



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 102762582 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201080063772. X

(22) 申请日 2010. 12. 13

(30) 优先权数据

10187176. 2 2010. 10. 11 EP

61/286, 046 2009. 12. 14 US

61/323, 885 2010. 04. 14 US

61/391, 712 2010. 10. 11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/069541 2010. 12. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/073149 DE 2011. 06. 23

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 E·弗茨 N·兰格尔 O·莫尔特

K·多尔曼 C·席尔德克内希特

渡部惣一 G·瓦根布拉斯特

C·伦纳茨 T·舍费尔 H·沃勒布

T·M·斐济拉 杜阿尔特 S·麦茨

P·穆尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07F 15/00(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

H01L 51/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101065389 A , 2007. 10. 31, 参见权利要求1、权利要求9、说明书第10页、第40页化合物.

CN 101460514 A , 2009. 06. 17, 全文 .

WO 2007115981 A1 , 2007. 10. 18, 全文 .

WO 2009003898 A1 , 2009. 01. 08, 全文 .

WO 2009046266 A1 , 2009. 04. 09, 全文 .

审查员 解肖鹏

权利要求书5页 说明书105页

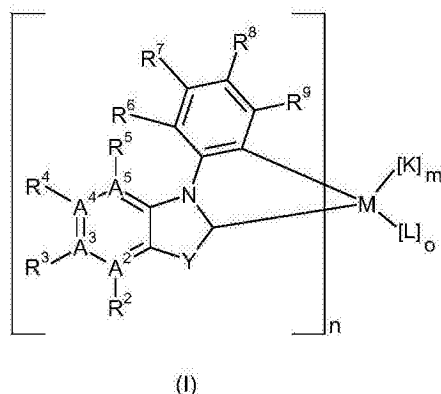
(54) 发明名称

包含二氮杂苯并咪唑卡宾配体的金属配合物
及其在 OLED 中的用途

(57) 摘要

本发明涉及包含选自铱和铂的中心原子和二氮杂苯并咪唑卡宾配体的金属-卡宾配合物, 包含这种配合物的有机发光二极管, 包含至少一种这种金属-卡宾配合物的发光层, 包含这种 OLED 的选自照明元件、固定视频显示装置和移动视频显示装置的器件, 以及这种金属-卡宾配合物在 OLED 中例如作为发射体、基体材料、电荷传输材料和 / 或电荷或激子阻断剂的用途。

1. 通式 (I) 的金属 - 卡宾配合物：



其中 M、n、Y、A²、A³、A⁴、A⁵、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、K、L、m 和 o 各自定义如下：

M 为 Ir 或 Pt，

n 为选自 1、2 和 3 的整数，

Y 为 NR¹，

A²、A⁵各自为 N，

A³、A⁴各自为 C，

R¹为任选被至少一个选自 N、O 或 S 的杂原子间隔且具有 1-8 个碳原子的线性或支化烷基，任选被至少一个选自 N、O 或 S 的杂原子间隔且具有 3-8 个碳原子的环烷基，任选被至少一个选自 N、O 或 S 的杂原子间隔且具有 6-18 个碳原子的未被取代的芳基，或任选被至少一个选自 N、O 或 S 的杂原子间隔的、具有 6-18 个碳原子且被一个或多个选自具有 1-8 个碳原子的烷基、卤素或 CN 的取代基取代的芳基，

R²、R⁵各自为自由电子对，

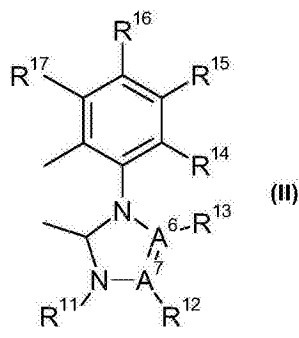
R³、R⁴为氢，

或

R³和 R⁴与 A³和 A⁴一起形成任选被至少一个选自 N、O 或 S 的其它杂原子间隔且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的任选取代的不饱和环，

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹各自独立地为氢，具有 1-8 个碳原子的线性或支化烷基，具有给体或受体作用的基团，其选自卤素基团、CH₂F 基团、CHF₂基团、CF₃基团和 CN 基团，

L 为通式 (II) 的卡宾配体、通式 (III) 的杂环非卡宾配体或乙酰丙酮化物配体：



其中 A⁶、A⁷各自独立地为 C 或 N，

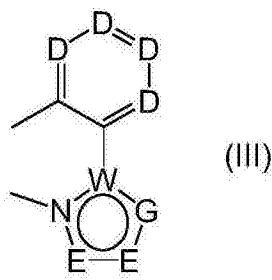
R¹¹为具有 1-8 个碳原子的线性或支化烷基，具有 3-8 个碳原子的环烷基，具有 6-18 个

碳原子的未被取代的芳基,或具有 6-18 个碳原子且被一个或多个选自具有 1-8 个碳原子的烷基、卤素或 CN 的取代基取代的芳基,

R^{12} 、 R^{13} 各自独立地当 A 为 N 时,则为自由电子对,或当 A 为 C 时,则为氢,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 个碳原子且被一个或多个选自具有 1-8 个碳原子的烷基、卤素或 CN 的取代基取代的芳基,

R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 各自独立地为氢,具有 1-8 个碳原子的线性或支化烷基,具有给体或受体作用的基团,其选自卤素基团、 CH_2F 基团、 CHF_2 基团、 CF_3 基团和 CN 基团,或

R^{12} 和 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 、 R^{15} 和 R^{16} 或 R^{16} 和 R^{17} 与 A 或它们键合的碳原子一起形成任选被至少一个选自 N、O 和 S 的杂原子间隔且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的不饱和或芳族的任选取代环,



其中通式 III 配体中的符号各自定义如下:

D 各自独立地为 CR^{18} ,

W 为 C,

E 各自为 CR^{19} ,

G 为 NR^{22} ,

R^{18} 、 R^{19} 各自独立地为氢,

R^{22} 为具有 6-18 个碳原子的未被取代的芳基,或具有 6-18 个碳原子且被一个或多个具有 1-8 个碳原子的烷基取代的芳基,

m 为 0,

o 为 0、1 或 2,其中当 o 为 2 时,L 配体可以相同或不同。

2. 根据权利要求 1 的金属 - 卡宾配合物,其中:

M 为 Ir,

R^1 为具有 1-6 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 个碳原子且被一个或多个选自具有 1-8 个碳原子的烷基、卤素或 CN 的取代基取代的芳基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的金属 - 卡宾配合物,其中:

M 为 Ir,

n 为 2 或 3,

R^1 为具有 1-6 个碳原子的线性或支化烷基、未被取代的苯基、或被一个或多个选自具有 1-8 个碳原子的烷基、卤素或 CN 的取代基取代的苯基,

R^2 、 R^5 各自为自由电子对,

R^3 、 R^4 为氢,

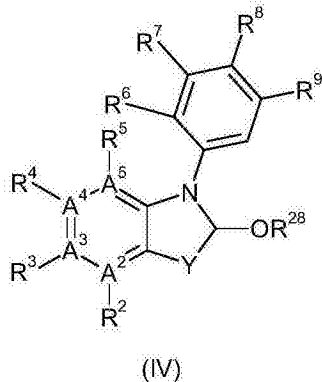
或

R^3 和 R^4 与 A^3 和 A^4 一起形成具有总计 5-7 个碳原子的任选取代的单不饱和环，
o 为 0 或 1。

4. 通过使包含 M 的合适化合物与合适的配体或配体前体接触而制备根据权利要求 1 或 2 的金属 - 卡宾配合物的方法。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中所用配体前体为相应的 Ag- 卡宾配合物。

6. 根据权利要求 4 的方法，其中所用配体前体为通式 (IV) 化合物：



其中 Y、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 各自如上文对式 (I) 化合物所定义，
且 R^{28} 定义如下：

R^{28} 为烷基。

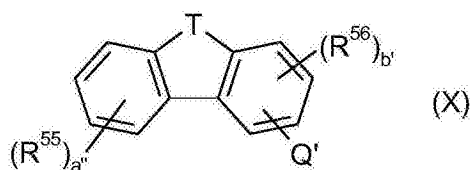
7. 包含至少一种根据权利要求 1 或 2 的金属 - 卡宾配合物的有机电子组件。

8. 根据权利要求 7 的有机电子组件，其为有机发光二极管 (OLED)、有机光电池 (OPV)、有机场效应晶体管 (OFET) 或发光电化学电池 (LEEC)。

9. 包含至少一种根据权利要求 1 或 2 的金属 - 卡宾配合物的发光层。

10. 包含根据权利要求 9 的发光层的 OLED。

11. 包含至少一种根据权利要求 1 或 2 的金属 - 卡宾配合物和至少一种式 (X) 化合物的 OLED：



其中 T 为 NR^{57} 、S、O 或 PR^{57} ，

R^{57} 为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基，

Q' 为 $-NR^{58}R^{59}$ 、 $-P(O)R^{60}R^{61}$ 、 $-PR^{62}R^{63}$ 、 $-S(O)_2R^{64}$ 、 $-S(O)R^{65}$ 、 $-SR^{66}$ 或 $-OR^{67}$ ，

