



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103254238 B

(45)授权公告日 2017.05.31

(21)申请号 201310028171.0

(22)申请日 2013.01.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103254238 A

(43)申请公布日 2013.08.21

(30)优先权数据

13/351,972 2012.01.17 US

(73)专利权人 通用显示公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 马斌 塞纳布·叶利申威 夏传军

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨勇

(51)Int.Cl.

G07F 15/00(2006.01)

G09K 11/06(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(56)对比文件

US 2011/0057559 A1, 2011.03.10,

US 2011/0057559 A1, 2011.03.10,

CN 101827834 A, 2010.09.08,

CN 102272261 A, 2011.12.07,

CN 101200478 A, 2008.06.18,

JP P2008303150 A, 2008.12.18,

TW 201139612 A1, 2011.11.16,

CN 1374315 A, 2002.10.16,

TW 201038563 A1, 2010.11.01,

审查员 张洁

权利要求书6页 说明书48页 附图2页

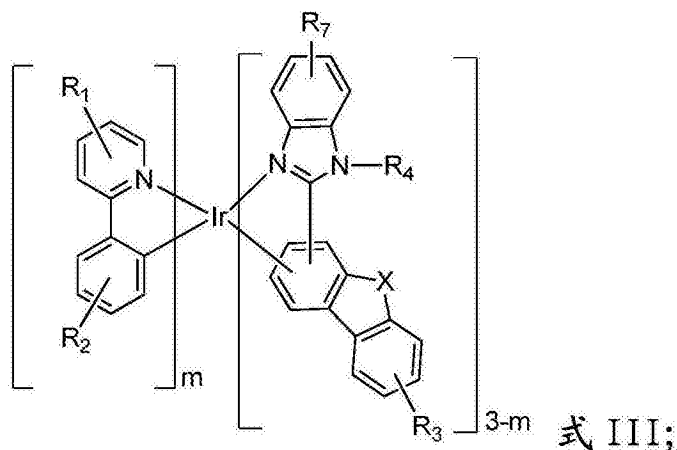
(54)发明名称

新的杂配位铱配合物

(57)摘要

公开了新的杂配位铱配合物。该配合物含有苯基吡啶配体以及另一配体,该另一配体含有连接至咪唑或苯并咪唑片断上的二苯并呋喃、二苯并噻吩、二苯并硒吩或咪唑。这些配合物当纳入OLED器件中时是有用的材料。

1. 具有下式的化合物：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_7 表示单、二、三、四取代或无取代；

其中 R 、 R' 、 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_7 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、异腈基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合；

其中 R_4 选自烷基、芳基和取代的芳基；

其中任何相邻的 R 、 R' 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_7 任选地连接；

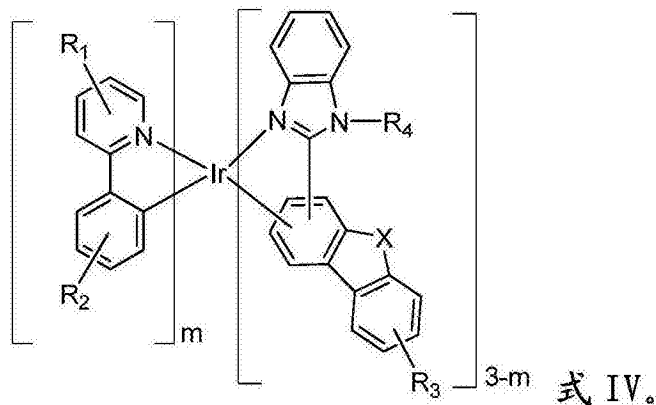
其中 X 选自 BR 、 NR 、 PR 、 O 、 S 、 Se 、 $C=O$ 、 $S=O$ 、 SO_2 、 CRR' 、 $SiRR'$ 和 $GeRR'$ ；并且

其中 m 为1或2。

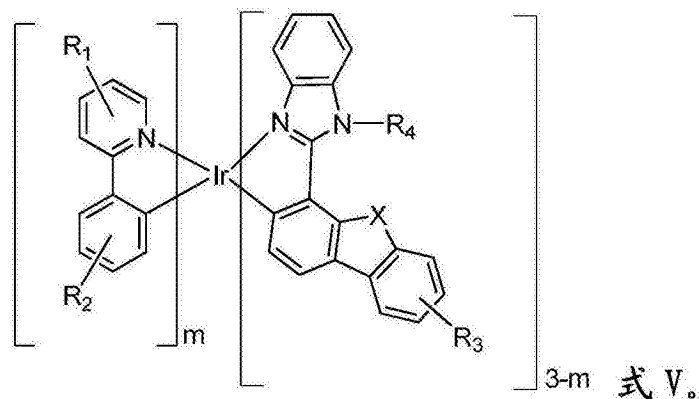
2. 权利要求1的化合物，其中 X 选自 O 、 S 、 Se 和 NR'' ；并且

其中 R'' 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、新戊基、环戊基、环己基、苯基、2,6-二甲基苯基和2,6-二异丙基苯基。

3. 权利要求2的化合物，其中该化合物具有下式：



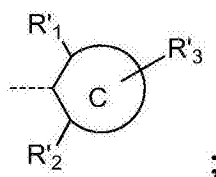
4. 权利要求3的化合物，其中该化合物具有下式：



5. 权利要求2的化合物, 其中 m 为2。

6. 权利要求2的化合物, 其中 X 为O。

7. 权利要求1的化合物, 其中 R_4 为



其中 R'_1 、 R'_2 和 R'_3 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、异腈基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合；

其中 R'_3 表示单、二、三取代或无取代；

其中 R'_1 和 R'_2 的至少之一不是氢或氘；并且

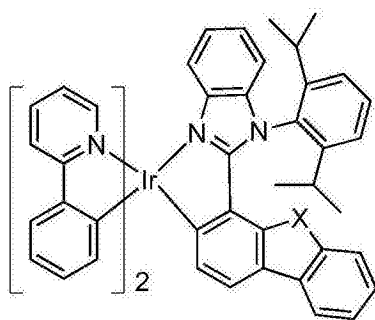
其中环C是5元或6元的芳基环；并且其中任何相邻的 R'_1 、 R'_2 和 R'_3 可以任选地连接形成环。

8. 权利要求7的化合物, 其中 R'_1 和 R'_2 均不是氢或氘。

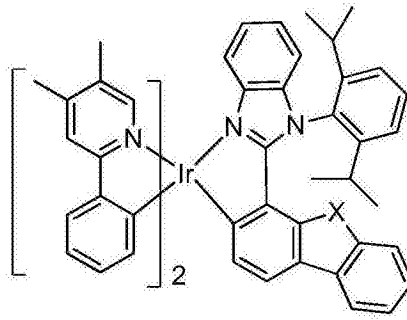
9. 权利要求7的化合物, 其中 R'_1 、 R'_2 和 R'_3 独立地选自氢、氘、甲基、乙基、异丙基、异丁基、新戊基、环戊基、环己基、苯基及其组合。

10. 权利要求2的化合物, 其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢、氘、烷基、环烷基及其组合。

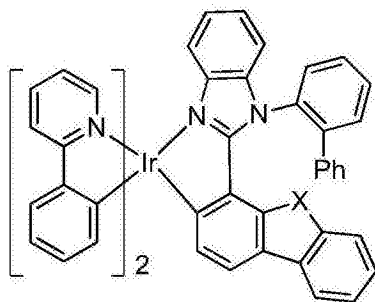
11. 权利要求2的化合物, 其中该化合物选自：



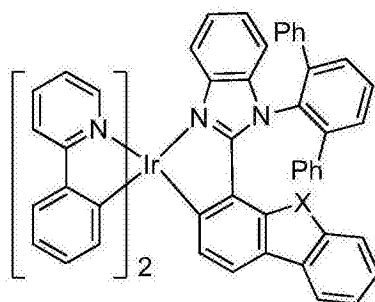
化合物 1-X



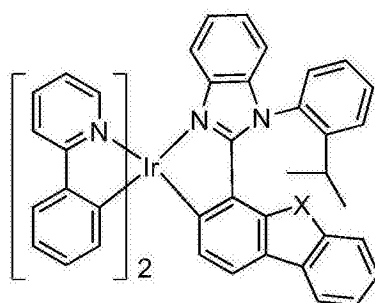
化合物 2-X



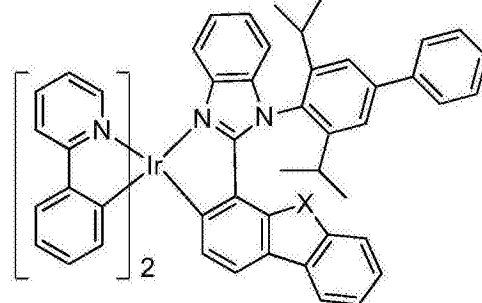
化合物 3-X



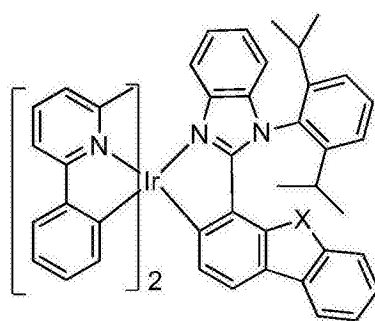
化合物 4-X



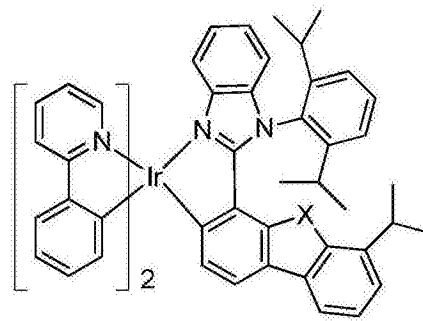
化合物 5-X



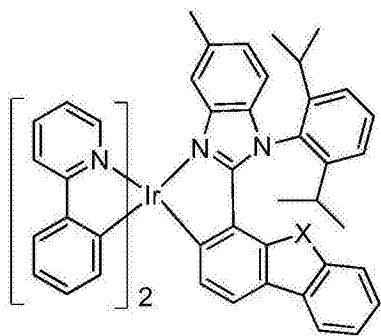
化合物 6-X



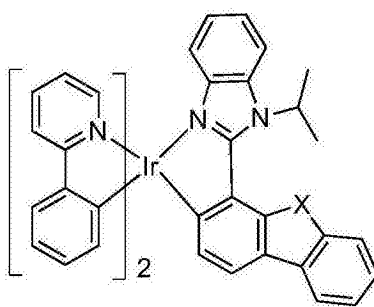
化合物 7-X



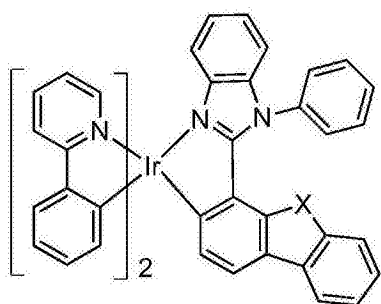
化合物 8-X



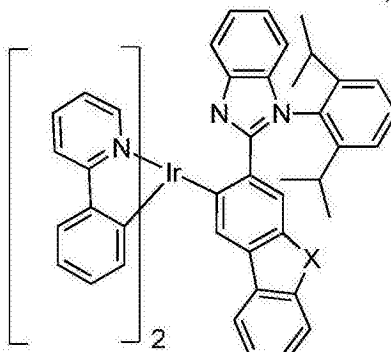
化合物 9-X ,



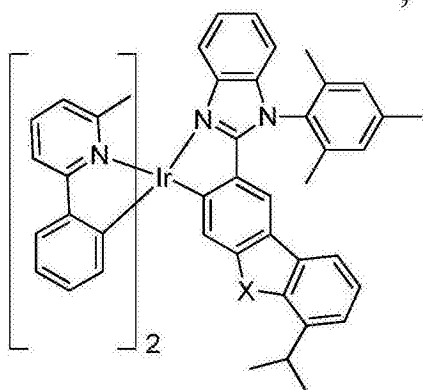
化合物 10-X ,



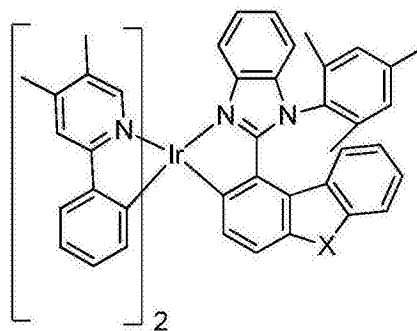
化合物 11-X ,



化合物 25-X ,

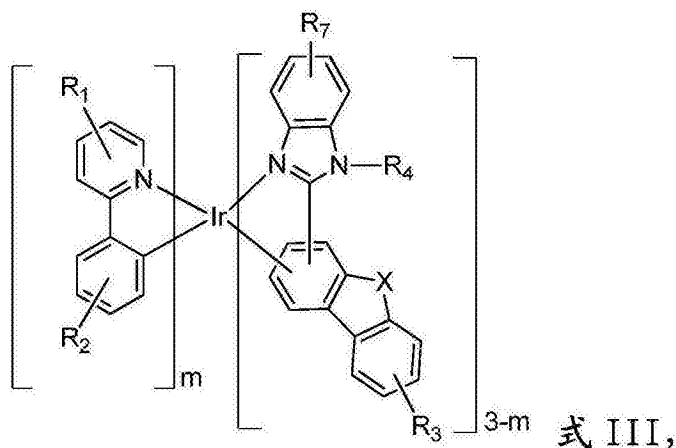


化合物 27-X , 和



化合物 29-X

12. 第一器件,该第一器件包含第一有机发光器件,该第一有机发光器件包含:
 阳极;
 阴极;以及
 位于阳极和阴极之间的有机层,该有机层包含具有下式的化合物:



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_7 表示单、二、三、四取代或无取代；

其中 R 、 R' 、 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_7 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、异腈基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合；

其中 R_4 选自烷基、芳基和取代的芳基；

其中任何相邻的 R 、 R' 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_7 任选地连接；

其中 X 选自 BR 、 NR 、 PR 、 O 、 S 、 Se 、 $C=O$ 、 $S=O$ 、 SO_2 、 CRR' 、 $SiRR'$ 和 $GeRR'$ ；并且

其中 m 为1或2。

13. 权利要求12的第一器件，其中该第一器件为消费产品。

14. 权利要求12的第一器件，其中该第一器件为有机发光器件。

15. 权利要求12的第一器件，其中该第一器件包含照明板。

16. 权利要求12的第一器件，其中该有机层是发光层并且该化合物是发光掺杂剂。

17. 权利要求12的第一器件，其中该有机层是发光层并且该化合物是非发光掺杂剂。

18. 权利要求12的第一器件，其中该有机层进一步包含主体。

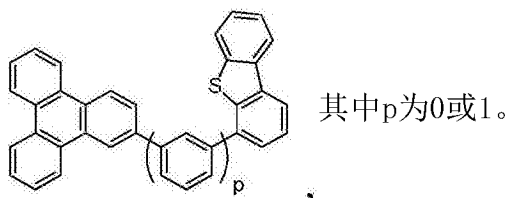
19. 权利要求18的第一器件，其中该主体包含含有苯并稠合的噻吩或苯并稠合的呋喃的三亚苯；

其中主体中的任何取代基是独立地选自 C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C\equiv CHC_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n}-Ar_1$ 的未稠合取代基，或者无取代；

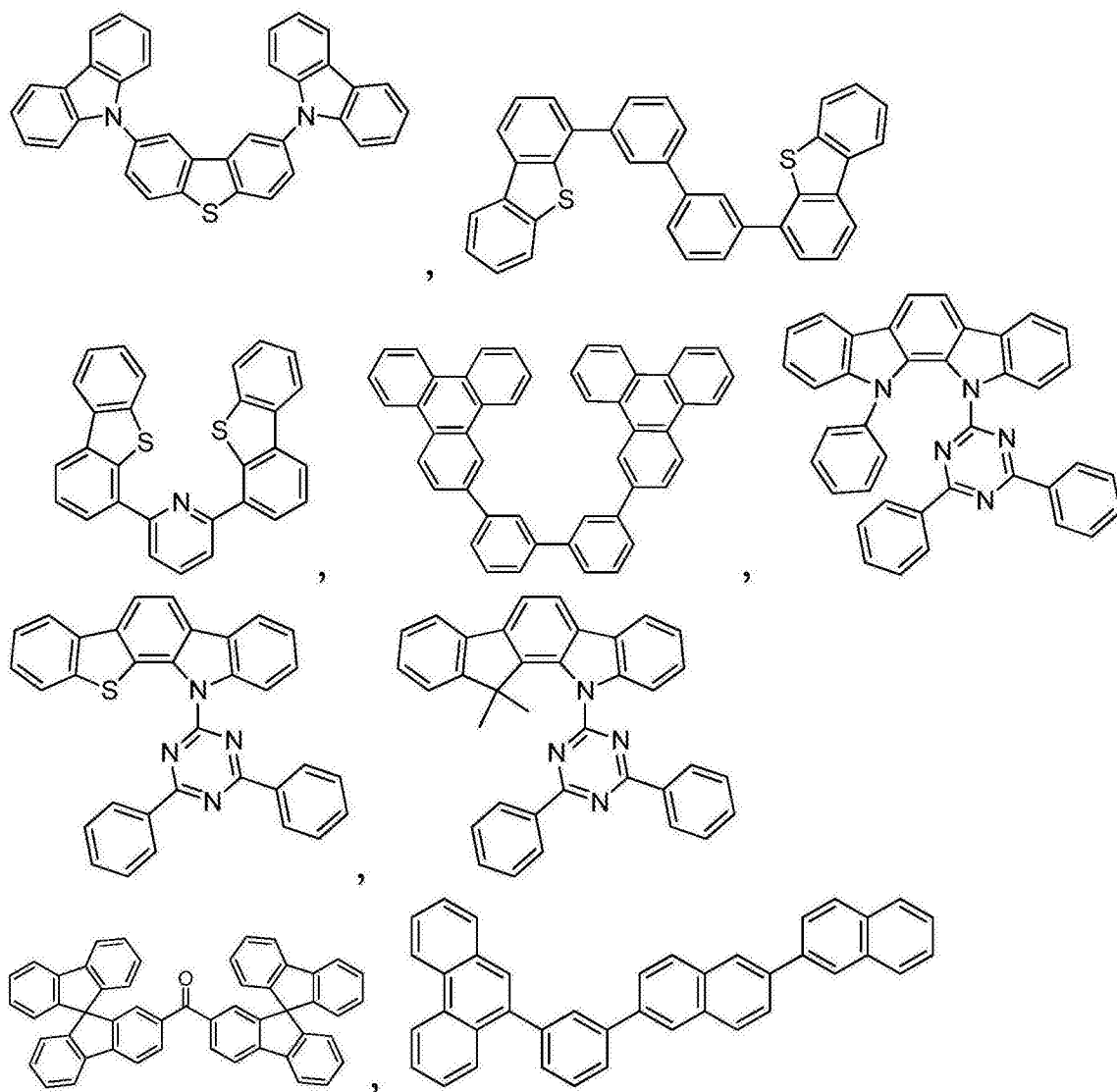
其中 n 为1至10；并且

其中 Ar_1 和 Ar_2 独立地选自苯、联苯、萘、三亚苯、和咔唑。

20. 权利要求19的第一器件，其中该主体包含具有下式的一种或多种化合物：



21. 权利要求18的第一器件，其中该主体选自：



22. 权利要求18的第一器件,其中该主体包含金属配合物。

新的杂配位铱配合物

[0001] 要求保护的发明由联合的大学-公司研究协议的一个或多个下列参与方做出,代表其做出,和/或与其相关地做出:密歇根大学董事会、普林斯顿大学、南加利福尼亚大学和通用显示公司。该协议在要求保护的发明的做出之日和其之前有效,并且要求保护的发明作为在该协议范围内进行的活动的结果而做出。

技术领域

[0002] 本发明涉及新的杂配位铱配合物,特别是含有与咪唑或苯并咪唑连接的二苯并呋喃、二苯并噻吩、二苯并硒吩或咪唑片断的配合物。该配合物可在OLED器件中用作发射体。

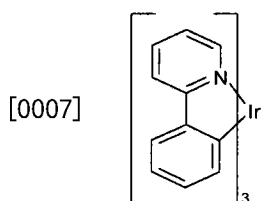
背景技术

[0003] 由于很多原因,利用有机材料的光电器件变得越来越受欢迎。用于制备这样的器件的很多材料比较廉价,因此有机光电器件在相对于无机器件的成本优势方面具有潜力。此外,有机材料的固有特性,例如它们的柔性,可以使得它们良好地适用于特定应用,例如在柔性基片上制造。有机光电器件的实例包括有机发光器件(OLEDs)、有机光电晶体管、有机光伏电池和有机光电探测器。对于OLEDs,有机材料可以具有优于常规材料的性能。例如,有机发光层发射的波长通常可以容易地用合适的掺杂剂进行调整。

[0004] OLEDs利用当跨器件施加电压时发光的有机薄膜。OLEDs正在成为在诸如平板显示、照明和背光的应用中越来越有利的技术。多种OLED材料和构造记载于美国专利No.5,844,363、6,303,238和5,707,745中,它们全部通过引用纳入本文。

[0005] 发磷光分子的一种应用是全色显示器。这样的显示器的工业标准要求适于发射称为“饱和”色彩的特定色彩的像素。特别是,这些标准要求饱和的红、绿和蓝色像素。色彩可以使用CIE坐标度量,它是现有技术中公知的。

