



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113024607 B

(45) 授权公告日 2023.12.01

(21) 申请号 202011301116.0

(22) 申请日 2020.11.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113024607 A

(43) 申请公布日 2021.06.25

(66) 本国优先权数据
201911341877.6 2019.12.24 CN

(73) 专利权人 广州华睿光电材料有限公司
地址 510663 广东省广州市高新技术产业
开发区科学城科丰路31号华南新材料
创新园G8栋602号

(72) 发明人 梁志明 李炎 许洋华

(74) 专利代理机构 深圳紫藤知识产权代理有限
公司 44570

专利代理师 孔翰

(51) Int.Cl.

G07F 15/00 (2006.01)

G09K 11/06 (2006.01)

G08G 61/12 (2006.01)

H10K 50/16 (2023.01)

H10K 50/12 (2023.01)

H10K 50/11 (2023.01)

H10K 85/30 (2023.01)

(56) 对比文件

GB 201221085 D0, 2013.01.09

JP 2014170820 A, 2014.09.18

CN 107849062 A, 2018.03.27

CN 109790193 A, 2019.05.21

审查员 秦茜

权利要求书5页 说明书39页

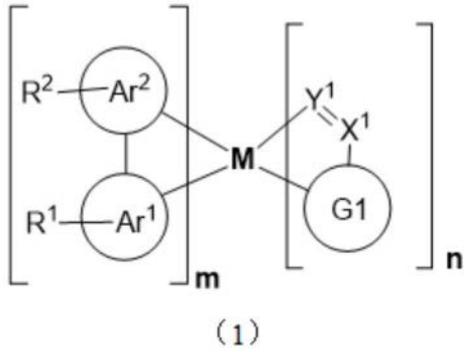
(54) 发明名称

过渡金属配合物、聚合物、混合物、组合物及
有机电子器件

(57) 摘要

本发明公开了一种过渡金属配合物、聚合物、混合物、组合物及有机电子器件。按照本发明所述的过渡金属配合物,作为发光层掺杂材料,用于有机电子器件,特别是OLED中时,能提高器件的发光效率和寿命。

1. 一种过渡金属配合物,其特征在于:具有如通式(1)所示的结构:



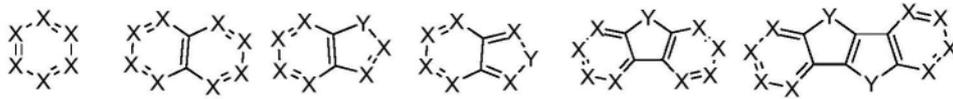
其中:

Y¹选自O;

M选自铱或铂;

m选自0或1或2;n选自1或2或3;

Ar¹,Ar²各自独立地选自如下基团:



其中,X选自CR⁴或N;

Y选自CR⁴R⁵,NR⁴或O;

R⁴-R⁵每次出现时,独立选自H,D,或具有1至30个C原子的直链烷基或者苯基,其中一个或多个R⁴、R⁵可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环;

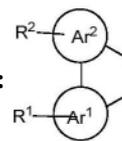
G1选自苯环,或者苯并咪唑基团;

X¹选自N、SR³或SeR³;

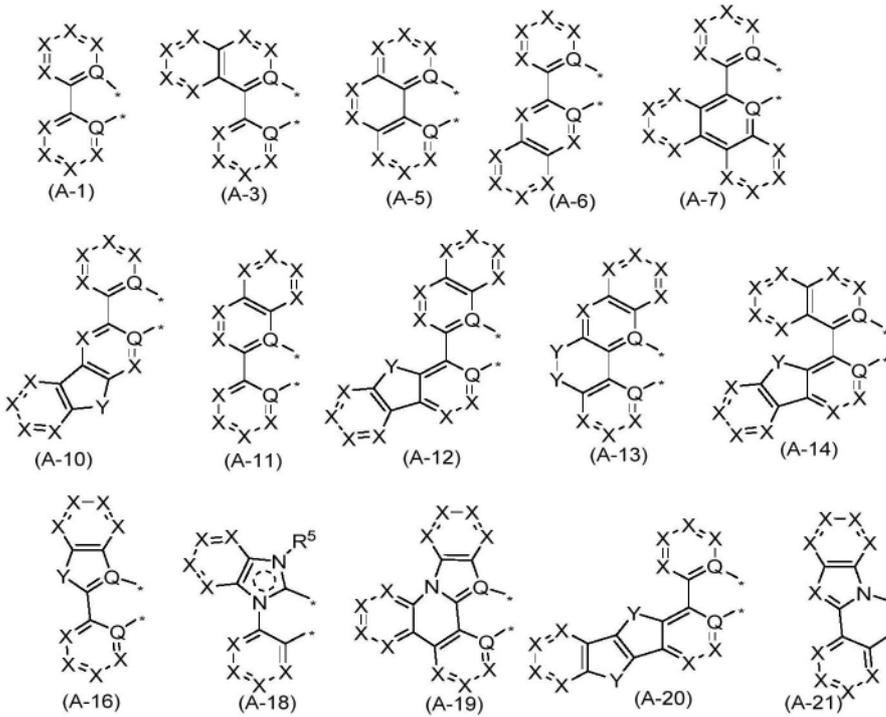
R¹-R²每次出现时,独立选自H;

R³每次出现时,独立选自H,D,或者具有3至30个C原子的环状的烷基、或者具有6至10个环原子的芳族环系,其中,R³可以与G1键合成环。

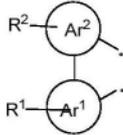
2. 根据权利要求1所述的过渡金属配合物,其特征在于:

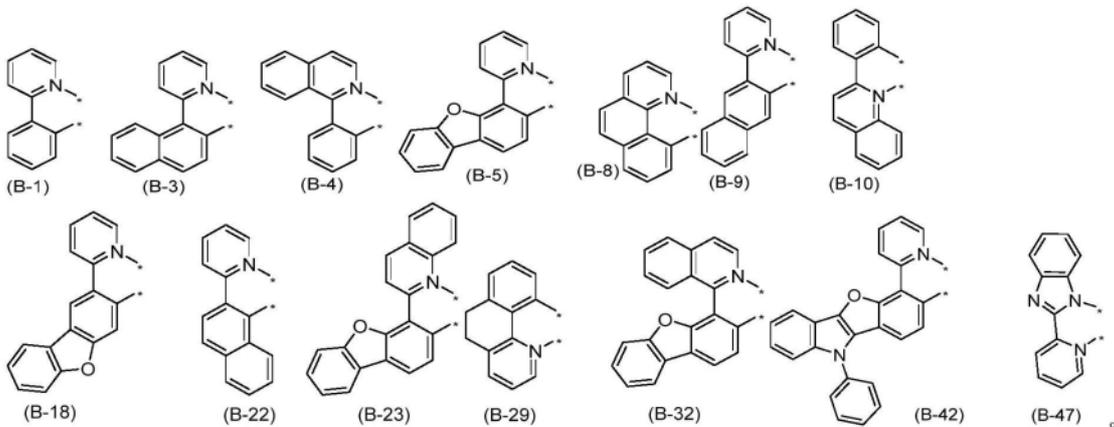


选自以下任一结构:

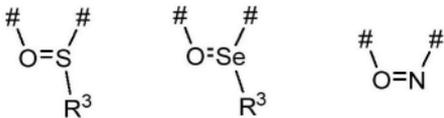


其中, Q选自C或N。

3. 根据权利要求2所述的过渡金属配合物, 其特征在于:  选自以下任一结构:

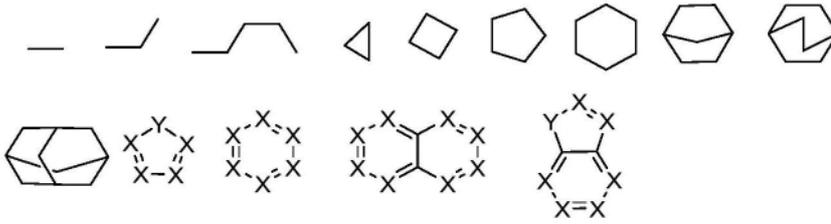


4. 根据权利要求1所述的过渡金属配合物, 其特征在于: $X^1 = Y^1$ 选自以下结构:



其中, #为连接位点。

5. 根据权利要求4所述的过渡金属配合物, 其特征在于: R^3 选自以下基团:



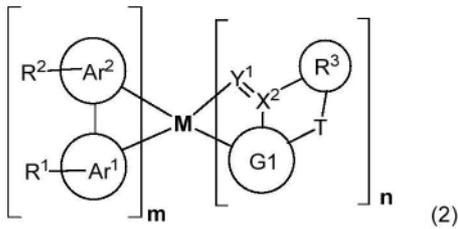
其中,

X选自CR⁴;

Y选自CR⁴R⁵, NR⁴或O;

R⁴-R⁵每次出现时,独立选自H或D,其中一个或多个R⁴、R⁵可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环。

6. 根据权利要求1所述的过渡金属配合物,其特征在于:通式(1)选自通式(2):

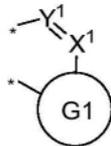


其中:

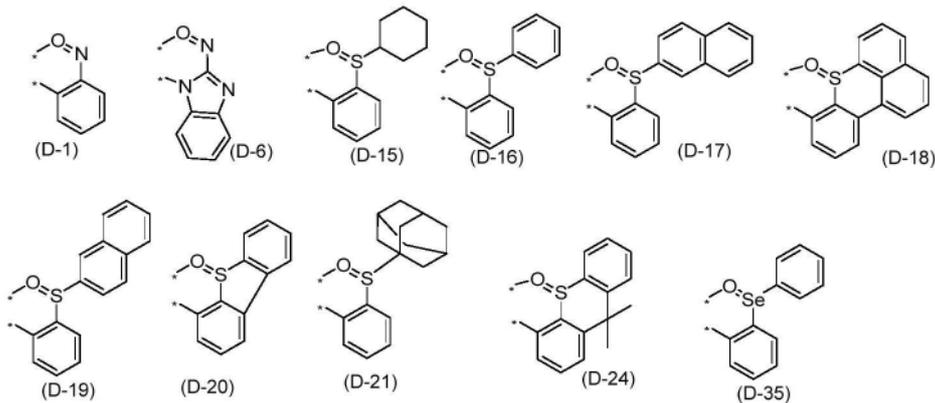
X²选自S;

T选自单键;

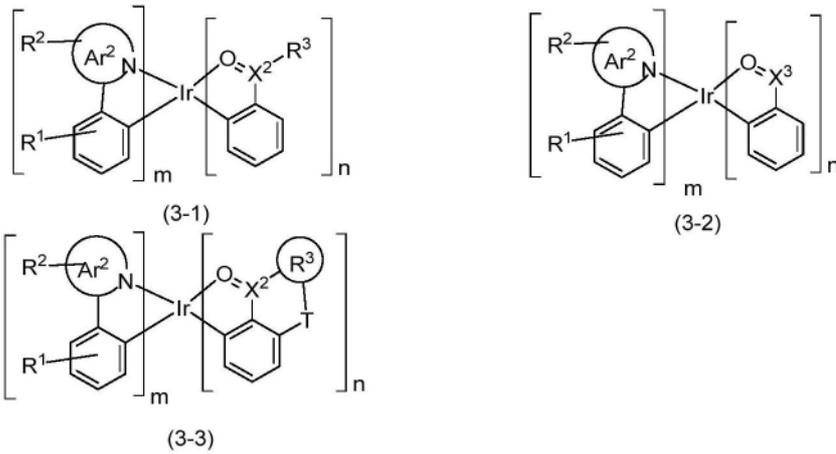
R³选自苯环或者具有5至10个环原子的稠环芳基。

7. 根据权利要求1-5任一项所述的过渡金属配合物,其特征在于:  选自以下任一

结构:



8. 根据权利要求1-6任一项所述的过渡金属配合物,其特征在于:通式(1)选自通式(3-1) - (3-3)任一结构:



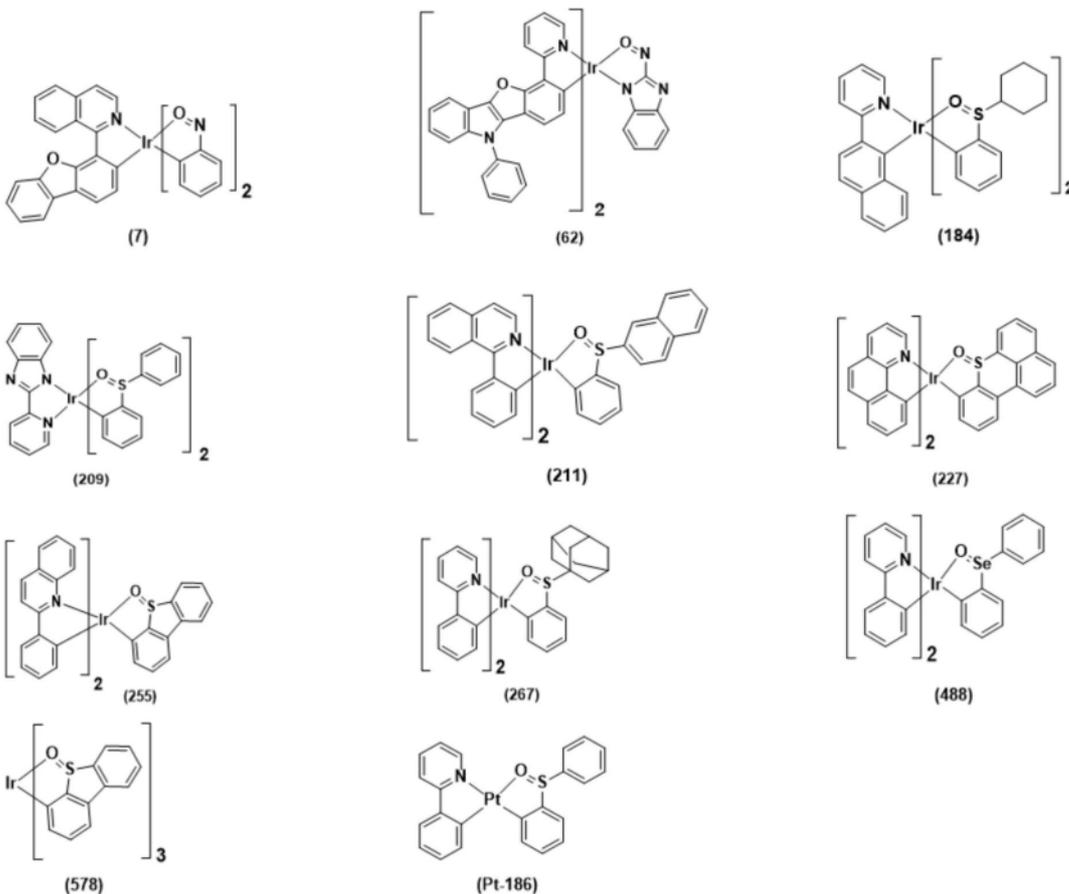
其中：

X²选自S或Se；

X³选自N；

Ar²选自具有5至10个环原子的含N杂芳香基团。

9. 根据权利要求1-6任一项所述的过渡金属配合物,其特征在于:所述过渡金属配合物包括如下化合物中的任意一种:



10. 一种混合物,其特征在于,所述混合物包括如权利要求1-9中任一项所述的过渡金属配合物,及至少一种有机功能材料,所述的有机功能材料选自空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料、发光体、主体材料或掺杂

材料。

11. 一种组合物,其特征在于,所述组合物包含一种如权利要求1-9中任一项所述的过渡金属配合物或如权利要求10所述的混合物,及至少一种有机溶剂。

12. 一种有机电子器件,其特征在于,所述有机电子器件包含至少一个功能层,所述功能层包含一种如权利要求1-9中任一项所述的过渡金属配合物或如权利要求10所述的混合物或所述功能层由权利要求11所述的组合物制备而成。

过渡金属配合物、聚合物、混合物、组合物及有机电子器件

[0001] 本申请要求于2019年12月24日提交中国专利局、申请号为201911341877.6、发明名称为“金属配合物及其在有机电子器件中的应用”的中国专利申请的优先权,其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0002] 本发明涉及有机电致发光领域,具体涉及一种过渡金属配合物、聚合物、混合物、组合物及有机电子器件。

背景技术

[0003] 在平板显示器和照明应用中,有机发光二极管(OLED)具有低成本、轻重量、低工作电压、高亮度、颜色可调性、宽视角、易装配以及低能量消耗的优势,因而成为最有发展潜力的显示技术。为了提高有机发光二极管的发光效率,各种基于荧光和磷光发光材料体系已被开发出来。使用荧光材料的有机发光二极管,具有较高可靠性,但在电场激发下其内部电致发光量子效率被限制为25%。与此相反,因为激子的单重激发态和三重激发态的分支比为1:3,使用磷光材料的有机发光二极管几乎可以取得100%的内部发光量子效率。对于小分子OLED来说,通过掺杂重金属中心来有效地获取三重态激发,这提高了自旋轨道偶合并由此系间窜越到三重态。

[0004] 基于金属铱(III)的配合物是广泛用于高效率OLED的一类材料,具有较高的效率和稳定性。Baldo等人报道了使用fac-三(2-苯基吡啶)铱(III) [Ir(ppy)₃]作为磷光发光材料,4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(4,4'-N,N'-diarbazole-biphenyl) (CBP)为基质材料的高量子效率的OLED(Appl.Phys.Lett.1999,75,4)。磷光发光材料的另一实例是天蓝色配合物双[2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C2]-吡甲酸铱(III) (FIrpic),其掺杂到高三重态能量基质中时表现出在大约溶液中60%和在固体膜中几乎100%的极高光致发光量子效率(Appl.Phys.Lett.2001,79,2082)。尽管基于2-苯基吡啶及其衍生物的铱(III)体系已经大量用于制备OLED,但器件性能,特别是寿命仍需提高。

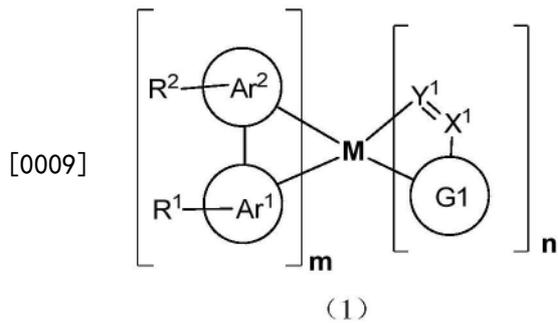
[0005] 因此人们希望开发此类新型高性能金属配合物,以进一步提高器件的使用寿命。

发明内容

[0006] 鉴于上述现有技术的不足,需要改善金属有机配合物的稳定性和有机发光器件寿命,本发明的目的在于提供一种过渡金属配合物、聚合物、混合物、组合物及其有机电子器件。这是一类合成简单、结构新颖和性能较好的金属有机配合物发光材料。

[0007] 技术方案如下:

[0008] 一种过渡金属配合物,如通式(1)所示:



[0010] 其中：

[0011] M选自铌、钼、金、钨、铈、铉、铊、铋、铜、银、锌、钨或钼；

[0012] m选自0或1或2；n选自1或2或3；

[0013] Ar^1, Ar^2 选自取代或未取代具有6至30个环原子的芳香基团，取代或未取代具有5至30个环原子杂芳香基团或者取代或未取代具有5至30个环原子非芳香族环系；

[0014] G1选自取代或未取代具有6至30个环原子的芳香基团，取代或未取代具有5-30个环原子杂芳香基团或者取代或未取代具有5-30个环原子非芳香族环系；

[0015] X^1 选自N、 SR^3 、 SiR^3 、B或 SeR^3 ；

[0016] Y^1 选自O或S或Se；

[0017] R^1-R^3 每次出现时，独立选自H、D，或具有1至30个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，或者具有3至30个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者是甲硅烷基基团，或具有1至30个C原子的取代的酮基基团，或具有2至30个C原子的烷氧基羰基基团，或具有7至30个C原子的芳氧基羰基基团，氰基基团，氨基甲酰基基团，卤甲酰基基团，甲酰基基团，异氰基基团，异氰酸酯基团，硫氰酸酯基团或异硫氰酸酯基团，羟基基团，硝基基团， CF_3 基团，Cl，Br，F，可交联的基团或者具有5至40个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系，或具有5至40个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，或这些体系的组合，其中 R^1-R^2 可以彼此键合成环， R^3 可以与G1键合成环。

[0018] 一种聚合物，至少包含一个如上所述的过渡金属配合物为重复单元。

[0019] 一种混合物，包含一种如上所述的过渡金属配合物或聚合物及至少另一种有机功能材料。所述的另一种的有机功能材料可选自空穴注入材料(HIM)、空穴传输材料(HTM)、电子传输材料(ETM)、电子注入材料(EIM)、电子阻挡材料(EBM)、空穴阻挡材料(HBM)、发光材料(Emitter)、主体材料(Host)或掺杂材料(Dopants)等。

[0020] 一种组合物，所述组合物包含一种如上述的含磷氧基团的过渡金属配合物或如上所述的聚合物或混合物，及至少一种有机溶剂。

[0021] 一种有机电子器件，包含至少一功能层，所述功能层包含一种按照上述的含磷氧基团的过渡金属配合物或聚合物或混合物或由上述组合物制备而成。

[0022] 有益效果：

[0023] 按照本发明所述的金属有机配合物用于OLED中，特别是作为发光层掺杂材料，能提供较高的发光效率和器件寿命。由于金属有机配合物包含含有杂原子的双键，因此具有优秀的电子传输能力，可提高器件的亮度和电流效率，并同时降低启动电压令器件寿命提高。

具体实施方式

[0024] 本发明提供一种过渡金属配合物、聚合物、混合物、组合物及其有机电子器件,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0025] 在本发明中,组合物、印刷油墨或油墨具有相同的含义,它们之间可以互换。

[0026] 在本发明中,主体材料、基质材料、Host或Matrix材料具有相同的含义,它们之间可以互换。

[0027] 在本发明中,金属有机络合物、金属有机配合物、有机金属配合物、过渡金属配合物具有相同的含义,可以互换。

[0028] 在本发明中,“取代”表示被取代基中的氢原子被取代基所取代。

[0029] 在本发明中,“环原子数”表示原子键合成环状而得到的结构化合物(例如,单环化合物、稠环化合物、交联化合物、碳环化合物、杂环化合物)的构成该环自身的原子之中的原子数。该环被取代基所取代时,取代基所包含的原子不包括在成环原子内。关于以下所述的“环原子数”,在没有特别说明的条件下也是同样的。例如,苯环的环原子数为6,萘环的环原子数为10,噻吩基的环原子数为5。

[0030] 本发明中,“取代或未取代”表示所定义的基团可以被取代,也可以不被取代。当所定义的基团被取代时,应理解为任选被本领域可接受的基团所取代,包括但不限于: C_{1-30} 烷基、含有3-20个环原子的杂环基、含有5-20个环原子的芳基、含有5-20个环原子的杂芳基、硅烷基、羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、-NRR'、氰基、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、三氟甲基、硝基或卤素,且上述基团也可以进一步被本领域可接受取代基取代;可理解的,-NRR'中的R和R'各自独立地为本领域可接受的基团所取代,包括但不限于H、 C_{1-6} 烷基、含有3-8个环原子的环烷基、含有3-8个环原子的杂环基、含有5-20个环原子的芳基或含有5-10个环原子的杂芳基;所述 C_{1-6} 烷基、含有3-8个环原子的环烷基、含有3-8个环原子的杂环基、含有5-20个环原子的芳基或含有5-10个环原子的杂芳基任选进一步被一个或多个以下基团取代: C_{1-6} 烷基、含有3-8个环原子的环烷基、含有3-8个环原子的杂环基、卤素、羟基、硝基或氨基。