R^{55} 、 R^{56} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、 $SiR^{70}R^{71}R^{72}$ 、 Q' 基团或具有给体或受体作用的基团，

a'' 为 0、1、2、3 或 4，

b' 为 0、1、2 或 3，

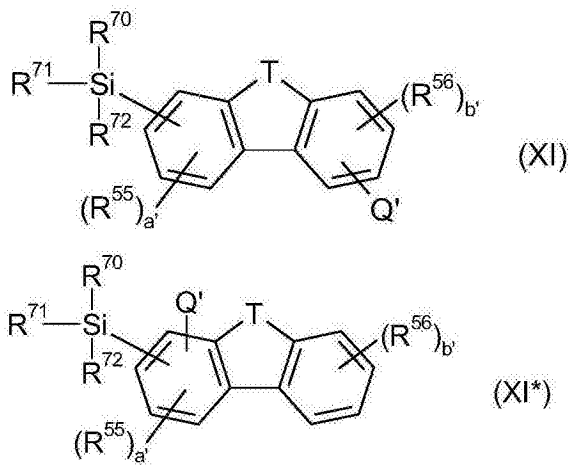
R^{58} 、 R^{59} 与氮原子一起形成具有 3-10 个环原子的环状基团，其可未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代，

和 / 或可稠合一个或多个具有 3-10 个环原子的其它环状基团, 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、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代,

R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基, 或

两个通式 (X) 单元借助任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化的饱和或不饱和桥、借助键或借助 O 相互桥联。

12. 根据权利要求 11 的 OLED, 其包含至少一种式 (XI) 或 (XI*) 化合物:



其中 T 为 NR^{57} 、S、O 或 PR^{57} ,

R^{57} 为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,

Q 为 $-NR^{58}R^{59}$ 、 $-P(O)R^{60}R^{61}$ 、 $-PR^{62}R^{63}$ 、 $-S(O)_2R^{64}$ 、 $-S(O)R^{65}$ 、 $-SR^{66}$ 或 $-OR^{67}$,

R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基, 其中基团 R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 中至少一个包含至少两个碳原子或 OR^{73} ,

R^{55} 、 R^{56} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、Q 基团或具有给体或受体作用的基团,

a' 、 b' 对式 (XI) 化合物而言, 各自独立地为 0、1、2、3, 对式 (XI*) 化合物而言, a' 为 0、1、2, b' 为 0、1、2、3、4,

R^{58} 、 R^{59} 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、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代, 和 / 或可稠合一个或多个具有 3-10 个环原子的其它环状基团, 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、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代,

R^{73} 各自独立地为 $SiR^{74}R^{75}R^{76}$ 、芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基, 其任选被 OR^{77} 基团取代,

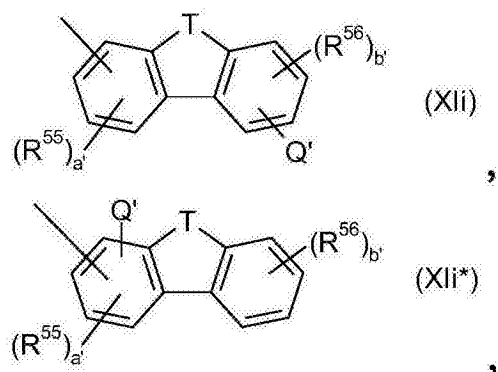
R^{77} 各自独立地为 $SiR^{74}R^{75}R^{76}$ 、芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,

R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基, 或

两个通式 (XI) 和 / 或 (XI*) 单元借助任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化的饱和或不饱和桥或借助 O 相互桥联, 其中通式 (XI) 和 / 或 (XI*) 中的所述桥每种情况下取代

R⁷¹连接在硅原子上。

13. 根据权利要求 12 的 OLED, 其中通式 (XI) 或 (XI*) 化合物中的 R⁷⁰和 / 或 R⁷¹和 / 或 R⁷²为通式 (XIi) 和 / 或 (XIi*) 的芳族单元:



其中 R⁵⁵、R⁵⁶、Q'、T、a' 和 b' 各自如权利要求 12 中所定义。

14. 根据权利要求 11 的 OLED, 其包含发射层, 所述发射层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、至少一种如权利要求 11 中所定义的式 (A) 或如权利要求 11 中所定义的式 (X) 的基体材料, 和至少一种其它基体材料。

15. 根据权利要求 10 的 OLED, 其包含电子传输层, 所述电子传输层包含至少两种不同材料, 其中至少一种材料为电子传导型。

16. 根据权利要求 15 的 OLED, 其中所述电子传输层包含至少一种菲咯啉衍生物和 / 或吡啶衍生物。

17. 根据权利要求 15 的 OLED, 其中所述电子传输层包含至少一种菲咯啉衍生物和 / 或吡啶衍生物和至少一种碱金属羟基喹啉配合物。

18. 根据权利要求 15 的 OLED, 其中所述电子传输层包含至少一种菲咯啉衍生物和 / 或吡啶衍生物和 8- 羟基喹啉锂。

19. 一种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, 其包含至少一种根据权利要求 10 的 OLED。

20. 根据权利要求 1 或 2 的金属 - 卡宾配合物在 OLED 中的用途。

21. 根据权利要求 20 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。

包含二氮杂苯并咪唑卡宾配体的金属配合物及其在 OLED 中的用途

[0001] 本发明涉及包含选自铱和铂的中心原子和二氮杂苯并咪唑卡宾配体的金属-卡宾配合物,包含这种配合物的 OLED(有机发光二极管),包含至少一种这种金属-卡宾配合物的发光层,包含这种 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,这种金属-卡宾配合物在 OLED 中,例如作为发射体、基体材料、电荷传输材料和/或电荷或激子阻断剂的用途。

[0002] 有机发光二极管(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、膝上型电脑等中的应用。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。

[0003] 现有技术提出大量受电流激发时发光的材料。

[0004] WO 2005/019373 公开了作为有机发光二极管(OLED)的发射体的具有卡宾配体的过渡金属配合物。这些过渡金属配合物的配体优选借助金属-卡宾键和借助金属原子与芳族基团之间的键连接。公开了大量借助卡宾键连接在金属原子上的杂环,但没有公开具有二氮杂苯并咪唑卡宾配体的配合物。

[0005] WO 2006/056418 A2 公开了过渡金属-卡宾配合物在有机发光二极管中的用途。在相应的过渡金属配合物中,金属原子借助至少一个金属-卡宾键和借助金属原子与芳族基团之间的键键合在配体上。金属-卡宾键优选借助咪唑环,根据所引用的文件,芳族环也可稠合于所述咪唑环上。然而,没有公开具有二氮杂苯并咪唑卡宾配体的配合物。

[0006] WO 2007/088093 A1 和 WO 2007/185981 A1 公开了包含借助金属-卡宾键连接的配体的过渡金属配合物。优选的所述卡宾配体为咪唑配体。这些还可具有稠合芳族六元环,其中 1-4 个存在于芳族六元环中的碳原子可被氮取代。所引用的文件没有公开氮在芳族六元环中的位置。

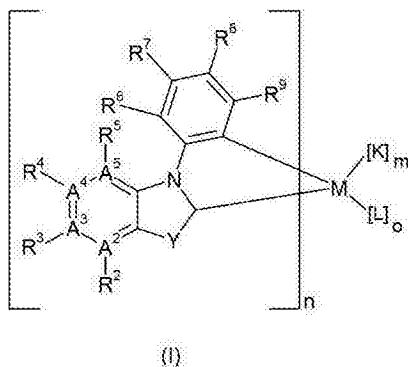
[0007] WO 2007/115970 A1 同样公开了过渡金属-卡宾配合物,优选咪唑单元作为卡宾配体。芳族六元环同样可稠合于该咪唑单元上,其中 1-4 个碳原子可被氮原子取代。该文件也不包含关于氮原子位置的任何公开内容。

[0008] 即使显示出在电磁谱的可见区,更特别地在蓝光区中电致发光的化合物是已知的,提供具有长二极管寿命的化合物是理想的。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。

[0009] 因此,本发明的目的是提供适于在电磁谱的可见区,更特别地在蓝光区中电致发光的替代铱和铂配合物,其能生产全色显示器和白色 OLED。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(基体材料)的混合物用作 OLED 中的发射层。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,尤其是空穴传输材料,或电荷阻断剂。

[0010] 根据本发明,这些目的通过通式(I)的金属-卡宾配合物实现:

[0011]



[0012] 其中 M、n、Y、A²、A³、A⁴、A⁵、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、K、L、m 和 o 各自定义如下：