[0006] 发绿光分子的一个实例是三(2-苯基吡啶)铱,它记为Ir(ppy)₃,具有式I的结构:



[0008] 在本文的该图以及后面的图中,我们将从氮到金属(此处为Ir)的配位键表示为直线。

[0009] 本文中使用的术语“有机”包括可以用于制备有机光电器件的聚合物材料和小分子有机材料。“小分子”指的是非聚合物的任何有机材料,并且“小分子”实际上可以相当大。在某些情况下小分子可以包含重复单元。例如,使用长链烷基作为取代基并不会将该分子排除在“小分子”类别之外。小分子也可以纳入聚合物中,例如作为聚合物主链的侧挂基团或者作为主链的一部分。小分子也可以充当树枝状化合物的核心结构部分,该化合物包括一系列构建在核心结构部分上的化学壳。树枝状化合物的核心结构部分可以是荧光或磷光小分子发光体。树枝状化合物可以是“小分子”,并且据信目前在OLEDs领域使用的所有树枝

状化合物都是小分子。

[0010] 本文中使用的“顶部”指的是离基片最远，而“底部”指的是离基片最近。在将第一层描述为“位于第二层上”的情况下，第一层距离基片更远。在第一层和第二层之间可以存在其它层，除非明确指出第一层与第二层“接触”。例如，可以将阴极描述为“位于阳极上”，即使其间存在多种有机层。

[0011] 本文中使用的“可溶液处理”指的是能够以溶液或悬浮液形式在液体介质中溶解、分散或输送和/或从液体介质中沉积。

[0012] 当认为配体直接有助于发光材料的光活性性质时，可以将该配体称为“光活性”的。当认为配体不有助于发光材料的光活性性质时，可以将该配体称为“辅助”的，尽管辅助配体可以改变光活性配体的性质。

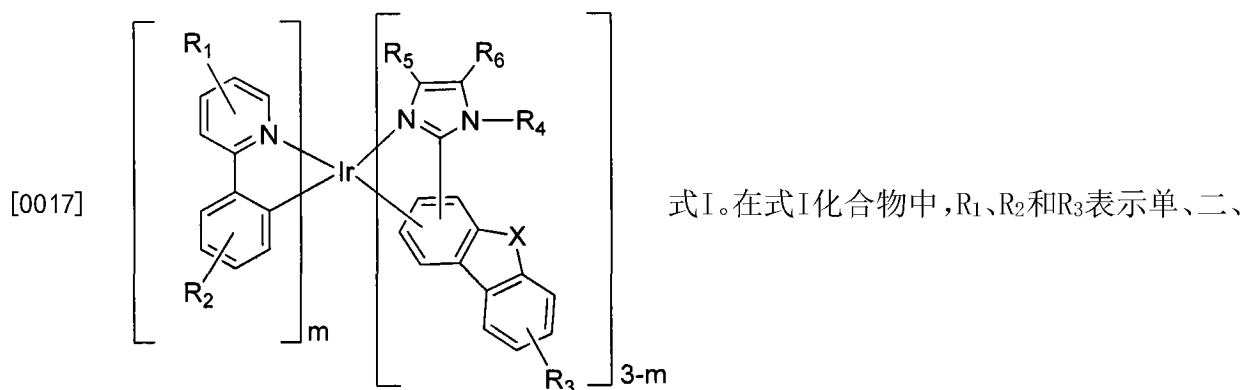
[0013] 如本文中所使用，并且如本领域技术人员通常所理解，第一“最高已占分子轨道”(HOMO)或“最低未占分子轨道”(LUMO)能级“大于”或“高于”第二HOMO或LUMO能级，如果该第一能级更接近于真空能级。由于电离势(IP)作为相对于真空能级的负能量进行测量，因此更高的HOMO能级对应于具有更小的绝对值的IP(负性较低的IP)。类似地，更高的LUMO能级对应于具有更小的绝对值的电子亲和性(EA)(负性较低的EA)。在常规的能级图上，真空能级位于顶部，材料的LUMO能级高于相同材料的HOMO能级。与“较低”的HOMO或LUMO能级相比，“较高”的HOMO或LUMO能级显得更接近该图的顶部。

[0014] 如本文中所使用，并且如本领域技术人员通常所理解，第一功函数“大于”或“高于”第二功函数，如果该第一功函数具有更高的绝对值。因为功函数通常作为相对于真空能级的负数进行测量，这意味着“更高”的功函数更负。在常规的能级图上，真空能级位于顶部，“较高”的功函数表示为沿向下的方向更远离真空能级。因而，HOMO和LUMO能级的定义采用与功函数不同的惯例。

[0015] 关于OLEDs以及上述定义的更多细节，可以见美国专利No.7,279,704，其全部内容通过引用纳入本文。

发明内容

[0016] 提供了具有下式的化合物：

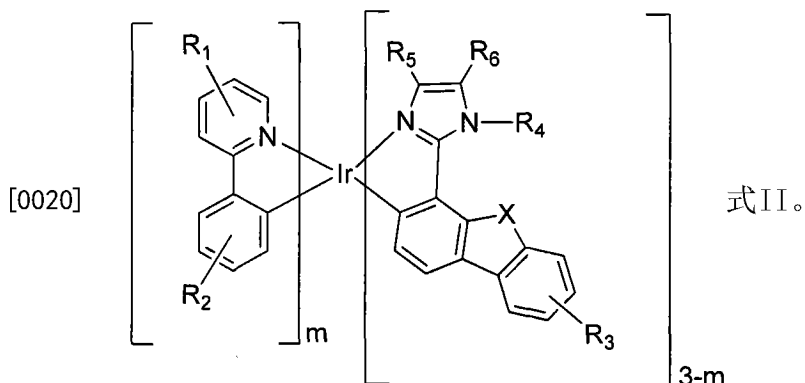


三、四取代或无取代。 R 、 R' 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。任何相邻的 R 、 R' 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 任选地连接， X 选自BR、NR、PR、O、S、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'和GeRR'，

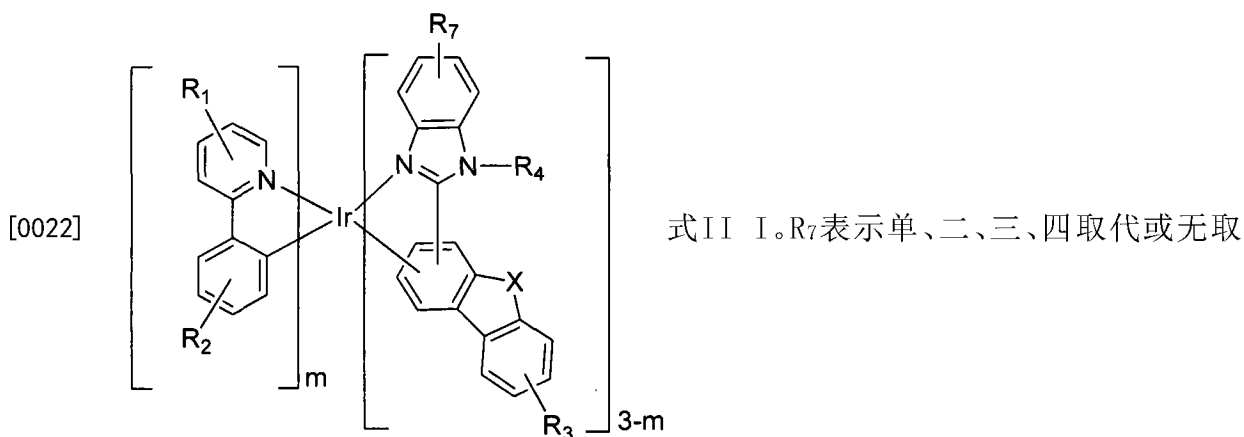
并且其中m为1或2。

[0018] 一方面,X选自S、O、Se和NR^{''};并且其中R^{''}选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、新戊基、环戊基、环己基、苯基、2,6-二甲基苯基和2,6-二异丙基苯基。

[0019] 一方面,该化合物具有下式:

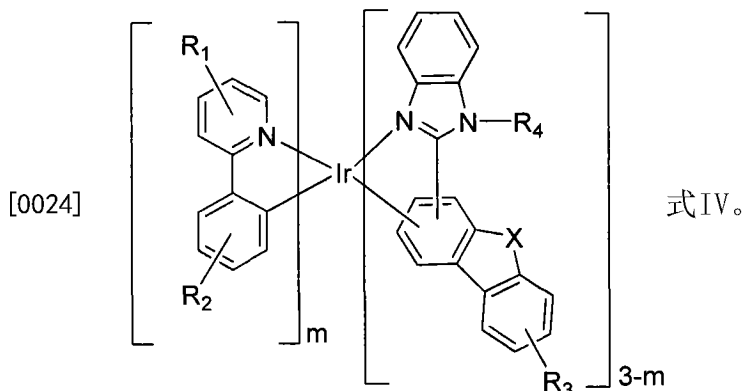


[0021] 一方面,该化合物具有下式:

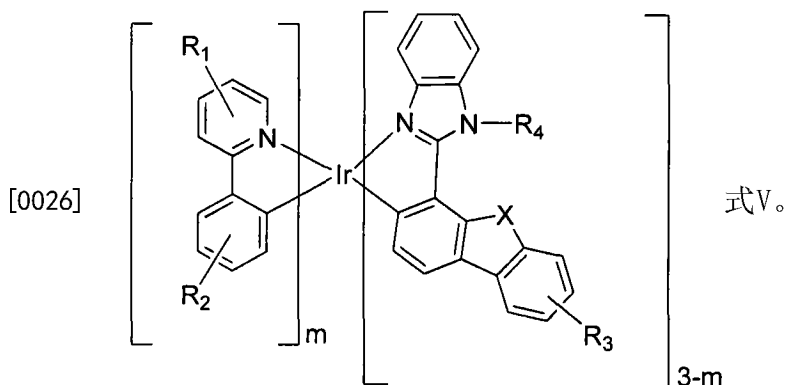


代,并且其中R₇选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

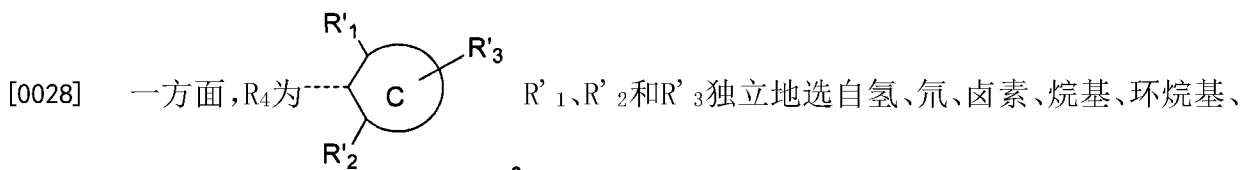
[0023] 一方面,该化合物具有下式:



[0025] 一方面,该化合物具有下式:



[0027] 一方面, m 为 2。一方面, X 为 0。一方面, R_4 为烷基。一方面, R_4 为芳基或取代的芳基。



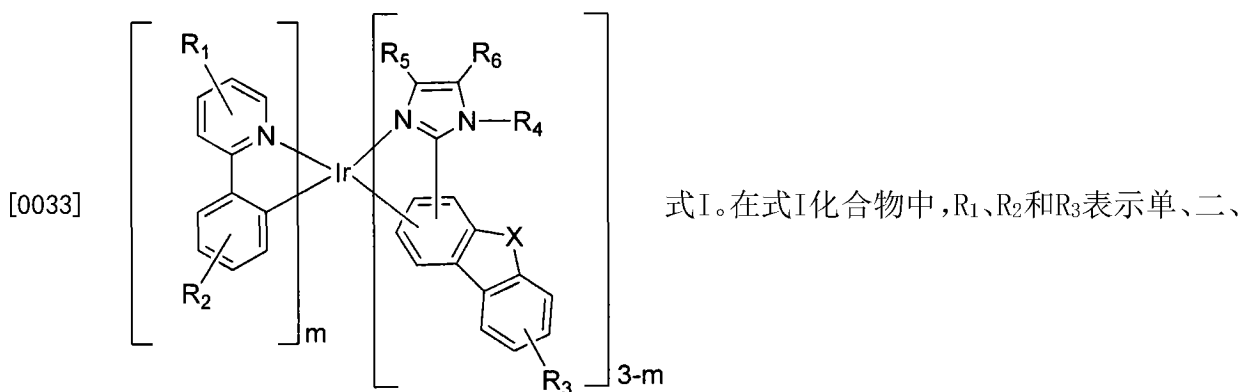
杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。 R'_3 表示单、二、三、四取代或无取代, 并且 R'_1 和 R'_2 的至少之一不是氢或氘。环 C 是 5 元或 6 元碳环或杂环, 并且任何相邻的 R'_1 、 R'_2 和 R'_3 可以任选地连接形成环。

[0029] 一方面, R'_1 和 R'_2 均不是氢或氘。另一方面, R'_1 、 R'_2 和 R'_3 独立地选自氢、氘、甲基、乙基、异丙基、异丁基、新戊基、环戊基、环己基、苯基及其组合。

[0030] 一方面, R_1 和 R_2 独立地选自氢、氘、烷基、环烷基及其组合。

[0031] 一方面, 该化合物选自化合物 1-X 至化合物 30-X。

[0032] 一方面, 提供第一器件。该第一器件包含第一有机发光器件, 该第一有机发光器件进一步包含阳极、阴极以及位于阳极和阴极之间的有机层, 该有机层包含具有下式的化合物:



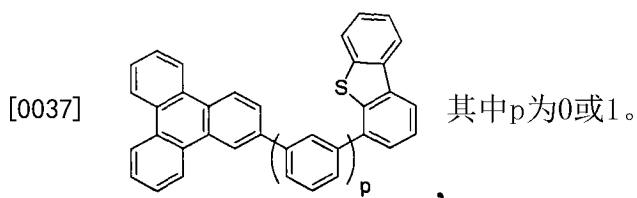
三、四取代或无取代。 R 、 R' 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。任何相邻的 R 、 R' 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 任选地连接, X 选自 BR 、 NR 、 PR 、 O 、 S 、 Se 、 $C=O$ 、 $S=O$ 、 SO_2 、 CRR' 、 $SiRR'$ 和 $GeRR'$, 并且其中 m 为 1 或 2。

[0034] 一方面, 该第一器件为消费产品。一方面, 该第一器件为有机发光器件。一方面, 该

第一器件包含照明板。一方面,该有机层是发光层并且该化合物是发光掺杂剂。另一方面,该有机层是发光层并且该化合物是非发光掺杂剂。

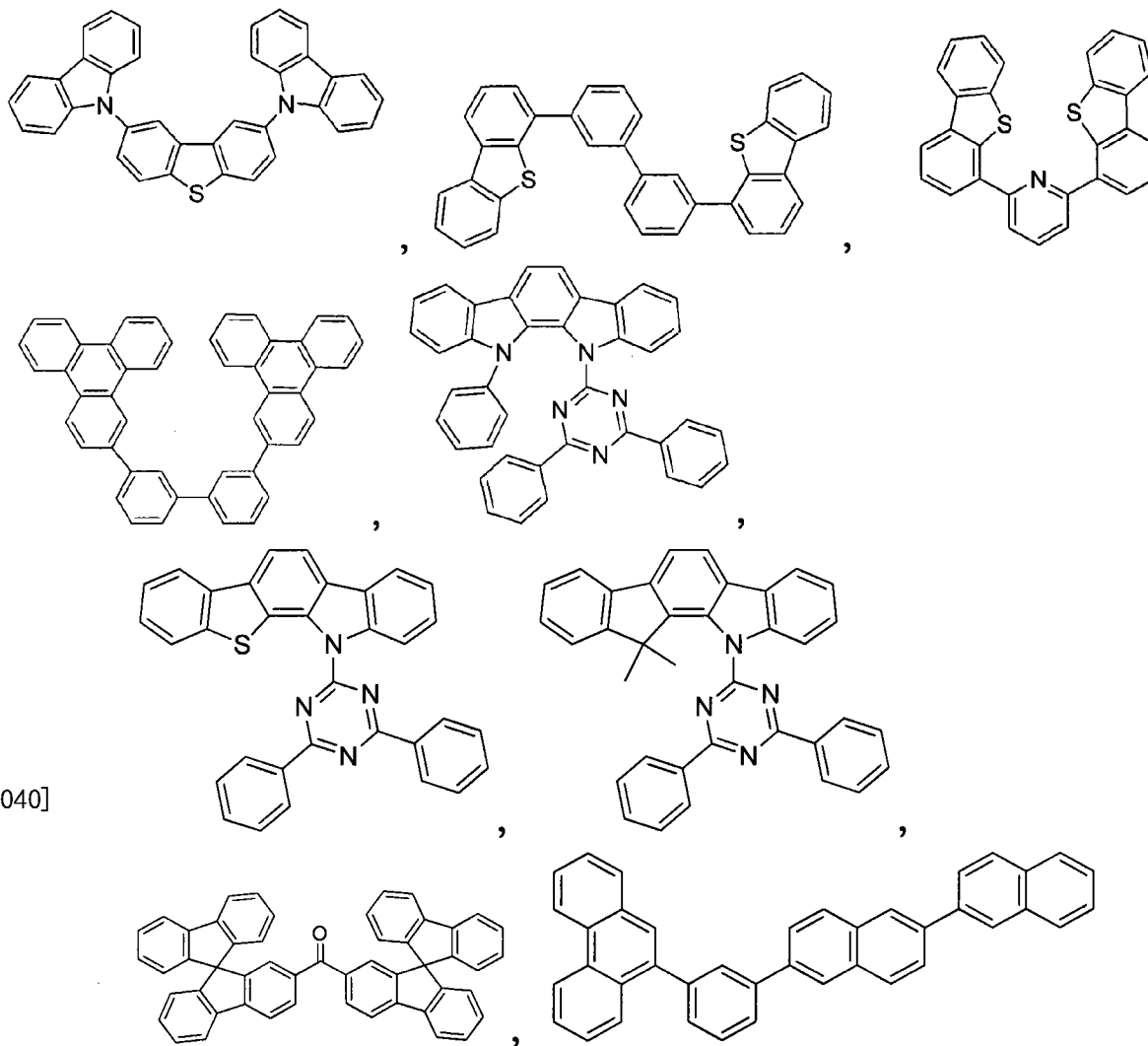
[0035] 一方面,该有机层进一步包含主体。一方面,该主体包含含有苯并稠合的噻吩或苯并稠合的呋喃的三亚苯,其中主体中的任何取代基是独立地选自 C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C\equiv CHC_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n}-Ar_1$ 的未稠合取代基,或者无取代,其中n为1至10,并且其中 Ar_1 和 Ar_2 独立地选自苯、联苯、萘、三亚苯、呋唑及其杂芳族类似物。

[0036] 一方面,该主体包含具有下式的一种或多种化合物:



[0038] 一方面,该主体选自:

[0039]



[0041] 及其组合。一方面,该主体包含金属配合物。

附图说明

[0042] 图1示出有机发光器件。

[0043] 图2示出不具有单独的电子传输层的倒置的有机发光器件。

[0044] 图3示出式I的化合物。

具体实施方式

[0045] 通常, OLED包括位于阳极和阴极之间并且与阳极和阴极电连接的至少一个有机层。当施加电流时, 阳极向有机层中注入空穴, 阴极向有机层中注入电子。注入的空穴和电子各自向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴局限于同一分子中时, 形成“激子”, 它是具有激发能态的局域化的电子-空穴对。当激子通过发光机理弛豫时, 发射出光。在一些情况下, 激子可以局域化在激发体或激发复合体上。也可以发生非辐射机理, 例如热弛豫, 但是通常将其视为不合需要的。

[0046] 最初的OLEDs使用从其单线态发光(“荧光”)的发光分子, 例如美国专利No. 4, 769, 292中所公开, 其全部内容通过引用纳入本文中。荧光发射通常发生在小于10纳秒的时间范围内。

[0047] 最近, 已展示了具有从三线态发光(“磷光”)的发光材料的OLEDs。见Baldo等人的“Highly Efficient Phosphorescent Emission From Organic Electroluminescent Devices”(有机电致发光器件的高效磷光发射), Nature, 第395卷, 151-154, 1998; (“Baldo-I”)和Baldo等人的“Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence”(基于电磷光的极高效绿色有机发光器件), Appl. Phys. Lett., 第75卷, 第3期, 4-6 (1999) (“Baldo-II”), 它们全部通过引用纳入本文。磷光更详细地记载于美国专利No. 7, 279, 704的第5-6栏, 其通过引用纳入本文。

[0048] 图1显示了有机发光器件100。这些图不一定按比例绘制。器件100可以包括基片110、阳极115、空穴注入层120、空穴传输层125、电子阻挡层130、发光层135、空穴阻挡层140、电子传输层145、电子注入层150、保护层155和阴极160。阴极160是具有第一导电层162和第二导电层164的复合阴极。器件100可以通过将上述层按顺序沉积而制备。这些不同的层的性质和功能以及材料实例更具体地记载于US7, 279, 704的第6-10栏中, 其通过引用纳入本文。

