭园路1号华悦大厦6-8层

审查员 李冰

(72) 发明人 张翠芳 路楠楠 代志洪 邝志远 夏传军

(74) 专利代理机构 北京远智汇知识产权代理有限公司 11659

专利代理师 王岩

(51) Int. Cl.

C07F 15/00 (2006.01)

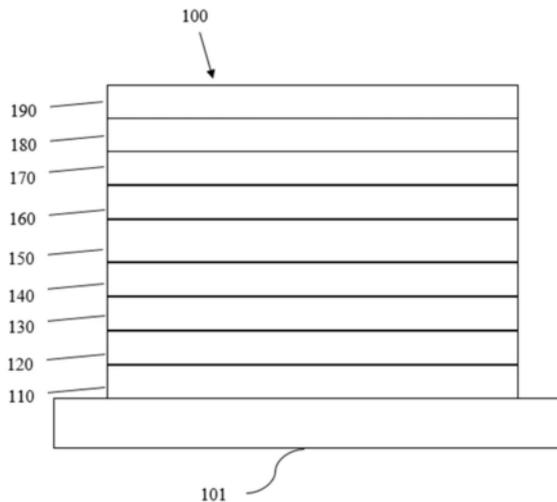
权利要求书15页 说明书25页 附图1页

(54) 发明名称

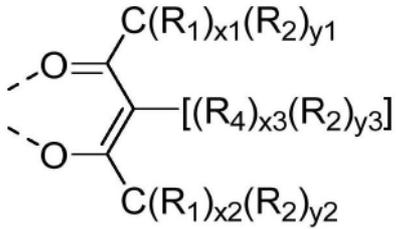
一种金属配合物、包含其的电致发光器件及其用途

(57) 摘要

本发明提供一种金属配合物、包含其的电致发光器件及其用途,所述金属配合物具有 $M(L_a)_m(L_b)_n$ 结构,本发明提供的金属配合物能够更有效地微调发光颜色,调整发光峰宽,使得半峰宽变窄,发光颜色更为饱和,改善器件效率,使得电流效率及外部量子效率较高。



1. 一种金属配合物,其特征在于,所述金属配合物具有 $\text{Ir}(\text{L}_a)(\text{L}_b)_2$ 结构;  
 $\text{L}_a$ 和 $\text{L}_b$ 是所述金属配合物的第一和第二配体; $\text{L}_a$ 和 $\text{L}_b$ 能任选地连接形成多齿配体;  
 第一配体 $\text{L}_a$ 具有由式1表示的结构:



式1

其中, $x_1=2, y_1=1$ ,且 $x_1+y_1=3$ ;

$x_2=2, y_2=1$ ,且 $x_2+y_2=3$ ;

$x_3=1, y_3=0$ ;

并且 $y_1+y_2 \geq 1$ ;

$\text{R}_1$ 每次出现时相同或不同地选自氢,氘,卤素,或取代或未取代的具有1-6个碳原子的烷基;

$\text{R}_2$ 每次出现时相同或不同地选自 $-\text{L}-\text{R}_3$ ,其中 $\text{L}$ 每次出现时相同或不同地选自单键、取代或未取代的具有1-6个碳原子的亚烷基;其中 $\text{R}_3$ 表示取代或未取代的具有3-10个环碳原子的环烷基;

$\text{R}_4$ 每次出现时相同或不同地选自氢,卤素,或取代或未取代的具有1-6个碳原子的烷基;

$\text{L}_b$ 每次出现时相同或不同地选自如下结构:



$\text{R}_x, \text{R}_y$ 每次出现时相同或不同地选自氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-6个碳原子的烷基,或取代或未取代的具有4-10个环碳原子的环烷基;

$\text{R}_{\text{Ar}}$ 每次出现时相同或不同地选自氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-6个碳原子的烷基,或取代或未取代的具有4-10个环碳原子的环烷基;

所述取代的烷基、取代的环烷基,是指烷基、环烷基中的任意一个基团可以被一个或多个选自氘,卤素,未取代的具有1-6个碳原子的烷基,未取代的具有4-10个环碳原子的环烷基,未取代的具有6-20个碳原子的芳基,未取代的具有3-20个碳原子的杂芳基,或氰基所取代。

2. 根据权利要求1所述的金属配合物,其特征在于, $\text{R}_1$ 每次出现时相同或不同地选自氢,取代或未取代的具有1-6个碳原子的烷基。

3. 根据权利要求1所述的金属配合物,其特征在于, $\text{R}_x$ 和 $\text{R}_y$ 每次出现时相同或不同地选

自氢, 氘, 卤素, 或取代或未取代的具有1-6个碳原子的烷基;

$R_{Ar}$  每次出现时相同或不同地选自氢, 氘, 卤素, 或取代或未取代的具有1-6个碳原子的烷基。

4. 根据权利要求1所述的金属配合物, 其特征在于,  $R_x$  和  $R_y$  选自氢, 氘, 甲基, 异丙基, 异丁基, 环戊基, 4,4-二甲基环己基, 或4,4-二乙基环己基, 且  $R_x$  和  $R_y$  中至少有一个不是氢。

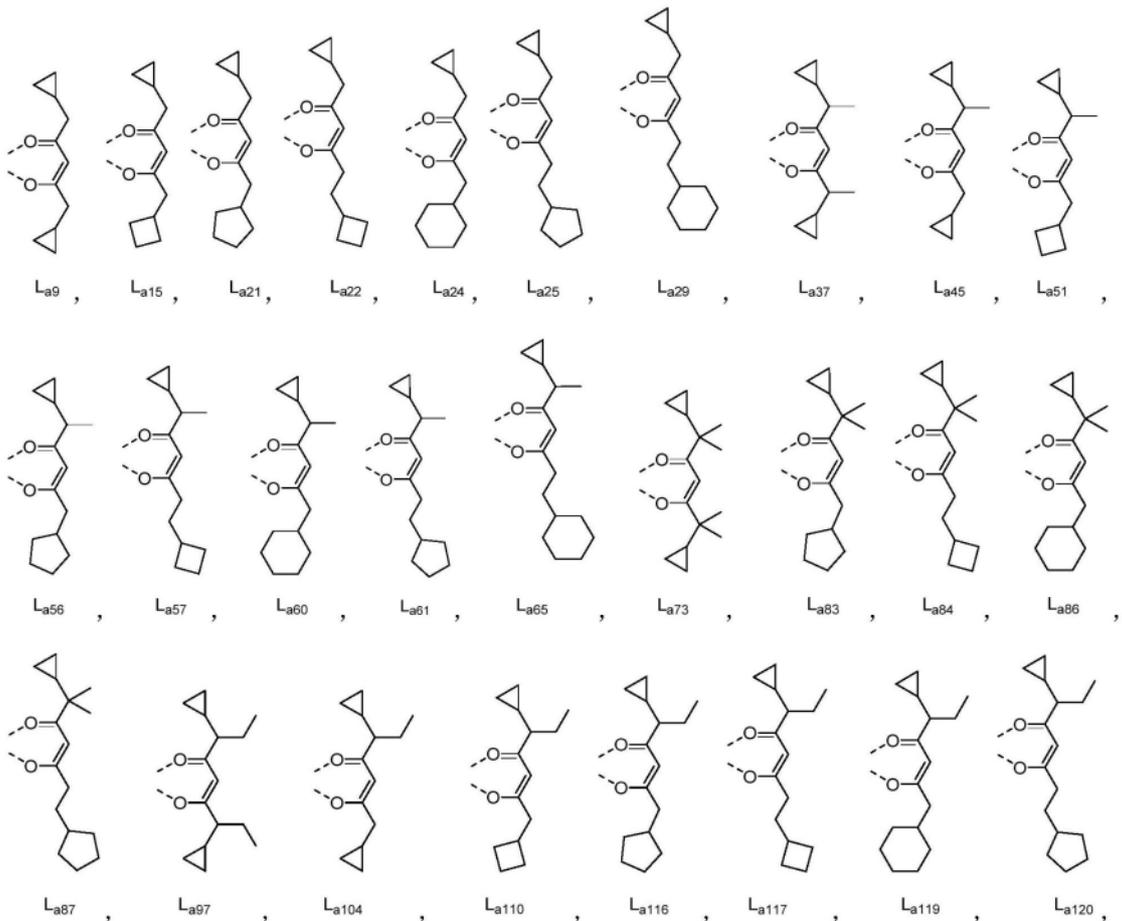
5. 根据权利要求1所述的金属配合物, 其特征在于,  $R_{Ar}$  选自氢, 氘, 甲基, 异丙基, 叔丁基, 环戊基, 或环己基, 且至少一个  $R_{Ar}$  不是氢。

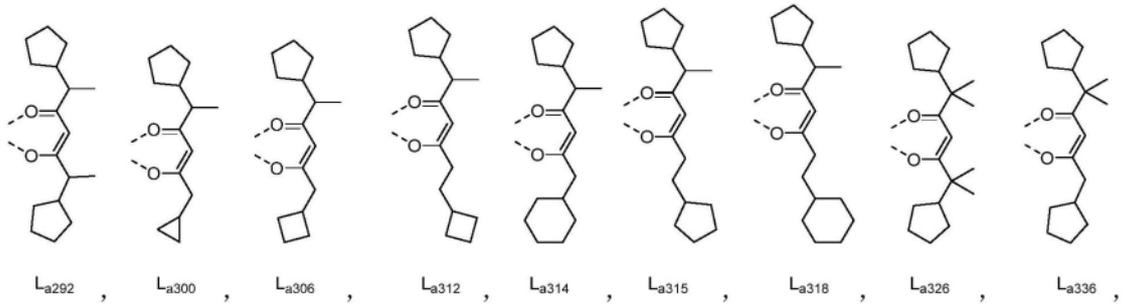
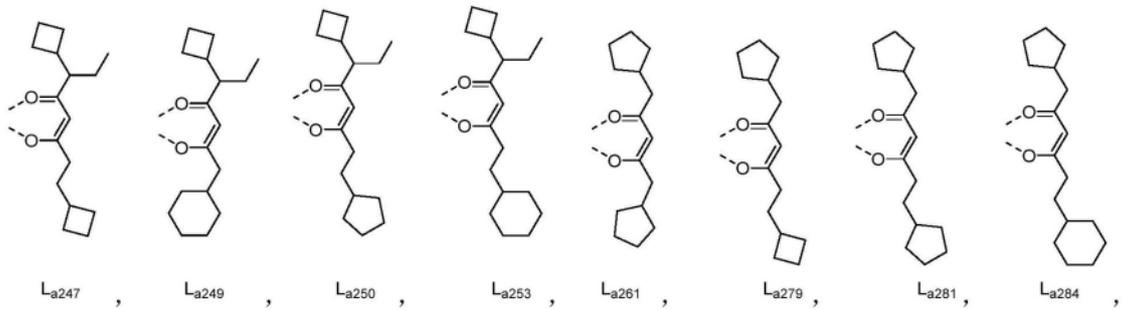
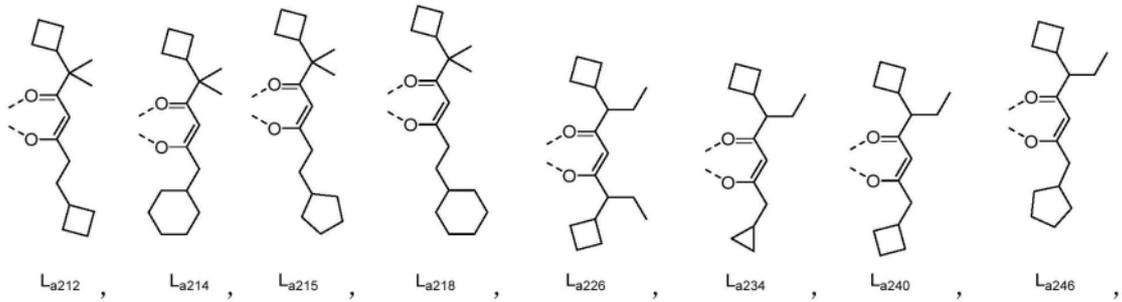
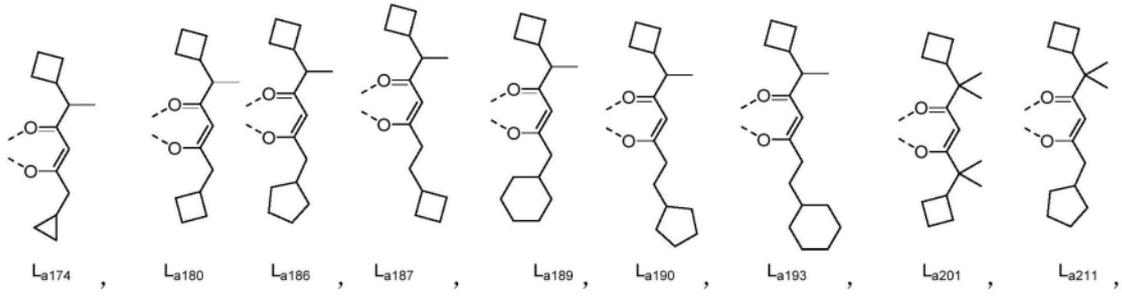
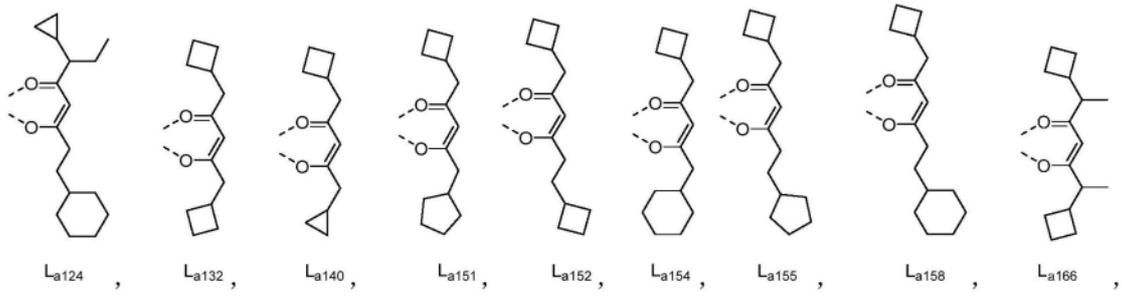
6. 根据权利要求1所述的金属配合物, 其特征在于, 其中L每次出现时相同或不同地选自单键、亚甲基或亚乙基。

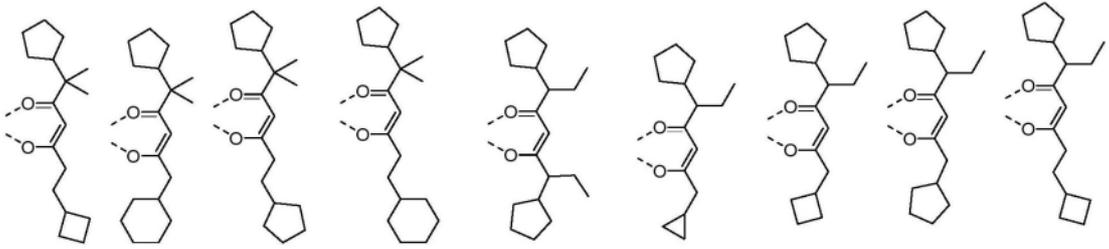
7. 根据权利要求1所述的金属配合物, 其特征在于, 其中  $R_3$  每次出现时相同或不同地选自取代或未取代的具有4-10个环碳原子的环烷基。

8. 根据权利要求7所述的金属配合物, 其特征在于, 其中  $R_3$  每次出现时相同或不同地选自环丙基、环丁基、环戊基或环己基。

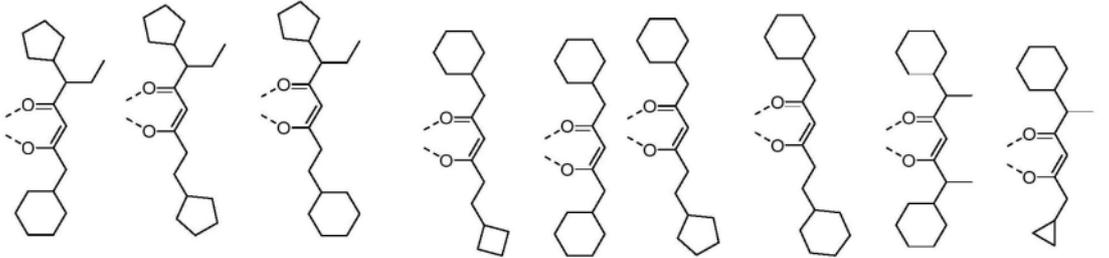
9. 根据权利要求1所述的金属配合物, 其特征在于,  $L_a$  每次出现时相同或不同地选自自由以下结构组成的组:



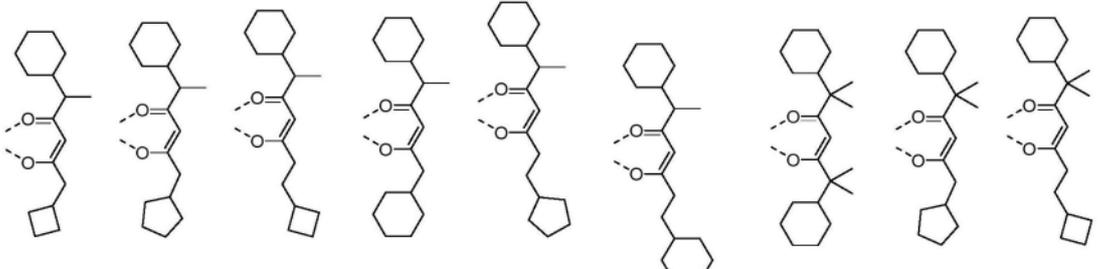




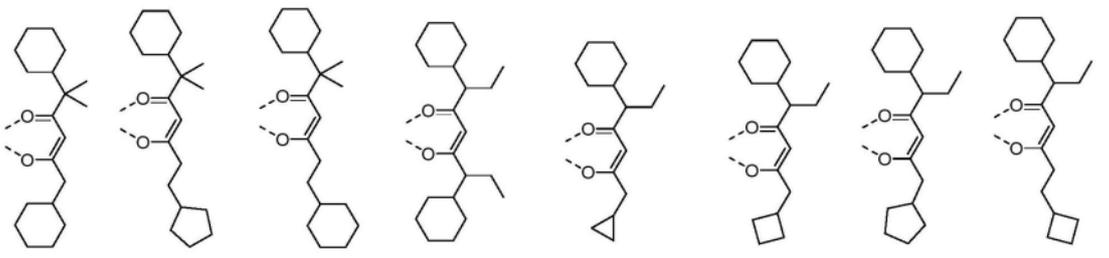
La337 , La338 , La339 , La342 , La352 , La359 , La365 , La371 , La372 ,



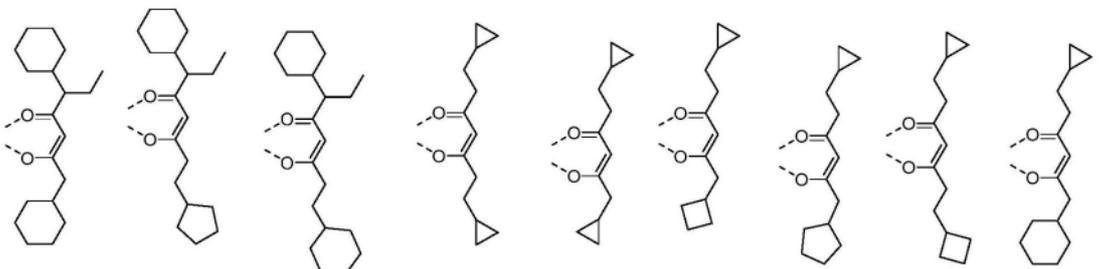
La374 , La375 , La378 , La403 , La405 , La406 , La409 , La418 , La425 ,