[0013] M 为 Ir 或 Pt，

[0014] n 为选自 1、2 和 3 的整数，

[0015] Y 为 NR¹、O、S 或 C(R¹⁰)₂，

[0016] A²、A³、A⁴、A⁵各自独立地为 N 或 C，其中两个 A= 氮原子，且至少一个碳原子存在于环中的两个氮原子之间，

[0017] R¹为任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 1-20 个碳原子的线性或支化烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 3-20 个碳原子的环烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 6-30 个碳原子的取代或未被取代的芳基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代的杂芳基，

[0018] R²、R³、R⁴、R⁵各自如果 A²、A³、A⁴和 / 或 A⁵为 N，则为自由电子对，或如果 A²、A³、A⁴和 / 或 A⁵为 C，则各自独立地为氢，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 1-20 个碳原子的线性或支化烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 3-20 个碳原子的环烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 6-30 个碳原子的取代或未被取代的芳基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代的杂芳基，具有给体或受体作用的基团，或

[0019] R³和 R⁴与 A³和 A⁴一起形成任选被至少一个其它杂原子间隔且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的任选取代的不饱和环，

[0020] R⁶、R⁷、R⁸、R⁹各自独立地为氢，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 1-20 个碳原子的线性或支化烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 3-20 个碳原子的环烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 3-20 个碳原子的环杂烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 6-30 个碳原子的取代或未被取代的芳基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代的杂芳基，具有给体或受体作用的基团，或

[0021] R⁶和 R⁷、R⁷和 R⁸或 R⁸和 R⁹与它们键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的不饱和或芳族的任选取代环，和 / 或

[0022] 如果 A⁵为 C，则 R⁵和 R⁶一起形成任选包含杂原子、芳族单元、杂芳族单元和 / 或官

能团且具有总计 1-30 个碳原子和 / 或杂原子的饱和或不饱和的线性或支化桥, 其上任选稠合包含碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代的 5-8 元环,

[0023] R^{10} 独立地为任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 1-20 个碳原子的线性或支化烷基, 任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 3-20 个碳原子的环烷基, 任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 6-30 个碳原子的取代或未被取代的芳基, 任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代的杂芳基,

[0024] K 为不带电单齿或二齿配体,

[0025] L 为单 - 或双阴离子配体, 优选单阴离子配体, 其可以为单齿或二齿的,

[0026] m 为 0、1 或 2, 其中当 m 为 2 时, K 配体可以相同或不同,

[0027] o 为 0、1 或 2, 其中当 o 为 2 时, L 配体可以相同或不同。

[0028] 根据本发明, 当 m 和 o 各自为 0 时, 存在通式 (I) 的均配金属 - 卡宾配合物。根据本发明, 当 m 和 o 为 1 或 2 时, 存在通式 (I) 的杂配金属 - 卡宾配合物。

[0029] 除非另外指出, 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:

[0030] 芳基、单元或基团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、萘基、蒽基或菲基。该基础骨架可以为未被取代的, 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。

[0031] 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、叔丁基、新戊基, 芳基, 优选 C_6 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, 或具有给体或受体作用的基团。具有给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。合适的具有给体或受体作用的基团为卤素, 优选 F、Cl、Br, 更优选 F, 烷基、甲硅烷基、甲硅烷氧基、烷氧基、芳氧基、羰基、酯基、胺基、酰胺基、 CH_2F 基团、 CHF_2 基团、 CF_3 基团、CN 基团、含硫基团或 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、新戊基、 CF_3 、芳氧基、胺、含硫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 C_6 芳基。 C_6 芳基更优选具有 0、1、2 或 3 个上述取代基。

[0032] 杂芳基或杂芳基单元或基团应理解为意指具有 5-30 个碳原子和 / 或杂原子的基团, 其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。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、~~噻唑~~噻唑和噻唑。基础骨架可在基础骨架的一个、大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所描述的相同。

[0033] 烷基或烷基基团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。特别优选选自甲基、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、异己基和仲己基的烷基。非常特别优选甲基、异丙基、叔丁基和新戊基。

[0034] 环烷基或环烷基基团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, 该环烷基可为未被取代或被取代, 即可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。

[0035] 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本申请中所提到的基团, 尤其是基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} , 其中如果 A^2 、 A^3 、 A^4 和 / 或 A^5 为 N, 则 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 为自由电子对, 这意指这些环氮原子上不存在选自上述基团的取代基。如果 A^2 、 A^3 、 A^4 和 / 或 A^5 为 C, 则 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地为氢和 / 或所述取代基。

[0036] 通式 (I) 中的 K 为不带电单齿或二齿配体, 且通式 (I) 中的 L 为单 - 或双阴离子配体, 优选单阴离子配体, 其可以为单齿或二齿的。

[0037] 二齿配体应当理解意指在两个位置上与过渡金属原子 M 配位的配体。单齿配体应当理解意指在配体的一个位置上与过渡金属原子 M 配位的配体。

[0038] 可以为单齿或二齿的合适单 - 或双阴离子配体 L, 优选单阴离子配体, 为通常作为单齿或二齿单 - 或双阴离子配体使用的配体。

[0039] 合适的单阴离子单齿配体例如为卤素, 尤其是 Cl 和 Br, 拟卤化物, 尤其是 CN、环戊二烯基 (Cp), 氰化物, 借助键连接在过渡金属 M 上的烷基如 CH_3 , 借助键连接在过渡金属 M 上的烷芳基如苄基。

[0040] 合适的单阴离子二齿配体例如为乙酰丙酮化物及其衍生物、吡啶甲酸盐、席夫碱、氨基酸、芳基吡啶如苯基吡啶, 和 WO 02/15645 所述其它二齿单阴离子配体、WO2006056418 和 EP1658343 所述卡宾配体、芳基唑类如 2- 芳基咪唑, 优选 2- 芳基咪唑和卡宾配体。

[0041] 合适的二阴离子二齿配体例如为二醇盐、二碳酸盐、二羧酸盐、二酰胺、二酰亚胺、二硫醇盐、双环戊二烯基、双膦酸盐、双磺酸盐和 3- 苯基吡唑。

[0042] 合适的带电单齿或二齿配体 K 优选选自膦, 单 - 和双膦; 膦酸盐, 单 - 和双膦酸盐, 及其衍生物, 砷酸盐, 单 - 和双砷酸盐, 及其衍生物; 亚膦酸盐, 单 - 和双亚膦酸盐; CO; 吡啶, 单 - 和双吡啶; 腈、二腈、烯丙基、二亚胺、与 M^1 形成 π 配合物的非共轭二烯和共轭二烯。特别优选的带电单齿或二齿配体 K 选自膦, 单 - 和双膦, 优选三烷基 -、三芳基 - 或烷基芳基膦, 更优选 PAr_3 , 其中 Ar 为取代或未取代芳基且 PAr_3 中的三个芳基可以相同或不同, 更优选 PPh_3 、 PEt_3 、 $PnBu_3$ 、 PEt_2Ph 、 PMe_2Ph 、 $PnBu_2Ph$; 膦酸盐及其衍生物、砷酸盐及其衍生物、亚硫酸盐、CO; 吡啶, 单 - 和双吡啶, 其中吡啶可被烷基或芳基取代; 腈和与 M^1 形成 π 配合物的二烯, 优选 η^4 -二苯基 -1, 3- 丁二烯、 η^4 -1, 3- 戊二烯、 η^4 -1- 苯基 -1, 3- 戊二烯、 η^4 -1, 4- 二苯基 -1, 3- 丁二烯、 η^4 -2, 4- 己二烯、 η^4 -3- 甲基 -1, 3- 戊二烯、 η^4 -1, 4- 二甲苯基 -1, 3- 丁二烯、 η^4 -1, 4- 双 (三甲基甲硅烷基) -1, 3- 丁二烯和 η^2 - 或 η^4 - 环辛二烯 (各自 1, 3 和各自 1, 5), 更优选 1, 4- 二苯基 -1, 3- 丁二烯、1- 苯基 -1, 3- 戊二烯、2, 4- 己二烯、丁二烯、 η^2 - 环辛烯、 η^4 -1, 3- 环辛二烯和 η^4 -1, 5- 环辛二烯。非常特别优选的不带电单齿配体选自 PPh_3 、 $P(OPh)_3$ 、 $AsPh_3$ 、CO、吡啶、腈及其衍生物。合适的不带电单 - 或二齿

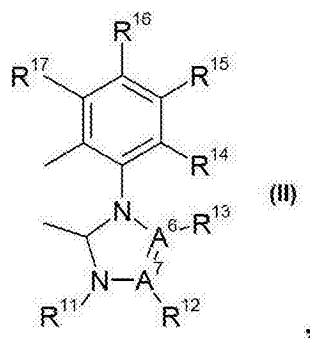
配体优选为 1,4-二苯基-1,3-丁二烯、1-苯基-1,3-戊二烯、2,4-己二烯、 η^4 -环辛二烯和 η^2 -环辛二烯（各自 1,3 和各自 1,5）。