[0049] 可以获得这些层中的每种的更多实例。例如, 柔性且透明的基片-阳极组合公开于美国专利No. 5, 844, 363中, 其全部内容通过引用纳入本文。p型掺杂的空穴传输层的一个实例是以50:1的摩尔比用F4-TCNQ掺杂的m-MTDATA, 公开于美国专利申请公布No. 2003/0230980中, 其全部内容通过引用纳入本文。发光材料和主体材料的实例公开于Thompson等人的美国专利No. 6, 303, 238中, 其全部内容通过引用纳入本文。n型掺杂的电子传输层的一个实例是以1:1的摩尔比用Li掺杂的BPhen, 公开于美国专利申请公布No. 2003/0230980中, 其全部内容通过引用纳入本文。美国专利No. 5, 703, 436和5, 707, 745 (其全部内容通过引用纳入本文) 公开了包括复合阴极的阴极的实例, 其具有金属如Mg:Ag的薄层, 具有覆盖的透明导电溅射沉积ITO层。阻挡层的理论和用途更详细地记载于美国专利No. 6, 097, 147和美国专利申请公布No. 2003/0230980中, 其全部内容通过引用纳入本文中。注入层的实例提供

于美国专利申请公布No.2004/0174116中,其全部内容通过引用纳入本文。关于保护层的说明可以见于美国专利申请公布No.2004/0174116中,其全部内容通过引用纳入本文。

[0050] 图2显示了倒置OLED200。该器件包括基片210、阴极215、发光层220、空穴传输层225和阳极230。器件200可以通过按顺序沉积所述层而制备。因为大多数常规OLED构造具有位于阳极上的阴极,而器件200具有位于阳极230下的阴极215,因此可以将器件200称为“倒置”OLED。与针对器件100所说明的类似的材料可以用于器件200的相应的层中。图2提供了如何将某些层从器件100的结构中省略的实例。

[0051] 图1和2所示的简单分层结构以非限制性实例的方式提供,并且应当理解,本发明的实施方案可以与很多种其它结构结合使用。所述的具体材料和结构是示例性的,并且可以使用其它材料和结构。基于设计、性能和成本因素,可以通过以不同方式将上述多种层相结合或者将层完全省略而获得功能性OLEDs。也可以包括未明确说明的其它层。可以使用明确说明的材料以外的材料。尽管本文中提供的很多实例将很多层描述成包含单一的材料,但是应当理解,可以使用材料的组合,例如主体与掺杂剂的混合物或者更一般的混合物。另外,层可以具有多个亚层。本文中给予各种层的名称并不打算具有严格的限制性。例如在器件200中,空穴传输层225传输空穴并向发光层220中注入空穴,并且可以描述为空穴传输层或空穴注入层。在一种实施方案中,OLED可以被描述为具有位于阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包含单一的层,或者可以进一步包含如针对图1和2中所述的不同有机材料的多个层。

[0052] 也可以使用未明确说明的结构和材料,例如包括聚合物材料的OLEDs (PLEDs),例如Friend等人的美国专利No.5,247,190中所公开的,其全部内容通过引用纳入本文中。作为进一步的实例,可以使用具有单个有机层的OLEDs。OLEDs可以叠置,例如如Forrest等人的美国专利No.5,707,745中所述,其全部内容通过引用纳入本文中。OLED结构可以偏离图1和2中所示的简单的层状结构。例如,基片可以包括成角的反射表面以改善外耦合(out-coupling),例如Forrest等人的美国专利No.6,091,195中所记载的平台(mesa)结构和/或Bulovic等人的美国专利No.5,834,893中所记载的陷阱(pi t)结构,其全部内容通过引用纳入本文中。

[0053] 除非另外说明,各种实施方案的任何层可以通过任何合适的方法沉积。对于有机层,优选方法包括热蒸发、喷墨,例如如美国专利No.6,013,982和6,087,196中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;有机气相沉积(OVPD),例如如Forrest等人的美国专利No.6,337,102中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;以及通过有机气相喷涂(OVJP)的沉积,例如如美国专利申请No.10/233,470中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中。其它合适的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的方法。基于溶液的方法优选在氮气或惰性气氛中进行。对于其它层,优选方法包括热蒸发。优选的成图案方法包括通过掩模沉积、冷焊,例如如美国专利No.6,294,398和6,468,819中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;以及与某些沉积方法如喷墨和OVJD相关的成图案方法。也可以使用其它方法。可以对待沉积的材料进行改性以使它们与具体的沉积方法相容。例如,可以在小分子中使用取代基例如支化或非支化的并优选含有至少3个碳的烷基和芳基,以增强它们进行溶液处理的能力。可以使用具有20个或更多个碳的取代基,3至20个碳是优选范围。具有非对称结构的材料可以比具有对称结构的材料具有更好的可溶液处理性,因为非对称材料可以具有较低的重结晶倾

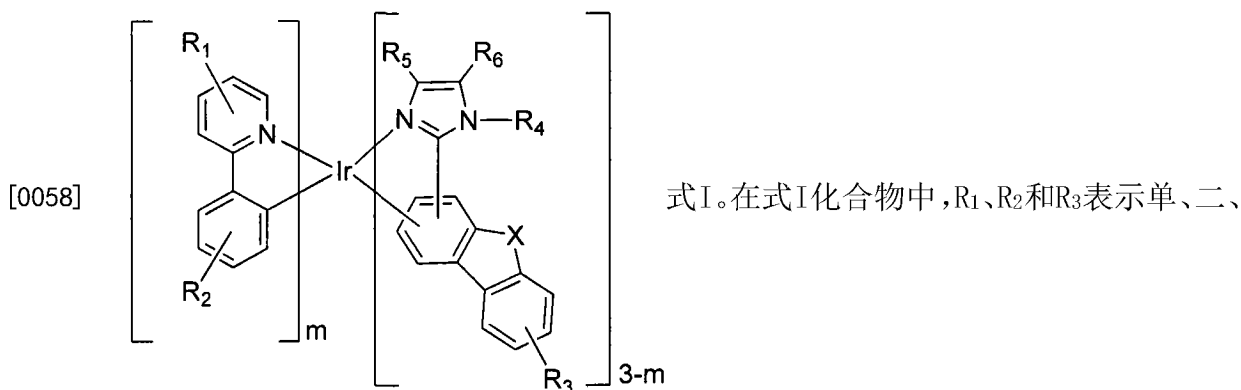
向。树枝状化合物取代基可以用于提高小分子进行溶液处理的能力。

[0054] 根据本发明的实施方案制备的器件可以纳入很多种消费产品中,包括平板显示器、计算机监视器、电视、广告牌、室内或室外照明灯和/或信号灯、危险警告显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、移动电话、个人数字助理(PDAs)、笔记本电脑、数码相机、可携式摄像机、取景器、微型显示器、交通工具、大面积墙、剧场或体育场屏幕或标志。多种控制机制可以用于控制根据本发明制备的器件,包括无源矩阵和有源矩阵。很多器件拟用于对人体而言舒适的温度范围内,例如18℃至30℃,更优选室温(20至25℃)。

[0055] 本文中记载的材料和结构可以应用于除OLEDs以外的器件中。例如,其它光电器件如有机太阳能电池和有机光电探测器可以使用这些材料和结构。更一般地说,有机器件例如有机晶体管可以使用这些材料和结构。

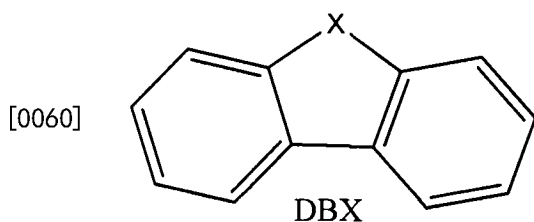
[0056] 术语卤、卤素、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳烷基(arylky1)、杂环基团、芳基、芳香基团和杂芳基是本领域已知的,并且定义于US7,279,704的第31-32栏中,该专利通过引用纳入本文中。

[0057] 提供了具有下式的化合物:



三、四取代或无取代。R、R'、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅和R₆独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。任何相邻的R、R'、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅和R₆任选地连接,X选自BR、NR、PR、O、S、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'和GeRR',并且其中m为1或2。

[0059] 已出人意料地发现,将ppy(2-苯基吡啶)和DBX-咪唑或DBX-苯并咪唑配体结合以形成文献中未知的杂配位铱配合物得到具有出色性能的化合物。术语DBX指的是下面所示的结构,其中X可以是本文中公开的任何原子或基团,并且其中DBX环可以也如本文中所公开进一步取代。

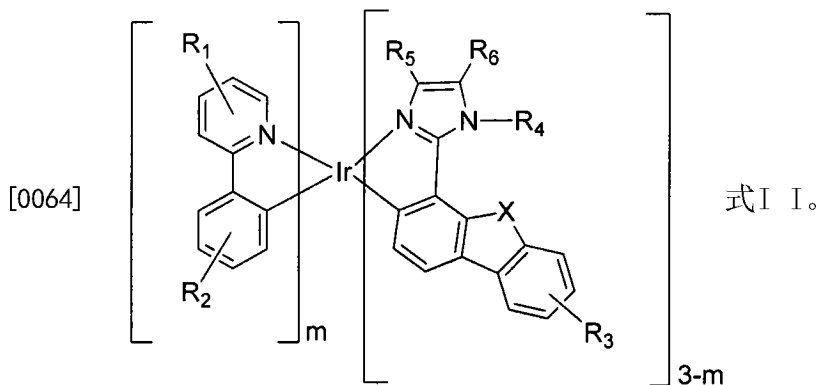


[0061] 因而,例如,DBT是二苯并噻吩(X=S),并且DBF是二苯并呋喃(X=O)。式I化合物当纳入到OLED器件中时可以得到具有改善的效率和寿命的器件。可以调节式I化合物以发射

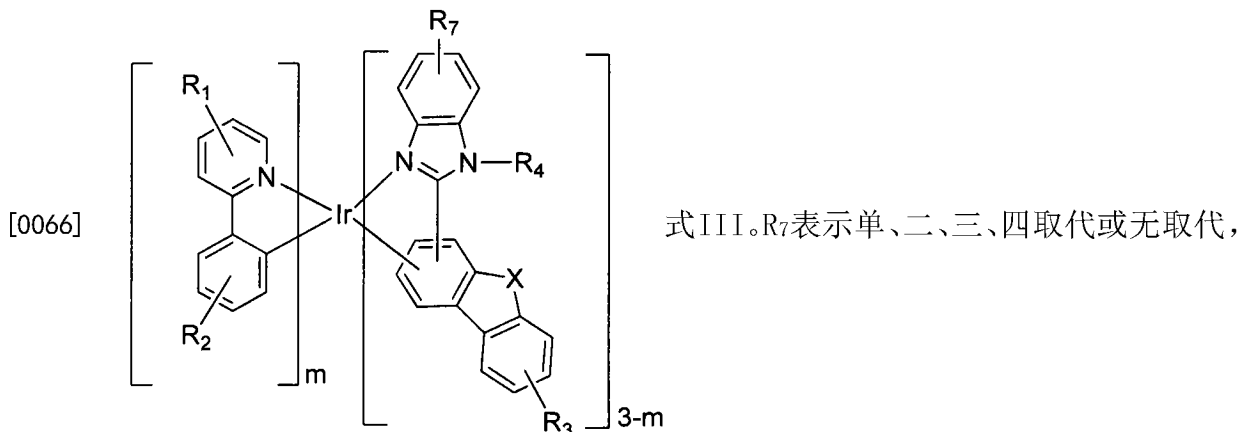
更饱和的绿色。

[0062] 在一种实施方案中,X选自S、O、Se和NR^{''};并且其中R^{''}选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、新戊基、环戊基、环己基、苯基、2,6-二甲基苯基和2,6-二异丙基苯基。

[0063] 在一种实施方案中,该化合物具有下式:

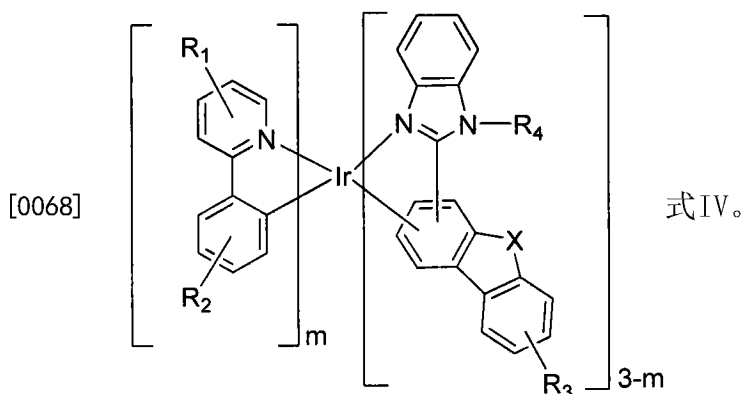


[0065] 在一种实施方案中,该化合物具有下式:

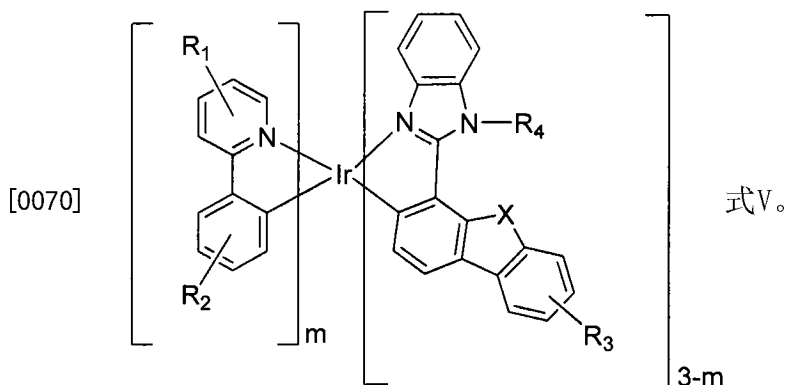


并且其中R₇选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

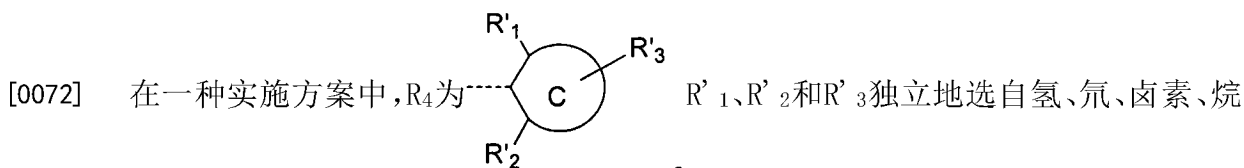
[0067] 在一种实施方案中,该化合物具有下式:



[0069] 在一种实施方案中,该化合物具有下式:



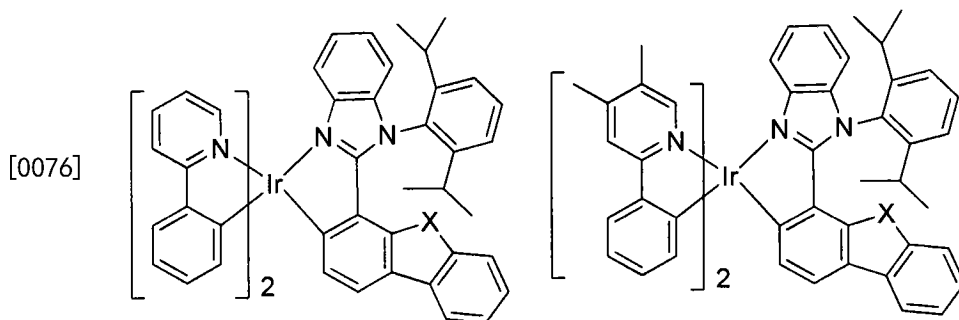
[0071] 在一种实施方案中, m 为 2。在一种实施方案中, X 为 O。在一种实施方案中, R_4 为烷基。在一种实施方案中, R_4 为芳基或取代的芳基。



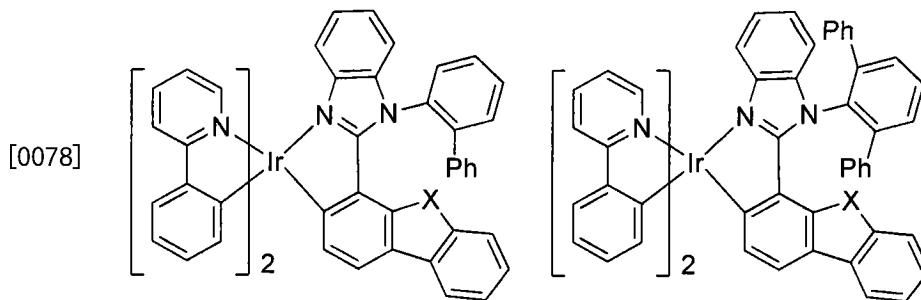
[0073] 在一种实施方案中, R'_1 和 R'_2 均不是氢或氘。另一方面, R'_1 、 R'_2 和 R'_3 独立地选自氢、氘、甲基、乙基、异丙基、异丁基、新戊基、环戊基、环己基、苯基及其组合。

[0074] 在一种实施方案中, R_1 和 R_2 独立地选自氢、氘、烷基、环烷基及其组合。

[0075] 在一种实施方案中, 该化合物选自:

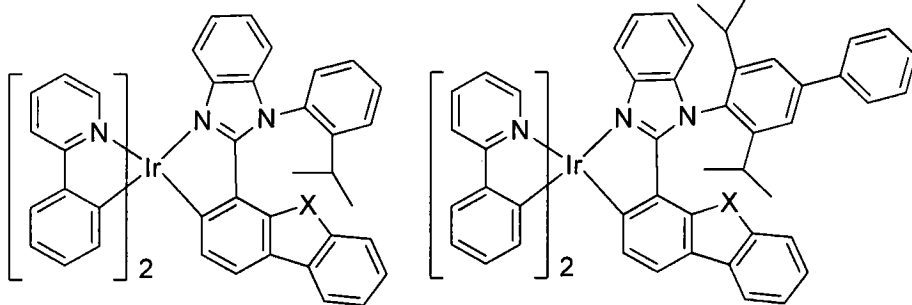


[0077] 化合物 1-X, 化合物 2-X,



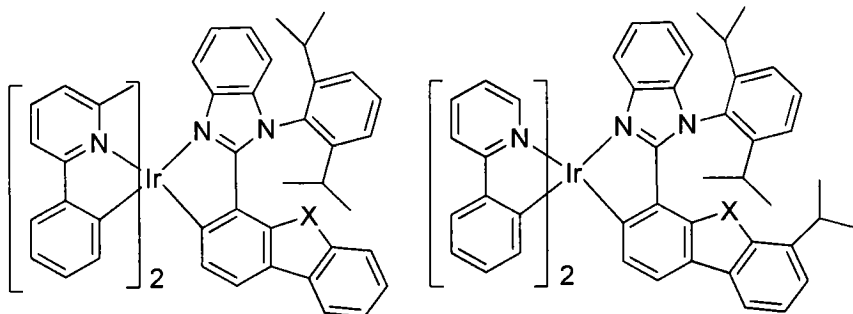
[0079] 化合物 3-X, 化合物 4-X,

[0080]



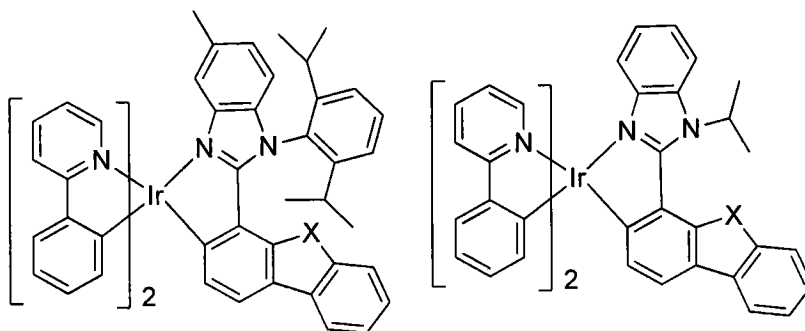
[0081] 化合物5-X, 化合物6-X,

[0082]



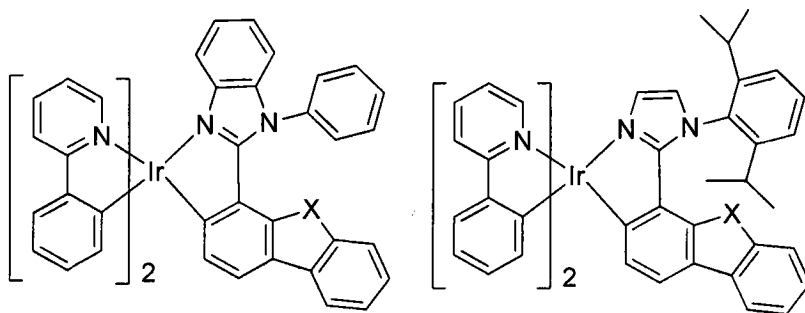
[0083] 化合物7-X, 化合物8-X,

[0084]



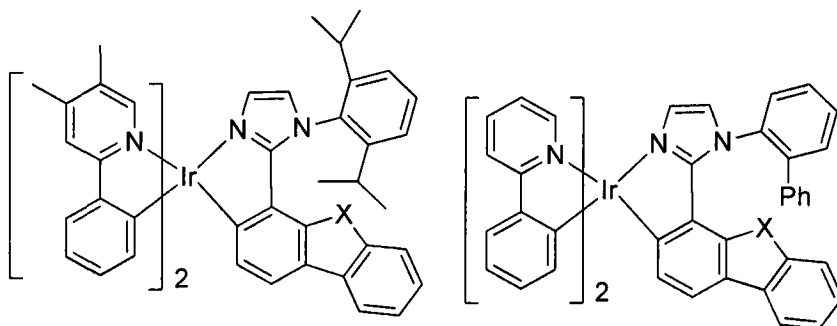
[0085] 化合物9-X, 化合物10-X,

[0086]

