

(19)



(10) **LT 5783 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

-
- (11) Patento numeris: **5783** (51) Int. Cl. (2011.01): **C07F 15/00**
C07D 249/00
C09K 11/00
H05B 33/00
- (21) Paraiškos numeris: **2009 096**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2009 12 11**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2011 07 25**
- (45) Patento paskelbimo data: **2011 10 25**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Povilas ADOMĖNAS, LT
Valentas GAIDELIS, LT
Vytautas GETAUTIS, LT
Juozas GRAŽULEVIČIUS, LT
Saulius JURŠĖNAS, LT
Karolis KAZLAUSKAS, LT
Tadas MALINAUSKAS, LT
Ringaudas RINKŪNAS, LT
Jonas SIDARAVIČIUS, LT
- (73) Patento savininkas:
VILNIAUS UNIVERSITETAS, Universiteto g. 3, LT-01513 Vilnius, LT
KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas, LT
UAB „TIKSLIOJI SINTEZĖ“, Kalvarijų g. 201E, LT-08311 Vilnius, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Liudmila GERASIMOVICH, IĮ „Liudmila Gerasimovič, Patentinis patikėtinis“, Vingrių g. 13-42, LT-01141 Vilnius, LT
-
- (54) Pavadinimas:
Iridžio organiniai kompleksai, jų gamybos būdas ir organinis elektroliuminescencinis elementas

(57) Referatas:

Organinis elektroliuminescencinis elementas, kuris susideda iš elektrai laidaus anodo, padengto elektrai laidžiu polimeru, ir katodo, tarp kurių yra aktyvusis sluoksnis, susidedantis iš skyles transportuojančio bei šviesą išspinduliuojančio junginio ir elektronus transportuojančios medžiagos, ir kuriame šviesos emisijos ir krūvių transporto funkciją atlieka tas pats iridžio organinis kompleksas bendrosios formulės (I), kur X žymi vandenilio arba halogeno atomą, hidroksi-, alkoksi-, ariloksi-, alkanolosi- arba arenoiloksi- grupę, R žymi vandenilio arba halogeno atomą, hidroksi-, alkoksi-, ariloksi-, alkil- grupę.

5 Išradimo sritis

Išradimas susijęs su naujais iridžio (III) organiniais kompleksais, kurie gali būti apibūdinti kaip šviesą emituojančios medžiagos. Išradimo medžiagos gali būti naudojamos organiniuose elektrooptiniuose prietaisuose, konkrečiai šios medžiagos tinkamos elektroluminescenciniams elementams, kurie naudojami vaizduoklių ekranams plokščiųjų ekranų televizoriuose, kompiuteriuose, nešiojamuose telefonuose, skaitmeniniuose fotoaparatuose, automobilių prietaisų skydeliuose, taip pat - apšvietimui, indikacijos prietaisams. Jų naudojimo plėtrą lemia didelis efektyvumas, galimybė gaminti didelio ploto visiškai plokščius ir net lanksčius vaizduoklių ekranus, galimybė gauti reikiamos spektrinės sudėties spinduliuotę.

15

Išradimo technikos lygis

Organinis šviestukas (elektroluminescencinis elementas) susideda iš stiklo plokštelės arba polimerinės plėvelės, ant kurios yra laidus skaidrus anodas (kurį paprastai sudaro indžio-alavo oksido (ITO) sluoksnis), vienas ar keli organiniai sluoksniai ir ant jų užgarintas plonas metalo sluoksnis, kuris yra katodas. Virš katodo dar gali būti apsauginis sluoksnis, kuris yra sudaromas garinimu vakuume, liejimu ar kitu būdu. Į organinį sluoksnį ar tokių sluoksnių sistemą, esančią tarp anodo ir katodo ir kuri yra šviestuko šviesą emituojanti dalis, prijungus įtampą injektuojami krūvininkai: skylės iš anodo ir elektronai iš katodo. Šie krūvininkai dreifuoja priešpriešiais, susitikę tarpusavyje rekombinuoja, išlaisvindami energiją (sukuria eksitonus), kuri ir sukelia švytėjimą. Skylių injekcijai iš anodo pagerinti, o taip pat paslėpti galimus mažus ITO defektus, ant laidaus ITO sluoksnio paprastai paliejamas dar vienas laidus polimerinis sluoksnis. Tas sluoksnis gali būti sudarytas iš dviejų polimerų, poli(stireno sulfonato) (PSS) ir poli(2,3-dihidroksietileno[3,4]-1,4-dioksino) (PEDOT) kompozicijos. Šie polimerai, iš kurių pirmasis yra elektronų akceptorius, o antrasis donoras, sudaro krūvio pernašos kompleksus. Kompozicija pasižymi gana dideliu skyliniu laidumu (J.Shinar. Organic light emitting diodes. A survey. Springer-New York, 2004).

Sekantis šviestuko sluoksnis paprastai būna skylių transportinis sluoksnis, o po jo gali sekti arba elektronų transportinis sluoksnis arba šviesą emituojantis sluoksnis ir jau po jo elektronų transportinis sluoksnis. Virš elektronų transportinio sluoksnio yra sudaromas, paprastai metalo garinimu vakuume, katodas. Prie katodo dar gali būti elektronų injekcinis sluoksnis. Virš katodo, kaip minėta, dar padengiami vienas ar keli apsauginiai sluoksniai. Pavyzdžiui, JAV patente US6927537 aprašytas šviestukas iš 7 sluoksnių.

Gauti tokią daugiasluoksnę struktūrą nėra paprasta, be to, technologijos požiūriu būtų labiausiai priimtina, jei skylių ir elektronų transporto bei šviesos emisijos funkcijos būtų suderinamos viename organiniame sluoksnyje.

Organinių šviestukų šviesą emituojanti dalis gali būti gaminama garinant medžiagas vakuume arba liejant iš jų tirpalų. Mažamolekulės medžiagos dažniausiai yra garinamos, nes iš tirpalų nepavyksta pagaminti vientisų sluoksnių dėl jų kristalizacijos. Pavyzdžiui, Japonijos patente JP4363891 aprašytas šviestukas, kurio aktyvus sluoksnis gaunamas garinant difenilamino junginį ir oksadiazolo darinį. Nors gauti geri rezultatai, tačiau garinimo būdu suformuoti vaizduoklio ekraną, turintį daugybę šviečiančių elementų yra techniškai labai sudėtinga.

Alternatyva yra polimerinės medžiagos, tarp jų ir polimerai, turintys karbazolo fragmentus, pavyzdžiui, paminėti patentinių dokumentų publikacijose JP2002047271, WO2005092857, EP1594939. Polimerinės medžiagos gali būti liejamos iš tirpalų ir tai leistų labai supaprastinti didesnių vaizduoklių gamybą. Pavyzdžiui, Japonijos patento paraiškoje JP2003171524 aprašytas šviestuko aktyvusis sluoksnis, kuris gaminamas iš polimero, turinčio skylių ir elektronų transporto grupes. Tačiau polimerinių medžiagų molekulinę masę yra sunku kontroliuoti. Dar sunkiau yra polimerines medžiagas išgryninti iki reikiamo lygio, kuris lemia krūvininkų transporto bei pagavimo savybes. Pastarosios yra labai svarbios šviestukų efektyvumui bei ilgaamžiškumui.

Organiniuose junginiuose 25% visų eksitonų, susietų su konjuguotomis dvigubomis jungtimis, yra singuletinėje būsenoje, kiti 75% - tripletinėje. Įvedus atitinkamus fosforescuojančius priedus, šviesa išspinduliuojama iš abiejų būsenų. Todėl tarp luminescuojančių medžiagų perspektyviausi ir šiuo metu intensyviausiai tiriami yra tripletiniai emiteriai, kurie švyti sužadinti tiek singuletinių, tiek ir tripletinių eksitonų. Tai padidina organinių šviestukų tiek vidinį, tiek ir išorinį kvantinį našumą (M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Nature* 395

(1998) 151; Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *Adv. Mater.* 11 (1999) 852).

Vieni iš geriausiai ištirtų ir efektyviausių tripletinių emiterių yra iridžio kompleksiniai junginiai (M.A. Baldo, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 4; J.P. Duan, P.P. Sun, C.H. Cheng, *Adv. Mater.* 15 (2003) 224). Tačiau dauguma jų yra blogai tirpios kristalinės medžiagos, todėl sluoksnių gamybai naudojamas brangus vakuuminio garinimo metodas. Pastaruoju metu pereita prie sudėtingesnės cheminės struktūros ligandų naudojimo. Į jų sudėtį įvedami skylių bei elektronų transportinėmis savybėmis pasižymintys fragmentai, junginių tirpumą gerinančios funkcinės grupės ir t.t. (V.V. Grushin, N. Herron, D.D. LeCloux, W.J. Marshall, V.A. Petrov, Y. wang, *Chem. Commun.* (2001) 1494; J. Ding, J. Gao, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 575). Tokie pakeitimai leidžia supaprastinti šviestukų gamybą, naudojant paprastesnius ir pigesnius purškimo ir liejimo metodus bei mažinti reikalingų sluoksnių skaičių.

Todėl išradimo tikslas ir pagrindinė problema yra sukurti naujas šviesą emituojančias ir kartu skyles transportuojančias medžiagas, kurios nebūtų polimerai, tačiau formuotų iš tirpalų vientisas ir nesikristalizuojančias plėveles, be to palengvintų organinių šviestukų gamybos technologiją, pavyzdžiui, sumažinant liejamų sluoksnių skaičių.

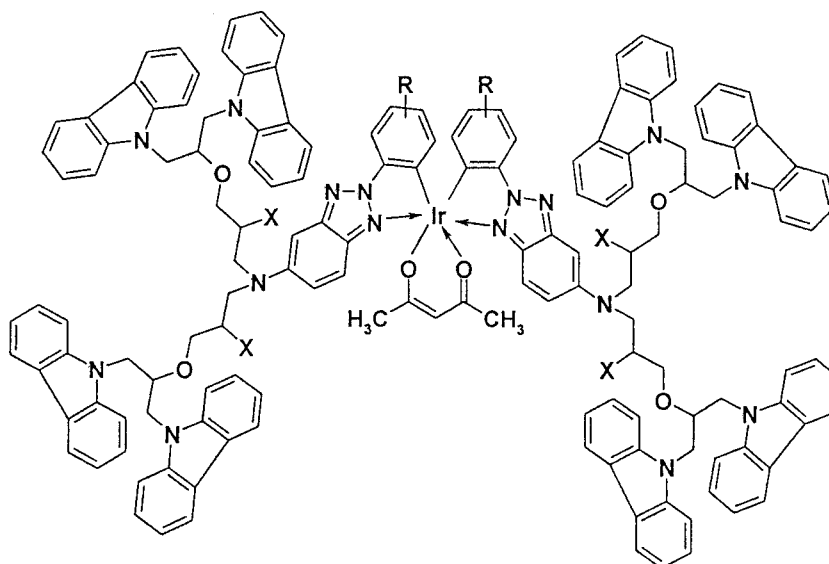
Sprendžiant liejimo iš tirpalų ir kristalizavimosi problemas buvo siekiama susintetinti mažamolekules medžiagas, kurios būtų molekuliniai stiklai, t.y. nesikristalintų esant kambario ar aukštesnioms temperatūroms ir galėtų būti panaudotos be polimerinių rišiklių. Iš kitos pusės, yra žinoma, kad kai kurie junginiai, turintys karbazolo žiedo grupes, turi pakankamus konjuguotųjų jungčių fragmentus, kurie lemia krūvininkų pernašos galimybes, reikalingas šviesos emisijai. Pavyzdžiui, patentinės paraiškos JP2005213188 publikacijoje nurodoma, kad junginiai, turintys du karbazolo žiedų fragmentus, sujungtus tam tikra nekonjuguota jungiamąja grupe, gali būti tinkami naudoti organiniuose elektroliuminescenciniuose elementuose. Lietuvos patente LT5444 (publ. 2007.07.25) aprašytos naujos nepolimerinės medžiagos, skirtos organiniams elektroliuminescenciniams elementams, pasižyminčios skylių transportavimo savybėmis, kurios taip pat turi du karbazolo žiedų fragmentus, sujungtus per nekonjuguotų jungiamųjų grupių grandines.