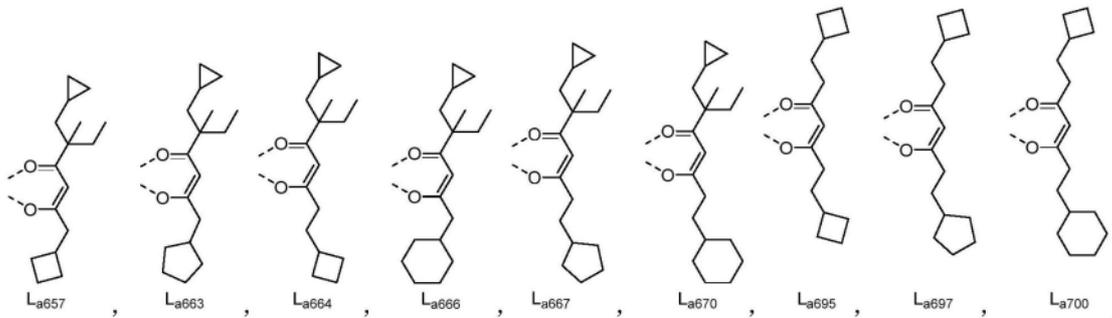
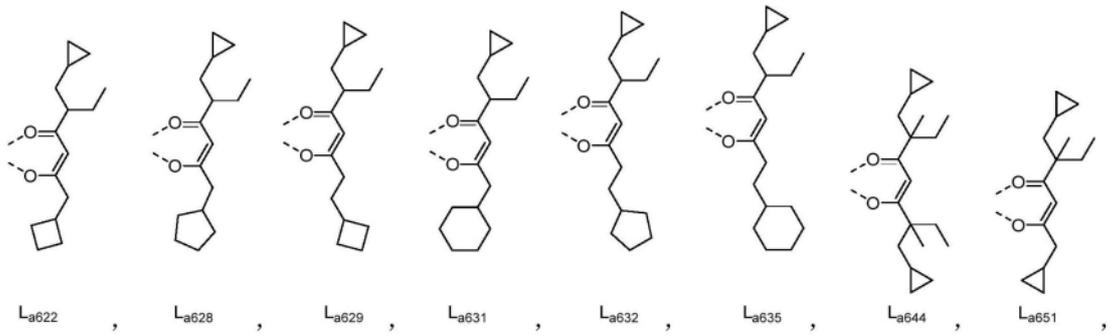
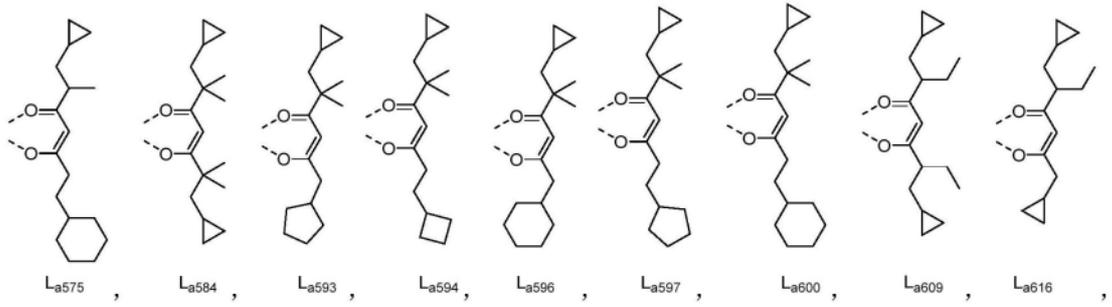
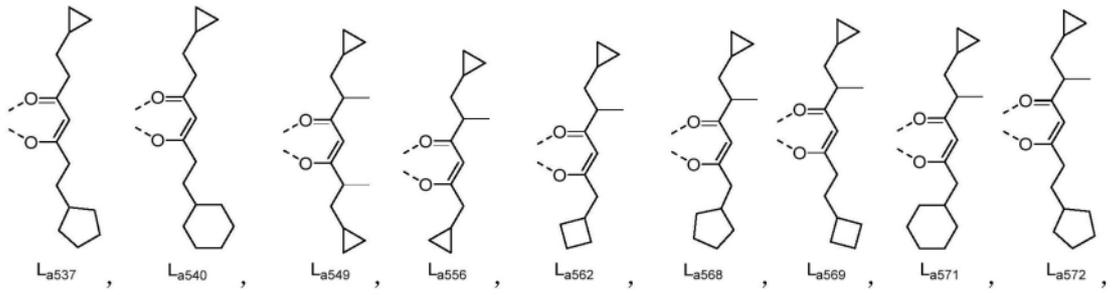
La431 , La437 , La438 , La440 , La441 , La444 , La453 , La462 , La463 ,

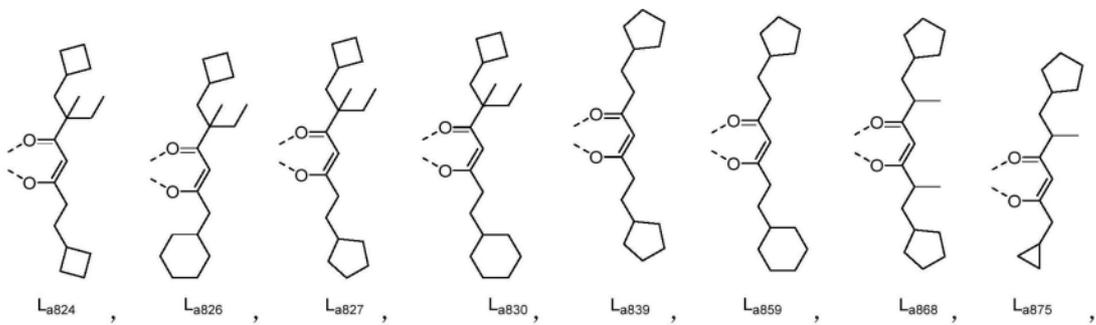
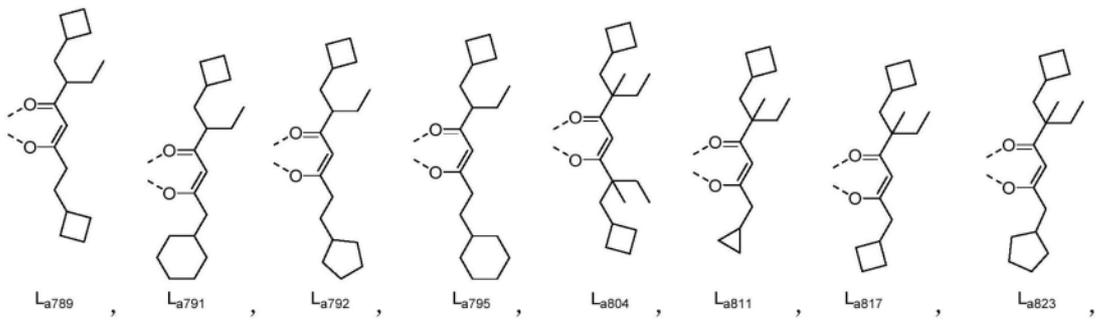
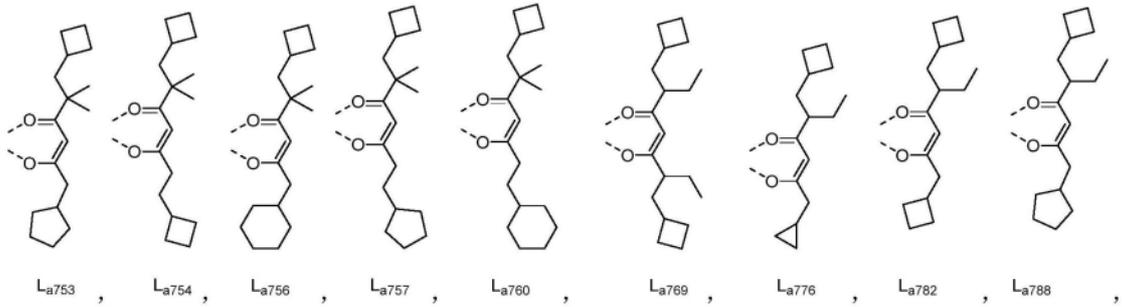
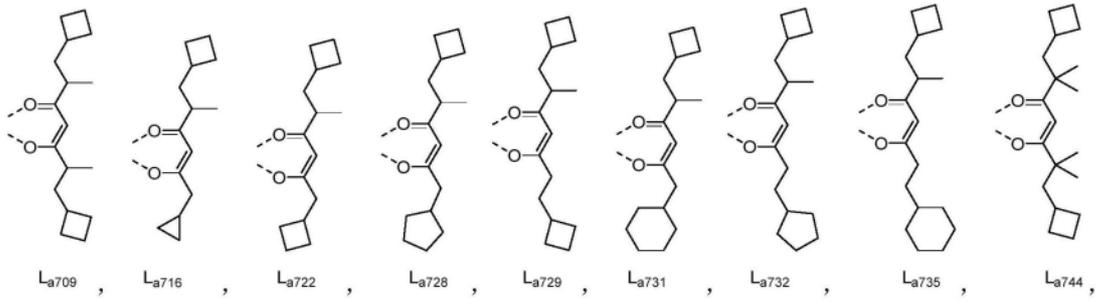


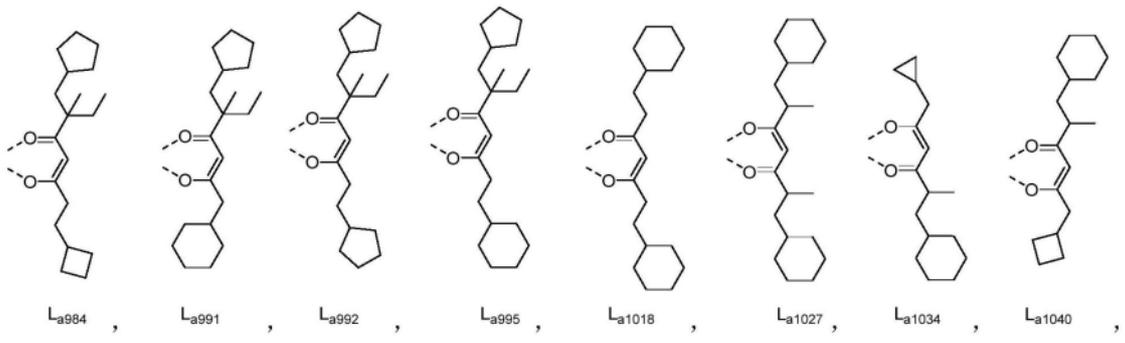
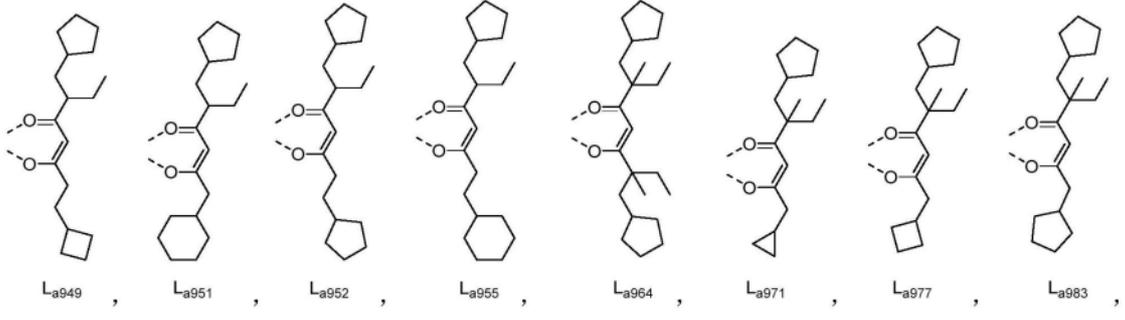
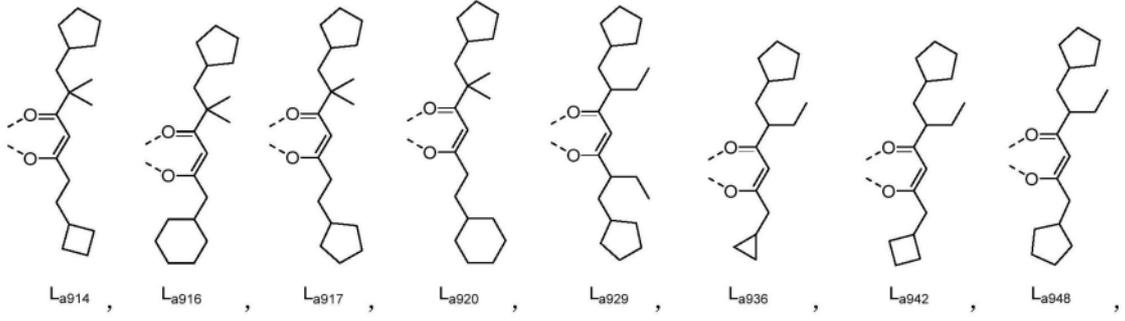
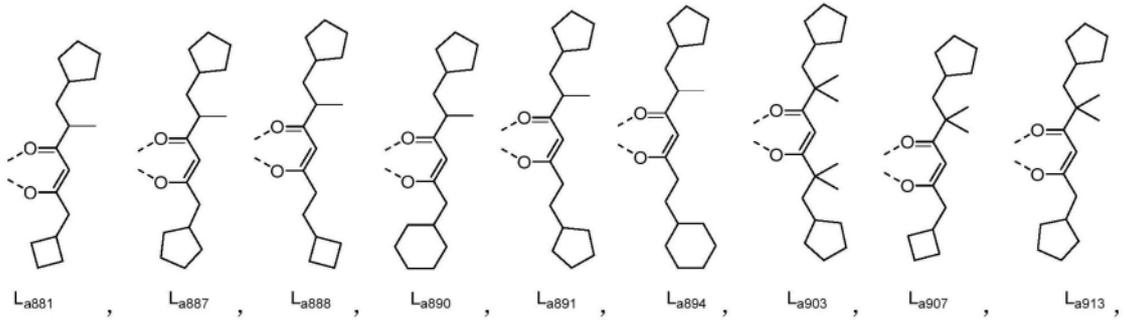
La465 , La466 , La469 , La478 , La485 , La491 , La497 , La498 ,

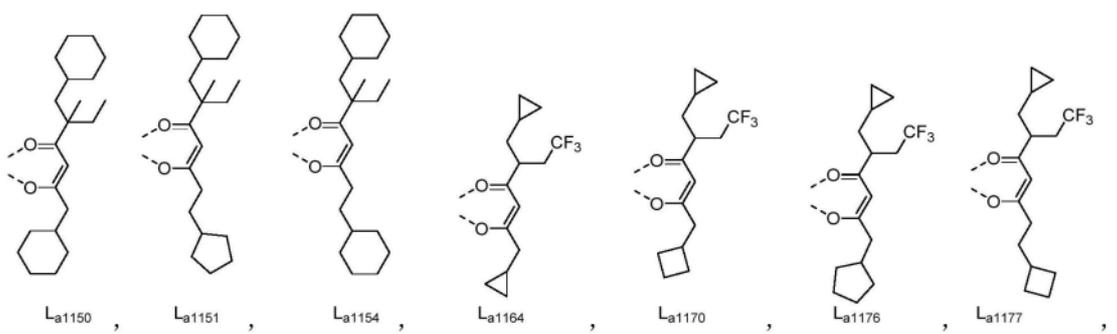
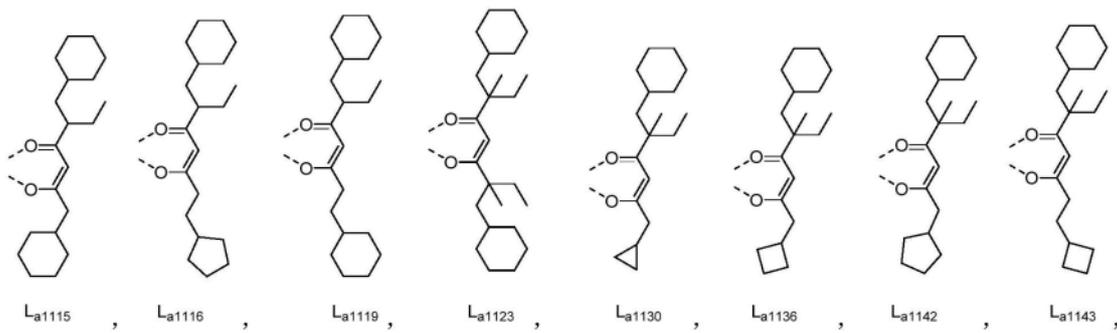
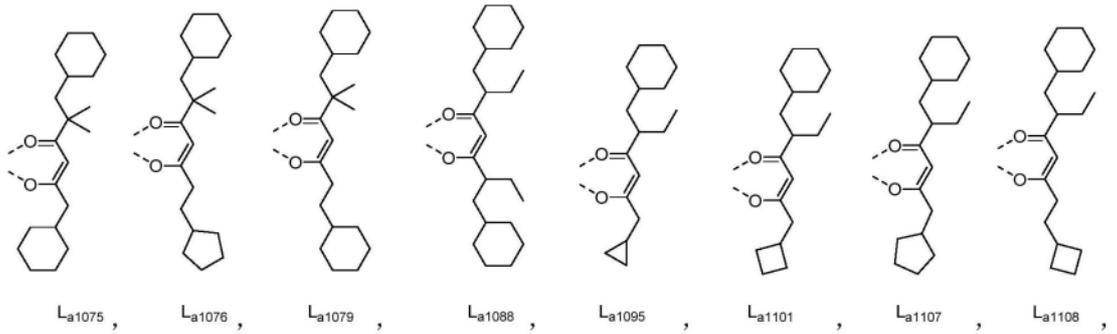
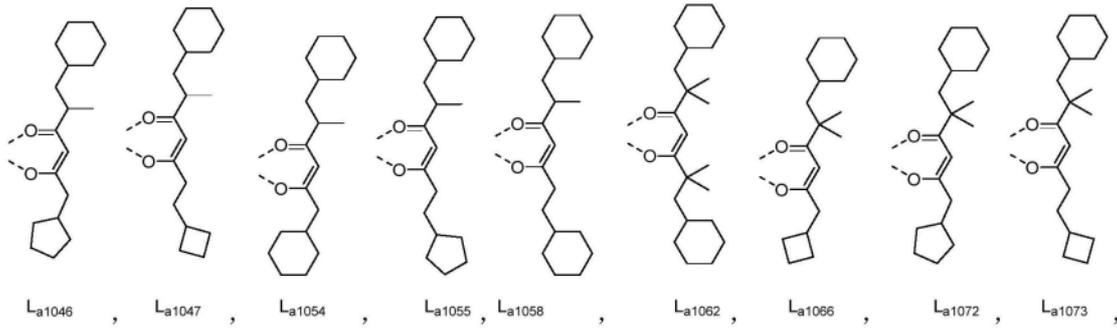