[0031] 在本发明中,芳香族、芳族、芳香基团具有相同的含义,他们之间可以互换。

[0032] 在本发明中,杂芳香族、杂芳族、杂芳香基团具有相同的含义,他们之间可以互换。

[0033] 芳香基团指至少包含一个芳香环的烃基,包括单环基团和多环的环系统。杂芳香基团指包含至少一个杂芳环的烃基(含有杂原子),包括单环基团和多环的环系统。这些多环的环可以具有两个或多个环,其中两个碳原子被两个相邻的环共享,即稠环。多环的这些环种,至少一个是芳香基团的或杂芳香基团的。对于本发明的目的,芳香基团或杂芳香基团不仅包括芳香基或杂芳香基的体系,而且,其中多个芳基或杂芳基也可以被短的非芳族单元间断(<10%的非H原子,特别是小于5%的非H原子,比如C、N或O原子)。因此,比如9,9'-螺二芴、9,9'-二芳基芴、三芳胺、二芳基醚等基团,对于该发明目的同样认为是芳香基团。

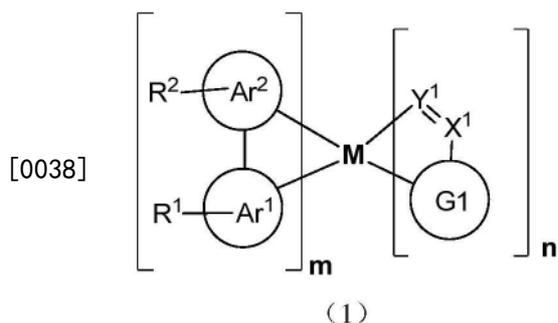
[0034] 具体地,芳香基团的例子有:苯、萘、蒽、菲、二萘嵌苯、并四苯、芘、苯并芘、三亚苯、芘、芴、及其衍生物。

[0035] 具体地,杂芳香基团的例子有:咪喃、苯并咪喃、噻吩、苯并噻吩、吡咯、吡唑、三唑、咪唑、恶唑、恶二唑、噻唑、四唑、吡啶、咪唑、吡咯并咪唑、吡咯并吡咯、噻吩并吡咯、噻吩并

噻吩、呋喃并吡咯、呋喃并呋喃、噻吩并呋喃、苯并异恶唑、苯并异噻唑、苯并咪唑、吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、三嗪、喹啉、异喹啉、邻二氮萘、喹喔啉、菲啶、伯啶、喹唑啉、喹唑啉酮、及其衍生物。

[0036] 非芳香族环系在环系中包含1-10个碳原子,进一步包含1-6个碳原子,不仅包括饱和而且包括部分不饱和的环状基团,它们可以未被取代或被基团R单或多取代,所述基团R在每一次出现中可以相同或者不同,并且还可以包含一个或多个杂原子,进一步地,所述杂原子选自Si、N、P、O、S和/或Ge,更进一步,所述杂原子选自Si、N、P、O和/或S。这些例如可以是类环己基或类哌啶基团,也可以是类环辛二烯环状基团。该术语同样适用于稠合的非芳香族环系。

[0037] 本发明涉及一种过渡金属配合物,含有如通式(1)所示的结构:



[0039] 其中:

[0040] M选自铈、铂、金、钆、铈、铈、铈、铈、铜、银、锌、钨或钼;

[0041] m选自0或1或2;n选自1或2或3;

[0042] Ar¹, Ar²选自取代或未取代具有6至30个环原子的芳香基团,取代或未取代具有5至30个环原子杂芳香基团或者取代或未取代具有5至30个环原子非芳香族环系;

[0043] G1选自取代或未取代具有6至30个环原子的芳香基团,取代或未取代具有5至30个环原子杂芳香基团或者取代或未取代具有5至30个环原子非芳香族环系;

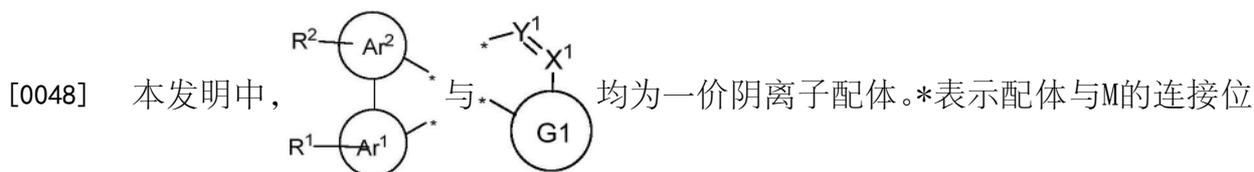
[0044] X¹选自N、SR³、SiR³、B或SeR³;

[0045] Y¹选自O或S或Se;

[0046] R¹-R³每次出现时,独立选自H、D,或具有1至30个C原子的直链烷基、具有1至30个C原子的直链烷氧基或具有1至30个C原子的直链硫代烷氧基基团,或者具有3至30个C原子的支链或环状的烷基、具有3至30个C原子的支链或环状的烷氧基或具有3至30个C原子的支链或环状的硫代烷氧基基团或者甲硅烷基基团,或具有1至30个C原子的取代的酮基基团,或具有2至30个C原子的烷氧基羰基基团,或具有7至30个C原子的芳氧基羰基基团,氰基基团,氨基甲酰基基团,卤甲酰基基团,甲酰基基团,异氰基基团,异氰酸酯基团,硫氰酸酯基团或异硫氰酸酯基团,羟基基团,硝基基团,CF₃基团,Cl, Br, F, 可交联的基团或者具有5至40个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至40个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,或这些体系的组合,其中R¹-R²可以彼此键合成环,R³可以与G1键合成环。

[0047] R, R¹ ~ R³任一项可选于, (1) C1 ~ C10烷基,进一步地,选自如下的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、2-甲基丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟甲基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、

辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基和辛炔基；(2) C2~C10芳香基或杂芳香基，取决于用途，其可以是一价或二价的，在每一情况下也可以被上述提及的基团R取代并可以通过任何希望的位置与芳香族或杂芳香环连接，尤其选自以下基团：苯、萘、蒽、嵌二萘、二氢茈、屈、茈、萤蒽、丁省、戊省、苯并茈、呔喃、苯并呔喃、异苯并呔喃、二苯并呔喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、硫茈、吡咯、吡啶、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩恶嗪、吡唑、吡唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、恶唑、苯并恶唑、萘并恶唑、蒽并恶唑、菲并恶唑、异恶唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、吡嗪、二氮蒽、1,5-二氮杂萘、氮唑、苯并氮唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-恶二唑、1,2,4-恶二唑、1,2,5-恶二唑、1,3,4-恶二唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、中氮茈和苯并噻二唑。用于本发明的目的，芳香和杂芳族环系被认为特别是除上述提及的芳香基和杂芳香基之外，还指亚联苯基、亚三联苯、茈、螺二茈、二氢菲、四氢茈和顺式或者反式茈并茈。



点。

[0049] 在一实施例中，金属元素M选自铱(Ir)、金(Au)、铂(Pt)、钌(Ru)和钯(Pd)中的一个。

[0050] 在一实施例中，金属元素M选自铱(Ir)或铂(Pt)。在一个优选的实施例中，金属元素M是铱(Ir)。

[0051] 从重原子效应来看，特别优选的将Ir用作上述金属有机配合物的中心金属。这是因为铱是化学稳定的，且具有显著的重原子效应会得到高的发光效率。

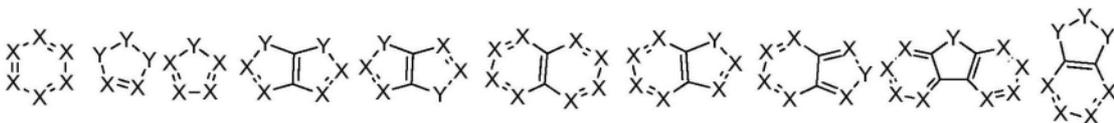
[0052] 在一优选地实施例中， $m+n=3$ ；在另一优选地实施例中， $m+n=2$ 。

[0053] 在一优选地实施例中， m 选自1或2。

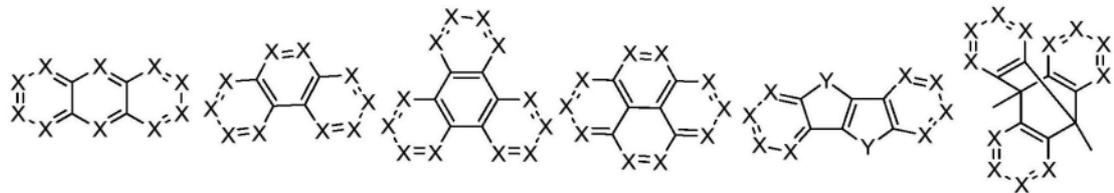
[0054] 在一实施例中， Ar^1, Ar^2 选自取代或未取代具有6至20个环原子的芳香基团，取代或未取代具有5至20个环原子杂芳香基团；在一实施例中， Ar^1, Ar^2 选自取代或未取代具有6至15个环原子的芳香基团、取代或未取代具有5至15个环原子杂芳香基团；在一实施例中， Ar^1, Ar^2 中一个选自芳香基团，一个选自含N杂芳香基团。

[0055] 在一实施例中，G1选自取代或未取代具有6至20个环原子的芳香基团，取代或未取代具有5至20个环原子杂芳香基团；在一实施例中，G1选自取代或未取代具有6至15个环原子的芳香基团。

[0056] 在一实施例中， $Ar^1, Ar^2, G1$ 选自如下基团：



[0057]



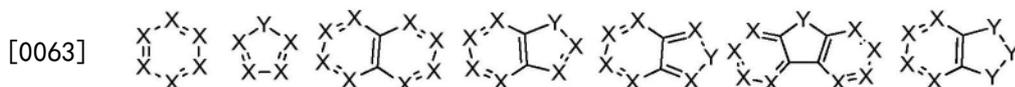
[0058] 其中,

[0059] X选自CR⁴或N;

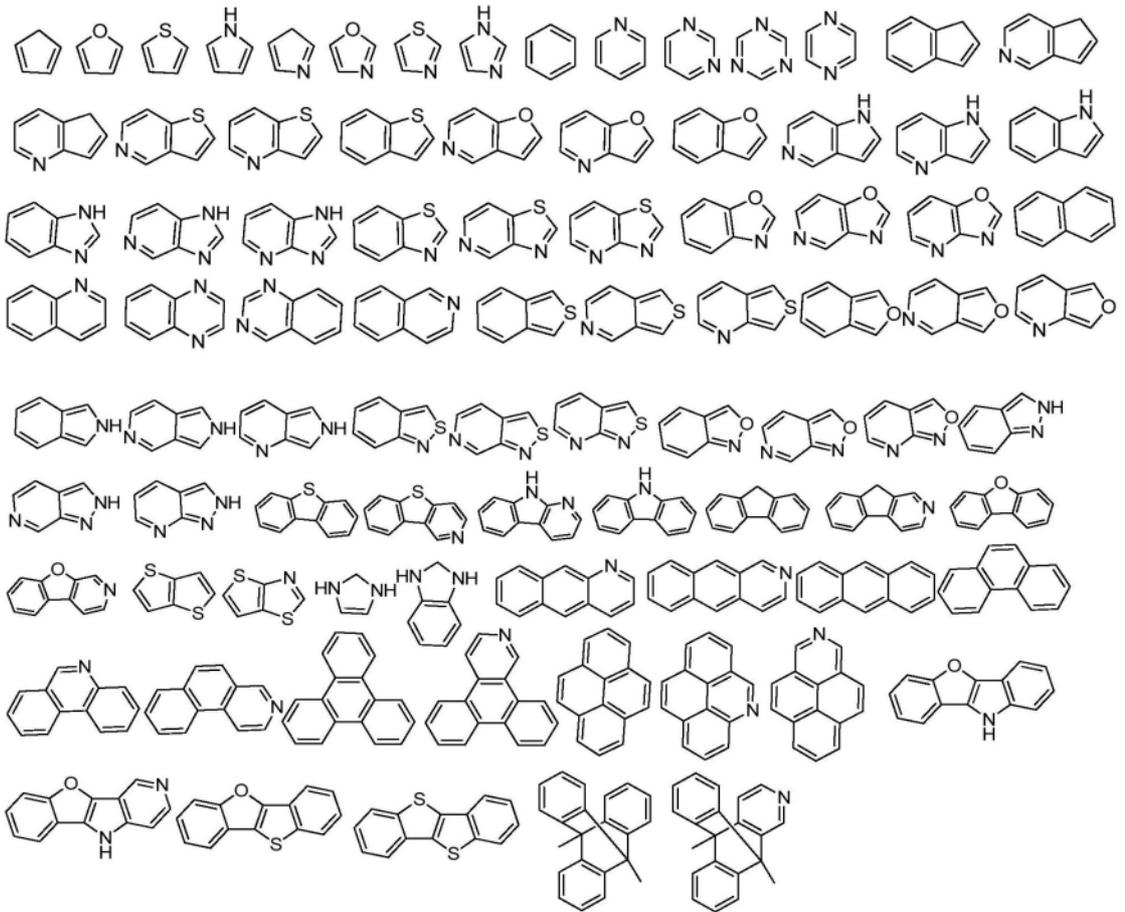
[0060] Y选自CR⁴R⁵, NR⁴, O, S, PR⁴, BR⁴或SiR⁴R⁵;

[0061] R⁴-R⁵每次出现时,独立选自H、D、或具有1至30个C原子的直链烷基、具有1至30个C原子的直链烷氧基或具有1至30个C原子的直链硫代烷氧基基团,或者具有3至30个C原子的支链或环状的烷基、具有3至30个C原子的支链或环状的烷氧基或具有3至30个C原子的支链或环状的硫代烷氧基基团或者是甲硅烷基基团,或具有1至30个C原子的取代的酮基基团,或具有2至30个C原子的烷氧基羰基基团,或具有7至30个C原子的芳氧基羰基基团,氰基基团(-CN),氨基甲酰基基团(-C(=O)NH₂),卤甲酰基基团,甲酰基基团(-C(=O)-H),异氰基基团,异氰酸酯基团,硫氰酸酯基团或异硫氰酸酯基团,羟基基团,硝基基团,CF₃基团,C1, Br, F,可交联的基团或者具有5至40个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至40个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,或这些体系的组合,其中一个或多个基团R⁴-R⁵可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环。

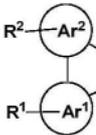
[0062] 进一步地,Ar¹, Ar², G1选自如下基团:

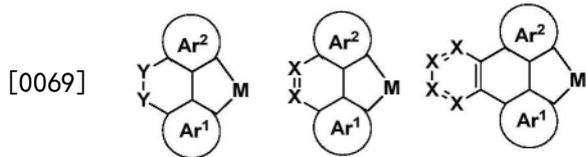


[0065] 具体地,Ar¹, Ar², G1选自如下基团:

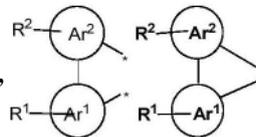


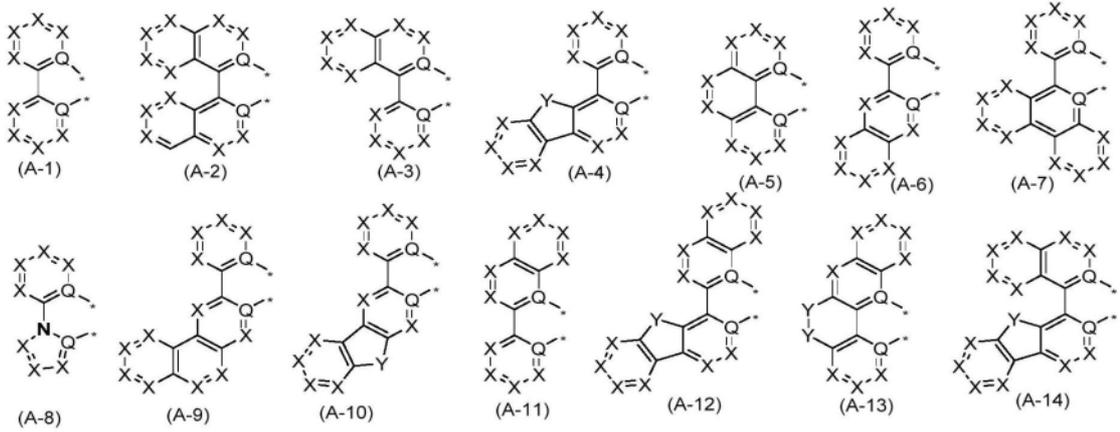
[0067] 其中:以上基团的H原子可以进一步被R取代,R含义同上R¹。

[0068] 在一实施例中,R¹-R²可以彼此键合成环,具体地,M为如下结构:

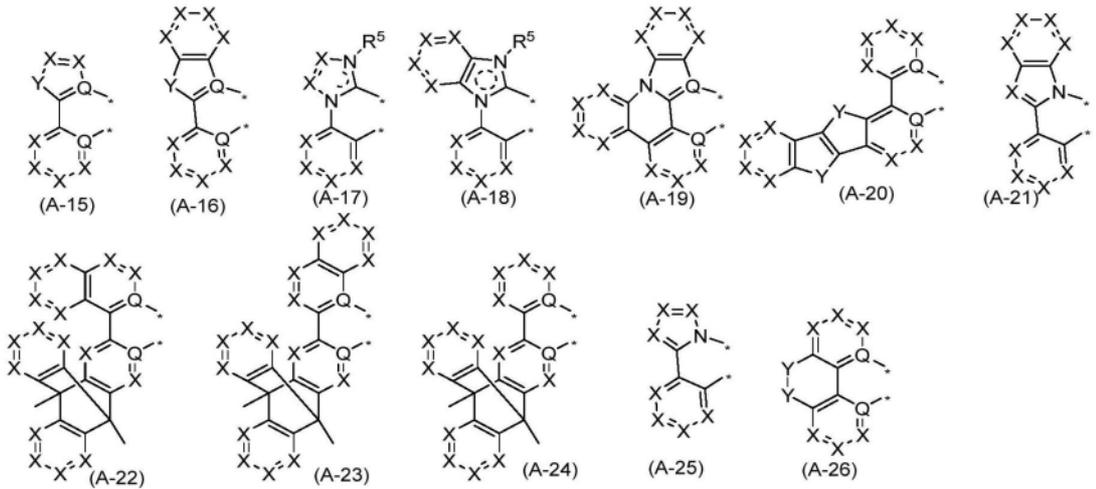


[0070] 其中:X,Y含义同上所述。

[0071] 在一实施例中,M选自通式(A-1)至(A-26)任一结构:



[0072]

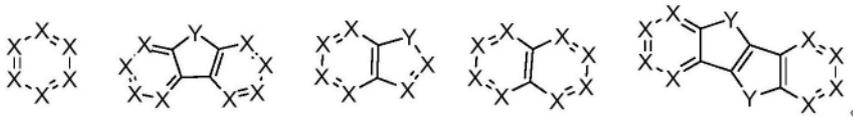


[0073] 其中:Q选自C或N,每个配体中两个Q为不同原子,一个选自C,另一个选自N;X,Y含义同上所述。

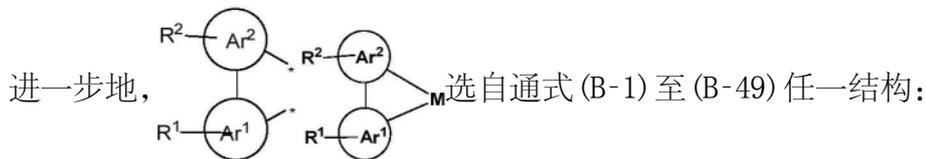
[0074]



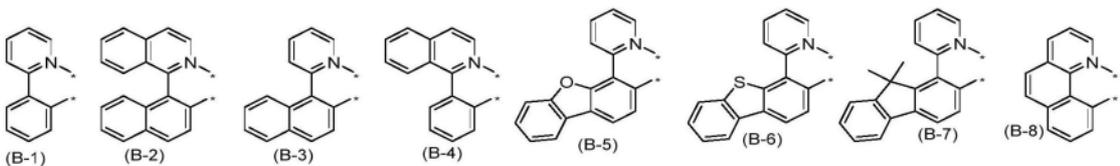
其中N为Ar²与金属M的连接位点;进一步,Ar¹选自

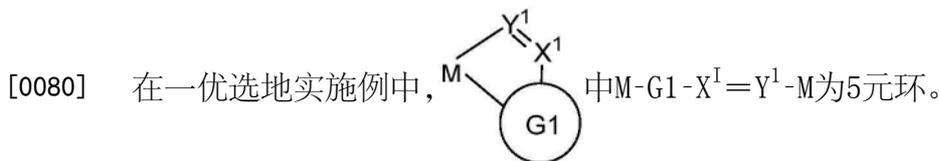
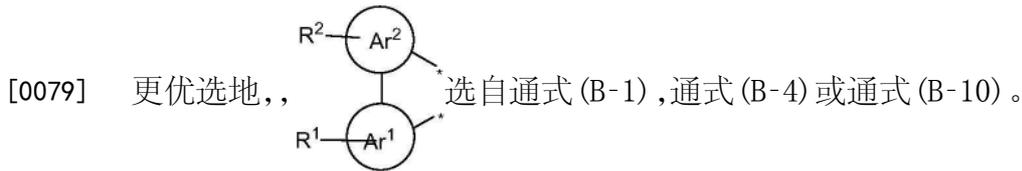
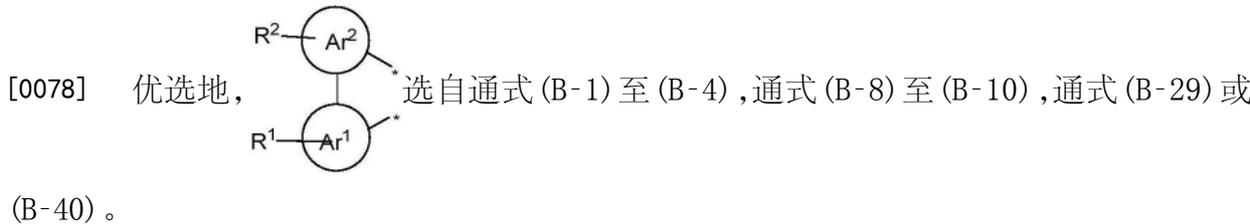
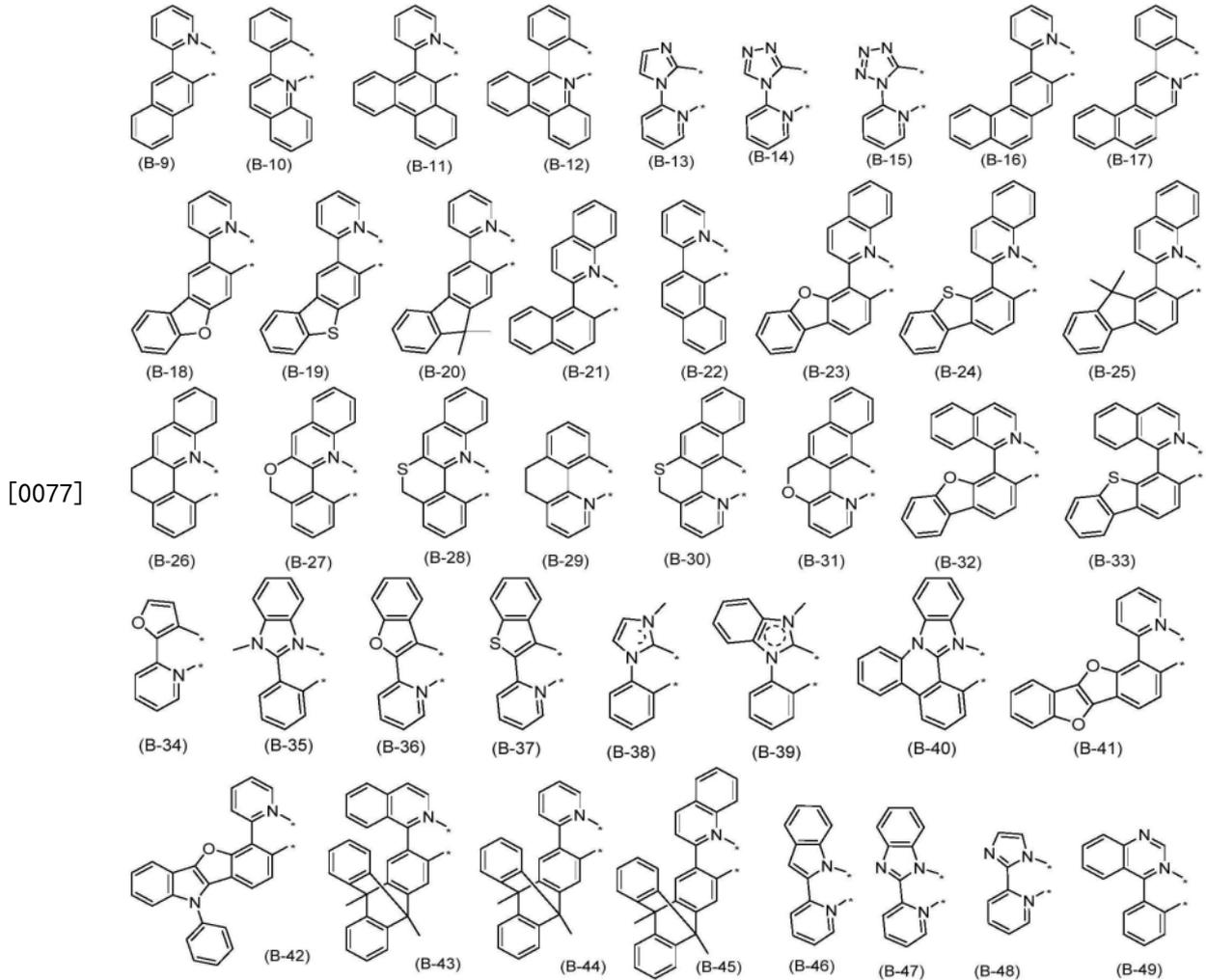