Siekiant patenkinti reikalavimus, keliamus organiniams šviesą emituojantiems elementams, yra poreikis ieškoti naujų medžiagų, pasižyminčių optimaliu deriniu šviesos emisijos ir krūvininkų pernašos ir savybių, sąlygojančių elektroliuminescencinių elementų gamybos technologiškumą.

Išradimo esmė

Minėtas tikslas yra pasiekiamas visų išradimo apibrėžties 1-10 punktuose nurodytų požymių visuma.

- Pagrindinis siūlomo išradimo objektas yra naujos medžiagos – iridžio organiniai kompleksai, kurių bendroji formulė yra (I):



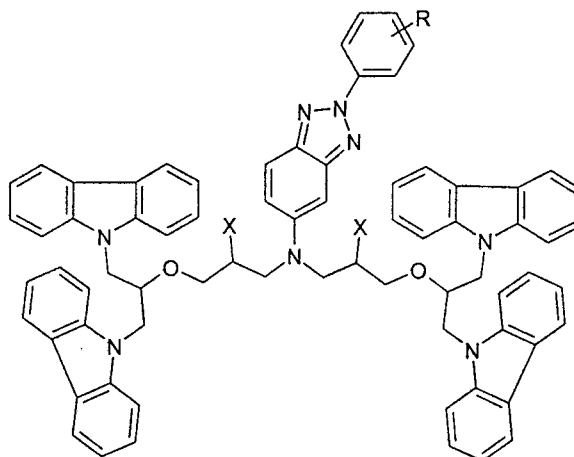
(I)

- kur X žymi vandenilio arba halogeno atomą, hidroksi-, alkoksi-, ariloksi-, alkanoiloksi-, arba arenoiloksigrupę, ir R žymi vandenilio arba halogeno atomą, hidroksi-, alkoksi-, ariloksi-, alkilgrupę.

- Optimaliai X žymi vandenilio arba halogeno atomą, hidroksi-, C₁-C₆-alkoksi-, ariloksi-, C₁-C₆-alkanoiloksi- arba arenoiloksigrupę, geriau vandenilio atomą, Cl, Br, hidroksi-, metanoiloksi-, etanoiloksi- arba benzoiloksigrupę, ir R žymi vandenilio arba halogeno atomą, hidroksi-, C₁-C₆-alkoksi-, ariloksi-, C₁-C₆-alkilgrupę, geriau vandenilio atomą, chlorą arba metiloksigrupę.

- Išradimo autoriai parodė, kad naujos medžiagos gali būti gaunamos išradime aprašytu būdu, kuriame

- a) 5-amino-2-fenil-1,2,3-benzotriazolą arba jo atitinkamą darinį veikia 1,3-di(karbazol-9-il)-2-propanolio glicidiniu eteriu, siekiant gauti organinį ligandą bendrosios formulės (XVI)

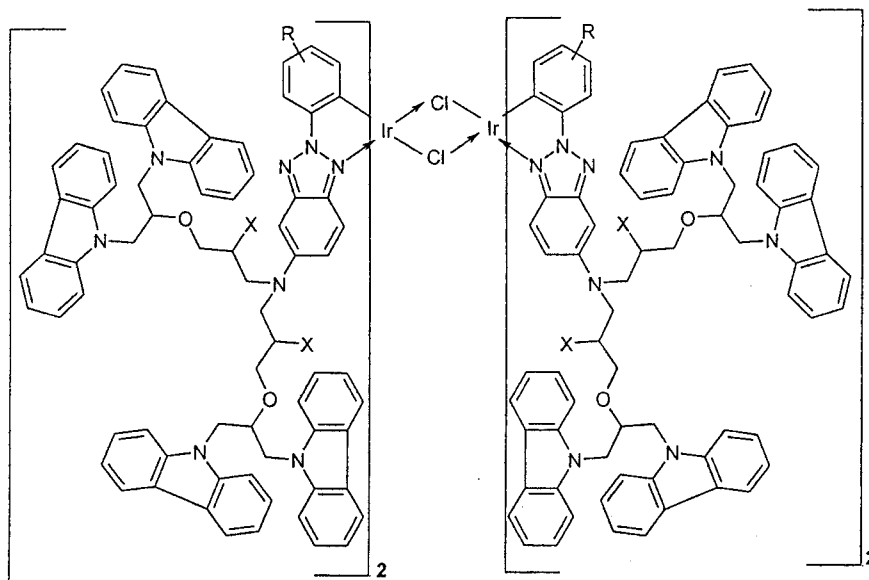


(XVI)

kurioje R ir X reikšmės yra tokios, kaip nurodyta aukščiau,

- b) minėtus ligandus, jei reikalinga, modifikuoja žinomais metodais, pakeičiant X ir R grupes
5 kitomis X ir R grupėmis arba gauna jų esterius;

c) gautus a) stadijoje organinius ligandus arba modifikuotus b) stadijoje organinius ligandus veikia iridžio trichloridu $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vandens ir 2-etoksietanolio mišinio virimo temperatūroje, inertinių dujų aplinkoje, siekiant gauti tarpinius iridžio (III) organinių kompleksų dimerus bendrosios formulės (XVII)

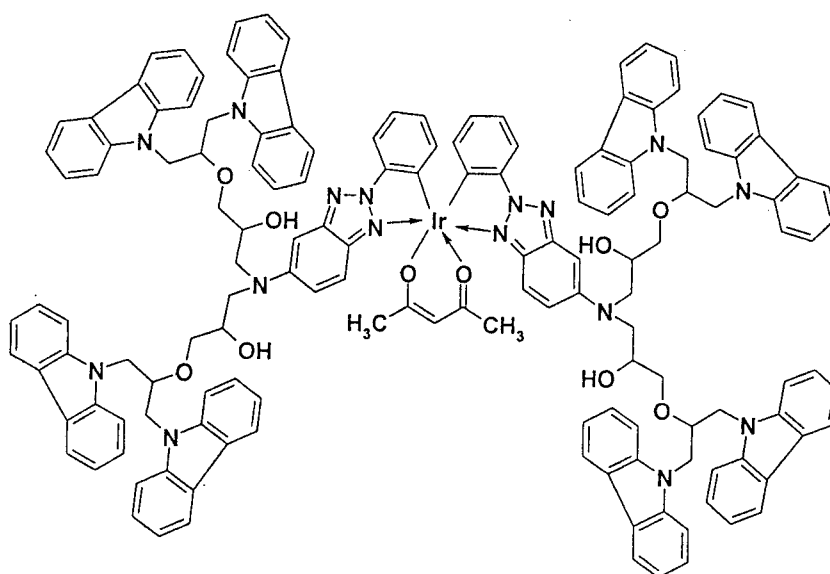


(XVII)

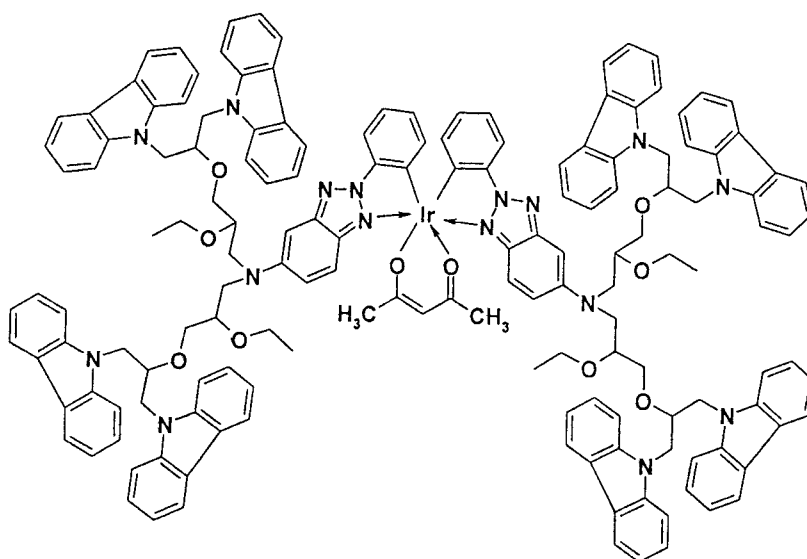
kur X ir R reikšmės yra tokios, kaip nurodyta aukščiau;

d) tarpinius dimerus formulės (XVII) veikia acetilacetonu, esant bazei, pavyzdžiui, natrio karbonatui, siekiant gauti iridžio organinius kompleksus bendrosios formulės (I), ir juos išskiria, pavyzdžiui, koloneline chromatografija.