[0043] 在上述情况下，单阴离子配体 L 的数为 0、1、2。当 $\sigma > 1$ 时，L 配体可以相同或不同，优选相同的。

[0044] 不带电配体 K 的数 m 取决于借助卡宾配体和配体 L 已获得 Ir(III) 的配位数 6 还是 Pt(II) 的 4。在使用 Ir(III) 的情况下，当 n 为 3 且使用三种单阴离子二齿卡宾配体时，在上述情况下 m 为 0。在使用 Pt(II) 的情况下，当 n 为 2 且使用两种单阴离子二齿卡宾配体时，在这种情况下 m 同样为 0。

[0045] 在进一步优选的实施方案中，本发明涉及本发明金属-卡宾配合物，其中通式 (I) 中的 L 为通式 (II) 卡宾配体：

[0046]



[0047] 其中 A^6 、 A^7 各自独立地为 C 或 N，

[0048] R^{11} 为任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 1-20 个碳原子的线性或支化烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 3-20 个碳原子的环烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 3-20 个碳原子的环杂烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 6-30 个碳原子的取代或未被取代的芳基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代的杂芳基，

[0049] R^{12} 、 R^{13} 各自独立地当 A 为 N 时，为自由电子对，或当 A 为 C 时，为氢，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 1-20 个碳原子的线性或支化烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 3-20 个碳原子的环烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 3-20 个碳原子的环杂烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 6-30 个碳原子的取代或未被取代的芳基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代的杂芳基，具有给体或受体作用的基团，

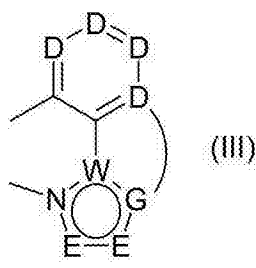
[0050] R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 各自独立地为氢，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 1-20 个碳原子的线性或支化烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 3-20 个碳原子的环烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 3-20 个碳原子的环杂烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 6-30 个碳原子的取代或未被取代的芳基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代的杂芳基，具有给体或受体作用的基团，或

[0051] R^{12} 和 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 、 R^{15} 和 R^{16} 或 R^{16} 和 R^{17} 与A或它们键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且具有总计5-18个碳原子和/或杂原子的不饱和或芳族的任选取代环,和/或

[0052] 如果A⁶为C,则 R^{13} 和 R^{14} 一起形成任选包含杂原子、芳族单元、杂芳族单元和/或官能团且具有总计1-30个碳原子和/或杂原子的饱和或不饱和的线性或支化桥,其上任选稠合包含碳原子和/或杂原子的取代或未被取代的5-8元环。

[0053] 在另一优选实施方案中,本发明涉及本发明金属-卡宾配合物,其中通式(I)中的L为通式(III)的杂环非卡宾配体:

[0054]



[0055] 其中通式IV配体中的符号各自定义如下:

[0056] D各自独立地为 CR^{18} 或N,优选 CR^{18} ,

[0057] W为C、N,优选C,

[0058] E各自独立地为 CR^{19} 、N、 NR^{20} ,优选 CR^{19} 或N,

[0059] G为 CR^{21} 、N、 NR^{22} 、S、O,优选 NR^{21} ,

[0060] R^{18} 、 R^{19} 、 R^{21} 各自独立地为氢,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有1-20个碳原子的线性或支化烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有3-20个碳原子的环烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有3-20个碳原子的环杂烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有6-30个碳原子的取代或未被取代的芳基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有总计5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未被取代的杂芳基,具有给体或受体作用的基团,

[0061] 或每种情况下两个 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{21} 基团与它们键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且具有总计5-18个碳原子和/或杂原子的饱和、不饱和或芳族的任选取代环,

[0062] R^{20} 、 R^{22} 各自独立地为任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有1-20个碳原子的线性或支化烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有3-20个碳原子的环烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有3-20个碳原子的环杂烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有6-30个碳原子的取代或未被取代的芳基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有总计5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未被取代的杂芳基,具有给体或受体作用的基团,优选o,o'-二烷基化芳基,

[0063] 其中实曲线为一个D基团与G基团之间的任选桥,其中桥可定义如下:

[0064] 亚烷基、亚芳基、杂亚芳基、亚炔基、亚烯基、 NR^{23} 、O、S、 $SiR^{24}R^{25}$ 和 $(CR^{26}R^{27})_d$,其中一

个或多个不相邻 ($\text{CR}^{26}\text{R}^{27}$) 基团可被 NR^{23} 、O、S、 $\text{SiR}^{24}\text{R}^{25}$ 取代, 其中:

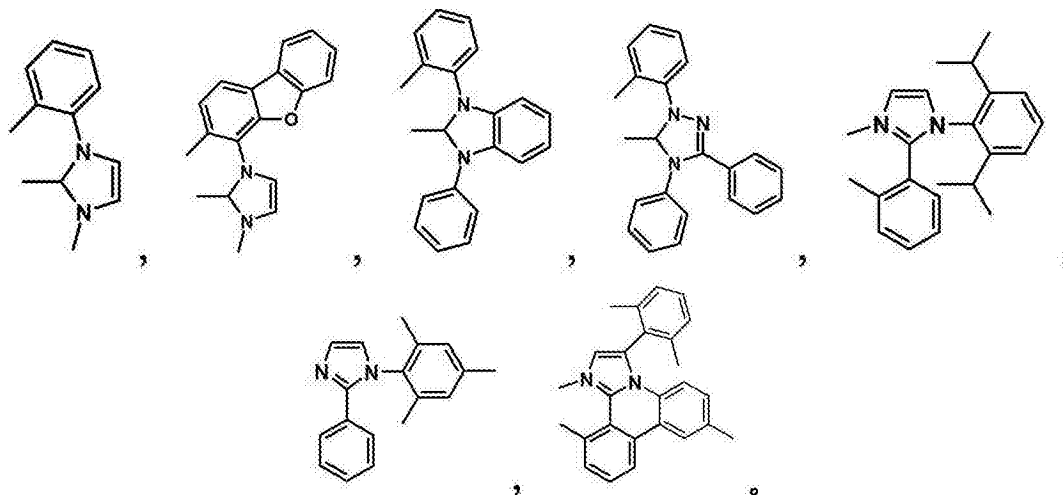
[0065] d 为 2-10,

[0066] R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 各自为 H、烷基、芳基、杂芳基、烯基、炔基。

[0067] 对于其中每种情况下两个 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{21} 基团与它们键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的饱和、不饱和或芳族的任选取代环的实施方案, 例如两个基团 R^{18} 、两个基团 R^{19} 或一个基团 R^{19} 和一个基团 R^{21} 形成相应环。

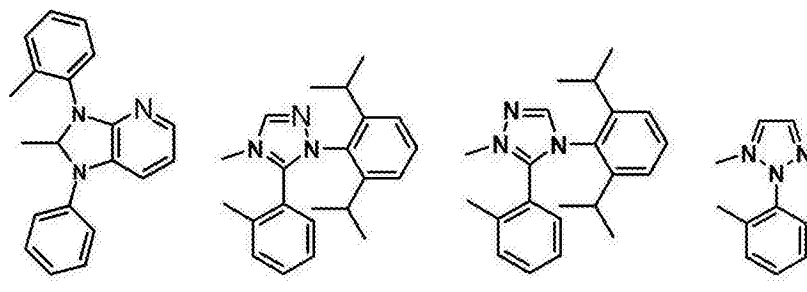
[0068] 根据本发明非常特别优选的配体 L 描述如下:

[0069]



[0070] 进一步优选的配体 L 如下:

[0071]



[0072] 在优选实施方案中, 通式 (I) 中的 M、n、Y、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、K、L、n 和 o 各自定义如下。

[0073] 根据本发明, M 为 Ir 或 Pt, 优选 Ir。Ir 以 +3 氧化态存在于本发明配合物中。Pt 以 +2 氧化态存在于本发明配合物中。

[0074] n 通常为 1、2 或 3。如果 M 为 Ir, 则 n 优选为 3。如果 M 为 Pt, 则 n 优选为 1。

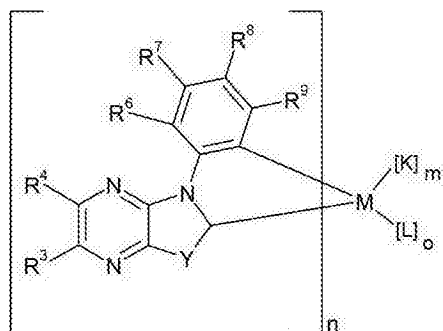
[0075] 根据本发明, Y 为 NR^1 、O、S 或 $\text{C}(\text{R}^{25})_2$, 优选 NR^1 。

[0076] 根据本发明, A^2 、 A^3 、 A^4 和 A^5 各自独立地为 C 或 N, 其中两个 A= 氮原子且至少一个碳原子存在于环中的两个氮原子之间。一般而言, 一个或两个碳原子存在于两个氮原子之间。