[0075]



[0076]

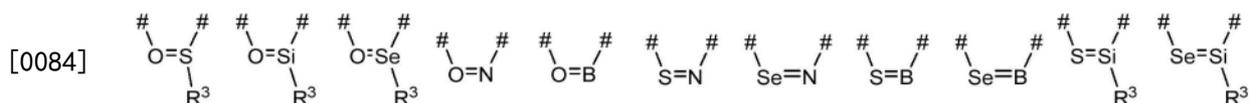




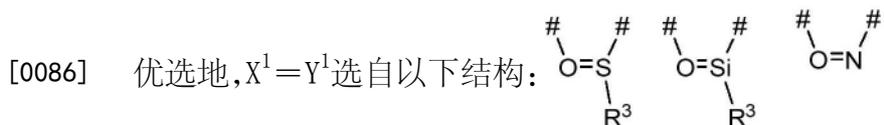
[0081] 在一优选地实施例中, X^I 优选自 N, SR^3 或 SiR^3 ; 更优选地, X^I 优选自 N 或 SR^3 。

[0082] 在一优选地实施例中, Y^I 选自 O 或 S 或 Se; 更优选地, Y^I 选自 O。

[0083] 在一实施例中, $X^I=Y^I$ 选自以下结构:

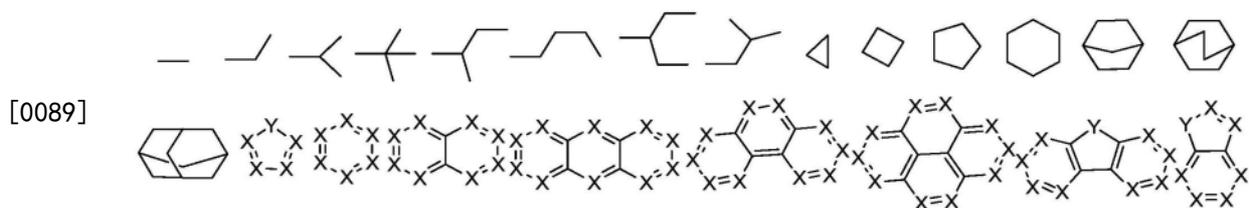


[0085] 其中,#为连接位点。



[0087] 当X¹选自SR³、SiR³或SeR³时,R³优选自具有1至30个C原子的直链烷基,或者具有3至30个C原子的支链或环状的烷基或者具有5至40个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系。

[0088] 进一步地,R³优选自以下基团:



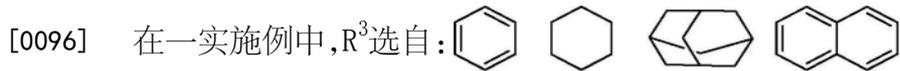
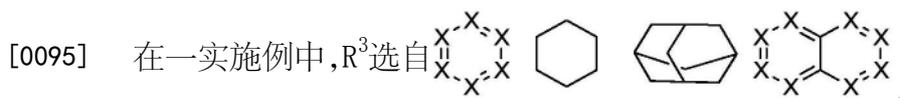
[0090] 其中,

[0091] X选自CR⁴或N;

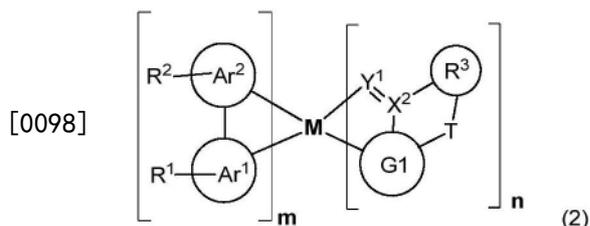
[0092] Y选自CR⁴R⁵,NR⁴,O,S,PR⁴,BR⁴或SiR⁴R⁵;

[0093] R⁴-R⁵每次出现时,独立选自H、D、或具有1至30个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,或者具有3至30个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者是甲硅烷基基团,或具有1至30个C原子的取代的酮基基团,或具有2至30个C原子的烷氧基羰基基团,或具有7至30个C原子的芳氧基羰基基团,氰基基团(-CN),氨基甲酰基基团(-C(=O)NH₂),卤甲酰基基团,甲酰基基团(-C(=O)-H),异氰基基团,异氰酸酯基团,硫氰酸酯基团或异硫氰酸酯基团,羟基基团,硝基基团,CF₃基团,Cl,Br,F,可交联的基团或者具有5至40个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至40个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,或这些体系的组合,其中一个或多个基团R⁴-R⁵可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环。

[0094] 在一实施例中,R³选自的基团中X选自CR⁴。



[0097] 在一实施例中,R³可以与G1键连成环,具体地,通式(1)选自通式(2):



[0099] 其中:

[0100] X^2 选自S、Si或Se;优选地, X^2 选自S;

[0101] T选自单键或 CR^6R^7 , NR^6 ,O,S, PR^6 , BR^6 或 SiR^6R^7 ;

[0102] R^3 选自具有5至40个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系;

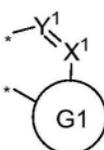
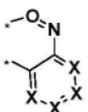
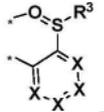
[0103] R^6 - R^7 每次出现时,独立选自H、D、或具有1至30个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,或者具有3至30个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者是甲硅烷基基团,或具有1至30个C原子的取代的酮基基团,或具有2至30个C原子的烷氧基羰基基团,或具有7至30个C原子的芳氧基羰基基团,氰基基团(-CN),氨基甲酰基基团(-C(=O)NH₂),卤甲酰基基团,甲酰基基团(-C(=O)-H),异氰基基团,异氰酸酯基团,硫氰酸酯基团或异硫氰酸酯基团,羟基基团,硝基基团, CF_3 基团,C1,Br,F,可交联的基团或者具有5至40个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至40个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,或这些体系的组合。

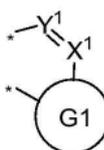
[0104] 在一优选地实施例中,T选自单键。

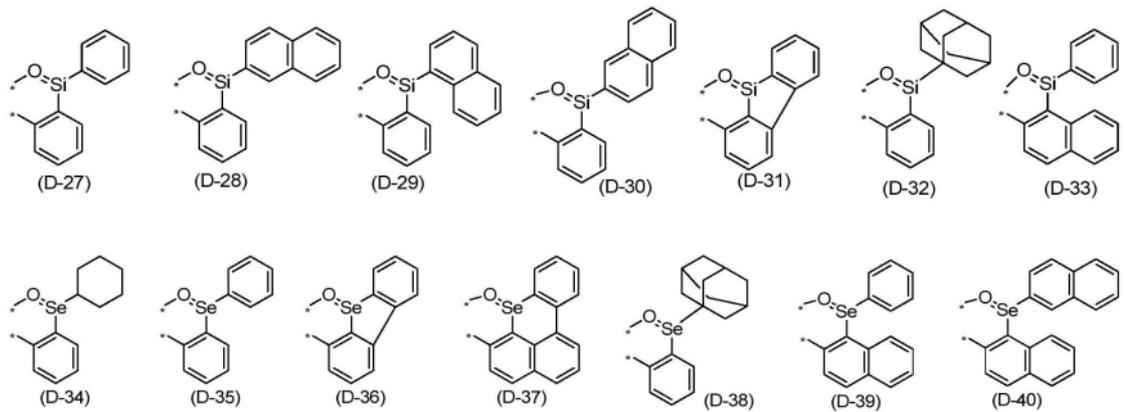
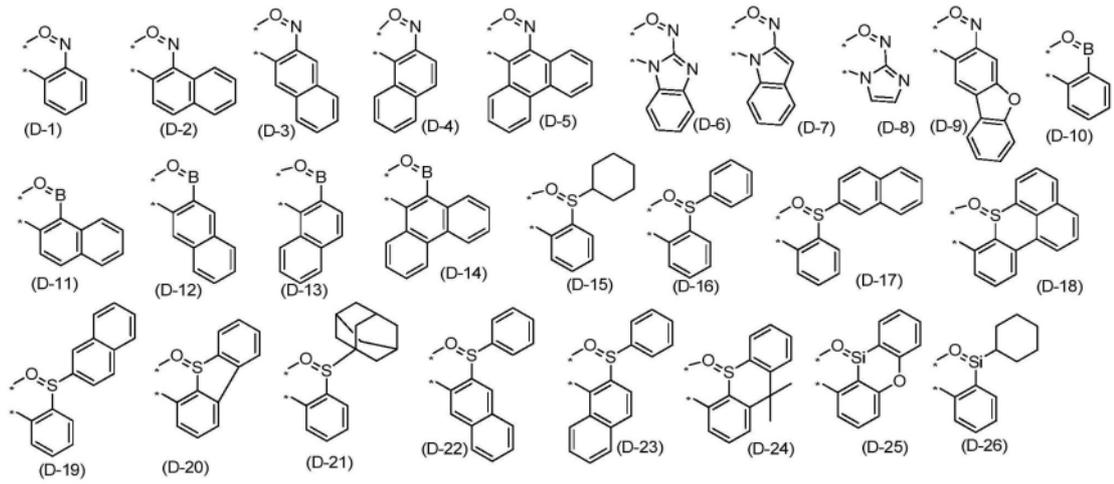
[0105] 在一优选地实施例中,通式(2)中G1选自取代或未取代具有6-30个环原子的芳香基团;更优选地,G1选自取代或未取代具有6-15个环原子的芳香基团,更优选地,G1选自苯或萘。

[0106] 在一优选地实施例中,通式(2)中 R^3 选自具有5至20个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系;更优选地,通式(2)中 R^3 选自具有5至15个环原子的取代或未取代的芳族;更优选地, R^3 选自苯或萘。

[0107] 在一优选地实施例中,通式(2)中G1和 R^3 均选自苯或萘。

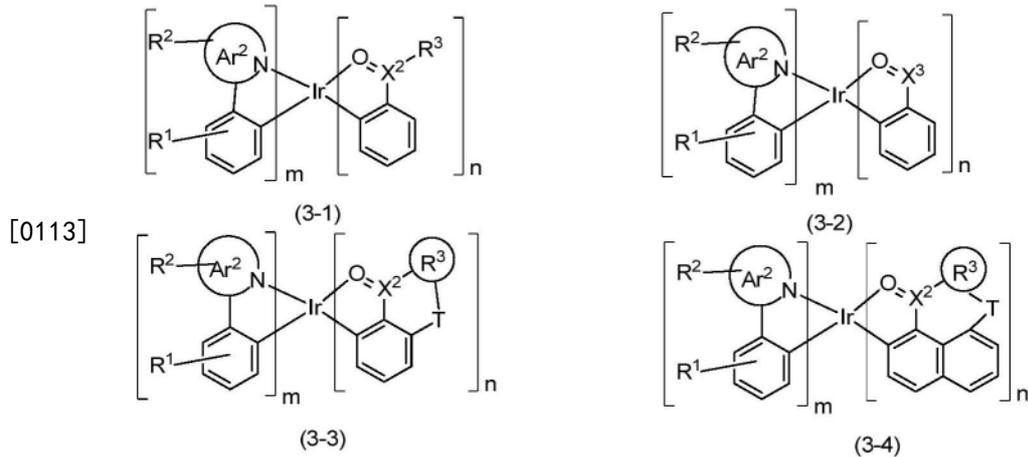
[0108] 在一优选地实施例中,选自如下通式: 

[0109] 在一实施例中,选自通式(D-1)至(D-40)任一结构:



[0111] 其中：环上的H原子可以进一步被R⁴取代。

[0112] 在一实施例中，通式(1)选自通式(3-1) - (3-4)任一结构：



[0114] 其中：

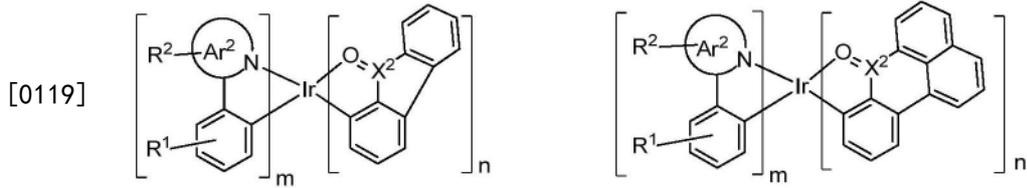
[0115] X²选自S、Si或Se；

[0116] X³选自N或B；

[0117] Ar²选自取代或未取代具有5-30个环原子的含N杂芳香基团。优选地，Ar²选自取代或未取代具有6-10个环原子的含N杂芳香基团；更优选地，Ar²选自 。

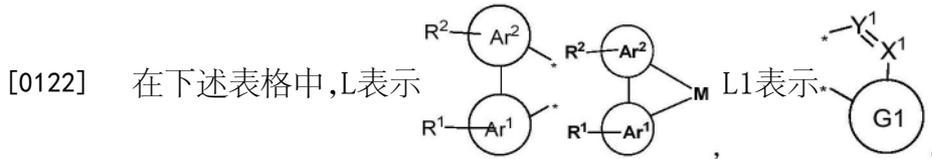
[0118] 在优选地实施例中，通式(3-3)中R³选自苯或萘；进一步的，通式(3-3)选自如下通

式:



[0120] 其中:R¹-R²可以进一步互相连接成环。

[0121] 下面给出合适的按照本发明通式(1)所述的过渡金属配合物中M选自Ir的具体例子,但是不限于此。



[0123]

序号	L	m	L1	n	序号	L	m	L1	n	序号	L	m	L1	n
(1)	(B-1)	2	(D-1)	1	(195)	(B-22)	2	(D-16)	1	(389)	(B-4)	1	(D-28)	2
(2)	(B-4)	2	(D-1)	1	(196)	(B-27)	2	(D-16)	1	(390)	(B-10)	1	(D-28)	2
(3)	(B-10)	2	(D-1)	1	(197)	(B-32)	2	(D-16)	1	(391)	(B-19)	1	(D-28)	2
(4)	(B-1)	1	(D-1)	2	(198)	(B-35)	2	(D-16)	1	(392)	(B-27)	1	(D-28)	2
(5)	(B-4)	1	(D-1)	2	(199)	(B-38)	2	(D-16)	1	(393)	(B-1)	2	(D-29)	1
(6)	(B-10)	1	(D-1)	2	(200)	(B-43)	2	(D-16)	1	(394)	(B-4)	2	(D-29)	1
(7)	(B-32)	1	(D-1)	2	(201)	(B-47)	2	(D-16)	1	(395)	(B-6)	2	(D-29)	1
(8)	(B-1)	2	(D-2)	1	(202)	(B-1)	1	(D-16)	2	(396)	(B-10)	2	(D-29)	1
(9)	(B-4)	2	(D-2)	1	(203)	(B-4)	1	(D-16)	2	(397)	(B-14)	2	(D-29)	1
(10)	(B-5)	2	(D-2)	1	(204)	(B-10)	1	(D-16)	2	(398)	(B-25)	2	(D-29)	1
(11)	(B-23)	2	(D-2)	1	(205)	(B-16)	1	(D-16)	2	(399)	(B-32)	2	(D-29)	1
(12)	(B-47)	2	(D-2)	1	(206)	(B-19)	1	(D-16)	2	(400)	(B-39)	2	(D-29)	1
(13)	(B-1)	1	(D-2)	2	(207)	(B-25)	1	(D-16)	2	(401)	(B-1)	1	(D-29)	2
(14)	(B-4)	1	(D-2)	2	(208)	(B-37)	1	(D-16)	2	(402)	(B-4)	1	(D-29)	2
(15)	(B-10)	1	(D-2)	2	(209)	(B-47)	1	(D-16)	2	(403)	(B-5)	1	(D-29)	2

[0124]

(16)	(B-39)	1	(D-2)	2	(210)	(B-1)	2	(D-17)	1	(404)	(B-9)	1	(D-29)	2
(17)	(B-1)	2	(D-3)	1	(211)	(B-4)	2	(D-17)	1	(405)	(B-10)	1	(D-29)	2
(18)	(B-3)	2	(D-3)	1	(212)	(B-9)	2	(D-17)	1	(406)	(B-1)	2	(D-30)	1
(19)	(B-4)	2	(D-3)	1	(213)	(B-10)	2	(D-17)	1	(407)	(B-4)	2	(D-30)	1
(20)	(B-5)	2	(D-3)	1	(214)	(B-13)	2	(D-17)	1	(408)	(B-10)	2	(D-30)	1
(21)	(B-10)	2	(D-3)	1	(215)	(B-27)	2	(D-17)	1	(409)	(B-12)	2	(D-30)	1
(22)	(B-22)	2	(D-3)	1	(216)	(B-34)	2	(D-17)	1	(410)	(B-18)	2	(D-30)	1
(23)	(B-33)	2	(D-3)	1	(217)	(B-42)	2	(D-17)	1	(411)	(B-27)	2	(D-30)	1
(24)	(B-47)	2	(D-3)	1	(218)	(B-1)	1	(D-17)	2	(412)	(B-34)	2	(D-30)	1
(25)	(B-1)	1	(D-3)	2	(219)	(B-4)	1	(D-17)	2	(413)	(B-44)	2	(D-30)	1
(26)	(B-5)	1	(D-3)	2	(220)	(B-10)	1	(D-17)	2	(414)	(B-1)	1	(D-30)	2
(27)	(B-10)	1	(D-3)	2	(221)	(B-15)	1	(D-17)	2	(415)	(B-4)	1	(D-30)	2
(28)	(B-24)	1	(D-3)	2	(222)	(B-23)	1	(D-17)	2	(416)	(B-10)	1	(D-30)	2
(29)	(B-34)	1	(D-3)	2	(223)	(B-1)	2	(D-18)	1	(417)	(B-19)	1	(D-30)	2
(30)	(B-1)	2	(D-4)	1	(224)	(B-2)	2	(D-18)	1	(418)	(B-48)	1	(D-30)	2
(31)	(B-2)	2	(D-4)	1	(225)	(B-4)	2	(D-18)	1	(419)	(B-1)	2	(D-31)	1
(32)	(B-4)	2	(D-4)	1	(226)	(B-6)	2	(D-18)	1	(420)	(B-2)	2	(D-31)	1
(33)	(B-10)	2	(D-4)	1	(227)	(B-8)	2	(D-18)	1	(421)	(B-4)	2	(D-31)	1
(34)	(B-11)	2	(D-4)	1	(228)	(B-10)	2	(D-18)	1	(422)	(B-5)	2	(D-31)	1
(35)	(B-19)	2	(D-4)	1	(229)	(B-27)	2	(D-18)	1	(423)	(B-7)	2	(D-31)	1
(36)	(B-27)	2	(D-4)	1	(230)	(B-33)	2	(D-18)	1	(424)	(B-10)	2	(D-31)	1
(37)	(B-42)	2	(D-4)	1	(231)	(B-48)	2	(D-18)	1	(425)	(B-11)	2	(D-31)	1
(38)	(B-1)	1	(D-4)	2	(232)	(B-1)	1	(D-18)	2	(426)	(B-14)	2	(D-31)	1
(39)	(B-4)	1	(D-4)	2	(233)	(B-4)	1	(D-18)	2	(427)	(B-15)	2	(D-31)	1
(40)	(B-10)	1	(D-4)	2	(234)	(B-10)	1	(D-18)	2	(428)	(B-17)	2	(D-31)	1
(41)	(B-14)	1	(D-4)	2	(235)	(B-25)	1	(D-18)	2	(429)	(B-23)	2	(D-31)	1
(42)	(B-26)	1	(D-4)	2	(236)	(B-36)	1	(D-18)	2	(430)	(B-29)	2	(D-31)	1
(43)	(B-36)	1	(D-4)	2	(237)	(B-1)	2	(D-19)	1	(431)	(B-35)	2	(D-31)	1
(44)	(B-1)	2	(D-5)	1	(238)	(B-3)	2	(D-19)	1	(432)	(B-38)	2	(D-31)	1
(45)	(B-4)	2	(D-5)	1	(239)	(B-4)	2	(D-19)	1	(433)	(B-41)	2	(D-31)	1
(46)	(B-10)	2	(D-5)	1	(240)	(B-6)	2	(D-19)	1	(434)	(B-42)	2	(D-31)	1
(47)	(B-18)	2	(D-5)	1	(241)	(B-9)	2	(D-19)	1	(435)	(B-47)	2	(D-31)	1
(48)	(B-29)	2	(D-5)	1	(242)	(B-10)	2	(D-19)	1	(436)	(B-49)	2	(D-31)	1
(49)	(B-41)	2	(D-5)	1	(243)	(B-16)	2	(D-19)	1	(437)	(B-1)	1	(D-31)	2
(50)	(B-1)	1	(D-5)	2	(244)	(B-32)	2	(D-19)	1	(438)	(B-4)	1	(D-31)	2
(51)	(B-4)	1	(D-5)	2	(245)	(B-42)	2	(D-19)	1	(439)	(B-10)	1	(D-31)	2
(52)	(B-10)	1	(D-5)	2	(246)	(B-47)	2	(D-19)	1	(440)	(B-23)	1	(D-31)	2
(53)	(B-17)	1	(D-5)	2	(247)	(B-49)	2	(D-19)	1	(441)	(B-34)	1	(D-31)	2
(54)	(B-35)	1	(D-5)	2	(248)	(B-1)	1	(D-19)	2	(442)	(B-1)	2	(D-32)	1
(55)	(B-1)	2	(D-6)	1	(249)	(B-4)	1	(D-19)	2	(443)	(B-4)	2	(D-32)	1
(56)	(B-4)	2	(D-6)	1	(250)	(B-10)	1	(D-19)	2	(444)	(B-8)	2	(D-32)	1
(57)	(B-5)	2	(D-6)	1	(251)	(B-17)	1	(D-19)	2	(445)	(B-10)	2	(D-32)	1
(58)	(B-10)	2	(D-6)	1	(252)	(B-31)	1	(D-19)	2	(446)	(B-17)	2	(D-32)	1
(59)	(B-23)	2	(D-6)	1	(253)	(B-1)	2	(D-20)	1	(447)	(B-29)	2	(D-32)	1
(60)	(B-30)	2	(D-6)	1	(254)	(B-4)	2	(D-20)	1	(448)	(B-32)	2	(D-32)	1
(61)	(B-34)	2	(D-6)	1	(255)	(B-10)	2	(D-20)	1	(449)	(B-45)	2	(D-32)	1
(62)	(B-42)	2	(D-6)	1	(256)	(B-12)	2	(D-20)	1	(450)	(B-1)	1	(D-32)	2
(63)	(B-49)	2	(D-6)	1	(257)	(B-18)	2	(D-20)	1	(451)	(B-4)	1	(D-32)	2