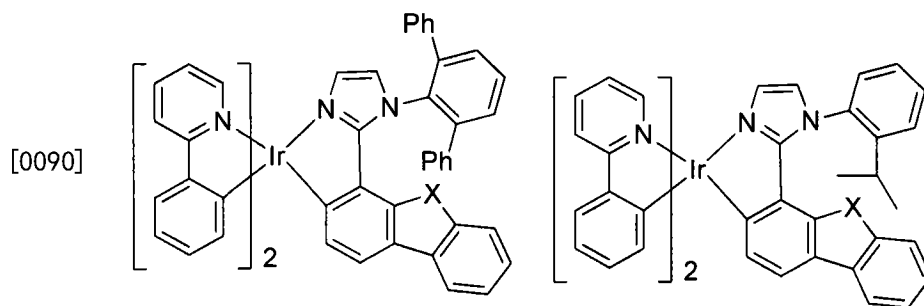


[0087] 化合物11-X, 化合物12-X,

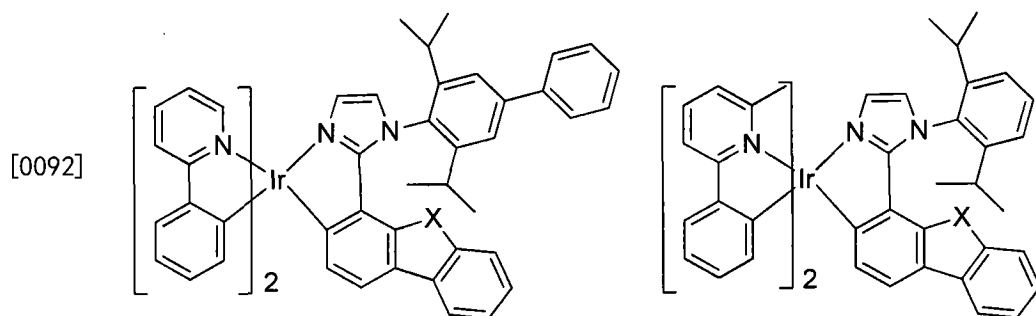
[0088]



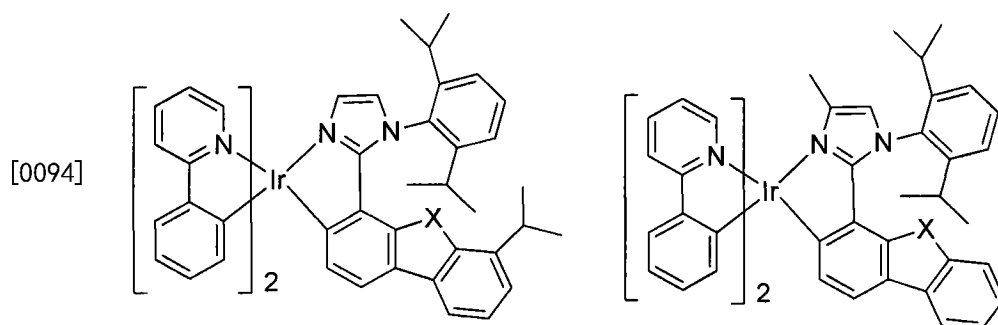
[0089] 化合物13-X, 化合物14-X,



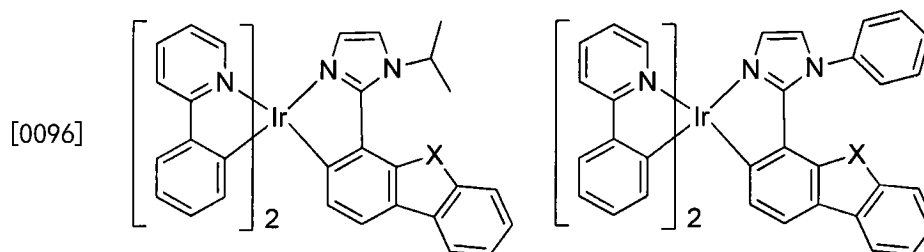
[0091] 化合物15-X, 化合物16-X,



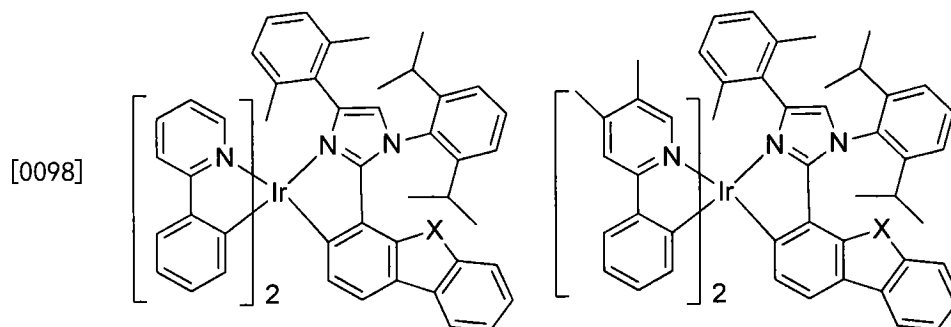
[0093] 化合物17-X, 化合物18-X



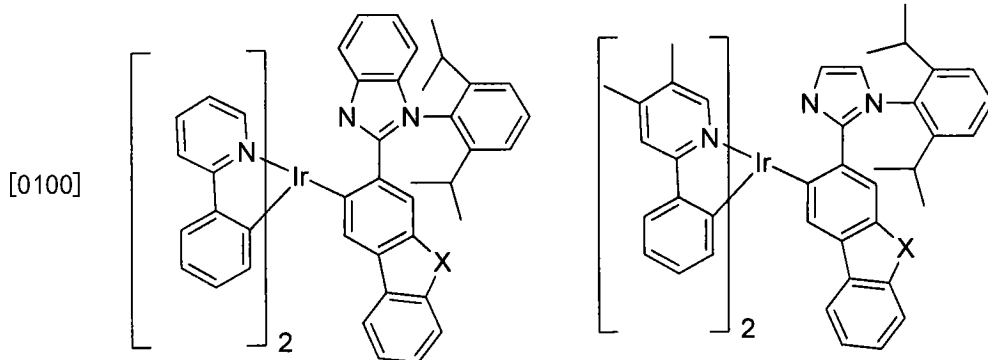
[0095] 化合物19-X, 化合物20-X,



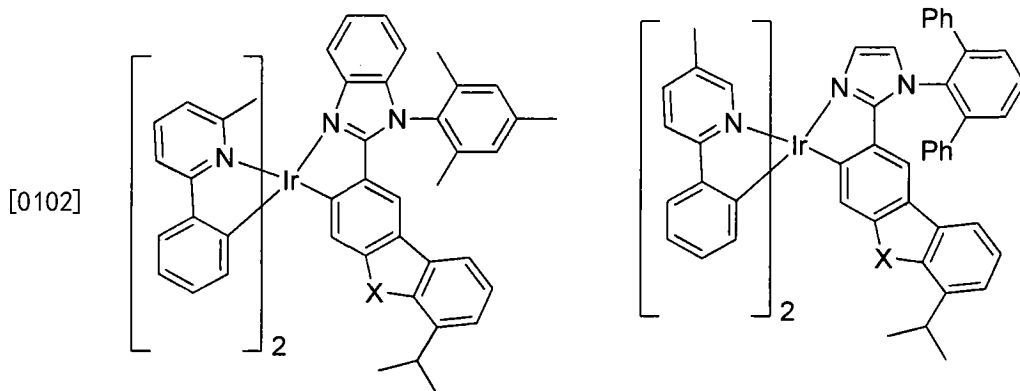
[0097] 化合物21-X, 化合物22-X,



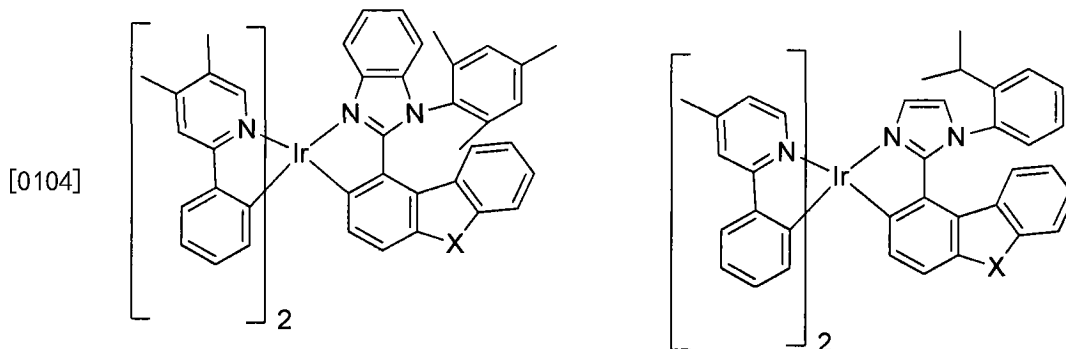
[0099] 化合物23-X, 化合物24-X,



[0101] 化合物25-X, 化合物26-X,



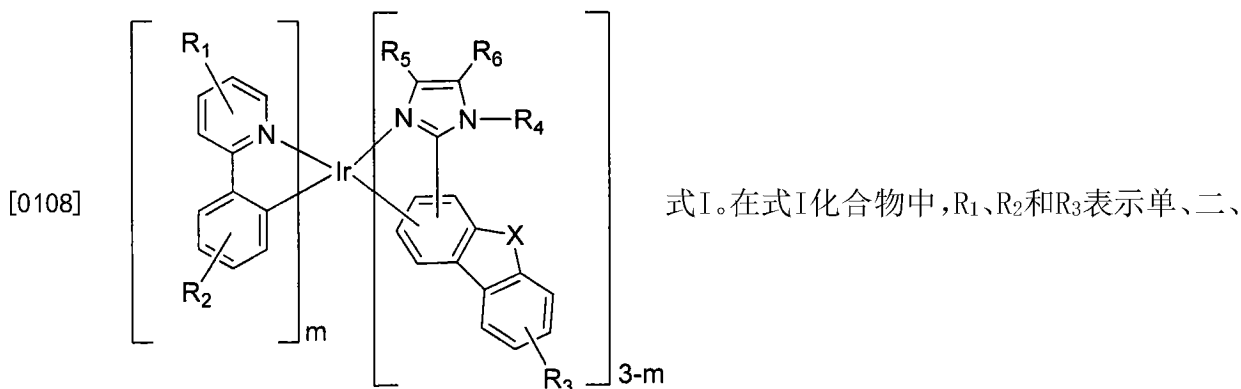
[0103] 化合物27-X, 化合物28-X,



[0105] 化合物29-X以及化合物30-X。

[0106] 在化合物1-X至30-X表示的化合物中,X可以表示本文中公开的原子或基团。当X为具体原子时,具体化合物的名称对应于X原子的种类。因而,当X=O时,化合物1-X称为化合物1-0,并且当X=S时,化合物1-X称为化合物1-S,等等。相同的命名规则可以用于以上所述的任何其它化合物。

[0107] 在一种实施方案中,提供第一器件。该第一器件包含第一有机发光器件,该第一有机发光器件进一步包含阳极、阴极以及位于阳极和阴极之间的有机层,该有机层包含具有下式的化合物:

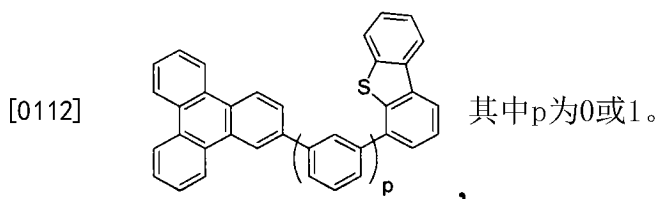


三、四取代或无取代。 R 、 R' 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。任何相邻的 R 、 R' 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 任选地连接， X 选自 BR 、 NR 、 PR 、 O 、 S 、 Se 、 $C=O$ 、 $S=O$ 、 SO_2 、 CRR' 、 $SiRR'$ 和 $GeRR'$ ，并且其中 m 为1或2。在一种实施方案中， X 选自 BR 、 NR 、 PR 、 O 、 S 、 Se 、 $C=O$ 、 $S=O$ 、 SO_2 、 CRR' 、 $SiRR'$ 和 $GeRR'$ 。

[0109] 在一种实施方案中，该第一器件为消费产品。在一种实施方案中，该第一器件为有机发光器件。在一种实施方案中，该第一器件包含照明板。在一种实施方案中，该有机层是发光层并且该化合物是发光掺杂剂。在另一种实施方案中，该有机层是发光层并且该化合物是非发光掺杂剂。

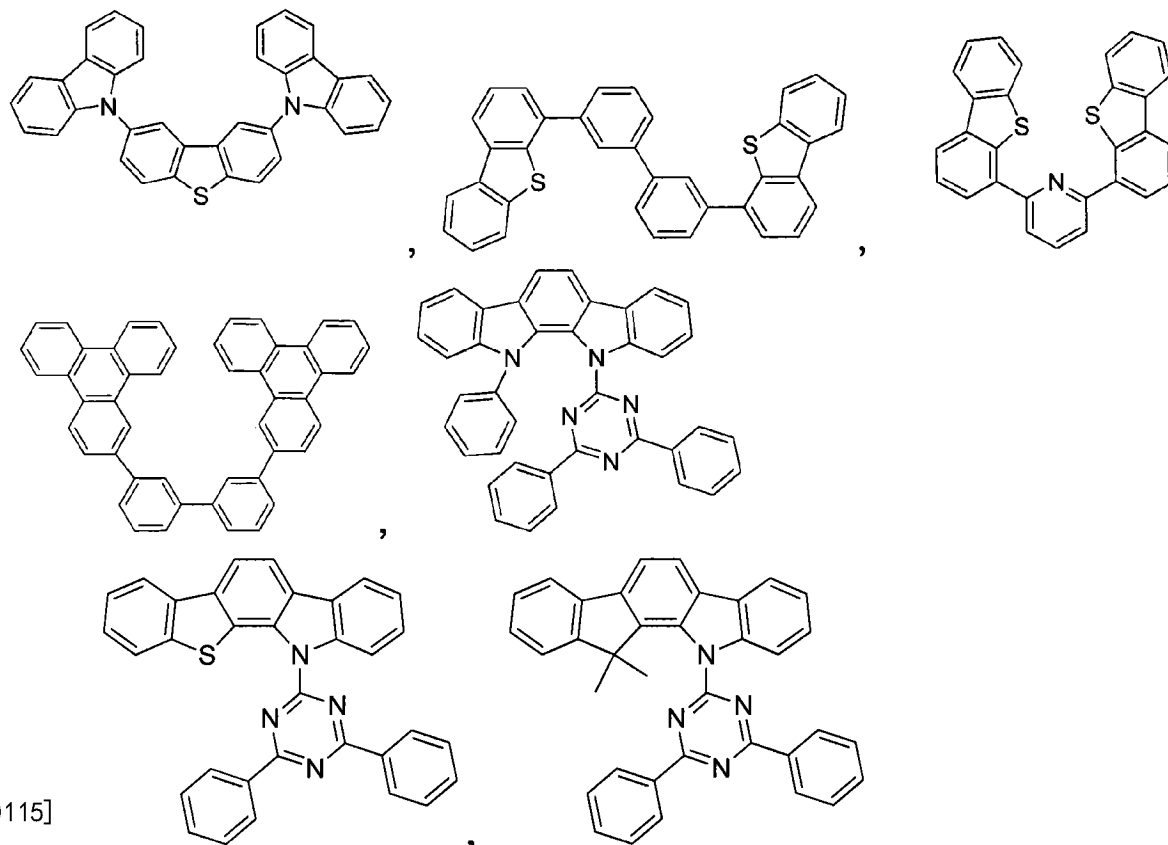
[0110] 在一种实施方案中，该有机层进一步包含主体。在一种实施方案中，该主体包含含有苯并稠合的噻吩或苯并稠合的呋喃的三亚苯，其中主体中的任何取代基是独立地选自 C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C\equiv CHC_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n}-Ar_1$ 的未稠合取代基，或者无取代，其中 n 为1至10，并且其中 Ar_1 和 Ar_2 独立地选自苯、联苯、萘、三亚苯、咔唑及其杂芳族类似物。

[0111] 在一种实施方案中，该主体包含具有下式的一种或多种化合物：

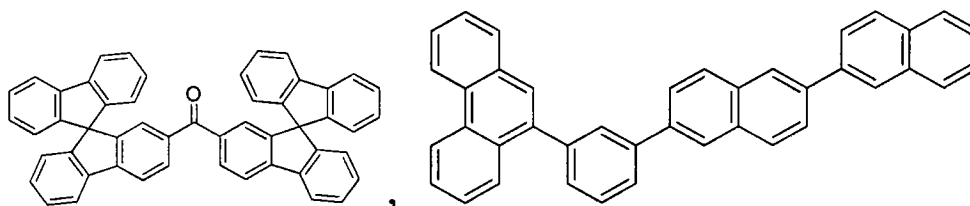


[0113] 在一种实施方案中，该主体选自：

[0114]



[0115]



[0116] 及其组合。在一种实施方案中,该主体包含金属配合物。

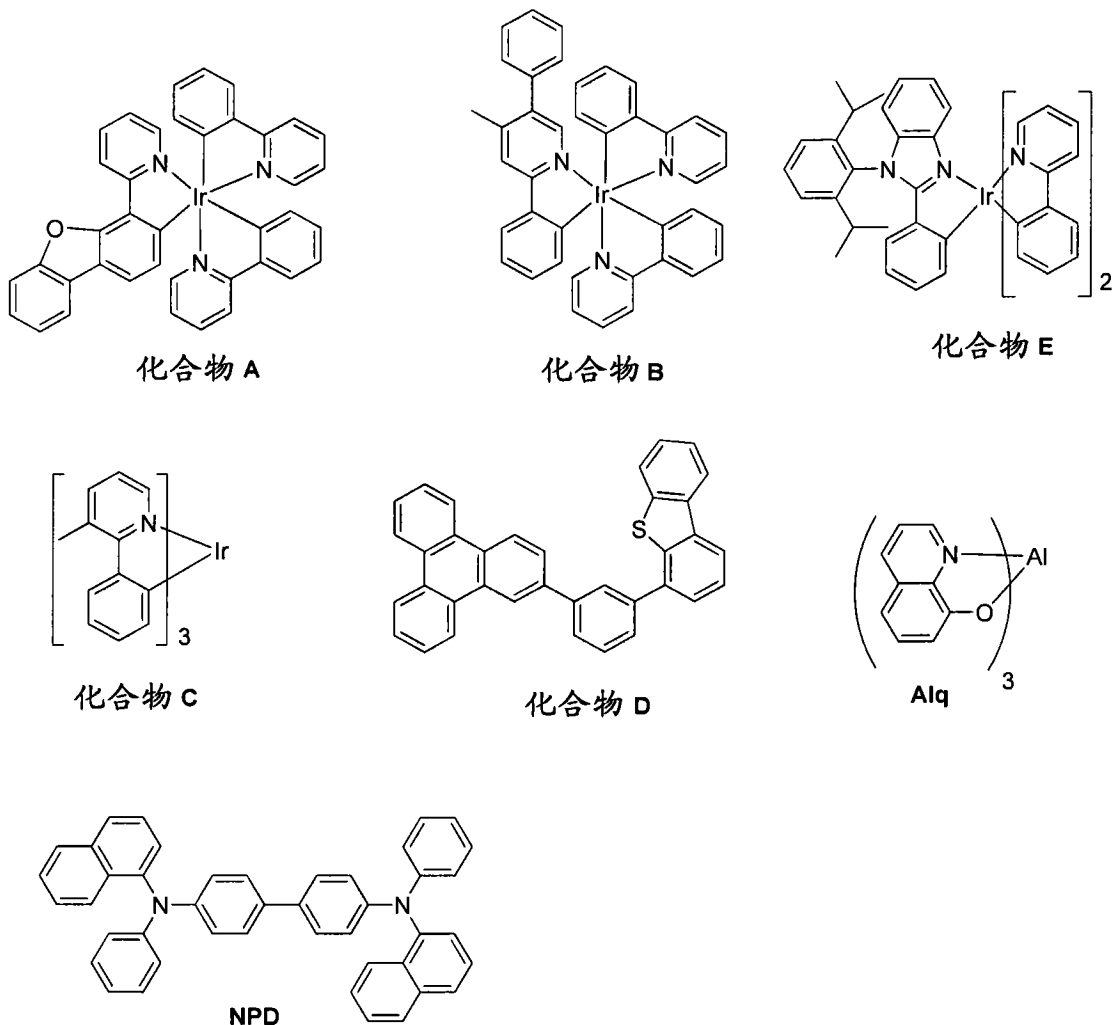
[0117] 器件实施例

[0118] 所有的器件实施例均通过高真空($<10^{-7}$ Torr)热蒸发制作。阳极电极为**1200Å**的氧化铟锡(ITO)。阴极由**10Å**LiF和随后的**1000Å**Al组成。所有器件用玻璃盖封装,该玻璃盖在制作后立即在氮气手套箱(<1 ppm的 H_2O 和 O_2)中用环氧树脂密封,并将吸湿剂加入包装内。

[0119] 器件实施例的有机叠层从ITO表面开始依次由作为空穴注入层(HIL)的**100 Å**化合物B或C、作为空穴传输层(HTL)的**300Å**4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPD)、作为发光层(EML)的掺杂于作为主体的化合物D中的**300Å**本发明化合物(7、10、13wt%的式I化合物)、作为阻挡层(BL)的**50Å**化合物D、作为ETL的**450Å**Alq₃(三-8-羟基喹啉铝)组成。使用化合物A或E的对比实施例与器件实施例类似地制造,不同之处在于将化合物A或E用作EML中的发射体。