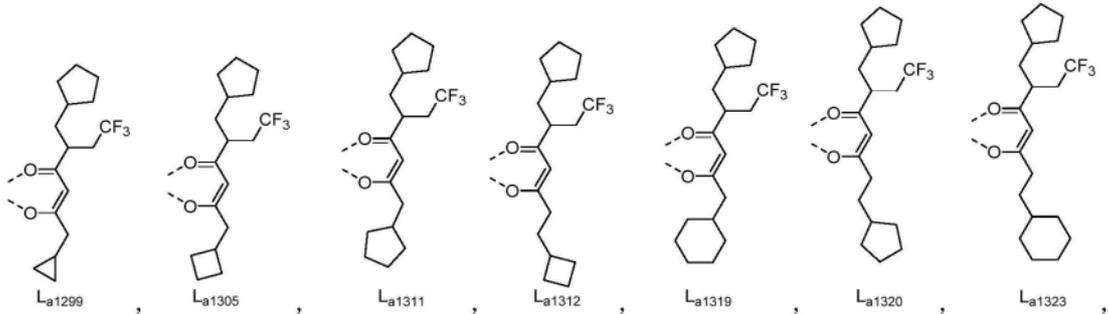
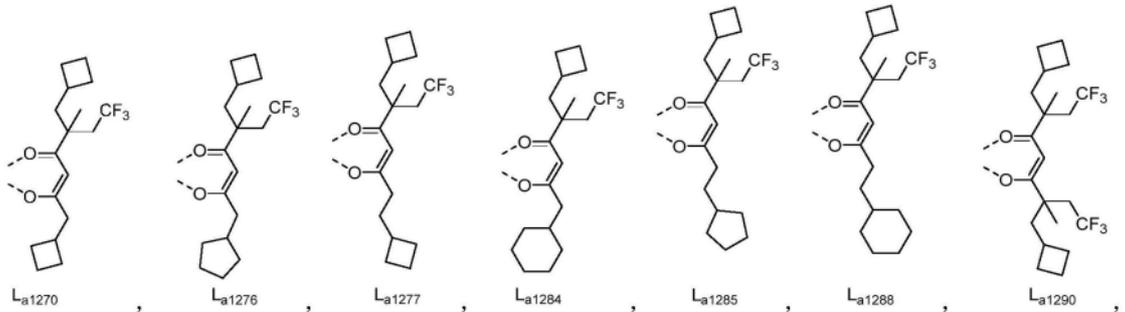
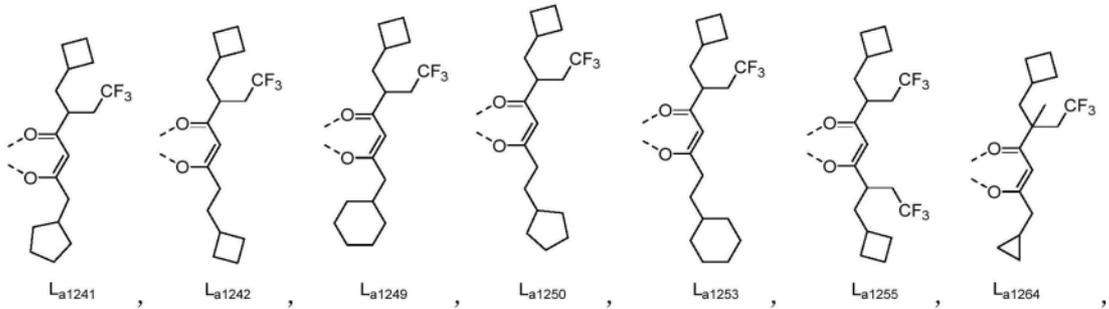
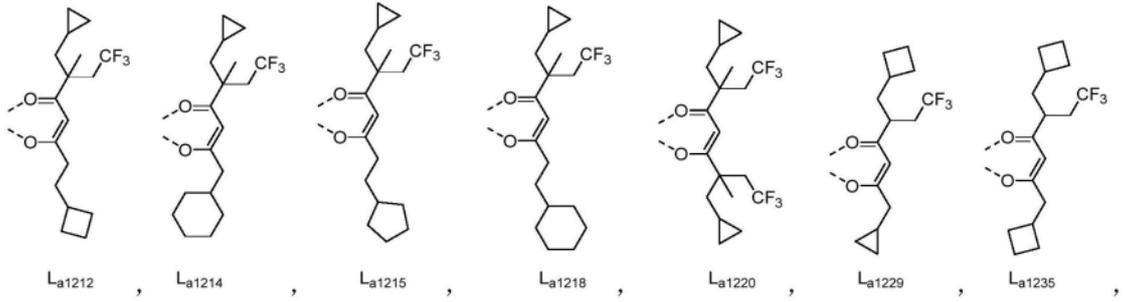
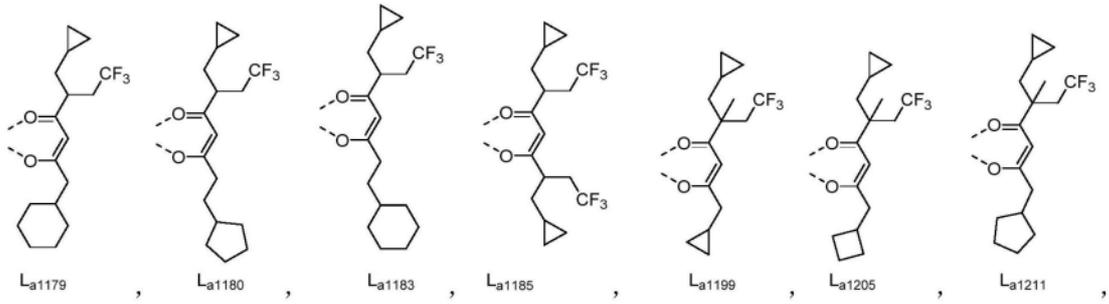
La500 , La501 , La504 , La513 , La520 , La527 , La533 , La534 , La536 ,

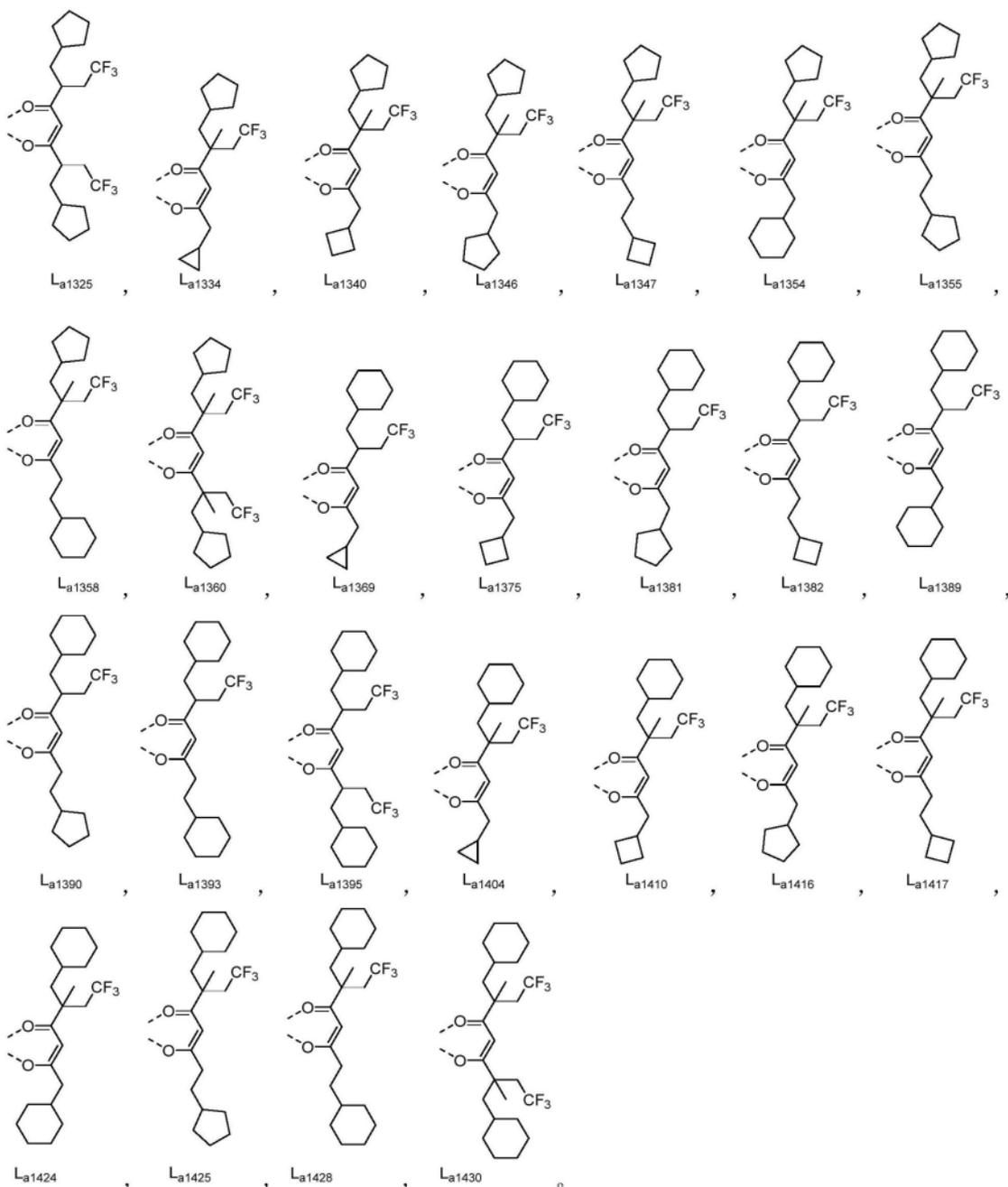




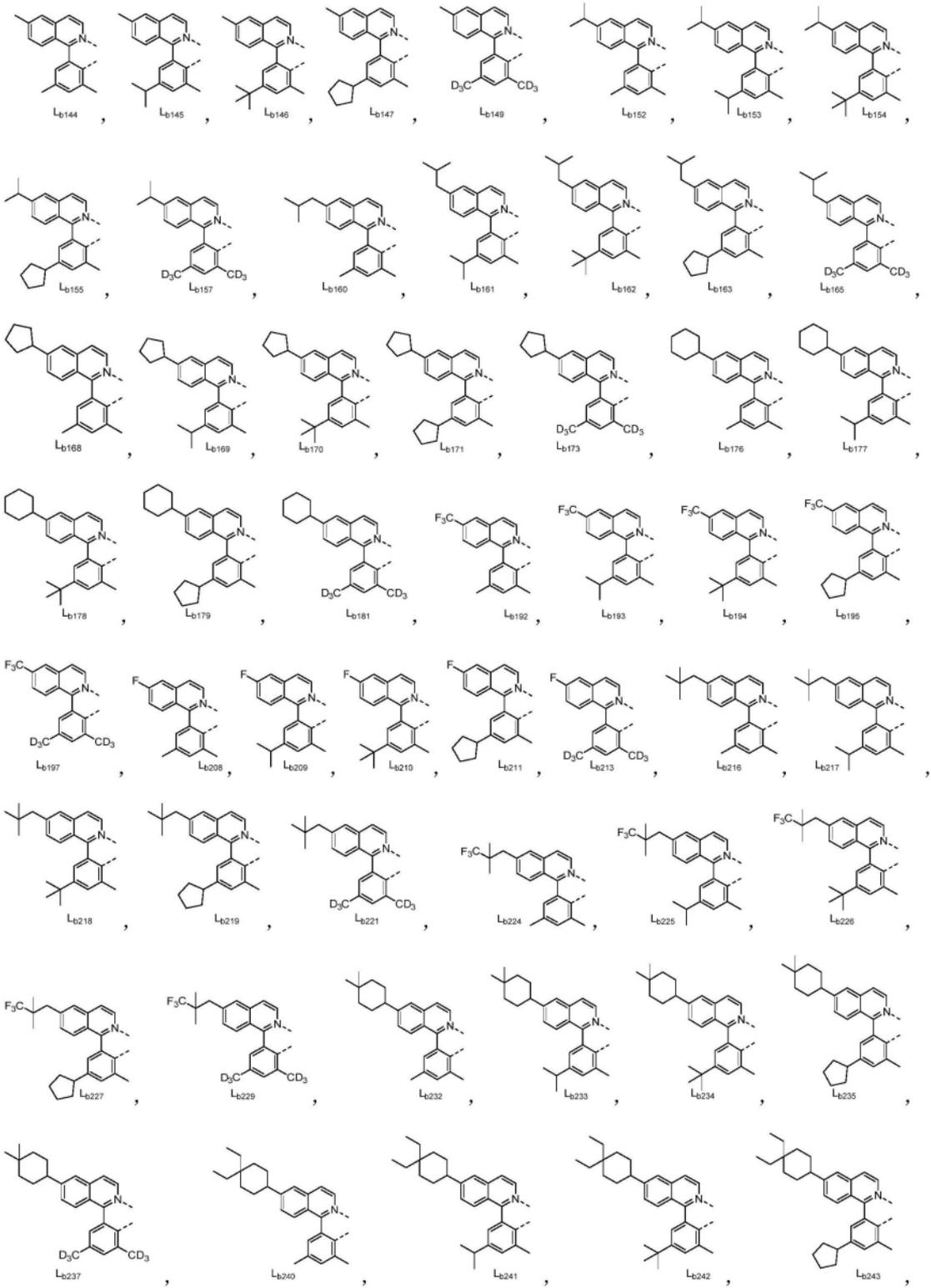


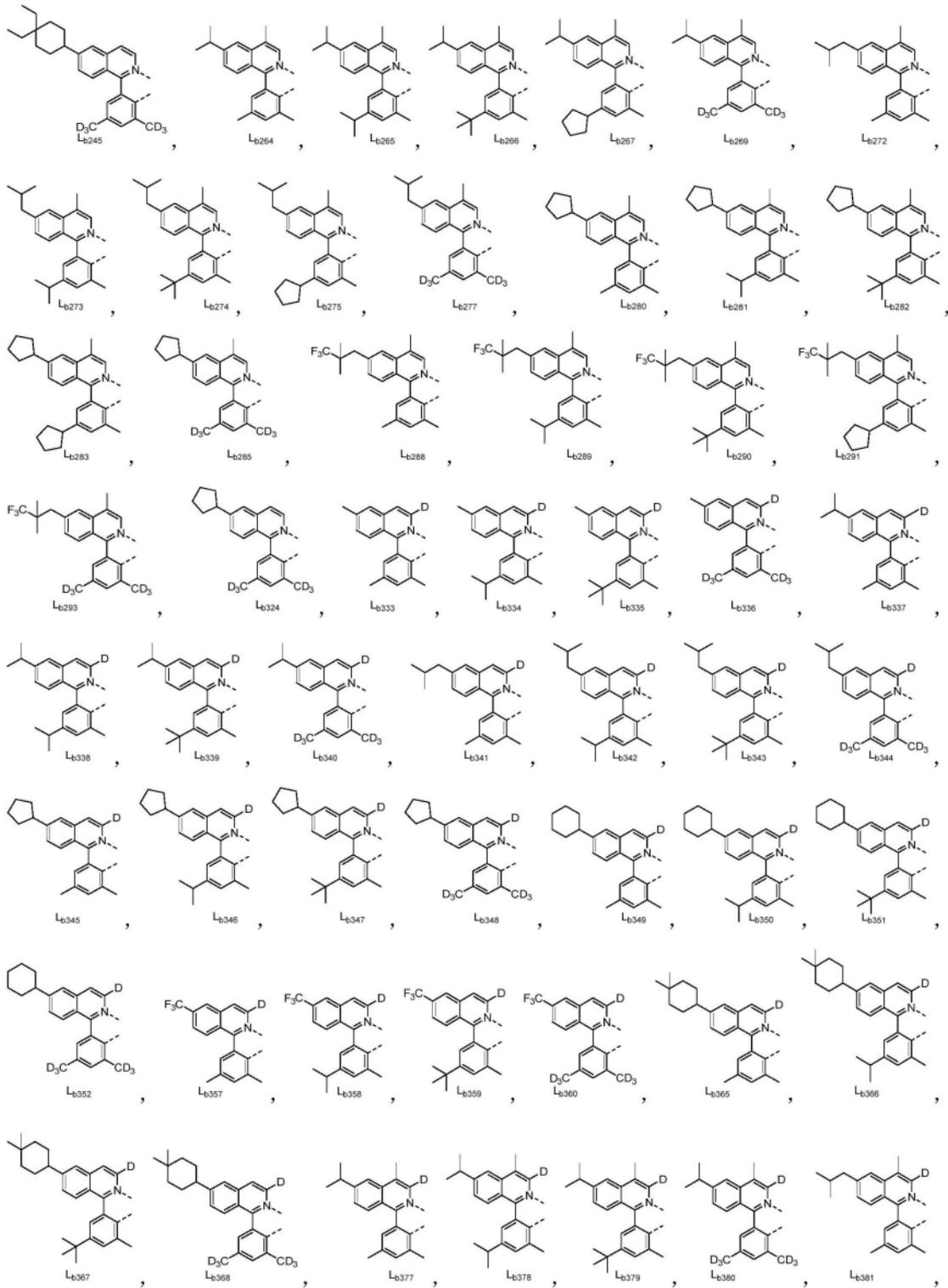


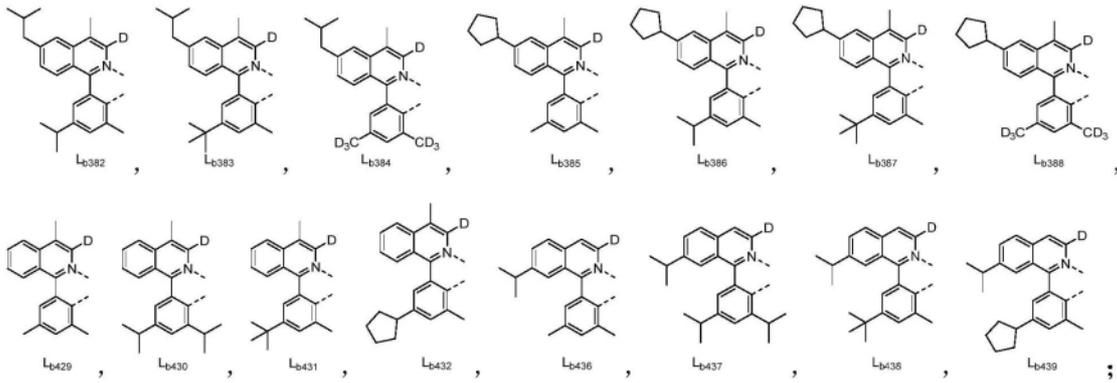




10. 根据权利要求9所述的金属配合物,其特征在于, $L_b$ 每次出现时相同或不同地选自由以下结构组成的组:







任选地,其中上述结构中的氢可以部分或完全地被氘取代。

11. 根据权利要求10所述的金属配合物,其特征在于,其中金属配合物具有  $Ir(L_a)(L_b)_2$  的结构,其中两个  $L_b$  相同,  $L_a$  和  $L_b$  分别对应于下表中表示的结构:

金属配合物	$L_a$	$L_b$	金属配合物	$L_a$	$L_b$
3	$L_{a9}$	$L_{b240}$	4	$L_{a9}$	$L_{b168}$
5	$L_{a9}$	$L_{b152}$	6	$L_{a9}$	$L_{b232}$
9	$L_{a132}$	$L_{b240}$	10	$L_{a132}$	$L_{b168}$
11	$L_{a132}$	$L_{b152}$	12	$L_{a132}$	$L_{b232}$
27	$L_{a261}$	$L_{b168}$	28	$L_{a261}$	$L_{b240}$
29	$L_{a261}$	$L_{b232}$	30	$L_{a261}$	$L_{b152}$
51	$L_{a405}$	$L_{b168}$	52	$L_{a405}$	$L_{b240}$
53	$L_{a405}$	$L_{b232}$	54	$L_{a405}$	$L_{b152}$
63	$L_{a513}$	$L_{b168}$	64	$L_{a513}$	$L_{b240}$
65	$L_{a513}$	$L_{b232}$	66	$L_{a513}$	$L_{b152}$
69	$L_{a584}$	$L_{b168}$	70	$L_{a584}$	$L_{b240}$
71	$L_{a584}$	$L_{b232}$	72	$L_{a584}$	$L_{b152}$
75	$L_{a609}$	$L_{b168}$	76	$L_{a609}$	$L_{b240}$
77	$L_{a609}$	$L_{b232}$	78	$L_{a609}$	$L_{b152}$
81	$L_{a644}$	$L_{b168}$	82	$L_{a644}$	$L_{b240}$
83	$L_{a644}$	$L_{b232}$	84	$L_{a644}$	$L_{b152}$
87	$L_{a695}$	$L_{b168}$	88	$L_{a695}$	$L_{b240}$
89	$L_{a695}$	$L_{b232}$	90	$L_{a695}$	$L_{b152}$
93	$L_{a709}$	$L_{b168}$	94	$L_{a709}$	$L_{b240}$