[0125]

(64)	(B-1)	1	(D-6)	2	(258)	(B-25)	2	(D-20)	1	(452)	(B-7)	1	(D-32)	2
(65)	(B-4)	1	(D-6)	2	(259)	(B-35)	2	(D-20)	1	(453)	(B-10)	1	(D-32)	2
(66)	(B-10)	1	(D-6)	2	(260)	(B-45)	2	(D-20)	1	(454)	(B-18)	1	(D-32)	2
(67)	(B-25)	1	(D-6)	2	(261)	(B-1)	1	(D-20)	2	(455)	(B-36)	1	(D-32)	2
(68)	(B-43)	1	(D-6)	2	(262)	(B-4)	1	(D-20)	2	(456)	(B-1)	2	(D-33)	1
(69)	(B-1)	2	(D-7)	1	(263)	(B-10)	1	(D-20)	2	(457)	(B-3)	2	(D-33)	1
(70)	(B-4)	2	(D-7)	1	(264)	(B-16)	1	(D-20)	2	(458)	(B-4)	2	(D-33)	1
(71)	(B-8)	2	(D-7)	1	(265)	(B-39)	1	(D-20)	2	(459)	(B-5)	2	(D-33)	1
(72)	(B-10)	2	(D-7)	1	(266)	(B-46)	1	(D-20)	2	(460)	(B-10)	2	(D-33)	1
(73)	(B-15)	2	(D-7)	1	(267)	(B-1)	2	(D-21)	1	(461)	(B-17)	2	(D-33)	1
(74)	(B-22)	2	(D-7)	1	(268)	(B-3)	2	(D-21)	1	(462)	(B-24)	2	(D-33)	1
(75)	(B-31)	2	(D-7)	1	(269)	(B-4)	2	(D-21)	1	(463)	(B-32)	2	(D-33)	1
(76)	(B-44)	2	(D-7)	1	(270)	(B-6)	2	(D-21)	1	(464)	(B-38)	2	(D-33)	1
(77)	(B-1)	1	(D-7)	2	(271)	(B-9)	2	(D-21)	1	(465)	(B-45)	2	(D-33)	1
(78)	(B-4)	1	(D-7)	2	(272)	(B-10)	2	(D-21)	1	(466)	(B-1)	1	(D-33)	2
(79)	(B-10)	1	(D-7)	2	(273)	(B-17)	2	(D-21)	1	(467)	(B-4)	1	(D-33)	2
(80)	(B-28)	1	(D-7)	2	(274)	(B-24)	2	(D-21)	1	(468)	(B-10)	1	(D-33)	2
(81)	(B-45)	1	(D-7)	2	(275)	(B-35)	2	(D-21)	1	(469)	(B-21)	1	(D-33)	2
(82)	(B-1)	2	(D-8)	1	(276)	(B-41)	2	(D-21)	1	(470)	(B-28)	1	(D-33)	2
(83)	(B-4)	2	(D-8)	1	(277)	(B-1)	1	(D-21)	2	(471)	(B-42)	1	(D-33)	2
(84)	(B-10)	2	(D-8)	1	(278)	(B-4)	1	(D-21)	2	(472)	(B-1)	2	(D-34)	1
(85)	(B-13)	2	(D-8)	1	(279)	(B-10)	1	(D-21)	2	(473)	(B-2)	2	(D-34)	1
(86)	(B-20)	2	(D-8)	1	(280)	(B-20)	1	(D-21)	2	(474)	(B-4)	2	(D-34)	1
(87)	(B-39)	2	(D-8)	1	(281)	(B-36)	1	(D-21)	2	(475)	(B-8)	2	(D-34)	1
(88)	(B-47)	2	(D-8)	1	(282)	(B-1)	2	(D-22)	1	(476)	(B-10)	2	(D-34)	1
(89)	(B-48)	2	(D-8)	1	(283)	(B-3)	2	(D-22)	1	(477)	(B-12)	2	(D-34)	1
(90)	(B-1)	1	(D-8)	2	(284)	(B-4)	2	(D-22)	1	(478)	(B-24)	2	(D-34)	1
(91)	(B-4)	1	(D-8)	2	(285)	(B-8)	2	(D-22)	1	(479)	(B-39)	2	(D-34)	1
(92)	(B-10)	1	(D-8)	2	(286)	(B-10)	2	(D-22)	1	(480)	(B-45)	2	(D-34)	1
(93)	(B-35)	1	(D-8)	2	(287)	(B-13)	2	(D-22)	1	(481)	(B-47)	2	(D-34)	1
(94)	(B-45)	1	(D-8)	2	(288)	(B-20)	2	(D-22)	1	(482)	(B-1)	1	(D-34)	2
(95)	(B-1)	2	(D-9)	1	(289)	(B-29)	2	(D-22)	1	(483)	(B-4)	1	(D-34)	2
(96)	(B-4)	2	(D-9)	1	(290)	(B-47)	2	(D-22)	1	(484)	(B-10)	1	(D-34)	2
(97)	(B-6)	2	(D-9)	1	(291)	(B-1)	1	(D-22)	2	(485)	(B-27)	1	(D-34)	2
(98)	(B-10)	2	(D-9)	1	(292)	(B-4)	1	(D-22)	2	(486)	(B-37)	1	(D-34)	2
(99)	(B-14)	2	(D-9)	1	(293)	(B-10)	1	(D-22)	2	(487)	(B-49)	1	(D-34)	2
(100)	(B-26)	2	(D-9)	1	(294)	(B-14)	1	(D-22)	2	(488)	(B-1)	2	(D-35)	1
(101)	(B-37)	2	(D-9)	1	(295)	(B-26)	1	(D-22)	2	(489)	(B-3)	2	(D-35)	1
(102)	(B-45)	2	(D-9)	1	(296)	(B-45)	1	(D-22)	2	(490)	(B-4)	2	(D-35)	1
(103)	(B-1)	1	(D-9)	2	(297)	(B-1)	2	(D-23)	1	(491)	(B-10)	2	(D-35)	1
(104)	(B-4)	1	(D-9)	2	(298)	(B-4)	2	(D-23)	1	(492)	(B-12)	2	(D-35)	1
(105)	(B-10)	1	(D-9)	2	(299)	(B-10)	2	(D-23)	1	(493)	(B-13)	2	(D-35)	1
(106)	(B-22)	1	(D-9)	2	(300)	(B-12)	2	(D-23)	1	(494)	(B-25)	2	(D-35)	1
(107)	(B-34)	1	(D-9)	2	(301)	(B-15)	2	(D-23)	1	(495)	(B-31)	2	(D-35)	1
(108)	(B-1)	2	(D-10)	1	(302)	(B-28)	2	(D-23)	1	(496)	(B-39)	2	(D-35)	1
(109)	(B-4)	2	(D-10)	1	(303)	(B-38)	2	(D-23)	1	(497)	(B-42)	2	(D-35)	1
(110)	(B-10)	2	(D-10)	1	(304)	(B-48)	2	(D-23)	1	(498)	(B-44)	2	(D-35)	1
(111)	(B-18)	2	(D-10)	1	(305)	(B-1)	1	(D-23)	2	(499)	(B-1)	1	(D-35)	2

[0126]

(112)	(B-24)	2	(D-10)	1	(306)	(B-4)	1	(D-23)	2	(500)	(B-4)	1	(D-35)	2
(113)	(B-36)	2	(D-10)	1	(307)	(B-10)	1	(D-23)	2	(501)	(B-10)	1	(D-35)	2
(114)	(B-43)	2	(D-10)	1	(308)	(B-47)	1	(D-23)	2	(502)	(B-19)	1	(D-35)	2
(115)	(B-47)	2	(D-10)	1	(309)	(B-1)	2	(D-24)	1	(503)	(B-24)	1	(D-35)	2
(116)	(B-1)	1	(D-10)	2	(310)	(B-4)	2	(D-24)	1	(504)	(B-36)	1	(D-35)	2
(117)	(B-4)	1	(D-10)	2	(311)	(B-6)	2	(D-24)	1	(505)	(B-1)	2	(D-36)	1
(118)	(B-10)	1	(D-10)	2	(312)	(B-9)	2	(D-24)	1	(506)	(B-3)	2	(D-36)	1
(119)	(B-16)	1	(D-10)	2	(313)	(B-10)	2	(D-24)	1	(507)	(B-4)	2	(D-36)	1
(120)	(B-28)	1	(D-10)	2	(314)	(B-23)	2	(D-24)	1	(508)	(B-8)	2	(D-36)	1
(121)	(B-47)	1	(D-10)	2	(315)	(B-41)	2	(D-24)	1	(509)	(B-10)	2	(D-36)	1
(122)	(B-1)	2	(D-11)	1	(316)	(B-47)	2	(D-24)	1	(510)	(B-19)	2	(D-36)	1
(123)	(B-2)	2	(D-11)	1	(317)	(B-1)	1	(D-24)	2	(511)	(B-26)	2	(D-36)	1
(124)	(B-4)	2	(D-11)	1	(318)	(B-4)	1	(D-24)	2	(512)	(B-32)	2	(D-36)	1
(125)	(B-9)	2	(D-11)	1	(319)	(B-10)	1	(D-24)	2	(513)	(B-38)	2	(D-36)	1
(126)	(B-10)	2	(D-11)	1	(320)	(B-39)	1	(D-24)	2	(514)	(B-41)	2	(D-36)	1
(127)	(B-13)	2	(D-11)	1	(321)	(B-1)	2	(D-25)	1	(515)	(B-1)	1	(D-36)	2
(128)	(B-29)	2	(D-11)	1	(322)	(B-2)	2	(D-25)	1	(516)	(B-4)	1	(D-36)	2
(129)	(B-41)	2	(D-11)	1	(323)	(B-4)	2	(D-25)	1	(517)	(B-10)	1	(D-36)	2
(130)	(B-1)	1	(D-11)	2	(324)	(B-8)	2	(D-25)	1	(518)	(B-13)	1	(D-36)	2
(131)	(B-4)	1	(D-11)	2	(325)	(B-10)	2	(D-25)	1	(519)	(B-22)	1	(D-36)	2
(132)	(B-10)	1	(D-11)	2	(326)	(B-18)	2	(D-25)	1	(520)	(B-45)	1	(D-36)	2
(133)	(B-16)	1	(D-11)	2	(327)	(B-23)	2	(D-25)	1	(521)	(B-1)	2	(D-37)	1
(134)	(B-24)	1	(D-11)	2	(328)	(B-39)	2	(D-25)	1	(522)	(B-4)	2	(D-37)	1
(135)	(B-1)	2	(D-12)	1	(329)	(B-1)	1	(D-25)	2	(523)	(B-10)	2	(D-37)	1
(136)	(B-4)	2	(D-12)	1	(330)	(B-4)	1	(D-25)	2	(524)	(B-14)	2	(D-37)	1
(137)	(B-10)	2	(D-12)	1	(331)	(B-10)	1	(D-25)	2	(525)	(B-23)	2	(D-37)	1
(138)	(B-18)	2	(D-12)	1	(332)	(B-22)	1	(D-25)	2	(526)	(B-35)	2	(D-37)	1
(139)	(B-22)	2	(D-12)	1	(333)	(B-31)	1	(D-25)	2	(527)	(B-42)	2	(D-37)	1
(140)	(B-28)	2	(D-12)	1	(334)	(B-41)	1	(D-25)	2	(528)	(B-1)	1	(D-37)	2
(141)	(B-37)	2	(D-12)	1	(335)	(B-1)	2	(D-26)	1	(529)	(B-4)	1	(D-37)	2
(142)	(B-43)	2	(D-12)	1	(336)	(B-4)	2	(D-26)	1	(530)	(B-9)	1	(D-37)	2
(143)	(B-1)	1	(D-12)	2	(337)	(B-10)	2	(D-26)	1	(531)	(B-10)	1	(D-37)	2
(144)	(B-4)	1	(D-12)	2	(338)	(B-15)	2	(D-26)	1	(532)	(B-21)	1	(D-37)	2
(145)	(B-10)	1	(D-12)	2	(339)	(B-24)	2	(D-26)	1	(533)	(B-39)	1	(D-37)	2
(146)	(B-23)	1	(D-12)	2	(340)	(B-36)	2	(D-26)	1	(534)	(B-47)	1	(D-37)	2
(147)	(B-39)	1	(D-12)	2	(341)	(B-48)	2	(D-26)	1	(535)	(B-1)	2	(D-38)	1
(148)	(B-1)	2	(D-13)	1	(342)	(B-1)	1	(D-26)	2	(536)	(B-4)	2	(D-38)	1
(149)	(B-4)	2	(D-13)	1	(343)	(B-4)	1	(D-26)	2	(537)	(B-5)	2	(D-38)	1
(150)	(B-7)	2	(D-13)	1	(344)	(B-10)	1	(D-26)	2	(538)	(B-10)	2	(D-38)	1
(151)	(B-10)	2	(D-13)	1	(345)	(B-20)	1	(D-26)	2	(539)	(B-23)	2	(D-38)	1
(152)	(B-15)	2	(D-13)	1	(346)	(B-32)	1	(D-26)	2	(540)	(B-39)	2	(D-38)	1
(153)	(B-37)	2	(D-13)	1	(347)	(B-1)	2	(D-27)	1	(541)	(B-43)	2	(D-38)	1
(154)	(B-42)	2	(D-13)	1	(348)	(B-2)	2	(D-27)	1	(542)	(B-48)	2	(D-38)	1
(155)	(B-1)	1	(D-13)	2	(349)	(B-4)	2	(D-27)	1	(543)	(B-1)	1	(D-38)	2
(156)	(B-4)	1	(D-13)	2	(350)	(B-5)	2	(D-27)	1	(544)	(B-4)	1	(D-38)	2
(157)	(B-10)	1	(D-13)	2	(351)	(B-7)	2	(D-27)	1	(545)	(B-10)	1	(D-38)	2
(158)	(B-30)	1	(D-13)	2	(352)	(B-8)	2	(D-27)	1	(546)	(B-1)	2	(D-39)	1
(159)	(B-49)	1	(D-13)	2	(353)	(B-10)	2	(D-27)	1	(547)	(B-4)	2	(D-39)	1

[0127]

(160)	(B-1)	2	(D-14)	1	(354)	(B-14)	2	(D-27)	1	(548)	(B-5)	2	(D-39)	1
(161)	(B-4)	2	(D-14)	1	(355)	(B-19)	2	(D-27)	1	(549)	(B-9)	2	(D-39)	1
(162)	(B-10)	2	(D-14)	1	(356)	(B-22)	2	(D-27)	1	(550)	(B-10)	2	(D-39)	1
(163)	(B-12)	2	(D-14)	1	(357)	(B-26)	2	(D-27)	1	(551)	(B-13)	2	(D-39)	1
(164)	(B-14)	2	(D-14)	1	(358)	(B-29)	2	(D-27)	1	(552)	(B-27)	2	(D-39)	1
(165)	(B-24)	2	(D-14)	1	(359)	(B-31)	2	(D-27)	1	(553)	(B-34)	2	(D-39)	1
(166)	(B-41)	2	(D-14)	1	(360)	(B-34)	2	(D-27)	1	(554)	(B-38)	2	(D-39)	1
(167)	(B-1)	1	(D-14)	2	(361)	(B-38)	2	(D-27)	1	(555)	(B-1)	1	(D-39)	2
(168)	(B-4)	1	(D-14)	2	(362)	(B-40)	2	(D-27)	1	(556)	(B-4)	1	(D-39)	2
(169)	(B-5)	1	(D-14)	2	(363)	(B-43)	2	(D-27)	1	(557)	(B-5)	1	(D-39)	2
(170)	(B-10)	1	(D-14)	2	(364)	(B-48)	2	(D-27)	1	(558)	(B-10)	1	(D-39)	2
(171)	(B-13)	1	(D-14)	2	(365)	(B-49)	2	(D-27)	1	(559)	(B-23)	1	(D-39)	2
(172)	(B-31)	1	(D-14)	2	(366)	(B-1)	1	(D-27)	2	(560)	(B-39)	1	(D-39)	2
(173)	(B-1)	2	(D-15)	1	(367)	(B-4)	1	(D-27)	2	(561)	(B-47)	1	(D-39)	2
(174)	(B-3)	2	(D-15)	1	(368)	(B-10)	1	(D-27)	2	(562)	(B-1)	2	(D-40)	1
(175)	(B-4)	2	(D-15)	1	(369)	(B-21)	1	(D-27)	2	(563)	(B-4)	2	(D-40)	1
(176)	(B-10)	2	(D-15)	1	(370)	(B-27)	1	(D-27)	2	(564)	(B-5)	2	(D-40)	1
(177)	(B-20)	2	(D-15)	1	(371)	(B-32)	1	(D-27)	2	(565)	(B-10)	2	(D-40)	1
(178)	(B-31)	2	(D-15)	1	(372)	(B-39)	1	(D-27)	2	(566)	(B-17)	2	(D-40)	1
(179)	(B-42)	2	(D-15)	1	(373)	(B-44)	1	(D-27)	2	(567)	(B-33)	2	(D-40)	1
(180)	(B-47)	2	(D-15)	1	(374)	(B-47)	1	(D-27)	2	(568)	(B-42)	2	(D-40)	1
(181)	(B-1)	1	(D-15)	2	(375)	(B-49)	1	(D-27)	2	(569)	(B-47)	2	(D-40)	1
(182)	(B-4)	1	(D-15)	2	(376)	(B-1)	2	(D-28)	1	(570)	(B-1)	1	(D-40)	2
(183)	(B-10)	1	(D-15)	2	(377)	(B-2)	2	(D-28)	1	(571)	(B-4)	1	(D-40)	2
(184)	(B-22)	1	(D-15)	2	(378)	(B-4)	2	(D-28)	1	(572)	(B-10)	1	(D-40)	2
(185)	(B-33)	1	(D-15)	2	(379)	(B-6)	2	(D-28)	1	(573)	(B-23)	1	(D-40)	2
(186)	(B-1)	2	(D-16)	1	(380)	(B-8)	2	(D-28)	1	(574)	(B-39)	1	(D-40)	2
(187)	(B-2)	2	(D-16)	1	(381)	(B-10)	2	(D-28)	1	(575)	N/A	0	(D-1)	3
(188)	(B-4)	2	(D-16)	1	(382)	(B-13)	2	(D-28)	1	(576)	N/A	0	(D-6)	3
(189)	(B-5)	2	(D-16)	1	(383)	(B-24)	2	(D-28)	1	(577)	N/A	0	(D-16)	3
(190)	(B-7)	2	(D-16)	1	(384)	(B-31)	2	(D-28)	1	(578)	N/A	0	(D-20)	3
(191)	(B-10)	2	(D-16)	1	(385)	(B-33)	2	(D-28)	1	(579)	N/A	0	(D-27)	3
(192)	(B-11)	2	(D-16)	1	(386)	(B-42)	2	(D-28)	1	(580)	N/A	0	(D-31)	3
(193)	(B-13)	2	(D-16)	1	(387)	(B-47)	2	(D-28)	1	(581)	N/A	0	(D-35)	3
(194)	(B-19)	2	(D-16)	1	(388)	(B-1)	1	(D-28)	2					

[0128] 在一实施例中,当M选自Pt时,(Pt-1)至(Pt-574)结构式同结构式(1)至(574),不同点为将M选自Ir改为M选自Pt;且将结构式(1)至(574)中 $m=2$ 修改为 $m=1$ 或将 $m=1$ 修改为 $m=0$ 。

[0129] 按照本发明的过渡金属配合物,可以作为功能材料用于电子器件中。有机功能材料包括,但不限于,空穴注入材料(HIM)、空穴传输材料(HTM)、电子传输材料(ETM)、电子注入材料(EIM)、电子阻挡材料(EBM)、空穴阻挡材料(HBM)、发光体(Emitter)、主体材料(Host)。

[0130] 在某些实施例中,按照本发明的过渡金属配合物是不发光材料的功能材料。

[0131] 在一个实施例中,按照本发明的过渡金属配合物是发光材料,其发光波长在300nm到1000nm之间;进一步地,该发光波长在350nm到900nm之间;更进一步地,该发光波长在400nm到800nm之间。这里的发光是指光致发光或电致发光。

[0132] 在某些实施例中,按照本发明的过渡金属配合物,其电致发光效率 $\geq 30\%$;进一步地,该电致发光效率 $\geq 40\%$;更进一步地,该电致发光效率 $\geq 50\%$;特别地,该电致发光效率

≥60%。

[0133] 在一个实施例中,按照本发明的过渡金属配合物是作为磷光客体。

[0134] 作为磷光客体材料必须有适当的三线态能级,即 T_1 。在某些实施例中,按照本发明的过渡金属配合物,其 $T_1 \geq 2.0\text{eV}$;进一步地,该 $T_1 \geq 2.2\text{eV}$;更进一步地,该 $T_1 \geq 2.4\text{eV}$;特别地,该 $T_1 \geq 2.6\text{eV}$ 。

[0135] 作为功能材料希望有好的热稳定性。一般的,按照本发明的过渡金属配合物,其玻璃化温度 $T_g \geq 100^\circ\text{C}$,在一个实施例中, $T_g \geq 120^\circ\text{C}$,在另一个实施例中, $T_g \geq 160^\circ\text{C}$,在一个实施例中, $T_g \geq 180^\circ\text{C}$ 。

[0136] 在某些实施例中,按照本发明的过渡金属配合物,其 $((\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.2\text{eV}$;进一步地,该 $((\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.25\text{eV}$;更进一步地,该 $((\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.3\text{eV}$;又进一步地,该 $((\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.4\text{eV}$;特别地,该 $((\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.45\text{eV}$ 。

[0137] 在另一些实施例中,按照本发明的过渡金属配合物,其 $((\text{LUMO} + 1) - \text{LUMO}) \geq 0.15\text{eV}$;进一步地,该 $((\text{LUMO} + 1) - \text{LUMO}) \geq 0.20\text{eV}$;更进一步地,该 $((\text{LUMO} + 1) - \text{LUMO}) \geq 0.25\text{eV}$;又进一步地,该 $((\text{LUMO} + 1) - \text{LUMO}) \geq 0.30\text{eV}$,特别地,该 $((\text{LUMO} + 1) - \text{LUMO}) \geq 0.35\text{eV}$ 。