[0077] 根据本发明优选以下实施方案:

[0078] 1. A^2 和 A^5 各自为 N, 且 A^3 和 A^4 各自为 C, 即本发明金属 - 卡宾配合物在该优选实施方案中包含至少一个借助金属 - 卡宾键连接且具有通式 (Ia) 的吡嗪并咪唑单元:

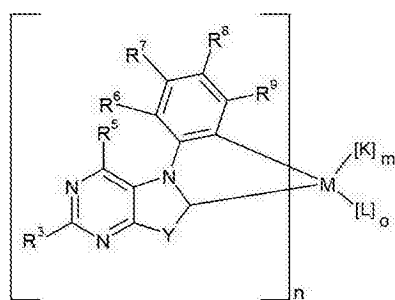
[0079]



(Ia)

[0080] 2. A^2 和 A^4 各自为N,且 A^3 和 A^5 各自为C,即本发明金属-卡宾配合物在该优选实施方案中包含至少一个借助金属-卡宾键连接且具有通式(Ib)的嘧啶并咪唑单元:

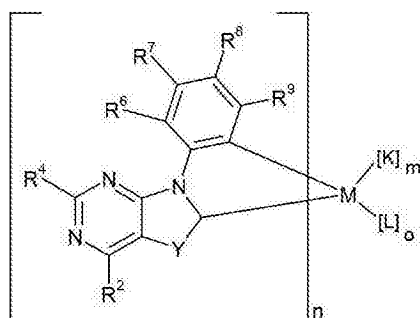
[0081]



(Ib)

[0082] 3. A^3 和 A^5 各自为N,且 A^2 和 A^4 各自为C,即本发明金属-卡宾配合物在该优选实施方案中包含至少一个借助金属-卡宾键连接且具有通式(Ic)的嘧啶并咪唑单元:

[0083]



(Ic)

[0084] 在通式(Ia)、(Ib)和(Ic)中,应用与通式(I)中相同的定义。

[0085] 在Y为 NR^1 的优选情况下,优选实施方案中的 R^1 为具有1-6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、具有总计5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未被取代的杂芳基。

[0086] R^1 更优选为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基、取代或未被取代的苯基、具有总计5或6个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基。

[0087] R^1 最优选选自苯基、甲苯基、~~苯基~~基、噻吩基、呋喃基、吡啶基、甲基、异丙基和新戊基。

[0088] 本发明因此尤其涉及本发明金属-卡宾配合物,其中如果 R^1 选自苯基、甲苯基、~~苯基~~基、噻吩基、呋喃基、吡啶基、甲基、异丙基和新戊基,则 Y 为 NR^1 。

[0089] 在优选实施方案中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 各自独立地为氢、具有 1-20 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、具有 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代杂芳基或甲硅烷基。

[0090] 在优选实施方案中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 各自如果 A^2 、 A^3 、 A^4 和 / 或 A^5 为 N, 则为自由电子对, 或如果 A^2 、 A^3 、 A^4 和 / 或 A^5 为 C, 则各自独立地为氢, 具有 1-6 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、具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代的杂芳基或甲硅烷基, 或

[0091] R^3 和 R^4 与 A^3 和 A^4 一起形成任选被至少一个其它杂原子间隔且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的任选取代、不饱和环。

[0092] 根据本发明, 不饱和环为单 -、二 - 或多不饱和, 优选单不饱和环。根据本发明, 该定义不涵盖芳族环。更特别地, R^3 和 R^4 与 A^3 和 A^4 一起不形成环。

[0093] R^2 更优选如果 A^2 为 N, 则为自由电子对, 或如果 A^2 为 C, 则为氢。

[0094] R^3 更优选如果 A^3 为 N, 则为自由电子对, 或如果 A^3 为 C, 则为氢或具有 1-20 个碳原子的线性或支化烷基, 或具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的任选取代、饱和、不饱和或芳族环, 更优选支化烷基或 o, o' - 二烷基化苯环。

[0095] R^4 更优选如果 A^4 为 N, 则为自由电子对, 或如果 A^4 为 C, 则为氢或具有 1-20 个碳原子的线性或支化烷基, 或具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的任选取代、饱和、不饱和或芳族环, 更优选支化烷基或 o, o' - 二烷基化苯环。

[0096] R^3 和 R^4 最优选与 A^3 和 A^4 一起, 如果 A^3 和 A^4 各自为 C, 则形成具有总计 5-18 个碳原子的任选取代、不饱和环, 但根据本发明排除 A^2 和 A^5 各自为 N, 则 R^3 和 R^4 与 A^3 和 A^4 一起形成苯环的情况。

[0097] R^5 更优选如果 A^5 为 N 则为自由电子对, 如果 A^5 为 C, 则为氢。

[0098] 在进一步优选的实施方案中, R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 各自独立地为氢或具有 1-20 个碳原子的线性或支化烷基, 或 o, o' - 二烷基化苯基, 更优选氢。

[0099] 在进一步优选的实施方案中, R^6 和 R^7 或 R^7 和 R^8 或 R^8 和 R^9 与苯环, 即与该基团连接的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且具有总计 5、6 或 7 个碳原子和 / 或杂原子的任选取代环。两个具体基团更优选与苯环一起形成以下杂环: 二苯并呋喃、二苯并噻吩、茚、吡啶满、咕吨、噻吨、吩嗪或吩~~噻~~嗪。

[0100] 作为选择或者另外, R^5 和 R^6 可一起形成任选包含杂原子、芳族单元、杂芳族单元和 / 或官能团且具有总计 1-30 个碳原子和 / 或杂原子的饱和或不饱和的线性或支化桥, 其上任选耦合包含碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代、5-8 元, 优选 6 元环。

[0101] 根据本发明, 如果 R^{25} 存在的话, 优选独立地为具有 1-20 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、具有 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代杂芳基, 更优选线性烷基或取代或未被取代苯基。

[0102] 在特别优选的实施方案中, 本发明涉及本发明金属-卡宾配合物, 其中 M、n、Y、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、L、m 和 o 各自定义如下:

[0103] M 为 Ir,

[0104] n 为 1、2 或 3，

[0105] Y 为 NR^1 ，

[0106] A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 各自独立地为 N 或 C，其中两个 A= 氮原子，且至少一个碳原子存在于环中的两个氮原子之间，

[0107] R^1 为具有 1-6 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、具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代的杂芳基，

[0108] R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 各自如果 A^2 、 A^3 、 A^4 和 / 或 A^5 为 N，则为自由电子对，或如果 A^2 、 A^3 、 A^4 和 / 或 A^5 为 C，则各自独立地为氢、具有 1-6 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、具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代的杂芳基，或

[0109] R^3 和 R^4 与 A^3 和 A^4 一起形成任选被至少一个其它杂原子间隔且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的任选取代的不饱和环，

[0110] R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 各自独立地为氢，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 1-20 个碳原子的线性或支化烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有 6-30 个碳原子的取代或未被取代的芳基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能团且具有总计 5-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代的杂芳基，

[0111] L 为单阴离子二齿配体，

[0112] m 为 0，

[0113] o 为 0、1 或 2。

[0114] 本发明更优选涉及本发明金属 - 卡宾配合物，其中 M、n、Y、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、L、m 和 o 各自定义如下：

[0115] M 为 Ir，

[0116] n 为 1、2 或 3，

[0117] Y 为 NR^1 ，

[0118] A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 中 A^2 和 A^5 各自为 N 且 A^3 和 A^4 各自为 C，或

[0119] A^2 和 A^4 各自为 N 且 A^3 和 A^5 各自为 C，或

[0120] A^3 和 A^5 各自为 N 且 A^2 和 A^4 各自为 C，

[0121] R^1 为具有 1-6 个碳原子的线性或支化烷基、取代或未被取代的苯基、具有总计 6-18 个碳原子和 / 或杂原子的取代或未被取代的杂芳基，

[0122] R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 各自如果 A^2 、 A^3 、 A^4 和 / 或 A^5 为 N，则为自由电子对，或如果 A^2 、 A^3 、 A^4 和 / 或 A^5 为 C，则各自独立地为氢，具有 1-6 个碳原子的线性或支化烷基、取代，尤其是 o, o'-二烷基化，或未被取代的苯基，或 R^3 和 R^4 与 A^3 和 A^4 一起形成具有总计 5-7 个碳原子的任选取代的单不饱和环，

[0123] R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 各自独立地为氢、具有 1-20 个碳原子的线性或支化烷基、具有 6-30 个碳原子的 o, o'-二烷基化芳基，