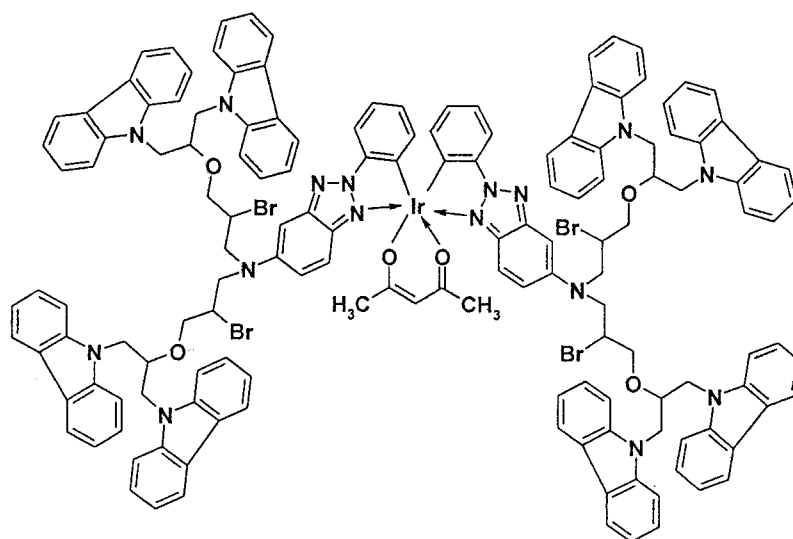
- 5 Tikslinių iridžio organinių kompleksų pavyzdžiai, kurie neapriboja visų galimų medžiagų, atitinkančių bendrąją formulę (I), yra junginiai (II) – (X):



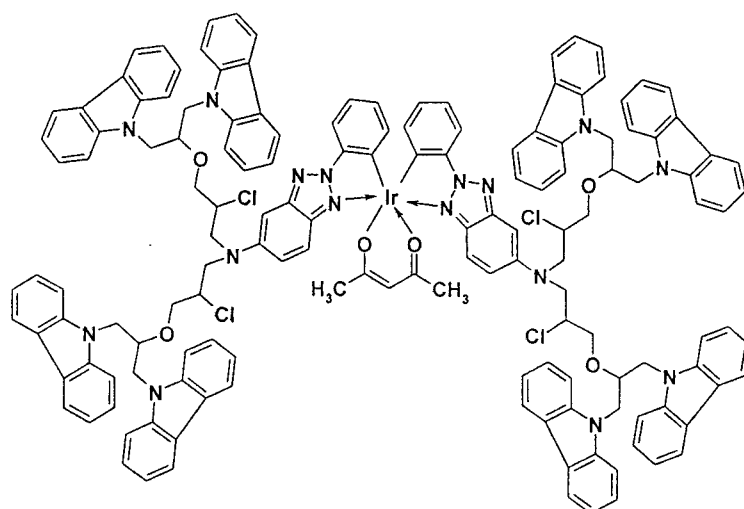
(II)



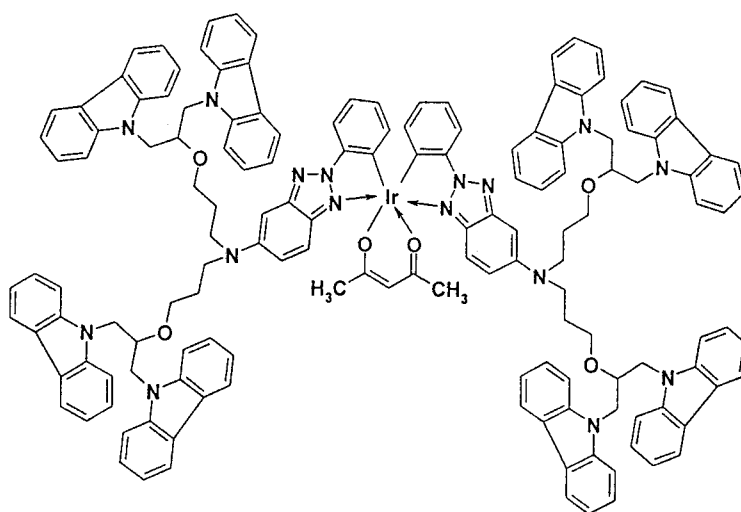
(III)



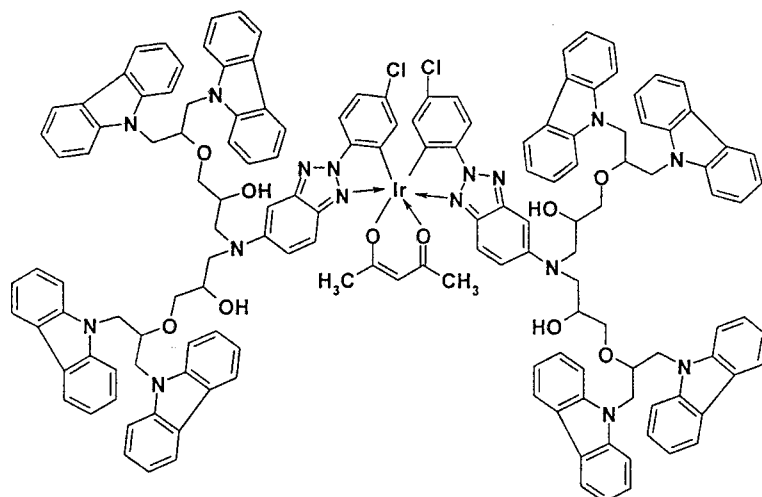
(IV)



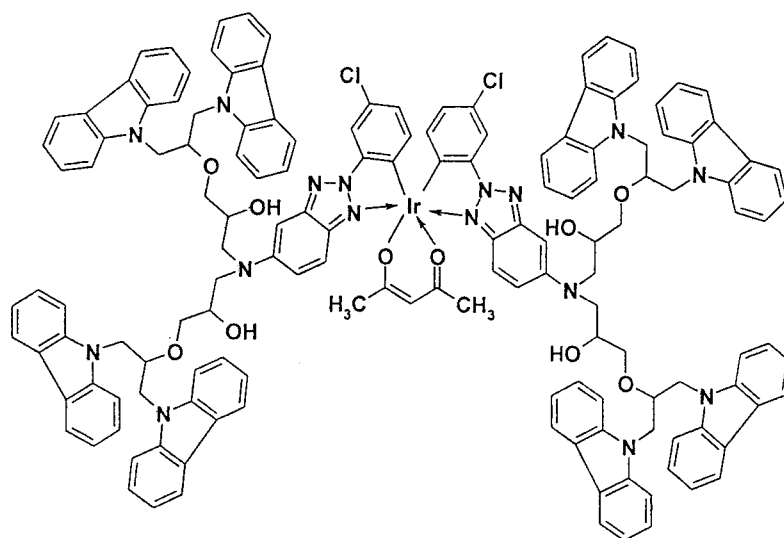
(V)



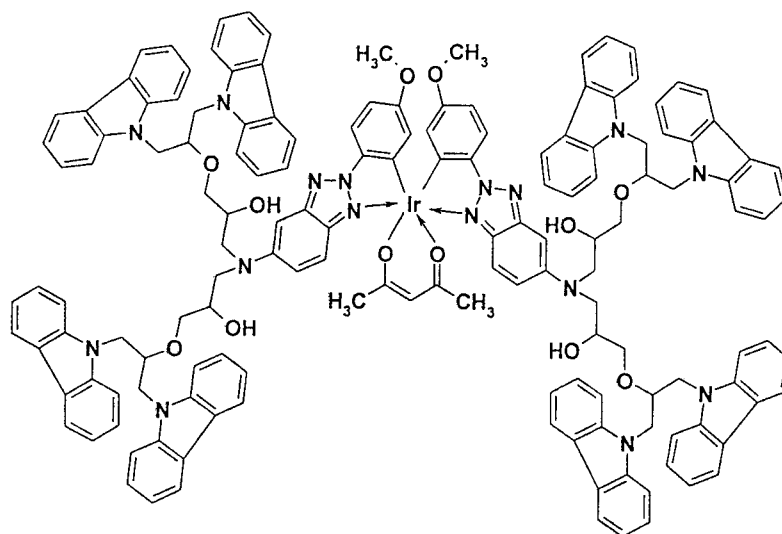
(VI)



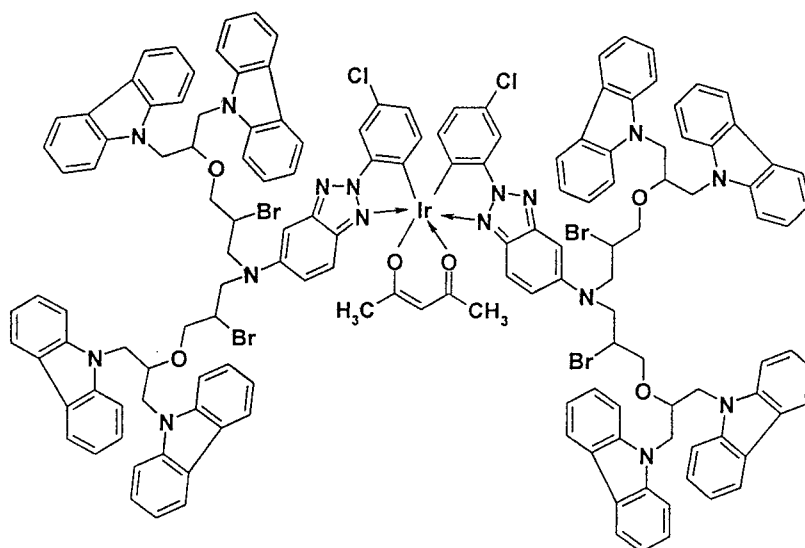
(VII)



(VIII)



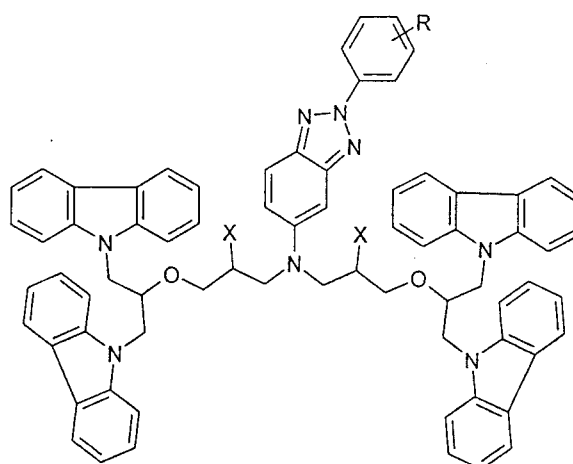
(IX)



(X)

Kitas išradimo objektas yra nauji organiniai junginiai bendrosios formulės (XVI),

5



(XVI)

kur X ir R yra tokie, kaip nurodyta aukščiau, kurie yra tarpiniai junginiai iridžio
10 organiniams kompleksams formulės (I) gauti.

Tyrimai parodė, kad išradimo tiksliniai junginiai pasižymi ne tik skylių transportavimo
savybėmis, bet kartu ir fosforescencine šviesos emisija; šių savybių dėka bendrosios
formulės (I) medžiagos arba jų mišiniai gali būti naudojamos kaip organiniai nepolimeriniai
puslaidininkiai - fosforescuojantys organiniai spinduoliai elektroluminescenciniuose
15 įrenginiuose, kuriuose aktyvus sluoksnis gaunamas liejimo iš tirpalų metodu.

- Atitinkamai, šio išradimo objektu yra taip pat organinis elektroliuminescencinis elementas (šviestukas), kuris susideda iš skaidraus elektrai laidaus anodo, nebūtinai padengto elektrai laidžiu polimeru, ir katodo, tarp kurių yra aktyvusis sluoksnis, turintis šviesą išspinduliuojančios bei skyles transportuojančios medžiagos bendrosios formulės (I).
- 5 Organinio elektroliuminescencinio elemento pagal šį išradimą aktyvųjį sluoksnį sudaro mažiausiai vieno sluoksnio šviesą emituojančios ir skyles transportuojančios medžiagos, atitinkančios bendrąją formulę (I) bei elektronų transportinės medžiagos kompozicija. Aktyviojo sluoksnio kompozicijoje teigiamus krūvius transportuojanti ir šviesą emituojanti medžiaga yra tas pats iridžio organinis kompleksas bendrosios formulės (I) arba jo mišiniai,
- 10 ir jo santykis su elektronus transportuojančia medžiaga yra 0,1-9:1.