[0138] 本发明还进一步涉及一种聚合物,包含至少一个如上所述的过渡金属配合物的结构单元的重复单元。

[0139] 在一个实施例中,其中的聚合物的合成方法选自SUZUKI-, YAMAMOTO-, STILLE-, NIGESHI-, KUMADA-, HECK-, SONOGASHIRA-, HIYAMA-, FUKUYAMA-, HARTWIG- BUCHWALD-和ULLMAN。

[0140] 在一个实施例中,按照本发明的聚合物,其玻璃化温度(T_g) $\geq 100^\circ\text{C}$;进一步地, $T_g \geq 120^\circ\text{C}$;更进一步地, $T_g \geq 140^\circ\text{C}$;再进一步地, $T_g \geq 160^\circ\text{C}$;特别地, $T_g \geq 180^\circ\text{C}$ 。

[0141] 在一个实施例中,按照本发明的聚合物,其分子量分布(PDI)取值范围为1~5;进一步地,PDI取值范围为1~4;再进一步地,PDI取值范围为1~3;又进一步地,PDI取值范围为1~2,特别地,PDI取值范围为1~1.5。

[0142] 在一个实施例中,按照本发明的聚合物,其重均分子量(M_w)取值范围为1万~100万;更进一步地, M_w 取值范围为5万~50万;再进一步地, M_w 取值范围为10万~40万;又进一步地, M_w 取值范围为15万~30万;特别地, M_w 取值范围为20万~25万。

[0143] 在某些实施例中,按照本发明的聚合物是一种非共轭聚合物。进一步地,是一种非共轭聚合物,其中在侧链上包含一个所述过渡金属配合物的结构单元作为重复单元。

[0144] 本发明还提供一种混合物,其特征在于,包含有至少一种以上所述的过渡金属配合物或聚合物,及至少另一种有机功能材料,所述至少另一种的有机功能材料可选于空穴注入材料(HIM)、空穴传输材料(HTM)、电子传输材料(ETM)、电子注入材料(EIM)、电子阻挡材料(EBM)、空穴阻挡材料(HBM)、发光材料(Emitter)、主体材料(Host)和有机染料。例如在W02010135519A1、US20090134784A1和W02011110277A1中对各种有机功能材料有详细的描述,特此将此3篇专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0145] 在某些实施例中,按照本发明的混合物中,过渡金属配合物的含量为0.01wt%至30wt%;进一步地,该过渡金属配合物的含量是0.5wt%至20wt%;更进一步地,该过渡金属配合物的含量是2wt%至15wt%;特别地,该过渡金属配合物的含量是5wt%至15wt%。

[0146] 在一个实施例中,按照本发明的混合物包含一种按照本发明的过渡金属配合物或聚合物和一种三重态主体材料。

[0147] 在另一个实施例中,按照本发明的混合物包含一种按照本发明的过渡金属配合物或聚合物,一种三重态基质材料和另一种的三重态发光体。

[0148] 在另一个实施例中,按照本发明的混合物包含一种按照本发明的过渡金属配合物或聚合物和一种热激活延迟荧光发光材料(TADF)。

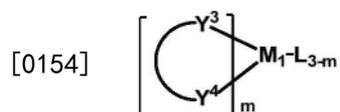
[0149] 在另一个实施例中,按照本发明的混合物包含一种按照本发明的过渡金属配合物或聚合物,一种三重态基质材料和一种热激活延迟荧光发光材料(TADF)。

[0150] 下面对三重态主体材料、三重态发光体和TADF材料作一些较详细的描述(但不限于此)。

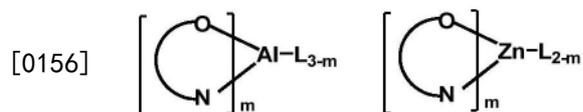
[0151] 1、三重态主体材料(Triplet Host):

[0152] 三重态主体材料的例子并不受特别的限制,任何金属络合物或有机化合物都可能被用作主体,只要其三重态能级比发光体,特别是三重态发光体或磷光发光体更高。

[0153] 可用作三重态主体(Host)的金属络合物的例子包括(但不限于)如下的一般结构:



[0155] M_1 是一金属; (Y^3-Y^4) 是一两齿配体, Y^3 和 Y^4 独立地选自C,N,O,P,和S; L 是一个辅助配体; m 是一整数,其值从1到此金属的最大配位数;在一个优先的实施方案中,可用作三重态主体的金属络合物有如下形式:

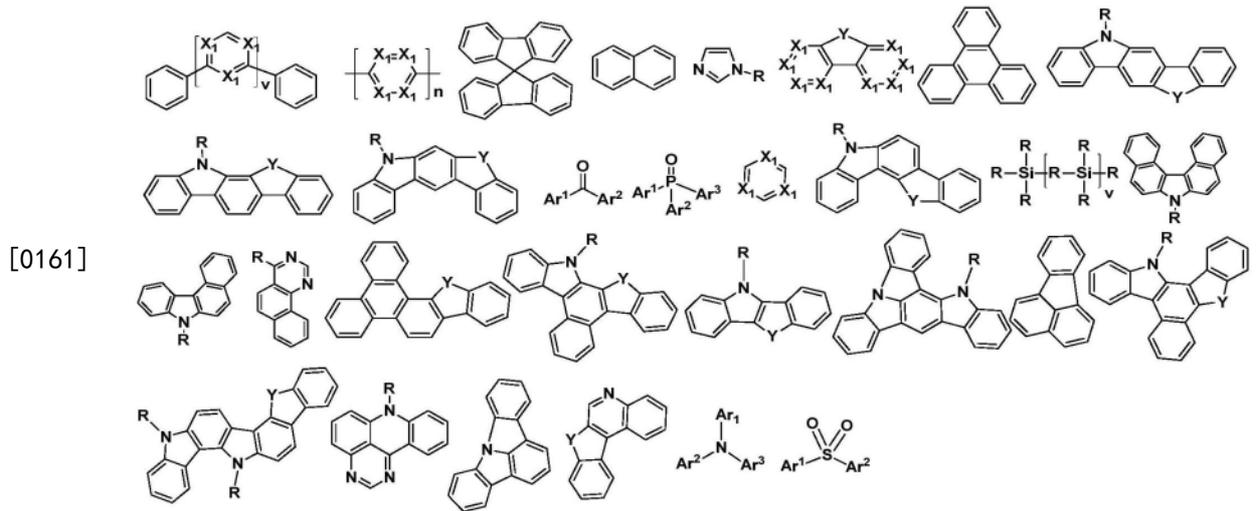


[0157] $(O-N)$ 是一两齿配体,其中金属与O和N原子配位. m 是一整数,其值从1到此金属的最大配位数;

[0158] 在某一个实施方案中, M 可选于Ir和Pt.

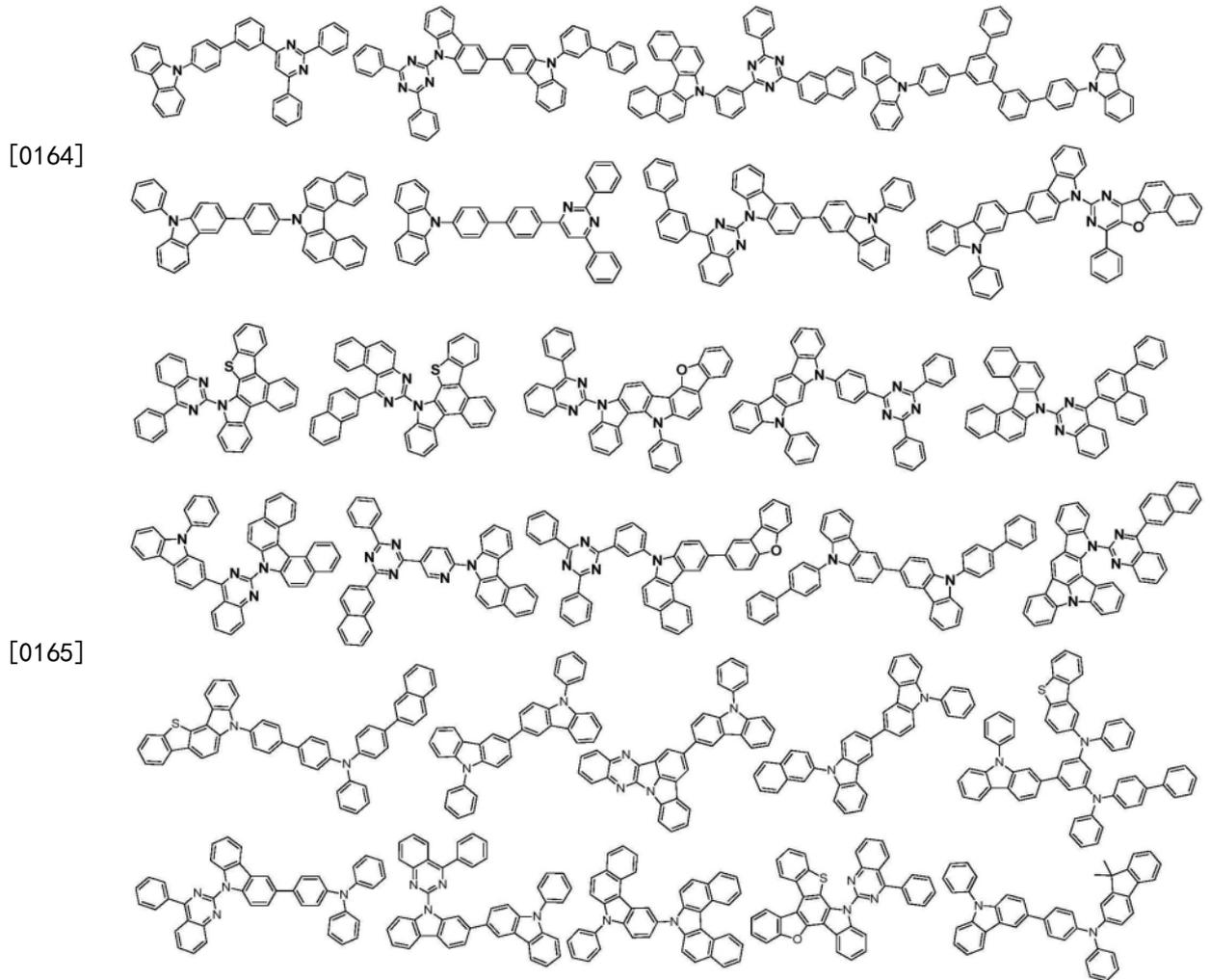
[0159] 可作为三重态主体的有机化合物的例子选自包含有环芳香烃基的化合物,例如苯、联苯、三苯基苯、苯并芴;包含有芳香杂环基的化合物,如二苯并噻吩、二苯并咪唑、二苯并噻吩、咪唑、噻吩、苯并咪唑、苯并噻吩、苯并噻吩、咪唑、二苯并咪唑、吡啶咪唑、吡咯二吡啶、吡唑、咪唑、三唑类、恶唑、噻唑、恶二唑、恶三唑、二恶唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪类、恶嗪、恶噻嗪、恶二嗪、吡啶、苯并咪唑、咪唑、恶唑、二苯并恶唑、苯并恶唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、邻二氮杂萘、喹啉、喹啉、萘、酞、蝶啶、氧杂蒽、吡啶、吩嗪、吩噻嗪、吩恶嗪、苯并咪唑吡啶、咪唑并吡啶、苯并噻吩吡啶、噻吩吡啶、苯并噻吩吡啶和噻吩苯并二吡啶;包含有2至10环结构的基团,它们可以是相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团,并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起,如氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪环基团.其中,每个Ar可以进一步被取代,取代基可选为氢、氘、氰基、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0160] 在一个优先的实施方案中,三重态主体材料可选于包含至少一个以下基团的化合物:



[0162] 其中: X₁和Y含义同上所述, Ar³含义同Ar¹; Ar¹和Ar²含义同上所述; R可选于如下的基团: 氢、氘、卤原子 (F, Cl, Br, I)、氰基、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基, v选自1到20的整数。

[0163] 在下文中列出合适的三重态主体材料的例子但不局限于:



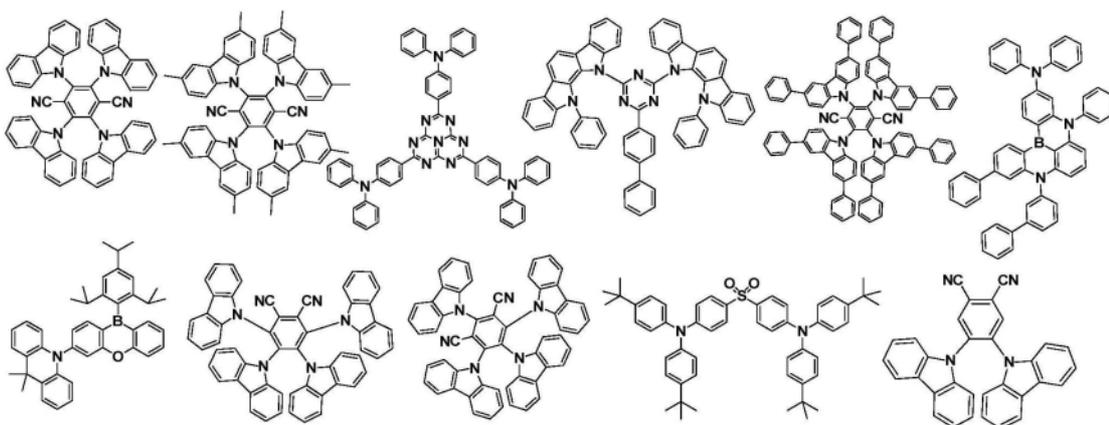
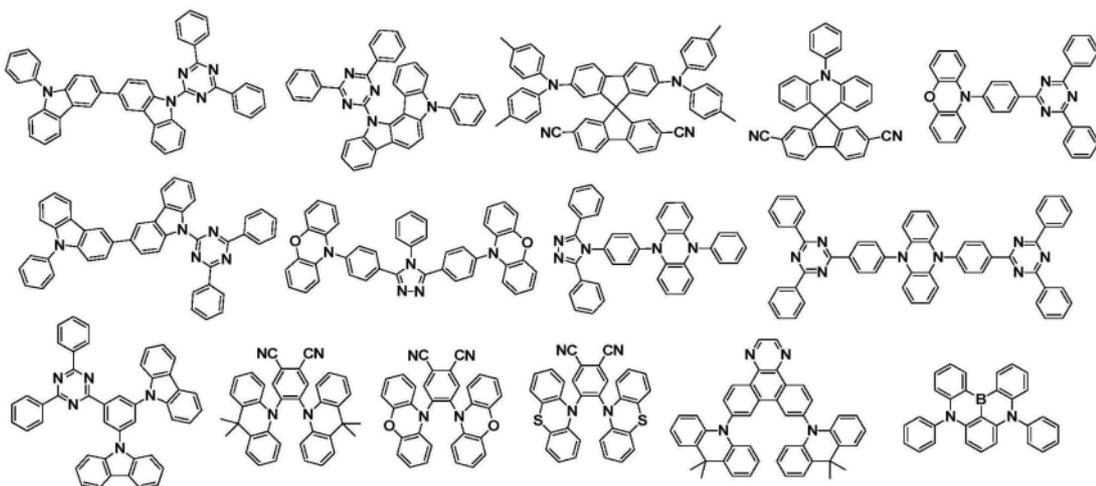
[0166] 2、热激活延迟荧光发光材料 (TADF) :

[0167] 传统有机荧光材料只能利用电激发形成的25%单线态激子发光, 器件的内量子效

率较低(最高为25%)。尽管磷光材料由于重原子中心强的自旋-轨道耦合增强了系间穿越,可以有效利用电激发形成的单线态激子和三线态激子发光,使器件的内量子效率达到100%。但磷光材料昂贵,材料稳定性差,器件效率滚降严重等问题限制了其在OLED中的应用。热激活延迟荧光发光材料是继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第三代有机发光材料。该类材料一般具有小的单线态-三线态能级差(ΔE_{st}),三线态激子可以通过反系间穿越转变成单线态激子发光。这可以充分利用电激发下形成的单线态激子和三线态激子。器件内量子效率可达到100%。同时材料结构可控,性质稳定,价格便宜无需要贵金属,在OLED领域的应用前景广阔。

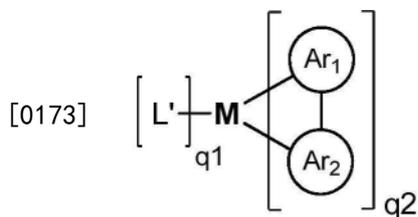
[0168] TADF材料需要具有较小的单线态-三线态能级差,较好是 $\Delta E_{st} < 0.3\text{eV}$,次好是 $\Delta E_{st} < 0.25\text{eV}$,更好是 $\Delta E_{st} < 0.20\text{eV}$,最好是 $\Delta E_{st} < 0.1\text{eV}$ 。在一个优先的实施方案中,TADF材料有比较小的 ΔE_{st} ,在另一个优先的实施方案中,TADF有较好的荧光量子效率。一些TADF发光的材料可在下述专利文件中找到:CN103483332(A),TW201309696(A),TW201309778(A),TW201350558(A),US20120217869(A1),WO2013133359(A1),WO2013154064(A1),Adachi,et.al.Adv.Mater.,21,2009,4802,Adachi,et.al.Appl.Phys.Lett.,98,2011,083302,Adachi,et.al.Appl.Phys.Lett.,101,2012,093306,Adachi,et.al.Chem.Comm.,48,2012,11392,Adachi,et.al.Nature Photonics,6,2012,253,Adachi,et.al.Nature,492,2012,234,Adachi,et.al.J.Am.Chem.Soc,134,2012,14706,Adachi,et.al.Angew.Chem.Int.Ed,51,2012,11311,Adachi,et.al.Chem.Comm.,48,2012,9580,Adachi,et.al.Chem.Comm.,49,2013,10385,Adachi,et.al.Adv.Mater.,25,2013,3319,Adachi,et.al.Chem.Mater.,25,2013,3038,Adachi,et.al.Chem.Mater.,25,2013,3766,Adachi,et.al.J.Mater.Chem.C.,1,2013,4599,Adachi,et.al.J.Phys.Chem.A.,117,2013,5607,特此将上述列出的专利或文章文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0169] 下文中列出一些合适的TADF发光材料的例子:



[0171] 3、三重态发光体 (Triplet Emitter)

[0172] 三重态发光体也称磷光发光体。在一个优先的实施方案中，三重态发光体是具有通式 $M(L)_n$ 的金属络合物，其中 M 是一金属原子， L 每次出现时可以是相同或不同，是一有机配体，它通过一个或多个位置键接或配位连接到金属原子 M 上， n 是 1 至 6 之间的整数。优先地，三重态发光体包含有螯合配体，即配体，通过至少两个结合点与金属配位，特别优先考虑的是三重态发光体包含有两个或三个相同或不同的双齿或多齿配体。螯合配体有利于提高金属络合物的稳定性。在一个优先的实施方案中，可用作三重态发光体的金属络合物有如下形式：

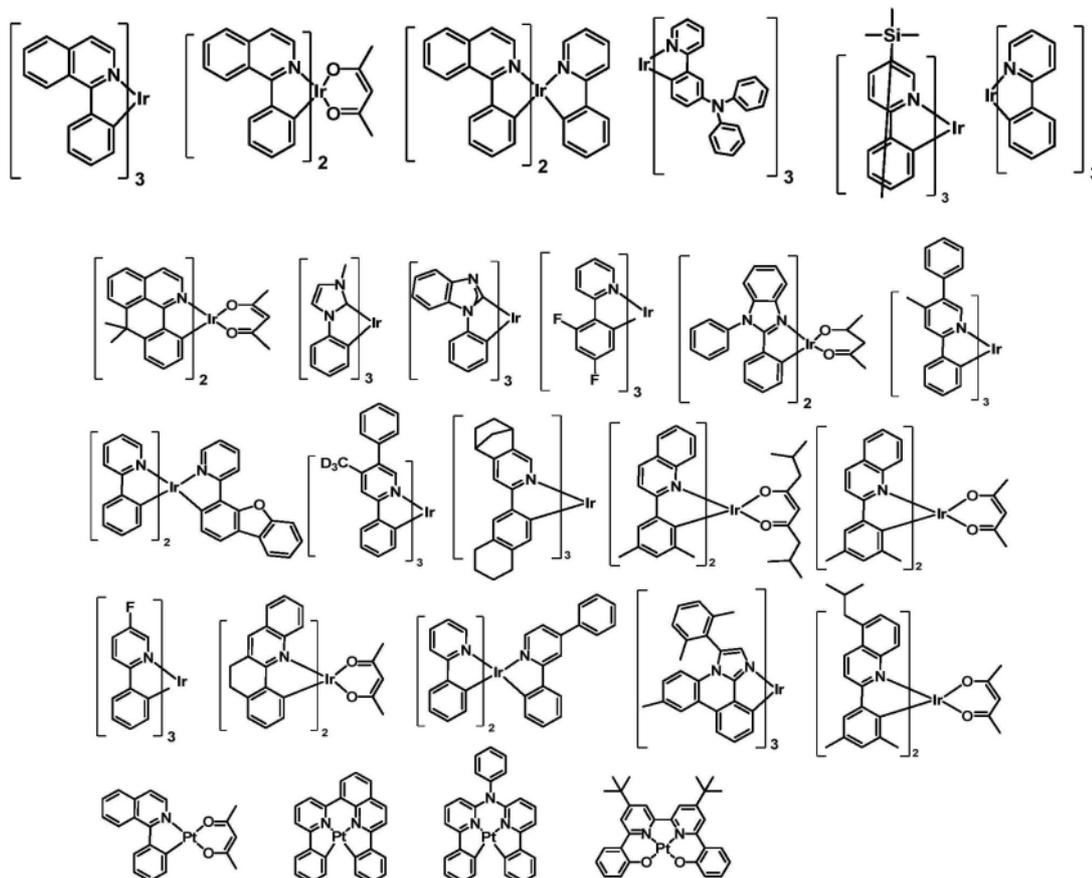


[0174] 金属原子 M 选于过渡金属元素或镧系元素或铜系元素，优先选择 Ir, Pt, Pd, Au, Rh, Ru, Os, Re, Cu, Ag, Ni, Co, W 或 Eu，特别优先选择 Ir, Au, Pt, W 或 Os。

[0175] Ar_1, Ar_2 每次出现时可以是相同或不同，是一个环状基团，其中 Ar_1 至少包含有一个施主原子，即有一孤对电子的原子，如氮，通过它环状基团与金属配位连接；其中 Ar_2 至少包含有一个碳原子，通过它环状基团与金属连接； Ar_1 和 Ar_2 由共价键联接在一起，可各自携带一个或多个取代基团，它们也可再通过取代基团联接在一起； L' 每次出现时可以是相同或

不同,是一个双齿螯合的辅助配体,最好是单阴离子双齿螯合配体;q1可以是0,1,2或3,优先地是2或3;q2可以是0,1,2或3,优先地是1或0。有机配体的例子可选自苯基吡啶衍生物或7,8-苯并喹啉衍生物。所有这些有机配体都可能被取代,例如被烷基链或含氟或硅取代。辅助配体可优先选自乙酸丙酮或苦味酸。