95	L <sub>a</sub> 709	L <sub>b</sub> 232	96	L <sub>a</sub> 709	L <sub>b</sub> 152
99	L <sub>a</sub> 744	L <sub>b</sub> 168	100	L <sub>a</sub> 744	L <sub>b</sub> 240
101	L <sub>a</sub> 744	L <sub>b</sub> 232	102	L <sub>a</sub> 744	L <sub>b</sub> 152
105	L <sub>a</sub> 769	L <sub>b</sub> 168	106	L <sub>a</sub> 769	L <sub>b</sub> 240
107	L <sub>a</sub> 769	L <sub>b</sub> 232	108	L <sub>a</sub> 769	L <sub>b</sub> 152
111	L <sub>a</sub> 839	L <sub>b</sub> 168	112	L <sub>a</sub> 839	L <sub>b</sub> 240
113	L <sub>a</sub> 839	L <sub>b</sub> 232	114	L <sub>a</sub> 839	L <sub>b</sub> 152
117	L <sub>a</sub> 929	L <sub>b</sub> 168	118	L <sub>a</sub> 929	L <sub>b</sub> 240
119	L <sub>a</sub> 929	L <sub>b</sub> 232	120	L <sub>a</sub> 929	L <sub>b</sub> 152
123	L <sub>a</sub> 1018	L <sub>b</sub> 168	124	L <sub>a</sub> 1018	L <sub>b</sub> 240
125	L <sub>a</sub> 1018	L <sub>b</sub> 232	126	L <sub>a</sub> 1018	L <sub>b</sub> 152

其中,金属配合物具有Ir(L<sub>a</sub>)(L<sub>b</sub>)<sub>2</sub>的结构,其中两个L<sub>b</sub>不同,L<sub>a</sub>和两个L<sub>b</sub>分别对应于下表中表示的结构:

金属配合物	L <sub>a</sub>	L <sub>b</sub>	L <sub>b</sub>	金属配合物	L <sub>a</sub>	L <sub>b</sub>	L <sub>b</sub>
183	L <sub>a</sub> 132	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 232	184	L <sub>a</sub> 132	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 168
185	L <sub>a</sub> 132	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 240	186	L <sub>a</sub> 405	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 240
189	L <sub>a</sub> 405	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 232	190	L <sub>a</sub> 405	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 168
193	L <sub>a</sub> 1018	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 232	194	L <sub>a</sub> 1018	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 168
195	L <sub>a</sub> 1018	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 240	196	L <sub>a</sub> 261	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 240
199	L <sub>a</sub> 261	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 232	200	L <sub>a</sub> 261	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 168
201	L <sub>a</sub> 839	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 240	204	L <sub>a</sub> 839	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 168
205	L <sub>a</sub> 839	L <sub>b</sub> 152	L <sub>b</sub> 232				

12.一种组合物,其特征在于,所述组合物包含如权利要求1-11中任一项所述的金属配合物。

13.一种电致发光器件,其特征在于,所述电致发光器件包括阳极、阴极以及设置在所述阳极与所述阴极之间的有机层,所述有机层包含如权利要求1-11中任一项所述的金属配合物。

14.一种如权利要求13所述的电致发光器件,其特征在于,所述有机层为发光层,所述的金属配合物是发光材料。

15.一种如权利要求13所述的电致发光器件,其特征在于,所述电致发光器件发射红光或白光。

16.一种如权利要求14所述的电致发光器件,其特征在于,所述发光层中还包含至少一种主体材料;所述主体材料包含至少一种选自以下组成的组的化学基团:苯,吡啶,嘧啶,三嗪,咪唑,氮杂咪唑,吡啶咪唑,二苯并噻吩,氮杂二苯并噻吩,二苯并咪唑,氮杂二苯并咪

喃,二苯并硒吩,三亚苯,氮杂三亚苯,芴,硅芴,萘,喹啉,异喹啉,喹唑啉,喹喔啉,菲,或氮杂菲。

17.一种如权利要求14所述的电致发光器件,其特征在于,所述金属配合物在发光层中作为掺杂材料的掺杂重量百分比为1%-20%。

## 一种金属配合物、包含其的电致发光器件及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光材料技术领域,涉及一种金属配合物、包含其的电致发光器件及其用途。

### 背景技术

[0002] 有机电子器件包括但是不限于下列种类:有机发光二极管(OLEDs),有机场效应晶体管(O-FETs),有机发光晶体管(OLETs),有机光伏器件(OPVs),染料-敏化太阳能电池(DSSCs),有机光学检测器,有机光感受器,有机场效应器件(OFQDs),发光电化学电池(LECs),有机激光二极管和有机电浆发光器件。

[0003] 1987年,伊斯曼柯达的Tang和Van Slyke报道了一种双层有机电致发光器件,其包括芳基胺空穴传输层和三-8-羟基喹啉-铝层作为电子传输层和发光层(*Applied Physics Letters*,1987,51(12):913-915)。一旦加偏压于器件,绿光从器件中发射出来。这个发明为现代有机发光二极管(OLEDs)的发展奠定了基础。最先进的OLEDs可以包括多层,例如电荷注入和传输层,电荷和激子阻挡层,以及阴极和阳极之间的一个或多个发光层。由于OLEDs是一种自发光固态器件,它为显示和照明应用提供了巨大的潜力。此外,有机材料的固有特性,例如它们的柔韧性,可以使它们非常适合于特殊应用,例如在柔性基底制作上。

[0004] OLED可以根据其发光机制分为三种不同类型。Tang和Van Slyke发明的OLED是荧光OLED,它只使用单重态发光,在器件中产生的三重态通过非辐射衰减通道浪费了。因此,荧光OLED的内部量子效率(IQE)仅为25%,这个限制阻碍了OLED的商业化。1997年,Forrest和Thompson报告了磷光OLED,其使用来自含络合物的重金属的三重态发光作为发光体。因此,能够收获单重态和三重态,实现100%的IQE,由于它的高效率,磷光OLED的发现和直接为有源矩阵OLED(AMOLED)的商业化作出了贡献。最近,Adachi通过有机化合物的热激活延迟荧光(TADF)实现了高效率。这些发光体具有小的单重态-三重态间隙,使得激子从三重态返回到单重态成为可能。在TADF器件中,三重态激子能够通过反向系统间穿越产生单重态激子,导致高IQE。

[0005] OLEDs也可以根据所用材料的形式分类为小分子和聚合物OLED。小分子是指不是聚合物的任何有机或有机金属材料。只要具有精确的结构,小分子的分子量可以很大,具有明确结构的树枝状聚合物被认为是小分子。聚合物OLED包括共轭聚合物和具有侧基发光基团的非共轭聚合物。如果在制造过程中发生后聚合,小分子OLED能够变成聚合物OLED。

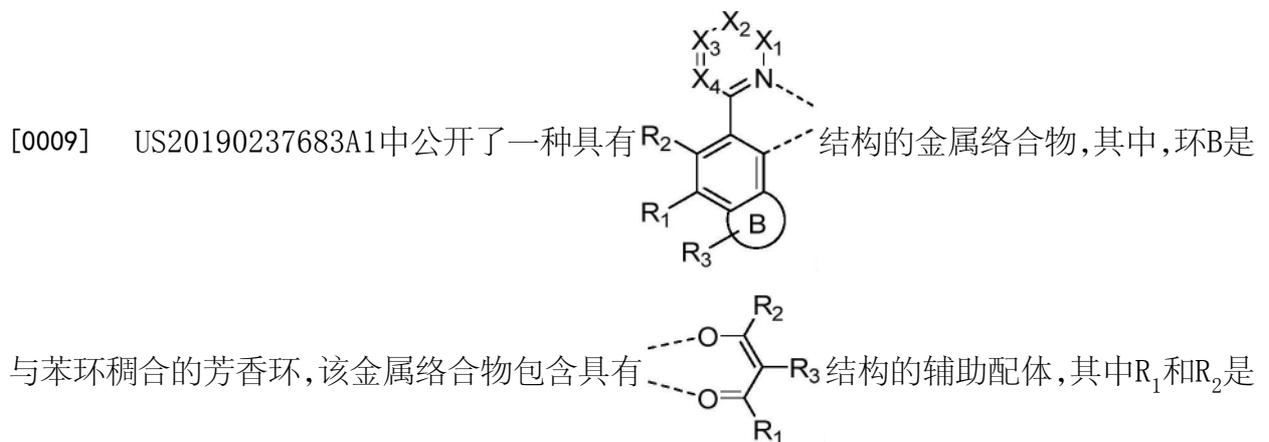
[0006] 已有各种OLED制造方法。小分子OLED通常通过真空热蒸发来制造。聚合物OLED通过溶液法制造,例如旋涂、喷墨印刷和喷嘴印刷。如果材料可以溶解或分散在溶剂中,小分子OLED也可以通过溶液法制造。

[0007] OLED的发光颜色可以通过发光材料结构设计来实现。OLED可以包括一个发光层或多个发光层以实现期望的光谱。绿色、黄色和红色OLED,磷光材料已成功实现商业化。蓝色磷光器件仍然具有蓝色不饱和,器件寿命短和工作电压高等问题。商业全彩OLED显示器通常采用混合策略,使用蓝色荧光和磷光黄色,或红色和绿色。目前,磷光OLED的效率在高亮

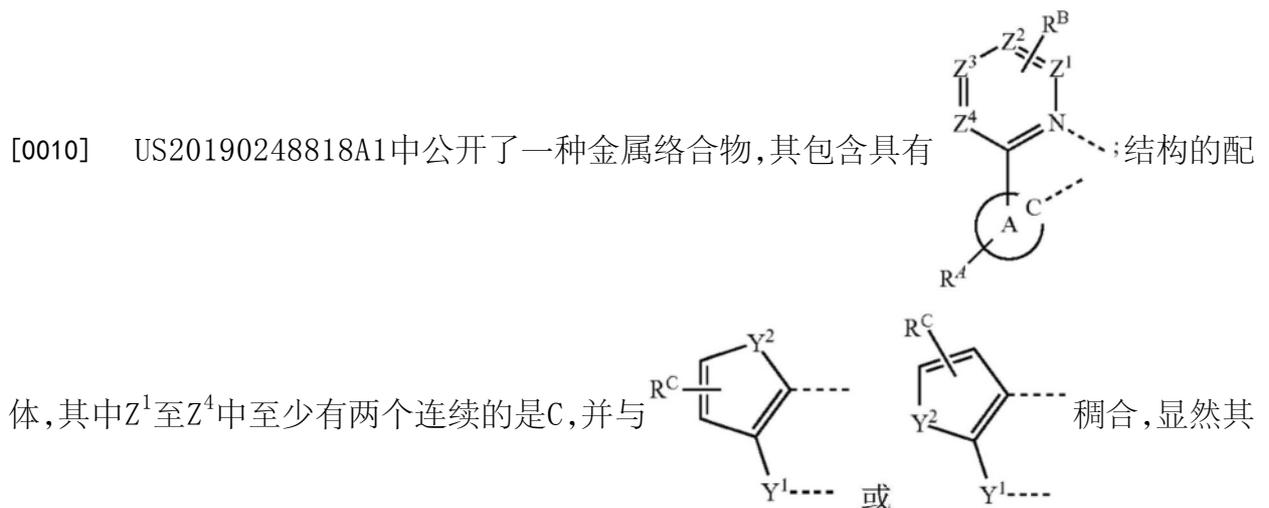
度情况下快速降低仍然是一个问题。此外,期望具有更饱和的发光光谱,更高的效率和更长的器件寿命。



其中C<sup>^</sup>N配体是2-苯基异喹啉类结构,二酮配体是三氘代的辅助配体,虽然在二酮类辅助配体中引入同位素原子带来了有机发光材料性能的提升,但是此制备方法很难保证引入同位素的数目和位置,导致此类材料较难制备。其也未公开或教导不具有氘取代的二酮配体的应用。



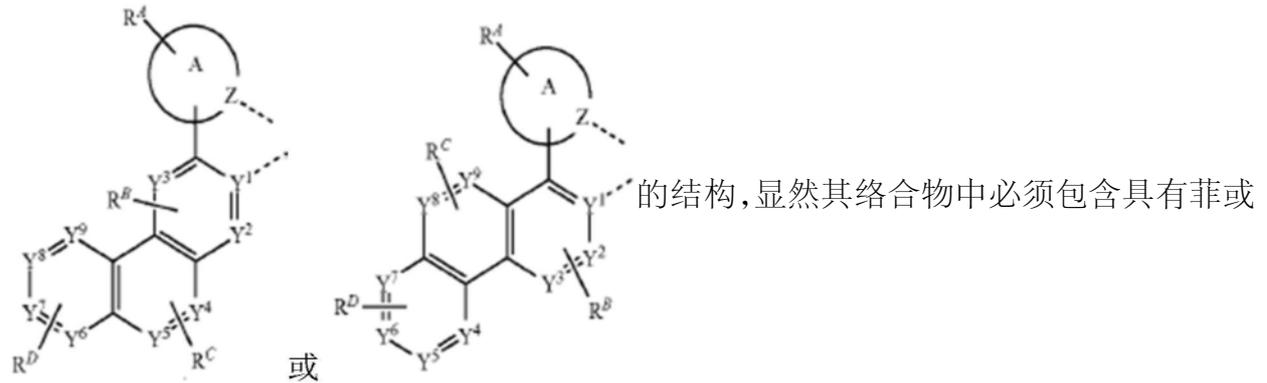
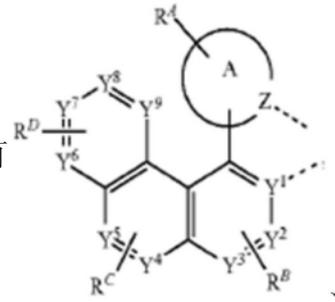
取代或未取代的烷基或取代或未取代的环烷基,虽然在二酮类辅助配体中引入环烷基取代的亚烷基带来了有机发光材料性能的提升,但其所公开的C<sup>^</sup>N配体中必须具有由环B稠合苯环而成的芳香稠环结构,并未公开和教导同时使用具有单环(杂)芳香环结构,如苯环结构,的C<sup>^</sup>N配体和二酮辅助配体的应用,而此类结构可以具有更高的发光效率。



所公开的络合物中必须包含具有6元并5元稠合芳香杂环结构的C<sup>^</sup>N配体,其并未公开和教导同时使用具有6元并6元的稠合芳香杂环结构,如喹啉环或异喹啉环,的C<sup>^</sup>N配体和二酮类

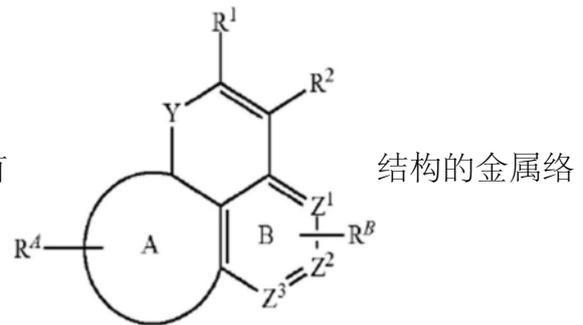
辅助配体的应用。。该专利包含的这种配体所形成的金属络合物,具有较大的半峰宽,较高的电压,这限制了材料的应用。

[0011] US20190252619A1中公开了一种金属络合物,其配体具有



的结构,显然其络合物中必须包含具有菲或氮杂菲的结构的配体,其并未公开和教导同时使用具有单环(杂)芳香环结构,如苯环结构,的C<sup>^</sup>N配体和二酮辅助配体的应用。虽然此类结构具有较长的寿命,但是发光效率太低。

[0012] US20190252627A1中公开了一种包含有



合物,其中环A是5元或6元碳环或杂环,Y是单键、O、S、Se、NR、CRR'、SiRR'或GeRR',显然其公开的络合物中必须包含具有茚烯、杂茚烯、非那烯、杂非那烯或类似结构的多稠环结构的配体,其并未公开和教导同时使用具有6元并6元的稠合芳香杂环结构,如喹啉环或异喹啉环,的C<sup>^</sup>N配体和二酮类辅助配体的应用。该专利包含的金属络合物,属于近红外的发光材料,这限制了该类材料的应用范围。

[0013] 磷光材料的辅助配体可以用来微调发光波长,改善材料性质,以及提高材料的效率。现有的辅助配体例如乙酰丙酮类的配体,特别是含有分叉烷基支链的乙酰丙酮类配体,在控制如上所述的性质上取得了一些效果,但是其性能需要进一步提高以满足日益增高的性能需求,特别是提供一种更有效的控制发光波长的手段和提高材料及器件综合性能的方法。

[0014] 目前报道的这些配体虽然能够取得一定的微调发光波长的作用,但是对于更有效的调发光峰宽,改善器件效率方面还存在着局限性,因此,在本领域中,期望开发能够更有

效的调发光峰宽、改善器件效率的材料。

### 发明内容

[0015] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种金属配合物、包含其的电致发光器件及其用途,本发明的金属配合物能够更有效地微调发光颜色,调整发光峰宽,使得半峰宽变窄,发光颜色更为饱和,改善器件效率。

[0016] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

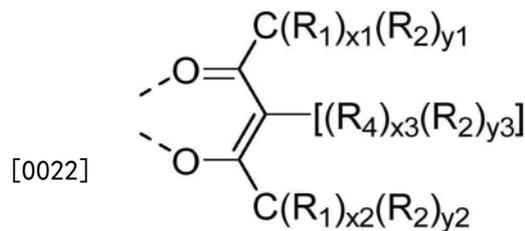
[0017] 本发明目的之一在于提供一种金属配合物,所述金属配合物具有 $M(L_a)_m(L_b)_n$ 结构;

[0018] 其中,金属M为原子质量大于40的金属, $L_a$ 和 $L_b$ 是所述金属配合物的第一和第二配体; $L_a$ 和 $L_b$ 能任选地连接形成多齿配体;

[0019] m是1或2,n是1或2,m+n等于金属M的氧化态;

[0020] 当m是2时,两个 $L_a$ 相同或不同;当n是2时,两个 $L_b$ 相同或不同;

[0021] 第一配体 $L_a$ 具有由式1表示的结构:



式1

[0023] 其中, $x_1=0、1、2$ 或 $3$ , $y_1=0、1、2$ 或 $3$ ,且 $x_1+y_1=3$ ;

[0024]  $x_2=0、1、2$ 或 $3$ , $y_2=0、1、2$ 或 $3$ ,且 $x_2+y_2=3$ ;

[0025]  $x_3=0$ 或 $1$ , $y_3=0$ 或 $1$ ,且 $x_3+y_3=1$ ;

[0026] 并且 $y_1+y_2+y_3 \geq 1$ ;

[0027]  $R_1$ 每次出现时相同或不同地选自氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,氰基,异氰基,硫基,亚磺酰基,磺酰基,膦基或它们的组合;

