



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107266504 B

(45)授权公告日 2020.07.14

(21)申请号 201710293871.0

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

(22)申请日 2011.04.15

代理人 李琳

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107266504 A

(51)Int.Cl.

C07F 15/00(2006.01)

(43)申请公布日 2017.10.20

C09K 11/06(2006.01)

(30)优先权数据

H01L 51/54(2006.01)

101601888 2010.04.16 EP

H05B 33/14(2006.01)

(62)分案原申请数据

201180029147.8 2011.04.15

(56)对比文件

(73)专利权人 UDC 爱尔兰有限责任公司

CN 101065389 A, 2007.10.31, 权利要求1-12, 说明书第7, 14-17, 31, 40-45页.

地址 爱尔兰都柏林

CN 101065389 A, 2007.10.31, 权利要求1-12, 说明书第7, 14-17, 31, 40-45页.

(72)发明人 O·莫尔特 C·伦纳茨

CN 101878552 A, 2010.11.03, 权利要求1-17.

K·多尔曼 E·弗茨 T·格斯纳

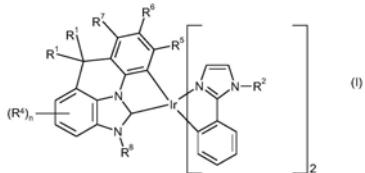
审查员 李旭英

N·兰格尔 渡边宗一

权利要求书5页 说明书44页

C·席尔德克内希特

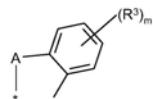
G·瓦根布拉斯特



(54)发明名称

桥联苯并咪唑-卡宾配合物及其在OLED中的用途

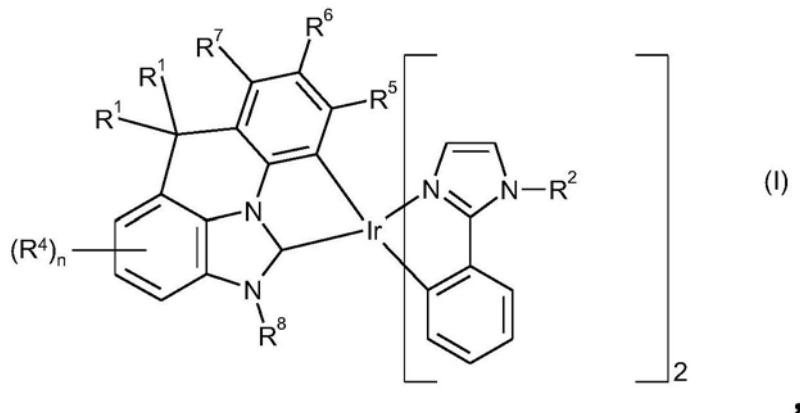
的用途。



(57)摘要

本申请涉及桥联苯并咪唑-卡宾配合物及其在OLED中的用途。本发明涉及通式(I)的金属-卡宾配合物：其中R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>一起，或R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>一起形成下式单元：其中其中\*表示与带有R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>基团或R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>基团的苯环的碳原子的连接，且氧原子连接于带有R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>或R<sup>7</sup>基团的碳原子上，且A为氧或硫。本发明进一步涉及包含至少一种本发明金属-卡宾配合物的发光层和包含本发明发光层的有机发光二极管，选自固定视频显示装置、移动视频显示装置和照明工具的器件，和本发明金属-卡宾配合物在有机发光二极管中，尤其是作为发射体、基体材料、电荷载体材料和电荷阻断剂材料

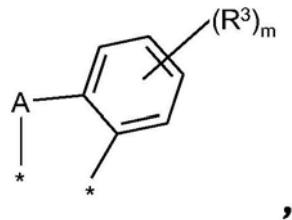
## 1. 通式(I)的金属-卡宾配合物：



其中变量各自定义如下：

R<sup>1</sup>独立地为氢,具有1-20个碳原子的线性或支化烷基,具有3-20个碳原子的环烷基,具有6-30个碳原子的未被取代的芳基,或具有6-30个碳原子且被选自由以下所组成的群组的取代基取代的芳基:甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、芳氧基、胺、硫醇基团和烷氧基,

R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>一起,或R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>一起形成下式单元:



其中\*表示与带有R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>基团或R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>基团的苯环的碳原子的连接,且A连接于带有R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>或R<sup>7</sup>基团的碳原子上,

A为氧或硫,

R<sup>2</sup>为具有1-20个碳原子的线性或支化烷基,具有3-20个碳原子的环烷基,具有6-30个碳原子的未被取代的芳基,或具有6-30个碳原子且被选自由以下所组成的群组的取代基取代的芳基:甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、芳氧基、胺、硫醇基团和烷氧基

R<sup>3</sup>为具有1-8个碳原子的线性或支化烷基,具有3-8个碳原子的环烷基,具有6-18个碳原子的未被取代的芳基,或具有6-18个碳原子且被选自由以下所组成的群组的取代基取代的芳基:甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、芳氧基、胺、硫醇基团和烷氧基,

R<sup>4</sup>为具有1-20个碳原子的线性或支化烷基,具有3-20个碳原子的环烷基,具有6-30个碳原子的未被取代的芳基,或具有6-30个碳原子且被选自由以下所组成的群组的取代基取代的芳基:甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、芳氧基、胺、硫醇基团和烷氧基,

R<sup>8</sup>为具有1-4个碳原子的线性或支化烷基,

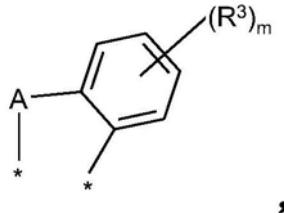
m、n各自独立地为0、1、2或3。

2. 根据权利要求1的金属-卡宾配合物,其中式(I)中的变量各自定义如下:

R<sup>1</sup>独立地为具有1-10个碳原子的线性或支化烷基,具有6-18个碳原子的未被取代的芳

基,或具有6-18个碳原子且被选自由以下所组成的群组的取代基取代的芳基:甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、芳氧基、胺、硫醇基团和烷氧基,

$R^5$ 和 $R^6$ 一起,或 $R^6$ 和 $R^7$ 一起形成下式单元:



,

其中\*表示与带有 $R^5$ 和 $R^6$ 基团或 $R^6$ 和 $R^7$ 基团的苯环的碳原子的连接,且A连接于带有 $R^5$ 、 $R^6$ 或 $R^7$ 基团的碳原子上,

A为氧或硫,

$R^2$ 为具有6-30个碳原子的 $o, o'$ -二取代的芳基,

$R^3$ 、 $R^4$ 各自为具有1-8个碳原子的线性或支化烷基,

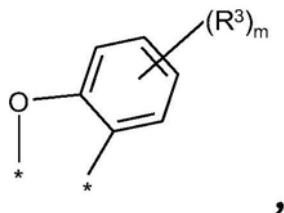
$R^8$ 为具有1-4个碳原子的线性或支化烷基,

$m$ 、 $n$ 各自独立地为0、1或2。

3. 根据权利要求1的金属-卡宾配合物,其中式(I)中的变量各自定义如下:

$R^1$ 独立地为具有1-4个碳原子的线性或支化烷基,

$R^6$ 和 $R^7$ 一起形成下式单元:



,

其中\*表示与带有 $R^6$ 和 $R^7$ 基团的苯环的碳原子的连接,且氧原子连接于带有 $R^7$ 基团的碳原子上,

$R^2$ 为 $o, o'$ -二烷基化苯基,

$R^3$ 、 $R^4$ 各自为具有1-4个碳原子的线性或支化烷基,

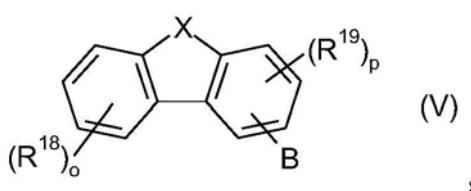
$R^8$ 为具有1-4个碳原子的线性或支化烷基,

$m$ 、 $n$ 各自独立地为0、1或2。

4. 包含至少一种根据权利要求1-3中任一项的金属-卡宾配合物的发光层。

5. 包含根据权利要求4的发光层的有机发光二极管。

6. 包含根据权利要求1-3中任一项的金属-卡宾配合物和至少一种式(V)化合物的有机发光二极管:



,

其中X为NR、S、O或PR,

R为C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基、具有5-30个碳原子和/或杂原子的杂芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-环烷基

或衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃、二噁烷的杂环烷基，

B为- $\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$ 、- $\text{P}(\text{O})\text{R}^{22}\text{R}^{23}$ 、- $\text{PR}^{24}\text{R}^{25}$ 、- $\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{26}$ 、- $\text{S}(\text{O})\text{R}^{27}$ 、- $\text{SR}^{28}$ 或- $\text{OR}^{29}$ ，

$\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -环烷基、衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃、二噁烷的杂环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -芳基、具有5-30个碳原子和/或杂原子的杂芳基、 $\text{SiR}^{15}\text{R}^{16}\text{R}^{17}$ 、基团B或具有供体作用或受体作用的基团，

$\text{o}$ 为0、1、2、3或4，

$\text{p}$ 为0、1、2或3，

$\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 与氮原子一起形成具有3-10个环原子的环状基团，其可未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有供体或受体作用的基团的取代基取代和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上，其中稠合基团可未被取代或被一个或多个选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -环烷基、衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃或二噁烷的杂环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -芳基、具有5-30个碳原子和/或杂原子的杂芳基和具有供体或受体作用的基团的取代基取代，

$\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 各自独立地为 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -芳基、具有5-30个碳原子和/或杂原子的杂芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -环烷基或衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃、二噁烷的杂环烷基，或

两个通式(V)单元借助任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化、饱和或不饱和桥、借助键或借助0连接，

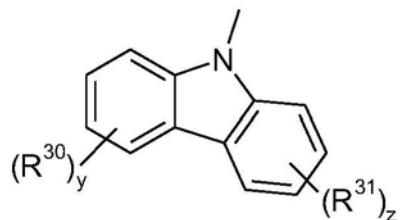
其中具有供体或受体作用的基团选自由以下所组成的群组：甲氧基，苯氧基，卤代 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基，卤素， $\text{CN}$ ， $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$ ，其中合适的基团 $\text{R}^{81}$ 、 $\text{R}^{82}$ 和 $\text{R}^{83}$ 各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或苯基， $\text{NR}^{84}\text{R}^{85}$ ，其中 $\text{R}^{84}$ 、 $\text{R}^{85}$ 各自为 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳基，- $\text{C}(\text{O})\text{OC}_1\text{-C}_4$ 烷基和 $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 。

7. 根据权利要求6所述的有机发光二极管，其中X为S或O。

8. 根据权利要求6所述的有机发光二极管，其中X为0。

9. 根据权利要求6所述的有机发光二极管，其中B为- $\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$ 。

10. 根据权利要求6所述的有机发光二极管，其中B为



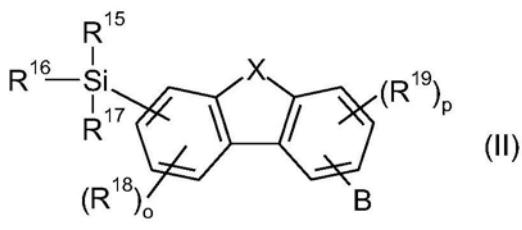
其中 $\text{R}^{30}$ 、 $\text{R}^{31}$ 各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -环烷基、衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃或二噁烷的杂环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -芳基或具有5-30个碳原子和/或杂原子的杂芳基，

$\text{y}$ 、 $\text{z}$ 各自独立地为0、1、2、3或4。

11. 根据权利要求10所述的有机发光二极管，其中 $\text{R}^{30}$ 和 $\text{R}^{31}$ 各自独立地为甲基、咔唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

12. 根据权利要求10所述的有机发光二极管，其中 $\text{y}$ 、 $\text{z}$ 各自独立地为0或1。

13. 包含根据权利要求1-3中任一项的金属-卡宾配合物和至少一种式(II)化合物的有机发光二极管：



其中X、B、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>和R<sup>29</sup>、o和p各自定义如下：

X为NR、S、O或PR,其中R为各自具有总计1-30个碳原子和/或杂原子的C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基、具有5-30个碳原子和/或杂原子的杂芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-环烷基或衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃或二噁烷的杂环烷基,

B为-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>、-P(0)R<sup>22</sup>R<sup>23</sup>、-PR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>、-S(0)R<sup>26</sup>、-S(0)R<sup>27</sup>、-SR<sup>28</sup>或-OR<sup>29</sup>,

R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>和R<sup>29</sup>各自独立地为各自具有总计1-40个碳原子和/或杂原子的C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基、具有5-30个碳原子和/或杂原子的杂芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-环烷基或衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃或二噁烷的杂环烷基,

R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>各自独立地为各自具有总计1-20个碳原子和/或杂原子的芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,其中R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>和R<sup>17</sup>基团中的至少一个为芳基或杂芳基,R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>各自独立地为各自具有总计1-20个碳原子和/或杂原子的烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和/或B基团和/或具有供体作用或受体作用的基团,

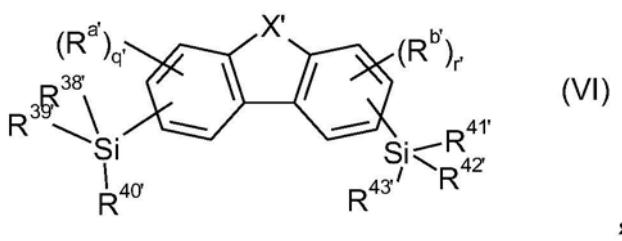
o、p各自独立地为0、1、2或3,

R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>与氮原子一起形成具有3-10个环原子的环状基团,其可未被取代或被一个或多个选自C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-环烷基、衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃或二噁烷的杂环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基、具有5-30个碳原子和/或杂原子的杂芳基和具有供体或受体作用的基团的取代基取代和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上,其中稠合基团可未被取代或被一个或多个选自C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-环烷基、衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃或二噁烷的杂环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基、具有5-30个碳原子和/或杂原子的杂芳基和具有供体或受体作用的基团的取代基取代,

其中具有供体或受体作用的基团选自由以下所组成的群组:甲氧基,苯氧基,卤代C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,卤素,CN, SiR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>R<sup>83</sup>,其中合适的基团R<sup>81</sup>、R<sup>82</sup>和R<sup>83</sup>各自独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基或苯基, NR<sup>84</sup>R<sup>85</sup>,其中R<sup>84</sup>、R<sup>85</sup>各自为C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基,-C(0)OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基和P(0)Ph<sub>2</sub>。

14. 根据权利要求13所述的有机发光二极管,其中R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>和R<sup>17</sup>各自独立地为各自具有总计1-10个碳原子和/或杂原子的芳基或烷基,其中R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>和R<sup>17</sup>基团中的至少一个为芳基。

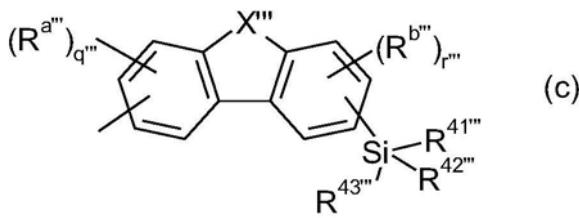
15. 包含根据权利要求1-3中任一项的金属-卡宾配合物和至少一种式(VI)化合物的有机发光二极管:



其中X'为NR<sup>37</sup>、S、O、PR<sup>37</sup>、SO<sub>2</sub>或SO,

$R^{37'}$  为  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_6-C_{30}$  芳基, 或具有 5-30 个环原子的杂芳基,

$R^{38'}-R^{39'}, R^{40'}, R^{41'}, R^{42'}, R^{43'}$  各自独立地为  $C_1-C_{20}$  烷基, 或  $C_6-C_{30}$  芳基, 或通式 (c) 结构:



$R^{a'}-R^{b'}$  各自独立地为  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_6-C_{30}$  芳基, 或具有 5-30 个环原子的杂芳基或选自如下的具有供体或受体作用的取代基:  $C_1-C_{20}$  烷氧基、 $C_6-C_{30}$  芳氧基、 $C_1-C_{20}$  烷硫基、 $C_6-C_{30}$  芳硫基、 $SiR^{34'}R^{35'}R^{36'}$ 、卤素基团、卤代  $C_1-C_{20}$  烷基、羧基、羧硫基、羧氧基、氨基、 $OH$ 、拟卤素基团、酰胺基、 $-NR^{34'}C=O(R^{35'})$ 、膦酸酯、磷酸酯、膦、氧化膦、硫酸酯、亚砜、磺酸酯、磺酰基、磺酰胺、 $NO_2$ 、硼酸酯、亚氨基、硼烷基团、锡烷基团、肼基团、腙基团、肟基团、亚硝基、重氮基、乙烯基、亚砜亚胺、铝烷、锗烷、环硼氧烷和环硼氮烷,

$R^{34'}-R^{35'}-R^{36'}$  各自独立地为  $C_1-C_{20}$  烷基, 或  $C_6-C_{30}$  芳基,

$q'$ 、 $r'$  各自独立地为 0、1、2 或 3, 其中在  $q'$  或  $r'$  为 0 的情况下, 芳基的所有可取代部分被氢取代,

其中式 (c) 基团中的基团和指数  $X''', R^{41'''}, R^{42'''}, R^{43'''}, R^{a'''}, R^{b'''}, q'''$  和  $r'''$  各自独立地如关于通式 VI 化合物的基团和指数  $X', R^{41'}, R^{42'}, R^{43'}, R^{a'}, R^{b'}, q'$  和  $r'$  所定义。

16. 根据权利要求 6-15 中任一项的有机发光二极管, 其包含含有至少一种根据权利要求 1-3 中任一项的金属-卡宾配合物的发射层、至少一种如权利要求 6-15 中任一项中所定义的式 (II)、(V) 和/或 (VI) 基体材料, 和至少一种其它空穴传输基体材料。

17. 包含根据权利要求 4 的发光层或根据权利要求 5-16 中任一项的有机发光二极管的器件, 其选自固定视频显示装置、移动视频显示装置和照明工具。

18. 根据权利要求 1-3 中任一项的金属-卡宾配合物在有机发光二极管中的用途。

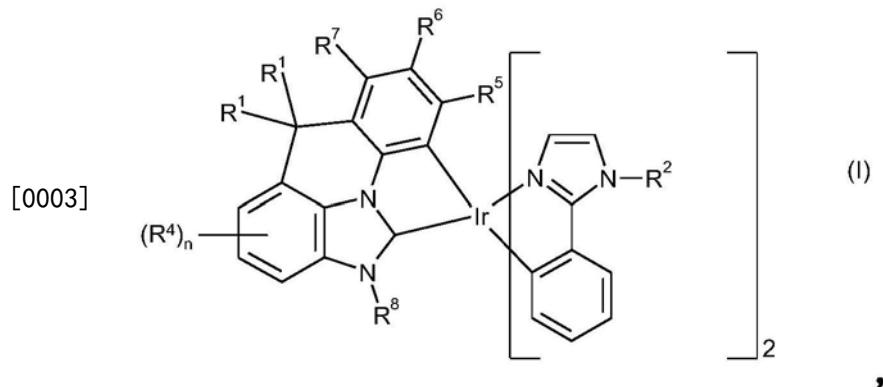
19. 根据权利要求 18 的用途, 其中所述金属-卡宾配合物用作发射体、基体材料、电荷传输材料和/或电荷阻断剂。

## 桥联苯并咪唑-卡宾配合物及其在OLED中的用途

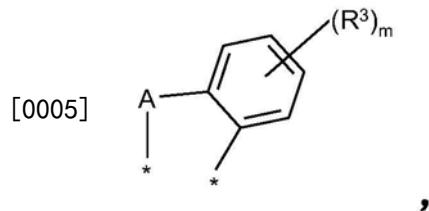
[0001] 本申请是申请日为2011年4月15日,申请号为201180029147.8、发明名称为“桥联苯并咪唑-卡宾配合物及其在OLED中的用途”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及以下所示的式(I)杂配铱配合物:



[0004] 其中R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>一起,或R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>一起形成下式的单元:



[0006] 其中\*表示与带有R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>基团或R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>基团的苯环的碳原子的连接,氧原子连接在带有R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>或R<sup>7</sup>基团的碳原子上,R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>和R<sup>8</sup>基团各自如说明书中所定义,且A为氧或硫。

[0007] 本发明进一步包括包含至少一种这类杂配铱配合物的发光层,包含这类杂配铱配合物的有机发光二极管(OLED),包含这类OLED的器件,所述器件选自照明元件、固定视频显示装置和移动视频显示装置,和这类杂配铱配合物在OLED中,尤其是作为发射体、基体材料、电荷传输材料和/或电荷阻断剂的用途。

### 背景技术

[0008] OLED利用材料受电流激发时发光的性能。OLED作为阴极射线管和液晶显示器的替代品生产平面视频显示装置特别有意义。由于非常密实的设计和固有的低功耗,包含OLED的器件尤其适于移动应用,例如用于无线电话、膝上型电脑等中。另外,白色OLED赋予与目前已知照明技术相比的大优点,尤其是特别高的效率。

[0009] 现有技术提出大量材料,例如包括具有铱作为中心金属原子的杂配配合物,其受电流激发时发光。其中,这些材料还有包含卡宾配体的那些。

[0010] WO 2006/056418 A2尤其描述了例如杂配金属配合物,所述杂配金属配合物包含借助咪唑环中的卡宾键结合在中心铱原子上的N-苯基咪唑或N-苯基苯并咪唑单元。在含有苯并咪唑的配体的情况下,还公开了稠合苯环与苯基取代基之间的桥,如其中苯基取代基

为二苯并呋喃单元的一部分的配合物。然而,该文件中没有找到本发明式(I)化合物。

[0011] WO 2006/121811 A1公开了包含卡宾配体的磷光杂配金属配合物。WO 2006/121811 A1所述配合物,例如铱配合物都具有苯并咪唑卡宾(苯并咪唑卡宾(benzimidazolylidene))作为卡宾配体。WO 2006/121811 A1中没有公开开头所引用式(I)化合物的化合物。

[0012] WO 2006/067074 A1同样公开了具有卡宾配体的电致发光杂配金属配合物。所用非卡宾配体包括芳基吡啶、芳基吡唑和芳基三唑。WO 2006/067074 A1中未公开2-苯基-1H-咪唑作为非卡宾配体的用途。