[0124] L 为单阴离子二齿配体，

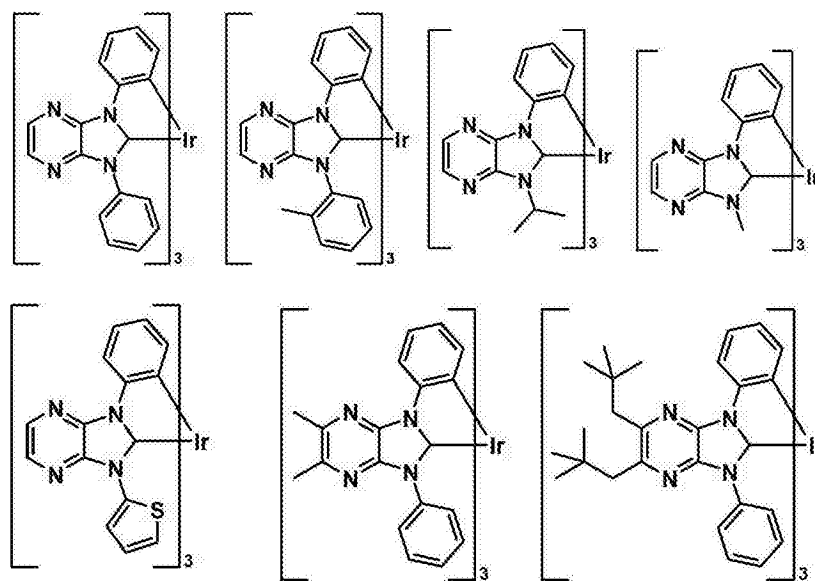
[0125] m 为 0，

[0126] o 为 0、1 或 2。

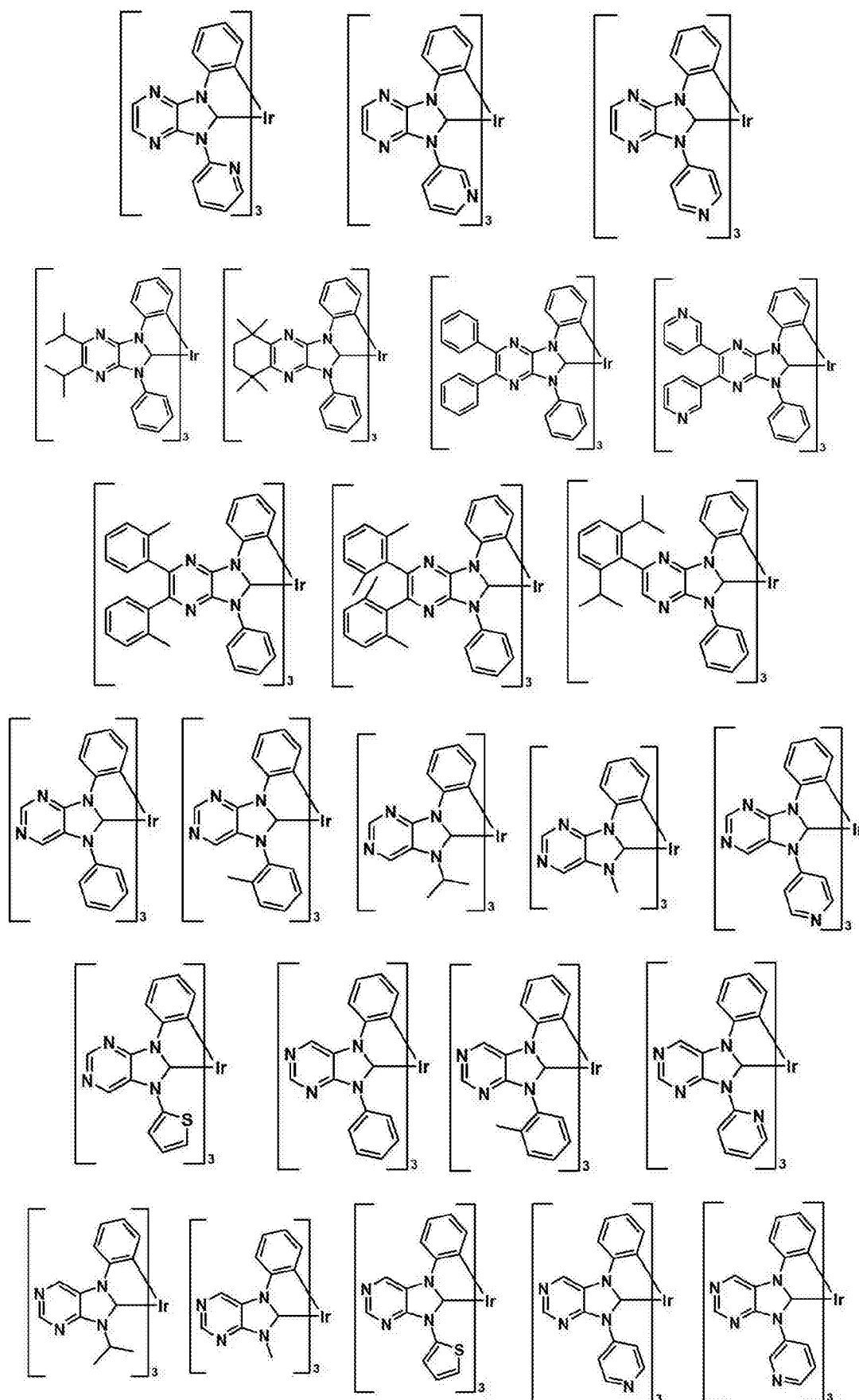
[0127] 相应地应用其它上述优选和特别优选的实施方案。

[0128] 非常特别优选的本发明通式 (I) 金属 - 卡宾配合物显示如下：

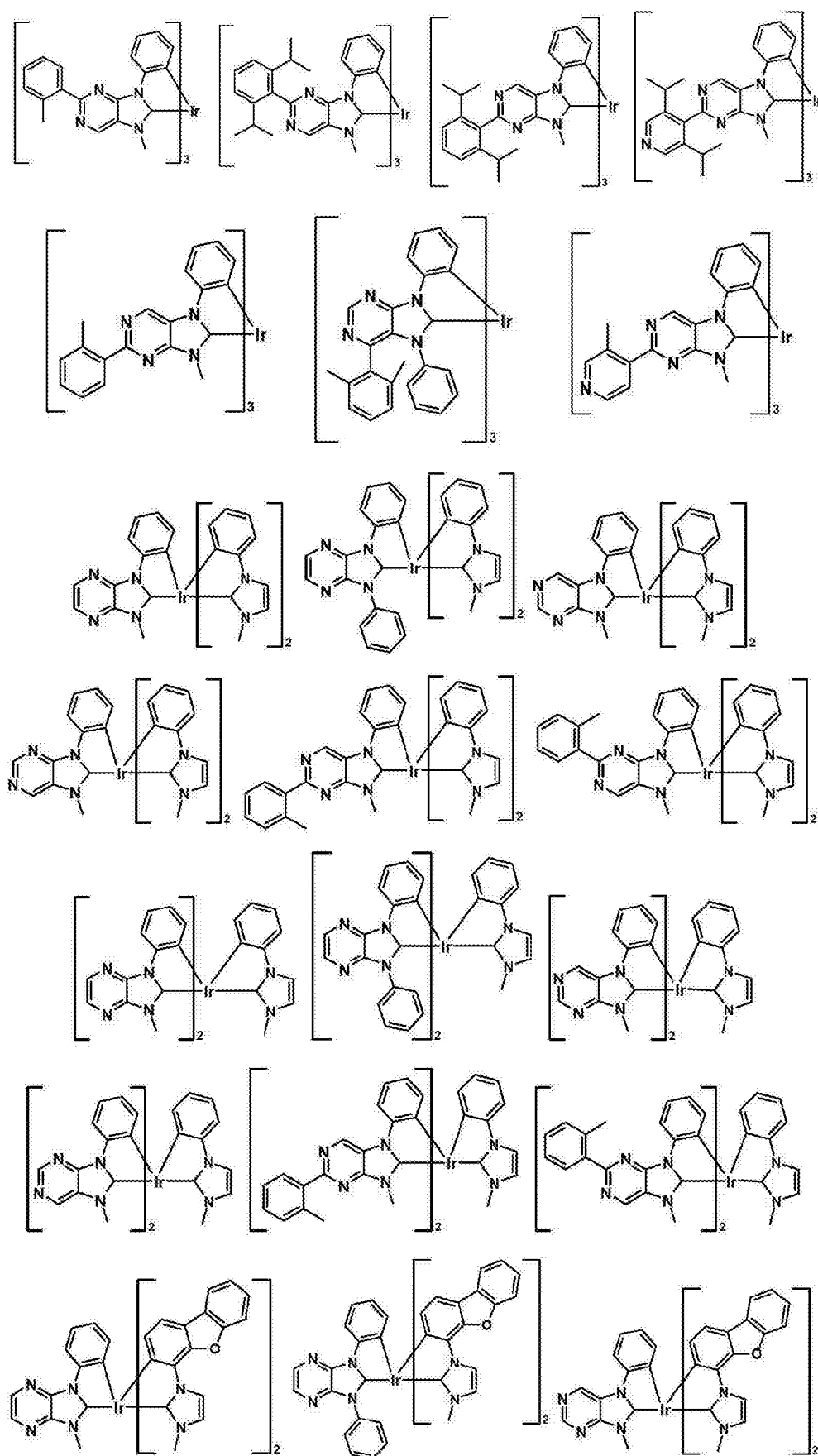
[0129]