[0176] 一些三重态发光体的材料极其应用的例子可在下述专利文件和文献中找到:W00070655 (A2),W00141512 (A1),W00202714A2,W00215645 (A1),W02005033244,W02005019373,US20050258742,US20070087219,US20070252517,US2008027220,W02009146770,US20090061681,W02009118087,W02010015307,W02010054731,W02011157339,W02012007087,W02013107487,W02013094620,W02013174471,W02014031977,W02014112450,W02014007565,W02014024131,Baldo et al.Nature(2000),750,Kido et al.Appl.Phys.Lett.(1994),2124,Wrighton et al.J.Am.Chem.Soc.(1974),998。特此将上述列出的专利文件和文献中的全部内容并入本文作为参考。在下文中列出一些合适的三重态发光体的例子:



[0177] 本发明的一个目的是为蒸镀型OLED提供材料解决方案。

[0178] 在某些实施例中,按照本发明的过渡金属配合物,其分子量 $\leq 1200\text{g/mol}$;进一步地,该分子量 $\leq 1100\text{g/mol}$;更进一步地,该分子量 $\leq 1000\text{g/mol}$;再进一步地,该分子量 $\leq 950\text{g/mol}$;特别地,该分子量 $\leq 900\text{g/mol}$ 。

[0179] 本发明的另一个目的是为印刷OLED提供材料解决方案。

[0180] 在某些实施例中,按照本发明的过渡金属配合物,其分子量 $\geq 800\text{g/mol}$;进一步地,该分子量 $\geq 900\text{g/mol}$;更进一步地,该分子量 $\geq 1000\text{g/mol}$;再进一步地,该分子量 \geq

1100g/mol;特别地,该分子量 ≥ 1200 g/mol。

[0181] 在另一些实施例中,按照本发明的过渡金属配合物,在25℃时,在甲苯中的溶解度 ≥ 2 mg/ml;进一步地,在甲苯中的溶解度 ≥ 3 mg/mL;更进一步地,在甲苯中的溶解度 ≥ 4 mg/mL;特别地,在甲苯中的溶解度 ≥ 5 mg/ml。

[0182] 本发明还涉及一种组合物,包含至少一种如上所述的过渡金属配合物或聚合物或混合物,及至少一种有机溶剂;所述的至少一种的有机溶剂选自芳族、杂芳族、酯、芳族酮、芳族醚、脂肪族酮、脂肪族醚、脂环族、烯烃类化合物、硼酸酯、磷酸酯类化合物,或两种及两种以上溶剂的混合物。

[0183] 在一个实施例中,按照本发明的一种组合物,其特征在于,所述的至少一种有机溶剂选自基于芳族或杂芳族的溶剂。

[0184] 适合本发明的基于芳族或杂芳族溶剂的例子有,但不限制于:对二异丙基苯、戊苯、四氢萘、环己基苯、氯萘、1,4-二甲基萘、3-异丙基联苯、对甲基异丙苯、二戊苯、三戊苯、戊基甲苯、邻二乙苯、间二乙苯、对二乙苯、1,2,3,4-四甲苯、1,2,3,5-四甲苯、1,2,4,5-四甲苯、丁苯、十二烷基苯、二己基苯、二丁基苯、对二异丙基苯、环己基苯、苄基丁基苯、二甲基萘、3-异丙基联苯、对甲基异丙苯、1-甲基萘、1,2,4-三氯苯、4,4-二氟二苯甲烷、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、二苯甲烷、2-苯基吡啶、3-苯基吡啶、N-甲基二苯胺、4-异丙基联苯、 α, α -二氯二苯甲烷、4-(3-苯基丙基)吡啶、苯甲酸苄酯、1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷、2-异丙基萘、喹啉、异喹啉、2-呋喃甲酸甲酯、2-呋喃甲酸乙酯等;

[0185] 适合本发明的基于芳族酮溶剂的例子有,但不限制于:1-四氢萘酮、2-四氢萘酮、2-(苯基环氧)四氢萘酮、6-(甲氧基)四氢萘酮、苯乙酮、苯丙酮、二苯甲酮、及它们的衍生物,如4-甲基苯乙酮、3-甲基苯乙酮、2-甲基苯乙酮、4-甲基苯丙酮、3-甲基苯丙酮、2-甲基苯丙酮等;

[0186] 适合本发明的基于芳族醚溶剂的例子有,但不限制于:3-苯氧基甲苯、丁氧基苯、对茴香醛二甲基乙缩醛、四氢-2-苯氧基-2H-吡喃、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、1,4-苯并二噁烷、1,3-二丙基苯、2,5-二甲氧基甲苯、4-乙基本乙醚、1,3-二丙氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、4-(1-丙烯基)-1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、缩水甘油基苯基醚、二苄基醚、4-叔丁基茴香醚、反式-对丙烯基茴香醚、1,2-二甲氧基苯、1-甲氧基萘、二苯醚、2-苯氧基甲醚、2-苯氧基四氢呋喃、乙基-2-萘基醚;

[0187] 在一些实施例中,按照本发明的组合物,所述的至少一种的有机溶剂可选自:脂肪族酮,例如,2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、2,5-己二酮、2,6,8-三甲基-4-壬酮、葑酮、佛尔酮、异佛尔酮、二正戊基酮等;或脂肪族醚,例如,戊醚、己醚、二辛醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇丁基甲醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇乙基甲醚、三乙二醇丁基甲醚、三丙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等。

[0188] 在另一些实施例中,按照本发明的组合物,所述的至少一种的有溶剂可选自基于酯的溶剂:辛酸烷酯、癸二酸烷酯、硬脂酸烷酯、苯甲酸烷酯、苯乙酸烷酯、肉桂酸烷酯、草酸烷酯、马来酸烷酯、烷内酯、油酸烷酯等。特别是选自辛酸辛酯、癸二酸二乙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、异壬酸异壬酯。

[0189] 所述的溶剂可以是单独使用,也可以是作为两种或多种有机溶剂的混合物使用。

[0190] 在某些实施例中,按照本发明的一种组合物,包含至少一种如上所述的过渡金属

配合物或聚合物或混合物及至少一种有机溶剂,还可进一步包含另一种有机溶剂。另一种有机溶剂的例子包括(但不限于):甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二氧杂环己烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二氯乙烷、3-苯氧基甲苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢萘、萘烷、茛和/或它们的混合物。

[0191] 一些实施例中,特别适合本发明的溶剂是汉森(Hansen)溶解度参数在以下范围内的溶剂:

[0192] δ_d (色散力) 在17.0~23.2MPa^{1/2}的范围,尤其是在18.5~21.0MPa^{1/2}的范围;

[0193] δ_p (极性力) 在0.2~12.5MPa^{1/2}的范围,尤其是在2.0~6.0MPa^{1/2}的范围;

[0194] δ_h (氢键力) 在0.9~14.2MPa^{1/2}的范围,尤其是在2.0~6.0MPa^{1/2}的范围。

[0195] 按照本发明的组合物,其中有机溶剂在选取时需考虑其沸点参数。本发明中,所述的有机溶剂的沸点 $\geq 150^\circ\text{C}$;进一步地,所述的有机溶剂的沸点 $\geq 180^\circ\text{C}$;更进一步地,所述的有机溶剂的沸点 $\geq 200^\circ\text{C}$;再进一步地,所述的有机溶剂的沸点 $\geq 250^\circ\text{C}$;特别地,所述的有机溶剂的沸点 $\geq 275^\circ\text{C}$ 或 $\geq 300^\circ\text{C}$ 。这些范围内的沸点对防止喷墨印刷头的喷嘴堵塞是有益的。所述的有机溶剂可从溶剂基团中蒸发,以形成包含功能材料薄膜。

[0196] 在一个实施例中,按照本发明的组合物是溶液。

[0197] 在另一个实施例中,按照本发明的组合物是悬浮液。

[0198] 本发明实施例中的组合物中可以包括0.01wt%至10wt%的按照本发明的过渡金属配合物或聚合物或混合物,进一步地为0.1wt%至15wt%,更进一步地为0.2wt%至5wt%,特别地为0.25wt%至3wt%。

[0199] 本发明还涉及所述组合物作为涂料或印刷油墨在制备有机电子器件时的用途,特别是通过打印或涂布的制备方法。

[0200] 其中,适合的打印或涂布技术包括(但不限于)喷墨打印、喷印(Nozzle Printing)、活版印刷、丝网印刷、浸涂、旋转涂布、刮刀涂布、辊筒印花、扭转辊印刷、平版印刷、柔版印刷、轮转印刷、喷涂、刷涂、移印,或狭缝型挤压式涂布等。首选的是凹版印刷,喷印及喷墨印刷。溶液或悬浮液可以另外包括一个或多个组份例如表面活性化合物、润滑剂、润湿剂、分散剂、疏水剂、粘接剂等,用于调节粘度、成膜性能、提高附着性等。

[0201] 本发明还提供一种如上所述的过渡金属配合物、聚合物、混合物或组合物在有机电子器件中的应用,所述的有机电子器件可选于,但不限于,有机发光二极管(OLED)、有机光伏电池(OPV)、有机发光电池(OLEEC)、有机场效应管(OFET)、有机发光场效应管、有机激光器、有机自旋电子器件、有机传感器及有机等离子体发射二极管(Organic Plasmon Emitting Diode)等,特别为OLED。本发明实施例中,进一步地,将所述有机金属配合物或聚合物用于OLED器件的发光层。

[0202] 本发明进一步涉及一种有机电子器件,包含至少一功能层,所述功能层至少包含一种如上所述的过渡配合物、聚合物或混合物或由上述的组合物制备而成。所述的有机电子器件可选于,但不限于,有机发光二极管(OLED)、有机光伏电池(OPV)、有机发光电池(OLEEC)、有机场效应管(OFET)、有机发光场效应管、有机激光器、有机自旋电子器件、有机传感器及有机等离子体发射二极管(Organic Plasmon Emitting Diode)等,特别是有机电

致发光器件,如OLED、OLEEC、有机发光场效应管。

[0203] 在某些实施例中,所述的电致发光器件,其功能层为发光层。

[0204] 在以上所述的发光器件,特别是OLED中,包括基片、阳极、至少一个发光层及阴极。

[0205] 基片可以是不透明的或透明的。一个透明的基片可以用来制造一个透明的发光元器件。例如可参见,Bulovic等Nature 1996,380,p29,和Gu等,Appl.Phys.Lett.1996,68,p2606。基片可以是刚性的或弹性的。基片可以是塑料、金属、半导体晶片或玻璃。特别是基片有一个平滑的表面。无表面缺陷的基片是特别理想的选择。在一个实施例中,基片是柔性的,可选于聚合物薄膜或塑料,其玻璃化温度 T_g 为 150°C 以上;进一步地, T_g 超过 200°C ;更进一步地, T_g 超过 250°C ;特别地, T_g 超过 300°C 。合适的柔性基片的例子有聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)和聚乙二醇(2,6-萘)(PEN)。

[0206] 阳极可包括导电金属、金属氧化物,或导电聚合物。阳极可以容易地注入空穴到空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)或发光层中。在一个实施例中,阳极的功函数和发光层中的发光体或作为HIL或HTL或电子阻挡层(EBL)的p型半导体材料的HOMO能级或价带能级的差的绝对值小于 0.5eV ;进一步地,该绝对值小于 0.3eV ;特别地,该绝对值小于 0.2eV 。阳极材料的例子包括但不限于:Al、Cu、Au、Ag、Mg、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO、铝掺杂氧化锌(AZO)等。其他合适的阳极材料是已知的,本领域普通技术人员可容易地选择使用。阳极材料可以使用任何合适的技术沉积,如合适的物理气相沉积法,包括射频磁控溅射、真空热蒸发、电子束(e-beam)等。在某些实施例中,阳极是图案结构化的。图案化的ITO导电基片可在市场上买到,并且可以用来制备根据本发明的有机电子器件。

[0207] 阴极可包括一导电金属或金属氧化物。阴极可以容易地注入电子到EIL或ETL或直接到发光层中。在一个实施例中,阴极的功函数和发光层中发光体或作为电子注入层(EIL)或电子传输层(ETL)或空穴阻挡层(HBL)的n型半导体材料的LUMO能级或导带能级的差的绝对值小于 0.5eV ;进一步地,该绝对值小于 0.3eV ;特别地,该绝对值小于 0.2eV 。原则上,所有可用作OLED的阴极的材料都可能作为本发明器件的阴极材料。阴极材料的例子包括但不限于:Al、Au、Ag、Ca、Ba、Mg、LiF/Al、MgAg合金、 BaF_2/Al 、Cu、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO等。阴极材料可以使用任何合适的技术沉积,如合适的物理气相沉积法,包括射频磁控溅射、真空热蒸发、电子束(e-beam)等。

[0208] OLED还可以包含其他功能层,如空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子阻挡层(EBL)、电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)、空穴阻挡层(HBL)。适合用于这些功能层中的材料在上面及在W02010135519A1、US20090134784A1和W02011110277A1中有详细的描述,特此将此3篇专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0209] 按照本发明的发光器件,其发光波长在 300nm 到 1000nm 之间;进一步地,发光波长在 350nm 到 900nm 之间;更进一步地,该发光波长在 400nm 到 800nm 之间。

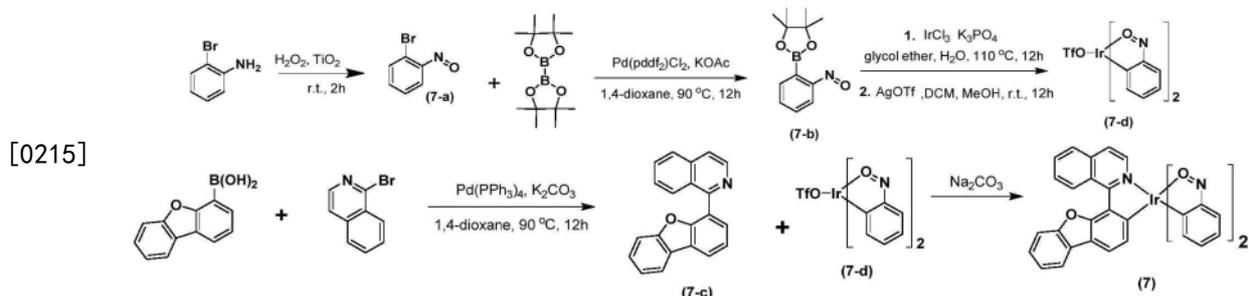
[0210] 本发明还涉及按照本发明的电致发光器件在各种电子设备中的应用,包含,但不限于,显示设备、照明设备、光源、传感器等等。

[0211] 下面将结合实施例对本发明进行了说明,但本发明并不局限于下述实施例,应当理解,所附权利要求概括了本发明的范围在本发明构思的引导下,本领域的技术人员应意识到,对本发明的各实施例所进行的一定的改变,都将被本发明的权利要求书的精神和范围所覆盖。

[0212] 具体实施例

[0213] 1、过渡金属有机配合物的合成

[0214] 合成实施例1:合成配合物(7)



[0216] 合成中间体(7-a):

[0217] 将2-溴苯胺(50g, 1eq)放入单口瓶,加入少量固体二氧化钛(TiO_2)作催化剂(0.5g),然后加入500mL甲醇作溶剂,然后慢慢加入30w/w%过氧化氢(H_2O_2)(42.83mL, 1.3eq),在室温反应2小时后,把不溶的二氧化钛催化剂过滤,旋干滤液,然后用硅胶色谱柱进行分离纯化,得到白色固体中间体(7-a),产率79%。

[0218] 合成中间体(7-b):

[0219] 在一个干燥的双口瓶里放置联硼酸频那醇酯(24.15g, 1.5eq)、中间体(7-a)(11.79g, 1eq)、 $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2$ (2.3g, 0.05eq)、醋酸钾(KOAc, 24g, 4eq),然后加入250mL二氧六环(1,4dioxane),90°C搅拌反应12小时,冷却到室温,反应完成后旋干,用二氯甲烷和水分液,以硫酸镁干燥后再旋干,然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到固体中间体(7-b),产率68%。

[0220] 合成中间体(7-c):

[0221] 在一个干燥的双口瓶里放置4-二苯并咪唑硼酸(20.38g, 1eq)、1-溴异喹啉(20g, 1eq)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.55g, 0.05eq)、碳酸钾(39.85g, 3eq),然后加入500mL二氧六环,抽真空充氮气循环三次,90°C搅拌反应12小时,冷却到室温,用二氯甲烷和水分液,把二氯甲烷层旋干后,用硅胶色谱柱进行分离纯化得到中间体(7-c),产率86%。

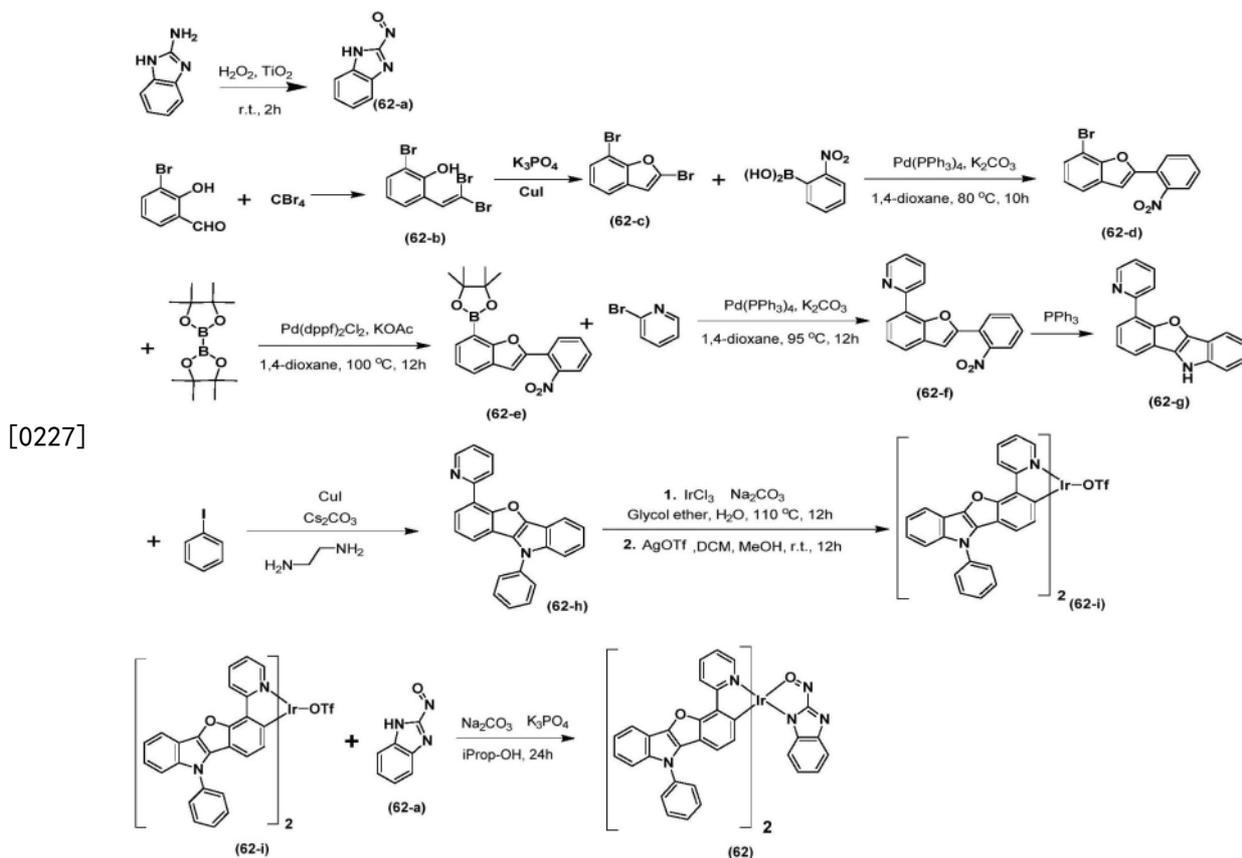
[0222] 合成中间体(7-d):

[0223] 将中间体(7-b)(12.18g, 3eq)和磷酸钾(18.48g, 5eq)放入单口瓶,加入三氯化铱(5.2g, 1eq),加入300mL乙二醇乙醚和100mL水的混合溶液,加热到110°C,反应12小时,冷却到室温,倒入氯化钠水溶液中,过滤黄色物。固体烘干后,以300mL二氯甲烷和100mL甲醇的混合溶液溶解,然后加入三氟甲烷磺酸银(13.42g, 3eq),反应12小时,过滤,烘干后得到红色固体中间体(7-d),产率42%。

[0224] 合成配合物(7):

[0225] 将中间体(7-d)(1g, 1eq)、中间体(7-c)(1.6g, 3eq)放入单口瓶,加入50mL四氢咪唑,吹氮气后,加入碳酸钠(0.96g, 5eq),室温反应24小时。以硅藻土过滤后以甲醇清洗,烘干后,然后用硅胶色谱柱进行分离纯化,旋干后重结晶,得到红色固体配合物(7),产率47%,质谱峰 $m/z=699.11[\text{M}]^+$ 。

[0226] 合成实施例2:合成配合物(62)



[0228] 合成中间体 (62-a) :

[0229] 将2-氨基苯并咪唑 (50g, 1eq) 放入单口瓶, 加入少量固体二氧化钛作催化剂 (0.5g), 然后加入500mL甲醇作溶剂, 然后慢慢加入30w/w%过氧化氢 (55.32mL, 1.3eq), 在室温反应2小时后, 把不溶的二氧化钛催化剂过滤, 旋干滤液, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化, 得到白色固体中间体 (62-a), 产率45%。

[0230] 合成中间体 (62-b) :

[0231] 在一个干燥的双口瓶里放置3-溴柳醛 (10g, 1eq)、四溴化碳 (50g, 3eq) 和三苯基磷 (79g, 6eq), 然后在0℃冰浴加入500mL二氯甲烷做溶液, 反应0.5小时后, 加入44mL三乙胺在常温再反应2小时, 反应完成后旋干, 用二氯甲烷和水分液, 以硫酸镁干燥后再旋干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到固体成中间体 (62-b), 产率98%。

[0232] 合成中间体 (62-c) :

[0233] 在一个干燥的双口瓶里放置中间体 (62-b) (20g, 1eq)、磷酸钾 (31g, 2eq)、碘化亚铜 (0.68g, 0.05eq), 然后加入500mL四氢呋喃做溶液, 80℃搅拌反应8小时, 冷却到室温, 反应完成后旋干, 用二氯甲烷和水分液, 以硫酸镁干燥后再旋干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到固体中间体 (62-c), 产率80%。

[0234] 合成中间体 (62-d) :

[0235] 在一个干燥的双口瓶里放置2-硝基苯硼酸 (27.8g, 0.9eq)、中间体 (62-c) (40g, 1eq), Pd(PPh₃)₄ (8g, 0.05eq)、碳酸钾 (80g, 4eq), 然后加入500mL比例为3:1的二氧六环和水的混合溶液, 80℃搅拌反应10小时, 冷却到室温, 反应完成后旋干, 用二氯甲烷和水分液, 以硫酸镁干燥后再旋干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到固体中间体 (62-d), 产率85%。

[0236] 合成中间体 (62-e) :

[0237] 在一个干燥的双口瓶里放置联硼酸频那醇酯 (24.15g, 1.5eq)、中间体 (62-d) (20g, 1eq), Pd(dppf)₂Cl₂ (2.3g, 0.05eq)、醋酸钾 (24g, 4eq), 然后加入250mL比例为3:1的二氧六环和水的混合溶液, 100℃搅拌反应12小时, 冷却到室温, 反应完成后旋干, 用二氯甲烷和水分液, 以硫酸镁干燥后再旋干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到固体中间体 (62-e), 产率78%。

[0238] 合成中间体 (62-f) :