[0013] WO 2007/115981公开了包含卡宾配体和杂环非卡宾配体的杂配金属配合物,其制备方法,和这些化合物在OLED中的用途。WO 2007/115981中举例公开的化合物不包含任何本发明配体的组合。

[0014] 即使显示出尤其在电磁谱的可见区,更特别地在红光、绿光以及尤其是蓝光区中电致发光的铱配合物是已知的,提供具有高量子产率以及同时尤其还显示出长二极管寿命的替代化合物是理想的。

[0015] 在本发明上下文中,电致发光应当理解意指电致荧光和电致磷光。

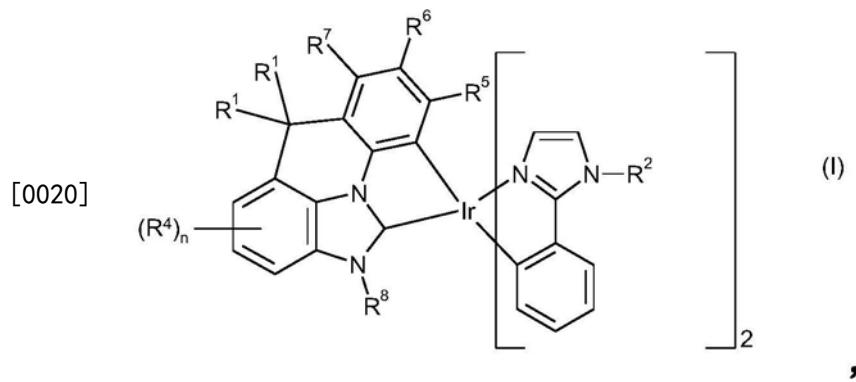
## 发明内容

[0016] 因此,本发明的目的是提供适于在电磁谱的可见区,更特别地在蓝光、红光和绿光区中电致发光的替代铱配合物,其能生产全色显示器和白色OLED。

[0017] 本发明的另一目的是提供相应的配合物,其可作为与主体化合物的混合物或以本体,即在主体物质的不存在下用作OLED中的发射层。

[0018] 本发明的另一目的是提供在二极管中具有高量子产率和高稳定性的相应配合物。该配合物应可用作OLED中的发射体、基体材料、电荷传输材料或电荷阻断剂。

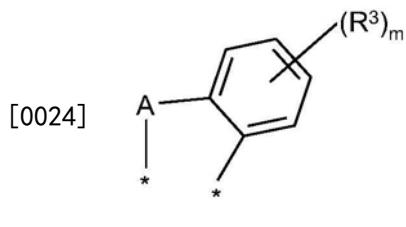
[0019] 这些目的根据本发明通过通式(I)的金属-卡宾配合物实现:



[0021] 其中变量各自定义如下:

[0022] R<sup>1</sup>独立地为氢,具有1-12个碳原子、任选被至少一个杂原子间隔且任选带有至少一个官能团的线性或支化烷基,具有3-20个碳原子、任选被至少一个杂原子间隔且任选带有至少一个官能团的环烷基,具有6-30个碳原子且任选带有至少一个官能团的取代或未被取代的芳基,具有总计5-18个碳原子和杂原子且任选带有至少一个官能团的取代或未被取代的杂芳基,或两个R<sup>1</sup>基团与它们结合的碳原子一起为取代或未被取代的C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>或C<sub>8</sub>环,

[0023] R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>一起,或R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>一起形成下式单元:



，

[0025] 其中\*表示与带有R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>基团或R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>基团的苯环的碳原子的连接,且氧原子连接于带有R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>或R<sup>7</sup>基团的碳原子上,

[0026] A为氧或硫,

[0027] R<sup>2</sup>为具有1-20个碳原子、任选被至少一个杂原子间隔且任选带有至少一个官能团的线性或支化烷基,具有3-20个碳原子、任选被至少一个杂原子间隔且任选带有至少一个官能团的环烷基,具有6-30个碳原子且任选带有至少一个官能团的取代或未被取代的芳基,具有总计5-18个碳原子和/或杂原子且任选带有至少一个官能团的取代或未被取代的杂芳基,

[0028] R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>各自独立地为具有1-20个碳原子、任选被至少一个杂原子间隔且任选带有至少一个官能团的线性或支化烷基,具有3-20个碳原子、任选被至少一个杂原子间隔且任选带有至少一个官能团的环烷基,具有6-30个碳原子且任选带有至少一个官能团的取代或未被取代的芳基,具有总计5-18个碳原子和/或杂原子且任选带有至少一个官能团的取代或未被取代的杂芳基,

[0029] R<sup>8</sup>为具有1-4个碳原子的线性或支化烷基,

[0030] m、n各自独立地为0、1、2或3。

## 附图说明

[0031] 无

## 具体实施方式

[0032] 在本发明上下文中,术语芳基、单元或基团,杂芳基、单元或基团,烷基、单元或基团,和环烷基、单元或基团各自定义如下:

[0033] 芳基或芳基基团尤其应当理解意指具有具有6-30个碳原子,优选6-18个碳原子的基础骨架,且由芳环或多个稠合芳环形成的基团。合适的基础骨架例如为苯基、苄基、萘基、蒽基或菲基。该基础骨架可以为不饱和的,这意指所有可取代的碳原子带有氢原子,或可以在基础骨架的一个、多于一个或所有可取代位置上被取代。合适的取代基例如为烷基,优选具有1-8个碳原子的烷基,更优选甲基、乙基、异丙基或叔丁基,芳基,优选C<sub>6</sub>芳基,其又可以为被取代或未被取代的,杂芳基,优选包含至少一个氮原子的杂芳基,更优选吡啶基,链烯基,优选带有一个双键的链烯基,更优选具有一个双键和1-8个碳原子的链烯基,或具有供体作用或受体作用的基团。具有供体作用的基团应当理解意指具有+I和/或+M效果的基团,具有受体作用的基团应当理解意指具有-I和/或-M效果的基团。合适的具有供体作用或受体作用的基团为卤素基团,优选F、Cl、Br,更优选F,烷基、烷氧基、芳氧基、羰基、酯基、胺基、酰胺基、CH<sub>2</sub>F基团、CHF<sub>2</sub>基团、CF<sub>3</sub>基团、CN基团、硫醇基团或SCN基团。芳基最优选带有选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、芳氧基、胺、硫醇基团和烷氧基的取代

基,或芳基为未被取代的。芳基或芳基基团优选为任选被至少一个上述取代基取代的苯基。苯基更优选具有0、1、2或3个上述取代基。

[0034] 杂芳基或杂芳基基团尤其应当理解意指具有5-30,优选5-18个碳原子和/或杂原子,且不同于上述芳基之处在于在芳基的基础骨架上至少一个碳原子被杂原子取代的基团。优选的杂原子为N、O和S。最优选,芳基的基础骨架的一个或两个碳原子被杂原子取代。基础骨架尤其优选选自贫电子体系如吡啶基、嘧啶基、吡唑基和三唑基,和5元杂芳族化合物如吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、吡唑、三唑、恶唑和噻唑。基础骨架可在基础骨架的一个、多于一个或所有可取代位置上被取代。合适的取代基与关于芳基已描述的相同。

[0035] 烷基或烷基基团尤其应当理解为意指具有1-20个碳原子,优选1-10个碳原子,更优选1-8个碳原子的基团。该烷基可为支化或非支化的且可任选被一个或多个杂原子,优选N、O或S间隔。另外,该烷基可被一个或多个关于芳基所述的取代基取代。同样烷基可带有一个或多个芳基。所有上列芳基为合适的。烷基更优选选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、异丁基、正丁基、叔丁基、仲丁基、异戊基、正戊基、仲戊基、新戊基、正己基、异己基和仲己基。非常特别优选甲基、异丙基、叔丁基。

[0036] 环烷基或环烷基基团尤其应当理解为意指具有3-20个碳原子,优选3-10个碳原子,更优选3-8个碳原子的环状基团。该环烷基可任选被一个或多个杂原子,优选N、O或S间隔。另外,该环烷基可未被取代或被取代,即被一个或多个关于芳基所述的取代基取代。环烷基同样可带有一个或多个芳基。所有上列芳基是合适的。

[0037] 在两个R<sup>1</sup>基团的情况下,这些可以为彼此不同的。然而两个R<sup>1</sup>基团优选是相同的。

[0038] 当两个R<sup>1</sup>基团与它们结合的碳原子一起形成取代的C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>7</sub>或C<sub>8</sub>环,优选C<sub>5</sub>或C<sub>6</sub>环,则有用的取代基如在环烷基或环烷基基团的情况下一样,包括一个或多个关于芳基所述的取代基,和一个或多个芳基。

[0039] 根据本发明,关于芳基、杂芳基、烷基和环烷基作出的陈述独立地适用于R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>基团。

[0040] 在优选实施方案中,式(I)金属-卡宾配合物中的变量R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>8</sup>各自定义如下:

[0041] R<sup>1</sup>独立地为具有1-10个碳原子的线性或支化烷基,具有6-30个碳原子的取代或未被取代的芳基,或两个R<sup>1</sup>基团与它们结合的碳原子一起形成取代或未被取代的C<sub>5</sub>或C<sub>6</sub>环,

[0042] R<sup>2</sup>为具有6-30个碳原子的o,o'-二烷基化苯基,

[0043] R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>各自为具有1-10个碳原子的线性或支化烷基,

[0044] R<sup>8</sup>为具有1-4个碳原子的线性或支化烷基,

[0045] m、n各自独立地为0、1或2。

[0046] 关于R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>的具有1-10个碳原子的线性或支化烷基独立地为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基和戊基。

[0047] 关于R<sup>8</sup>的具有1-4个碳原子的线性或支化烷基独立地为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和叔丁基。R<sup>8</sup>更优选为甲基。

[0048] 关于R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>的具有6-30个碳原子的取代或未被取代的芳基独立地为未被取代的苯基或例如被具有1-6个碳原子的烷基如甲基、乙基或丙基,尤其是异丙基取代苯基,优选邻位取代的。

[0049] 在特别优选的实施方案中,式(I)金属-卡宾配合物中的变量R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>8</sup>各自定义如下:

[0050] R<sup>1</sup>为具有1-4个碳原子的线性或支化烷基,

[0051] R<sup>2</sup>为o,o'-二烷基化苯基,

[0052] R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>各自为具有1-4个碳原子的线性或支化烷基,

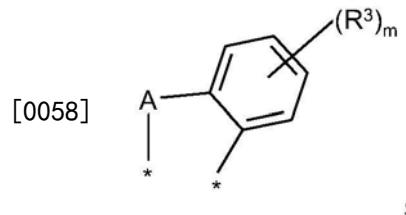
[0053] R<sup>8</sup>为具有1-4个碳原子的线性或支化烷基,且

[0054] m、n各自独立地为0、1或2。

[0055] 关于R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>8</sup>的具有1-4个碳原子的线性或支化烷基独立地为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和叔丁基。关于R<sup>8</sup>的选择有甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和叔丁基。R<sup>8</sup>更优选为甲基。

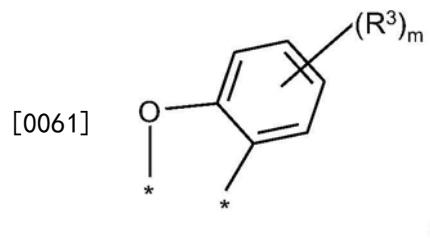
[0056] R<sup>2</sup>的定义中的o,o'-二烷基化苯基优选被具有1-6个碳原子的烷基如甲基、乙基或丙基,尤其是异丙基取代。两个o,o'-取代基可以彼此不同。然而,它们优选是相同的。

[0057] 在本发明配合物的一般和优选的实施方案中,R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>一起,或R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>一起形成下式单元:



[0059] 其中\*表示与带有R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>基团或R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>基团的苯环的碳原子的连接,且氧原子连接于带有R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>或R<sup>7</sup>基团的碳原子上。A在此处为氧或硫。

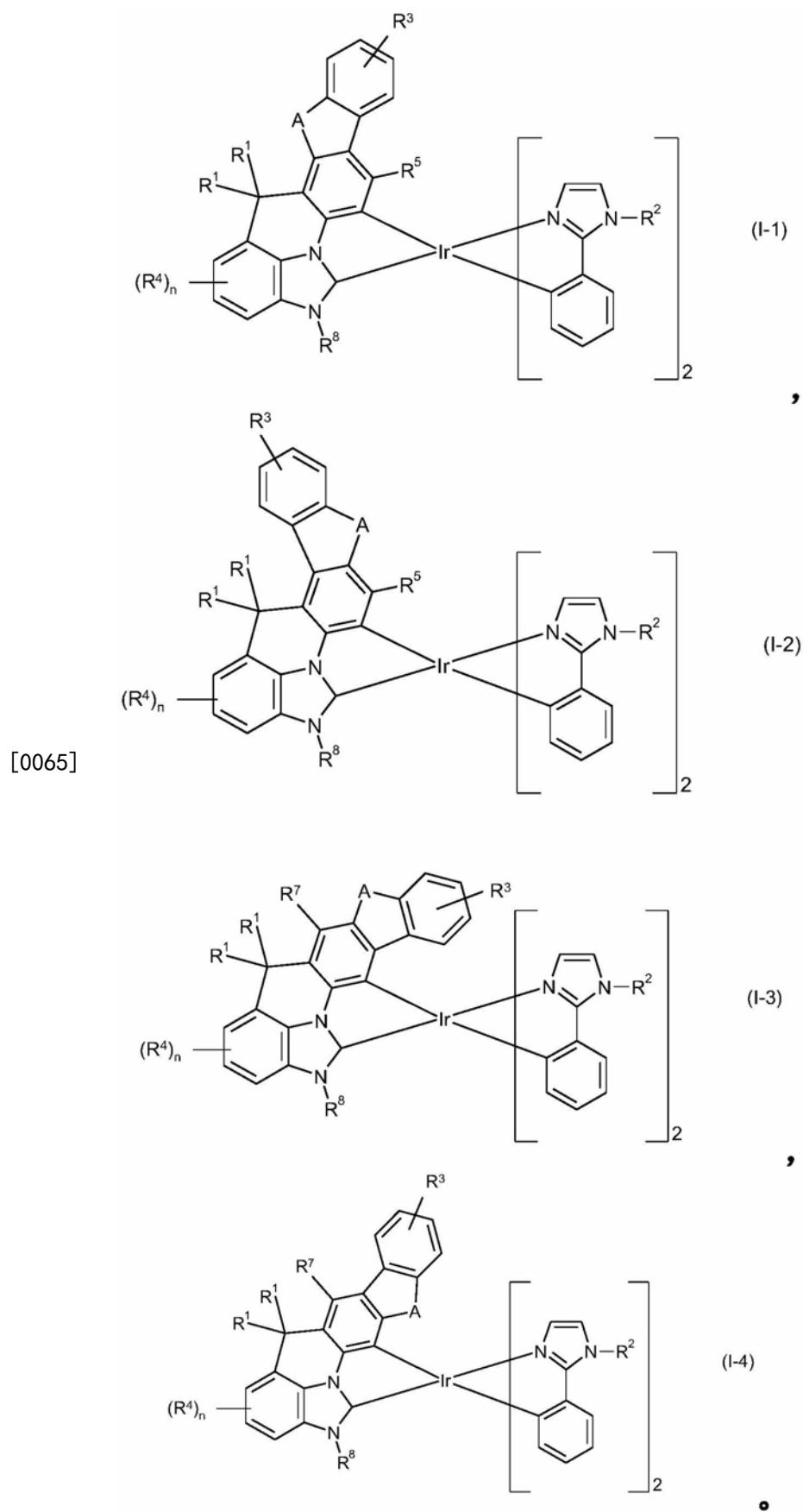
[0060] 在特别优选的实施方案中,R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>一起形成下式单元:

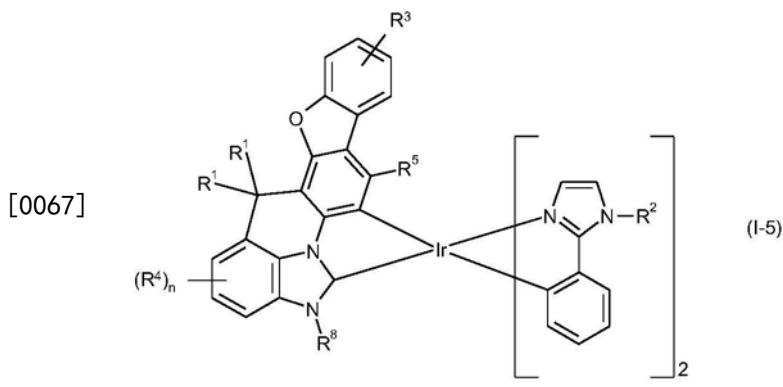


[0062] 其中\*表示与带有R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>基团的苯环的碳原子的连接,且氧原子连接于带有R<sup>7</sup>基团的碳原子上。

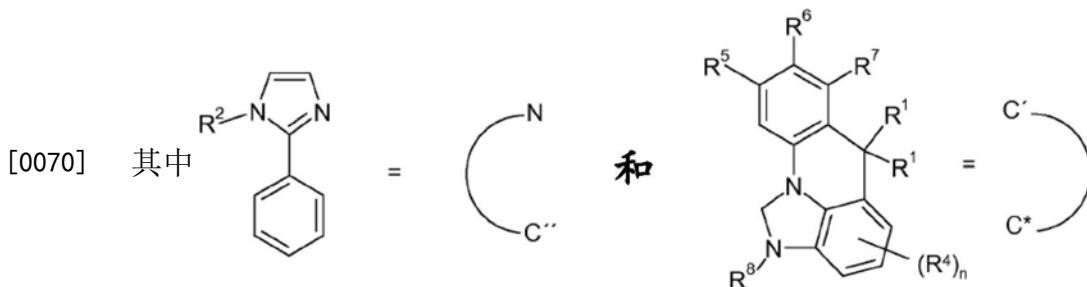
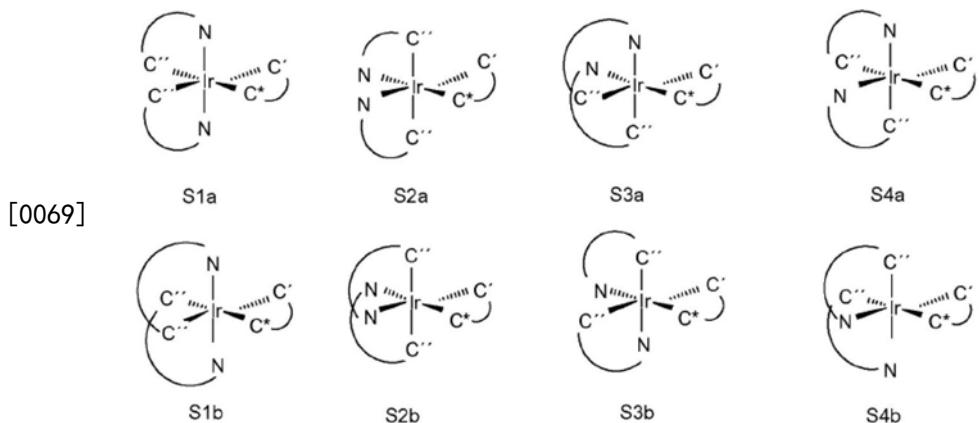
[0063] 在m和n呈现2或3的值的情况下,相应的取代基可以是相同或不同的。

[0064] 在一般情况下以及在优选的实施方案中,对于本发明式(I)金属-卡宾配合物出现以下异构化结构(I-1)-(I-4):





[0068] 此外,以下异构体S1-S4对于式(I-1)-(I-5)金属-卡宾配合物而言是可能的,其各自可以以两种对映体(a和b)的形式存在:



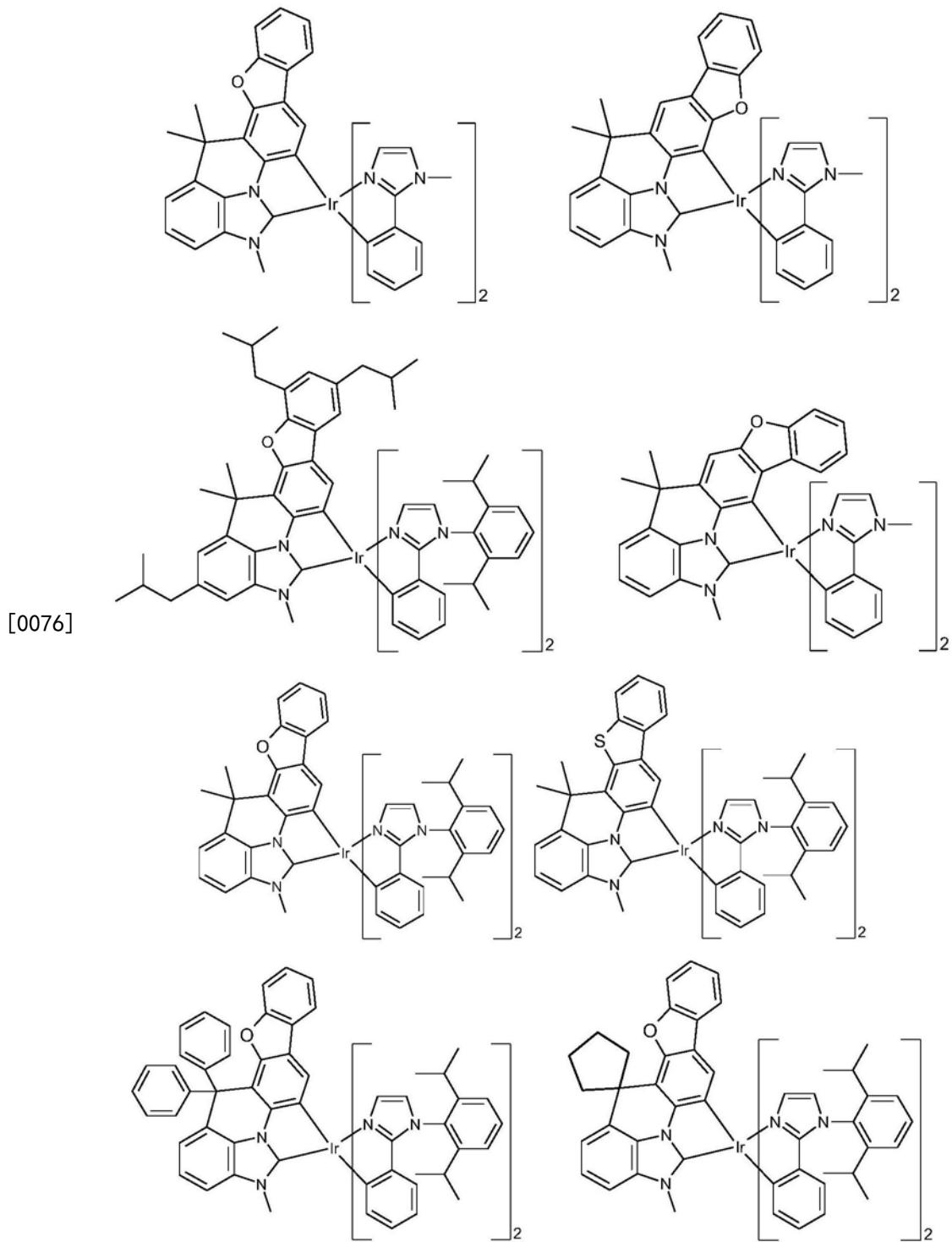
[0071] 在本申请中,由于两个2-苯基-1H-咪唑配体的排列,S1a/S1b和S2a/S2b异构体称为假经式异构体,S3a/S3b和S4a/S4b异构体称为假面式异构体。