[0120] 来自这些器件的器件结构和数据汇总于表1和表2中。本文中使用的化合物A、B、C、D和E具有下列结构:

[0121]



[0122] 表1: 本发明化合物和对比化合物A和B的器件结构

[0123]

实施例	HIL	HTL	EML (300Å, 掺杂%)	BL	ETL
对比实施例 1	化合物 C 100 Å	NPD 300 Å	化合物 D	化合物 A 7%	化合物 D 50 Å
对比实施例 2	化合物 C 100 Å	NPD 300 Å	化合物 D	化合物 A 10%	化合物 D 50 Å
对比实施例 3	化合物 C 100 Å	NPD 300 Å	化合物 D	化合物 A 13%	化合物 D 50 Å
对比实施例 4	化合物 C 100 Å	NPD 300 Å	化合物 D	化合物 E 7%	化合物 D 50 Å
对比实施例 5	化合物 C 100 Å	NPD 300 Å	化合物 D	化合物 E 10%	化合物 D 50 Å
实施例 1	化合物 B 100 Å	NPD 300 Å	化合物 D	化合物 1 7%	化合物 D 50 Å
实施例 2	化合物 B 100 Å	NPD 300 Å	化合物 D	化合物 A 10%	化合物 D 50 Å

[0124] 表2: 本发明化合物和对比化合物的VTE器件数据

[0125]

	x	y	$\lambda_{\max}$ (nm)	FWHM (nm)	电压 (V)	LE (Cd/A)	EQE (%)	PE (lm/W)	LT80% (h)
对比实施例 1 化合物 A	0.359	0.611	530	66	6.5	59.4	15.9	28.8	169
对比实施例 2 化合物 A	0.363	0.609	530	66	6.1	57.3	15.4	29.4	177
对比实施例 3 化合物 A	0.364	0.608	530	66	6.1	52.6	14.1	27.0	168
对比实施例 4 化合物 E	0.320	0.622	519	71	6.1	50.4	14	26.1	200
对比实施例 5 化合物 E	0.325	0.620	519	72	5.7	50.5	14	27.6	270
实施例 1 化合物 1-0	0.372	0.601	528	68	6.2	62.4	17.1	31.4	219.3
实施例 2 化合物 1-0	0.372	0.602	528	66	5.5	70.7	19.3	40.6	248.0

[0126] 表2是器件数据的汇总。发光效率(LE)、外量子效率(EQE)和功率效率(PE)在1000nits下测量,寿命(LT80%)定义为器件在40mA/cm²的恒定电流密度下衰减至其初始亮度的80%所需的时间。

[0127] 从表2可以看出,在10%的掺杂浓度下(实施例2),式I化合物例如化合物1-0的外量子效率EQE(19.3%)、发光效率LE(70.7Cd/A)、80%寿命LT_{80%}(248小时)和功率效率PE(40.6lm/W)均高于在7%、10%和13%的所有三种掺杂浓度下的相应的对比化合物A-E(对比实施例1至5),除了对比实施例5的寿命LT_{80%}(270小时)。类似地,当与对比化合物A至E(对比实施例1至5)比较时,可以发现在7%的较低掺杂浓度下(实施例1)化合物1-0的更高的EQE、LE、LT_{80%}和PE。这些数据清楚地证明,式I化合物例如化合物1-0是比对比化合物A和E更有效、寿命更长的发射体。

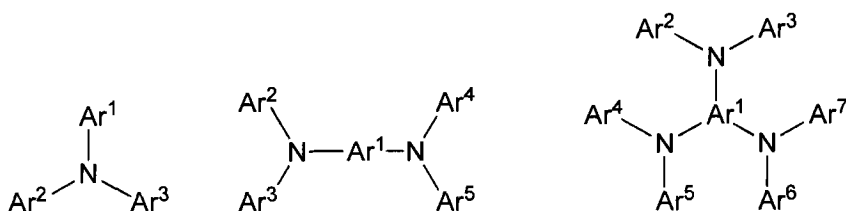
[0128] 与其它材料的组合

[0129] 本文中所述的可以用于有机发光器件中的特定层的材料可以与器件中存在的多种其它材料组合使用。例如,本文中公开的发光掺杂剂可以与多种主体、传输层、阻挡层、注入层、电极和可以存在的其它层组合使用。所述的或下述的材料是可以与本文中公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例,本领域技术人员可以容易地查阅文献来确定可以组合使用的其它材料。

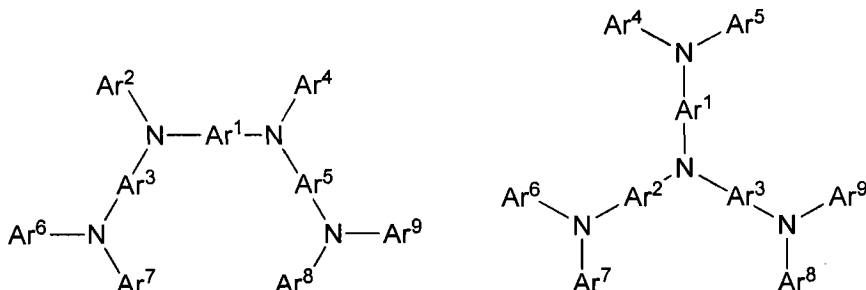
[0130] HIL/HTL:

[0131] 用于本发明中的空穴注入/传输材料不受特别的限制,并且可以使用任何化合物,只要该化合物通常用作空穴注入/传输材料。该材料的实例包括但不限于:酞氰或卟啉衍生物;芳族胺衍生物;吡啶并咪唑衍生物;含有氟代烃的聚合物;具有导电性掺杂剂的聚合物;导电聚合物,例如PEDOT/PSS;衍生自诸如膦酸和硅烷衍生物的化合物的自组装单体;金属氧化物衍生物,例如MoO_x;p型半导体有机化合物,例如1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯六腈;金属配合物,以及可交联化合物。

[0132] 用于HIL或HTL中的芳族胺衍生物的实例包括但不限于下列一般结构:



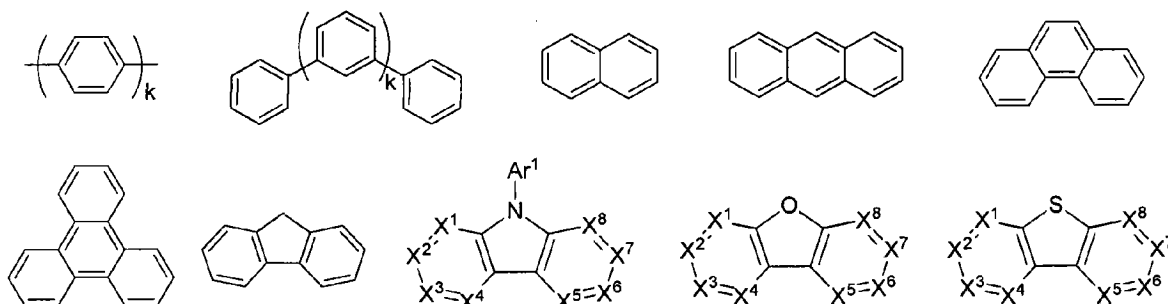
[0133]



[0134] Ar^1 至 Ar^9 各自选自芳族烃环化合物,例如苯、联苯、三联苯、三亚苯、蔡、蒽、菲、芴、蒹、二蔡嵌苯、蒹;芳族杂环化合物,例如二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、咪唑、吡唑并咪唑、吡啶基咪唑、吡咯并二吡啶、吡唑、咪唑、三唑、噁唑、噻唑、噁二唑、噁三唑、二噁唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁噻嗪、噁二嗪、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁噻嗪、噁二嗪、咪唑、苯并咪唑、吡唑、吡噻嗪、苯并噻唑、苯并异噻唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹啉、喹啉、蔡啶、酞嗪、蝶啶、咕吨、吡啶、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、苯并呋喃并吡啶、呋喃并二吡啶、苯并噻吩并吡啶、噻吩并二吡啶、苯并硒吩并吡啶和硒吩并二吡啶;并选自2至10个环状结构单元,其为选自芳族烃环基团和芳族杂环基团的相同类型或不同类型的基团,并彼此直接结合或通过氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂族环基团的至少之一结合。其中各个Ar被选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合的取代基进一步取代。

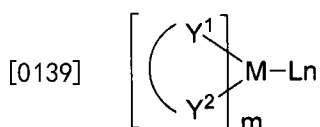
[0135] 一方面, Ar^1 至 Ar^9 独立地选自:

[0136]



[0137] k 为1至20的整数; X^1 至 X^8 为C(包括CH)或N; Ar^1 为以上定义的相同的基团。

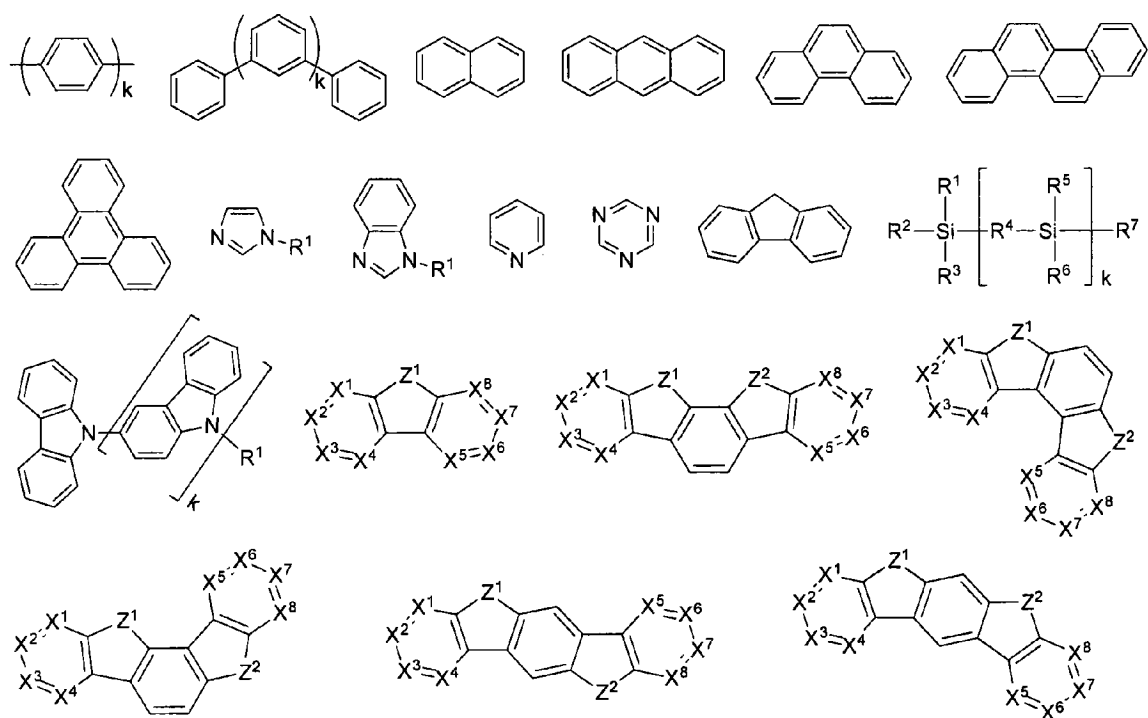
[0138] 用于HIL或HTL中的金属配合物的实例包括但不限于以下通式:



[0140] M 为金属,具有大于40的原子量; (Y^1-Y^2) 为双齿配体, Y^1 和 Y^2 独立地选自C、N、O、P和

[0156] 一方面,主体化合物在分子中含有至少一个下列基团:

[0157]



[0158] R¹至R⁷独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合,当它为芳基或杂芳基时,它具有与上述Ar类似的定义。

[0159] k为0至20的整数;

[0160] X¹至X⁸选自C(包括CH)或N。

[0161] Z¹和Z²选自NR¹、O或S。

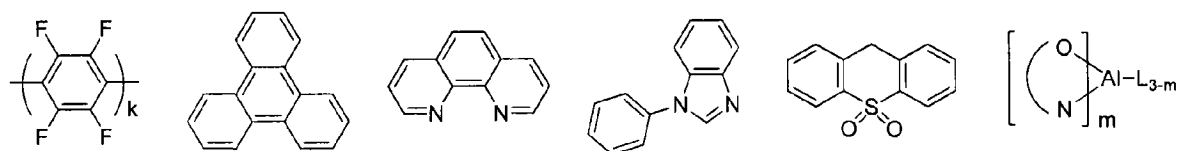
[0162] HBL:

[0163] 可以使用空穴阻挡层(HBL)以降低离开发光层的空穴和/或激子的数目。这样的阻挡层在器件中的存在可导致与缺乏阻挡层的类似器件相比显著更高的效率。另外,可使用阻挡层将发光局限在OLED的期望区域中。

[0164] 一方面,用于HBL中的化合物含有与上述用作主体的相同的分子或相同的官能团。

[0165] 另一方面,用于HBL中的化合物在分子中含有至少一个下列基团:

[0166]



[0167] k为0至20的整数;L为辅助配体,m为1至3的整数。

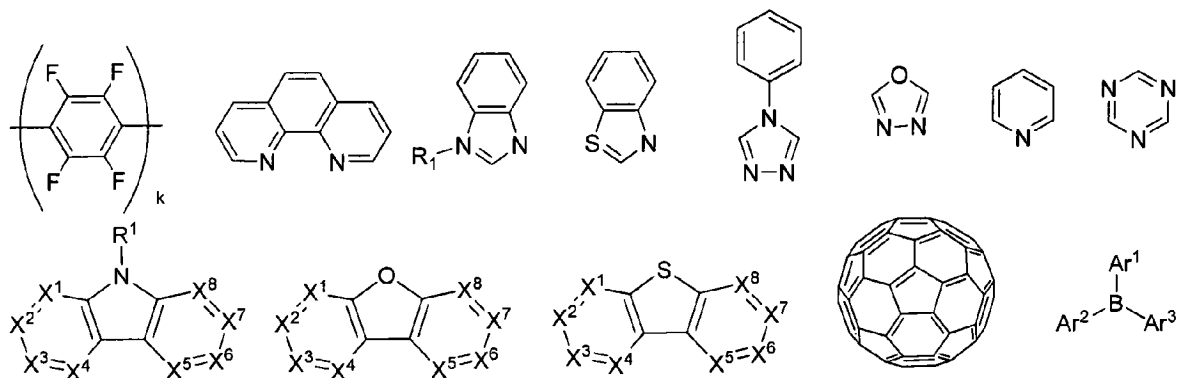
[0168] ETL:

[0169] 电子传输层(ETL)可以包括能够传输电子的材料。电子传输层可以为本征的(未掺杂的)或掺杂的。掺杂可以用于增强导电性。ETL材料的实例不受特别的限制,并且可以使用

任何金属配合物或有机化合物,只要它们通常用于传输电子。

[0170] 一方面,用于ETL中的化合物在分子中含有至少一个下列基团:

[0171]



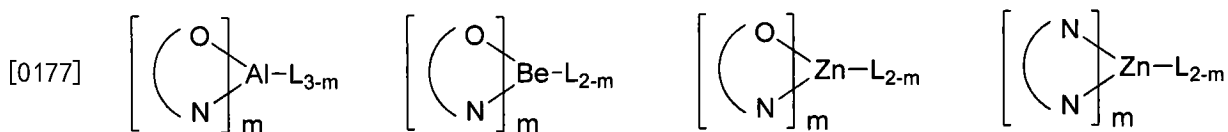
[0172] R^1 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合,当它为芳基或杂芳基时,它具有与上述Ar类似的定义;

[0173] Ar^1 至 Ar^3 具有与上述Ar类似的定义;

[0174] k 为0至20的整数;

[0175] X^1 至 X^8 选自C(包括CH)或N。

[0176] 另一方面,用于ETL中的金属配合物含有但不限于下列通式:



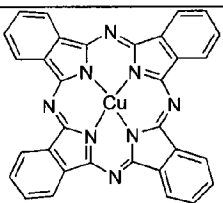
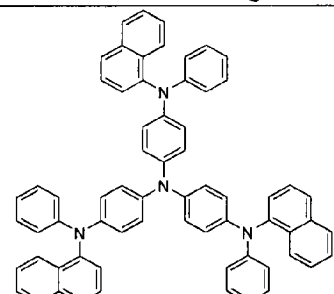
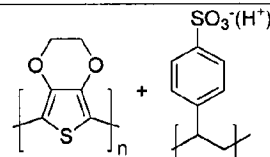
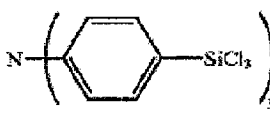
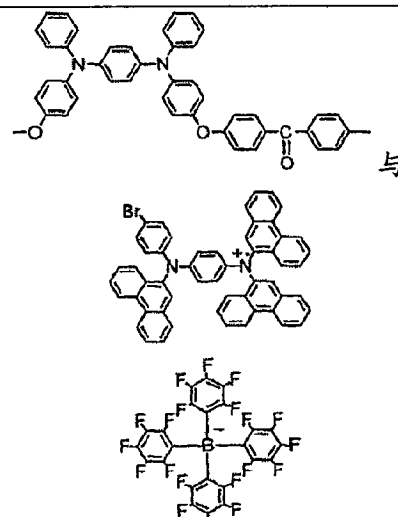
[0178] (O-N)或(N-N)为双齿配体,金属配合于原子O、N或者N、N;L为辅助配体; m 为从1至可附着于金属的最大配体数目的整数值。

[0179] 在用于OLED器件的各层中的上述化合物的任意一中,氢原子可以部分或完全氘化。

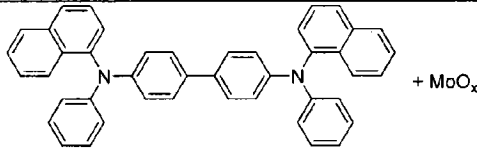
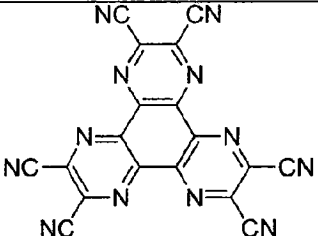
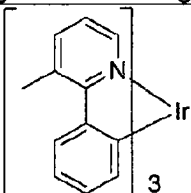
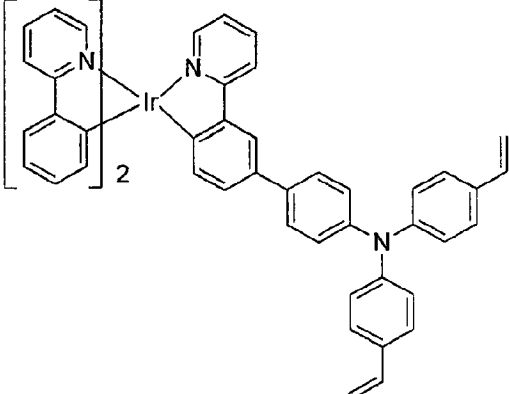
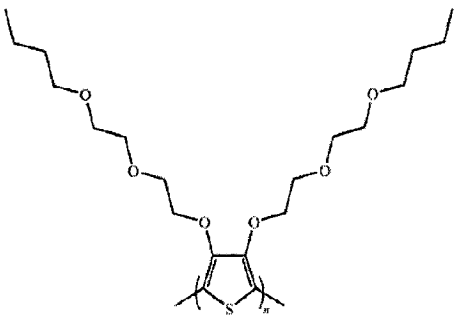
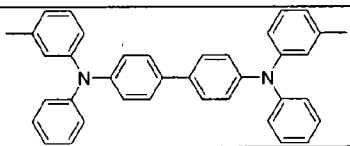
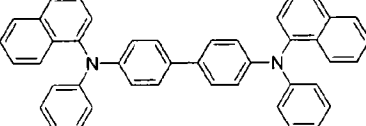
[0180] 除了本文中公开的材料,和/或与本文中公开的材料相组合,可以在OLED中使用很多空穴注入材料、空穴传输材料、主体材料、掺杂剂材料、激子/空穴阻挡层材料、电子传输和电子注入材料。可以在OLED中与本文中公开的材料组合使用的材料的非限制性实例列于下表3中。表3列举了非限制性的材料类别、每一类化合物的非限制性实例和公开这些材料的文献。

[0181] 表3

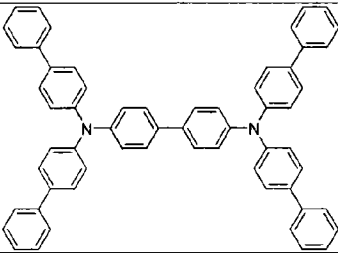
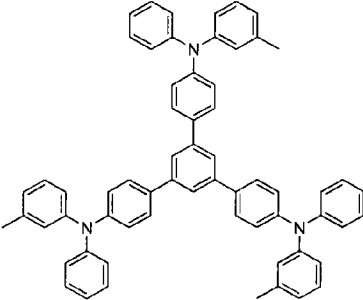
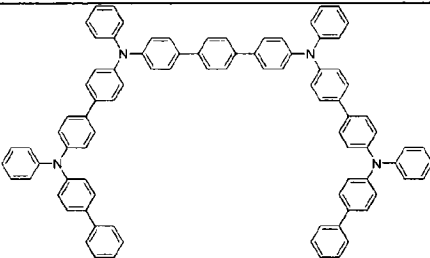
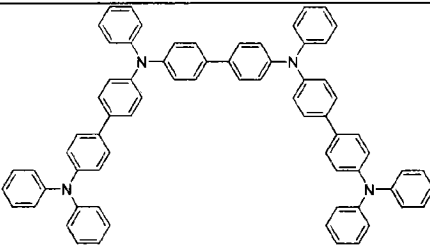
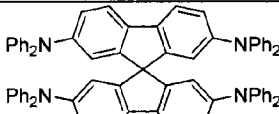
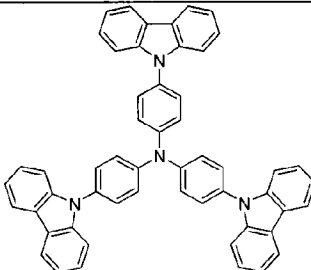
[0182]