[0239] 在一个干燥的双口瓶里放置2-溴吡啶 (5.19g, 1.2eq)、中间体 (62-e) (10g, 1eq), Pd(PPh₃)₄ (1.58g, 0.05eq)、碳酸钾 (15.12g, 4eq), 然后加入250mL比例为3:1的二氧六环和水的混合溶液, 95℃搅拌反应12小时, 冷却到室温, 反应完成后旋干, 用二氯甲烷和水分液, 以硫酸镁干燥后再旋干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到固体中间体 (62-f), 产率85%。

[0240] 合成中间体 (62-g) :

[0241] 在一个干燥的双口瓶里放置中间体 (62-f) (5g, 1eq)、三苯基磷 (15.8g, 5eq), 然后加入150mL的1,2-二氯苯作为溶液, 160℃搅拌反应12小时, 冷却到室温, 反应完成后旋干, 用二氯甲烷和水分液, 以硫酸镁干燥后再旋干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到固体中间体 (62-g), 产率95%。

[0242] 合成中间体 (62-h) :

[0243] 在一个干燥的双口瓶里放置中间体 (62-g) (10g, 1eq)、碘苯 (10.18g, 1.5eq)、碘化亚铜 (3.19g, 0.5eq)、乙二胺 (2.01g, 1eq)、碳酸铯 (21.84g, 2eq), 然后加入100mL的四氢呋喃作为溶液, 80℃搅拌反应6小时, 冷却到室温, 反应完成后旋干, 用二氯甲烷和水分液, 以硫酸镁干燥后再旋干, 然后过硅胶柱纯化。得到固体中间体 (62-h), 产率69%。

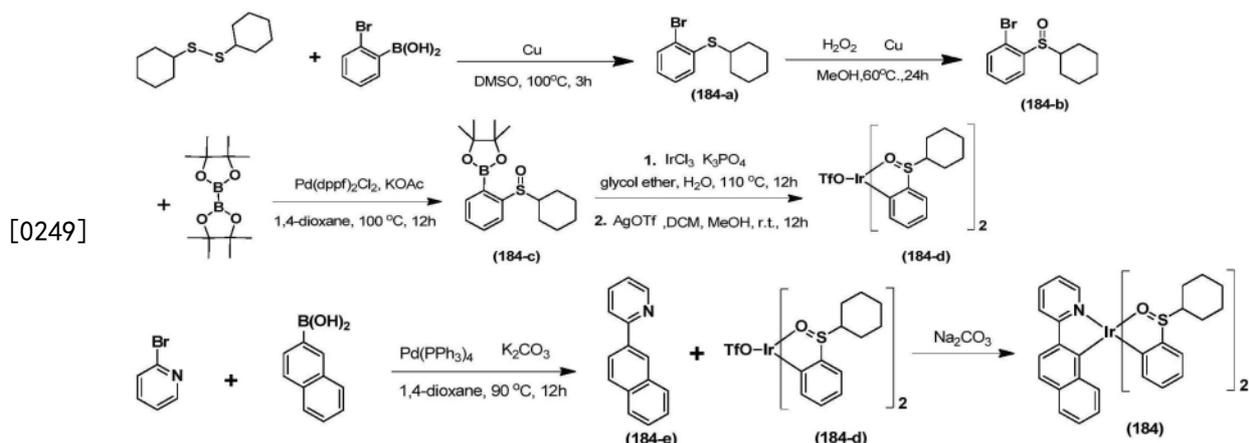
[0244] 合成中间体 (62-i) :

[0245] 将中间体 (62-h) (18.83g, 3eq) 放入单口瓶, 加入三氯化铋 (5.2g, 1eq) 和碳酸钠 (9.23g, 5eq), 加入300mL乙二醇乙醚和100mL水的混合溶液, 加热到110℃, 反应12小时, 冷却到室温, 倒入氯化钠水溶液中, 过滤黄色物。固体烘干后, 以300mL二氯甲烷和100mL甲醇的混合溶液溶解, 然后加入三氟甲烷磺酸银 (13.42g, 3eq), 反应12小时, 过滤, 烘干后得到黄色固体中间体 (62-i), 产率63%。

[0246] 合成配合物 (62) :

[0247] 将中间体 (62-i) (2g, 1eq)、中间体 (62-a) (1.39g, 5eq)、碳酸钾 (1.40g, 7eq) 放入单口瓶, 加入2-异丙醇40mL, 吹氮气后。加入磷酸钾 (2.0g, 5eq), 室温反应24小时。以硅藻土过滤后以甲醇清洗, 烘干后用硅胶色谱柱进行分离纯化。收集产物、旋干后重结晶, 得到黄色固体配合物 (62), 产率31%, 质谱峰m/z = 1057.24[M]⁺。

[0248] 合成实施例3: 合成配合物 (184)



[0250] 合成中间体 (184-a) :

[0251] 将二环己基二硫化物 (50g, 1eq) 和 2-溴苯基硼酸 (100.23g, 2.3eq) 放入单口瓶, 加入少量固体铜粉作催化剂 (1g), 然后加入 250mL DMSO 作溶剂, 在 100°C 反应 3 小时后, 把固体铜粉催化剂过滤分隔后, 倒入 1000mL 水, 把白色固体沉淀物过滤后烘干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化, 得到白色固体中间体 (184-a), 产率 80%。

[0252] 合成中间体 (184-b) :

[0253] 将中间体 (184-a) (30g, 1eq) 放入单口瓶, 加入少量固体铜粉作催化剂 (0.5g), 然后加入 300mL 甲醇作溶剂, 然后慢慢加入 30w/w% 过氧化氢 (25.07mL, 2eq), 在 60°C 反应 24 小时后, 把不溶的铜粉催化剂过滤, 旋干滤液, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化, 得到白色固体中间体 (184-b), 产率 93%。

[0254] 合成中间体 (184-c) :

[0255] 在一个干燥的双口瓶里放置联硼酸频那醇酯 (24.15g, 1.5eq)、中间体 (184-b) (18.21g, 1eq), Pd(dppf)₂Cl₂ (2.3g, 0.05eq)、醋酸钾 (24g, 4eq), 然后加入 250mL 二氧六环, 100°C 搅拌反应 12 小时, 冷却到室温, 反应完成后旋干, 用二氯甲烷和水分液, 以硫酸镁干燥后再旋干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到白色固体中间体 (184-c), 产率 78%。

[0256] 合成中间体 (184-d) :

[0257] 将中间体 (184-c) (17.47g, 3eq) 和磷酸钾 (18.48g, 5eq) 放入单口瓶, 加入三氯化铱 (5.2g, 1eq), 加入 300mL 乙二醇乙醚和 100mL 水的混合溶液, 加热到 110°C, 反应 12 小时, 冷却到室温, 倒入氯化钠水溶液中, 过滤黄色物。固体烘干后, 以 300mL 二氯甲烷和 100mL 甲醇的混合溶液溶解, 然后加入三氟甲烷磺酸银 (13.42g, 3eq), 反应 12 小时, 过滤, 烘干后得到黄色固体中间体 (184-d), 产率 36%。

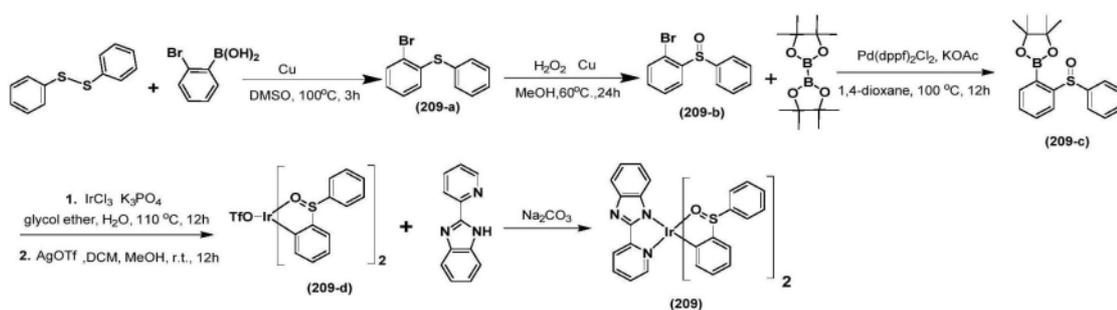
[0258] 合成中间体 (184-e) :

[0259] 在一个干燥的双口瓶里放置 2-溴吡啶 (23.89g, 1.3eq)、2-萘硼酸 (20g, 1eq)、Pd(PPh₃)₄ (6.72g, 0.05eq)、碳酸钾 (48.21g, 3eq), 然后加入 500mL 二氧六环, 抽真空充氮气循环三次, 90°C 搅拌反应 12 小时, 冷却到室温, 用二氯甲烷和水分液, 把二氯甲烷层旋干后, 用硅胶色谱柱进行分离纯化得到中间体 (184-e), 产率 80%。

[0260] 合成配合物 (184) :

[0261] 将中间体 (184-d) (1g, 1eq)、中间体 (184-e) (0.33g, 1.2eq) 放入单口瓶, 加入 50mL 四氢呋喃, 吹氮气后, 加入碳酸钠 (0.70g, 5eq), 室温反应 24 小时。以硅藻土过滤后以甲醇清

洗,烘干后,然后用硅胶色谱柱进行分离纯化,旋干后重结晶,得到黄色固体配合物(184),产率51%,质谱峰 $m/z=811.21[M]^+$ 。合成实施例4:合成配合物(209)



[0262]

[0263] 合成中间体(209-a):

[0264] 将二苯二硫醚(50g,1eq)和2-溴苯基硼酸(105.78g,2.3eq)放入单口瓶,加入少量固体铜粉作催化剂(1g),然后加入250mL DMSO作溶剂,在100°C反应3小时后,把固体铜粉催化剂过滤分隔后,倒入1000mL水,把白色固体沉淀物过滤后烘干,然后用硅胶色谱柱进行分离纯化,得到白色固体中间体(209-a),产率85%。

[0265] 合成中间体(209-b):

[0266] 将中间体(209-a)(30g,1eq)放入单口瓶,加入少量固体铜粉作催化剂(0.5g),然后加入300mL甲醇作溶剂,然后慢慢加入30w/w%过氧化氢(25.64mL,2eq),在60°C反应24小时后,把不溶的铜粉催化剂过滤,旋干滤液,然后用硅胶色谱柱进行分离纯化,得到白色固体中间体(209-b),产率90%。

[0267] 合成中间体(209-c):

[0268] 在一个干燥的双口瓶里放置联硼酸频那醇酯(24.15g,1.5eq)、中间体(209-b)(17.83g,1eq),Pd(dppf)₂Cl₂(2.3g,0.05eq)、醋酸钾(24g,4eq),然后加入250mL二氧六环,100°C搅拌反应12小时,冷却到室温,反应完成后旋干,用二氯甲烷和水分液,以硫酸镁干燥后再旋干,然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到白色固体中间体(209-c),产率65%。

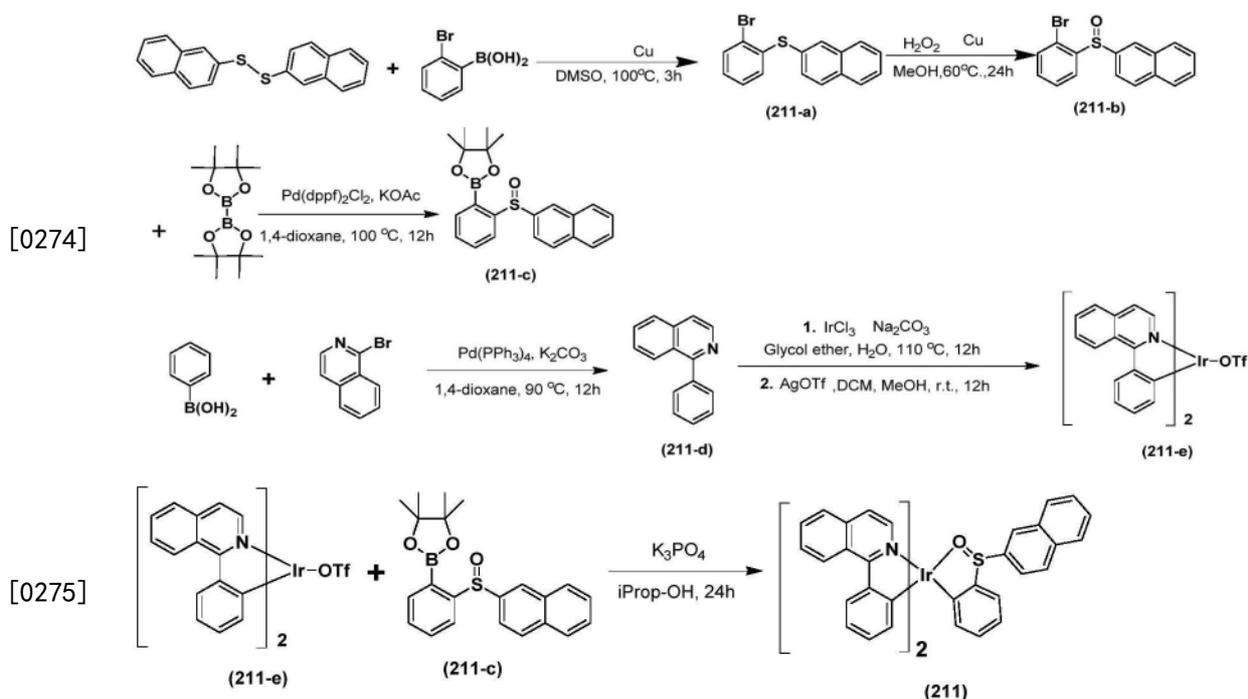
[0269] 合成中间体(209-d):

[0270] 将中间体(209-c)(28.64g,3eq)和磷酸钾(18.48g,5eq)放入单口瓶,加入三氯化铱(5.2g,1eq),加入300mL乙二醇乙醚和100mL水的混合溶液,加热到110°C,反应12小时,冷却到室温,倒入氯化钠水溶液中,过滤黄色物。固体烘干后,以300mL二氯甲烷和100mL甲醇的混合溶液溶解,然后加入三氟甲烷磺酸银(13.42g,3eq),反应12小时,过滤,烘干后得到黄色固体中间体(209-d),产率36%。

[0271] 合成配合物(209):

[0272] 将中间体(209-d)(1g,1eq)、2-(2-吡啶)-苯并咪唑(0.32g,1.2eq)放入单口瓶,加入50mL四氢呋喃,吹氮气后,加入碳酸钠(0.71g,5eq),室温反应24小时。以硅藻土过滤后以甲醇清洗,烘干后,然后用硅胶色谱柱进行分离纯化,旋干后重结晶,得到黄色固体配合物(209),产率46%,质谱峰 $m/z=789.11[M]^+$ 。

[0273] 合成实施例5:合成配合物(211)



[0276] 合成中间体 (211-a) :

[0277] 将2-萘二硫醚 (50g, 1eq) 和2-溴苯基硼酸 (72.52g, 2.3eq) 放入单口瓶, 加入少量固体铜粉作催化剂 (1g), 然后加入250mL DMSO作溶剂, 在100°C反应3小时后, 把固体铜粉催化剂过滤分隔后, 倒入1000mL水, 把白色固体沉淀物过滤后烘干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化, 得到白色固体中间体 (211-a), 产率81%。

[0278] 合成中间体 (211-b) :

[0279] 将中间体 (211-a) (30g, 1eq) 放入单口瓶, 加入少量固体铜粉作催化剂 (0.5g), 然后加入300mL甲醇作溶剂, 然后慢慢加入30w/w%过氧化氢 (21.57mL, 2eq), 在60°C反应24小时后, 把不溶的铜粉催化剂过滤, 旋干滤液, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化, 得到白色固体中间体 (211-b), 产率95%。

[0280] 合成中间体 (211-c) :

[0281] 在一个干燥的双口瓶里放置联硼酸频那醇酯 (24.15g, 1.5eq)、中间体 (211-b) (21.0g, 1eq), Pd(dppf)₂Cl₂ (2.3g, 0.05eq)、醋酸钾 (24g, 4eq), 然后加入250mL二氧六环, 100°C搅拌反应12小时, 冷却到室温, 反应完成后旋干, 用二氯甲烷和水分液, 以硫酸镁干燥后再旋干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到白色固体中间体 (211-c), 产率73%。

[0282] 合成中间体 (211-d)

[0283] 在一个干燥的双口瓶里放置苯硼酸 (11.72g, 1eq)、1-溴异喹啉 (20g, 1eq)、Pd(PPh₃)₄ (5.55g, 0.05eq)、碳酸钾 (39.85g, 3eq), 然后加入500mL二氧六环, 抽真空充氮气循环三次, 90°C搅拌反应12小时, 冷却到室温, 用二氯甲烷和水分液, 把二氯甲烷层旋干后, 用硅胶色谱柱进行分离纯化得到中间体 (211-d), 产率86%。

[0284] 合成中间体 (211-e) :

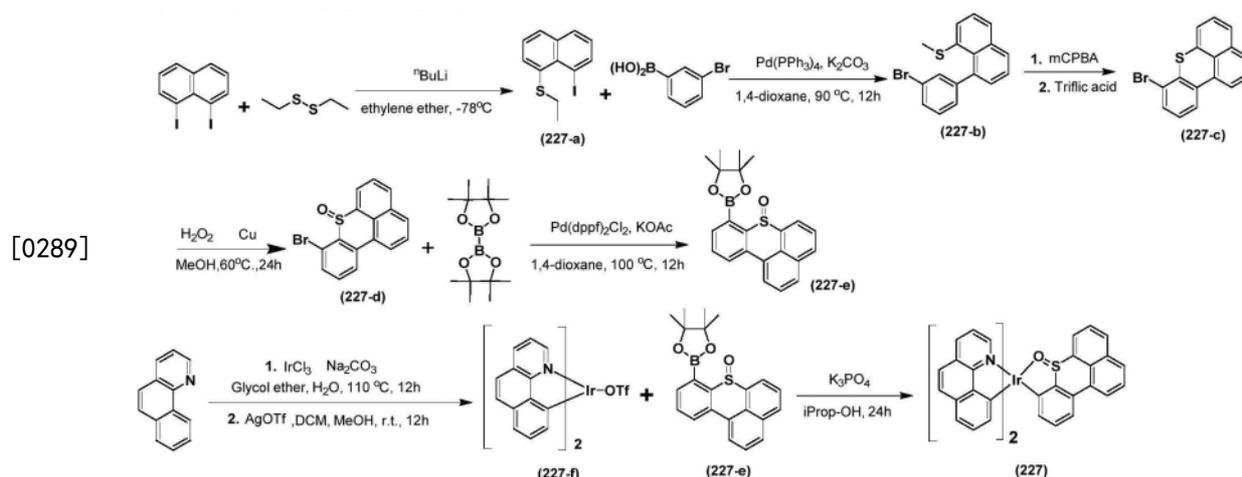
[0285] 将中间体 (211-d) (10.72g, 3eq) 放入单口瓶, 加入三氯化铱 (5.2g, 1eq) 和碳酸钠 (9.23g, 5eq), 加入300mL乙二醇乙醚和100mL水的混合溶液, 加热到110°C, 反应12小时, 冷却到室温, 倒入氯化钠水溶液中, 过滤黄色物。固体烘干后, 以300mL二氯甲烷和100mL甲醇

的混合溶液溶解,然后加入三氟甲烷磺酸银(13.42g,3eq),反应12小时,过滤,烘干后得到红色固体中间体(211-e),产率63%。

[0286] 合成配合物(211):

[0287] 将中间体(211-e)(1g,1eq)、中间体(211-c)(2.52g,5eq)放入单口瓶,加入2-异丙醇40mL,吹氮气后。加入磷酸钾(1.42g,5eq),室温反应24小时。以硅藻土过滤后以甲醇清洗,烘干后用硅胶色谱柱进行分离纯化。收集产物、旋干后重结晶,得到红色固体配合物(211),产率36%,质谱峰 $m/z=852.17[M]^+$ 。

[0288] 合成实施例6:合成配合物(227)



[0290] 合成中间体(227-a):

[0291] 在一个干燥的双口瓶里放置1,8-二碘萘(50g,1eq),抽真空充氮气循环三次,加入10mL乙醚作溶剂,冷却至-78°C,慢慢加入2.5M正丁基锂的己烷溶液(52.6mL,1eq),在-78°C搅拌1小时后,加入二乙基二硫醚(11.2g,0.7eq),继续在-78°C搅拌多1小时后终止反应,以0.1M氢氧化钠萃取,收集有机层并以无水硫酸镁干燥后,旋干并用硅胶色谱柱进行分离纯,再以二氯甲烷和己烷作溶液重结晶,得到中间体(227-a),产率69%。

[0292] 合成中间体(227-b):

[0293] 在一个干燥的双口瓶里放置中间体(227-a)(44.84g,1eq)、3-溴苯硼酸(30g,1eq)、Pd(PPh₃)₄(8.63g,0.05eq)、碳酸钾(61.93g,3eq),然后加入500mL二氧六环,抽真空充氮气循环三次,90°C搅拌反应12小时,冷却到室温,用二氯甲烷和水分液,把二氯甲烷层旋干后,用硅胶色谱柱进行分离纯化得到中间体(227-b),产率86%。

[0294] 合成中间体(227-c):

[0295] 在一个干燥的双口瓶里放置中间体(227-b)(20g,1eq)和间氯过氧苯甲酸(mCPBA,11.53g,1.1eq),加入250mL二氯甲烷作溶剂,在室温搅拌1小时后终止反应,以NaHCO₃饱和溶液萃取,收集有机层并以无水硫酸镁干燥后,旋干并用硅胶色谱柱进行分离纯。把得到的固体放置在一个干燥的双口瓶里,抽真空充氮气循环三次,加入12mL二氯甲烷作溶剂,慢慢加入50mL甲基磺酸,在室温搅拌24小时后,加入200mL 7:1比例的水和吡啶的混合溶液,加热至120°C搅拌额外1小时后,把反应液全部倒入至后2.5mL的4M盐酸里,然后加入水和二氯甲烷萃取,收集有机层并以无水硫酸镁干燥后,旋干并用硅胶色谱柱进行分离纯化,得到中间体(227-c),产率44%。

[0296] 合成中间体(227-d):

[0297] 将中间体 (227-c) (30g, 1eq) 放入单口瓶, 加入少量固体铜粉作催化剂 (0.5g), 然后加入300mL甲醇作溶剂, 然后慢慢加入30w/w%过氧化氢 (21.71mL, 2eq), 在60°C反应24小时后, 把不溶的铜粉催化剂过滤, 旋干滤液, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化, 得到白色固体中间体 (227-d), 产率92%。

[0298] 合成中间体 (227-e) :

[0299] 在一个干燥的双口瓶里放置联硼酸频那醇酯 (24.15g, 1.5eq)、中间体 (227-d) (20.87g, 1eq), Pd (dppf)₂Cl₂ (2.3g, 0.05eq)、醋酸钾 (24g, 4eq), 然后加入250mL二氧六环, 100°C搅拌反应12小时, 冷却到室温, 反应完成后旋干, 用二氯甲烷和水分液, 以硫酸镁干燥后再旋干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到白色固体中间体 (227-e), 产率65%。