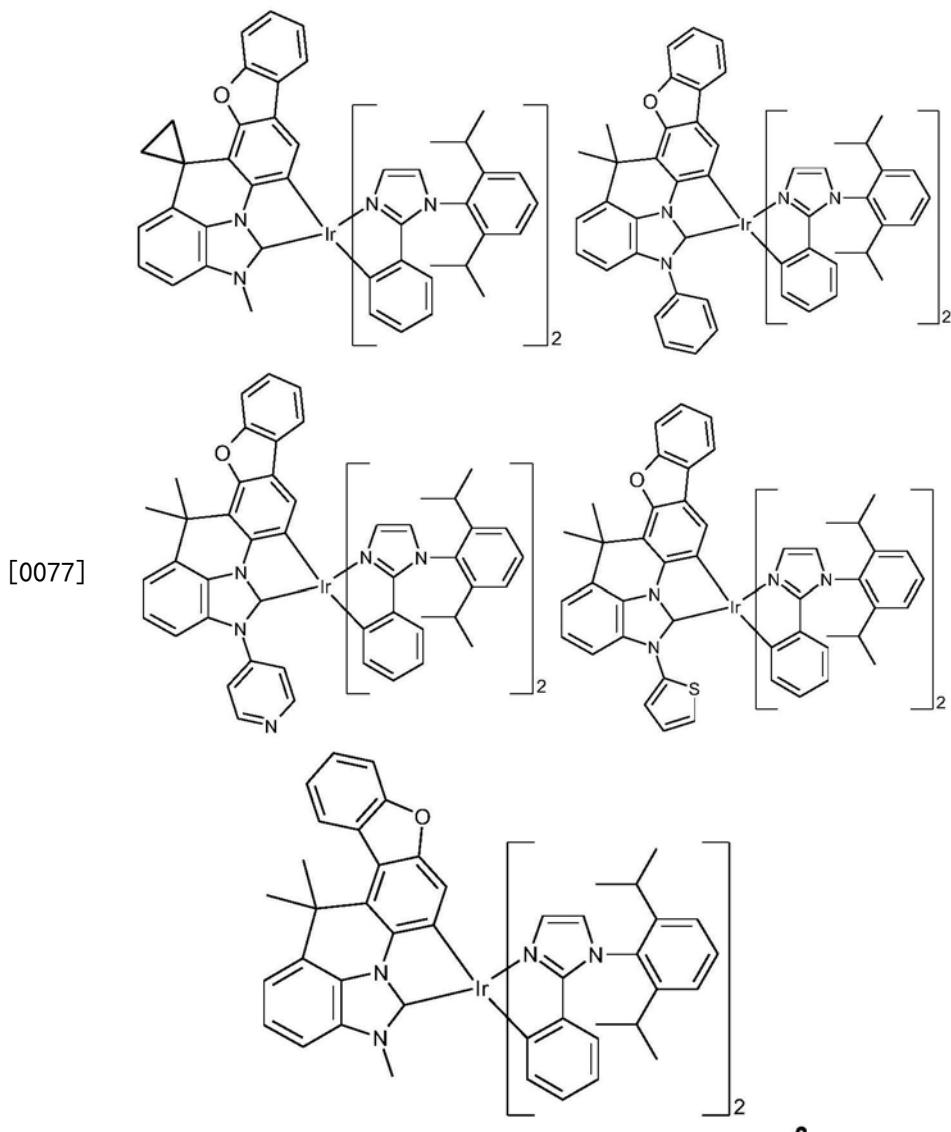
[0072] 已发现令人惊讶的是当用于OLED中时,异构体S3和S4获得关于效率和寿命特别好的结果。因此,根据本发明特别优选S3a/S3b和S4a/S4b异构体,即假面式异构体。

[0073] 一般而言,本发明金属-卡宾配合物(I)的不同异构体可通过本领域技术人员已知的方法,例如通过色谱法、升华或结晶分离。不同的异构体一般可借助合适的反应条件(例如pH)热或光化学相互转化。

[0074] 本发明涉及式(I)杂配配合物的具体异构体或对映体和任何混合比的不同异构体或对映体的混合物。

[0075] 下文中举例列出如下作为本发明属-卡宾配合物:





[0078] 本发明式(I)金属-卡宾配合物可如下得到：

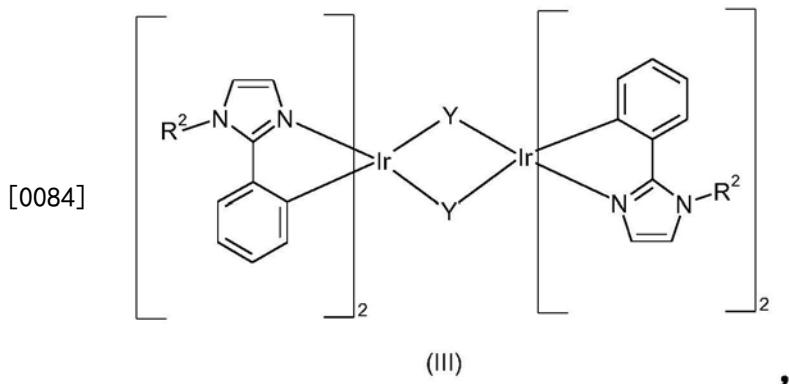
[0079] 使至少一种包含铱的前体化合物和在通式(I)配合物中借助非卡宾键连接在铱上的配体接触,然后使所得中间体与在通式(I)配合物中借助卡宾键连接在铱上的配体或其配体前体如相应的苯并咪唑鎓盐反应,或

[0080] 使至少一种包含铱的前体化合物和在通式(I)配合物中经由卡宾键连接在M上的配体接触,然后使所得中间体与在通式(I)配合物中借助非卡宾键连接在铱上的配体反应。

[0081] 优选使包含连接在铱上的相应非卡宾配体的配合物与优选以去质子化形式作为游离卡宾或以保护卡宾,例如作为银-卡宾配合物的相应卡宾配体反应。所用前体化合物包含存在于通式(I)配合物中的相应取代基R<sup>1</sup>-R<sup>8</sup>。

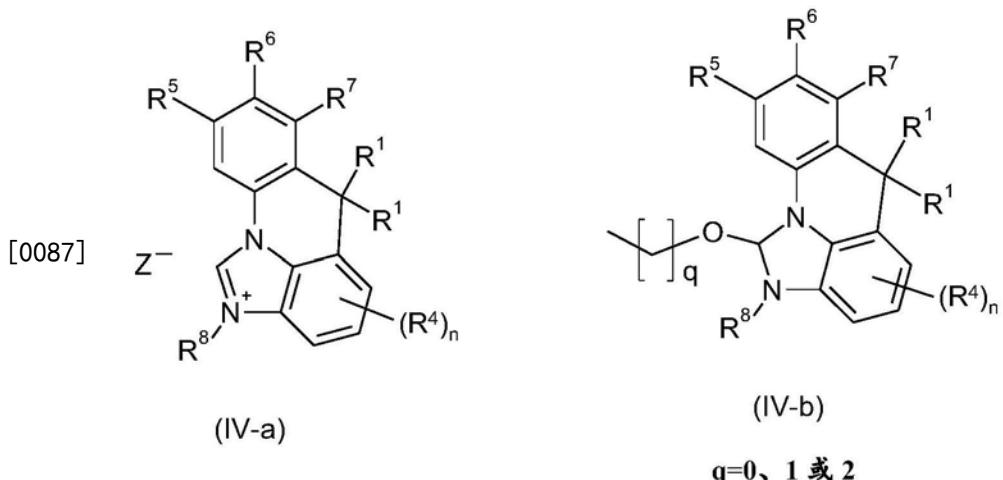
[0082] 包含连接在铱上的相应非卡宾配体的配合物是本领域技术人员已知的。除存在于通式(I)配合物中的非卡宾配体外,用作前体化合物的这些配合物可包含本领域技术人员已知的其它配体,例如卤化物,尤其是氯化物。其它合适的配体例如为1,5-环辛二烯(COD)、膦、氰化物、醇盐、类卤化物和/或烷基。

[0083] 包含连接在铱上的相应非卡宾配体的有利配合物例如为通式(III)化合物：



[0085] 其中R<sup>2</sup>具有以上定义,其中Y可独立地为F、Cl、Br、I、甲氧基或羧酸酯。

[0086] 通式(I)配合物中所用卡宾配体的特别优选的前体化合物例如相当于通式(IV-a)或(IV-b)：



[0088] 其中R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>和R<sup>8</sup>具有以上定义,其中Z可独立地为F、Cl、Br、I、BF<sub>4</sub>、PF<sub>6</sub>、C10<sub>4</sub>或SbF<sub>6</sub>。

[0089] 可将卡宾配体前体优选在反应以前例如通过本领域技术人员已知的碱性化合物如碱性金属酸盐、碱性金属乙酸盐、乙酰丙酮化物或醇盐或碱如 $KO^tBu$ 、 $NaO^tBu$ 、 $LiO^tBu$ 、 $NaH$ 、甲硅烷基酰胺、 $Ag_2O$ 和膦腈碱去质子化。另外，卡宾也可通过例如在升高的温度和/或降低的压力下从卡宾配体的前体化合物中除去挥发性物质，例如低级醇如甲醇或乙醇而释放。相应的方法是本领域技术人员已知的。

[0090] 接触优选在溶剂中进行。合适的溶剂是本领域技术人员已知的且优选选自芳族或脂族溶剂,例如苯或甲苯、环状或无环醚、醇、酯、酰胺、酮、腈、卤代化合物及其混合物。特别优选的溶剂为甲苯、二甲苯、均三甲基苯、二𫫇烷和THF。

[0091] 所用金属-非卡宾配合物与所用卡宾配体前体的摩尔比一般为1:10-10:1,优选1:1-1:5,更优选1:2-1:4。

[0092] 接触一般在20-200℃,优选50-150℃,更优选60-130℃的温度下进行。

[0093] 反应时间取决于所需的卡宾配合物且一般为0.02-50小时,优选0.1-24小时,更优选1-12小时。

[0094] 可任选将反应以后所得的通式(I)配合物通过本领域技术人员已知的方法如洗涤、结晶或色谱法提纯，并任选在同样本领域技术人员已知的条件下如热或光化学地异构

化。

[0095] 本发明杂配配合物及其混合物显著适用作OLED中的发射体分子。配体的变化使得可提供在电磁谱的红光、绿光以及尤其是蓝光区中显示出电致发光的相应配合物。本发明通式(I)杂配配合物因此显著适用作发射体物质,因为它们具有在电磁谱的可见区中,例如400-600nm下具有发射(电致发光)。本发明杂配配合物使得可提供在电磁谱的红光、绿光以及尤其是蓝光区中具有电致发光的化合物。因此,借助本发明杂配配合物作为发射体物质可提供工业上可用的OLED。

[0096] 在本发明通式(I)杂配配合物的情况下,应强调当用于OLED中时其特别好的效率和寿命。

[0097] 本申请还进一步提供通式(I)杂配配合物在OLED中,优选作为发射体、基体材料、电荷传输材料和/或电荷阻断剂的用途。

[0098] 有机发光二极管原则上由多层形成:

[0099] -阳极(1)

[0100] -空穴传输层(2)

[0101] -发光层(3)

[0102] -电子传输层(4)

[0103] -阴极(5)

[0104] 通式(I)杂配配合物优先用作发光层(3)中的发射体分子。

[0105] 本申请因此进一步提供包含至少一种本发明通式(I)金属-卡宾配合物的发光层及其优选的实施方案。它优先承担发射体分子的功能。优先的通式(I)杂配配合物已描述于上文中。

[0106] 根据本发明使用的通式(I)杂配配合物可以以本体,即无其它添加而存在于发光层中。然而,也可除根据本发明使用的通式(I)杂配配合物外,其它化合物存在于发光层中。例如,可存在荧光染料以改变用作发射体分子的杂配配合物的发射颜色。另外,可使用稀释剂材料。该稀释剂材料可以为聚合物,例如聚(N-乙烯基咔唑)或聚硅烷。然而,稀释剂材料也可为小分子,例如4,4'-N,N'-二咔唑联苯(CDP)或叔芳族胺。当使用稀释剂材料时,根据本发明用于发光层中的杂配配合物一般为小于40重量%,优先3-30重量%。本发明通式(I)杂配配合物优先用于基体中。发光层因此优先包含至少一种本发明通式(I)杂配配合物和至少一种基体材料作为稀释剂材料。

[0107] 合适的基体材料—除上述稀释材料外—原则上为下文描述为空穴和电子传输材料的材料以及卡宾配合物,例如式(I)卡宾配合物或W0 2005/019373中提及的卡宾配合物。特别合适的有咔唑衍生物,例如4,4'-双(咔唑-9-基)-2,2'-二甲基-联苯(CDBP)、4,4'-双(咔唑-9-基)-联苯(CBP)、1,3-双(N-咔唑基)苯(mCP),和以下申请所述的基体材料:W02008/034758,W02009/003919。

[0108] 其它合适基体材料描述于以下申请中,其中基体材料可以为小分子或所述小分子的(共)聚合物:

[0109] W02007108459(H-1至H-37),优先H-20至H-22和H-32至H-37,更优先H-20、H-32、H-36、H-37,W02008035571A1(Host 1至Host 6),JP2010135467(化合物1至46和Host-1至Host-39和Host-43),W02009008100(化合物No.1至No.67,优先No.3、No.4、No.7至No.12、

No.55、No.59、No.63至No.67,更优选No.4、No.8至No.12、No.55、No.59、No.64、No.65和No.67),W02009008099(化合物No.1至No.110),W02008140114(化合物1-1至1-50),W02008090912(化合物OC-7至OC-36和Mo-42至Mo-51的聚合物),JP2008084913(H-1至H-70),W02007077810(化合物1至44,优选1、2、4-6、8、19-22、26、28-30、32、36、39-44),W0201001830(单体1-1至1-9,优选1-3、1-7和1-9的聚合物),W02008029729(1-1至1-36的聚合物(化合物)),W020100443342(HS-1至HS-101和BH-1至BH-17,优选BH-1至BH-17),JP2009182298(基于单体1至75的(共)聚合物),JP2009170764,JP2009135183(基于单体1-14的(共)聚合物),W02009063757(优选基于单体1-1至1-26的(共)聚合物),W02008146838(化合物a-1至a-43和1-1至1-46),JP2008207520(基于单体1-1至1-26的(共)聚合物),JP2008066569(基于单体1-1至1-16的(共)聚合物),W02008029652(基于单体1-1至1-52的(共)聚合物),W02007114244(基于单体1-1至1-18的(共)聚合物),JP2010040830(化合物HA-1至HA-20、HB-1至HB-16、HC-1至HC-23和基于单体HD-1至HD-12的(共)聚合物),JP2009021336,W02010090077(化合物1至55),W02010079678化合物H1至H42),W02010067746、W02010044342(化合物HS-1至HS-101和Poly-1至Poly-4),JP2010114180(化合物PH-1至PH-36)、US2009284138(化合物1至111和H1至H71),W02008072596(化合物1至45),JP2010021336(化合物H-1至H-38,优选H-1),W02010004877(化合物H-1至H-60),JP2009267255(化合物1-1至1-105),W02009104488(化合物1-1至1-38),W02009086028、US2009153034、US2009134784,W02009084413(化合物2-1至2-56),JP2009114369(化合物2-1至2-40),JP2009114370(化合物1至67),W02009060742(化合物2-1至2-56),W02009060757(化合物1-1至1-76),W02009060780(化合物1-1至1-70),W02009060779(化合物1-1至1-42),W02008156105(化合物1至54),JP2009059767(化合物1-20),JP2008074939(化合物1至256),JP2008021687(化合物1至50),W02007119816(化合物1至37),W02010087222(化合物H-1至H-31),W02010095564(化合物HOST-1至HOST-61),W02007108362,W02009003898,W02009003919,W02010040777、US2007224446和W006128800。

[0110] 在特别优选的实施方案中,一种或多种下式(V)和/或(VI)中一个或多个的化合物用作基体材料。下文还提到通式(V)和(VI)化合物的优选实施方案。

[0111] 上述OLED层中各层又可由两层或更多层形成。例如,空穴传输层可由空穴从电极注入其中的一层和将空穴从空穴注入层输送至发光层中的层形成。电子传输层同样可由多层,例如通过电极将电子注入其中的层和接收来自电子注入层的电子并将它们输送至发光层中的层组成。所述这些层各自根据因素如能级、热阻和电荷载体迁移率,以及所述层与有机层或金属电极的能量差选择。本领域技术人员能选择OLED的构造使得它最佳地匹配根据本发明用作发射体物质的本发明杂配配合物。

[0112] 为得到特别有效的OLED,空穴传输层的HOMO(最高占据分子轨道)应对准阳极的功函,且电子传输层的LUMO(最低未占分子轨道)应对准阴极的功函。

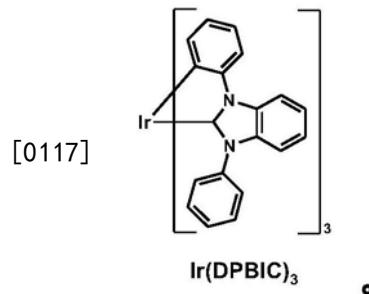
[0113] 本申请进一步提供包含至少一层本发明发光层的OLED。OLED中的其它层可由通常用于这种层中且本领域技术人员已知的任何材料组成。

[0114] 阳极为提供正电荷载体的电极。它可例如由包含金属、不同金属的混合物、金属合金、金属氧化物或不同金属氧化物的混合物的材料组成。作为选择,阳极可为导电聚合物。合适的金属包括元素周期表第11、4、5和6族的金属,以及第8-10族的过渡金属。当阳极为透

明的时,通常使用元素周期表第12、13和14族的混合金属氧化物,例如氧化铟锡(ITO)。阳极(1)同样可包含有机材料,例如聚苯胺,例如如Nature,第357卷,第477-479页(1992年6月11日)中所述。至少阳极或阴极应为至少部分透明的以便能发射所形成的光。

[0115] 适于本发明OLED的层(2)的空穴传输材料例如公开于Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第4版,第18卷,第837-860页,1996中。空穴传输分子或聚合物可用作空穴传输材料。通常使用的空穴传输分子选自4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯( $\alpha$ -NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD)、1,1'-双[(2-4-甲苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯]-4,4'-二胺(ETPD)、四(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-亚苯基二胺(PDA)、 $\alpha$ -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对(二乙基氨基)苯甲醛二苯腙(DEH)、三苯胺(TPA)、双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[对(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡唑啉(PPR或DEASP)、1,2-反-双(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TTB)和卟啉化合物如酞菁铜。通常使用的空穴传输聚合物选自聚乙烯咔唑、(苯基甲基)聚硅烷、和聚苯胺。同样可通过将空穴传输分子掺杂在聚合物如聚苯乙烯和聚碳酸盐中而得到空穴传输聚合物。合适的空穴传输分子为上面已提到的分子。

[0116] 另外,可使用卡宾配合物作为空穴导体材料,在这种情况下,至少一种空穴导体材料的带隙一般大于所用发射体材料的带隙。在本发明上下文中,带隙应当理解意指三重态能量。合适的卡宾配合物例如为如WO 2005/019373 A2、WO 2006/056418 A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981和WO 2008/000727所述卡宾配合物。合适卡宾配合物的一个实例为具有下式的Ir(DPBIC)<sub>3</sub>:



[0118] 空穴传输层中也可使用混合物,特别是导致空穴传输层的电子p掺杂的混合物。p掺杂通过加入氧化材料实现。这些混合物可例如为上述空穴传输材料与如下组分的混合物:MoO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>x</sub>、ReO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、7,7,8,8-四氟基醌二甲烷(TCNQ)、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氟基醌二甲烷(F<sub>4</sub>-TCNQ)、2,5-双(2-羟基乙氧基)-7,7,8,8-四氟基醌二甲烷、双(四-正丁基铵)四氟基二苯酚醌二甲烷、2,5-二甲基-7,7,8,8-四氟基醌二甲烷、四氟基乙烯、11,11,12,12-四氟基萘-2,6-醌二甲烷、2-氟-7,7,8,8-四氟基醌二甲烷、2,5-二氟-7,7,8,8-四氟基醌二甲烷、二氟基亚甲基-1,3,4,5,7,8-六氟-6H-萘-2-亚基)丙二腈(F<sub>6</sub>-TNAP)、Mo(tfd)<sub>3</sub>(来自Kahn等人,J.Am.Chem.Soc.2009,131(35),12530-12531)、如EP 09153776.1所提及的醌化合物。

[0119] 适于本发明OLED的层(4)的电子传输材料包括螯合有喔星(oxinoid)化合物的金属如三(8-羟基喹啉)铝(Alq<sub>3</sub>)、基于菲咯啉的化合物如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲

咯啉(DDPA=BCP)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(Bphen)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)或EP1786050或EP1097981中公开的菲咯啉衍生物,和唑化合物如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)和3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)。层(4)可用于使电子传输容易和用作缓冲层或用作阻挡层以防止激子在OLED的层界面上猝灭。层(4)优选改进电子的迁移率并降低激子猝灭。