材料	材料的实例	文献
空穴注入材料		
酞菁和卟啉化合物		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
星放射状三芳胺		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF _x 含氟烃聚合物	$\left[\text{CH}_2\text{F}_y \right]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
导电聚合物 (例如 PEDOT:PSS、聚苯胺、聚噻吩)		Synth. Met. 87, 171 (1997) WO2007002683
膦酸和硅烷 SAMs		US20030162053
三芳胺或聚噻吩聚合物与导电掺杂剂		EA01725079A1

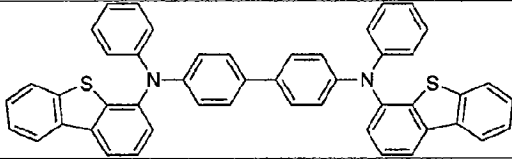
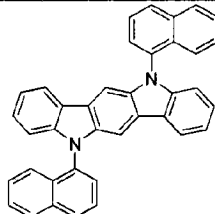
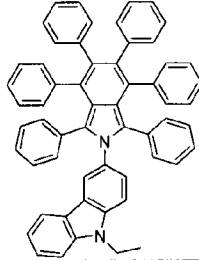
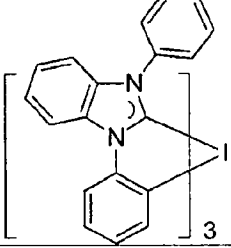
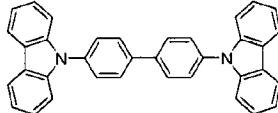
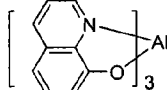
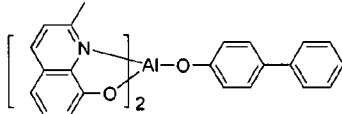
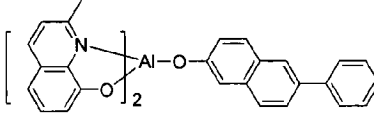
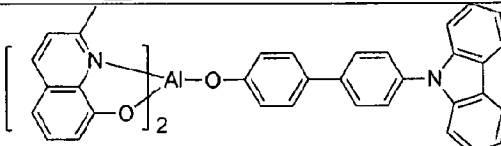
[0183]

材料	材料的实例	文献
与导电无机化合物例如钼和钨的氧化物配合的有机化合物		US20050123751 SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009
n 型半导体有机配合物		US20020158242
金属有机金属配合物		US20060240279
可交联化合物		US20080220265
聚噻吩基聚合物和共聚物		WO 2011075644 EP2350216
空穴传输材料		
三芳胺 (例如 TPD、α-NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US5061569

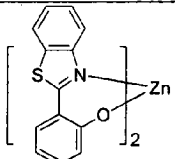
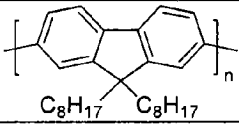
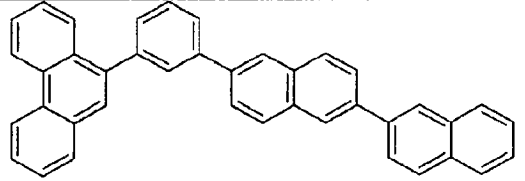
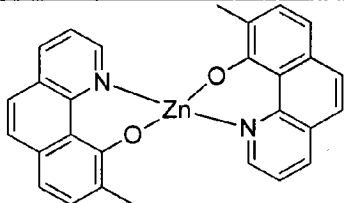
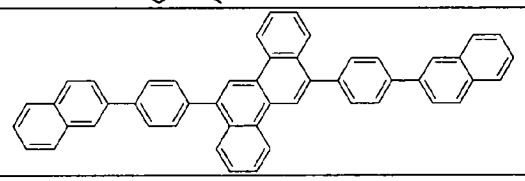
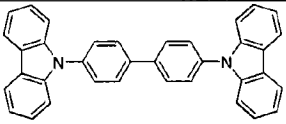
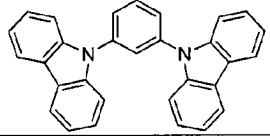
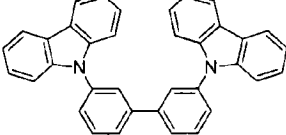
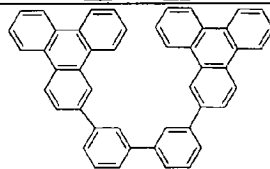
[0184]

材料	材料的实例	文献
		EP650955
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
螺芴核上的三芳胺		Synth. Met. 91, 209 (1997)
芳胺卟啉化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994) US20080124572

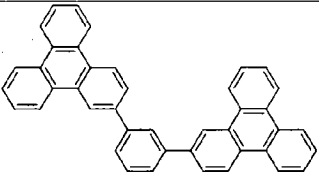
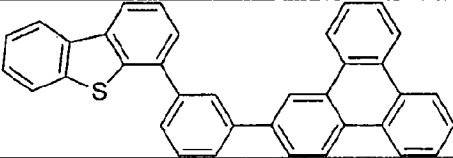
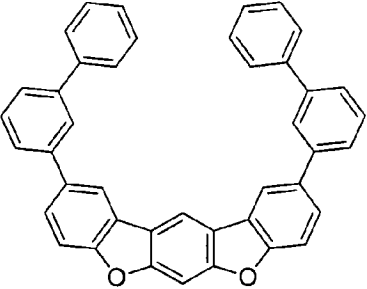
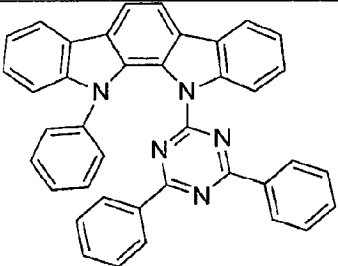
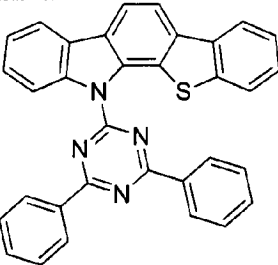
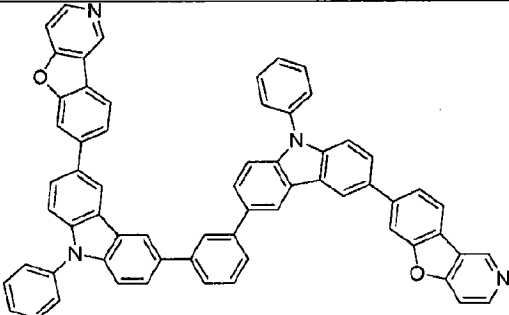
[0185]

材料	材料的实例	文献
具有 (二) 苯并噻吩/ (二) 苯并呋喃的三芳 胺		US20070278938 US20080106190 US20110163302
吲哚并咔唑		Synth. Met. 111, 421 (2000)
异吲哚化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
金属卡宾配合物		US20080018221
磷光 OLED 主体材料		
红光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃ 、BALq)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194
		WO2005014551
		WO2005072002

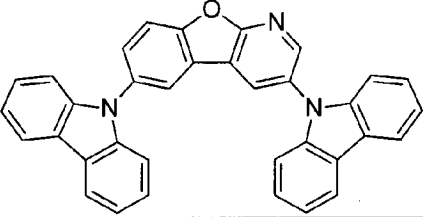
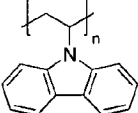
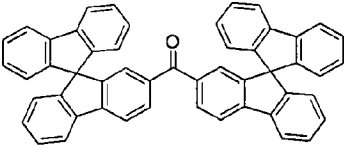
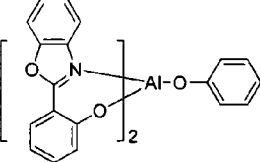
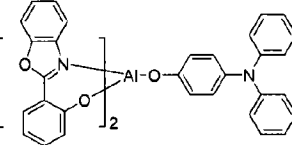
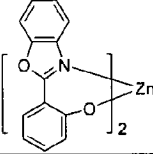
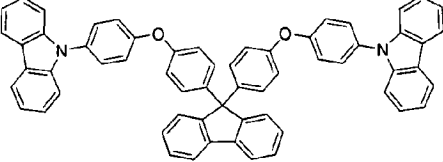
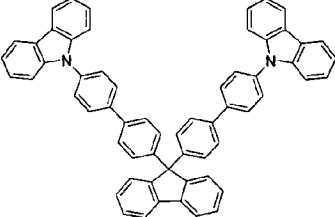
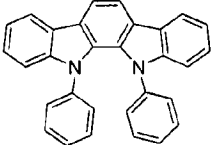
[0186]

材料	材料的实例	文献
苯氧基苯并噻唑金属化合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
共轭低聚物和聚合物 (例如聚芴)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
芳族稠环		WO2009066779 WO2009066778 WO2009063833 US20090045731 US20090045730 WO2009008311 US20090008605 US20090009065
锌配合物		WO2010056066
蒽基化合物		WO2011086863
绿光主体		
芳基吡唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2003175553
		WO2001039234
芳基三亚苯化合物		US20060280965

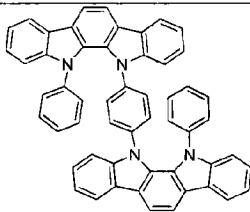
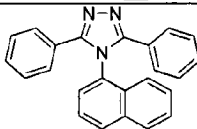
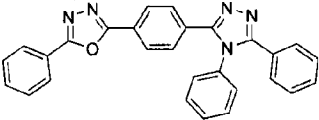
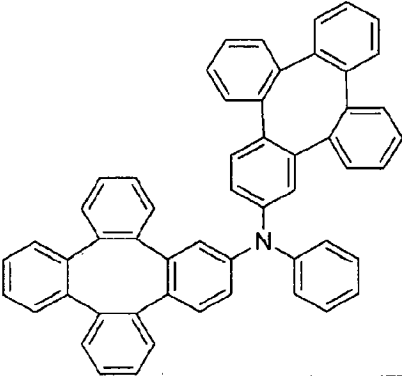
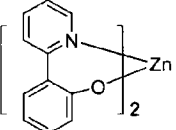
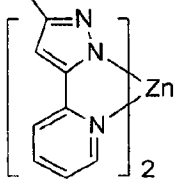
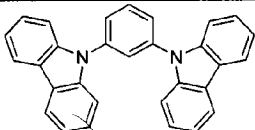
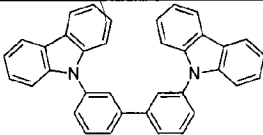
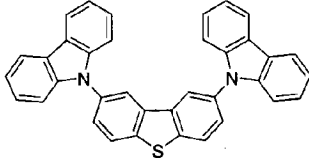
[0187]

材料	材料的实例	文献
		US20060280965
		WO2009021126
多稠合杂芳基化合物		US20090309488 US20090302743 US20100012931
供体受体型分子		WO2008056746
		WO2010107244
氮杂呋唑/DBT/DBF		JP2008074939

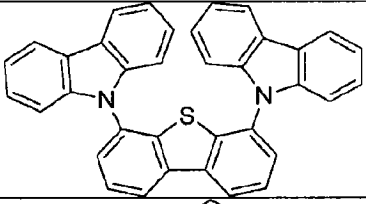
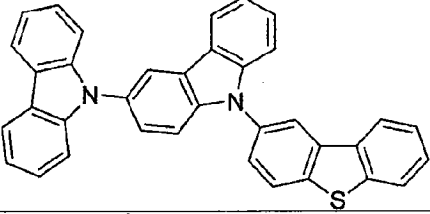
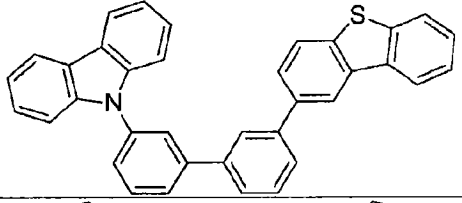
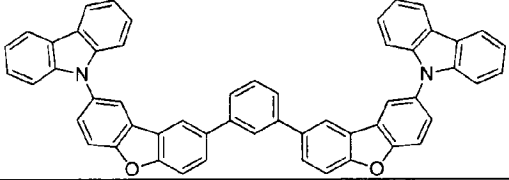
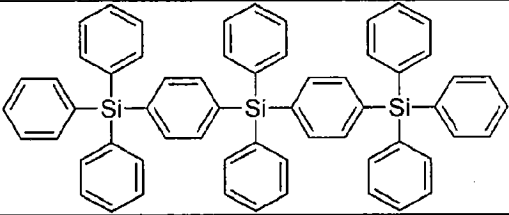
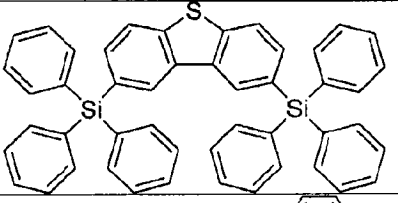
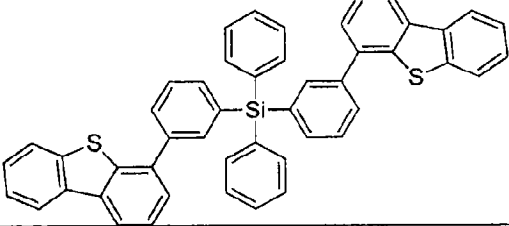
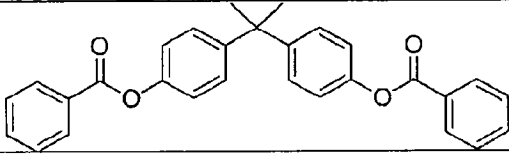
[0188]

材料	材料的实例	文献
		JP20100187984
聚合物(例如 PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
螺茛化合物		WO2004093207
苯氧基苯并噁唑金属化合物		WO2005089025
		WO2006132173
		JP200511610
螺茛-咔唑化合物		JP2007254297
		JP2007254297
吲哚并咔唑		WO2007063796

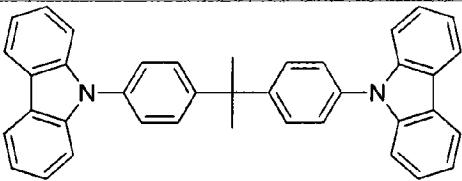
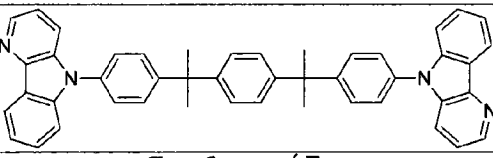
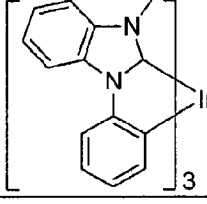
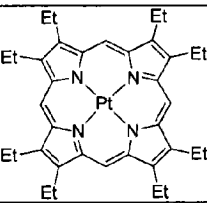
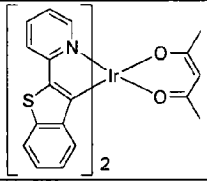
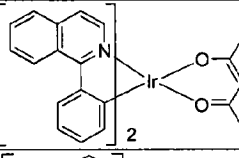
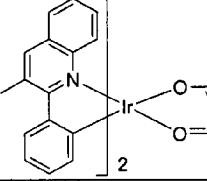
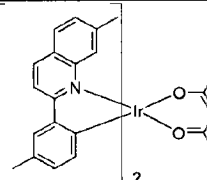
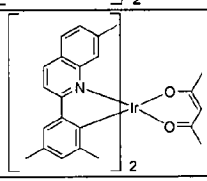
[0189]

材料	材料的实例	文献
		WO2007063754
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO2004107822
四亚苯配合物		US20050112407
苯氧基吡啶金属化合物		WO2005030900
金属配位配合物 (例如 Zn、Al 与 N^N 配体)		US20040137268 US20040137267
蓝光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)
		US20070190359
二苯并噻吩/二苯并呋喃-咔唑化合物		WO2006114966 US20090167162

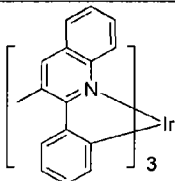
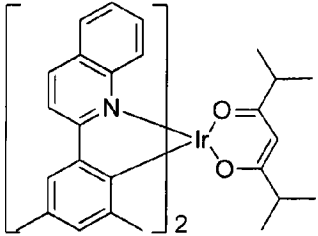
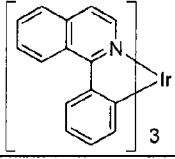
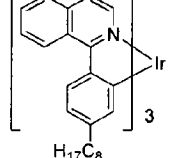
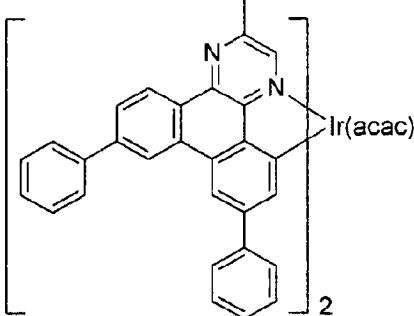
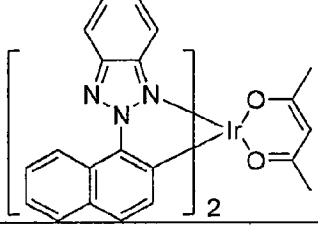
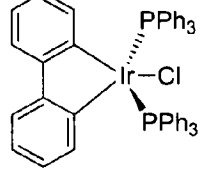
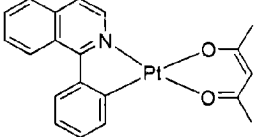
[0190]

材料	材料的实例	文献
		US20090167162
		WO2009086028
		US20090030202 US20090017330
		US20100084966
硅芳基化合物		US20050238919
		WO2009003898
硅/锗芳基化合物		EP2034538A
苯甲酰芳基酯		WO2006100298

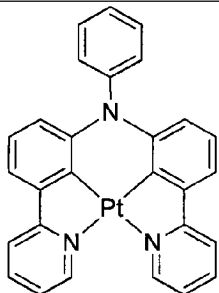
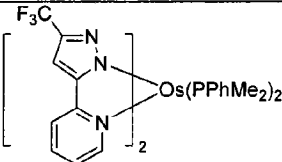
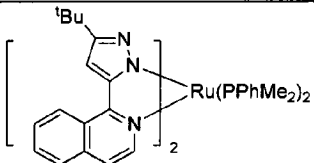
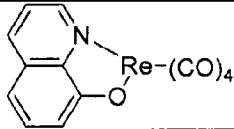
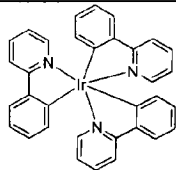
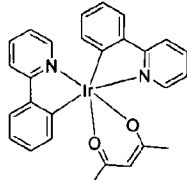
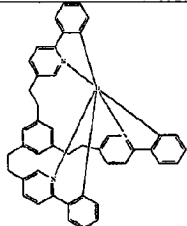
[0191]

材料	材料的实例	文献
通过非共轭基团连接的咔唑		US20040115476
氮杂咔唑		US20060121308
高三线态金属有机金属配合物		US7154114
磷光掺杂剂		
红光掺杂剂		
重金属卟啉 (例如 PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
铱(III)有机金属配合物		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2006835469
		US2006835469
		US20060202194
		US20060202194

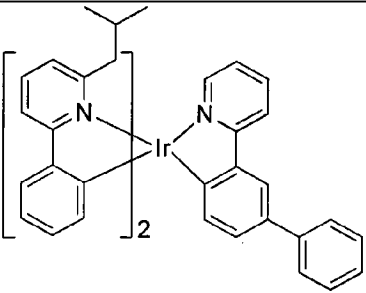
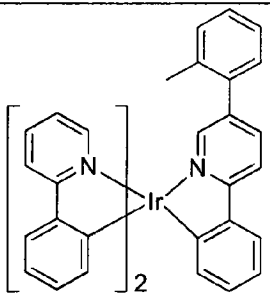
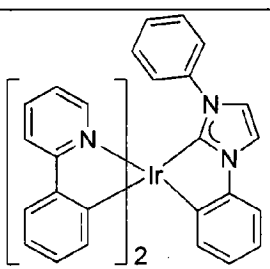
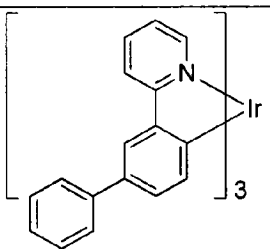
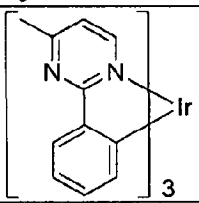
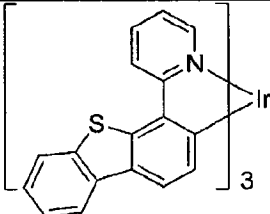
[0192]

材料	材料的实例	文献
		US2007087321
		US20080261076 US20100090591
		US20070087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
		WO2009100991
		WO2008101842
		US7232618
铂(II)有机金属配合物		WO2003040257