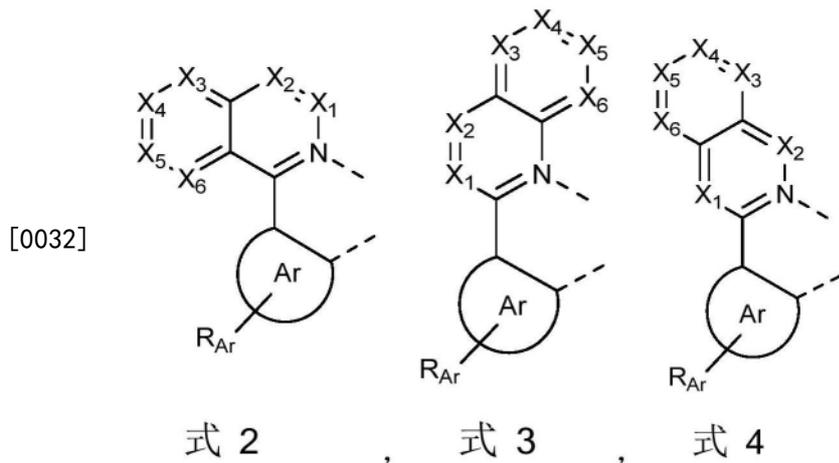
[0028]  $R_2$ 每次出现时相同或不同地选自 $-L-R_3$ ,其中L每次出现时相同或不同地选自单键、取代或未取代的具有1-20个碳原子的亚烷基、取代或未取代的具有3-20个环碳原子的亚环烷基、取代或未取代的具有1-20个碳原子的亚杂烷基、取代或未取代的具有6-30个碳原子的亚芳基、或取代或未取代的具有3-30个碳原子的亚杂芳基;其中 $R_3$ 表示取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基;

[0029]  $R_4$ 每次出现时相同或不同地选自氢,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的

烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,氰基,异氰基,硫基,亚磺酰基,磺酰基,膦基或它们的组合;

[0030] 其中相邻的取代基 $R_1, R_4$ 能任选地连接形成环;

[0031]  $L_b$ 每次出现时相同或不同地选自式2、式3或式4的结构:



[0033] 其中, $X_1$ 和 $X_2$ 每次出现时相同或不同地选自 $CR_x$ 或N; $X_3, X_4, X_5$ 和 $X_6$ 每次出现时相同或不同地选自 $CR_y$ 或N;其中相邻的取代基 $R_x$ 能任选地连接形成环,两个相邻的取代基 $R_y$ 能任选地连接形成环;

[0034] 其中,环Ar是五元芳环、六元芳环、五元杂芳环或六元杂芳环;

[0035] 其中, $R_{Ar}$ 表示单取代、多取代或无取代;

[0036]  $R_x, R_y$ 和 $R_{Ar}$ 每次出现时相同或不同地选自氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,氰基,异氰基,硫基,亚磺酰基,磺酰基,膦基或它们的组合;

[0037] 其中当取代基 $R_{Ar}$ 选自取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,硫基,或者取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基时,相邻的取代基 $R_{Ar}$ 能任选地连接形成环。

[0038] 本发明的目的之二在于提供一种化合物配方,所述化合物配方包含目的之一所述的金属配合物。

[0039] 本发明目的之三是提供一种电致发光器件,所述电致发光器件包括阳极、阴极以及设置在所述阳极与所述阴极之间的有机层,所述有机层包含目的之一所述的金属配合物。

[0040] 本发明目的之四是提供一种目的之三所述的电致发光器件的用途,所述电致发光器件应用于电子设备、电子元件模块、有机发光器件或照明面板中的任意一种。

[0041] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0042] 本发明提供的金属配合物能够更有效地微调发光颜色,调整发光峰宽,使得半峰宽变窄,发光颜色更为饱和,改善器件效率,使得电流效率(CE)及外部量子效率(EQE)较高。

### 附图说明

[0043] 图1是可以含有本发明所述的金属配合物和化合物配方的有机发光装置100的示意图;

[0044] 图2是可以含有本发明所述的金属配合物和化合物配方的另一有机发光装置200的示意图。

### 具体实施方式

[0045] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

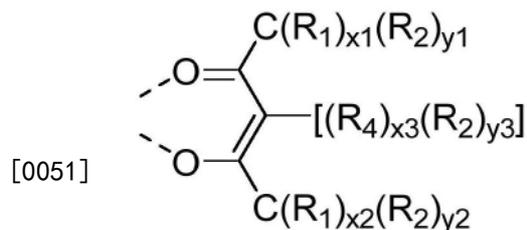
[0046] 在一个具体实施方式中,本发明提供了一种金属配合物,所述金属配合物具有 $M(L_a)_m(L_b)_n$ 结构;

[0047] 其中,金属M为原子质量大于40的金属, $L_a$ 和 $L_b$ 是所述金属配合物的第一和第二配体; $L_a$ 和 $L_b$ 能任选地连接形成多齿配体;

[0048]  $m$ 是1或2, $n$ 是1或2, $m+n$ 等于金属M的氧化态;

[0049] 当 $m$ 是2时,两个 $L_a$ 相同或不同;当 $n$ 是2时,两个 $L_b$ 相同或不同;

[0050] 第一配体 $L_a$ 具有由式1表示的结构:



式1 ;

[0052] 其中, $x_1=0、1、2$ 或3, $y_1=0、1、2$ 或3,且 $x_1+y_1=3$ ;

[0053]  $x_2=0、1、2$ 或3, $y_2=0、1、2$ 或3,且 $x_2+y_2=3$ ;

[0054]  $x_3=0$ 或1, $y_3=0$ 或1,且 $x_3+y_3=1$ ;

[0055] 并且 $y_1+y_2+y_3 \geq 1$ ;

[0056]  $R_1$ 每次出现时相同或不同地选自氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳

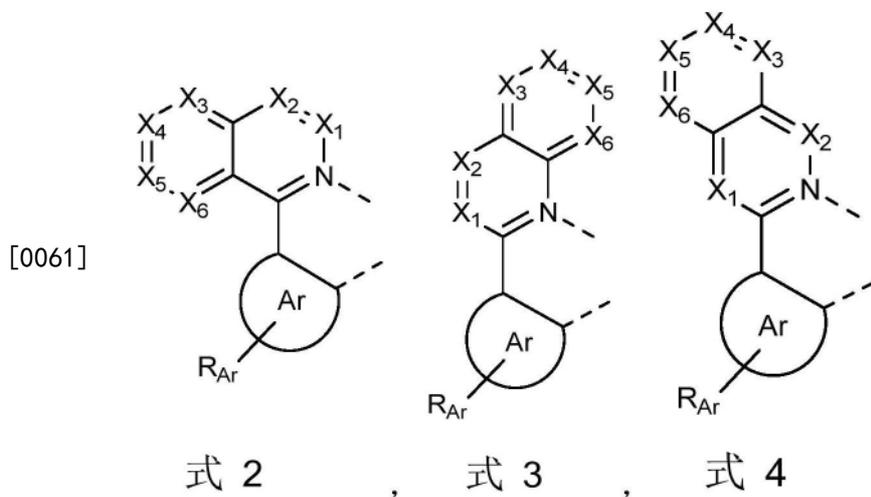
原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,氰基,异氰基,硫基,亚磺酰基,磺酰基,膦基或它们的组合;

[0057]  $R_2$ 每次出现时相同或不同地选自-L- $R_3$ ,其中L每次出现时相同或不同地选自单键、取代或未取代的具有1-20个碳原子的亚烷基、取代或未取代的具有3-20个环碳原子的亚环烷基、取代或未取代的具有1-20个碳原子的亚杂烷基、取代或未取代的具有6-30个碳原子的亚芳基、或取代或未取代的具有3-30个碳原子的亚杂芳基;其中 $R_3$ 表示取代或未取代具有3-20个碳原子的环烷基;

[0058]  $R_4$ 每次出现时相同或不同地选自氢,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,氰基,异氰基,硫基,亚磺酰基,磺酰基,膦基或它们的组合;

[0059] 其中相邻的取代基 $R_1, R_4$ 任选地连接形成环;

[0060]  $L_b$ 每次出现时相同或不同地选自式2、式3或式4的结构:



[0062] 其中, $X_1$ 和 $X_2$ 每次出现时相同或不同地选自 $CR_x$ 或N; $X_3, X_4, X_5$ 和 $X_6$ 每次出现时相同或不同地选自 $CR_y$ 或N;其中相邻的取代基 $R_x$ 能任选地连接形成环,相邻的取代基 $R_y$ 任选地连接形成环;

[0063] 其中,环Ar是五元芳环、六元芳环、五元杂芳环或六元杂芳环;

[0064] 其中, $R_{Ar}$ 表示单取代、多取代或无取代;

[0065]  $R_x, R_y$ 和 $R_{Ar}$ 每次出现时相同或不同地选自氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子的芳烷基,取代或未取代的具有

1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,氰基,异氰基,硫基,亚磺酰基,磺酰基,膦基或它们的组合;

[0066] 其中当取代基 $R_{Ar}$ 选自取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,硫基,或者取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基时,相邻的取代基 $R_{Ar}$ 能任选地连接形成环。

[0067] 在本实施例中,相邻的取代基 $R_x$ 能任选地连接形成环,相邻的取代基 $R_y$ 能任选地连接形成环,旨在表示相邻的取代基 $R_x$ 能连接形成环也可以不连接形成环,相邻的取代基 $R_y$ 能连接形成环也可以不连接形成环,取代基 $R_x$ 和 $R_y$ 之间不连接形成环。

[0068] 在本实施例中,当取代基 $R_{Ar}$ 选自取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,硫基,或者取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基时,相邻的取代基 $R_{Ar}$ 能任选地连接形成环,旨在表示只有当取代基 $R_{Ar}$ 选自烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、胺基、硫基或芳氧基时,相邻的取代基 $R_{Ar}$ 才可以连接形成环,取代基 $R_{Ar}$ 选自其它取代基时相邻的取代基 $R_{Ar}$ 不连接形成环。显然的,当取代基 $R_{Ar}$ 选自烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、胺基、硫基或芳氧基时,相邻的取代基 $R_{Ar}$ 也可以不连接形成环。

[0069] 在本实施例中,相邻的取代基 $R_1, R_4$ 能任选地连接形成环,旨在表示当存在多个取代基 $R_1$ 时,相邻的取代基 $R_1$ 之间能任选地连接形成环,当同时存在取代基 $R_1$ 和 $R_4$ 时, $R_1$ 和 $R_4$ 之间能任选地连接形成环。显然的,这些取代基之间也可以不连接形成环。

[0070] 在一些具体的实施方式中,金属M选自Ir、Rh、Re、Os、Pt、Au或Cu。

[0071] 在一个具体的实施方式中,金属M选自Ir或Pt。

[0072] 在一个具体的实施方式中,金属M选自Ir。

[0073] 在本发明中,当取代基选自氢时,所述氢是指其同位素氕(H),而不是其它的同位素氘或者氚。

[0074] 在一些具体的实施方式中, $R_1$ 和 $R_4$ 每次出现时相同或不同地选自氢,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,氰基,异氰基,硫基,亚磺酰基,磺酰基,膦基或它们的组合。在这些实施方式中,当取代基选自氢时,所述氢是指其同位素氕(H),而不是其它的同位素氘

或者氘。

[0075] 在本发明的一个具体实施方式中,所述式2至式4中, $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ 和 $X_6$ 中至少一个是N。

[0076] 在本发明的一个具体实施方式中,所述式2至式4中, $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ 和 $X_6$ 中的一个为N。

[0077] 在本发明的一个具体实施方式中,所述式2至式4中, $X_1$ 和 $X_2$ 中的一个为N。

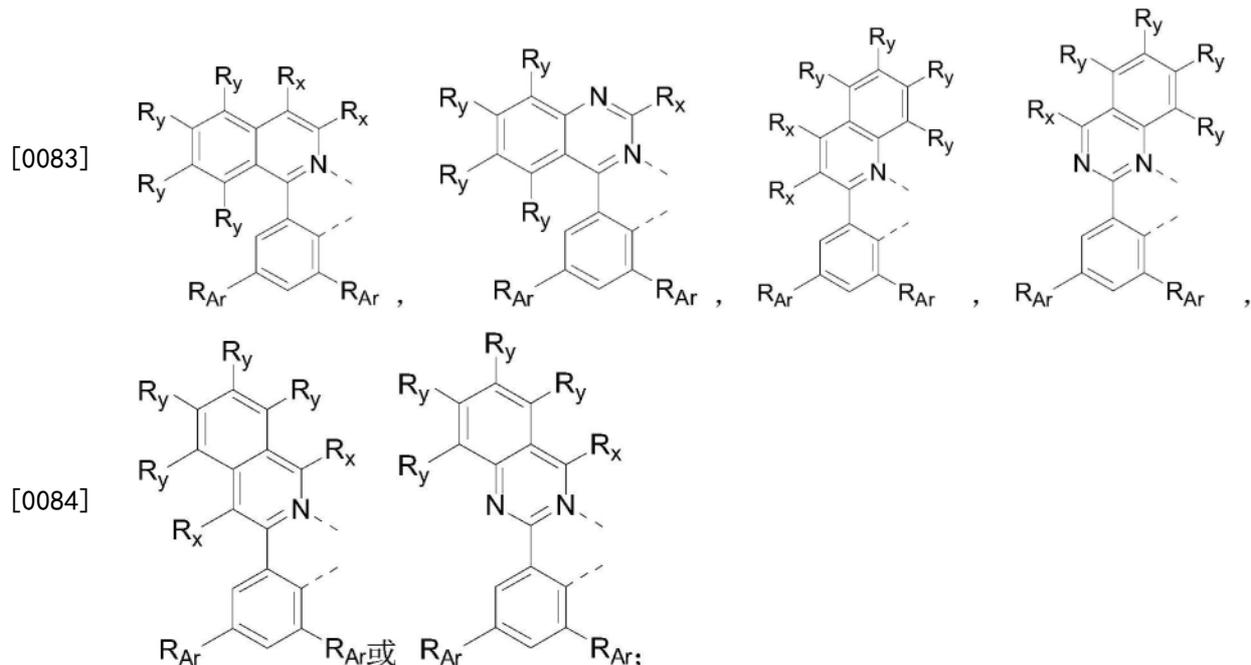
[0078] 在本发明的一个具体实施方式中,所述式2至式4中, $X_1$ 和 $X_2$ 每次出现时相同或不同地选自 $CR_x$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ 和 $X_6$ 每次出现时相同或不同地选自 $CR_y$ 。

[0079] 在本发明的一个具体实施方式中,所述式2至式4中, $X_1$ 和 $X_2$ 每次出现时相同或不同地选自 $CR_x$ 或N; $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ 和 $X_6$ 每次出现时相同或不同地选自 $CR_y$ 或N;相邻的取代基 $R_x$ 不连接形成环,相邻的取代基 $R_y$ 不连接形成环。

[0080] 在本发明的一个具体实施方式中,所述式2至式4中,环Ar是六元芳环。

[0081] 在本发明的一个具体实施方式中,所述式2至式4中,环Ar是苯环。

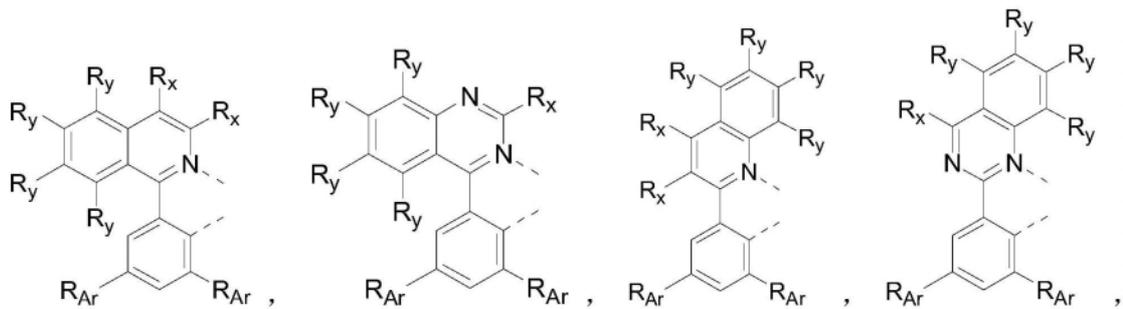
[0082] 在本发明的一个具体实施方式中,配体 $L_0$ 每次出现时相同或不同地选自以下结构:



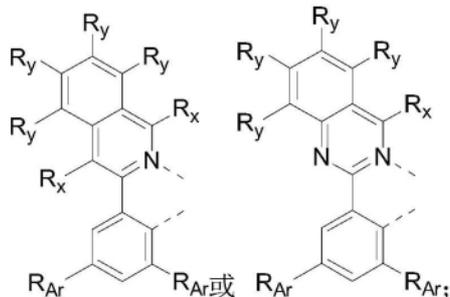
[0085] 其中, $R_x$ 和 $R_y$ 每次出现时相同或不同地选自氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基烷硅基,氰基或它们的组合;

[0086]  $R_{Ar}$ 每次出现时相同或不同地选自氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基或它们的组合。

[0087] 在本发明的一个具体实施方式中,配体 $L_0$ 每次出现时相同或不同地选自以下结构:



[0088]



[0089] 其中 $R_x$ 和 $R_y$ 选自氢,氘,甲基,异丙基,异丁基,环戊基,4,4-二甲基环己基,4,4-二乙基环己基,4-氧杂环己基,三甲基硅基,二甲基异丙基硅基,二甲基苯基硅基,氰基或它们的组合;并且 $R_x$ 和 $R_y$ 中至少有一个不是氢;

[0090] 其中 $R_{Ar}$ 选自氢,氘,甲基,异丙基,叔丁基,环戊基,环己基,苯基或它们的组合;并且至少一个 $R_{Ar}$ 不是氢。

[0091] 在本发明的一个具体实施方式中,其中L每次出现时相同或不同地选自单键,取代或未取代的具有1-20个碳原子的亚烷基,或取代或未取代的具有3-20个环碳原子的亚环烷基。

[0092] 在本发明的一个具体实施方式中,其中L每次出现时相同或不同地选自单键、亚甲基或亚乙基。

[0093] 在本发明的一个具体实施方式中,其中 $R_3$ 每次出现时相同或不同地选自取代或未取代的具有3-6个环碳原子的环烷基。

[0094] 在本发明的一个具体实施方式中,其中 $R_3$ 每次出现时相同或不同地选自环丙基、环丁基、环戊基或环己基。

[0095] 在本发明的一个具体实施方式中,其中 $y_1$ 为1, $y_2$ 为0, $y_3$ 为0; $y_1$ 为1, $y_2$ 为1, $y_3$ 为0; $y_1$ 为0, $y_2$ 为0, $y_3$ 为1; $y_1$ 为2, $y_2$ 为0, $y_3$ 为0; $y_1$ 为2, $y_2$ 为1, $y_3$ 为0;或 $y_1$ 为2, $y_2$ 为2, $y_3$ 为0。

[0096] 在本发明的另一个具体实施方式中, $L_a$ 每次出现时相同或不同地选自由 $L_{a1}$ 至 $L_{a1430}$ 组成的组,其中 $L_{a1}$ 至 $L_{a1430}$ 的具体结构见权利要求12。

[0097] 在本发明的另一个具体实施方式中, $L_b$ 每次出现时相同或不同地选自由 $L_{b1}$ 至 $L_{b531}$ 组成的组,其中 $L_{b1}$ 至 $L_{b531}$ 的具体结构见权利要求13。

[0098] 在本发明的另一个具体实施方式中, $L_{b1}$ 至 $L_{b531}$ 中的氢可以部分或完全地被氘取代。

[0099] 在本发明的另一个具体实施方式中,其中所述金属配合物选自由金属配合物1至金属配合物180组成的组,金属配合物1至金属配合物180具有 $Ir(L_a)(L_b)_2$ 的结构,其中两个 $L_b$ 相同,金属配合物1至金属配合物180的具体结构见权利要求14。