[0120] 同样可在电子传输层中使用至少两种材料的混合物,在这种情况下,至少一种材料为电子传导型。优选在这种混合电子传输层中,使用至少一种菲咯啉化合物。更优选在混合电子传输层中,除至少一种菲咯啉化合物外,还使用碱金属羟基喹啉配合物如Li<sub>q</sub>。另外,也可使用导致电子传输层的电n掺杂的混合物。n掺杂通过加入还原材料实现。这些混合物可例如为上述电子传输材料与碱金属/碱土金属或碱金属/碱土金属盐如Li、Cs、Ca、Sr、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,与碱金属配合物如8-羟基喹啉锂(Liq),和与Y、Ce、Sm、Gd、Tb、Er、Tm、Yb、Li<sub>3</sub>N、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、邻苯二甲酸二钾、来自EP 1786050的W(hpp)<sub>4</sub>,或与如所述EP1837926B1化合物的混合物。

[0121] 因此,本发明OLED可包含由至少两种不同材料组成的电子传输层,其中至少一种材料应为电子传导型。

[0122] 在优选实施方案中,本发明OLED在电子传输层中包含至少一种菲咯啉衍生物。

[0123] 在另一优选实施方案中,本发明OLED在电子传输层中包含至少一种菲咯啉衍生物和至少一种碱金属羟基喹啉配合物。

[0124] 在另一优选实施方案中,本发明OLED在电子传输层中包含至少一种菲咯啉衍生物和8-羟基喹啉锂。

[0125] 阴极(5)为用于引入电子或负电荷载体的电极。阴极可为具有比阳极更低功函的任何金属或非金属。适于阴极的材料选自元素周期表第1族的碱金属如Li、Cs,第2族的碱土金属,第12族金属,包括稀土金属及镧系元素和锕系元素。另外,可使用金属如铝、镓、钙、钡、钐和镁及其组合。另外,含锂的有机金属化合物如8-羟基喹啉锂(Liq)或LiF可作为电子注入层应用在有机层与阴极之间以降低操作电压。

[0126] 本发明OLED还可包含本领域技术人员已知的其它层。例如使正电荷传输容易和/或使层的带隙相互匹配的层可应用在层(2)与发光层(3)之间。作为选择,该其它层可用作保护层。其它层可以以类似方式存在于发光层(3)与层(4)之间,以使负电荷传输容易和/或使层之间的带隙相互匹配。作为选择,该层可用作保护层。

[0127] 在优选实施方案中,除层(1)-(5)外,本发明OLED还包含以下所提及的至少一层其它层:

[0128] -阳极(1)与空穴传输层(2)之间的空穴注入层;

[0129] -空穴传输层(2)与发光层(3)之间的电子阻挡层;

[0130] -发光层(3)与电子传输层(4)之间的空穴阻挡层;

[0131] -电子传输层(4)与阴极(5)之间的电子注入层。

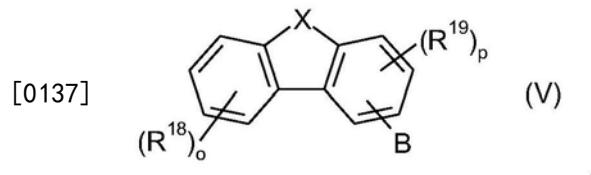
[0132] 本领域技术人员已知如何选择合适的材料(例如基于电化学研究)。适于各层的材料是本领域技术人员已知的,例如公开于WO 00/70655中。

[0133] 另外,可将层(1)、(2)、(3)、(4)和(5)中一些或所有层进行表面处理,以提高电荷载体传输效率。所述各层的材料的选择优选由得到具有高效率的OLED决定。

[0134] 本发明OLED可通过本领域技术人员已知的方法生产。一般而言，OLED通过在合适的基材上依次气相沉积各层而生产。合适的基材例如为玻璃或聚合物膜。对于气相沉积，可使用常规技术，例如热蒸发、化学气相沉积及其它。在可选方法中，有机层可由在合适溶剂中的溶液或分散体涂覆，在这种情况下使用本领域技术人员已知的涂覆技术。

[0135] 一般而言，不同的层具有以下厚度：阳极 (2) **500-5000Å (ångström)**，优选**1000-2000Å**；空穴传输层 (3) **50-1000Å**，优选**200-800Å**；发光层 (4) **10-1000Å**，优选**100-800Å**；电子传输层 (5) **50-1000Å**，优选**200-800Å**；阴极 (6) **200-10 000Å**，优选**300-5000Å**。本发明OLED中空穴和电子的重组区的位置和因此OLED的发射光谱可受各层的相对厚度影响。这意味着应优选选择电子传输层的厚度使得电子/空穴重组区在发光层内。OLED中各层的层厚度之比取决于所用的材料。所用任何其它层的层厚度是本领域技术人员已知的。

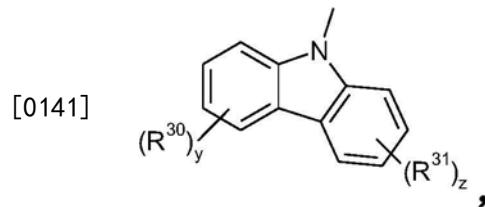
[0136] 在优选实施方案中，本发明涉及包含至少一种本发明通式(I)杂配配合物和至少一种通式(V)化合物的OLED：



[0138] 其中X为NR、S、O或PR，优选S或O，更优选O，

[0139] R为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基，

[0140] B为-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>、-P(0)R<sup>22</sup>R<sup>23</sup>、-PR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>、-S(0)R<sup>26</sup>、-S(0)R<sup>27</sup>、-SR<sup>28</sup>或-OR<sup>29</sup>，优选-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>，更优选



[0142] 其中R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基，优选甲基、咔唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基，

[0143] y、z各自独立地为0、1、2、3或4，优选0或1，

[0144] R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、SiR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>R<sup>17</sup>、基团B或具有供体或受体作用的基团，

[0145] o为0、1、2、3或4，

[0146] p为0、1、2或3，

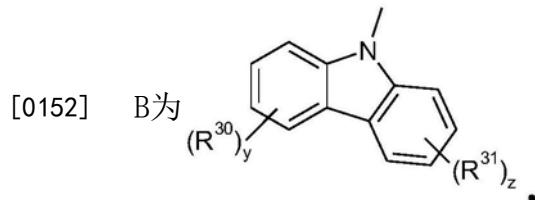
[0147] R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>与氮原子一起形成具有3-10个环原子的环状基团，其可未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有供体或受体作用的基团的取代基取代和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上，其中稠合基团可未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有供体或受体作用的基团的取代基取代，

[0148]  $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,或

[0149] 两个通式(V)单元借助任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化、饱和或不饱和桥、借助键或借助0连接。

[0150] 优选式(V)化合物,其中:

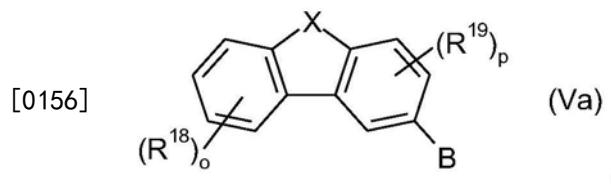
[0151] X为S或0,优选0,和



[0153] 其中 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基,优选甲基、咔唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基,

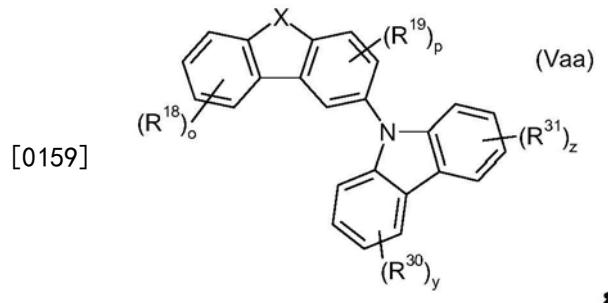
[0154] y、z各自独立地为0、1、2、3或4,优选0或1。

[0155] 更优选的式(V)化合物显示出下式(Va) :



[0157] 其中符号和指数B、X、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、o和p具有前文所述含义。

[0158] 甚至更优选的式(V)化合物显示出下式(Vaa) :



[0160] 其中符号和指数 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、y、z、X、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、o和p具有前文所述含义。

[0161] 在特别优选的实施方案中,式(Vaa)中的符号和指数具有以下含义:

[0162] X为0或S,优选0,

[0163] o为1,

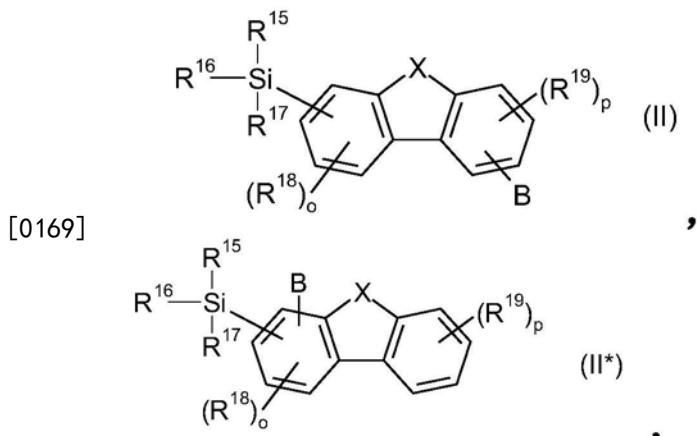
[0164] p为0,

[0165] y、z各自独立地为0或1,且

[0166]  $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 各自独立地为甲基、咔唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基,

[0167]  $R^{18}$ 为取代的苯基、咔唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

[0168] 在进一步优选的实施方案中,式(V)化合物显示出式(II)或(II\*) :



[0169]

,

[0170] 其中X、B、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>和R<sup>29</sup>、o和p各自定义如下：

[0171] X为NR、S、O或PR，其中R为各自具有总计1-30个碳原子和/或杂原子的芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基，

[0172] B为-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>、-P(O)R<sup>22</sup>R<sup>23</sup>、-PR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>、-S(O)R<sup>26</sup>、-S(O)R<sup>27</sup>、-SR<sup>28</sup>或-OR<sup>29</sup>，R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>和R<sup>29</sup>各自独立地为各自具有总计1-40个碳原子和/或杂原子的芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基，

[0173] R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>各自独立地为各自具有总计1-20个碳原子和/或杂原子的芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基，其中R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>和R<sup>17</sup>基团中的至少一个为芳基或杂芳基，优选独立地为各自具有总计1-10个碳原子和/或杂原子的芳基或烷基，其中R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>和R<sup>17</sup>基团中的至少一个为芳基，

[0174] R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>各自独立地为各自具有总计1-20个碳原子和/或杂原子的烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和/B基团和/或具有供体或受体作用的基团，

[0175] o、p各自独立地为0、1、2或3，

[0176] R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>与氮原子一起形成具有3-10个环原子的环状基团，其可未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有供体或受体作用的基团的取代基取代和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上，其中稠合基团可未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有供体或受体作用的基团的取代基取代。

[0177] 在另一实施方案中，两个通式(II)和/或(II\*)单元借助任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化、饱和或不饱和桥，借助键或借助O连接，其中所述桥连接在通式(II)和/或(II\*)中的Si原子，而不是R<sup>16</sup>上。

[0178] 通式(V)化合物可与所要求保护的杂配配合物组合用作基体(稀释剂材料)、空穴/激子阻断剂、电子/激子阻断剂、电子传输材料或空穴传输材料，所述杂配配合物则优选用作发射体。包含至少一种式(V)化合物和式(I)化合物的本发明OLED显示出特别好的效率和寿命。取决于式(V)化合物使用的功能，它以纯形式或以不同混合比存在。在特别优选的实施方案中，一种或多种式(V)化合物用作发光层中的基体材料和/或用作空穴/激子阻断剂。

[0179] 通式(II)化合物可优选与所要求保护的杂配配合物组合用作基体(稀释剂材料)、空穴阻断剂、电子阻断剂、电子传输材料或空穴传输材料，所述杂配配合物则优选用作发射

体。包含至少一种式(II)化合物和式(I)化合物的本发明OLED显示出特别好的效率和寿命。取决于式(II)化合物使用的功能,它以纯形式或以不同混合比存在。

[0180] 关于通式(V)化合物,尤其是残基R<sup>18</sup>-R<sup>77</sup>,以及关于下文所述式(VI)化合物,如下适用:

[0181] 术语芳基、单元或基团,杂芳基、单元或基团,烷基、单元或基团,环烷基、单元或基团具有前文定义。在本发明上下文中,术语杂环烷基、单元或基团、链烯基、单元或基团,炔基、单元或基团p,和具有供体和/或受体作用的基团各自如下文所定义:

[0182] 杂环烷基或杂环烷基基团尤其应当理解意指不同于上述环烷基之处在于在环烷基的骨架结构中至少一个碳原子被杂原子取代的基团。优选的杂原子为N、O和S。更优选环烷基的骨架结构中的一个或两个碳原子被杂原子取代。合适杂环烷基的实例为衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃、二噁烷的基团。

[0183] 链烯基或链烯基基团尤其应当理解意指对应于上述具有至少两个碳原子的烷基的基团,不同之处在于烷基的至少一个C-C单键被C-C双键取代。链烯基包含一个或两个双键。

[0184] 炔基或炔基基团尤其应当理解意指对应于上述具有至少两个碳原子的烷基的基团,不同之处在于烷基的至少一个C-C单键被C-C三键取代。炔基包含一个或两个三键。

[0185] 具有供体作用的基团和具有受体作用的基团应当理解意指如下:

[0186] 具有供体作用的基团应当理解意指具有+I和/或+M效果的基团,具有受体作用的基团应当理解意指具有-I和/或-M效果的基团。优选的合适基团选自C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷硫基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳硫基、SiR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>R<sup>83</sup>、OR<sup>81</sup>、卤素基团、卤代C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、羰基(-C=O(R<sup>81</sup>))、羰硫基(-C=O(SR<sup>81</sup>))、羧基(-C=O(OR<sup>81</sup>))、氨基(-NR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>)、拟卤素基团、酰胺基(-C=O(NR<sup>81</sup>))、-NR<sup>81</sup>C=O(R<sup>83</sup>)、膦酸酯(-P(O)(OR<sup>81</sup>)<sub>2</sub>、磷酸酯(-OP(O)(OR<sup>81</sup>)<sub>2</sub>)、膦(-PR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>)、氧化膦(-P(O)R<sup>81</sup>)<sub>2</sub>)、硫酸酯(-OS(O)R<sup>81</sup>)、亚砜(-S(O)R<sup>81</sup>)、磺酸酯(-S(O)R<sup>81</sup>)、磺基(-S(O)R<sup>81</sup>)、磺酰胺(-S(O)NR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>)、NO<sub>2</sub>、硼酸酯(-OB(OR<sup>81</sup>)<sub>2</sub>)、亚氨基(-C=NR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>)、硼烷基、锡烷基、肼基、腙基、肟基、亚硝基、重氮基、乙烯基、亚砜亚胺(sulfoximine)、铝烷、锗烷、环硼氧烷(boroxime)和环硼氮烷。

[0187] 具有供体作用或受体作用的基团中的基团R<sup>81</sup>、R<sup>82</sup>和R<sup>83</sup>相互独立地具有如下含义:

[0188] 取代或未被取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基或取代或未被取代的C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基,或OR<sup>81</sup>,其中合适和优选的烷基和芳基为前文提到的。特别优选的基团R<sup>81</sup>、R<sup>82</sup>和R<sup>83</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基,例如甲基、乙基或异丙基或苯基。在优选实施方案中—在SiR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>R<sup>83</sup>的情况下—R<sup>81</sup>、R<sup>82</sup>和R<sup>83</sup>优选相互独立地为取代或未被取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基或取代或未被取代的芳基,优选苯基。

[0189] 优选的具有供体作用或受体作用的基团选自:

[0190] C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基,优选C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基,更优选乙氧基或甲氧基;C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳氧基,优选C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳氧基,更优选苯氧基;SiR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>R<sup>83</sup>,其中R<sup>81</sup>、R<sup>82</sup>和R<sup>83</sup>优选相互独立地为取代或未被取代的烷基或取代或未被取代的芳基,优选苯基;更优选至少一个基团R<sup>81</sup>、R<sup>82</sup>和R<sup>83</sup>为取代或未被取代的苯基,其中合适的取代基为上述的;卤素基团,优选F、Cl,更优选F,卤代C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,优选卤代C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基,最优选氟化C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基,例如CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F、CHF<sub>2</sub>或C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>;氨基,优选二甲基氨基、二乙基氨基或二芳基氨基,更优选二芳基氨基;拟卤素基团,优选CN、-C(O)OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,优选-C(O)OMe、P(O)R<sub>2</sub>,更优选P(O)Ph<sub>2</sub>。

[0191] 非常特别优选的具有供体作用或受体作用的基团选自甲氧基、苯氧基, 卤代C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>烷基, 优选CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F、CHF<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 卤素, 优选F、CN, SiR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>R<sup>83</sup>, 其中合适的基团R<sup>81</sup>、R<sup>82</sup>和R<sup>83</sup>为前文已提到的, 二芳基氨基 (NR<sup>84</sup>R<sup>85</sup>, 其中R<sup>84</sup>、R<sup>85</sup>各自为C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基), -C(0)OC<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>烷基, 优选-C(0)OMe, P(0)Ph<sub>2</sub>。

[0192] 卤素基团应当理解意指优选F、Cl和Br, 更优选F和Cl, 甚至更优选F。

[0193] 拟卤素基团应当理解意指优选CN、SCN和OCN, 更优选CN。

[0194] 上述具有供体作用或受体作用的基团不排除本申请所提及但不包括在上列具有供体作用或受体作用的基团中的其它基团或单元也可包含供体或受体作用。

[0195] 如上所述杂环烷基、单元或基团, 链烯基、单元或基团, 炔基、单元或基团和具有供体和/或受体作用的基团可以为被取代或未被取代的。

[0196] 未被取代的基团、单元或基团应当理解意指其中所述基团、单元或基团的可取代原子包含氢原子的基团、单元或基团。取代基团、单元或基团应当理解意指其中一个或多个可取代原子在至少一个位置上包含代替氢原子的取代基的基团、单元或基团。合适的取代基为与前文关于芳基、单元或基团所述相同的取代基。

[0197] 如果具有相同编号的基团在本申请化合物中多于一次提到时, 则所述基团可相互独立地具有基团的定义中所提及的含义。

[0198] 式(V)中的基团X应当理解意指NR、S、O或PR, 优选NR、S或O, 更优选O或S, 甚至更优选O。

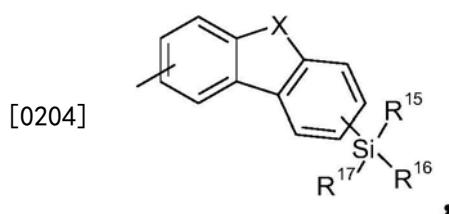
[0199] 基团R应当理解意指芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基, 优选芳基、杂芳基或烷基, 更优选芳基, 其中所述残基可以为被取代或未被取代的。合适的取代基为上述的。特别优选基团R应当理解意指可一个或多个被前述取代基取代或未被取代的苯基。甚至更特别优选基团R应当理解意指未被取代的苯基。

[0200] 式(V)化合物中的基团B应当理解意指-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>、-P(0)R<sup>22</sup>R<sup>23</sup>、-PR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>、-S(0)R<sup>26</sup>、-S(0)R<sup>27</sup>、-SR<sup>28</sup>或-OR<sup>29</sup>; 优选NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>、-P(0)R<sup>22</sup>R<sup>23</sup>或-OR<sup>29</sup>, 更优选-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>。

[0201] 基团R<sup>20</sup>–R<sup>29</sup>和R<sup>74</sup>–R<sup>76</sup>具有如下含义:

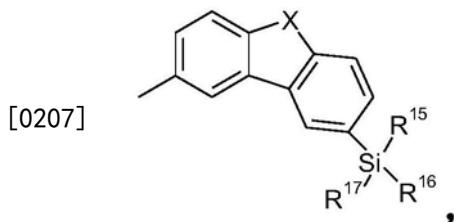
[0202] R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>与氮原子一起形成具有3–10个环原子的环状基团, 其可未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有供体或受体作用的基团的取代基取代和/或可稠合至一个或多个具有3–10个环原子的其它环状基团上, 其中稠合基团可未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有供体或受体作用的基团的取代基取代,

[0203] R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>74</sup>、R<sup>75</sup>、R<sup>76</sup>各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基, 优选芳基或杂芳基, 其中基团被一个或多个选自如下的基团取代: 烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有供体作用或受体作用的基团, 更优选未被取代或取代的苯基, 其中合适的取代基为前文所述的, 例如甲苯基或下式基团:



[0205] 其中基团X和基团R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>和R<sup>17</sup>相互独立地具有关于式(II)或(II\*)化合物所提及的含义。

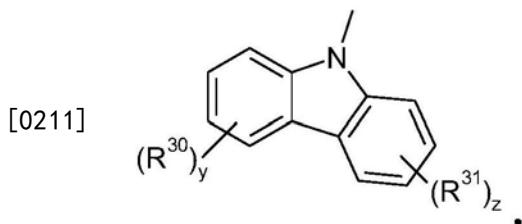
[0206] 特别优选R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>和R<sup>29</sup>应当理解相互独立地意指苯基、甲苯基或下式基团：



[0208] 其中X为NPh、S或O。

[0209] 优选的基团-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>的实例选自吡咯基、2,5-二氢-1-吡咯基、吡咯烷基、吲哚基、吲哚啉基、异吲哚啉基、咔唑基、氮杂咔唑基、二氮杂咔唑基、咪唑基、咪唑啉基、苯并咪唑基、吡唑基、吲唑基、1,2,3-三唑基、苯并三唑基、1,2,4-三唑基、四唑基、1,3-恶唑基、1,3-噁唑基、哌啶基、吗啉基、9,10-二氢吖啶基和1,4-恶嗪基,其中上述基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有供体作用或受体作用的基团,优选-NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>基团选自咔唑基、吡咯基、吲哚基、咪唑基、苯并咪唑基、氮杂咔唑基和二氮杂咔唑基,其中上述基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有供体作用或受体作用的基团,更优选-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>基团应当理解意指咔唑基,其可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有供体作用或受体作用的基团。