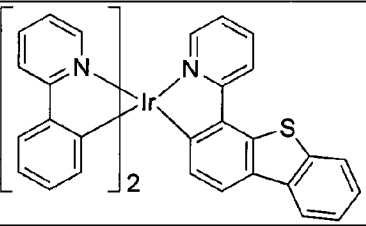
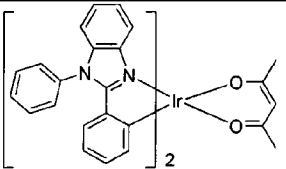
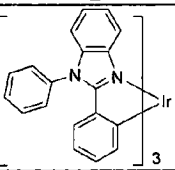
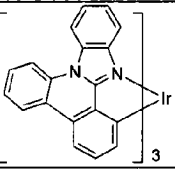
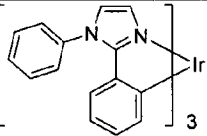
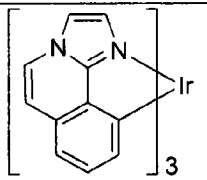
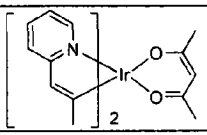
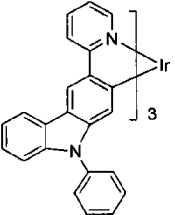
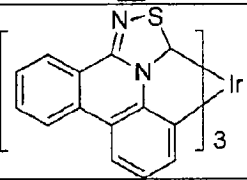
[0193]

材料	材料的实例	文献
		US20070103060
铱(III)配合物		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
钌(II)配合物		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
铼(I)、(II)和(III)配合物		US20050244673
绿光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物	 及其衍生物	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US2002034656
		US7332232

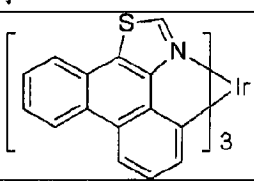
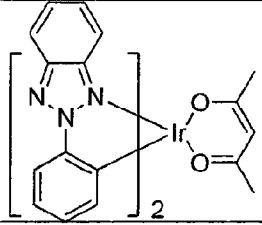
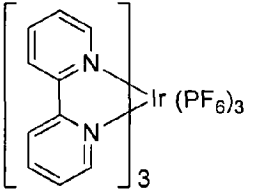
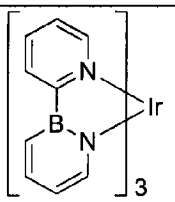
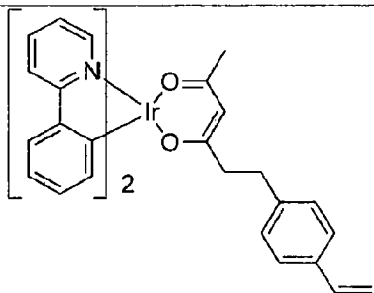
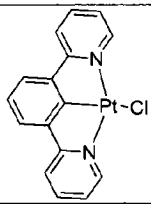
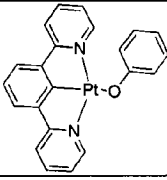
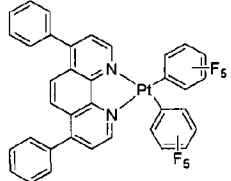
[0194]

材料	材料的实例	文献
		US20090108737
		WO2010028151
		EP1841834B
		US20060127696
		US20090039776
		US6921915

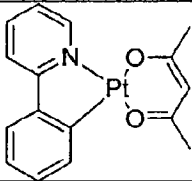
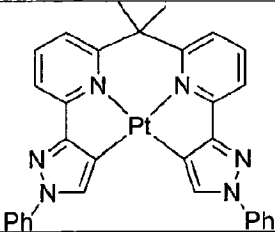
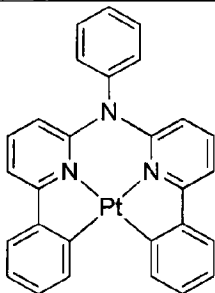
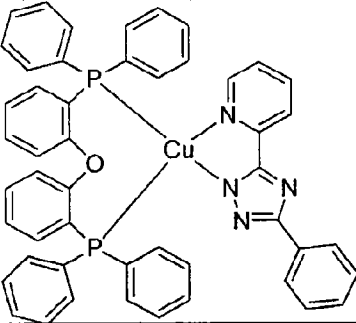
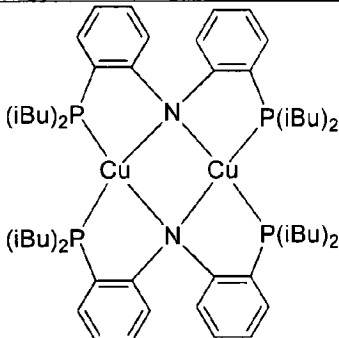
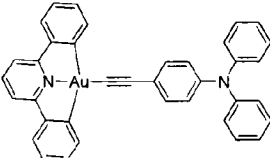
[0195]

材料	材料的实例	文献
		US20100244004
		US06687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US20070190359
		US 2006008670 JP2007123392
		WO2010086089, WO2011044988
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
		WO2009050290

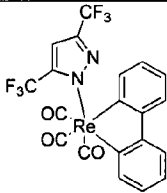
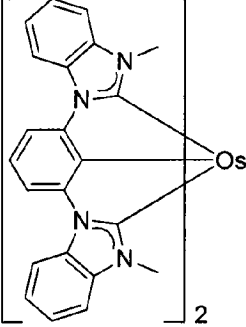
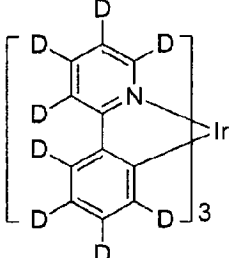
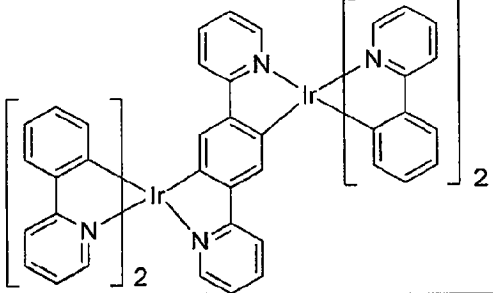
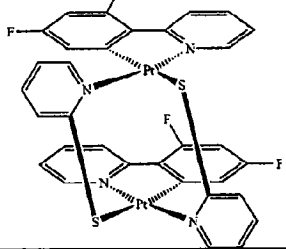
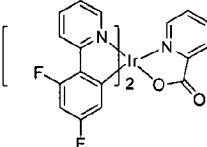
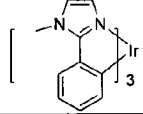
[0196]

材料	材料的实例	文献
		US20090165846
		US20080015355
		US20010015432
		US20100295032
聚合的金属有机金属化合物的单体		US7250226 US7396598
Pt(II)有机金属配合物，包括多齿配体		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)

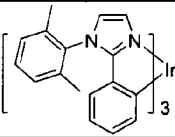
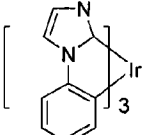
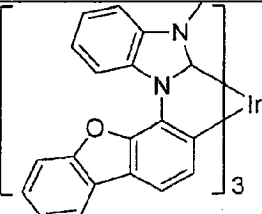
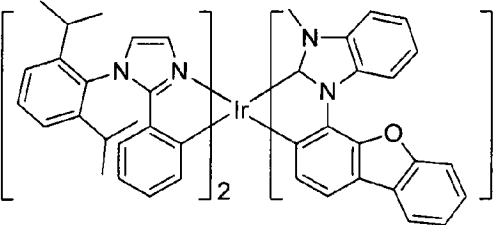
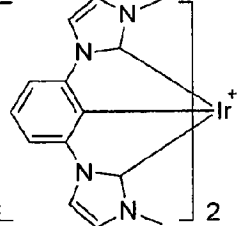
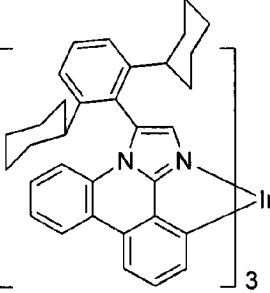
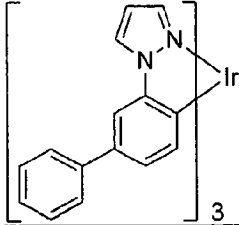
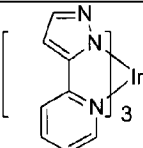
[0197]

材料	材料的实例	文献
		WO2002015645
		US20060263635
		US20060182992 US20070103060
Cu 配合物		WO2009000673
		US20070111026
金配合物		Chem. Commun. 2906 (2005)

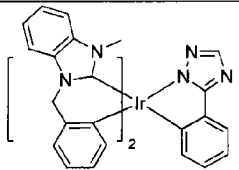
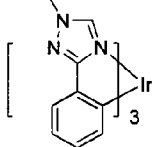
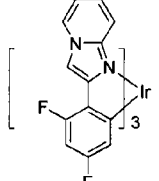
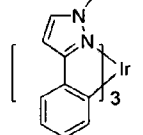
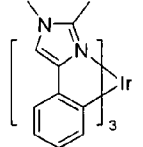
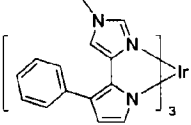
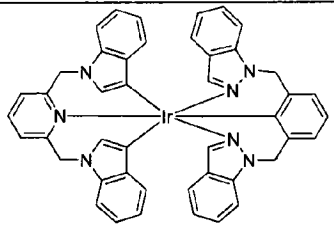
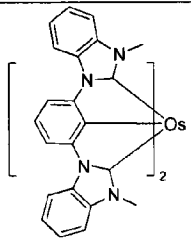
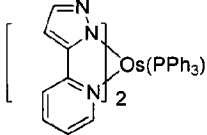
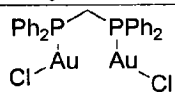
[0198]

材料	材料的实例	文献
铼(III)配合物		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
铱(II)配合物		US7279704
氘化的有机金属配合物		US20030138657
具有两个或更多个金属中心的有机金属配合物		US20030152802
		US7090928
蓝光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物		WO2002002714
		WO2006009024

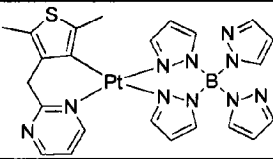
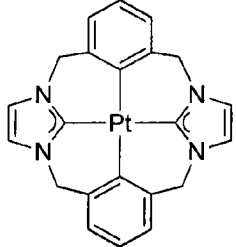
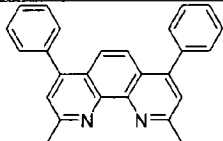
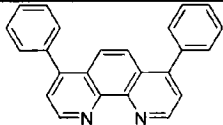
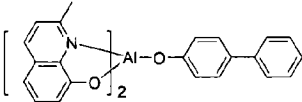
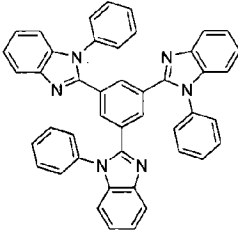
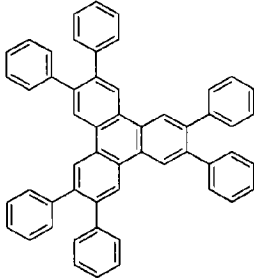
[0199]

材料	材料的实例	文献
		US20060251923 US20110057559 US20110204333
		US7393599 WO2006056418, US2005260441 WO2005019373
		US7534505
		WO2011051404
		US7445855
		US20070190359, US20080297033 US20100148663
		US7338722
		US20020134984

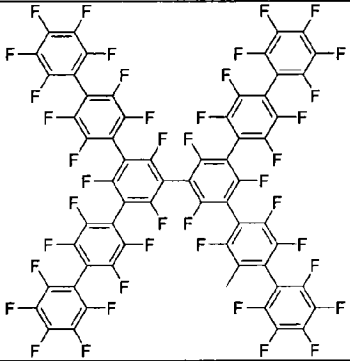
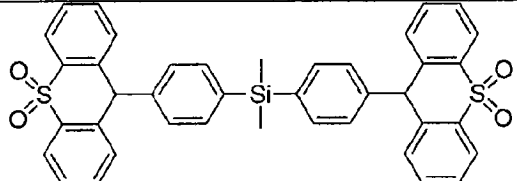
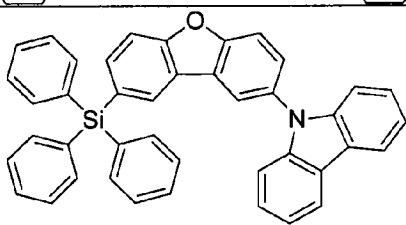
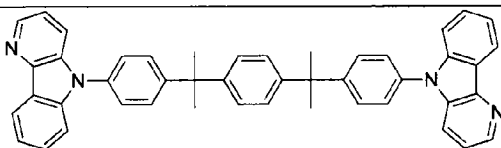
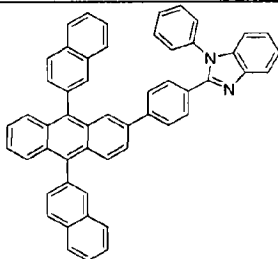
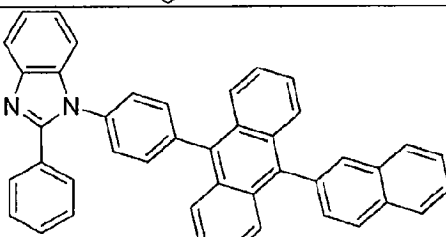
[0200]

材料	材料的实例	文献
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO2005123873
		WO2005123873
		WO2007004380
		WO2006082742
钌(II)配合物		US7279704
		Organometallics 23, 3745 (2004)
金配合物		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)

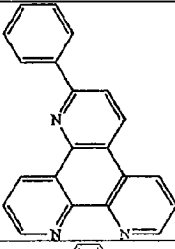
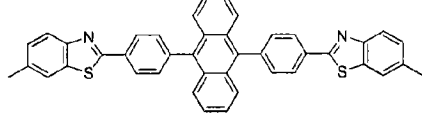
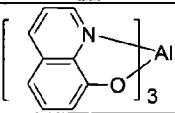
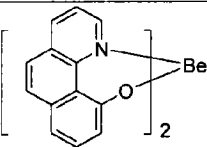
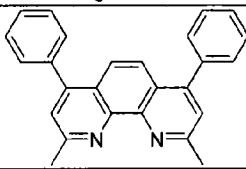
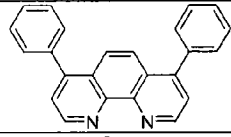
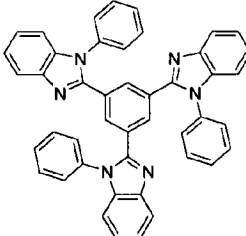
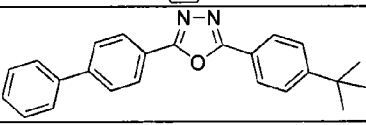
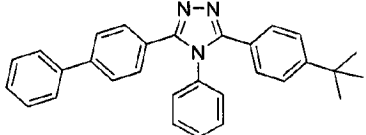
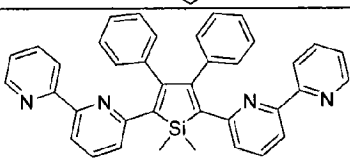
[0201]

材料	材料的实例	文献
铂(II)配合物		WO2006098120, WO2006103874
具有至少一个金属-碳 烯键的 Pt 四齿配合物		US7655323
激子/空穴阻挡层材料		
浴铜灵(Bathocuprine) 化合物 (例如 BCP、BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Balq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
5元环缺电子杂环, 例 如三唑、噁二唑、咪唑、 苯并咪唑		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
三苯基化合物		US20050025993

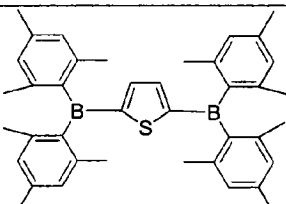
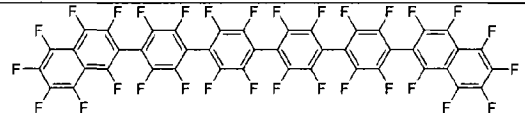
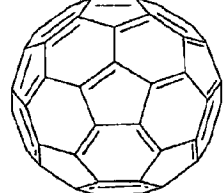
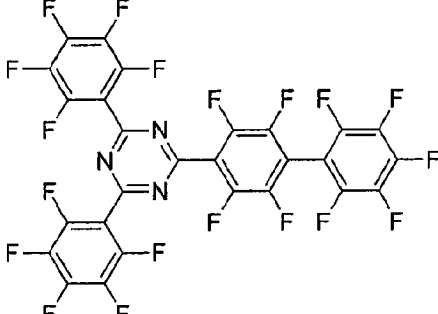
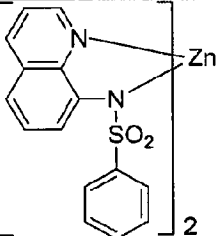
[0202]

材料	材料的实例	文献
氟化芳族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
吩噻嗪-S-氧化物		WO2008132085
甲硅烷基化的五元氮、氧、硫或磷二苯并杂环		WO2010079051
氮杂咔唑		US20060121308
电子传输材料		
蒽-苯并咪唑化合物		WO2003060956
		US20090179554

[0203]

材料	材料的实例	文献
氮杂三亚苯衍生物		US20090115316
蒽-苯并噻唑化合物		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃ 、Zrq ₄)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107
羟基苯并喹啉根合金属		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
浴铜灵(Bathocuprine) 化合物例如 BCP、 BPhen 等		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑、咪唑、 苯并咪唑)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)
噻咯类化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)

[0204]

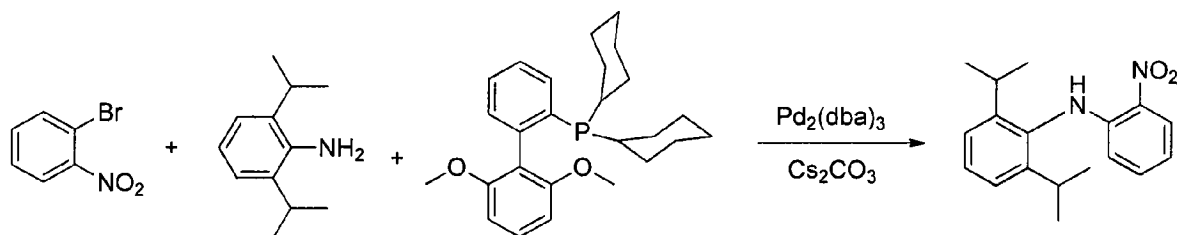
材料	材料的实例	文献
芳基硼烷化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
氟化芳族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)
富勒烯 (例如 C60)		US20090101870
三嗪配合物		US20040036077
Zn (N^N) 配合物		US6528187

[0205] 实验

[0206] 在本文通篇中使用的化学缩写如下: Cy是环己基, dba是二亚苄基丙酮, EtOAc是乙酸乙酯, DME是二甲氧基乙烷, dppe是1,2-双(二苯基膦基)乙烷, dppf是1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁, THF是四氢呋喃, DCM是二氯甲烷, S-Phos是二环己基(2',6'-二甲氧基-[1,1'-联苯]-2-基)膦。

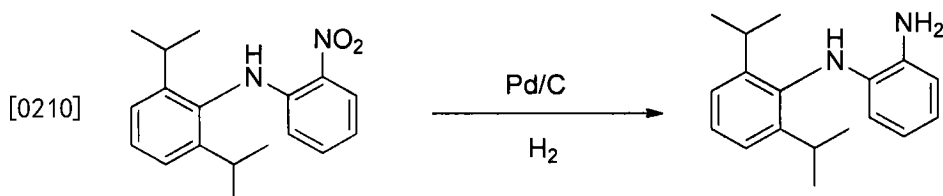
[0207] 化合物1-0的合成

[0208]

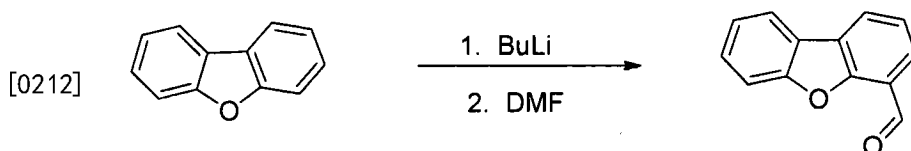


[0209] 2,6-二异丙基-N-(2-硝基苯基)苯胺的合成: 将1-溴-2-硝基苯 (15g, 75mmol)、2,

6-二异丙基苯胺 (14.0mL, 75mmol) 和碳酸铯 (41.5g, 127mmol) 混合于500mL甲苯中, 并将溶液用氮气鼓泡20分钟。加入Pd2(dba)3 (1.36g, 1.49mmol) 和二环己基(2',6'-二甲氧基-[1,1'-联苯]-2-基)膦 (2.44g, 5.94mmol), 并将反应混合物加热回流18小时。冷却后, 分离有机层, 将水层用3×50mL二氯甲烷萃取, 并用硫酸钠干燥。在减压下除去溶剂后, 将粗产物用10:90乙酸乙酯:己烷(v/v)进行硅胶色谱分离, 获得20g (72%) 的产物。将产物通过GC/MS、NMR和HPLC (99.96%纯度) 确认。