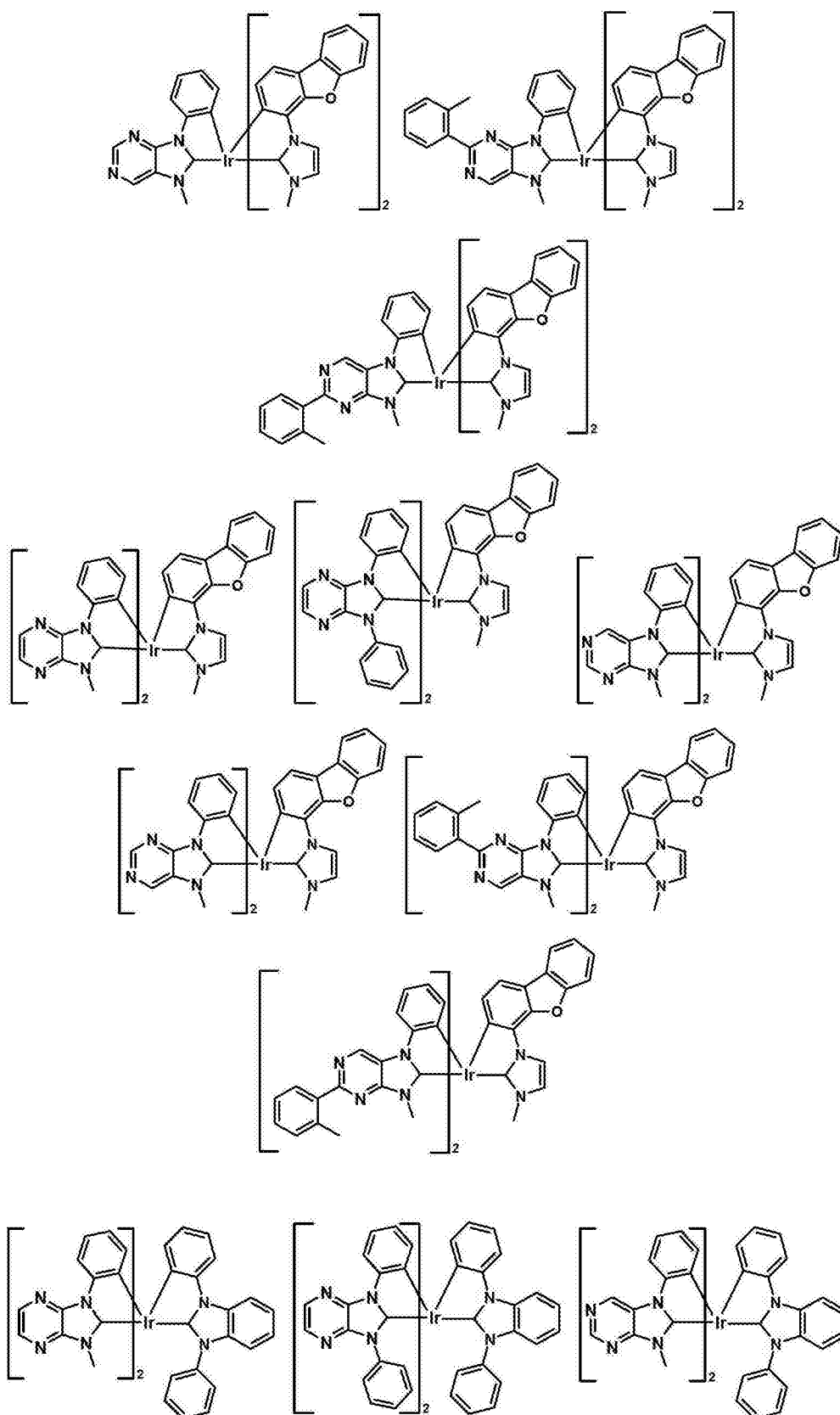
[0130]



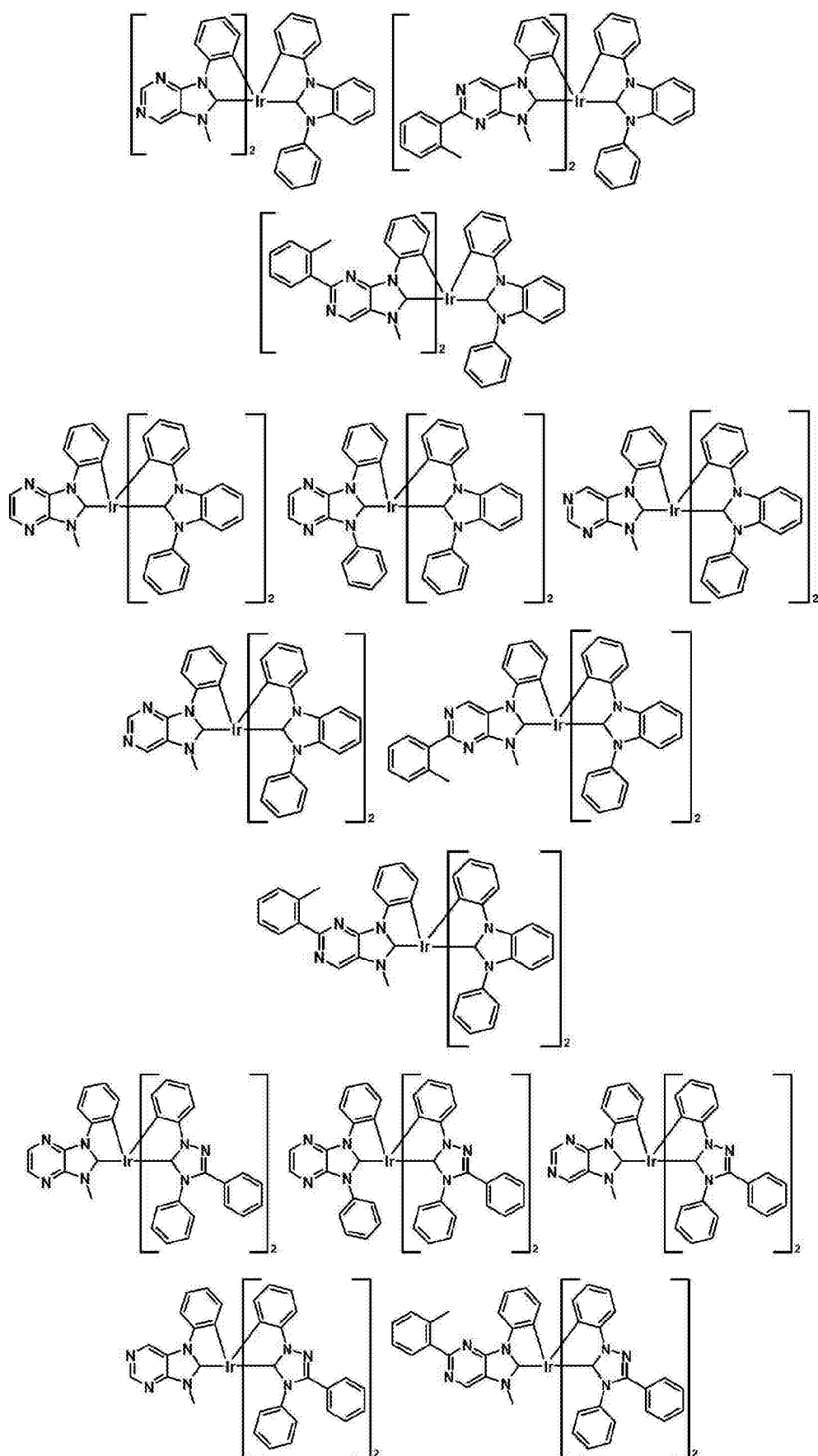
[0131]