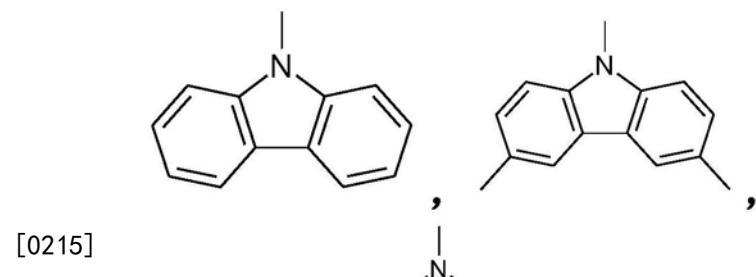
[0210] 特别优选的基团-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>为：



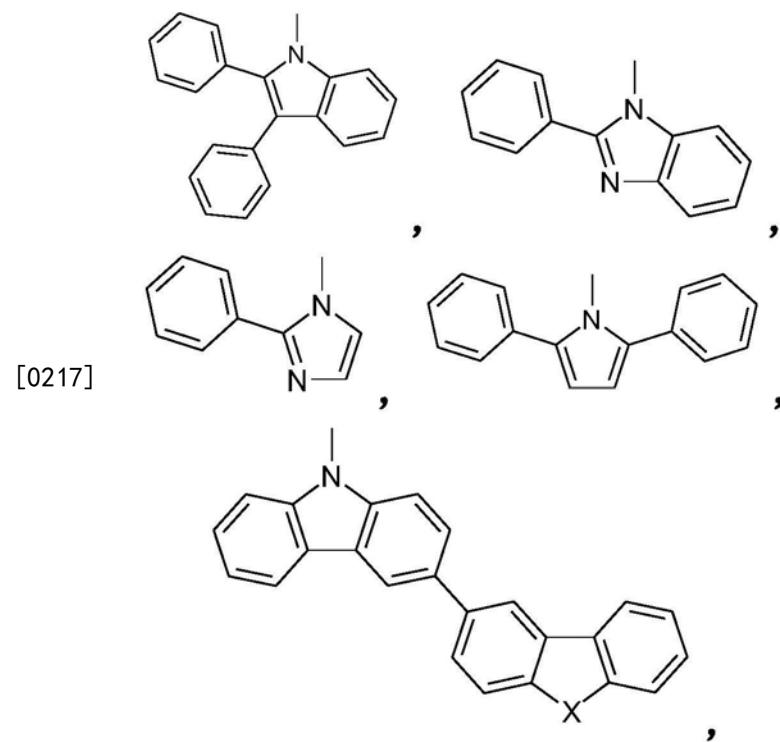
[0212] 其中R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>相互独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基,优选甲基、咔唑基、二苯并呋喃基或二苯并噁唑基,

[0213] y、z相互独立地为0、1、2、3或4,优选0或1,

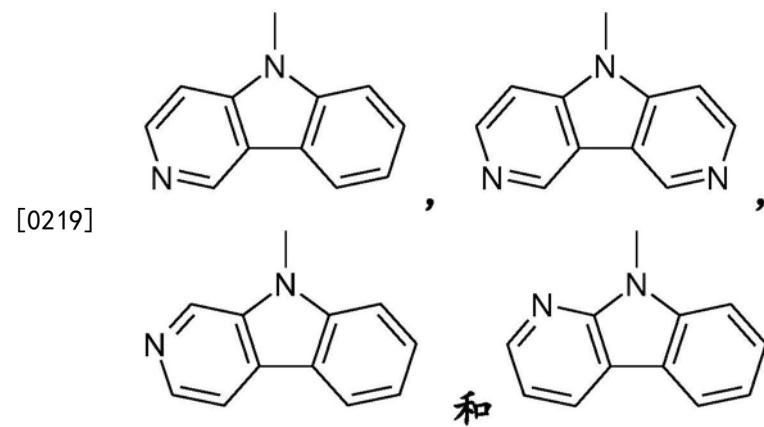
[0214] 例如：

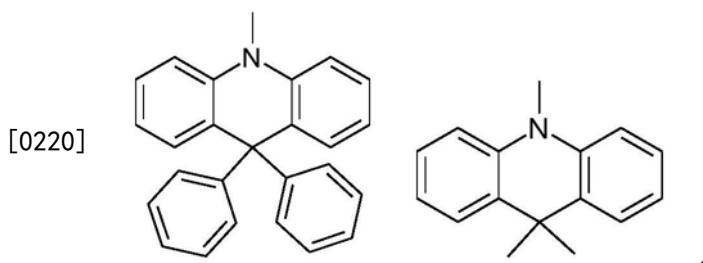


[0216] 其中X为NPh、S或O,

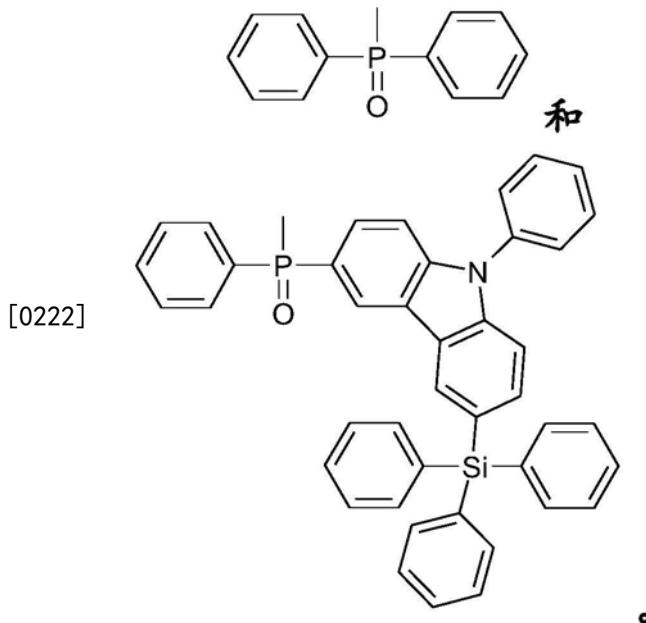


[0218] 其中X为NPh、S或O,

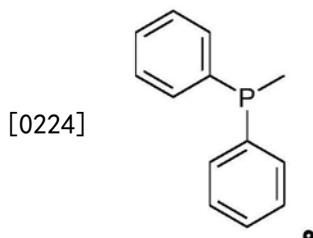




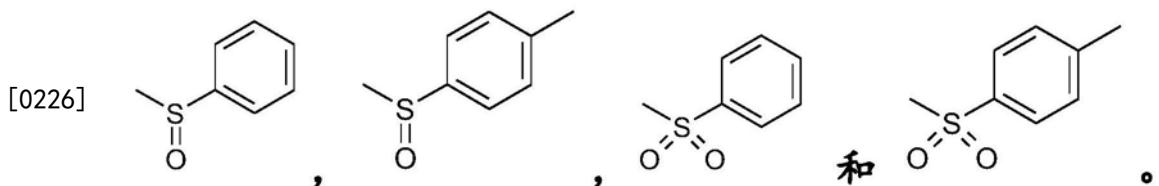
[0221] 特别优选的基团-P(0)R<sup>22</sup>R<sup>23</sup>为：



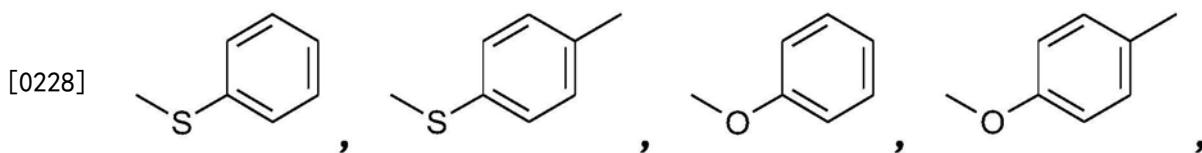
[0223] 甚至更特别优选的基团-PR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>为：

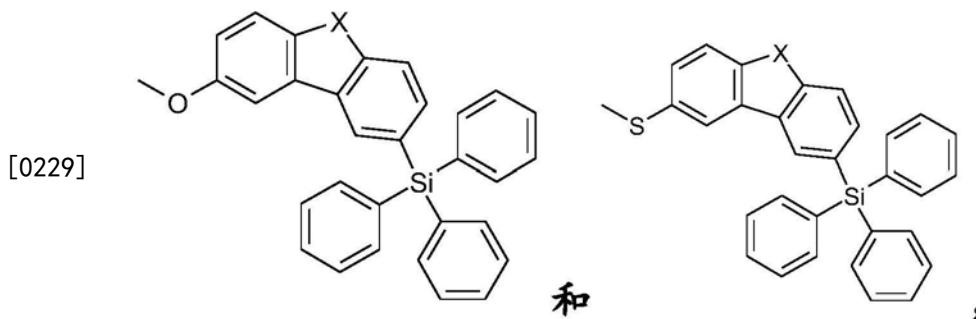


[0225] 特别优选的基团-S(0)R<sup>26</sup>和-S(0)R<sup>27</sup>为：



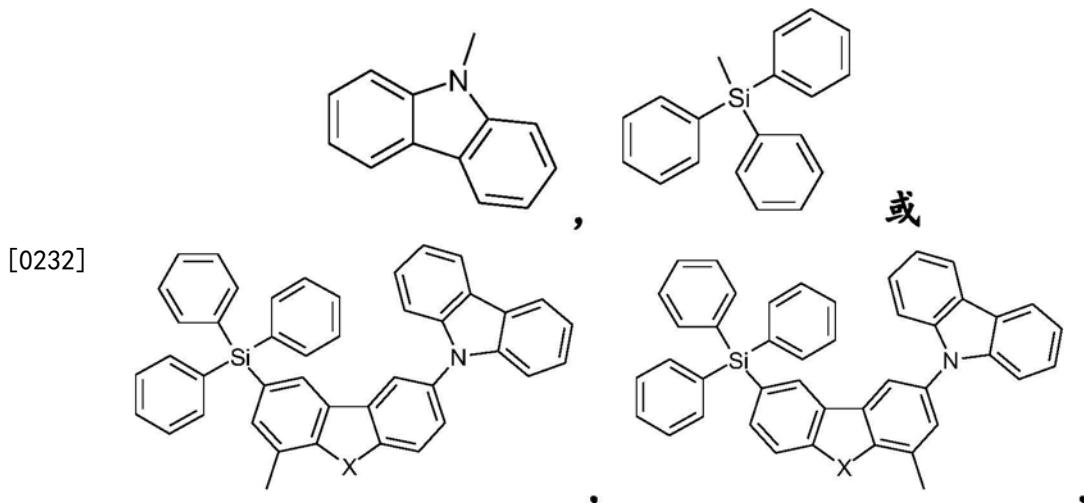
[0227] 特别优选的基团-SR<sup>28</sup>和-OR<sup>29</sup>为：





[0230] 其中X在每种情况下为NPh、S或O。

[0231] 式(V)化合物中的R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>应当理解相互独立地意指烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、其它基团B或具有供体作用或受体作用的基团；优选相互独立地意指烷基、芳基、杂芳基或具有供体作用或受体作用的基团。R<sup>18</sup>或R<sup>19</sup>例如应当理解相互独立地意指：



[0233] 其中X为NPh、S或O。

[0234] 在式(V)化合物中,可存在o个基团R<sup>18</sup>和/或p个基团R<sup>19</sup>,其中：

[0235] o为0、1、2、3或4,优选0、1或2,

[0236] p为0、1、2或3,优选0、1或2。

[0237] 特别优选至少o或p为0,甚至更特别优选o和p为0或o为1且p为0。

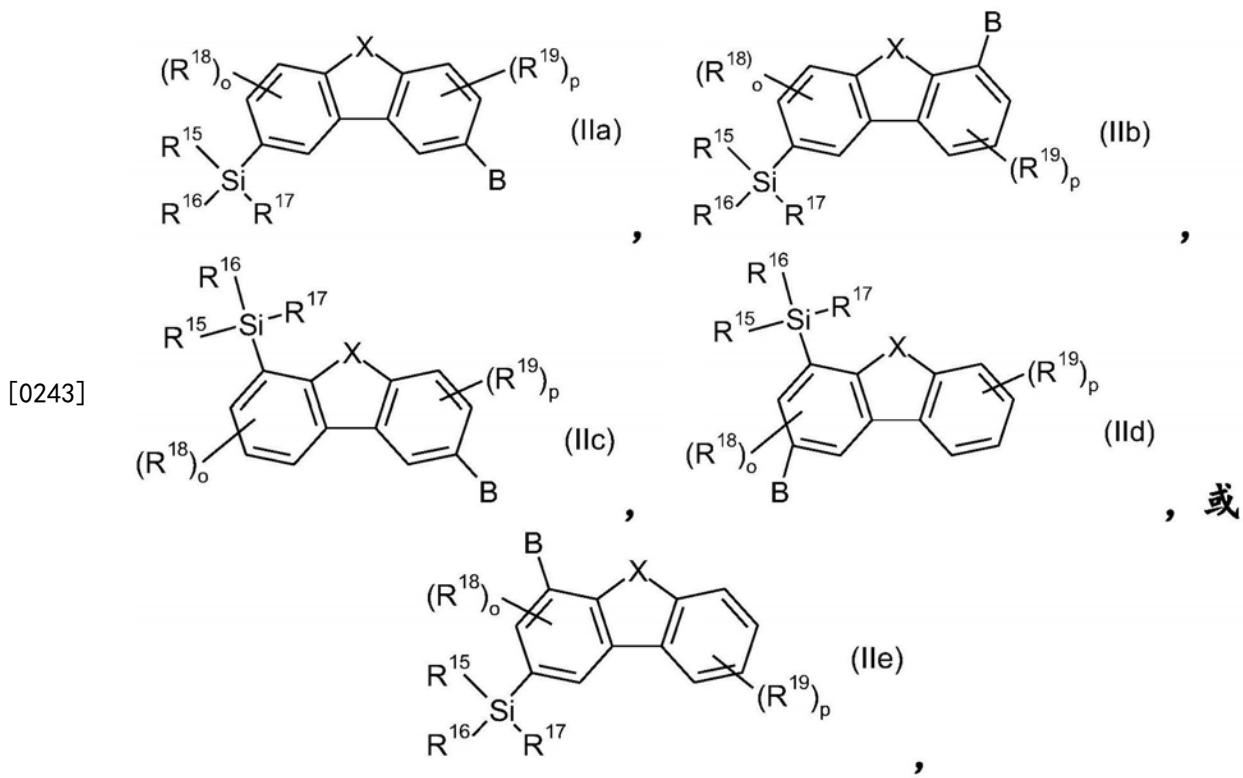
[0238] 通式(II)化合物中的R<sup>73</sup>应当理解一般相互独立地意指SiR<sup>74</sup>R<sup>75</sup>R<sup>76</sup>、芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,其任选被基团OR<sup>77</sup>取代。

[0239] 通式(II)化合物中的R<sup>77</sup>应当理解一般相互独立地意指芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基。

[0240] 在另一实施方案中,两个通式(II)和/或(II\*)单元借助任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化、饱和或不饱和桥,借助键或借助O连接,其中所述桥在通式(II)和/或(II\*)中连接在Si原子而不是R<sup>16</sup>上。

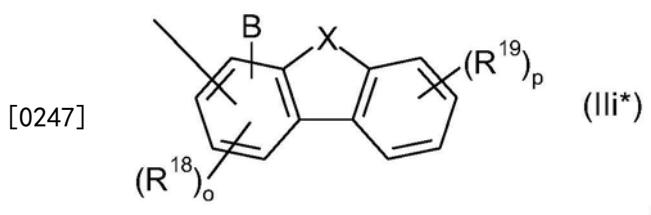
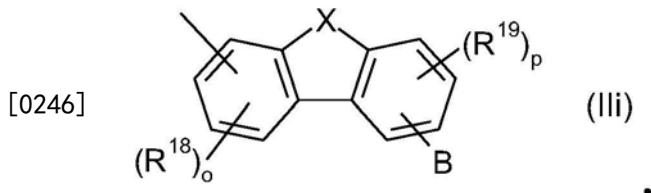
[0241] 优选所述桥选自-CH<sub>2</sub>-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-、-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-、-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-、-C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>-、-C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>-、-CH(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)CH<sub>2</sub>-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-C≡C-、-1,4-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-苯基-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、1,3-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-苯基-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-1,4-苯基-、-1,3-苯基-、-0-、-0-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-0-、-0-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-0-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-0-和-0-。

[0242] 在本发明的优选实施方案中,通式(V)化合物具有通式(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)或(IIe),即以下化合物是通式(II)或(II\*)化合物的优选实施方案:



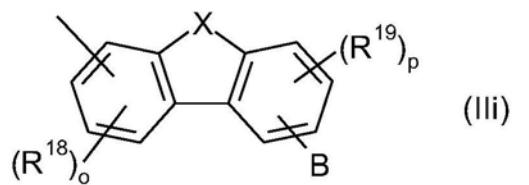
[0244] 其中基团和基团B、X、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 以及o和p具有前文所提及的含义。

[0245] 在另一优选实施方案中,通式(II)或(II\*)化合物中的基团 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 或 $R^{17}$ 应当理解意指通式(IIIi)和/或(IIIi\*)的芳族单元:

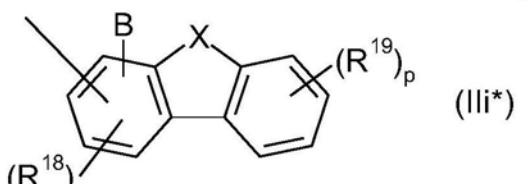


[0248] 其中 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、B、X、o和p具有如上所提及的含义。

[0249] 因此,在一个实施方案中,本发明涉及本发明OLED,其中在通式(II)或(II\*)化合物中,基团 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 或 $R^{17}$ 为通式(IIIi)和/或(IIIi\*)的芳族单元:



[0250]

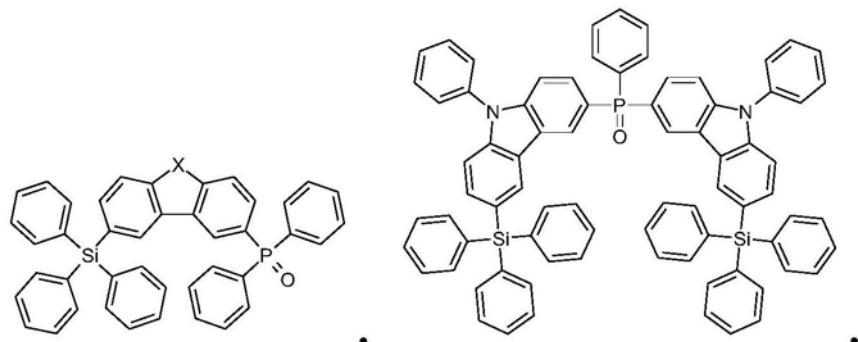


,

,

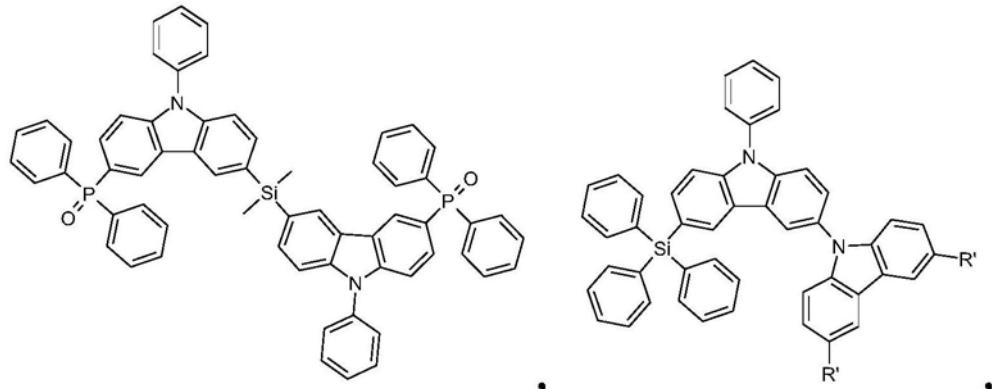
[0251] 其中R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、B、X、o和p具有如上所提及的含义。

[0252] 有利的OLED包含选自下组的通式(II)或(II\*)化合物：

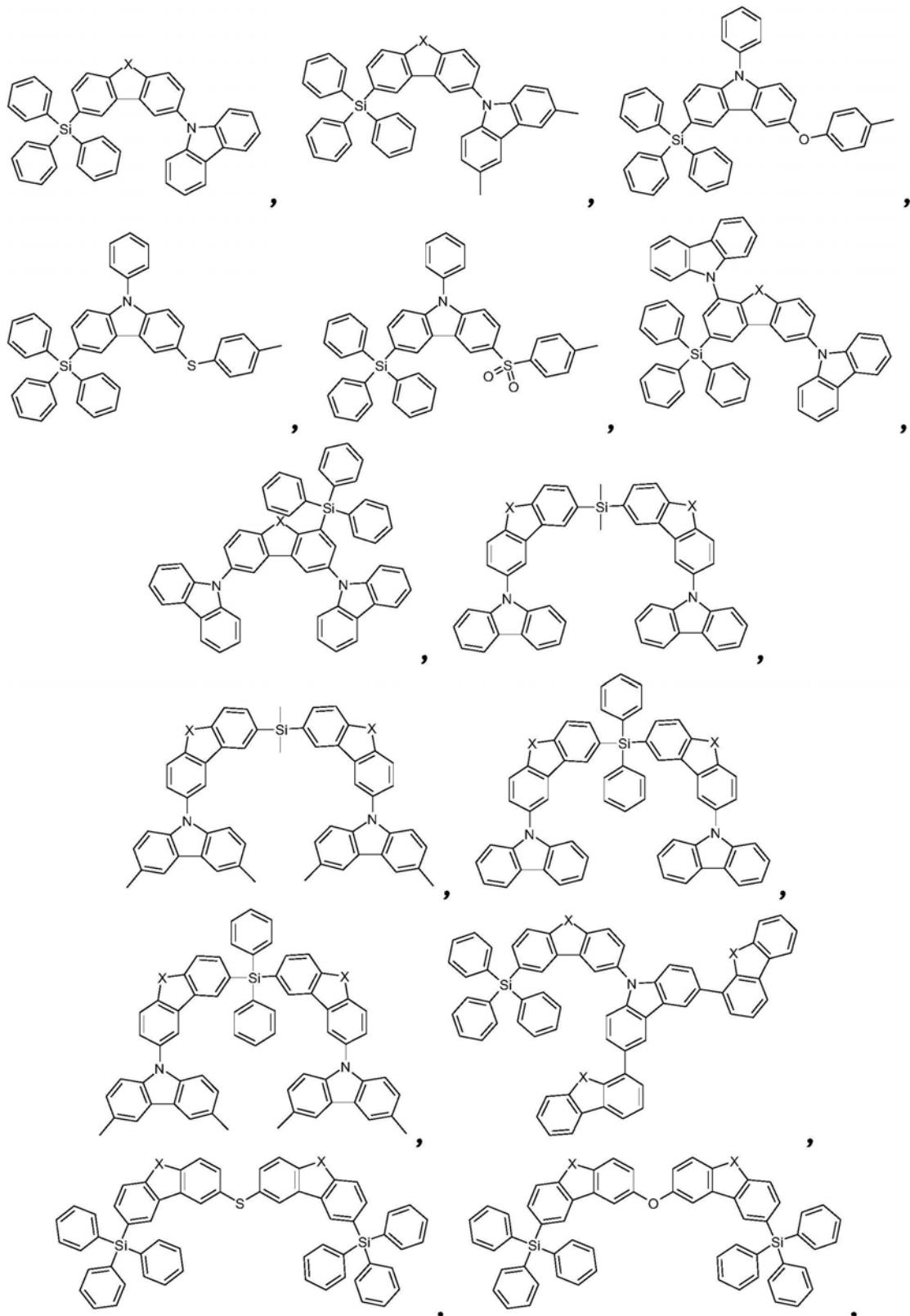


,

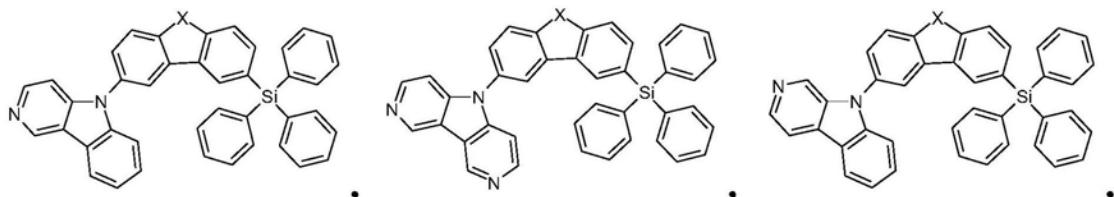
[0253]