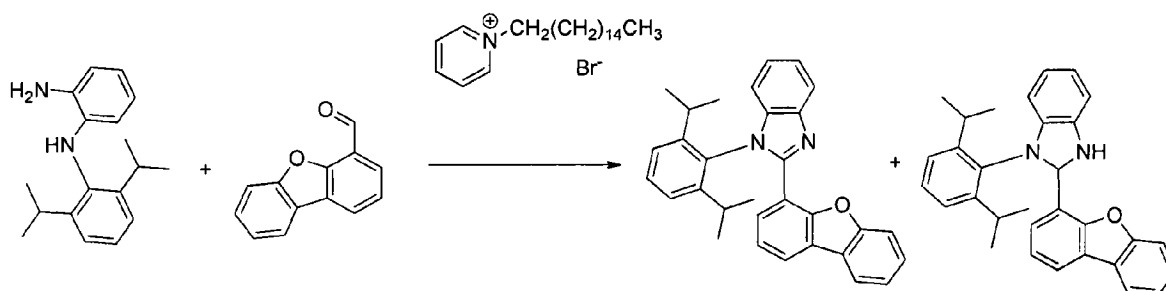


[0211] N-(2,6-二异丙基苯基) 苯-1,2-二胺的合成: 将二异丙基-N-(2-硝基苯基) 苯胺 (12g, 40.2mmol) 溶解于200mL乙醇中, 并加入碳上的钯 (0.642g)。将反应混合物置于Parr氢化器上1小时。将反应混合物通过Celite®短柱过滤, 用二氯甲烷洗涤并蒸发。将粗产物用10:90乙酸乙酯:己烷(v/v)进行硅胶色谱分离, 获得10g (93%) 的产物。将产物通过GC/MS和NMR确认。



[0213] 苯并[b,d]呋喃-4-甲醛的合成: 向1L圆底烧瓶中加入300mL THF中的2,4-二苯并[b,d]呋喃 (24g, 143mmol), 冷却至-78℃。非常缓慢地加入丁基锂 (98mL, 157mmol)。用五小时使反应升温至室温。将反应再冷却至-78℃。将N,N-二甲基甲酰胺 (14.36mL, 186mmol) 溶解于50mL THF中, 并非常缓慢地加入反应中。过夜将反应升温至室温。向反应中加入300mL盐水。在将各层分离后, 将水层用乙酸乙酯 (2×100mL) 萃取。在除去溶剂后, 将粗产物进行柱色谱 (SiO2, 10% 乙酸乙酯和10% DCM于己烷中), 然后由己烷结晶得到14g (50.2%) 纯化的产物。

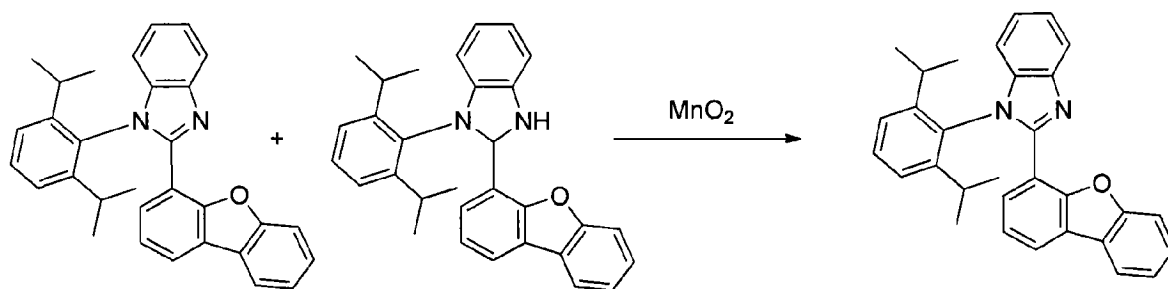
[0214]



[0215] 2-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-1-(2,6-二异丙基苯基)-1H-苯并[d]咪唑的合成: 将N-(2,6-二异丙基苯基) 苯-1,2-二胺 (4.5g, 16.77mmol)、苯并[b,d]呋喃-4-甲醛 (4.93g, 25.1mmol) 和1-十六基吡啶鎓溴化物 (0.322g, 0.838mmol) 溶解于10mL THF和200mL水中, 并在室温搅拌过夜。反应混合物的GC/MS分析典型地显示了苯基苯并咪唑产物和苯基-2,3-二氢-1H-苯并[d]咪唑产物的混合物的存在 (约50:50)。加入盐水 (200mL), 并将反应混合物用EtOAc (3×300mL) 萃取, 用硫酸钠干燥并蒸发。总的粗产率为7g (94%), 并在没有进一步纯

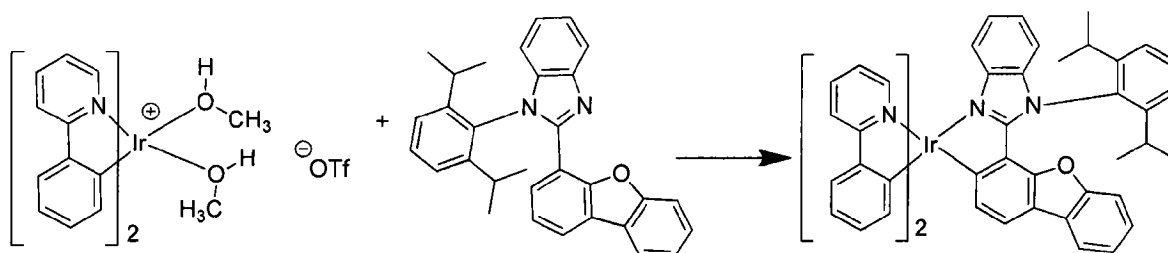
化情况下将产物用于下一步。

[0216]



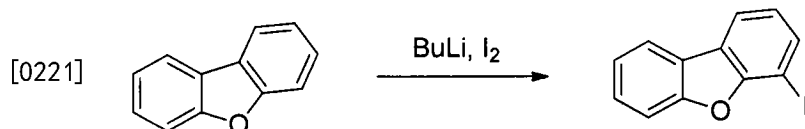
[0217] 2-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-1-(2,6-二异丙基苯基)-1H-苯并[d]咪唑的合成：将来自上一步的二苯并呋喃-2,3-二氢-1H-苯并[d]咪唑产物和二苯并呋喃苯并咪唑产物的混合物(7g, 15.67mmol)在100mL甲苯中与氧化锰(IV) (13.6g, 156mmol) 合并。在激烈搅拌下, 将反应加热回流16小时, 冷却, 使用二氯甲烷洗脱通过硅胶短柱过滤, 并蒸发。将粗产物用二氯甲烷中0-3%的乙酸乙酯进行硅胶色谱分离, 然后由己烷重结晶, 得到4.3g (61.7%) 产物。将产物通过HPLC和NMR确认。

[0218]

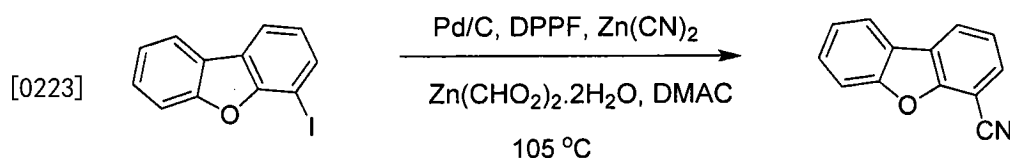


[0219] 化合物1-0的合成：将三氟甲磺酸铱配合物(2.0g, 2.75mmol)、2-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-1-(2,6-二异丙基苯基)-1H-苯并[d]咪唑(3.67g, 8.24mmol)在EtOH(25mL)和MeOH(25mL)中的混合物在氮气气氛下回流20小时。将反应混合物冷却回室温, 用乙醇稀释, 加入**Celite®**, 并将混合物搅拌10分钟。将混合物在小的硅胶短柱上过滤, 并用乙醇(3-4次)和己烷(3-4次)洗涤。将滤液丢弃。然后用二氯甲烷洗涤**Celite®**/硅胶短柱以洗脱产物。将粗产物用30%DCM/己烷进行硅胶色谱分离。将产物再次进行硅胶色谱分离, 用己烷中20-30%的THF洗脱。在升华后获得0.32g (12.5%) 化合物1-0, 将其通过LC-MS确认。

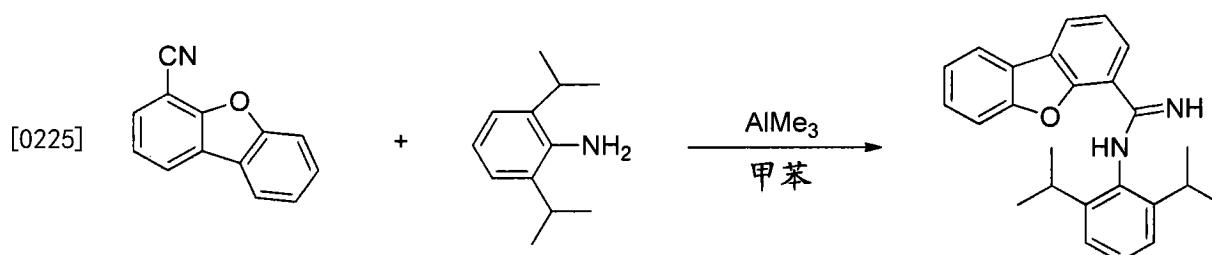
[0220] 化合物12-0的合成



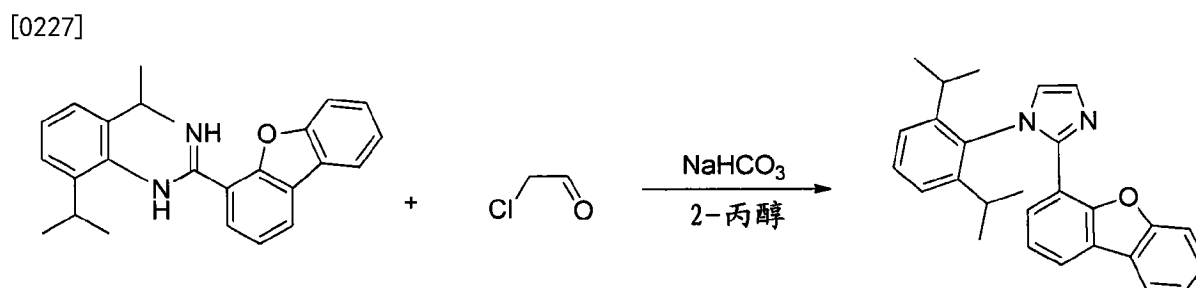
[0222] 4-碘苯并[b,d]呋喃的合成：向1L圆底烧瓶中加入300mL THF中的2,4-二苯并[b,d]呋喃(25g, 149mmol), 并冷却至 -78°C 。缓慢加入正丁基锂(102mL, 164mmol)。将反应用五小时升温至室温。将反应再冷却至 -78°C 。将碘(37.7g, 149mmol)溶解于50mL THF中并缓慢加入反应中。过夜将反应升温至室温。向反应中加入300mL碳酸氢钠水溶液。在将各层分离后, 将水层用乙酸乙酯($2 \times 100\text{mL}$)萃取。在除去溶剂后, 将粗产物进行柱色谱分离(SiO_2 , 己烷中的3%乙酸乙酯), 然后由己烷结晶, 得到30g纯的产物(70%)。



[0224] 二苯并-[b,d]呋喃-4-甲腈的合成:将4-碘二苯并[b,d]呋喃(11.5g,39.1mmol)、1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁(dppf)(0.867g,1.564mmol)、二氰基锌(2.75g,23.46mmol)、10%Pd/C(0.416g,0.391mmol)和100mL二甲基乙酰胺(DMAC)置于三颈烧瓶中。将氮气鼓泡10分钟。将双(甲酰氧基)锌(0.608g,3.91mmol)加入反应中,并再次用氮气脱气10分钟,然后在氮气下在105℃加热3小时。将反应冷却至室温,用100mL乙酸乙酯稀释。将该反应混合物过滤并用乙酸乙酯洗涤。将有机层用2×100mL水和1×100mL5%的NH₄OH洗涤。将粗产物进行色谱分离,用己烷中5%的乙酸乙酯洗脱,获得5.2g(68.8%)纯化的产物。

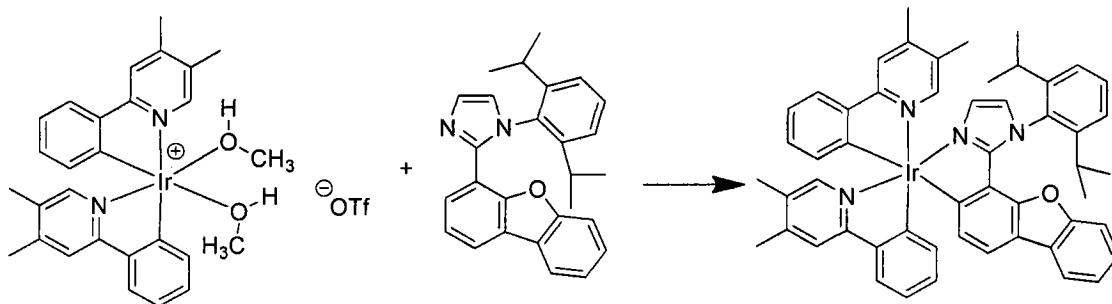


[0226] 1-(2,6-二异丙基苯基)二苯并[b,d]-3-基)呋喃-4-甲脒的合成:在0℃下,在氮气下,将三甲基铝(10.35mL,20.7mmol)缓慢加入100mL甲苯中的2,6-二异丙基苯胺(3.90mL,20.70mmol)中。将反应在室温下搅拌2小时。将50mL甲苯中的N-(2,6-二异丙基苯基)二苯并[b,d]呋喃-4-甲脒加入反应中,并在70℃加热过夜。将反应用冰浴冷却,并倒入2:1的DCM/甲醇(v/v)中的搅拌的硅胶浆中,并过滤,并用DCM和甲醇洗涤。在蒸发溶剂后,将固体用己烷研磨,得到5.5g(71.7%)产物。



[0228] 2-(二苯并[b,d]-3-基)呋喃-4-基)-1-(2,6-二异丙基苯基)-1H-咪唑的合成:将100mL2-丙醇中的N-(2,6-二异丙基苯基)二苯并[b,d]呋喃-4-甲脒(7g,18.89mmol)、氯乙醛(4.80mL,37.8mmol)和碳酸氢钠(3.17g,37.8mmol)在氮气下加热回流3小时。将反应冷却至室温,并用100mL水和100mL乙酸乙酯稀释。将混合物在氧化铝(Al₂O₃)柱上分离,用DCM/甲醇0-10%洗脱,获得3.05g(51.2%)纯产物。

[0229]



[0230] 化合物12-0的合成:将三氟甲磺酸铱配合物(1.6g, 2.04mmol)和2-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-1-(2,6-二异丙基苯基)-1H-咪唑(2.013g, 5.10mmol)在EtOH(25mL)和MeOH(25mL)中的混合物在氮气气氛下回流20小时。将反应混合物冷却至室温,用乙醇稀释。向混合物中加入**Celite®**,搅拌10分钟。将混合物在小的硅胶短柱上过滤,并用乙醇(3-4次)和己烷(3-4次)洗涤。然后将**Celite®**/硅胶短柱用二氯甲烷洗涤,直到不再有物料通过。将DCM滤液蒸发,并通过反向硅胶柱,获得0.85g(43.8%)产物,将其通过LC-MS确认。

[0231] 应当理解,本文中所述的多种实施方案仅作为示例,不用于限制本发明的范围。例如,在不偏离本发明的精神的情况下,本文中所述的很多材料和结构可以用其它材料和结构替代。因此,要求保护的本发明可以包括对于本领域技术人员而言显而易见的本文中所述具体实施例和优选实施方案的变化形式。应当理解,关于为什么本发明能够成立的多种理论是非限制性的。

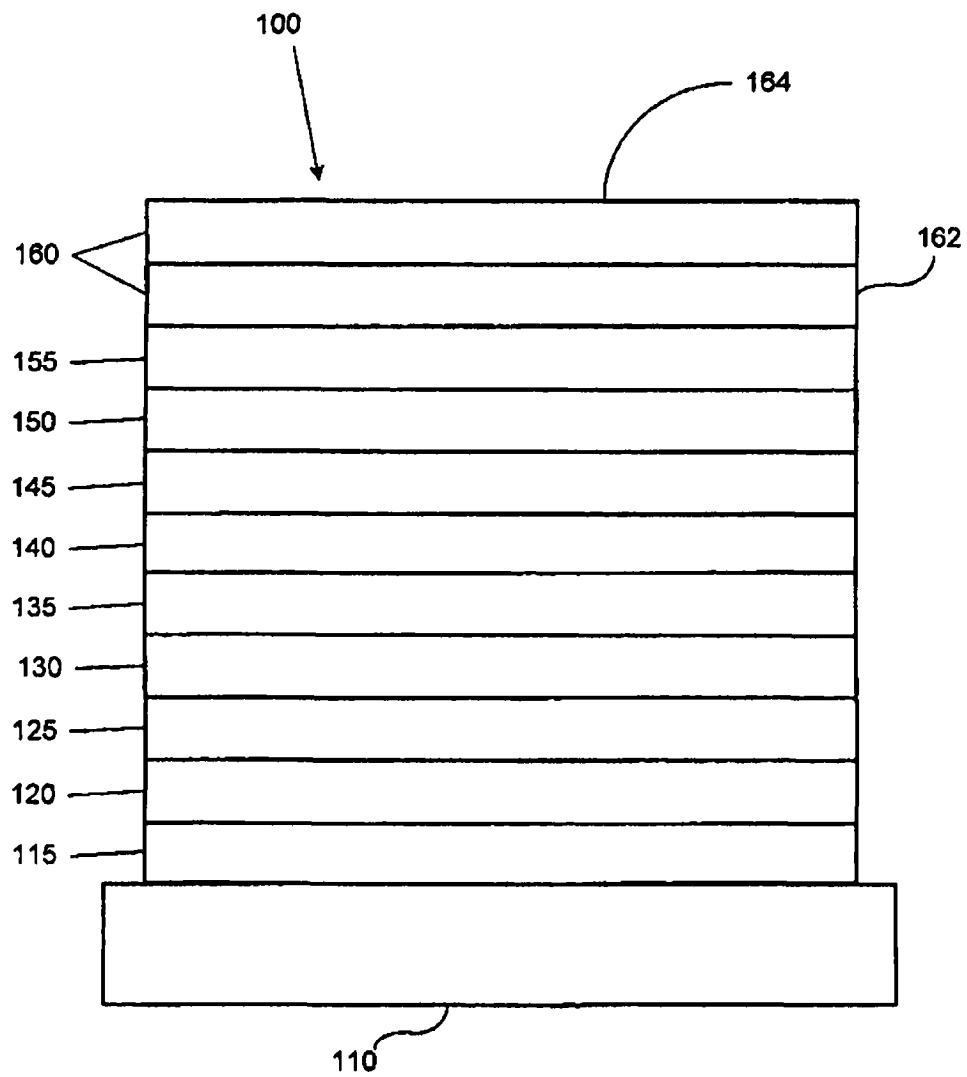


图1

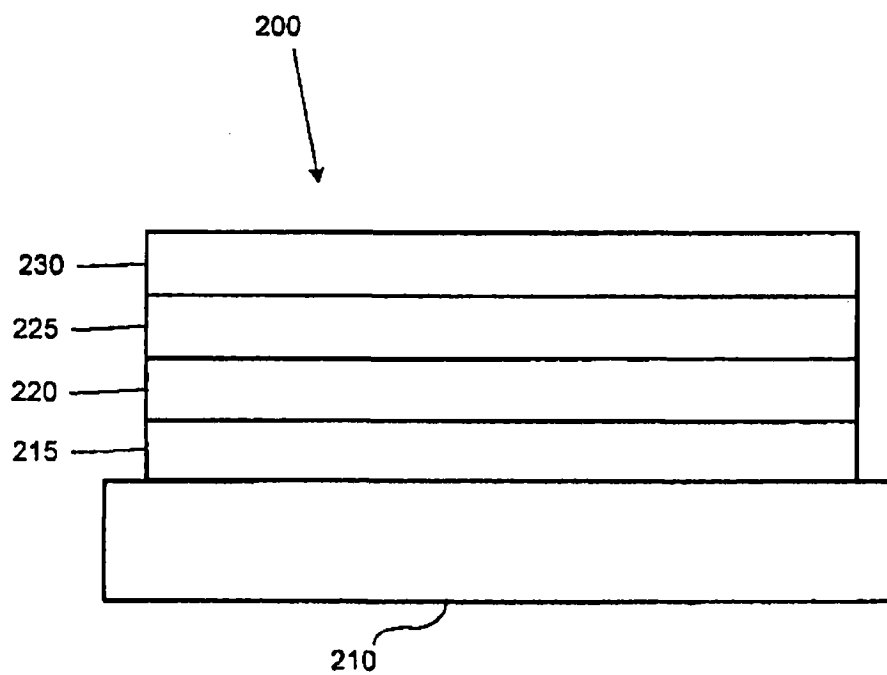
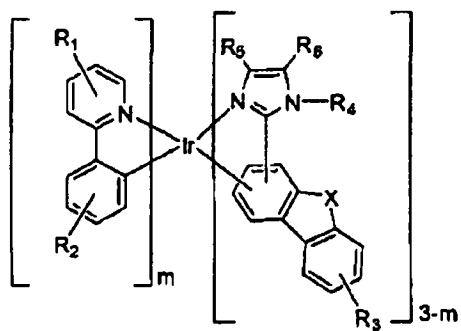


图2



式I

图3