Trumpas brėžinių aprašymas

Svarbiausios išradimo medžiagų savybės yra iliustruotos Fig. 1 ir Fig. 2, kuriose pavaizduota:

- 15 Fig. 1: Iridžio organinių kompleksų, kurių formulės (II) ir (III), antrojo kaitinimo DSK kreivės, kurios demonstruoja, kad šie junginiai yra stabilios amorfinės būsenos.

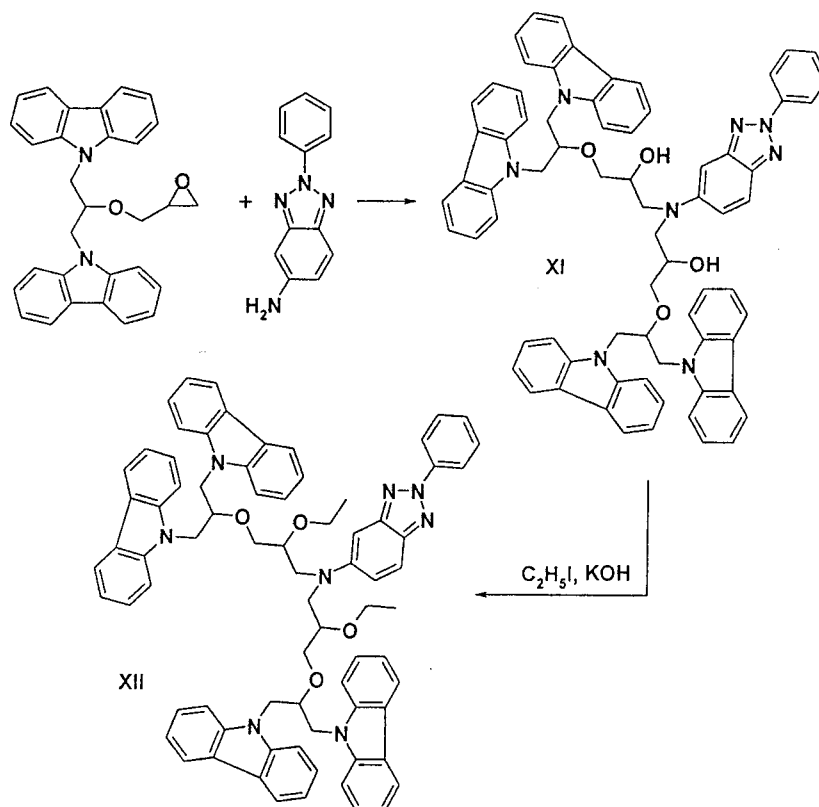
Fig. 2: Iridžio organinių kompleksų (II), (III) bei jų ligandų (XI), (XII) DMSO tirpalų ($c = 10^{-5}$ mol/l) normuoti fluorescencijos spektrai. Sužadinimo bangos ilgis – 365 nm.

20 Detalus išradimo aprašymas

Junginių formulės (I) bendroji sintezės schema.

Skyles transportuojančius karbazolo chromoforus turinčios ir šviesą emituojančios medžiagos, atitinkančios bendrąją formulę (I), buvo sintetamos keliais etapais.

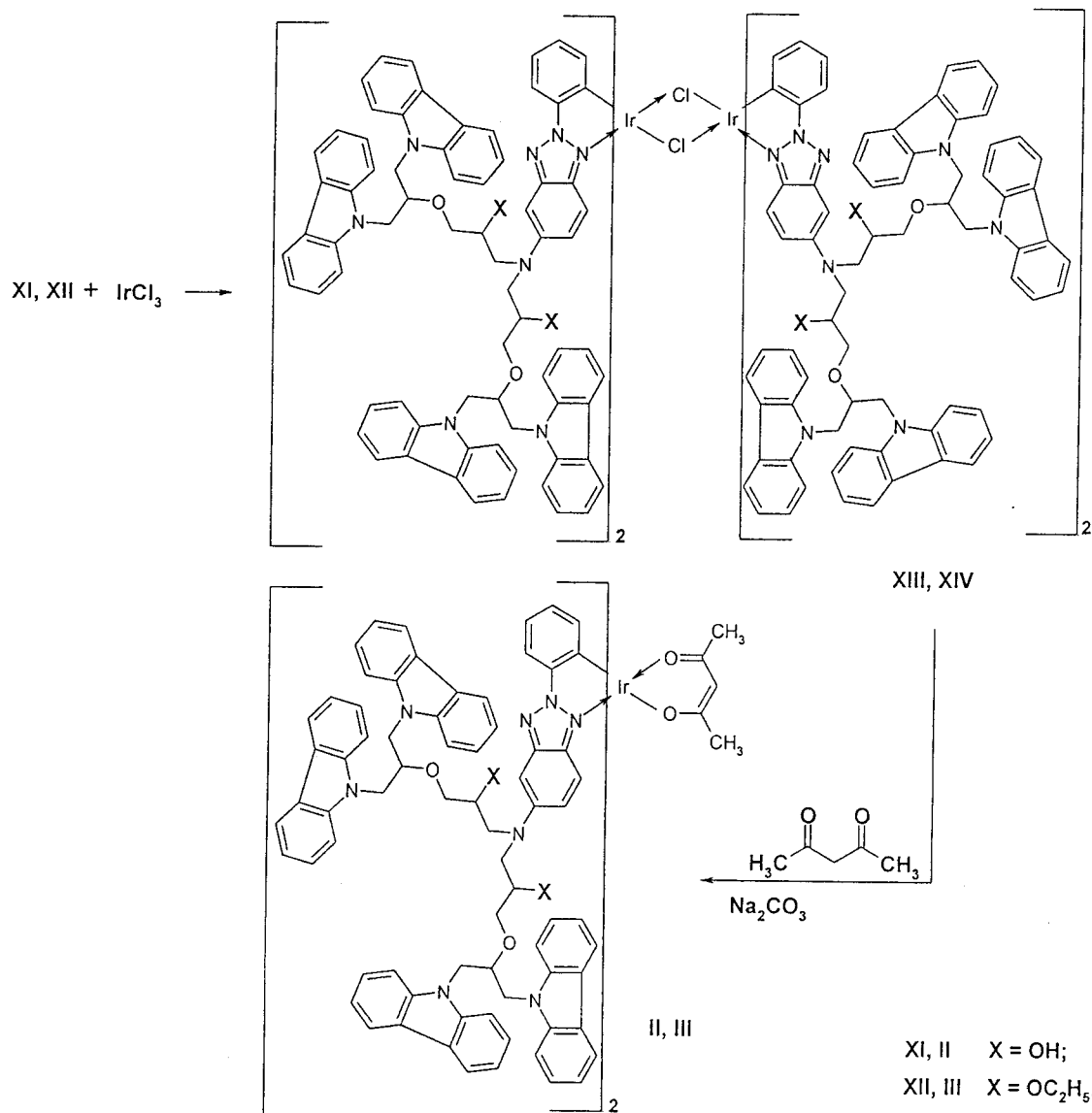
- Pirmame etape 5-amino-2-fenil-1,2,3-benzotriazolas (Sigma-Aldrich) 160°C temperatūroje veikiamas 1,3-di(karbazol-9-il)-2-propanolio glicidiniu eteriu (G. Sinkeviciute, A. Stanisauskaite, V. Gaidelis, V. Jankauskas, E. Montrimas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 468 (2007) 163), išskiriant ligandą (XI) su karbazolilchromoforais.



Kitų naujų ligandų pradinėmis medžiagomis gali būti naudojami, pavyzdžiui, 5-amino-2-(4-chlor)fenil-1,2,3-benzotriazolas (kai bendroje formulėje I $R = p\text{-Cl}$, Sigma-Aldrich), 5-amino-2-(3-chlor)fenil-1,2,3-benzotriazolas (kai bendroje formulėje I $R = m\text{-Cl}$, Sigma-Aldrich), 5-amino-2-(4-metoksi)fenil-1,2,3-benzotriazolas (kai bendroje formulėje I $R = p\text{-OCH}_3$, Sigma-Aldrich) ir kitos atitinkamos medžiagos.

Gautuosius ligandus veikiant acto rūgšties anhidridu arba benzoilchloridu hidroksigrupė pakeičiama etanoiloksi- arba benzoiloksigrupėmis; alkilinant alkil-, arilhalogenidais - alkiloksi- (ligandas XII, kai bendroje formulėje I $X = \text{OC}_2\text{H}_5$), ariloksigrupėmis, o veikiant POCl_3 , POBr_3 , SOCl_2 – halogenų (chloro, bromo) atomais.

Sekančiame etape susintetinti pirmame etape ligandai veikiami iridžio trichloridu ($\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), išskiriant tarpinius trivalenčio iridžio organinius dimerų kompleksus, pavyzdžiui, XIII (kai bendroje formulėje I $R = \text{H}$, $X = \text{OH}$) ir XIV (kai bendroje formulėje I $R = \text{H}$, $X = \text{OC}_2\text{H}_5$).

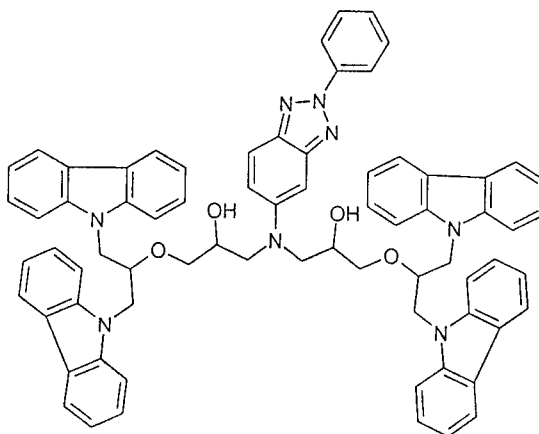


Fotolaidžių chromoforų turinčius organinius ligandus – anksčiau gautus tarpinius junginius bendrosios formulės (XVI) veikia iridžio trichloridu $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) santykiu 2,5:1 vandens ir 2-etoksietanolio mišinio (1:2) virimo temperatūroje bei inertinių dujų (argono ar azoto) aplinkoje.

Finaliniame etape tarpinius dimerus bendrosios formulės (XVII), pavyzdžiui, junginius (XIII), (XIV), veikia acetilacetonu, reakcijoje dalyvaujant bazei, pavyzdžiui, natrio karbonatui. Kolonėlinės chromatografijos pagalba išskiriami tiksliniai trivalenčio iridžio ir 2-fenil-1,2,3-benzotriazolo kompleksai, tokie kaip junginiai (II), (III), pasižymintys skylių pernaša bei šviesos emisija.

Kai kurių bendrosios formulės (I) konkrečių medžiagų bei jų tarpinių produktų sintezė bei jų panaudojimas šviestukų gamybai ir testavimas pateikti 1-10 pavyzdžiuose, kurie iliustruoja, bet neapriboja išradimo apimtį.

5 *1 pavyzdys* - 5-Bis[3-hidroksi-7-(karbazol-9-il)-6-(karbazol-9-metil)-5-oksa-1-heptilamino]-2-fenil-1,2,3-benztriazolas



(XI)

10

3 g (0.014 mol) 5-amino-2-fenil-1,2,3-benztriazolo ir 19.2 g (0.043 mol) 1,3-di(karbazol-9-il)-2-propanolio glicidinio eterio kaitinama 160 °C temperatūroje 24 valandas. Pasibaigus reakcijai (plonasluoksnė chromatografija, eliuentas: acetono-heksano mišinys, 1:4), benztriazolo darinys (XI) gryninamas kolonėline chromatografija (silikagelis 230-400 μm, 60 Å, eliuentas: acetonas-heksanas, 1:4). Gauta švari produkto frakcija ištirpinama toluene.