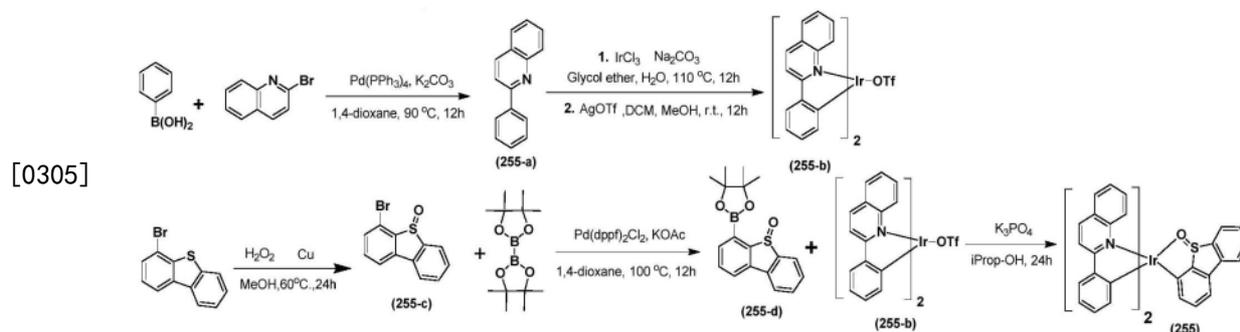
[0300] 合成中间体 (227-f) :

[0301] 将7,8-苯并喹啉 (9.36g, 3eq) 放入单口瓶, 加入三氯化铱 (5.2g, 1eq) 和碳酸钠 (9.23g, 5eq), 加入300mL乙二醇乙醚和100mL水的混合溶液, 加热到110°C, 反应12小时, 冷却到室温, 倒入氯化钠水溶液中, 过滤黄色物。固体烘干后, 以300mL二氯甲烷和100mL甲醇的混合溶液溶解, 然后加入三氟甲烷磺酸银 (13.42g, 3eq), 反应12小时, 过滤, 烘干后得到红色固体中间体 (227-f), 产率71%。

[0302] 合成配合物 (227) :

[0303] 将中间体 (227-f) (1g, 1eq)、中间体 (227-e) (2.70g, 5eq) 放入单口瓶, 加入2-异丙醇40mL, 吹氮气后。加入磷酸钾 (1.52g, 5eq), 室温反应24小时。以硅藻土过滤后以甲醇清洗, 烘干后用硅胶色谱柱进行分离纯化。收集产物、旋干后重结晶, 得到红色固体配合物 (227), 产率41%, 质谱峰m/z = 798.12 [M]⁺。

[0304] 合成实施例7: 合成配合物 (255)



[0306] 合成中间体 (255-a) :

[0307] 在一个干燥的双口瓶里放置苯硼酸 (11.72g, 1eq)、2-溴喹啉 (20g, 1eq)、Pd (PPh₃)₄ (5.55g, 0.05eq)、碳酸钾 (39.85g, 3eq), 然后加入500mL二氧六环, 抽真空充氮气循环三次, 90°C搅拌反应12小时, 冷却到室温, 用二氯甲烷和水分液, 把二氯甲烷层旋干后, 用硅胶色谱柱进行分离纯化得到中间体 (255-a), 产率82%。

[0308] 合成中间体 (255-b) :

[0309] 将中间体 (255-a) (10.72g, 3eq) 放入单口瓶, 加入三氯化铱 (5.2g, 1eq) 和碳酸钠 (9.23g, 5eq), 加入300mL乙二醇乙醚和100mL水的混合溶液, 加热到110°C, 反应12小时, 冷却到室温, 倒入氯化钠水溶液中, 过滤黄色物。固体烘干后, 以300mL二氯甲烷和100mL甲醇的混合溶液溶解, 然后加入三氟甲烷磺酸银 (13.42g, 3eq), 反应12小时, 过滤, 烘干后得到红色固体中间体 (255-b), 产率63%。

[0310] 合成中间体 (255-c) :

[0311] 将4-溴二苯并噻吩 (30g, 1eq) 放入单口瓶, 加入少量固体铜粉作催化剂 (0.5g), 然后加入300mL甲醇作溶剂, 然后慢慢加入30w/w%过氧化氢 (25.84mL, 2eq), 在60℃反应24小时后, 把不溶的铜粉催化剂过滤, 旋干滤液, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化, 得到白色固体中间体 (255-c), 产率98%。

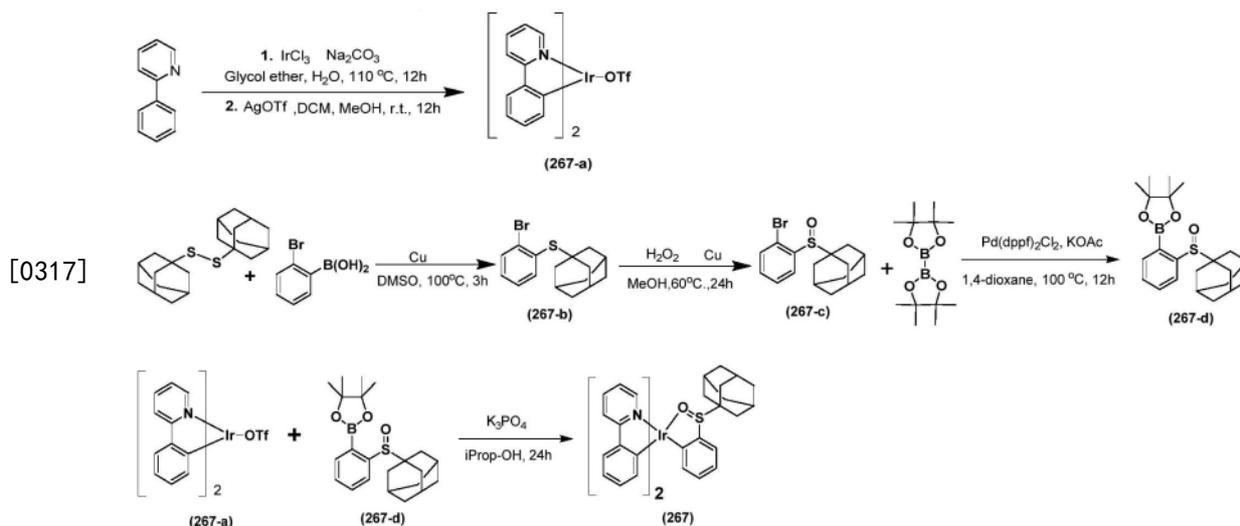
[0312] 合成中间体 (255-d) :

[0313] 在一个干燥的双口瓶里放置联硼酸频那醇酯 (24.15g, 1.5eq)、中间体 (255-c) (17.70g, 1eq), Pd(dppf)₂Cl₂ (2.3g, 0.05eq)、醋酸钾 (24g, 4eq), 然后加入250mL二氧六环, 100℃搅拌反应12小时, 冷却到室温, 反应完成后旋干, 用二氯甲烷和水分液, 以硫酸镁干燥后再旋干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到白色固体中间体 (255-d), 产率82%。

[0314] 合成配合物 (255) :

[0315] 将中间体 (255-b) (1g, 1eq)、中间体 (255-d) (2.172g, 5eq) 放入单口瓶, 加入2-异丙醇40mL, 吹氮气后。加入磷酸钾 (1.42g, 5eq), 室温反应24小时。以硅藻土过滤后以甲醇清洗, 烘干后用硅胶色谱柱进行分离纯化。收集产物、旋干后重结晶, 得到红色固体配合物 (255), 产率42%, 质谱峰m/z=800.15[M]⁺。

[0316] 合成实施例8: 合成配合物 (267)



[0318] 合成中间体 (267-a) :

[0319] 将2-苯基吡啶 (8g, 3eq) 放入单口瓶, 加入三氯化铱 (5.2g, 1eq) 和碳酸钠 (9.23g, 5eq), 加入300mL乙二醇乙醚和100mL水的混合溶液, 加热到110℃, 反应12小时, 冷却到室温, 倒入氯化钠水溶液中, 过滤黄色物。固体烘干后, 以300mL二氯甲烷和100mL甲醇的混合溶液溶解, 然后加入三氟甲烷磺酸银 (4.95g, 3eq), 反应12小时, 过滤, 烘干后得到黄色固体中间体 (267-a), 产率80%。

[0320] 合成中间体 (267-b) :

[0321] 将二(1-金刚烷)二硫化物 (50g, 1eq) 和2-溴苯基硼酸 (69.03g, 2.3eq) 放入单口瓶, 加入少量固体铜粉作催化剂 (1g), 然后加入250mL DMSO作溶剂, 在100℃反应3小时后, 把固体铜粉催化剂过滤分隔后, 倒入1000mL水, 把白色固体沉淀物过滤后烘干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化, 得到白色固体中间体 (267-b), 产率80%。

[0322] 合成中间体 (267-c) :

[0323] 将中间体 (267-b) (30g, 1eq) 放入单口瓶, 加入少量固体铜粉作催化剂 (0.5g), 然后加入300mL甲醇作溶剂, 然后慢慢加入30w/w%过氧化氢 (21.03mL, 2eq), 在60℃反应24小时后, 把不溶的铜粉催化剂过滤, 旋干滤液, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化, 得到白色固体中间体 (267-c), 产率75%。

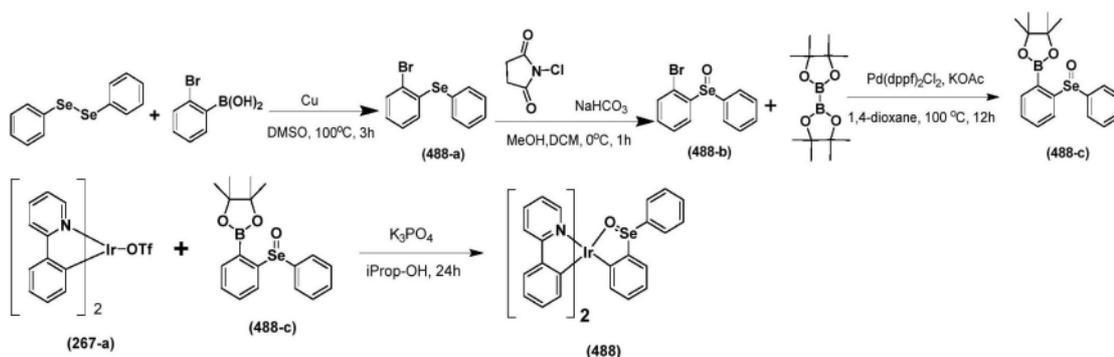
[0324] 合成中间体 (267-d) :

[0325] 在一个干燥的双口瓶里放置联硼酸频那醇酯 (24.15g, 1.5eq)、中间体 (267-c) (21.51g, 1eq), Pd (dppf)₂Cl₂ (2.3g, 0.05eq)、醋酸钾 (24g, 4eq), 然后加入250mL二氧六环, 100℃搅拌反应12小时, 冷却到室温, 反应完成后旋干, 用二氯甲烷和水分液, 以硫酸镁干燥后再旋干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到白色固体中间体 (267-d), 产率72%。

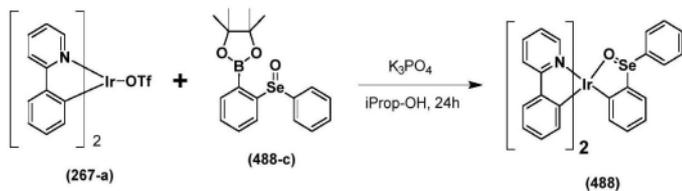
[0326] 合成配合物 (267) :

[0327] 将中间体 (267-a) (1g, 1eq)、中间体 (267-d) (2.98g, 5eq) 放入单口瓶, 加入2-异丙醇20mL, 吹氮气后。加入磷酸钾 (1.63g, 5eq), 室温反应24小时。以硅藻土过滤后以甲醇清洗, 烘干后用硅胶色谱柱进行分离纯化。收集产物、旋干后重结晶, 得到黄色固体配合物 (267), 产率47%, 质谱峰m/z = 760.21 [M]⁺。

[0328] 合成实施例9: 合成配合物 (488)



[0329]



[0330] 合成中间体 (488-a) :

[0331] 将二苯基二硒醚 (50g, 1eq) 和2-溴苯基硼酸 (74g, 2.3eq) 放入单口瓶, 加入少量固体铜粉作催化剂 (1g), 然后加入250mL DMSO作溶剂, 在100℃反应3小时后, 把固体铜粉催化剂过滤分隔后, 倒入1000mL水, 把白色固体沉淀物过滤后烘干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化, 得到白色固体中间体 (488-a), 产率78%。

[0332] 合成中间体 (488-b) :

[0333] 将中间体 (488-a) (30g, 1eq) 放入单口瓶, 然后加入250mL甲醇和250mL二氯甲烷的混合溶剂, 然后慢慢加入N-氯代丁二酰亚胺 (15.4g, 1.2eq), 在0℃下反应1小时后, 加入100mL NaHCO₃的饱和溶液, 额外搅拌多15分钟, 然后加入150mL水作分液萃取, 用无水硫酸镁脱水, 以己烷-二氯甲烷的混合溶剂重结晶, 得到白色固体中间体 (488-b), 产率32%。

[0334] 合成中间体 (488-c) :

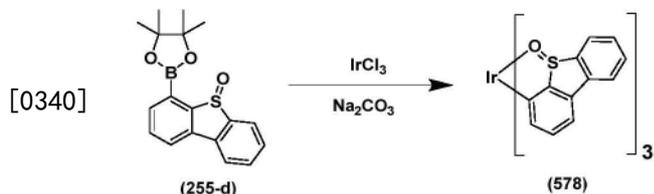
[0335] 在一个干燥的双口瓶里放置联硼酸频那醇酯 (24.15g, 1.5eq)、中间体 (488-b) (20.8g, 1eq), Pd (dppf)₂Cl₂ (2.3g, 0.05eq)、醋酸钾 (24g, 4eq), 然后加入250mL二氧六环, 100℃搅拌反应12小时, 冷却到室温, 反应完成后旋干, 用二氯甲烷和水分液, 以硫酸镁干燥后再旋干, 然后用硅胶色谱柱进行分离纯化。得到白色固体中间体 (488-c), 产率78%。

[0336] 合成配合物 (488) :

[0337] 将中间体 (267-a) (1g, 1eq)、中间体 (488-c) (2.89g, 5eq) 放入单口瓶, 加入2-异丙醇20mL, 吹氮气后。加入磷酸钾 (1.63g, 5eq), 室温反应24小时。以硅藻土过滤后以甲醇清洗, 烘干后用硅胶色谱柱进行分离纯化。收集产物、旋干后重结晶, 得到黄色固体配合物 (488), 产率42%, 质谱峰 $m/z = 750.08 [M]^+$ 。

[0338] 合成实施例10: 合成配合物 (578)

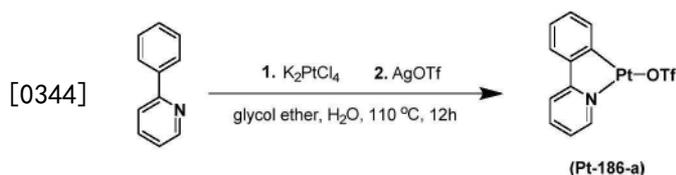
[0339] 合成配合物 (578):



[0341] 将三氯化铱 (0.52g, 1eq)、中间体 (255-d) (3.41g, 6eq) 放入单口瓶, 加入20mL二乙醇乙醚, 吹氮气后。加入碳酸钠 (1.85g, 10eq), 加热至120°C反应24小时。反应完成后真空蒸发掉溶剂, 加水和二氯甲烷萃取分液, 旋干二氯甲烷层后, 用甲醇清洗固体, 用硅胶色谱柱进行分离纯化。收集产物、旋干后重结晶, 得到红色固体配合物 (578), 产率34%, 质谱峰 $m/z = 790.03 [M]^+$ 。

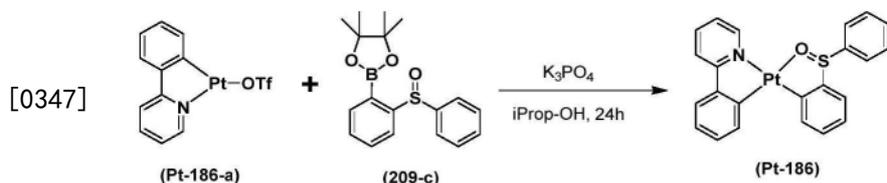
[0342] 合成实施例11: 合成配合物 (Pt-186)

[0343] 合成中间体 (Pt-186-a):

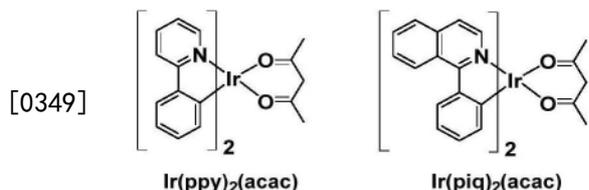


[0345] 将2-苯基吡啶 (6.32g, 1.7eq) 放入单口瓶, 加入氯亚铂酸钾 (9.95g, 1eq), 加入300mL乙二醇乙醚和100mL水的混合溶液, 加热到110°C, 反应12小时, 冷却到室温, 倒入氯化钠水溶液中, 过滤黄色物。固体烘干后, 以300mL二氯甲烷和100mL甲醇的混合溶液溶解, 然后加入三氟甲烷磺酸银 (18.48g, 3eq), 反应12小时, 过滤, 烘干后得到红色固体中间体 (Pt-186-a), 产率40%。

[0346] 合成配合物 (Pt-186):



[0348] 将中间体 (Pt-186-a) (1g, 1eq)、中间体 (209-c) (3.29g, 5eq) 放入单口瓶, 加入2-异丙醇20mL, 吹氮气后。加入磷酸钾 (2.13g, 5eq), 室温反应24小时。以硅藻土过滤后以甲醇清洗, 烘干后用硅胶色谱柱进行分离纯化。收集产物、旋干后重结晶, 得到红色固体配合物 (Pt-186), 产率55%, 质谱峰 $m/z = 550.07 [M]^+$ 。



[0350] 金属有机配合物的能级可通过量子计算得到,比如利用TD-DFT(含时密度泛函理论)通过Gaussian03W(Gaussian Inc.),具体的模拟方法可参见W02011141110。首先用半经验方法“Ground State/Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB”(Charge 0/Spin Singlet)来优化分子几何结构,然后有机分子的能量结构由TD-DFT(含时密度泛函理论)方法算得“TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91/gen geom=connectivity pseudo=lanl2”(Charge 0/Spin Singlet)。HOMO和LUMO能级按照下面的校准公式计算,S1和T1直接使用。

[0351]
$$\text{HOMO(eV)} = ((\text{HOMO(Gaussian)} \times 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

[0352]
$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LUMO(Gaussian)} \times 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

[0353] 其中HOMO(G)和LUMO(G)是Gaussian 03W的直接计算结果,单位为Hartree。结果如表一所示:

[0354] 表一

[0355]

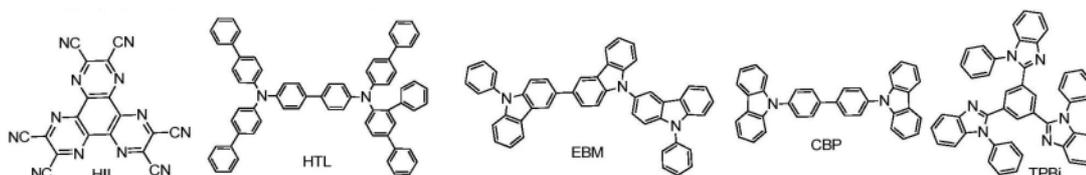
材料	HOMO [eV]	LUMO [eV]	T1 [eV]	S1 [eV]	ΔE_{S-T}
配合物(7)	-5.83	-3.63	2.11	2.29	0.18
配合物(62)	-5.46	-3.58	2.41	2.58	0.17
配合物(184)	-5.19	-2.80	2.51	2.60	0.09
配合物(209)	-5.15	-3.18	2.47	2.68	0.21
配合物(211)	-5.05	-3.02	2.10	2.24	0.14
配合物(227)	-5.11	-3.14	1.99	2.15	0.16
配合物(255)	-5.35	-3.71	2.09	2.21	0.12
配合物(267)	-5.12	-2.84	2.35	2.43	0.08
配合物(488)	-5.26	-3.07	2.47	2.63	0.16
配合物(578)	-5.49	-3.70	2.04	2.23	0.19
配合物(Pt-186)	-5.37	-3.13	1.95	2.13	0.18
Ir(ppy) ₂ (acac)	-5.22	-2.41	2.68	2.79	0.11
Ir(piq) ₂ (acac)	-5.33	-2.73	2.19	2.51	0.32

[0356] 3、OLED器件的制备和表征:

[0357] OLED器件的结构如下:

[0358] ITO/HIL(100Å)/HTL(450Å)/EBM(50Å)/EML(400Å)/ETL(350Å)/阴极

[0359] 其中EML由CBP掺杂10%w/w的配合物(7)或配合物(62)或配合物(184)或配合物(209)或配合物(211)或配合物(227)或配合物(255)或配合物(267)或配合物(488)或配合物(578)或Ir(ppy)₂(acac)或Ir(piq)₂(acac)组成。ETL由LiQ(8-羟基喹啉-锂)掺杂40%w/w的TPBi组成。器件使用的材料结构如下:



[0360] OLED器件的制备步骤如下:

[0361] a、导电玻璃基片的清洗:首次使用时,可用多种溶剂进行清洗,例如氯仿、酮、异丙醇进行清洗,然后进行紫外臭氧等离子处理;

[0362] b、HIL(100Å)、HTM(450Å)、EBM(50Å)、EML(400Å)、ETL(350Å):在高真空(1×10^{-6} 毫巴,mbar)中热蒸镀而成;

[0363] c、阴极:LiF/Al(1nm/150nm)在高真空(1×10^{-6} 毫巴)中热蒸镀而成;

[0364] d、封装:器件在氮气手套箱中用紫外线硬化树脂封装。

[0365] OLED器件的电流电压亮度(JVL)特性通过表征设备来表征,同时记录重要的参数如最大发光波长、外部量子效率。经检测,与经典磷光绿光掺杂剂Ir(ppy)₂(acac)相对比较,OLED器件的相对启动电压、相对外部量子效率参数和相对寿命 $T_{95}@50\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,如表二所示:

[0366] 绿光配合物数据(表二)

OLED 器件掺杂	相对启动电压(V)	相对外部量子效率	相对寿命 $T_{95}@50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
配合物(62)	94 %	108 %	114 %
配合物(184)	95 %	115 %	110 %
配合物(209)	98 %	113 %	106 %
配合物(267)	94 %	104 %	114 %
配合物(488)	97 %	111 %	109 %
Ir(ppy) ₂ (acac)	100 %	100 %	100 %

[0368] 经检测,与经典磷光红光掺杂剂Ir(piq)₂(acac)相对比较,OLED器件的相对启动电压、相对外部量子效率参数和相对寿命 $T_{95}@50\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,如表三所示:

[0369] 红光配合物数据(表三)

OLED 器件掺杂	相对启动电压(V)	相对外部量子效率	相对寿命 $T_{95}@50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
配合物(7)	95 %	112 %	111 %
配合物(211)	98 %	114 %	107 %
配合物(227)	96 %	110 %	110 %
配合物(255)	97 %	107 %	109 %
配合物(578)	95 %	105 %	112 %
Ir(piq) ₂ (acac)	100 %	100 %	100 %

[0371] 分别从各种不同的红、绿光的Ir(III)配合物等制作的器件,可以看出,如果采用含杂原子作为辅助配体取代二酮类型的配体用于OLED器件中,特别是作为发光层掺杂材料时,都能降低启动电压、提高发光外部量子效率和器件寿命 T_{95} 。估计是由于含有杂原子都具有优秀的电子传输能力,因此含有此类基团的配合物也能提高器件的亮度和电流效率,并同时降低启动电压使得器件寿命提高。

[0372] 进一步的优化,如器件结构的优化,HTM、ETM及主体材料的组合优化,将进一步提高器件的性能,特别是效率、驱动电压及寿命。

[0373] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0374] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,本发明的应用不限于上述的举例,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。