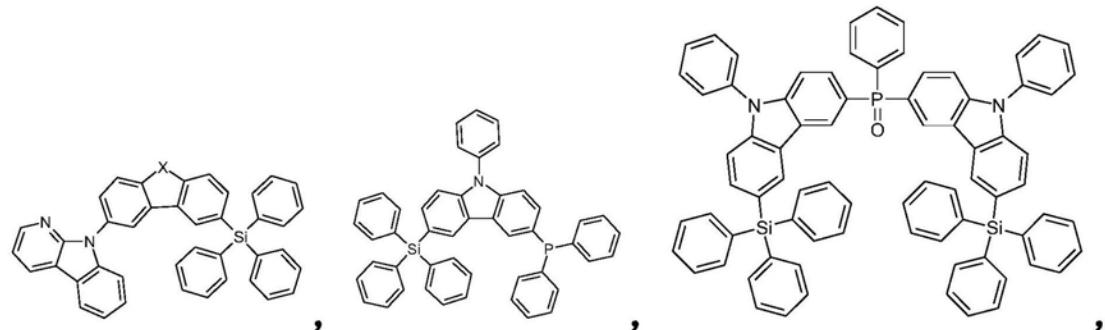
,





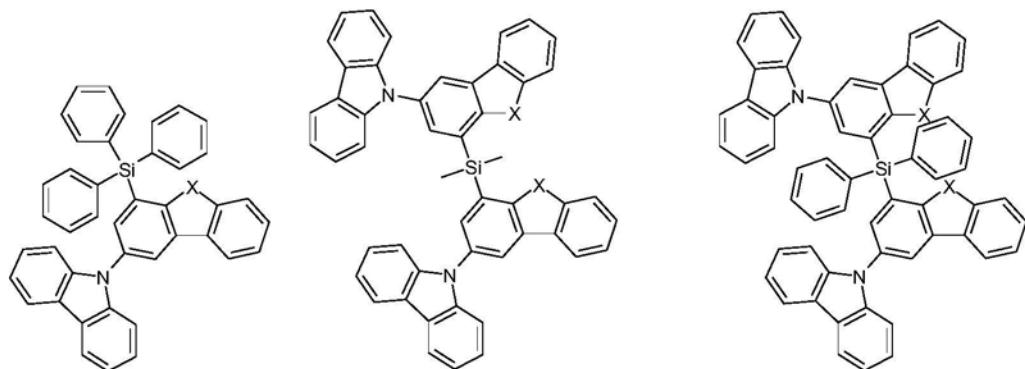


[0256]

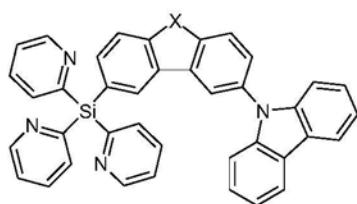
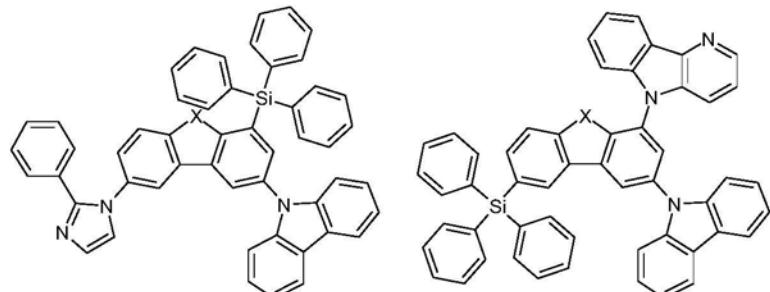


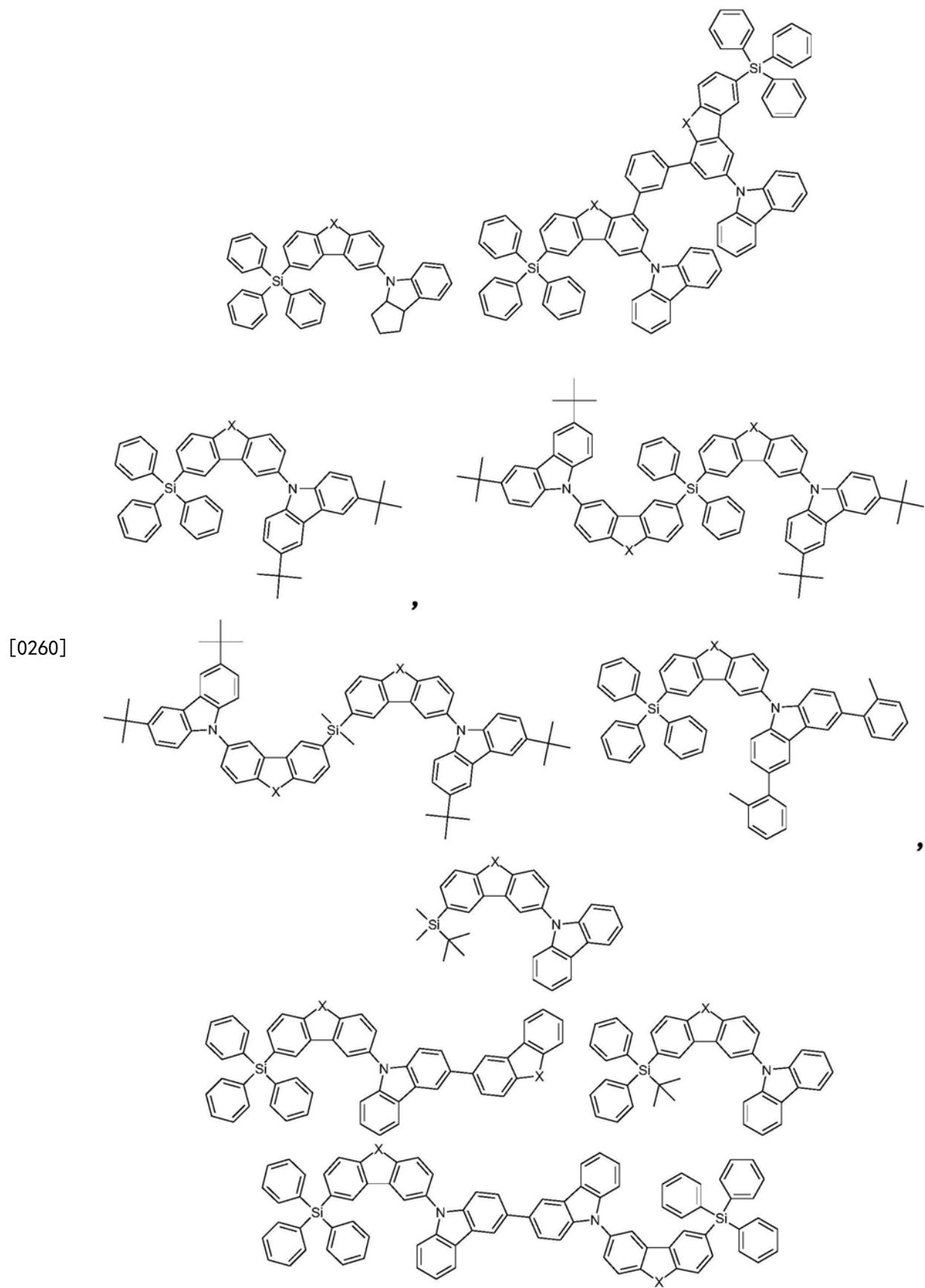
[0257] 其中X为S或O且R'为氢或甲基,及其混合物。

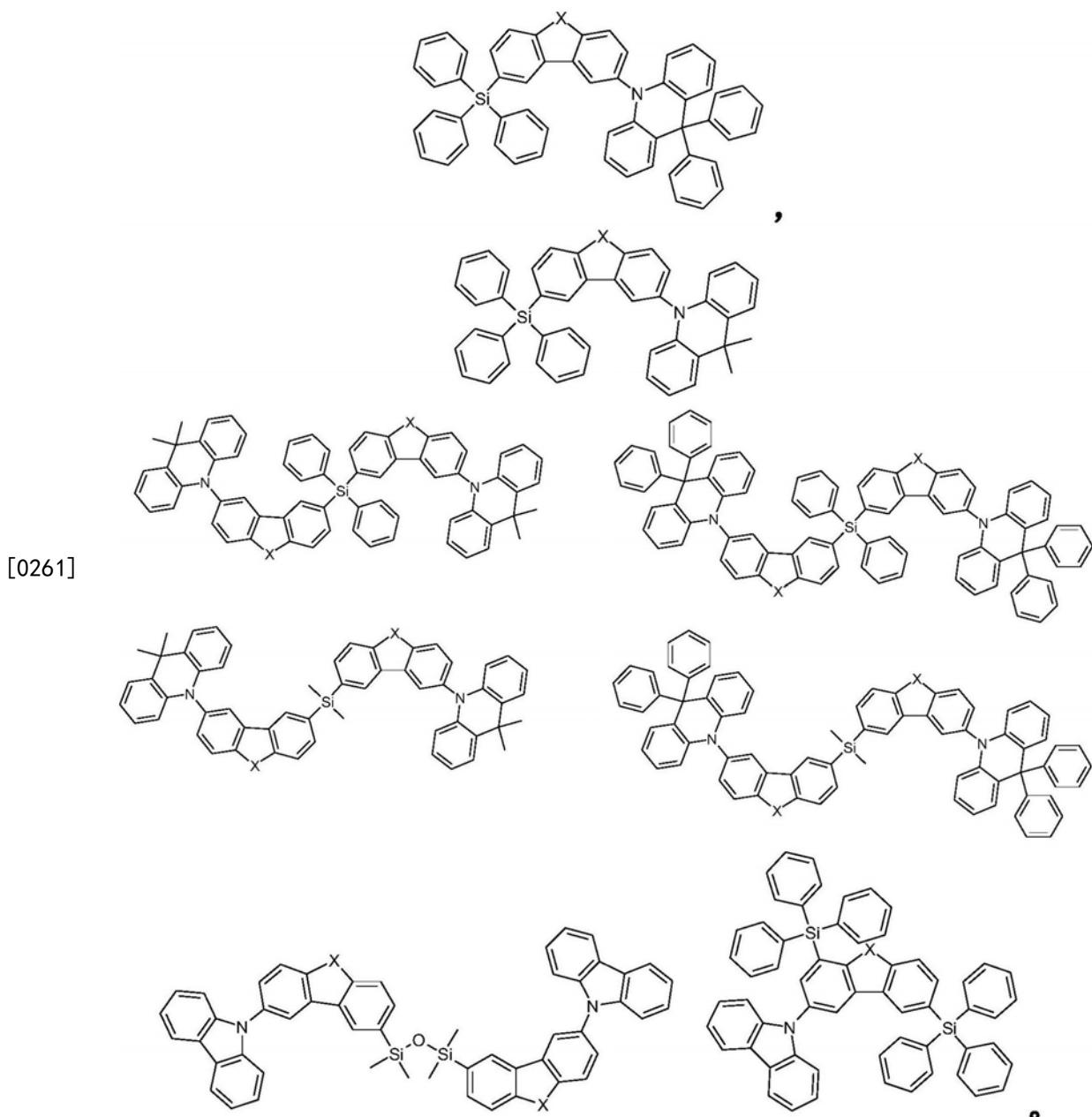
[0258] 其它特别优选通式(II)或(II\*)的化合物为:



[0259]

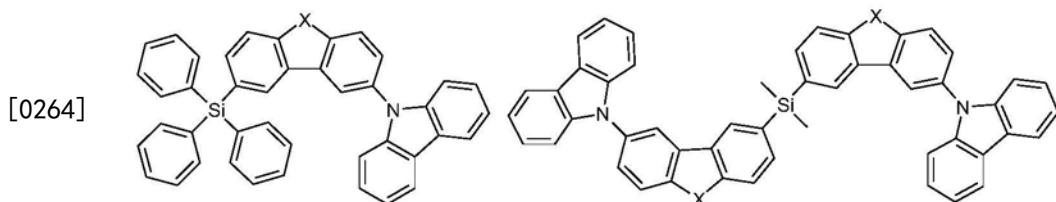


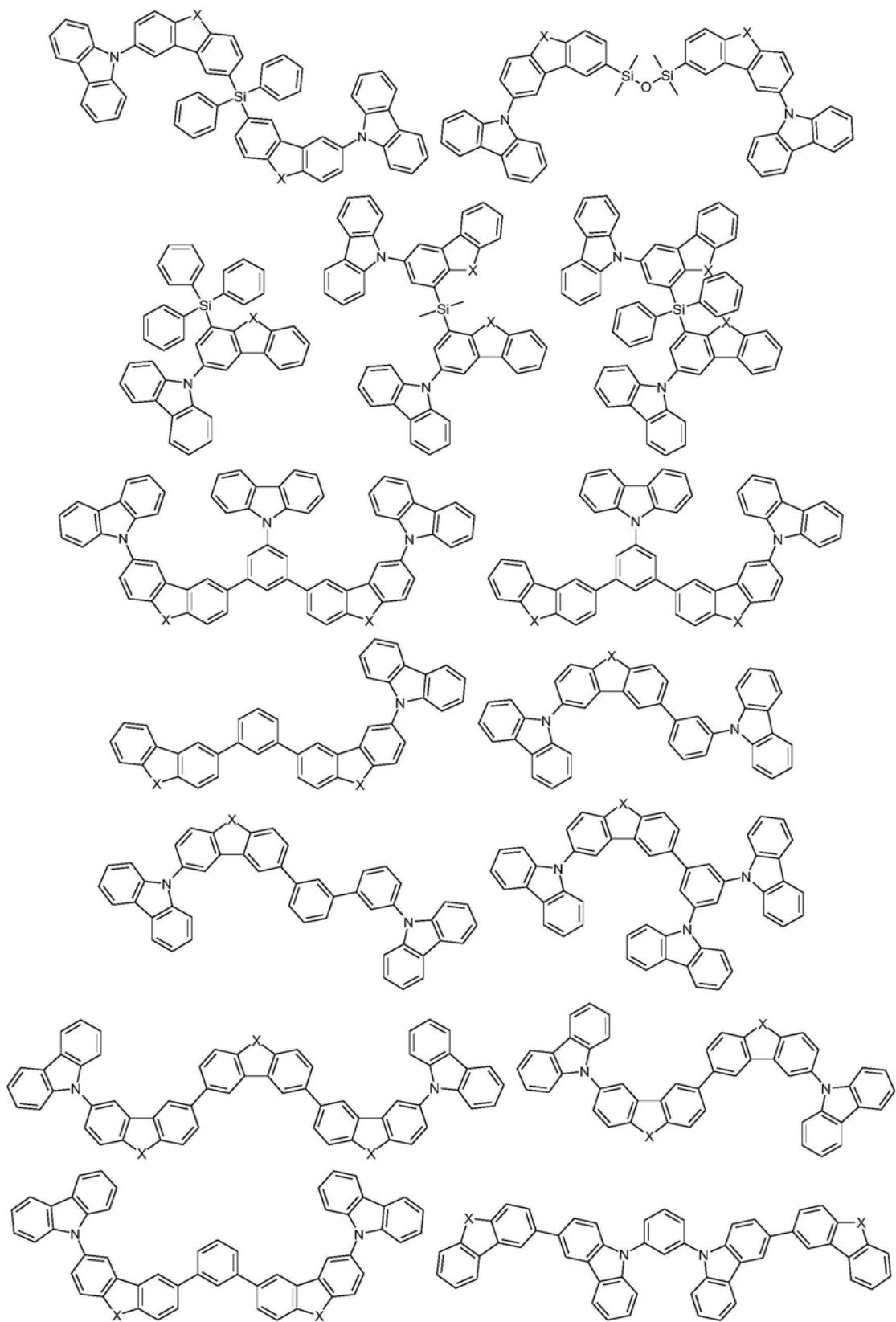


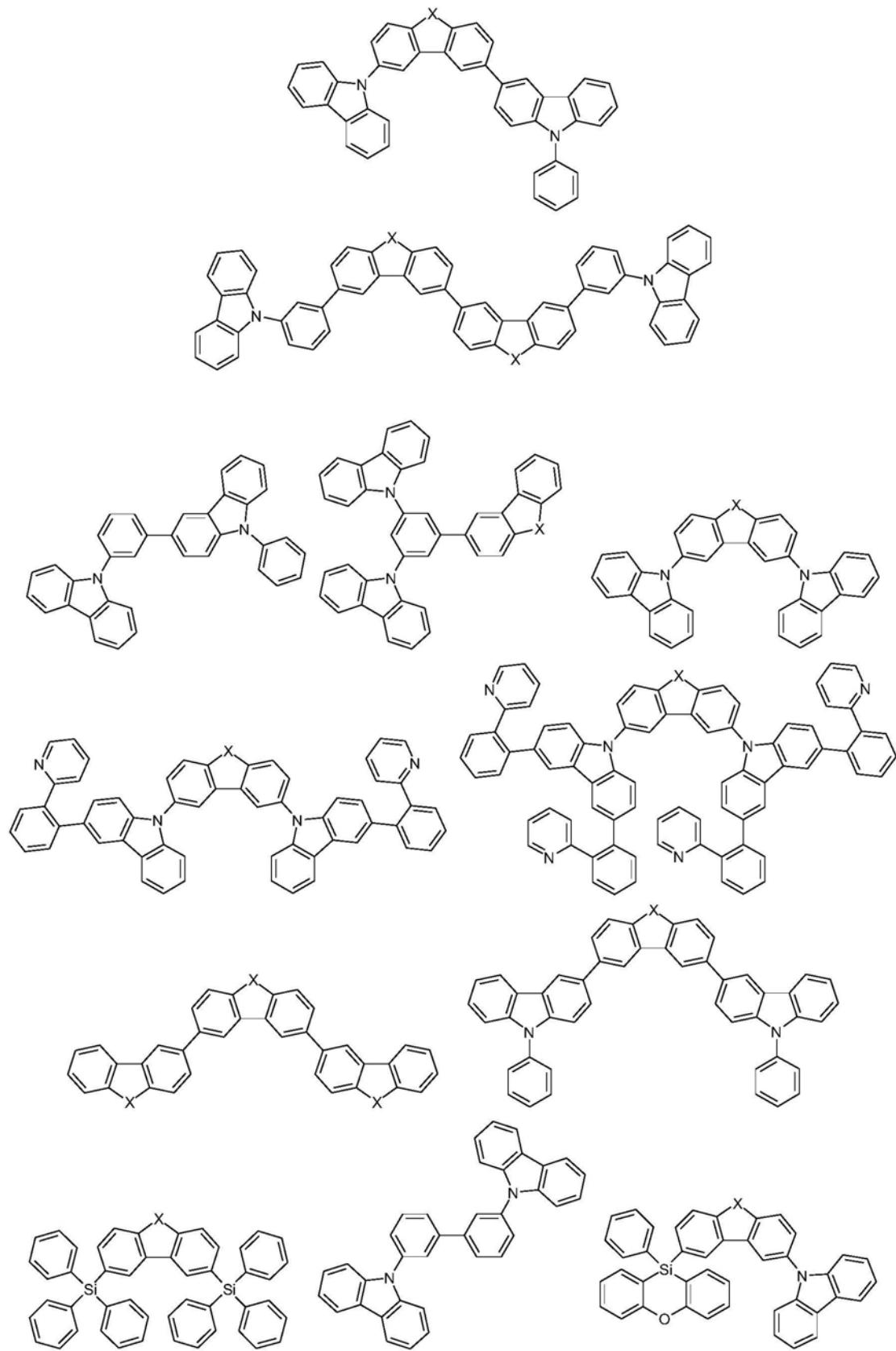


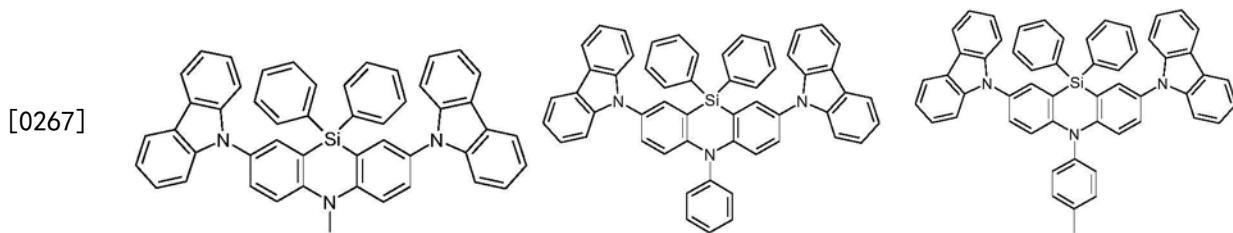
[0262] 在所述特别优选通式 (II) 或 (II\*) 的化合物中, X 也为 0 或 S, 优选 0。