15

Po kiek laiko susidarę žalsvai gelsvi kristalai nufiltruojami, praplaunami 2-propanoliu ir džiovinami vakuume. Išeiga: 62 % (9.8 g); lyd. temp.: 126-127°C (perkristalinta iš tolueno). ¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8.37–8.28 (m, 2H, 2-H, 6-H 1-subst Ar); 8.09–7.92 (m, 8H, 4-H, 5-H karbazolo); 7.65–7.47 (m, 3H, 3-H, 5-H 1-subst Ar, 7-H triazolo); 7.45–7.07 (m, 25H, Ht); 6.61–6.33 (m, 2H, 4-H 1-subst Ar, 4-H triazolo); 4.59–4.40 (m, 4H, N_{karbazolo}CH₂ vienos šakos); 4.38–4.20 (m, 6H, N_{karbazolo}CH₂CH₂, N_{karbazolo}CH₂ kitos šakos); 4.43–4.32 (m, 1H, NCH₂CH vienos šakos);

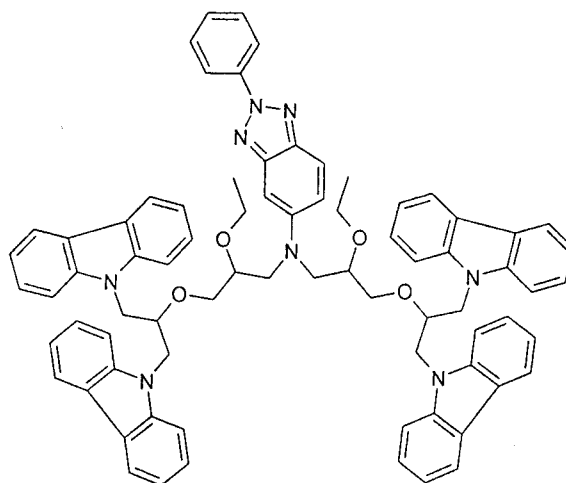
20

3.22–3.09 (m, 1H, NCH₂CH kitos šakos); 2.84–2.66 (m, 4H, NCH₂CHCH₂O vienos šakos); 2.59–2.28 (m, 4H, NCH₂CHCH₂O kitos šakos); 2.28–2.15 (m, 2H, OH). IR (KBr, cm⁻¹):

25

3542 (OH pl.); 3048 (CH_{Ar}); 2927, 2870 (CH_{Al}); 1121 (C-O-C). Rasta, (%): C 78.42; H 5.69; N 10.06. C₇₂H₆₂N₈O₄. Apskaičiuota, (%): C 78.38; H 5.66; N 10.16.

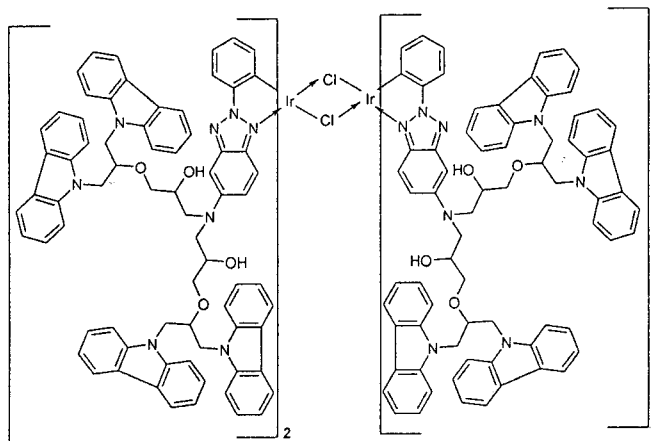
2 pavyzdys - 5-Bis[3-etoksi-7-(karbazol-9-il)-6-(karbazol-9-metil)-5-oksa-1-heptilamino]-2-fenil-1,2,3-benztriazolas



(XII)

4.8 g (4.35 mmol) 5-bis[3-hidroksi-7-(karbazol-9-il)-6-(karbazol-9-metil)-5-oksa-1-heptilamino]-2-fenil-1,2,3-benztriazolo (XI), 0.31 g (2.18 mmol) Na_2SO_4 ir 0.86 g (13.1 mmol) 85 %-io kalio hidroksido intensyviai maišant 24 valandas virinama 40 ml jodetano. Pasibaigus reakcijai (plonasluoksnė chromatografija, eliuentas: acetonas- heksanas, 1:4), reakcijos mišinys ataušinamas ir nufiltruojamas. Filtratas praskiedžiamas etilacetatu ir ekstrahuojama iki neutralios vandens reakcijos. Organinis sluoksnis išdžiovinamas magnio sulfatu ir filtruojamas. Likutis, gautas nudistiliavus tirpiklį, gryninamas chromatografijos kolonėle (silikagelis 230-400 μm , 60 Å, eliuentas: acetonas- heksanas, 1:4). Išeiga: 74 % (3.73 g), žalsvai gelsvi amorfiniai milteliai. ^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 8.38–8.30 (m, 2H, 2-H, 6-H 1-subst Ar); 8.01 (d, $J=7.5$ Hz, 8H, 4-H, 5-H karbazolo); 7.71–7.60 (m, 1H, 7-H triazolo); 7.59–7.49 (m, 2H, 3-H, 5-H 1-subst Ar); 7.45–7.04 (m, 25H, Ht); 6.85–6.75 (m, 1H, 4-H 1-subst Ar); 6.69–6.63 (m, 1H, 4-H triazolo); 4.59–4.45 (m, 4H, $\text{N}_{\text{karbazolo}}\text{CH}_2$ vienos šakos); 4.43–4.20 (m, 6H, $\text{N}_{\text{karbazolo}}\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{N}_{\text{karbazolo}}\text{CH}_2$ kitos šakos); 3.07–2.70 (m, 14H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$, OCH_2CH_3); 0.73 (t, $J=7.0$ Hz, 6H, CH_3). IR (KBr, cm^{-1}): 3048 (CH_{Ar}); 2969, 2867 (CH_{Al}); 1120 (C-O-C). Rasta, (%): C 78.79; H 6.15; N 9.71. $\text{C}_{76}\text{H}_{70}\text{N}_8\text{O}_4$. Apskaičiuota, (%): C 78.73; H 6.09; N 9.66.

3 pavyzdys - Tetrakis{5-bis[3-hidroksi-7-(karbazol-9-il)-6-(karbazol-9-metil)-5-oksa-1-heptilamino]-2-fenil-1,2,3-benztriazol-N,C^{2'}}(μ-dichlor)diiridis



(XIII)

5

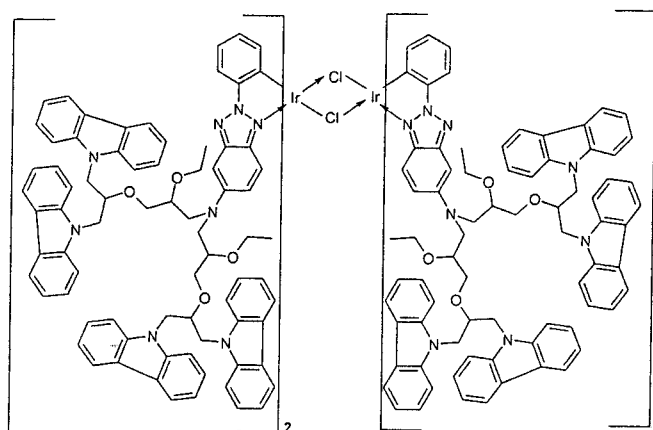
0.2 g (0.67 mmol) iridžio (III) chlorido hidrato ir 1.85 g (1.67 mmol) 5-bis[3-hidroksi-7-(karbazol-9-il)-6-(karbazol-9-metil)-5-oksa-1-heptilamino]-2-fenil-1,2,3-benztriazolo (XI) ištirpinama 2-etoksietanolio (10 ml) ir vandens (5 ml) mišinyje. Gautas tirpalas virinamas argono atmosferoje 24 val. Iškritusios oranžinės nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos vandeniu, etanolio ir išdžiovinamos. Komplexo dimeras (XIII) gryninamas chromatografijos kolonėle (silikagelis 230-400 μm, 60 Å eliuentas: acetonas-heksanas, 7:18 ir 1:1). Išeiga: 40 % (1.3 g). IR spektras(KBr, cm⁻¹): 3400 (OH pl.); 3045 (CH_{Ar}); 2924 (CH_{Al}); 1698 (C=O); 1120 (C-O-C). Rasta, (%): C 71.01; H 5.14; N 8.99. C₂₈₈H₂₄₄Cl₂Ir₂N₃₂O₁₆. Apskaičiuota, (%): C 71.11; H 5.06; N 9.21.

10

15

4 pavyzdys - Tetrakis{5-bis[3-etoksi-7-(karbazol-9-il)-6-(karbazol-9-metil)-5-oksa-1-heptilamino]-2-fenil-1,2,3-benztriazol-N,C^{2'}}(μ-dichlor)diiridis

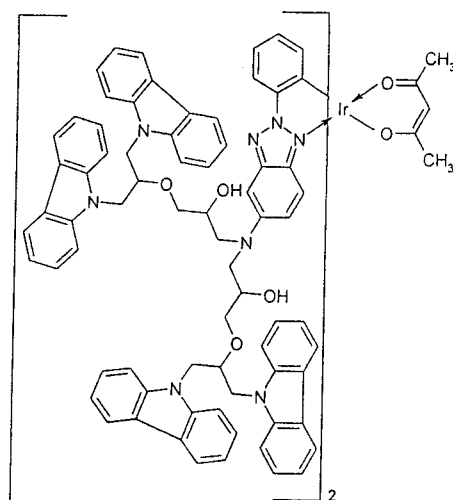
20



(XIV)

Junginys (XIV) sintetinamas ir išskiriamas, naudojant analogišką metodiką kaip ir junginio (XIII) atveju, tik vietoj ligando (XI), imama 2.46 g (2.12 mmol) 5-bis[3-etoksi-7-(karbazol-9-il)-6-(karbazol-9-metil)-5-oksa-1-heptilamino]-2-fenil-1,2,3-benzotriazolo (XII) ir 0.253 g (0.849 mmol) iridžio (III) chlorido hidrato. Reakcija vykdoma 2-etoksietanolio (25 ml) ir vandens (5 ml) mišinyje. Produkto išeiga 39 % (1.7 g), oranžiniai amorfiniai milteliai. IR spektras (KBr, cm^{-1}): 3046 (CH_{Ar}); 2924 (CH_{Al}); 1698 ($\text{C}=\text{O}$); 1120 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Rasta (%): C 72.37; H 5.64; N 8.52. $\text{C}_{304}\text{H}_{276}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_{32}\text{O}_{16}$. Apskaičiuota, (%): C 71.75; H 5.47; N 8.81.