咪唑、吡唑、茛并嗪、苯并恶唑、苯并异恶唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹唑啉、喹喔啉、萘啶、酞嗪、蝶啶、咕吨、吡啶、吩嗪、吩噻嗪、苯并呋喃并吡啶、呋喃并二吡啶、苯并噻吩并吡啶、噻吩并二吡啶、苯并硒吩并吡啶、硒苯并二吡啶, 优选二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、咪唑、吡唑并咪唑、咪唑、吡啶、三嗪、苯并咪唑、1,2-氮杂硼烷、1,3-氮杂硼烷、1,4-氮杂硼烷、硼唑和其氮杂类似物。另外, 杂芳基可以任选被取代。

[0110] 烷氧基, 由 -O-烷基表示。烷基例子和优选例子与上述相同。具有1至20个碳原子, 优选1至6个碳原子的烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基和己氧基。具有3个以上碳原子的烷氧基可以是直链状、环状或支链状。

[0111] 芳氧基, 由 -O-芳基或 -O-杂芳基表示。芳基和杂芳基例子和优选例子与上述相同。具有6至40个碳原子的芳氧基的例子包括苯氧基和联苯氧基。

[0112] 芳烷基, 如本文所用, 具有芳基取代基的烷基。另外, 芳烷基可以任选被取代。芳烷基的例子包括苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基异丙基、2-苯基异丙基、苯基叔丁基、 $\alpha$ -萘基甲基、1- $\alpha$ -萘基-乙基、2- $\alpha$ -萘基乙基、1- $\alpha$ -萘基异丙基、2- $\alpha$ -萘基异丙基、 $\beta$ -萘基甲基、1- $\beta$ -萘基-乙基、2- $\beta$ -萘基-乙基、1- $\beta$ -萘基异丙基、2- $\beta$ -萘基异丙基、对甲基苄基、间甲基苄基、邻甲基苄基、对氯苄基、间氯苄基、邻氯苄基、对溴苄基、间溴苄基、邻溴苄基、对碘苄基、间碘苄基、邻碘苄基、对羟基苄基、间羟基苄基、邻羟基苄基、对氨基苄基、间氨基苄基、邻氨基苄基、对硝基苄基、间硝基苄基、邻硝基苄基、对氰基苄基、间氰基苄基、邻氰基苄基、1-羟基-2-苯基异丙基和1-氯-2-苯基异丙基。在上述芳烷基的实例中, 优选苄基、对氰基苄基、间氰基苄基、邻氰基苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基异丙基和2-苯基异丙基。

[0113] 氮杂二苯并呋喃, 氮杂-二苯并噻吩等中的术语“氮杂”是指相应芳族片段中的一个或多个C-H基团被氮原子代替。例如, 氮杂三苯包括二苯并[f, h]喹喔啉、二苯并[f, h]喹啉和在环系中具有两个或更多个氮的其它类似物。本领域普通技术人员可以容易地想到上述的氮杂衍生物的其它氮类似物, 并且所有这些类似物被确定为包括在本文所述的术语中。

[0114] 在本发明中, 除另有定义, 当使用由以下组成的组中的任意一个术语时: 取代的烷基、取代的环烷基、取代的杂烷基、取代的芳烷基、取代的烷氧基、取代的芳氧基、取代的烯基、取代的芳基、取代的杂芳基、取代的烷硅基、取代的芳基硅烷基、取代的胺基、取代的酰基、取代的羰基、取代的羧酸基、取代的酯基、取代的亚磺酰基、取代的磺酰基、取代的膦基, 是指烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、烯基、芳基、杂芳基、烷硅基、芳基硅烷基、胺基、酰基、羰基、羧酸基、酯基、亚磺酰基、磺酰基和膦基中的任意一个基团可以被一个或多个选自氘, 卤素, 未取代的具有1-20个碳原子的烷基, 未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基, 未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基, 未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基, 未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基, 未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基, 未取代的具有2-20个碳原子的烯基, 未取代的具有6-30个碳原子的芳基, 未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基, 未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基, 未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基, 未取代的具有0-20个碳原子的胺基, 酰基, 羰基, 羧酸基, 酯基, 氰基, 异氰基, 硫基, 亚磺酰基, 磺酰基, 膦基或它们的组合所取代。

[0115] 应当理解, 当将分子片段描述为取代基或以其他方式连接到另一部分时, 可根据

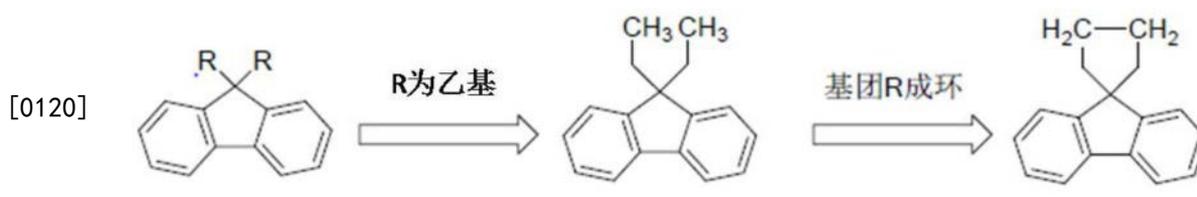
它是否是片段(例如苯基、亚苯基、萘基、二苯并呋喃基)或根据它是否是整个分子(如苯、萘、二苯并呋喃)来书写它的名称。如本文所用,指定取代基或连接片段的这些不同方式被认为是等同的。

[0116] 在本发明提到的化合物中,多重取代指包含二重取代在内,直到高达最多的可用取代的范围。当本发明中提到的化合物中某个取代基表示多取代(包括二取代、三取代、四取代等)时,即表示该取代基可以在其连接结构上的多个可用的取代位置上存在,在多个可用的取代位置上均存在的该取代基可以是相同的结构,也可以是不同的结构。

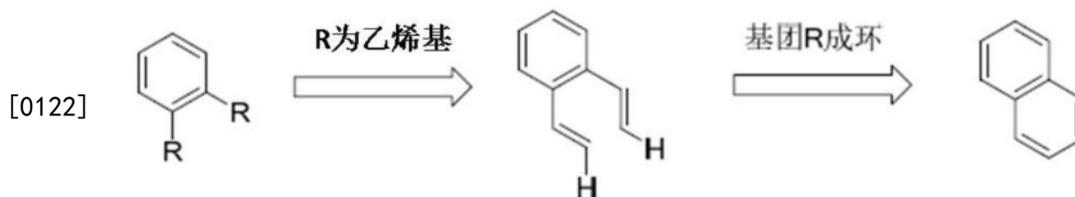
[0117] 在本发明中,所述基团中限定的原子的个数范围,例如3-30个碳原子、6-20个碳原子等,均是指所述基团中原子的个数包括所给出的数值范围内的每个整数,其中所述取代或未取代的具有某个数值范围的碳原子或者所述取代或未取代的具有某个数值范围的环原子的基团,所述具有某个数值范围的原子的个数指的是基团未被取代时的所具有的碳原子数或环原子数的可选择范围。例如,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,即表示所述烷基未被取代时具有1-20个碳原子。又例如,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,即表示所述环烷基未被取代时具有3-20个环碳原子。

[0118] 在本发明提到的化合物中,除非明确限定,例如相邻的取代基能任选地连接形成环,否则所述化合物中相邻的取代基不能连接形成环。在本发明中提到的化合物中,相邻的取代基能任选地连接形成环,既包含相邻的取代基可以连接形成环的情形,也包含相邻的取代基不连接形成环的情形。相邻的取代基能任选地连接形成环时,所形成的环可以是单环或多环,以及脂环、杂脂环、芳环或杂芳环。在这种表述中,相邻的取代基可以是指键合在同一个原子上的取代基、与彼此直接键合的碳原子键合的取代基、或与进一步远离的碳原子键合的取代基。优选的,相邻的取代基是指键合在同一个碳原子上的取代基以及与彼此直接键合的碳原子键合的取代基。

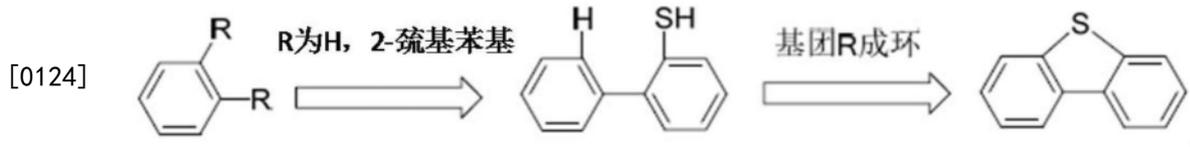
[0119] 相邻的取代基能任选地连接形成环的表述也旨在被认为是指键合在同一个碳原子上的两个取代基通过化学键彼此连接形成环,这可以由下式示例:



[0121] 相邻的取代基能任选地连接形成环的表述也旨在被认为是指与彼此直接键合的碳原子键合的两个取代基通过化学键彼此连接形成环,这可以由下式示例:



[0123] 此外,相邻的取代基能任选地连接形成环的表述也旨在被认为是指,在与彼此直接键合的碳原子键合的两个取代基之一表示氢的情况下,第二取代基键合在氢原子键合至的位置处,从而成环。这由下式示例:



[0125] 基于同一发明构思,本发明还提供了一种化合物配方,所述化合物配方包含如前所述的金属配合物中的任意一种。

[0126] 即,本发明提供的具有 $M(L_a)_m(L_b)_n$ 结构的金属配合物可以和其他的组分进行组合获得一种化合物配方,并能够将所述组合一起进行使用。

[0127] 基于同一发明构思,本发明还提供了电致发光器件,所述电致发光器件包括阳极、阴极以及设置在所述阳极与所述阴极之间的有机层,所述有机层包含目的之一所述的金属配合物中。

[0128] 在一个具体实施方式中,所述有机层为发光层,所述金属配合物是发光材料。

[0129] 在一个具体实施方式中,所述电致发光器件发射红光。

[0130] 在另一个具体实施方式中,所述电致发光器件发射白光。

[0131] 在一个具体实施方式中,所述发光层还包含至少一种主体材料。

[0132] 在一个具体实施方式中,所述金属配合物在发光层中作为掺杂材料的掺杂重量百分比为1%-20%,例如2%、3%、5%、8%、1%、2%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%等。

[0133] 在另一个具体实施方式中,所述发光层还包含至少一种主体材料,所述主体材料包含至少一种选自由以下组成的组的化学基团:苯,吡啶,噻啶,三嗪,咪唑,氮杂咪唑,吡啶咪唑,二苯并噻吩,氮杂二苯并噻吩,二苯并呋喃,氮杂二苯并呋喃,二苯并硒吩,三亚苯,氮杂三亚苯,芴,硅芴,萘,喹啉,异喹啉,喹啉,喹喔啉,菲,氮杂菲,及其组合。

[0134] OLED可以在各种基板上制造,例如玻璃、塑料和金属。图1示意性、非限制性的展示了有机发光装置100。图不一定按比例绘制,图中一些层结构也是可以根据需要省略的。装置100可以包括基板101、阳极110、空穴注入层120、空穴传输层130、电子阻挡层140、发光层150、空穴阻挡层160、电子传输层170、电子注入层180和阴极190。装置100可以通过依序沉积所描述的层来制造。各层的性质和功能以及示例性材料在US7,279,704B2第6-10栏有更详细的描述,上述专利的全部内容通过引用并入本文。

[0135] 如上所述的器件的这些层中的每一个有更多实例。举例来说,以全文引用的方式并入的美国专利第5,844,363号中公开柔性并且透明的衬底-阳极组合。经p掺杂的空穴输送层的实例是以50:1的摩尔比率掺杂有F4-TCNQ的m-MTDATA,如以全文引用的方式并入的美国专利申请公开案第2003/0230980号中所公开的空穴输送层的实例。以全文引用的方式并入的颁予汤普森(Thompson)等人的美国专利第6,303,238号中公开的主体材料的实例。经n掺杂的电子输送层的实例是以1:1的摩尔比率掺杂有Li的BPhen,如以全文引用的方式并入的美国专利申请公开案第2003/0230980号中所公开的电子输送层的实例。以全文引用的方式并入的美国专利第5,703,436号和第5,707,745号公开了阴极的实例,其包括具有例如Mg:Ag等金属薄层与上覆的透明、导电、经溅镀沉积的ITO层的复合阴极。以全文引用的方式并入的美国专利第6,097,147号和美国专利申请公开案第2003/0230980号中更详细地描述阻挡层的原理和使用。以全文引用的方式并入的美国专利申请公开案第2004/0174116号中提供注入层的实例。可以在以全文引用的方式并入的美国专利申请公开案第2004/

0174116号中找到保护层的描述。

[0136] 经由非限制性的实施例提供上述分层结构。OLED的功能可以通过组合以上描述的各种层来实现,或者可以完全省略一些层。它还可以包括未明确描述的其它层。在每个层内,可以使用单一材料或多种材料的混合物来实现最佳性能。任何功能层可以包括几个子层。例如,发光层可以具有两层不同的发光材料以实现期望的发光光谱。

[0137] 在一个具体的实施方式中,OLED可以描述为具有设在阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包括一层或多层。

[0138] OLED也需要封装层,如图2示意性、非限制性的展示了有机发光装置200,其与图1不同的是,阴极190之上还可以包括封装层102,以防止来自环境的有害物质,例如水分和氧气。能够提供封装功能的任何材料都可以用作封装层,例如玻璃或者有机-无机混合层。封装层应直接或间接放置在OLED器件的外部。多层薄膜封装在US7,968,146B2中进行了描述,其全部内容通过引用并入本文。

[0139] 根据本发明的实施例制造的器件可以并入具有该器件的一个或多个电子部件模块(或单元)的各种消费产品中。这些消费产品的一些例子包括平板显示器,监视器,医疗监视器,电视机,广告牌,用于室内或室外照明和/或发信号的灯,平视显示器,完全或部分透明的显示器,柔性显示器,智能电话,平板计算机,平板手机,可穿戴设备,智能手表,膝上型计算机,数码相机,便携式摄像机,取景器,微型显示器,3-D显示器,车辆显示器和车尾灯。

[0140] 本文描述的材料和结构也可以用于前文列出的其它有机电子器件中。

[0141] 如本文所用,“顶部”意指离衬底最远,而“底部”意指离衬底最近。在将第一层描述为“设置”在第二层“上”的情况下,第一层被设置为距衬底较远。除非规定第一层“与”第二层“接触”,否则第一与第二层之间可以存在其它层。举例来说,即使阴极和阳极之间存在各种有机层,仍可以将阴极描述为“设置在”阳极“上”。

[0142] 如本文所用,“溶液可处理”意指能够以溶液或悬浮液的形式在液体介质中溶解、分散或输送和/或从液体介质沉积。

[0143] 当据信配位体直接促成发射材料的光敏性质时,配位体可以称为“光敏性的”。当据信配位体并不促成发射材料的光敏性质时,配位体可以称为“辅助性的”,但辅助性的配位体可以改变光敏性的配位体的性质。

[0144] 据相信,荧光OLED的内部量子效率(IQE)可以通过延迟荧光超过25%自旋统计限制。延迟荧光一般可以分成两种类型,即P型延迟荧光和E型延迟荧光。P型延迟荧光由三重态-三重态消灭(TTA)产生。

[0145] 另一方面,E型延迟荧光不依赖于两个三重态的碰撞,而是依赖于三重态与单重激发态之间的转换。能够产生E型延迟荧光的化合物需要具有极小单-三重态间隙以便能态之间的转化。热能可以激活由三重态回到单重态的转变跃迁。这种类型的延迟荧光也称为热激活延迟荧光(TADF)。TADF的显著特征在于,延迟分量随温度升高而增加。如果逆向系间窜越(RISC)速率足够快速从而最小化由三重态的非辐射衰减,那么回填充单重激发态的分率可能达到75%。总单重态分率可以是100%,远超过电致产生的激子的自旋统计的25%。

[0146] E型延迟荧光特征可以见于激发复合物系统或单一化合物中。不受理论束缚,相信E型延迟荧光需要发光材料具有小单-三重态能隙( $\Delta E_{S-T}$ )。有机含非金属的供体-受体发光材料可能能够实现这点。这些材料的发射通常表征为供体-受体电荷转移(CT)型发射。这些

供体-受体型化合物中HOMO与LUMO的空间分离通常产生小  $\Delta E_{S-T}$ 。这些状态可以包括CT状态。通常,供体-受体发光材料通过将电子供体部分(例如氨基或咪唑衍生物)与电子受体部分(例如含N的六元芳香族环)连接而构建。

[0147] 与其他材料组合

[0148] 本发明描述的用于有机发光器件中的特定层的材料可以与器件中存在的各种其它材料组合使用。这些材料的组合在美国专利申请US2016/0359122A1中第0132-0161段有详细描述,其全部内容通过引用并入本文。其中描述或提及的材料是可以与本文所公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例,并且本领域技术人员可以容易地查阅文献以鉴别可以组合使用的其它材料。

[0149] 本文描述为可用于有机发光器件中的具体层的材料可以与存在于所述器件中的多种其它材料组合使用。举例来说,本文所公开的发光掺杂剂可以与多种主体、输送层、阻挡层、注入层、电极和其它可能存在的层结合使用。这些材料的组合在美国专利申请US2015/0349273A1中的第0080-0101段有详细描述,其全部内容通过引用并入本文。其中描述或提及的材料是可以与本文所公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例,并且本领域技术人员可以容易地查阅文献以鉴别可以组合使用的其它材料。

[0150] 在材料合成的实施例中,除非另外说明,否则所有反应都在氮气保护下进行。所有反应溶剂都无水并且按从商业来源原样使用。合成产物使用本领域常规的一种或多种设备(包括但不限于Bruker的核磁共振仪,Shimadzu的液相色谱仪、液相色谱-质谱联用仪、气相色谱-质谱联用仪、差示扫描量热仪,上海棱光技术的荧光分光光度计,武汉科思特的电化学工作站,安徽贝意克的升华仪等),以本领域技术人员熟知的方法进行了结构确认和特性测试。在器件的实施例中,器件的特性也是使用本领域常规的设备(包括但不限于Angstrom Engineering生产的蒸镀机,苏州弗士达生产的光学测试系统、寿命测试系统,北京量拓生产的椭偏仪等),以本领域技术人员熟知的方法进行测试。由于本领域技术人员均知晓上述设备使用、测试方法等相关内容,能够确定地、不受影响地获得样品的固有数据,因此上述相关内容在本篇专利中不再展开赘述。

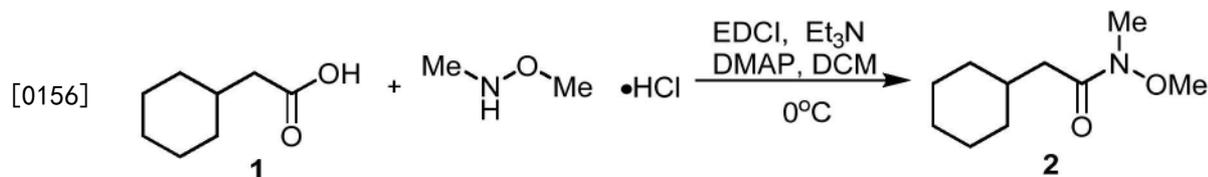
[0151] 基于同一个发明思路,本发明还提供了一种如前所述的电致发光器件的用途,所述电致发光器件应用于电子设备、电子元件模块、有机发光器件或照明面板中。

[0152] 材料合成实施例

[0153] 本发明化合物的制备方法不做限制,典型但非限制地以下述化合物为示例,其合成路线和制备方法如下:

[0154] 合成例1:金属配合物54的合成:

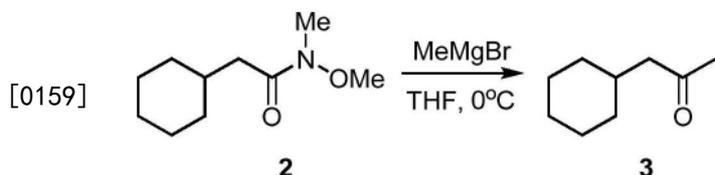
[0155] 步骤1:2-环己基-N-甲氧基-N-甲基乙酰胺的合成:



[0157] 将10g (1eq, 70mmol) 原料1溶解于200mL二氯甲烷,0℃下搅拌,并依次分别加入8.88g二甲基羟胺盐酸盐(1.3eq, 91mmol), 9.42g Et<sub>3</sub>N(1.33eq, 93mmol), 17.44g EDCI(1-乙基-3-(3-二甲基丙胺)碳二亚胺, 1.3eq, 91mmol), 0.86g DMAP(4-二甲氨基吡啶, 0.1eq,

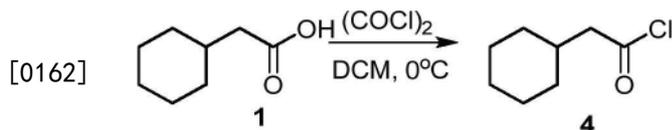
7mmol), 搅拌15小时(过夜), 反应体系缓慢升至室温。将反应液降温至0°C, 缓慢加入100mL 1M/L HCl淬灭反应, 加水稀释, 静置分层, 再用二氯甲烷(100mL×2)萃取, 饱和碳酸钠水溶液洗涤有机相, 饱和氯化钠干燥, 无水硫酸镁干燥, 真空除去有机溶剂, 得到淡黄色液体2-环己基-N-甲氧基-N-甲基乙酰胺(中间体2), 粗品无需纯化, 直接用于下一步。

[0158] 步骤2: 1-环己基-2-丙酮的合成:



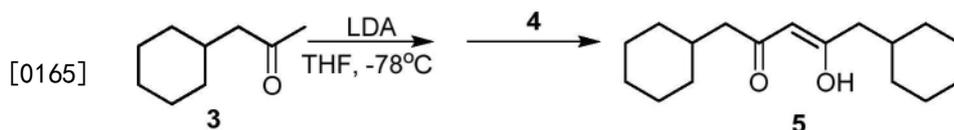
[0160] 将13g中间体2(1eq, 70mmol)溶于110mL超干四氢呋喃, 体系降温至0°C, 氮气置换三次, 向体系中缓慢滴加35mL 3M/L MeMgBr(1.5eq, 105mmol), 0°C下搅拌2小时, TLC显示中间体2完全消失, 向体系中缓慢滴加饱和NH<sub>4</sub>Cl水溶液, 加水稀释, 静置分层, 二氯甲烷(100mL×2)萃取, 饱和氯化钠干燥, 无水硫酸镁干燥, 低温下(<10°C)真空除去有机溶剂, 得到淡黄色液体1-环己基-2-丙酮(中间体3), 两步粗产率83%, 粗品无需纯化, 直接用于下一步。

[0161] 步骤3: 2-环己基乙酰氯的合成:



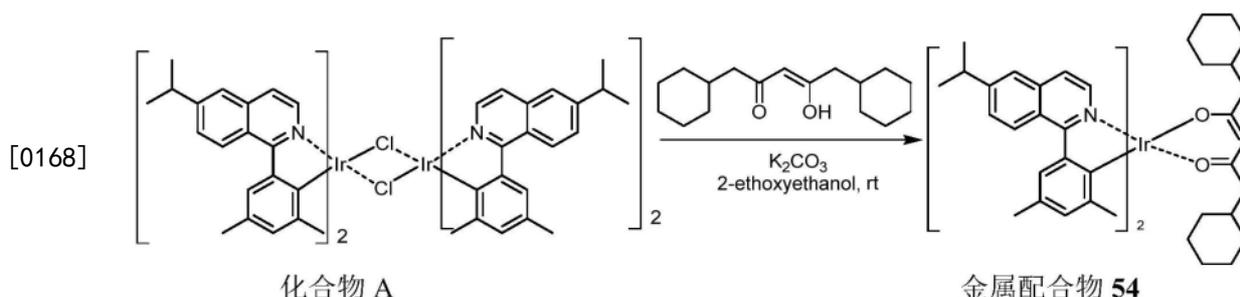
[0163] 将2.24g(1eq, 15.78mmol)原料1溶解于60mL二氯甲烷, 0°C下搅拌, 向体系中加入0.15mL DMF, 并缓慢加入3.05g草酰氯(COCl)<sub>2</sub>(1.5eq, 23.67mmol), 反应产生大量气泡, 缓慢升至室温。至无气泡生成时, 真空除去溶剂, 得2.34g 2-环己基乙酰氯(中间体4), 收率93%, 氮气保护下储存(储存时间不宜过长, 最好处理完直接用于下一步反应)。

[0164] 步骤4: (Z)-1,5-双环己基-2,4-戊二酮的合成:



[0166] 将中间体3(1.7g, 1eq, 12.14mmol)溶于70mL超干THF中, 降温至-78°C, 在氮气氛围中缓慢滴加LDA(1.05eq, 12.75mmol), -78°C下搅拌30分钟。将中间体4(14.57mmol)的THF溶液加入反应体系, 缓慢升至室温, 搅拌6小时, TLC显示中间体4完全消失, 向体系中缓慢滴加饱和NH<sub>4</sub>Cl水溶液, 加水稀释, 静置分层, 乙酸乙酯萃取(50mL×2), 饱和氯化钠溶液洗涤, 无水硫酸镁干燥, 真空除去有机溶剂。经硅胶柱色谱纯化(石油醚:乙酸乙酯体积比为200:1至150:1梯度洗脱), 得到1.28g黄色透明液体(Z)-1,5-双环己基-2,4-戊二酮(中间体5)粗品, 粗产率40%。减压蒸馏, 收集200°C的馏分, 得到1.12g无色透明液体(Z)-1,5-双环己基-2,4-戊二酮(中间体5), 收率35%。

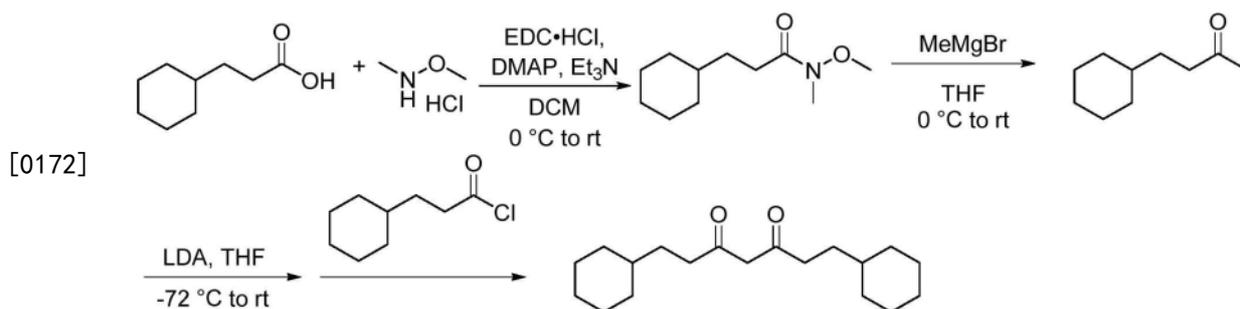
[0167] 步骤5: 金属配合物54的合成:



[0169] 将1.21g (1eq, 0.78mmol) 原料化合物A加入100mL圆底烧瓶中,加入1.08g  $K_2CO_3$  (10eq, 7.8mmol) 和1.03g (Z)-1,5-双环己基-2,4-戊二酮(中间体5) (5eq, 3.9mmol), 加入20mL溶剂, 室温下氮气置换三次, 氮气保护下室温搅拌24小时, 硅藻土过滤, 乙醇洗涤固体至洗涤液无色, 抽滤除去固体吸附的乙醇。真空抽滤下, 将硅藻土上面的红色固体溶于200mL二氯甲烷, 向烧瓶中加入20mL乙醇, 真空除去二氯甲烷, 产物在剩余的乙醇中析出, 过滤, 抽干固体吸附的乙醇。重复上述二氯甲烷-乙醇步骤, 并收集所得红色固体。80°C下在乙腈中回流两小时, 趁热过滤, EA:MeCN=1:2混合溶剂洗涤两次, 得1.2g固体金属配合物54, 收率78%。产物确认为目标产物, 分子量1004.5。

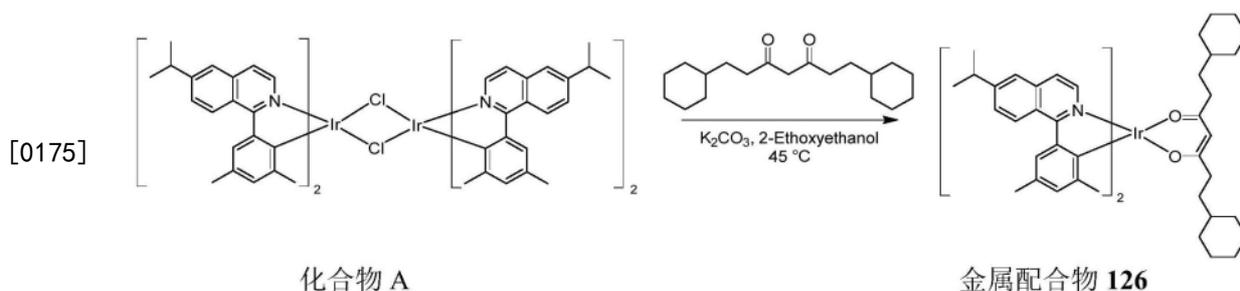
[0170] 合成例2: 金属配合物126的合成:

[0171] 步骤1: 1,7-双环己基庚烷-3,5-二酮的合成:



[0173] 将3-环己基丙酸 (10g, 64mmol, 1eq), 二甲基羟胺盐酸盐 (8.12g, 83.2mmol, 1.3eq), DMAP (782mg, 6.4mmol, 10mol%) 及DCM (160mL) 盛入500mL三口瓶中, 于0°C下冷却, 再向其中分批加入EDC·HCl (1-乙基-3-(3-二甲氨基丙胺) 碳二亚胺), 15.95g, 83.2mmol, 1.3eq), 自然升温过夜反应, TLC监测反应完全后, 加入2N HCl (45mL), 分离有机相, 依次以饱和碳酸钠溶液, 饱和食盐水洗涤, 以无水 $Na_2SO_4$ 干燥, 过滤后浓缩, 得3-环己基-N-甲氧基-N-甲基丙酰胺 (13g, 无色液体)。上述Weinreb酰胺 (13g, 64mmol, 1eq) 的THF (240mL) 溶液于0°C下冷却, 在氮气保护下, 向其中滴加甲基溴化镁溶液 (32mL, 96mmol, 1.5eq), 自然升至室温反应24小时, 加入饱和氯化铵水溶液淬灭反应至澄清, 分离有机相, 以无水 $Na_2SO_4$ 干燥, 过滤后浓缩, 得4-环己基丁-2-酮 (6g, 无色液体)。将上述4-环己基丁-2-酮 (1.48g, 9.6mmol, 1eq) 的THF (24mL) 溶液于-72°C下冷却, 在氮气保护下, 向其中滴加LDA (4.8mL, 9.6mmol, 1eq), 反应30分钟后, 向其中滴加制备好的3-环己基丙酰氯, 添加完毕后自然升温, 过夜反应, 加入饱和氯化铵水溶液淬灭反应至澄清, 分离有机相, 以无水 $Na_2SO_4$ 干燥, 过滤后浓缩, 以石油醚为洗脱剂柱层析分离得1,7-双环己基庚烷-3,5-二酮(中间体6) (1g, 三步收率5.4%, 无色固体)。

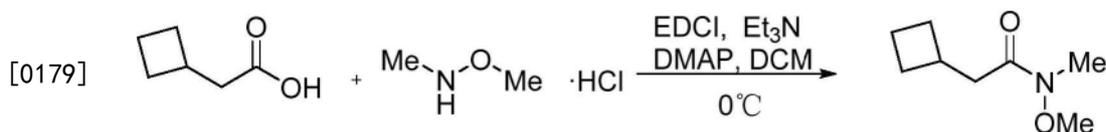
[0174] 步骤2: 金属配合物126的合成:



[0176] 将原料化合物A (559mg, 0.36mmol, 1eq), 1,7-双环己基庚烷-3,5-二酮(中间体6) (321mg, 1.1mmol, 3eq),  $K_2CO_3$  (498mg, 3.6mmol, 10eq) 及2-乙氧基乙醇 (12mL) 混合于100mL单口瓶中,在氮气保护下,于45°C下过夜反应,TLC监测反应完全后,冷却至室温。反应液经硅藻土过滤,适量EtOH洗涤滤饼,用DCM将粗产品溶解至250mL茄型瓶中,向其中加入EtOH(约20mL),在常温下旋除DCM,固体析出,过滤,再以EtOH洗涤,得产物金属配合物126(520mg,收率46%)。产物确认为目标产物,分子量1032.5。

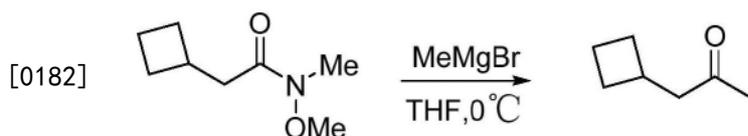
[0177] 合成例3:金属配合物11的合成:

[0178] 步骤1:2-环丁基-N-甲氧基-N-甲基乙酰胺的合成:



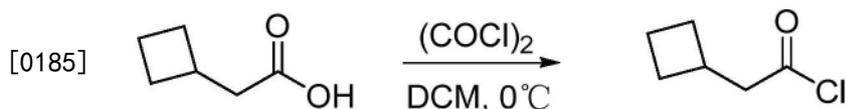
[0180] 将2-环丁基乙酸 (5.0g, 43.8mmol, 1eq), 二甲基羟胺盐酸盐 (5.5g, 56.9mmol, 1.3eq), DMAP (0.54g, 4.4mmol, 0.1eq) 溶解于110mL二氯甲烷中,反应体系置于0°C下搅拌,并依次分别加入EDCI (10.9g, 56.9mmol, 1.3eq),  $Et_3N$  (5.9g, 58.3mmol, 1.33eq), 过夜搅拌,反应体系缓慢升至室温,TLC检测至反应完全,将反应液降温至0°C,缓慢加入1M/LHC1淬灭反应,加水稀释,静置分层,再用二氯甲烷萃取,合并有机相,干燥旋蒸,得到淡黄色液体2-环丁基-N-甲氧基-N-甲基乙酰胺(中间体7) (6.8g, 99%),粗品无需纯化,直接用于下一步反应。

[0181] 步骤2:1-环丁基丙酮的合成



[0183] 将2-环丁基-N-甲氧基-N-甲基乙酰胺(中间体7) (6.8g, 43.8mmol, 1eq) 溶于125mL超干四氢呋喃中,氮气置换三次,体系降温至0°C,向体系中缓慢滴加MeMgBr (21.9mL, 3M/L, 65.7mmol, 1.5eq), 过夜搅拌,TLC检测至原料反应完全,向体系中缓慢滴加饱和 $NH_4Cl$ 水溶液淬灭,分出THF层,水相用二氯甲烷萃取,合并有机相,干燥,旋蒸得到产物1-环丁基丙酮(中间体8) (4.23g, 86.2%),粗品无需纯化,直接用于下一步。

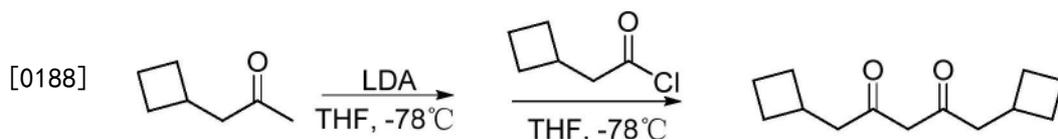
[0184] 步骤3:2-环丁基乙酰氯的合成



[0186] 将1-环丁基丙酮(中间体8) (5.0g, 43.8mmol, 1eq) 溶于30mL二氯甲烷,0°C下搅拌,

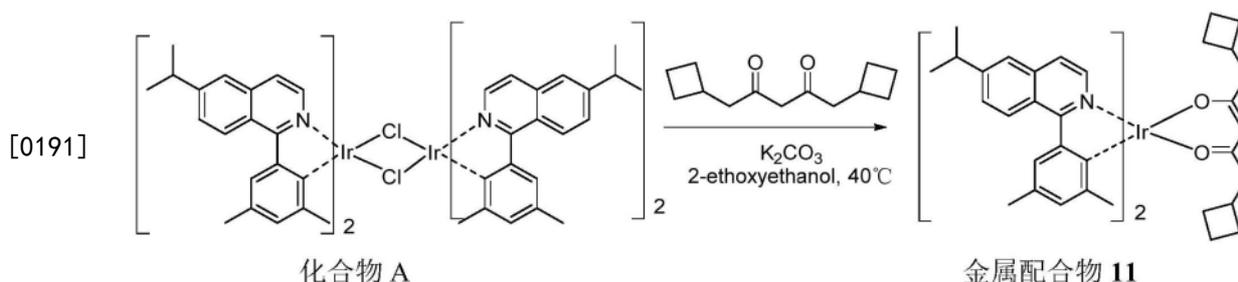
向体系中加入0.5mL DMF,并缓慢加入草酰氯(COCl)<sub>2</sub>(3.8mL,45.2mmol,1.5eq),反应产生大量气泡,缓慢升至室温,至无气泡生成时,旋蒸除去溶剂得到5.5g 2-环丁基乙酰氯(中间体9)收率95%,直接用于下一步反应。

[0187] 步骤4:1,5-双环丁基-2,4-戊二酮的合成



[0189] 将2-环丁基丙酮(中间体8)(4.23g,37.7mmol,1eq)溶于125mL超干THF中,体系用氮气置换,降温至-78°C,向其中缓慢滴加LDA(二异丙基氨基锂,22.6mL,2.0M,45.2mmol,1.2eq),-78°C下搅拌30分钟。将2-环丁基乙酰氯(中间体9)(43.8mmol,1.16eq)加入反应体系,缓慢升至室温,过夜搅拌,TLC检测至2-环丁基丙酮(中间体8)完全消失。向体系中缓慢滴加饱和NH<sub>4</sub>Cl水溶液淬灭反应,分液,乙酸乙酯萃取水相,合并有机相并干燥,旋蒸除去有机溶剂后柱层析分离得到产物1,5-双环丁基戊烷-2,4-二酮(中间体10)(3.8g,48.6%)。

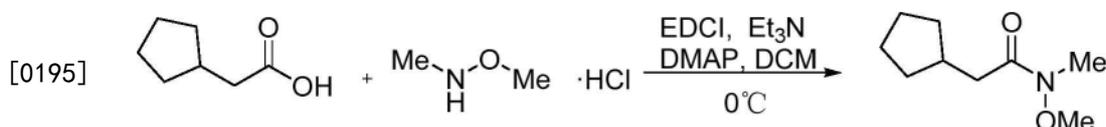
[0190] 步骤5:金属配合物11的合成:



[0192] 将原料化合物A(1.3g,0.84mmol,1eq),1,5-双环丁基戊烷-2,4-二酮(中间体10)(700mg,3.36mmol,4eq),碳酸钾(1.16g,8.4mmol,10eq)溶于24mL乙二醇乙醚中,置换氮气三次,40°C下搅拌24小时。沉淀物通过硅藻土过滤并用乙醇洗涤。向所得固体加入二氯甲烷并收集滤液。然后加入乙醇并将得到的溶液浓缩,但不浓缩干。过滤之后得到粗产物,通过乙腈洗涤进一步纯化得到金属配合物11(1.45g,92.5%)。产物确认为目标产物,分子量为948.4。