[0263] 在甚至更特别优选的实施方案中, 本发明涉及除至少一种通式 (I) 金属卡宾配合物外还包含至少一种通式 (V) 化合物的OLED, 其中通式 (V) 化合物最优选为至少一种下文所提及的化合物。









[0268] 在前文提及的化合物中, X为0或S, 优选0。如果多于一个X存在于分子中, 则所有基团X具有相同含义。

[0269] 除式(V)化合物外, 包含交联或聚合形式的通式(V)重复单元的交联或聚合材料可与至少一种通式(I)金属卡宾配合物一起使用。所述交联或聚合材料优选用作基体材料和/或空穴/激子阻断剂一如式(V)化合物一样。

[0270] 交联或聚合材料具有在有机溶剂中的优秀溶解性、优异的成膜性能和相对高玻璃化转变温度。另外, 在本发明交联或聚合材料用于有机发光二极管(OLED)的情况下, 观察到高电荷载体迁移率、高颜色发射稳定性和相应器件的长操作时间。

[0271] 交联或聚合材料尤其用作涂层或用于薄膜中, 因为所述材料是热和机械稳定且相对无缺陷的。

[0272] 包含基于通式(V)重复单元的交联或聚合材料可通过包括步骤(a)和(a)的方法制备:

[0273] (a) 制备通式(V)的可交联或可聚合化合物, 其中0个基团R<sup>18</sup>中至少一个或基团R<sup>19</sup>中至少一个为经由间隔基连接的可交联或可聚合基团, 和

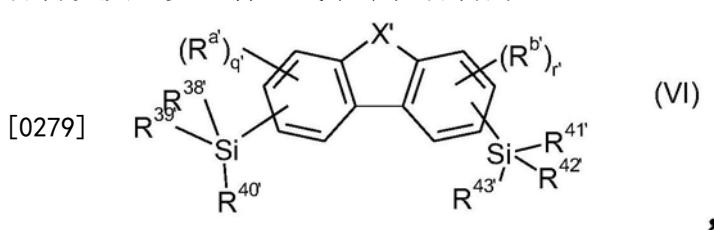
[0274] (b) 将由步骤(a)得到的通式(V)化合物交联或聚合。

[0275] 交联或聚合材料可以为均聚物, 即仅通式(V)单元以交联或聚合形式存在。交联或聚合材料还可以为共聚物, 即除通式(V)单元外, 其它单体如具有空穴传导和/或电子传导性能的单体以交联或聚合形式存在。

[0276] 式(V)化合物可例如如W02010079051、W02007/077810、JP2009267255、US20090017331 A1所述方法或以类似方法制备。

[0277] 在另一优选实施方案中, 本发明OLED包含发光层, 所述发光层包含至少一种本发明式(I)金属卡宾配合物、至少一种式(V)基体材料和任选至少一种其它空穴传输基体材料。

[0278] 在另一优选实施方案中, 本发明涉及包含至少一种本发明式(I)杂配金属卡宾配合物以及至少一种通式(VI)化合物的OLED:

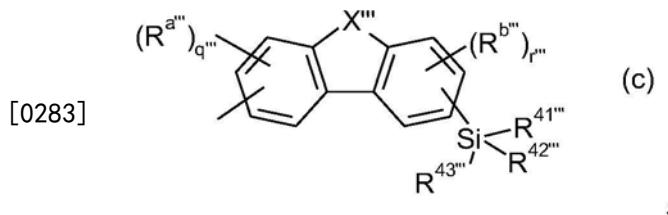


[0280] 其中X'为NR<sup>37'</sup>、S、O、PR<sup>37'</sup>、SO<sub>2</sub>或SO,

[0281] R<sup>37'</sup>为取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基、取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基, 或具有5–30个环原子的取代或未被取代的杂芳基,

[0282] R<sup>38'</sup>、R<sup>39'</sup>、R<sup>40'</sup>、R<sup>41'</sup>、R<sup>42'</sup>、R<sup>43'</sup>各自独立地为取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基, 或取代或

未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基,或通式(c)的结构



[0284] R<sup>a'</sup>、R<sup>b'</sup>各自独立地为取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基、取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基,或具有5–30个环原子的取代或未被取代的杂芳基或选自如下的具有供体或受体作用的取代基:C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳氧基、C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷硫基、C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳硫基、SiR<sup>34'</sup>R<sup>35'</sup>R<sup>36'</sup>、卤素基团、卤代C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基、羰基(-CO(R<sup>34'</sup>))、羰硫基(-C=O(SR<sup>34'</sup>))、羰氧基(-C=O(OR<sup>34'</sup>))、氧基羰基(-OC=O(R<sup>34'</sup>))、硫代羰基(-SC=O(R<sup>34'</sup>))、氨基(-NR<sup>34'</sup>R<sup>35'</sup>)、OH、拟卤素基团、酰胺基(-C=O(NR<sup>34'</sup>))、-NR<sup>34'</sup>C=O(R<sup>35'</sup>)、膦酸酯(-P(O)(OR<sup>34'</sup>)<sub>2</sub>)、磷酸酯(-OP(O)(OR<sup>34'</sup>)<sub>2</sub>)、膦(-PR<sup>34'</sup>R<sup>35'</sup>)、氧化膦(-P(O)R<sup>34'</sup>)<sub>2</sub>)、硫酸酯(-OS(O)R<sup>34'</sup>)、亚砜(S(O)R<sup>34'</sup>)、磺酸酯(-S(O)R<sup>34'</sup>)、磺酰基(-S(O)R<sup>34'</sup>)、磺酰胺(-S(O)NR<sup>34'</sup>R<sup>35'</sup>)、NO<sub>2</sub>、硼酸酯(-OB(OR<sup>34'</sup>)<sub>2</sub>)、亚氨基(-C=NR<sup>34'</sup>R<sup>35'</sup>)、硼烷基团、锡烷基团、肼基团、腙基团、肟基团、亚硝基、重氮基、乙烯基、亚砜亚胺、铝烷、锗烷、环硼氧烷和环硼氮烷,

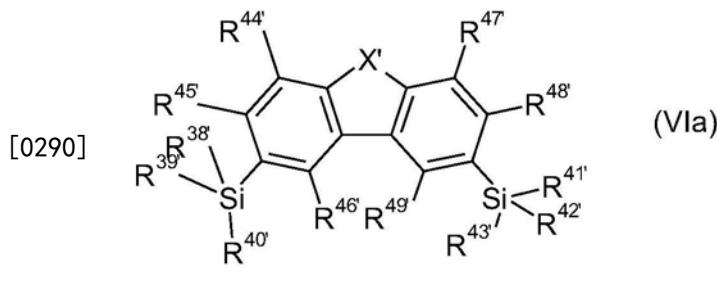
[0285] R<sup>34'</sup>、R<sup>35'</sup>、R<sup>36'</sup>各自独立地为取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基,或取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基,

[0286] q'、r'各自独立地为0、1、2或3,其中在q'或r'为0的情况下,芳基的所有可取代位置被氢取代,

[0287] 其中式(c)基团中的基团和指数X''',R<sup>41'''</sup>,R<sup>42'''</sup>,R<sup>43'''</sup>,R<sup>a'''</sup>,R<sup>b'''</sup>,q'''和r'''各自独立地如关于通式VI化合物的基团和指数X',R<sup>41'</sup>,R<sup>42'</sup>,R<sup>43'</sup>,R<sup>a'</sup>,R<sup>b'</sup>,q'和r'所定义。关于上述基团及基团烷基、芳基、杂芳基、具有供体或受体作用的取代基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、卤素、氨基和酰胺基的合适定义为上述的。

[0288] 关于上述基团、单元及基团烷基、芳基、杂芳基、具有供体或受体作用的取代基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、卤素、氨基和酰胺基的合适定义为上述的。

[0289] 在另一实施方案中,本发明涉及本发明有机发光二极管,其中通式(VI)化合物为通式(VIa)的3,6-二甲硅烷基取代的化合物:



[0291] 其中X'为NR<sup>37'</sup>、S、O、PR<sup>37'</sup>、SO<sub>2</sub>或SO,优选NR<sup>37'</sup>、S或O,更优选NR<sup>37'</sup>,

[0292] R<sup>37'</sup>为取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基、取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基,或具有5–30个环原子的取代或未被取代的杂芳基,优选取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基或取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基,更优选取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>芳基或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>芳基,最优选取代或未被取代的苯基,合适的取代基为上述的,

[0293]  $R^{38'}$ 、 $R^{39'}$ 、 $R^{40'}$ 、 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 、 $R^{43'}$  各自独立地为取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基或取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基或通式(c)的结构，

[0294] 优选 $R^{38'}$ 、 $R^{39'}$ 和 $R^{40'}$ 基团中至少一个和/或 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 和 $R^{43'}$ 基团中至少一个为取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基，更优选取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>芳基，最优选取代或未被取代的苯基，合适的取代基为上述的，和/或 $R^{38'}$ 、 $R^{39'}$ 和 $R^{40'}$ 基团中一个和/或 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 和 $R^{43'}$ 基团中一个为结构(c)的基团，

[0295]  $R^{44'}$ 、 $R^{45'}$ 、 $R^{46'}$ 、 $R^{47'}$ 、 $R^{48'}$ 、 $R^{49'}$ 各自独立地为氢或如关于 $R^a'$ 和 $R^b'$ 所定义，即各自独立地为取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基、取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>20</sub>芳基、具有5–30个环原子的取代或未被取代的杂芳基或具有供体或受体作用的取代基，合适的具有供体或受体作用的取代基为上述的，优选氢、取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>烷基、取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>芳基或 $SiR^{34'}R^{35'}R^{36'}$ ，更优选氢、甲基、乙基、苯基、 $CF_3$ 或 $SiR^{34'}R^{35'}R^{36'}$ ，其中 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 和 $R^{36'}$ 优选各自独立地为取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基或取代或未被取代的苯基，更优选 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 和 $R^{36'}$ 基团中至少一个为取代或未被取代的苯基，最优选 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 和 $R^{36'}$ 基团中至少一个为取代的苯基，合适的取代基为上述的，

[0296] 且其它基团和指数 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 、 $R^{36'}$ 各自如上文所定义。

[0297] 在特别优选的实施方案中，本发明有机发光二极管中所用的式(VI)化合物具有如下关于 $R^{37'}-R^{43'}$ 、 $R^a$ 和 $R^b$ 基团和X基团的定义：

[0298] X'为 $NR^{37'}$ ，

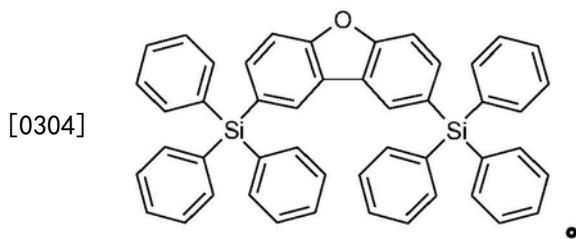
[0299]  $R^{37'}$ 为取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基，优选取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>芳基，更优选取代或未被取代的苯基，合适的取代基为上述的，

[0300]  $R^{38'}$ 、 $R^{39'}$ 、 $R^{40'}$ 、 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 、 $R^{43'}$ 各自独立地为取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基或取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基，或通式(c)的结构，优选各自独立地为取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>烷基或取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>芳基，更优选取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>烷基或取代或未被取代的苯基；其中在一个实施方案中， $R^{38'}$ 、 $R^{39'}$ 和 $R^{40'}$ 基团中至少一个和/或 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 和 $R^{43'}$ 基团中至少一个为取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基，优选取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>芳基，更优选取代或未被取代的苯基；优选的取代基为上述的；

[0301]  $R^{44'}$ 、 $R^{45'}$ 、 $R^{46'}$ 、 $R^{47'}$ 、 $R^{48'}$ 、 $R^{49'}$ 各自独立地为氢或各自如关于 $R^a'$ 和 $R^b'$ 所定义，即各自独立地为取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基、取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基、具有5–30个环原子的取代或未被取代的杂芳基或具有供体或受体作用的取代基，合适的具有供体或受体作用的取代基已描述于上文中；优选氢、取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>烷基、取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>芳基或 $SiR^{34'}R^{35'}R^{36'}$ ；更优选氢、甲基、乙基、苯基、 $CF_3$ 或 $SiR^{34'}R^{35'}R^{36'}$ ，

[0302]  $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 、 $R^{36'}$ 各自独立地为取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基或取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>芳基，优选取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>烷基或取代或未被取代的C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>芳基，其中 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 和 $R^{36'}$ 更优选各自独立地为取代或未被取代的C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>烷基或取代或未被取代的苯基；更优选 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 和 $R^{36'}$ 基团中至少一个为取代或未被取代的苯基；最优选 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 和 $R^{36'}$ 基团中至少一个为取代苯基，合适的取代基为上述的。

[0303] 特别优选的式(VI)化合物例如为：



[0305] 式 (VI) 化合物可例如如所述以如W02009/003898所提及的方法或以类似方法制备。

[0306] 通式 (VI) 化合物可与所要求保护的杂配配合物组合用作基体(稀释剂材料)、空穴/激子阻断剂、电子/激子阻断剂、电子传输材料或空穴传输材料,所述杂配配合物然后用作发射体。包含至少一种式 (V) 化合物和式 (I) 化合物的本发明OLED显示出特别好的效率和寿命。取决于式 (VI) 化合物使用的功能,它以纯形式或以不同的混合比存在。在特别优选的实施方案中,一种或多种式 (VI) 化合物用作发光层中的基体材料和/或用作空穴/激子阻断剂。

[0307] 本发明OLED可用于电致发光有用的所有器件中。合适的器件优选选自固定和移动视频显示装置和照明工具。本发明因此还涉及包含本发明OLED的器件,其选自固定和移动视频显示装置和照明工具。

[0308] 固定视频显示装置例如为计算机、电视机的视频显示装置,印刷机、厨房家电和广告牌中的视频显示装置、照明装置和信息板。移动视频显示装置例如为无线电话、智能手机、数码相机、mp3播放器、膝上型电脑、车辆中的视频显示装置,及公共汽车和火车上的目的地显示器。

[0309] 另外,本发明通式 (I) 的杂配配合物可用于具有反向结构的OLED中。

[0310] 本发明配合物优选又以发光层用于这些反向OLED中。反向OLED的结构和通常用于其中的材料是本领域技术人员已知的。

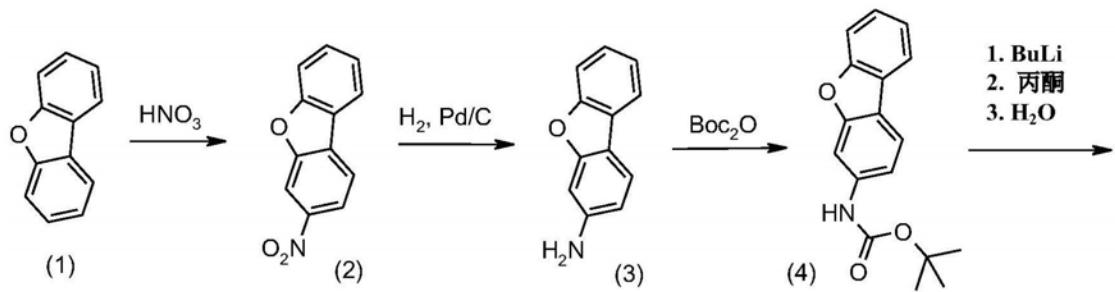
### [0311] 实施例

[0312] 以下实施例,尤其是实施例中详述的方法、材料、条件、工艺参数、设备等意欲支持本发明,但不限制本发明的范围。除举例合成的发射体1和发射体2配合物外,可以以类似方式使用合适的起始化合物和试剂制备其它本发明金属-卡宾配合物。

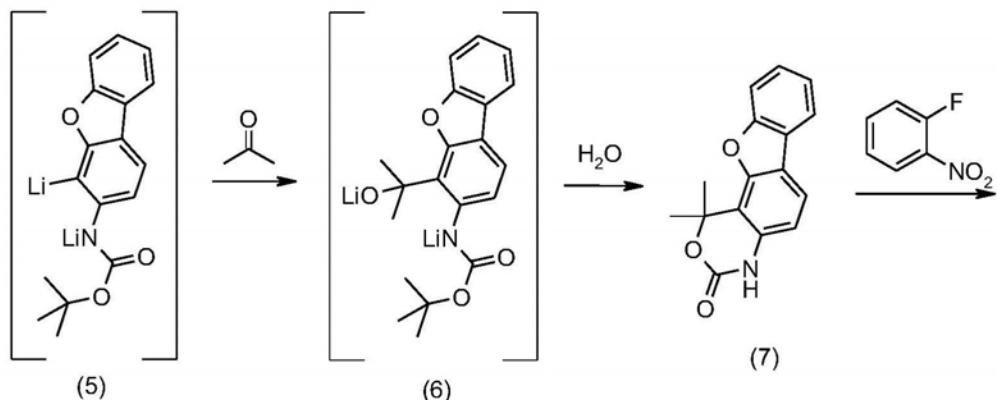
#### [0313] A. 合成:

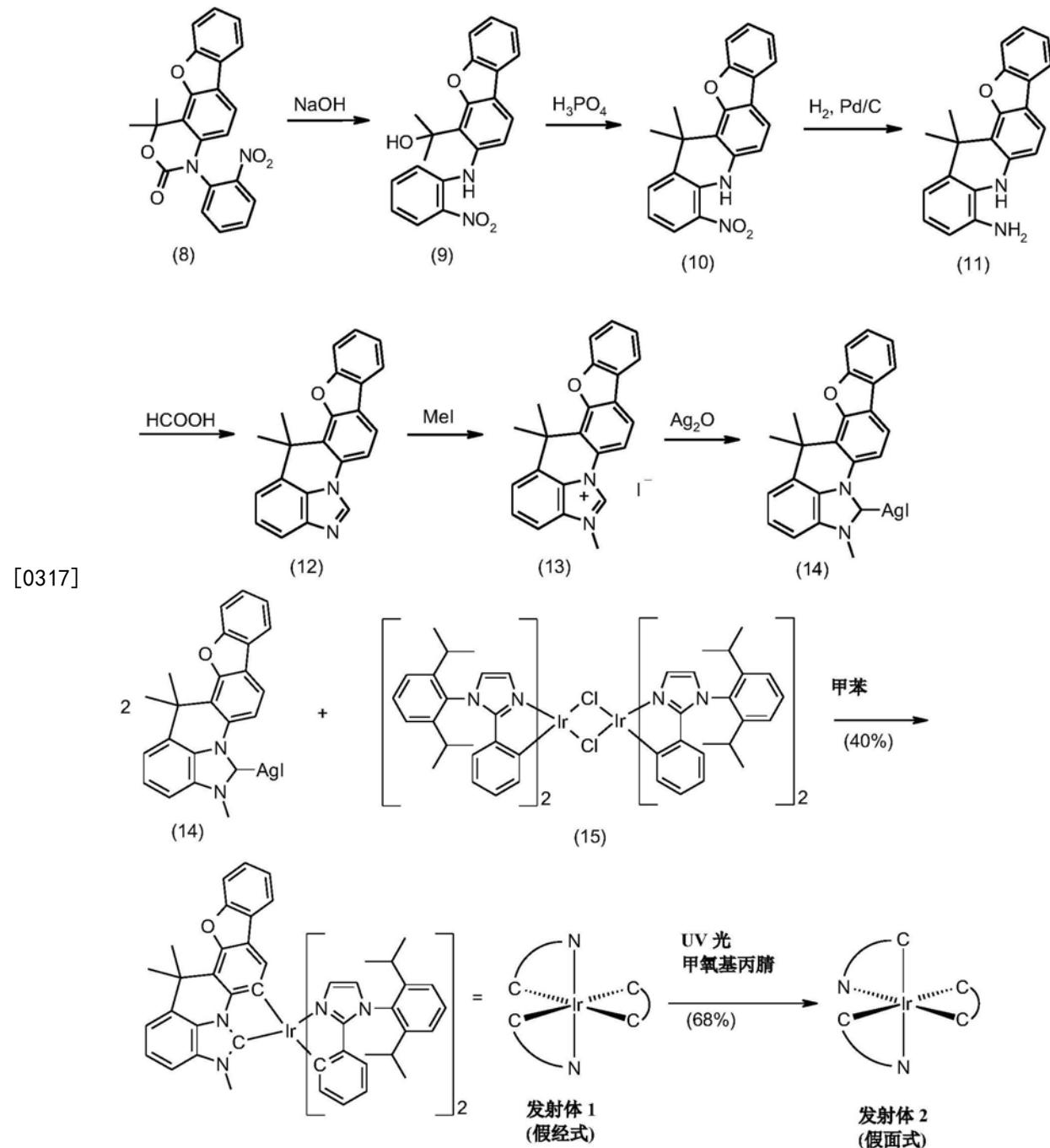
[0314] 所有合成步骤在保护气体气氛下进行。

[0315] 合成方法:



[0316]





[0318] 化合物(2)的制备：

[0319] 在0℃下在1小时内将65%硝酸(23.4g, 0.4摩尔, 1.2当量)和三氟乙酸(80ml)的混合物逐滴加入97%二苯并呋喃(34.6g, 0.2摩尔, 1当量)和三氟乙酸(420ml)的悬浮液中。在添加结束时, 将所得溶液在0℃下搅拌1小时, 然后在2升冰水中沉淀, 同时搅拌。通过吸滤脱除以后将粗材料溶于二氯甲烷中并用水萃取。将有机相与乙醇混合, 并将二氯甲烷从混合物中蒸馏出。乙醇悬浮液浓缩以后是通过吸滤脱除和产物的洗涤。

[0320] 收率: 38.3g (90%)。

[0321]  $^1H$  NMR ( $d_6$ -DMSO, 400MHz) :  $\delta = 7.47$  (dd, 1H), 7.63 (dd, 1H), 7.78 (d, 1H), 8.25 (d, 1H), 8.27 (d, 1H), 8.37 (d, 1H), 8.57 (s, 1H)。