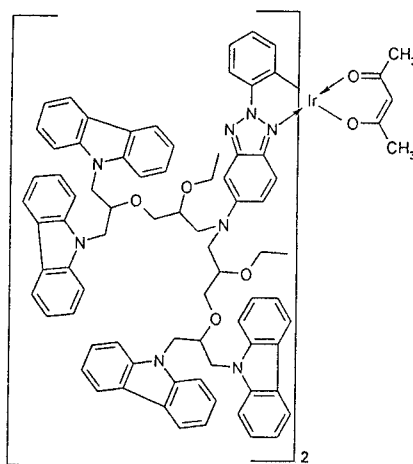
5 pavyzdys - Iridžio(III)-bis{5-bis[3-hidroksi-7-(karbazol-9-il)-6-(karbazol-9-metil)-5-oksa-1-heptilamino]-2-fenil-1,2,3-benzotriazolato- N,C^2 }, acetilacetonatas



(II)

- 1.3 g (0.267 mmol) dimero (XIII), 0.08 g (0.802 mmol) 2,4-pentandiono ištirpinama 2-etoksietanolyje (10 ml) ir pridedama 0.28 g, (2.67 mmol) natrio karbonato. Gautas reakcijos mišinys degazuojamas ir virinamas 24 valandas argono aplinkoje. Gautas tikslinis produktas (II) gryninamas chromatografijos kolonėle (silikagelis 230-400 μm , 60 Å, eliuentas: acetonas- heksanas, 1:4 ir 7:18). Išeiga: 59 % (0.79 g), oranžiniai amorfiniai milteliai. ^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 8.21–7.87 (m, 16H, 4-H, 5-H karbazolo); 7.84–6.03 (m, 62H, Ht, Ar); 5.03 (s, 1H, CCHC); 4.72–4.06 (m, 20H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{N}$); 3.21–2.51 (m, 24H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$, OH); 1.43 (s, 6H, CCH_3). IR (KBr, cm^{-1}): 3400 (OH pl.); 3047 (CH_{Ar}); 2926 (CH_{Al}); 1698 (C=O); 1121 (C-O-C). Rasta, (%): C 71.79; H 5.14; N 8.93. $\text{C}_{149}\text{H}_{129}\text{IrN}_{16}\text{O}_{10}$. Apskaičiuota, (%): C 71.70; H 5.21; N 8.98.

6 pavyzdys - Iridžio(III)-bis{5-bis[3-etoksi-7-(karbazol-9-il)-6-(karbazol-9-metil)-5-oksa-1-heptilamino]-2-fenil-1,2,3-benzotriazolato-N,C^{2'}}acetilacetonatas



(III)

- Tikslinis produktas (III) buvo susintetintas iš 1.6 g (0.314 mmol) dimero (XIV) ir 0.094 g (0.943 mmol) 2,4-pentandiono, naudojant analogišką metodiką kaip ir 5 pavyzdyje. Produktas gryninamas chromatografijos kolonėle (silikagelis 230-400 μm , 60 Å, eliuentas: acetonas- heksanas, 3:22 ir 1:4). Išeiga: 53 % (0.87 g), oranžiniai amorfiniai milteliai. ^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 8.20–7.88 (m, 16H, 4-H, 5-H karbazolo); 7.87–6.08 (m, 62H, Ht, Ar); 5.00 (s, 1H, CCHC); 4.70–4.03 (m, 20H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{N}$); 3.19–2.50 (m, 28H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$, OCH_2CH_3); 1.43 (s, 6H, CCH_3); 0.85–0.54 (m, 12H, CH_3). IR (KBr, cm^{-1}): 3047 (CH_{Ar}); 2925 (CH_{Al}); 1698 (C=O); 1120 (C-O-C). Rasta (%): C 72.37; H 5.64; N 8.52. $\text{C}_{157}\text{H}_{145}\text{IrN}_{16}\text{O}_{10}$. Apskaičiuota, (%): C 72.30; H 5.60; N 8.59.

Toliau pavyzdžiuose aprašyti išradimo medžiagų jonizacijos potencialo ir skylių dreifinio judrio matavimai bei šviestukų - elektroluminescencinių elementų, turinčių išradimo medžiagos, gamyba ir testavimas.

5 **7 pavyzdys – stiklėjimo temperatūros nustatymas**

Iridžio organinių kompleksų (II) ir (III) stiklėjimo temperatūra nustatyta su Mettler DSC 30 diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru. 5-10 mg mėginiai šildyti dviem lygiagrečiais ciklais 10°C/min greičiu, kaitinimo intervalas – 25-225°C, etalonas – tuščias Al tигlis, atmosfera – N₂. Iš antrųjų kaitinimo kreivių (Fig.1) nustatyta kompleksų (II) ir (III) stiklėjimo temperatūra: 146°C, 117°C, atitinkamai. Diferencinė skenuojanti kalorimetrinė (DSK) analizė akivaizdžiai parodo (Fig. 1), jog šios medžiagos pasižymi stabilia amorfine būsena, t.y. jos yra molekuliniai stiklai, o etilgrupės junginyje (III) efektyviai įtakoja stiklėjimo temperatūrą.

15 **8 pavyzdys – Iridžio organinių kompleksų II, III bei jų ligandų XI, XII optinės savybės**

Ligandų (XI) ir (XII), sudarytų iš 2-fenil-1,2,3-benztriazolo ir karbazolo chromoforų, fluorescencijos spektrai yra tapatūs, turintys spektro maksimumą mėlynoje srityje ties 466 nm (Fig. 2). Susidarant trivalenčio iridžio bei ligandų (XI) arba (XII) kompleksiniams junginiams, atitinkamai išradimo junginiams (II) arba (III), atsiranda nauja spektrinė juosta, kurios maksimumas yra raudonoje spektrinėje srityje ties 660 nm. Šios naujos spektrinės juostos intensyvumas, priešingai negu ligandų (XI), (XII) juostos, yra stipriai įtakojamas aplinkoje esančio molekulinio deguonies. Pašalinus iš tirpalų su iridžio organiniais kompleksais (II) arba (III) deguonį (pučiant per tirpalus inertines dujas) buvo stebimas fluorescencijos našumo padidėjimas iki dešimties kartų.

25 Antra vertus, atlikti iridžio organinių kompleksų (II), (III) bei jų ligandų (XI), (XII) sužadintosios būsenos gyvavimo trukmių matavimai parodė, jog liganduose eksitonų gyvavimo trukmė yra apie 7 ns (fluorescencija), tuo tarpu kai iridžio kompleksuose ji siekia net 9 μs (fosforescencija). Tūkstantį kartų ilgesnė nei liganduose (XI), (XII) mikrosekundžių eilės sužadintosios būsenos gyvavimo trukmė iridžio kompleksuose (II),
30 (III) bei stiprus fosforescencijos gesinimas molekulinio deguonimi įrodo, kad optiniai šuoliai šiuose kompleksuose vyksta iš tripletinio lygmens. Tai yra būdinga tripletiniams (fosforescuojantiems) emiteriams, kuriuose draustini optiniai šuoliai iš tripletinių energijos lygmenų tampa iš dalies leistinai dėl sunkiuosiuose metaluose (tokiuose kaip osmis,

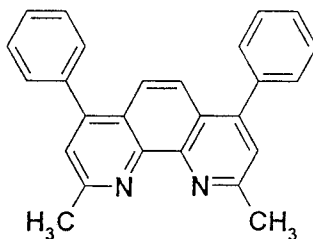
- platina, iridis) vyraujančios stiprios sukinio-orbitos sąveikos (M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Nature* 395 (1998) 151; M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 4). (II) ir (III) iridžio kompleksų spalvių koordinatės pagal tarptautinės apšvietimo komisijos (CIE, pranc. k. Commission Internationale de l'Eclairage) 1931 m. standartą yra (0.69, 0.30).

Atlikti fluorescencijos spektroskopiniai tyrimai demonstruoja, kad šie iridžio organiniai kompleksai (II) ir (III) yra raudonoje spektrinėje srityje šviečiantys tripletiniai emiteriai, kurie gali būti pritaikomi fosforescuojančių organinių šviestukų gamyboje.

10

9 pavyzdys - Šviestuko (elektroliuminescencinio elemento) gamyba ir testavimas

- Ant stiklo, padengto laidžiu (varža 8–10 Ω) indžio-alavo oksido (ITO) sluoksniu, yra liejamas šviesą emituojantis 50 nm sluoksnis, kuriame yra šviesos emiteris, turintis skyles transportuojančius karbazolo chromoforus, – pavyzdžiui, junginys (II). Gauta kompozicija dedama į termostatą ir kaitinama 80°C 1 val. Po išdžiovinimo vakuume užgarinamas elektronų transportinės medžiagos (junginys XV) 50 nm sluoksnis, po to LiF elektronų injekcinis 0,5 nm sluoksnis, o ant jo katodas – Al (150 nm sluoksnis).



(XV)

- Junginys XV buvo gautas iš Luminescence Technology Corp. (Taiwan). Taip gaunamas šviestukas, prie kurio prijungus 5,2 V įtampą jis šviečia raudona šviesa. Pagrindinės šviestuko charakteristikos pateiktos žemiau 1 lentelėje.

10 pavyzdys - Šviestuko (elektroliuminescencinio elemento) gamyba ir testavimas

- Ant stiklo, padengto laidžiu (varža 8–10 Ω) indžio-alavo oksido (ITO) sluoksniu, liejamas laidaus polimero sluoksnis - Aldrich tiekiamas poli(stirenosulfonato)/poli(2,3-dihidrotieno[3,4*b*]-1,4-dioksino), paprastai vadinamo PEDOT:PSS, tirpalas. Stikliukas su ITO sluoksniu dedamas ant centrifugos, ant jo pipete užpilama ~0.3 ml PEDOT:PSS tirpalo, tirpalas paskirstomas po visą stikliuko paviršių, centrifuga paleidžiama suktis 2800

aps./min. greičiu ir sukama 30 s. Stikliukas nuimamas nuo centrifugos, dedamas į termostatą ir 1 val. kaitinamas 100°C temperatūroje. Ant šio sluoksnio yra liejamas šviesą emituojantis 50 nm sluoksnis, kuriame yra šviesos emitteris, turintis skyles transportuojančius karbazolo chromoforus, – pavyzdžiui, junginys (II). Gauta kompozicija dedama į termostatą ir kaitinama 80°C 1 val. Po išdžiovinimo vakuume užgarinamas elektronų transportinės medžiagos (junginys XV) 50 nm sluoksnis, po to LiF elektronų injekcinis 0,5 nm sluoksnis, o ant jo katodas – Al 150 nm sluoksnis. Gaunamas šviestukas, prie kurio prijungus 4,8 V įtampą, jis šviečia raudona šviesa. Pagrindinės šviestuko charakteristikos pateiktos 1 lentelėje.