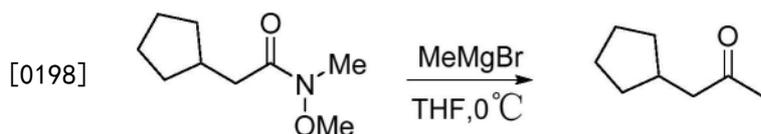
[0193] 合成例4:金属配合物30的合成:

[0194] 步骤1:2-环戊基-N-甲氧基-N-甲基乙酰胺的合成



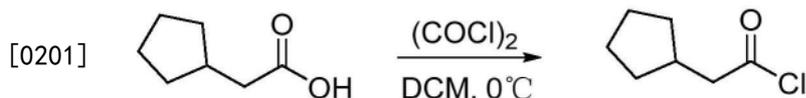
[0196] 将2-环戊基乙酸(10g,78.0mmol),二甲基羟胺盐酸盐(9.9g,101.4mmol),DMAP(0.953g,7.8mmol)溶解于195mL二氯甲烷中,反应体系置于0°C下搅拌,并依次加入EDCI(19.4g,101.4mmol),Et<sub>3</sub>N(10.5g,103.7mmol),过夜搅拌,反应体系缓慢升至室温,TLC检测至反应完全,将反应液降温至0°C,缓慢加入1M/L HCl淬灭反应,加水稀释,静置分层,再用二氯甲烷萃取,合并有机相,干燥旋蒸,得到淡黄色液体2-环戊基-N-甲氧基-N-甲基乙酰胺(中间体11)(13.3g,99%),粗品无需纯化,直接用于下一步反应。

[0197] 步骤2:1-环戊基丙酮的合成



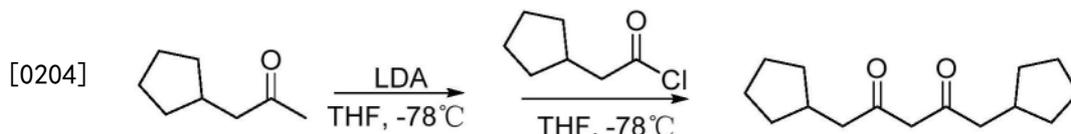
[0199] 将原料2-环戊基-N-甲氧基-N-甲基乙酰胺(中间体11)(13.3g,78mmol)溶于220mL超干四氢呋喃中,置换氮气三次,体系降温至0℃,向体系中缓慢滴加MeMgBr(39mL,3M/L,117mmol),搅拌过夜,TLC检测至原料反应完全,向体系中缓慢滴加饱和NH<sub>4</sub>Cl水溶液淬灭,分液,水相用二氯甲烷萃取,合并有机相,干燥,旋蒸得1-环戊基丙酮(中间体12)(9.34g,95%),粗品无需纯化,直接用于下一步。

[0200] 步骤3:2-环戊基乙酰氯的合成



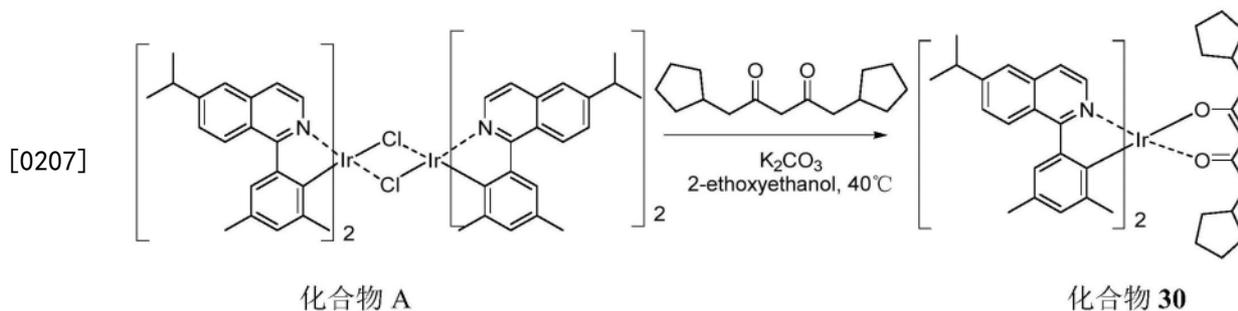
[0202] 将2-环戊基乙酸(5.87g,45.8mmol)溶于27mL二氯甲烷,0℃下搅拌,向体系中加入0.5mL DMF,并缓慢加入草酰氯(COCl)<sub>2</sub>(4.2mL,49.7mmol),反应产生大量气泡,缓慢升至室温,至无气泡生成时,旋蒸除去溶剂得到6.24g 2-环戊基乙酰氯(中间体13),收率93%,直接用于下一步反应。

[0203] 步骤4:1,5-双环戊基-2,4-戊二酮的合成



[0205] 将1-环戊基丙酮(中间体12)(4.81g,38.2mmol)溶于127mL超干THF中,体系抽真空换氮气,降温至-78℃,向其中缓慢滴加LDA(21mL,2.0M,42.0mmol),-78℃下搅拌30分钟。将2-环戊基乙酰氯(中间体13)(45.8mmol)加入反应体系,缓慢升至室温,过夜搅拌,TLC检测至1-环戊基丙酮(中间体12)完全消失。向体系中缓慢滴加饱和NH<sub>4</sub>Cl水溶液淬灭反应,分液,乙酸乙酯萃取水相,合并有机相并干燥,旋蒸除去有机溶剂后经柱层析分离得到1,5-双环戊基-2,4-戊二酮(中间体14)(3g,33.57%)。

[0206] 步骤5:金属配合物30的合成:



[0208] 将原料化合物A(844mg,0.54mmol),1,5-双环戊基戊烷-2,4-二酮(中间体14)(524mg,2.17mmol),碳酸钾(749mg,5.4mmol)溶于15mL乙二醇乙醚中,置换氮气三次,40℃下搅拌24小时。沉淀物通过硅藻土过滤并用乙醇洗涤。向所得固体加入二氯甲烷并收集滤液。然后加入乙醇并将得到的溶液浓缩,但不浓缩干。过滤之后得到粗产物,通过乙腈洗涤进一步纯化得到金属配合物30(960mg,92%)。产物确认为目标产物,分子量976.5。

[0209] 本领域技术人员应该知晓,上述制备方法只是示例性的例子,本领域技术人员能够通过对其改进从而获得本发明的其他化合物结构。

[0210] 器件实施例

[0211] 在本实施例中,提供一种电致发光器件,其制备方法如下:

[0212] 器件实施例1

[0213] 首先,清洗玻璃基板,其具有120nm厚的铟锡氧化物(ITO)阳极,然后用氧等离子体和UV臭氧处理。处理后,将基板在手套箱中烘干以除去水分。然后将基板安装在基板支架上并装入真空室中。下面指定的有机层,在真空度约为 $10^{-8}$ 托的情况下以0.2-2埃/秒的速率通过热真空蒸镀依次在ITO阳极上进行蒸镀。化合物HI用作空穴注入层(HIL),厚度为100 Å。化合物HT用作空穴传输层(HTL),厚度为400 Å。化合物EB用作电子阻挡层(EBL),厚度为50 Å。然后,本发明金属配合物54,被掺杂在主体化合物RH中用作发光层(EML),厚度为400 Å。化合物HB用作空穴阻挡层(HBL),厚度为50 Å。在HBL上,沉积化合物ET和8-羟基喹啉-锂(Liq)的混合物作为电子传输层(ETL),厚度为350 Å。最后,沉积1nm厚的Liq作为电子注入层,并沉积120nm的Al作为阴极。然后将该器件转移回手套箱,并用玻璃盖和吸湿剂封装以完成该器件。

[0214] 器件实施例2

[0215] 器件实施例2的制备方法与器件实施例1相同,区别仅在于利用本发明金属配合物126替代器件实施例1中的本发明金属配合物54。

[0216] 器件实施例3

[0217] 器件实施例3的制备方法与器件实施例1相同,区别仅在于利用本发明金属配合物30替代器件实施例1中的本发明金属配合物54。

[0218] 器件实施例4

[0219] 器件实施例4的制备方法与器件实施例1相同,区别仅在于利用本发明金属配合物11替代器件实施例1中的本发明金属配合物54。

[0220] 器件比较例1

[0221] 器件比较例1的制备方法与器件实施例1相同,区别仅在于利用化合物RD替代器件实施例1中的本发明金属配合物54。

[0222] 器件层结构和厚度如下表所示。其中所用材料不止一种的,是不同化合物以其记载的重量比例掺杂得到的。

[0223] 由于掺杂比例为3%时,是比较例1性能最优的比例,因此,本发明以3%的掺杂比例进行对比分析,但是本发明并不限于3%的掺杂比例。

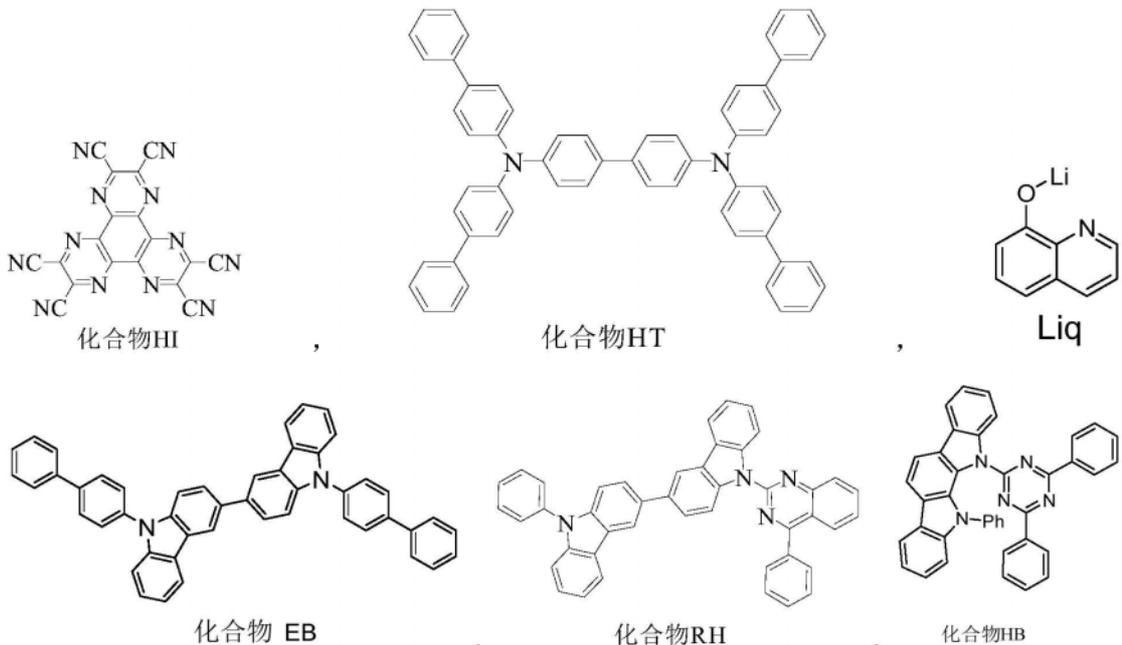
[0224] 表1器件实施例和比较例的器件结构

[0225]

器件编号	HIL	HTL	EBL	EML	HBL	ETL
比较例 1	化合物 HI (100 Å)	化合物 HT (400 Å)	化合物 EB (50 Å)	化合物 RH:化合物 RD (97:3) (400 Å)	化合物 HB (50 Å)	化合物 ET:Liq (40:60) (350 Å)
实施例 1	化合物 HI (100 Å)	化合物 HT (400 Å)	化合物 EB (50 Å)	化合物 RH:金属配合物 54 (97:3) (400 Å)	化合物 HB (50 Å)	化合物 ET:Liq (40:60) (350 Å)
实施例 2	化合物 HI (100 Å)	化合物 HT (400 Å)	化合物 EB (50 Å)	化合物 RH:金属配合物 126 (97:3) (400 Å)	化合物 HB (50 Å)	化合物 ET:Liq (40:60) (350 Å)
实施例 3	化合物 HI (100 Å)	化合物 HT (400 Å)	化合物 EB (50 Å)	化合物 RH:金属配合物 30 (97:3) (400 Å)	化合物 HB (50 Å)	化合物 ET:Liq (40:60) (350 Å)
实施例 4	化合物 HI (100 Å)	化合物 HT (400 Å)	化合物 EB (50 Å)	化合物 RH:金属配合物 11 (97:3) (400 Å)	化合物 HB (50 Å)	化合物 ET:Liq (40:60) (350 Å)

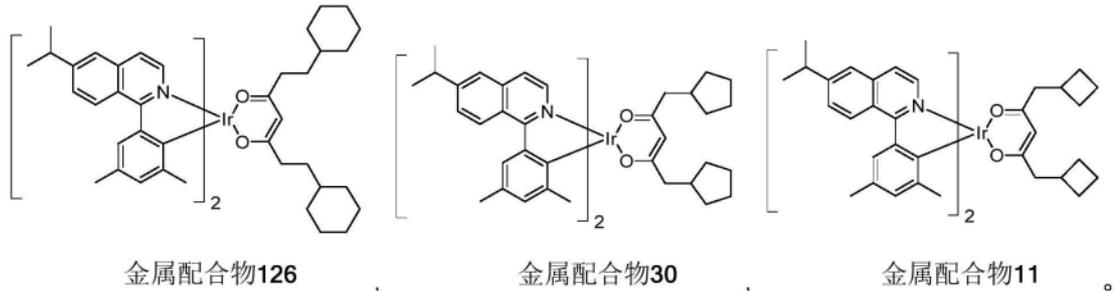
[0226] 器件中使用的材料结构如下所示：

[0227]





[0228]



[0229] 性能测试:

[0230] 测量器件的IVL(电流-电压-亮度)特性。表2示出了在1000尼特下测量的CIE数据,最大发射波长( $\lambda_{\max}$ ),半峰宽(FWHM),电流效率(CE)及外部量子效率(EQE)数据;性能测试结果如表2所示。

[0231] 表2器件数据

器件编号	CIE (x, y)	$\lambda_{\max}$ (nm)	FWHM (nm)	CE (cd/A)	EQE (%)
比较例 1	(0.684, 0.315)	625	54.7	19.05	23.61
实施例 1 (金属配合物 54)	(0.682, 0.317)	625	52.1	20.09	23.86
实施例 2 (金属配合物 126)	(0.683, 0.316)	625	54.3	20.02	24.27
实施例 3 (金属配合物 30)	(0.683, 0.316)	625	52.7	20.66	24.96
实施例 4 (金属配合物 11)	(0.684, 0.315)	626	53.4	19.95	24.44

[0232] 讨论:

[0234] 从表2中可以看出,通过改变二酮辅助配体上环烷基取代基以及环烷基与羰基碳原子之间碳原子的个数,能够维持化合物的 $\lambda_{\max}$ 基本不变,对器件发光颜色进行微调。与比较例对比,比较例半峰宽是54.7nm,而实施例的半峰宽在52.1nm-54.3nm范围内,可知实施例的半峰宽FWHM有不同程度的变窄,使用本发明金属配合物的器件的发光颜色更饱和一些;比较例的电流效率为19.05cd/A,由表中数据可知,四个实施例的电流效率均大于19.05cd/A,同时,四个实施例的外部量子效率均大于比较例的23.61%,所以,使用本发明金属配合物的器件的电流效率(CE)及外部量子效率(EQE)较比较例1均有提升,凸现了本发明的独特性和重要性。

[0235] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的金属配合物、包含其的电致

发光器件及其用途,但本发明并不局限于上述实施例,即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

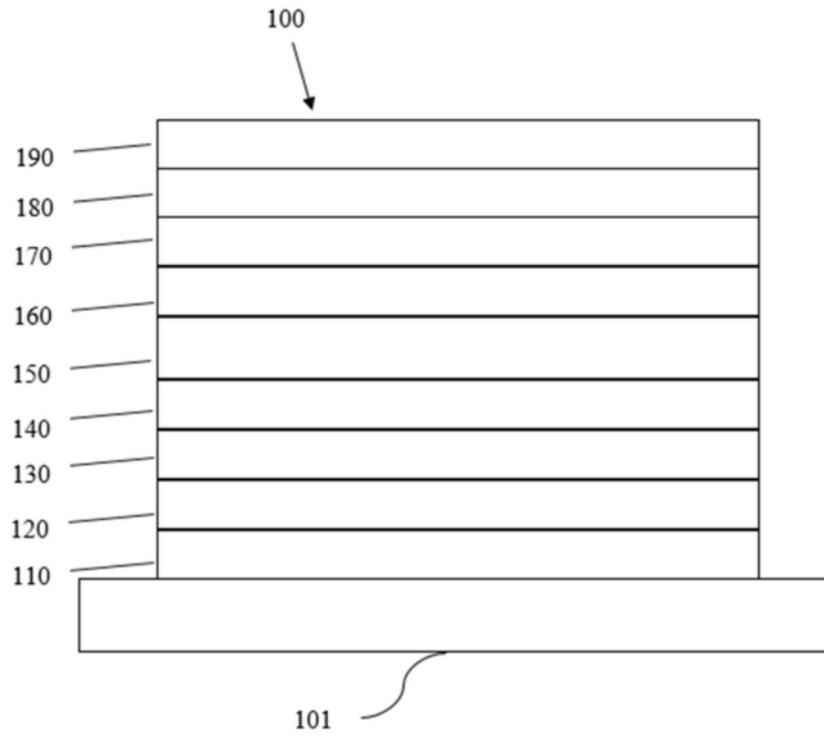


图1

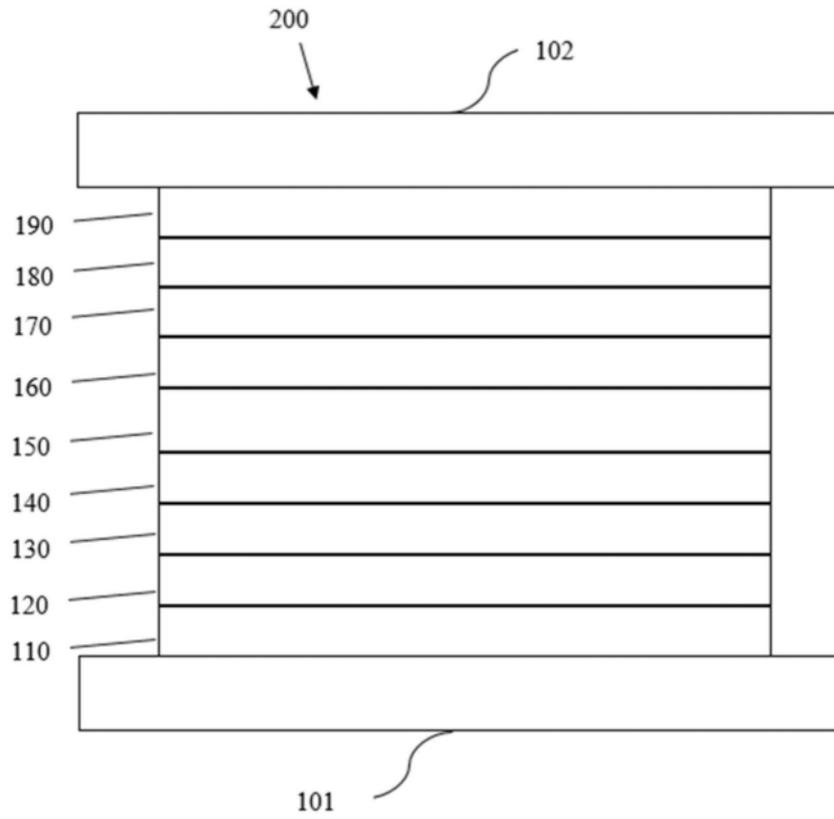


图2