[0322] 化合物(3)的制备：

[0323] 将(2)(33.4g,156毫摩尔,1当量)在乙酸乙酯(1.5升)中的悬浮液在氢化设备中在室温下快速搅拌并用N<sub>2</sub>惰性化。在加入Pd/C催化剂(10%Pd,15g,14毫摩尔,0.09当量)和用N<sub>2</sub>重复惰性化以后,在6小时期间实现用H<sub>2</sub>完全氢化。在轻微放热反应(35℃)结束时,产物为几乎完全暗溶液。在通过C盐过滤以后,将产物用乙酸乙酯洗涤直至滤液为无色的,并将滤液浓缩。收率:25.5g(89%)。

[0324] <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz) :  $\delta = 3.97$  (br s, 2H), 6.68 (d, 1H), 7.25 (dd, 1H), 7.30 (dd, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.79 (d, 1H)。

[0325] 化合物(4)的制备:

[0326] 将反应物(3)(22.6g,123.3毫摩尔,1当量)在氩气气氛下溶于干四氢呋喃(500ml)中,与98%二碳酸二叔丁酯(30.2g,135.7毫摩尔,1.1当量)混合并在回流下搅拌过夜。合成溶液几乎完全浓缩,并将含有残留水分的粗材料在60℃下在210ml正己烷中搅拌半小时。将悬浮液吸滤,同时通过G3玻璃料加热。将残余物用正己烷洗涤直至滤液为无色的,并干燥。

[0327] 收率:31.3g(90%)。

[0328] <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 360MHz) :  $\delta = 1.53$  (s, 9H), 6.79 (br s, 1H), 7.17 (d, 1H), 7.32 (dd, 1H), 7.40 (dd, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.88 (d, 1H)。

[0329] 化合物(5)的制备:

[0330] 在约-78℃下将100ml 1.7M叔丁基锂的正戊烷(10.7g,166.5毫摩尔,2.4当量)溶液在45分钟内以-78℃的恒温逐滴加入(4)(20g,70.6毫摩尔,1当量)和无水四氢呋喃(740ml)的溶液中,同时在氩气气氛下搅拌。

[0331] 化合物(6)的制备:

[0332] 在-25℃下,将相同温度的干丙酮在10分钟内加入所得邻-锂化分子(5)溶液中,并将混合物在约-20℃下搅拌7小时。随后使溶液逐步变热至室温过夜。

[0333] 化合物(7)的制备:

[0334] 通过加入明显过量的超纯水将化合物(6)转化成产物(7)。将合成混合物吸滤,并将母液用2N盐酸(三色pH纸)调整至pH4并在室温下在0.2升软化水中搅拌1小时。排出有机相以后用水萃取3次。有机相经硫酸钠干燥并几乎完全浓缩。将质量为24g的仍潮湿的浅褐色物质溶于2升二氯甲烷中,并将溶液经硫酸钠干燥。将该无水二氯甲烷在40℃下在Rotavapor上浓缩至约0.2升。得到悬浮液,将其在保护气体(橡胶气球)下随着温和搅拌而搅拌过夜。这之后通过75ml G3玻璃料吸滤。将残余物用少许二氯甲烷洗涤直至滤液为无色透明的,经受良好抽吸式干燥并在真空箱中在40℃下干燥。雪白物质以11.2g的质量和59%的收率存在。

[0335] <sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO, 400MHz) :  $\delta = 1.80$  (s, 6H), 6.90 (d, 1H), 7.33 (dd, 1H), 7.41 (dd, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.95 (d, 1H), 7.99 (d, 1H), 10.49 (s, 1H)。化合物(8)的制备:

[0336] 将反应物(7)(11.1g,41.5毫摩尔)溶于二甲基甲酰胺中,并将无色透明溶液与5.98g(70.6毫摩尔,1.03当量)邻-氟硝基苯混合。将14.9g(46.9毫摩尔,1.13当量)碳酸铯引入浅黄色混合物中,并将悬浮液加热至95℃。在约15小时以后反应结束。这之后是母液在室温下沉淀,同时在1升软化水中搅拌。将所得浅黄色悬浮液通过125ml G3玻璃料吸滤。在用0.5升软化水洗涤以后,将残余物在真空箱中在80℃下干燥。橙黄色结晶物质是非常纯的且具有15.73g的质量(98%收率)。

[0337]  $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 360MHz) :  $\delta = 2.07$  (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 6.26 (d, 1H), 7.36 (dd, 1H), 7.47 (dd, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.59 (dd, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.74 (d, 1H), 7.83 (d, 1H), 7.88 (dd, 1H), 8.22 (d, 1H)。

[0338] 化合物(9)的制备:

[0339] 将悬浮于300ml乙醇和96ml 5%氢氧化钠溶液(121.4毫摩尔,3当量)中的15.7g(40.4毫摩尔)化合物(8)在回流(78°C)下转化过夜。将冷却的悬浮液吸滤,并将残余物用软化水洗涤直至它不含盐且为pH中性。在真空箱中在78°C下干燥的细结晶产物(9)以13.15g的质量和90%的收率存在。

[0340]  $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 360MHz) :  $\delta = 1.94$  (s, 6H), 2.70 (s, 1H), 6.81 (dd, 1H), 7.31 (dd, 1H), 7.39 (m, 3H), 7.45 (dd, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.84 (d, 1H), 7.93 (d, 1H), 8.18 (d, 1H), 10.65 (s, 1H)。

[0341] 化合物(10)的制备:

[0342] 将13.15g(36.1毫摩尔)反应物(9)悬浮于300ml浓磷酸和9ml冰乙酸的混合物中,并在125°C下在30小时内反应。在反应结束时,将红褐色悬浮液冷却,同时搅拌。这之后倒入1升搅拌软化水中,并通过蓝带过滤器吸滤。在用软化水洗涤直至pH为中性以后,将红褐色残余物在真空箱中在78°C下干燥。以非常好的纯度得到12.2g(99%收率)褐红色产物(10)。

[0343]  $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 360MHz) :  $\delta = 1.99$  (s, 6H), 6.89 (d, 1H), 6.92 (dd, 1H), 7.33 (dd, 1H), 7.41 (dd, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.75 (m, 2H), 7.87 (d, 1H), 8.09 (d, 1H), 10.33 (s, 1H)。

[0344] 化合物(11)的制备:

[0345] 在氢化设备中,使硝基化合物(10)与H<sub>2</sub>反应,同时在室温下搅拌6小时。为此,将10.0g(29.0毫摩尔)反应物悬浮于500ml乙酸乙酯中。向其中加入4.9g Pd/C催化剂(10%Pd,4.6毫摩尔Pd,0.16当量Pd)在10ml乙酸乙酯中的混合物。在氢化期间,得到可溶性反应物并消耗总计1.95升氢气。使用细槽过滤器将混合物通过C盐过滤。橙色母液基本完全浓缩。将稍微潮湿的残余物在25ml的2体积份叔丁基甲基醚和1体积份石油醚的混合物中短时间搅拌。在吸滤和在干燥箱中在60°C下干燥以后,以良好的纯度得到7.75g(86%收率)褐色晶体(11)。

[0346]  $^1\text{H}$  NMR (d<sub>6</sub>-DMSO, 360MHz) :  $\delta = 1.86$  (s, 6H), 4.84 (s, 2H), 6.50 (d, 1H), 6.62 (dd, 1H), 6.76 (d, 1H), 6.94 (d, 1H), 7.32 (m, 2H), 7.62 (d, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 7.97 (s, 1H)。

[0347] 化合物(12)的制备:

[0348] 将8.9g(28.3毫摩尔)二胺(11)在回流下在50ml浓甲酸中转化,同时搅拌3小时。将茶褐色溶液冷却,同时搅拌,并在在Rotavapor上几乎完全浓缩以后与50ml冰水混合并用氢氧化钠溶液调整至pH11。随后将它用二氯甲烷萃取,将二氯甲烷相经硫酸钠干燥,然后浓缩。以良好纯度存在的结晶产物(12)的质量为8.71g(94.9%收率)。

[0349]  $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 360MHz) :  $\delta = 2.05$  (s, 6H), 7.36 (m, 3H), 7.48 (dd, 1H), 7.64, (m, 3H), 7.93 (dd, 2H), 8.55 (s, 1H)。

[0350] 化合物(13)的制备:

[0351] 将8.7g(26.8毫摩尔)苯并咪唑(12)在30ml的2体积份四氢呋喃和1体积份碘代甲烷的溶液中转化。所用碘代甲烷的质量22.8g(160.63毫摩尔,6当量)相当于10ml,相当于1

体积份。反应开始时存在的溶液快速转化成白色悬浮液,其随着反应时间增加而变得非常稠。因此这之后是用30ml四氢呋喃稀释并在室温下进一步搅拌过夜。将悬浮液吸滤并将残余物用四氢呋喃以及最后用石油醚洗涤。在50°C下真空干燥以后,得到11.1g (89%收率) 浅褐色结晶碘盐(13)。

[0352]  $^1\text{H}$  NMR (d<sub>6</sub>-DMSO, 360MHz) :  $\delta$  = 2.07 (s, 6H), 4.19 (s, 3H), 7.51 (dd, 1H), 7.63 (dd, 1H), 7.87 (m, 2H), 7.95 (d, 1H), 7.97 (d, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.24 (d, 1H), 8.44 (d, 1H), 10.68 (s, 1H)。

[0353] 化合物(14)的制备:

[0354] 在室温下在氩气下将0.224g (0.480毫摩尔) 碘盐(13)在1g的**4A**分子筛的存在下悬浮于10ml超干1,4-二恶烷中,同时搅拌。将浅黄色悬浮液在氩气逆流中与0.113g (0.492毫摩尔,1.025当量) 氧化银(I)混合,并在氩气气氛(橡胶气球)下在室温下搅拌两天。在将冷却至10°C的悬浮液在氩气下吸滤以后,将存在于玻璃料上的残余物用少许冷二恶烷洗涤并经受良好的抽吸式干燥,同时使氩气继续通过它。从该混合物质量1.321g中减去存在的分子筛和2.5%过量的氧化银(I)的质量。这得到0.241g (88%收率) 的纯银卡宾(15)的理论质量。

[0355]  $^1\text{H}$  NMR (d<sub>6</sub>-DMSO, 400MHz) :  $\delta$  = 1.92 (s, 12H), 2.05 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 6.88 (dd, 1H), 7.00 (d, 1H), 7.23 (d, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.32 (dd, 1H), 7.38 (dd, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.54 (d, 1H), 7.65 (dd, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.95 (dd, 1H), 8.11 (d, 1H), 8.26 (dd, 1H), 8.53 (d, 1H)。

[0356] 化合物(15)的制备:

[0357] 将0.39g (1.11毫摩尔) 氯化铱(III)三水合物在室温下溶于11.5ml由3份2-乙氧基乙醇和1份软化水以及0.71g (2.33毫摩尔,2.1当量) 1-(2',6'-二-异丙基苯基)-2-苯基-1H-咪唑(类似于WO 2006/121811的实施例14合成)组成的氩气鼓泡的溶液中,同时搅拌。使深绿色溶液回流。在获得回流以后不久,黄色物质沉淀出。在反应过夜以后,将浅黄色悬浮液冷却并吸滤。将已用甲醇以及最后用正戊烷洗涤的残余物在50°C下真空干燥以得到0.76g (82%收率) 产物(15)。

[0358]  $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400MHz) :  $\delta$  = 0.93 (d, 3H), 1.17 (d, 3H), 1.25 (d, 3H), 1.32 (d, 3H), 2.81 (m, 2H), 6.07 (d, 1H), 6.23 (d, 1H), 6.37 (dd, 1H), 6.51 (dd, 1H), 6.95 (s, 1H), 7.39 (m, 2H), 7.56 (d, 1H), 7.65 (s, 1H)。

[0359] 发射体1(假经式异构体):

[0360] 将银卡宾(14)作为混合物加入首先在氩气下装入的40ml超干甲苯和2.29g (1.37毫摩尔) 二氯化铱二聚体(15)的搅拌溶液中。在包含分子筛和非常少量氧化银(I)的混合物中,存在理论值为2.36g (2.06毫摩尔,1.5当量) 的纯银卡宾。将合成混合物在氩气气氛(橡胶气球)下在回流下搅拌过夜。在母液浓缩以后,使用硅胶将它用乙腈色谱分离。将基本清澈的馏分组合并浓缩,并将所得固体混合物在室温下在乙腈中搅拌过夜。在将悬浮液吸滤以后,将残余物吸滤出。将它用少许丙酮、用乙腈以及最后用石油醚洗涤。在抽吸式干燥以后,1.57g (46%收率) 清澈假经式异构体以99.8%的HPLC纯度存在。

[0361]  $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 360MHz) :  $\delta$  = 0.70 (d, 3H), 0.84 (d, 3H), 1.00 (m, 11H), 1.19 (dd,

6H), 2.11 (m, 8H), 2.42 (m, 1H), 2.79 (m, 2H), 3.45 (s, 3H), 6.19 (d, 2H), 6.56 (m, 3H), 6.63 (dd, 3H), 6.77 (m, 3H), 7.20 (m, 4H), 7.32 (m, 7H), 7.49 (m, 3H), 7.60 (d, 1H)。

[0362] 发射体2(假面式异构体)：

[0363] 通过在氮气惰性化的硼硅酸盐玻璃反应器中用TQ150浸入式中压汞灯光致异构化,将溶解的假经式异构体发射体1(1.55g,1.36毫摩尔)在450ml的3-甲氧基丙腈中转化成假面式异构体发射体2。在2小时照射期间,将溶液在具有铝箔夹套的冷却水冷却反应器中加热至35℃。这之后将浅黄色溶液几乎浓缩至干燥。将物质在少许丙酮中搅拌过夜。将悬浮液吸滤出,将残余物用少许丙酮洗涤并在降低的压力下在60℃下干燥。这得到1.05g (68% 收率) HPLC纯度为98.4%的假面式异构体。

[0364]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500MHz) :  $\delta$  = 0.77 (d, 3H), 0.83 (d, 3H), 0.88 (d, 3H), 0.93 (D, 3H), 0.97 (d, 3H), 1.07 (d, 3H), 1.19 (d, 3H), 1.22 (d, 3H), 1.94 (m, 1H), 2.02 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 2.47 (m, 1H), 2.58 (m, 1H), 2.79 (m, 1H), 3.65 (s, 3H), 6.12 (d, 1H), 6.20 (d, 1H), 6.38 (dd, 1H), 6.49 (m, 2H), 6.62 (d, 1H), 6.68 (m, 2H), 6.78 (d, 1H), 6.79 (d, 1H), 6.81 (d, 1H), 6.96 (d, 1H), 7.05 (s, 1H), 7.12 (m, 2H), 7.28 (m, 4H), 7.35 (dd, 3H), 7.50 (m, 4H)。

[0365] 通过LC/MS耦合的高分辨率光谱得到关于质子化分子离子 ( $\text{M}+\text{H}$ )<sup>+</sup>: 1135.48 ( $\text{M}^+$ , 校正同位素图)。

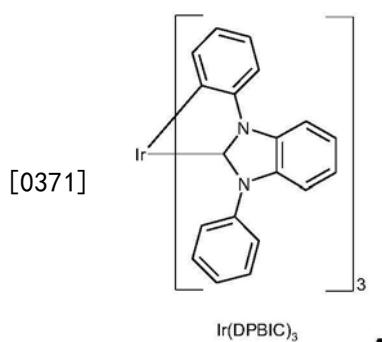
[0366] B.二极管实施例:

[0367] 实施例1

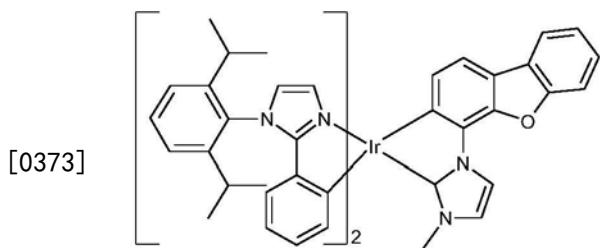
[0368] OLED的生产

[0369] 首先将用作阳极的ITO基材用LCD生产用的商业洗涤剂 (**Deconex<sup>®</sup>** 20NS, 和 250ORGAN-**ACID<sup>®</sup>** 中和剂), 然后在超声浴中在丙酮/异丙醇混合物中清洗。为消除任何可能的有机残余物, 将基材在臭氧烘箱中暴露于连续臭氧流下另外25分钟。该处理还改善了ITO的空穴注入性能。接着, 将空穴注入层, 来自Plexcore的AJ20-1000从溶液中旋涂于其上。

[0370] 其后, 将下文所提及的有机材料通过气相沉积在约 $10^{-7}$ - $10^{-9}$ 毫巴下以约0.5-5nm/min的速率应用于清洁基材上。应用于基材上的空穴导体和激子阻断剂为具有45nm的厚度的Ir(DPBIC)<sub>3</sub>, 其最初35nm掺杂有Mo<sub>0x</sub>以改善导电性,



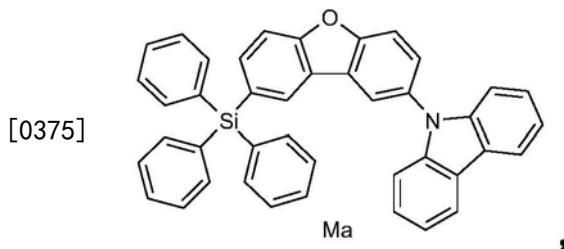
[0372] 随后, 将未桥联的发射体CEm(作为对比; 类似于上述合成用相应的未桥联卡宾前体化合物制备) :



CEm

，

[0374] 或桥联的本发明发射体2和化合物Ma：



，

[0376] (该化合物的合成描述于现有国际申请PCT/EP2009/067120中)的混合物作为基体材料通过气相淀积以40nm的厚度应用。随后将基体材料Ma作为激子和空穴阻断剂通过气相淀积以10nm的厚度再次应用。

[0377] 接着,将电子传输体BCP (2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉)通过气相淀积以20nm的厚度应用,如为0.75nm厚氟化锂层以及最后100nm厚Al电极。将所有组分在惰性氮气氛下粘合在玻璃盖上。

[0378] 为表征OLED,记录不同电流和电压下的电致发光光谱。另外,与发射的光输出组合测量电流-电压特性。可通过用光度计标定而将光输出转化成光度参数。二极管的寿命 $t_{1/2}$ 定义为亮度降至其初始值的50%采用的时间。寿命测量在恒电流下测量。

[0379] 得到以下电光数据：

	发射体	CIE	EQE @300 尼特	$t_{1/2}$ @300 尼特 (对于 CEm 的值的标准化)
[0380]	<b>CEm</b>	<b>0.17/0.25</b>	<b>14%</b>	<b>100%</b>
	<b>发射体 2</b>	<b>0.16/0.25</b>	<b>11%</b>	<b>150%</b>

[0381] 用桥联的本发明发射体2,得到与未桥联的发射体CEm相比更好的器件寿命。

[0382] 实施例2

[0383] 制备包含如下层顺序的二极管：

[0384] ITO—AJ20—1000—35nm与10重量%MoO<sub>x</sub>混合的Ir(DPBIC)<sub>3</sub>(90重量%)—10nm Ir(DPBIC)<sub>3</sub>—40nm与20重量%发射体2混合的Ma(80重量%)—10nm Ma—20nm与20重量%Ma2混合的BCP(80重量%)—1nm LiF—100nm Al。

[0385] 二极管类似于上述二极管实施例(实施例1)制备。

[0386] 得到包含如下CIE值的发光二极管:0.16;0.25(EQE@300尼特:11%)。



[0388] Ma2的合成例如描述于WO 2009/003898,实施例4g,第89页中。

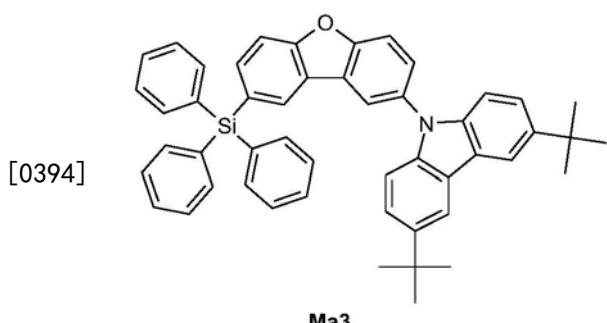
[0389] 实施例3

[0390] 制备包含如下层顺序的二极管:

[0391] ITO—AJ20—1000—35nm与10重量%Mo<sub>0x</sub>混合的Ir(DPBIC)<sub>3</sub>(90重量%)—10nm Ir(DPBIC)<sub>3</sub>—40nm与20重量%发射体2混合的Ma 3(80重量%)—10nm Ma 2—20nm与20重量%LiQ混合的BCP(80重量%)—1nm LiQ—100nm Al。

[0392] 二极管类似于上述二极管实施例(实施例1)制备。

[0393] 得到包含如下CIE值的发光二极管:0.16;0.25(EQE@300尼特:9%)。



[0395] Ma3的合成例如描述于WO 2010/079051,化合物22,第87页中。

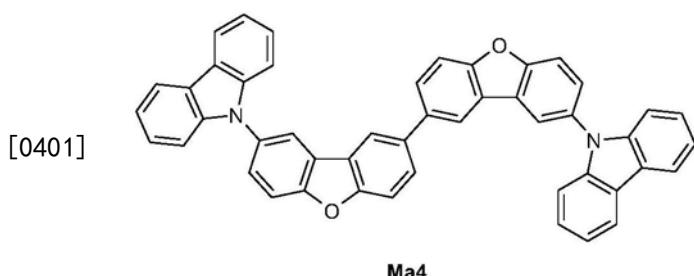
[0396] 实施例4

[0397] 制备包含如下层顺序的二极管:

[0398] ITO—AJ20—1000—35nm与10重量%Mo<sub>0x</sub>混合的Ir(DPBIC)<sub>3</sub>(90重量%)—10nm Ir(DPBIC)<sub>3</sub>—40nm与25重量%发射体2混合的Ma 4(75重量%)—10nm Ma 4—20nm与50重量%Ma混合的BCP(50重量%)—1nm LiF—100nm Al。

[0399] 二极管类似于上述二极管实施例(实施例1)制备。

[0400] 得到包含如下CIE值的发光二极管:0.17;0.29(300尼特下的电压:3.8V)。



[0402] Ma4的合成例如描述于WO 2007/077810中。