10

1 lentelė

Šviestukų charakteristikos

Šviestukas	Išjungimo įtampa, V	L_{maks} , cd/m ²	Išorinis kvantinis našumas, $\eta_{\text{išorinis, maks}}$, %
9 pavyzdys	5,2	230 (18V)	1,8
10 pavyzdys	4,8	120 (12V)	1,85

Tokiu būdu, lentelėje pateiktos OLED charakteristikos byloja, kad susintetinti iridžio organiniai kompleksai funkcionuoja kartu kaip emitteriai ir kaip skyles transportuojančios medžiagos. Išradimo medžiagos yra nepolimerinės, jos nesikristalina kambario ar aukštesnėje temperatūroje (yra molekuliniai stiklai). Be to, išradimo medžiagos, pasižyminčios tiek skylių pernašos, tiek ir šviesos emisijos funkciją viename junginyje, leidžia išvengti arba palengvinti kelių sluoksnių suderinimo problemą. Taip pat atsiranda daugybė galimybių modifikuoti ir optimizuoti organinio šviestuko struktūrą, tuo pačiu gerinant ir elektroluminescencinio prietaiso savybes. Naudojant išradimo medžiagų mišinius, galima keisti, pavyzdžiui, šviestukų spektrines charakteristikas.

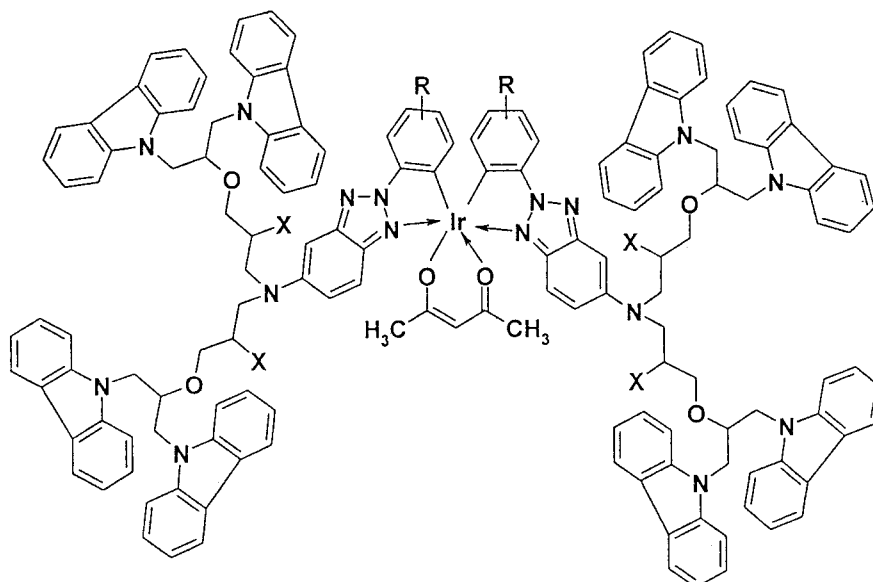
15

20

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Iridžio organiniai kompleksai, kurių bendroji formulė (I):

5



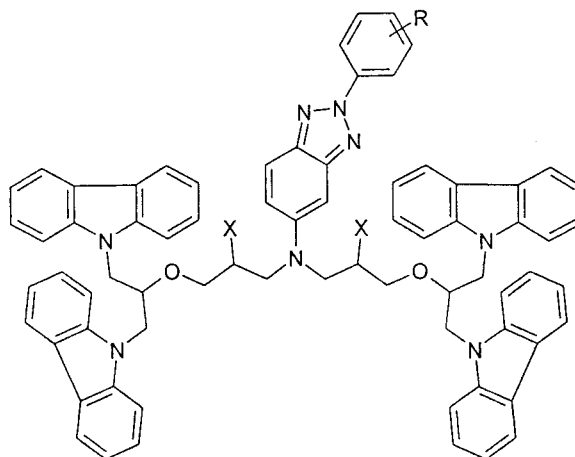
(I)

kur X žymi vandenilio arba halogeno atomą, hidroksi-, alkoksi-, ariloksi-, alkanoiloksi-,
10 arba arenoiloksigrupę, ir R žymi vandenilio arba halogeno atomą, hidroksi-, alkoksi-,
ariloksi-, alkilgrupę.

2. Iridžio organiniai kompleksai pagal 1 punktą, kur X žymi vandenilio arba halogeno
atomą, hidroksi-, C₁-C₆-alkoksi-, ariloksi-, C₁-C₆-alkanoiloksi- arba arenoiloksigrupę,
15 optimaliai vandenilio atomą, Cl, Br, hidroksi-, metanoiloksi-, etanoiloksi- arba
benzoiloksigrupę, ir R žymi vandenilio arba halogeno atomą, hidroksi-, C₁-C₆-alkoksi-,
ariloksi-, C₁-C₆-alkilgrupę, optimaliai vandenilio atomą, chlorą arba metiloksigrupę.

3. Iridžio organinių kompleksų bendrosios formulės (I) pagal 1 arba 2 punktą gamybos
20 būdas, kuriame:

a) 5-amino-2-fenil-1,2,3-benzotriazolą arba jo atitinkamą darinį veikia 1,3-di(karbazol-9-il)-
2-propanolio glicidiniu eteriu, siekiant gauti organinį ligandą bendrosios formulės (XVI)

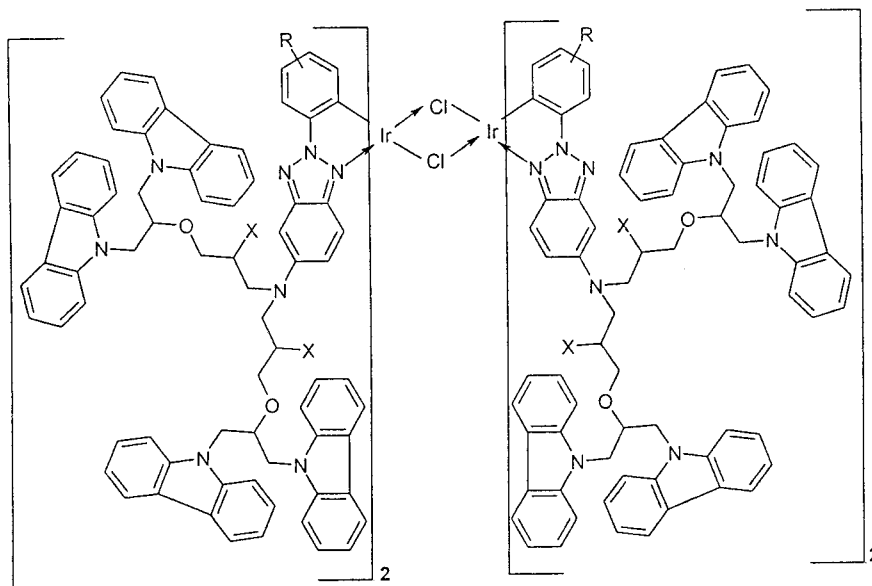


(XVI)

kurioje R ir X reikšmės yra tokios, kaip nurodyta 1 punkte,

- b) minėtus ligandus, jei reikalinga, modifikuoja žinomais metodais, pakeičiant X ir R grupes kitomis X ir R grupėmis arba gauna jų esterius;

c) gautus a) stadijoje organinius ligandus arba modifikuotus b) stadijoje organinius ligandus veikia iridžio trichloridu $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vandens ir 2-etoksietanolio mišinio virimo temperatūroje, inertinių dujų aplinkoje, siekiant gauti tarpinius iridžio (III) organinių kompleksų dimerus bendrosios formulės (XVII)

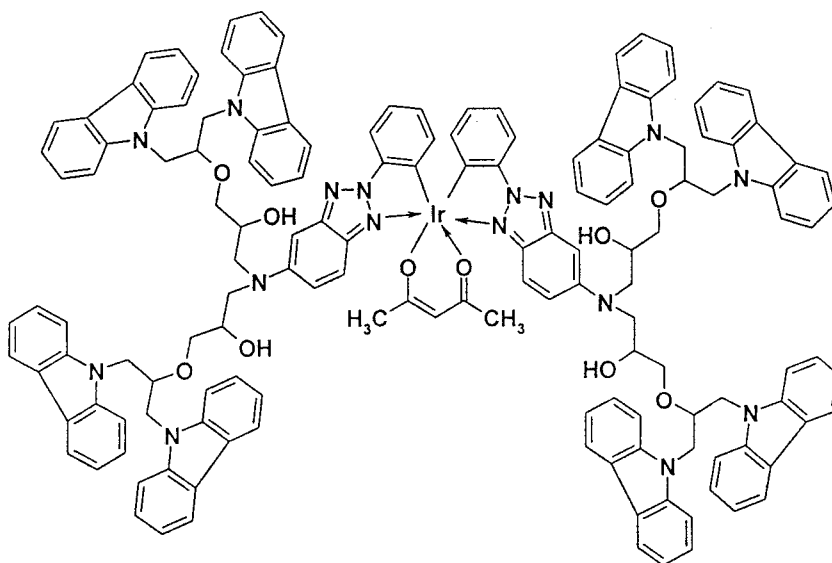


(XVII)

kur X ir R reikšmės yra tokios, kaip nurodyta 1 punkte;

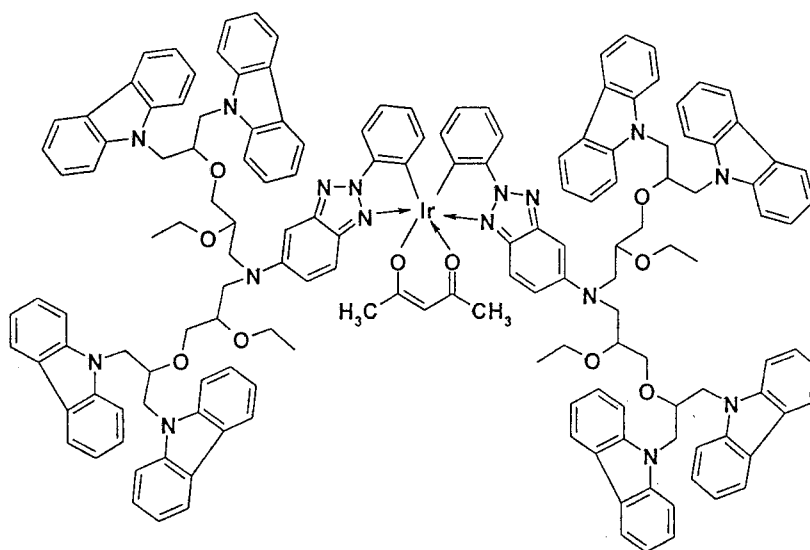
d) tarpinius dimerus formulės (XVII) veikia acetilacetonu esant bazei, siekiant gauti iridžio organinius kompleksus bendrosios formulės (I), ir juos išskiria, pavyzdžiui, koloneline chromatografija.

- 5 4. Iridžio organiniai kompleksai bendrosios formulės (I) pagal 1 punktą ir/arba gauti būdu pagal 3 punktą, pasirinkti iš grupės, susidedančios iš junginių (II) – (X):



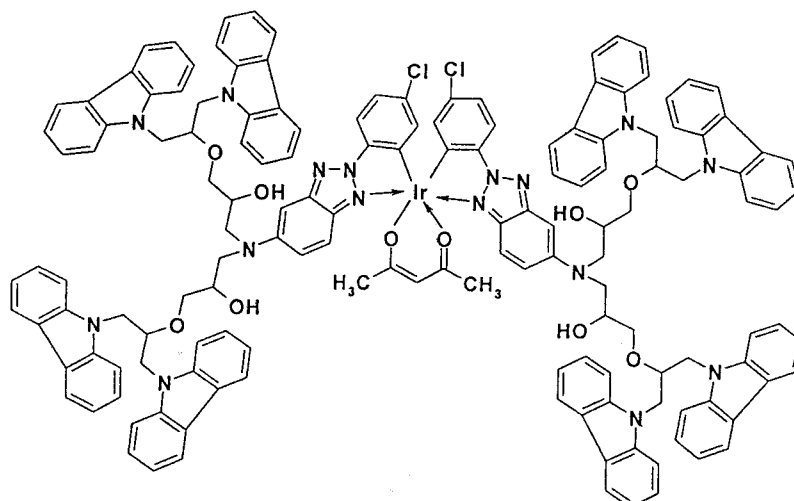
(II)

10

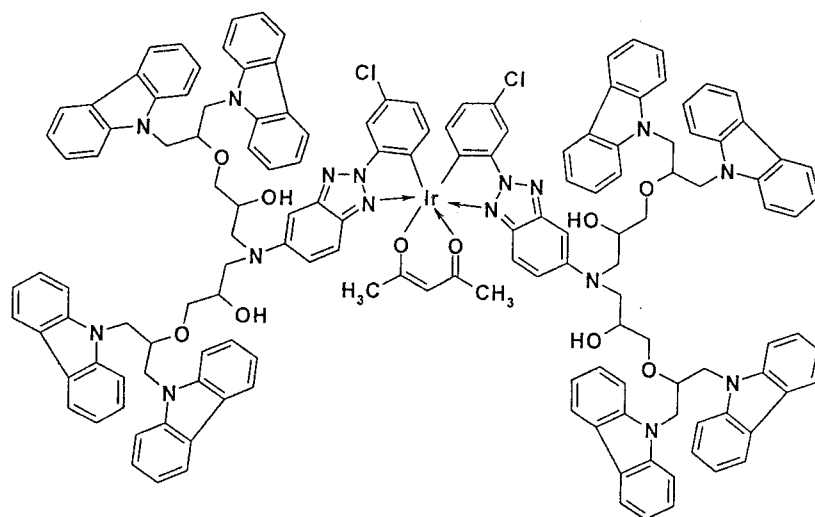


(III)

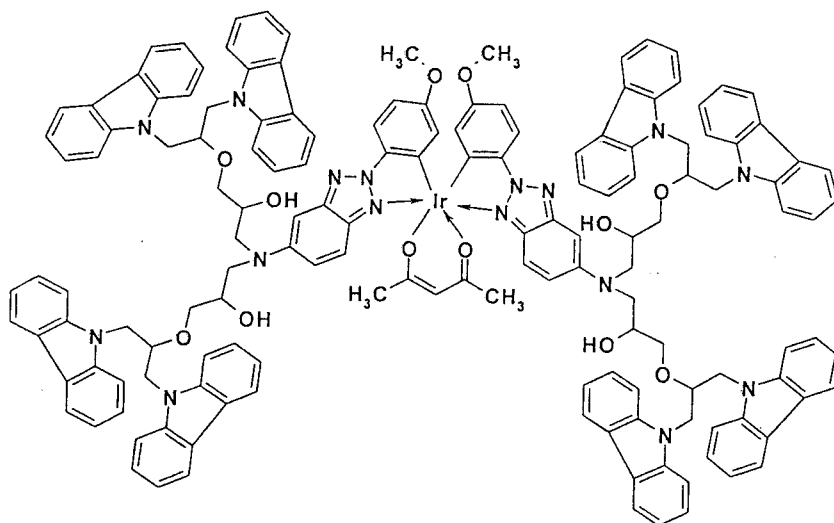




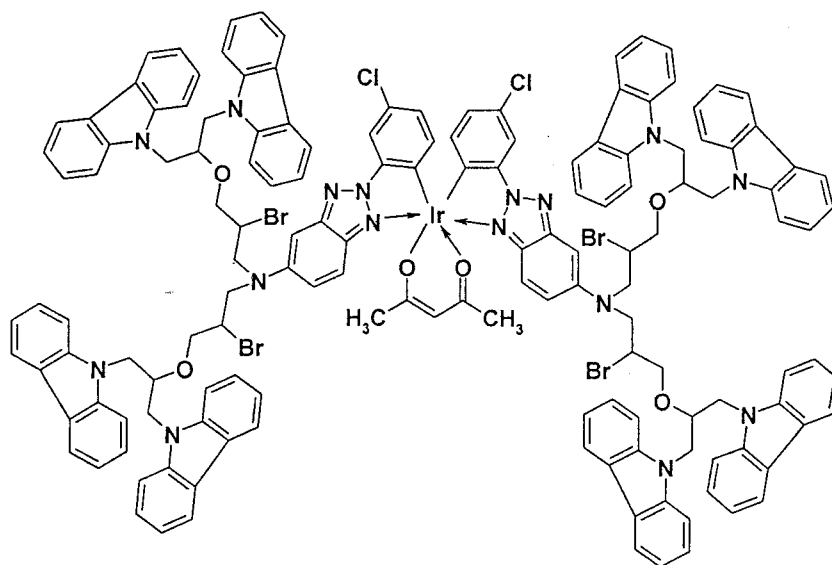
(VII)



(VIII)



(IX)



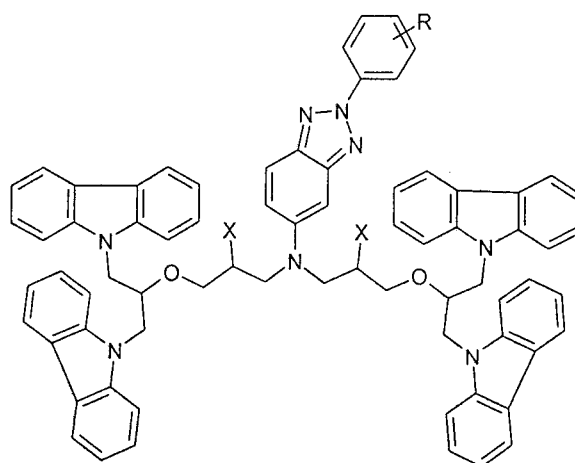
(X)

5. Iridžio organiniai kompleksai bendrosios formulės (I) pagal 1, 2 arba 4 punktą, pasižymintys fosforescencine šviesos emisija ir teigiamų krūvininkų pernašos savybėmis.

6. Iridžio organiniai kompleksai bendrosios formulės (I) pagal 1, 2 arba 4 punktą, skirti naudoti kaip organinis nepolimerinis puslaidininkis.

10

7. Junginiai bendrosios formulės (XVI),



(XVI)

15 kur X ir R yra tokie, kaip nurodyta 1 punkte, kaip tarpiniai junginiai iridžio organiniams kompleksams pagal 1 arba 2 punktą gauti.

8. Organinis elektroliuminescencinis elementas, kuris susideda iš skaidraus elektrai laidaus anodo, nebūtinai padengto elektrai laidžiu polimeru, ir katodo, tarp kurių yra aktyvusis sluoksnis, turintis šviesą emituojančios bei teigiamus krūvius transportuojančios medžiagos, besiskiriantis tuo, kad aktyvusis sluoksnis apima iridžio organinį kompleksą pagal bet kurią iš 1, 2 arba 4-6 punktų.
9. Organinis elektroliuminescencinis elementas pagal 8 punktą, besiskiriantis tuo, kad aktyvusis sluoksnis yra teigiamų krūvių transportuojančios medžiagos, šviesą emituojančios medžiagos ir elektronus transportuojančios medžiagos mažiausiai vieno sluoksnio kompozicija.
10. Organinis elektroliuminescencinis elementas pagal 8 arba 9 punktą, besiskiriantis tuo, kad aktyviojo sluoksnio kompozicijoje teigiamus krūvius transportuojanti ir šviesą emituojanti medžiaga yra tas pats iridžio organinis kompleksas pagal bet kurią iš 1, 2 arba 4-6 punktų, ir jo santykis su elektronus transportuojančia medžiaga yra 0,1-9:1.

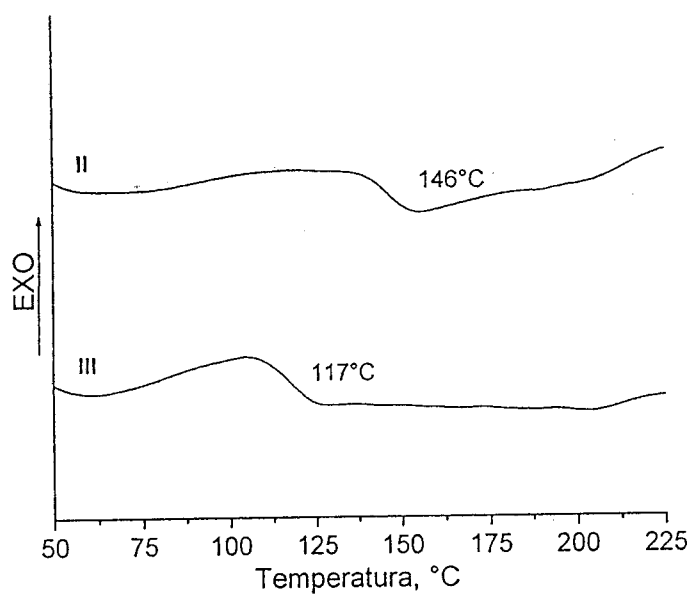


Fig. 1

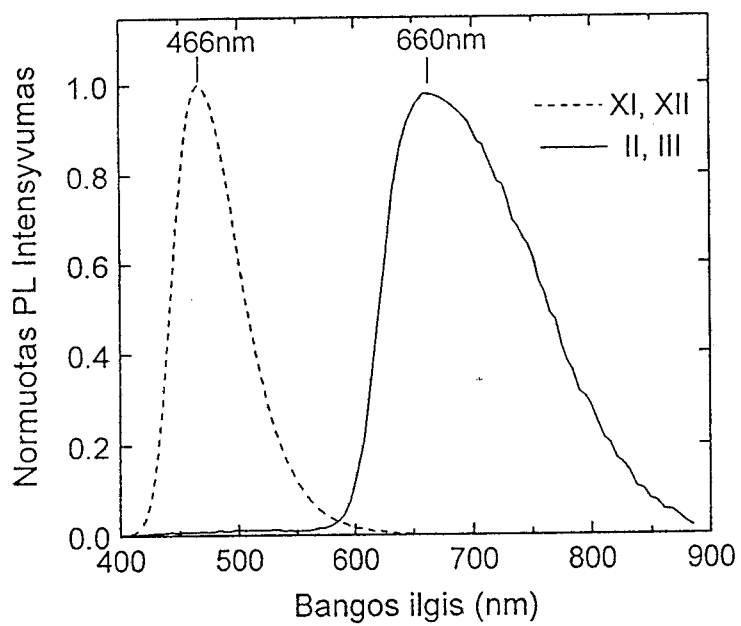


Fig. 2