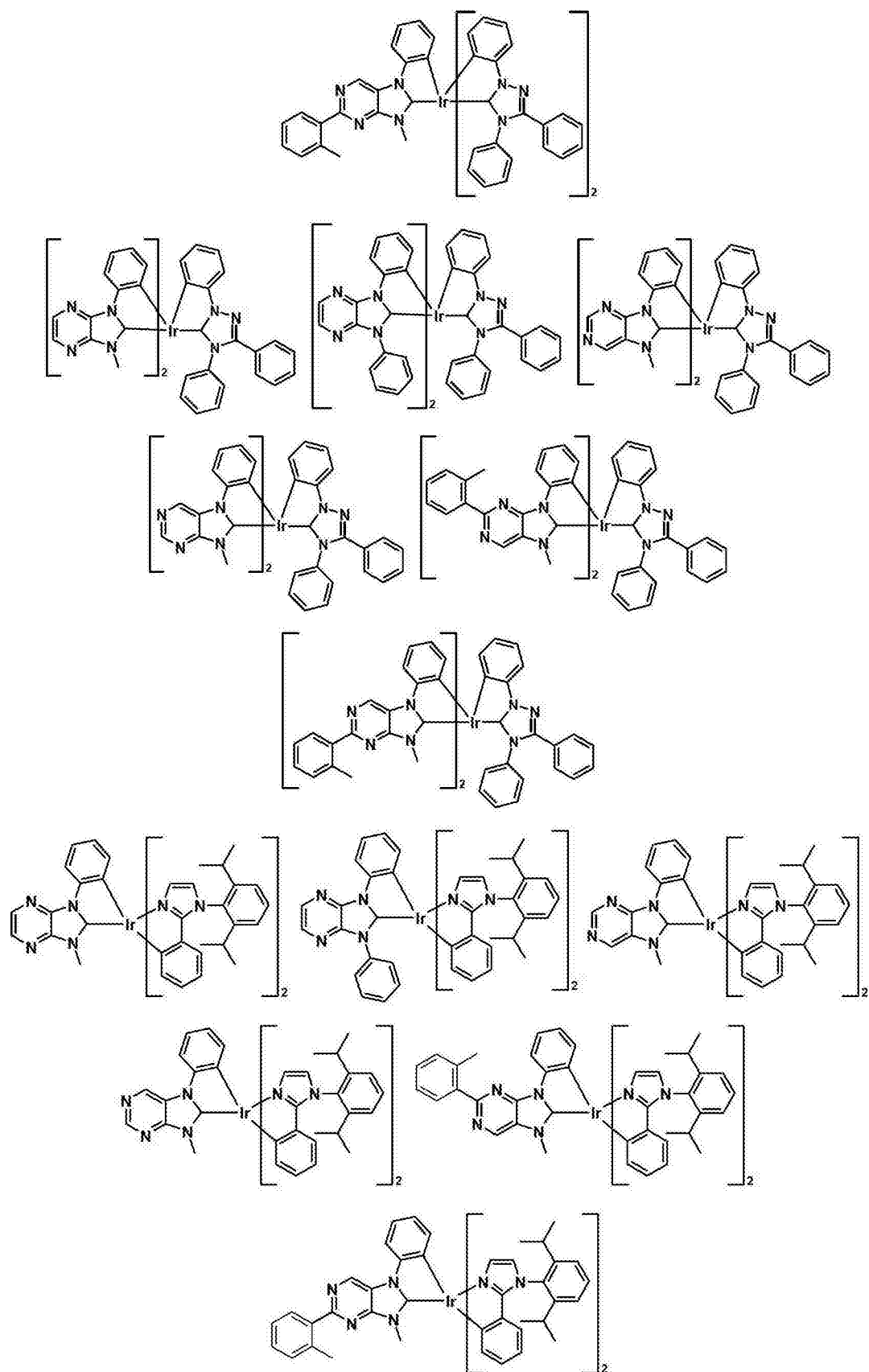
[0132]



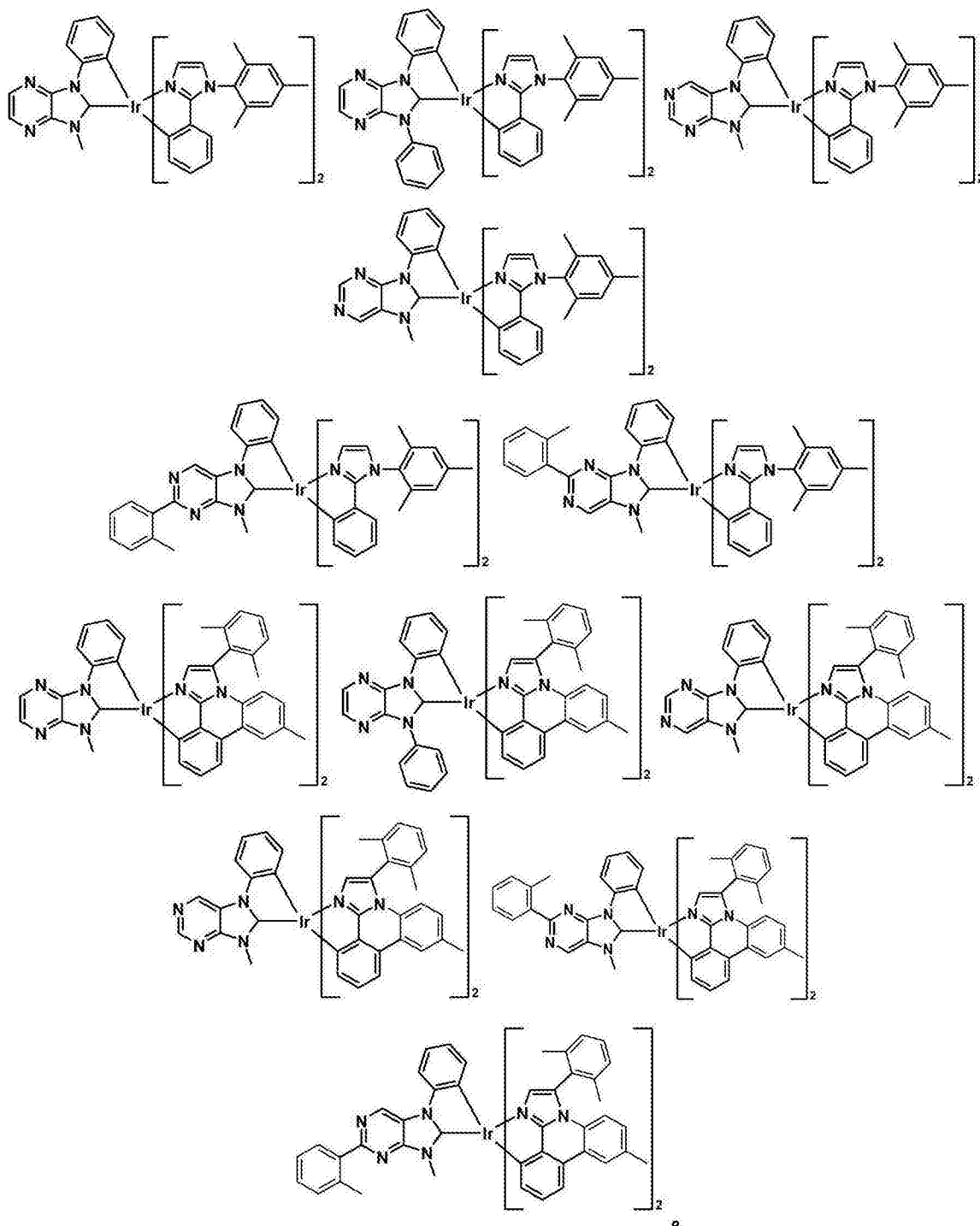
[0133]



[0134]



[0135]



[0136] 本发明均配金属-卡宾配合物可以以面式或经式异构体的形式存在, 优选面式异构体。

[0137] 在杂配金属-卡宾配合物的情况下, 可存在四种不同的异构体, 优选假面式异构体。

[0138] 另外, 本发明还涉及通过使包含 M 的合适化合物与合适的配体或配体前体接触而制备本发明金属-卡宾配合物的方法。

[0139] 在本发明方法的优选实施方案中, 使包含合适金属 M, 即铱或铂, 优选铱的合适化合物与合适的卡宾配体, 优选为去质子化形式作为游离卡宾, 或为保护卡宾的形式如作为银-卡宾配合物接触。合适的前体化合物包含应存在于通式 (I) 配合物中的合适取代基

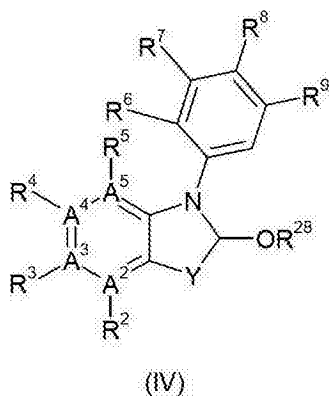
R^1 – R^9 和 R^{25} 。

[0140] 本发明因此更特别地涉及本发明方法,其中所用配体前体为相应的 Ag- 卡宾配合物。

[0141] 在本发明方法的进一步优选实施方案中,所用配体前体为与合适含 M 化合物反应的有机化合物。卡宾可通过在升高的温度下和 / 或在降低的压力下和 / 或使用粘合消除的醇分子的分子筛除去挥发性物质,例如低级醇如甲醇、乙醇而从卡宾配体的前体中释放。该方法尤其在使用通式 (XII) 化合物的情况下进行。相应方法是本领域技术人员已知的。

[0142] 本发明还涉及本发明方法,其中所用配体前体为通式 (IV) 化合物:

[0143]



[0144] 其中 Y、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 各自如上文对式 (I) 化合物所定义,且 R^{28} 定义如下:

[0145] R^{28} 独立地为 $SiR^{29}R^{30}R^{31}$ 、芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基, R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基。

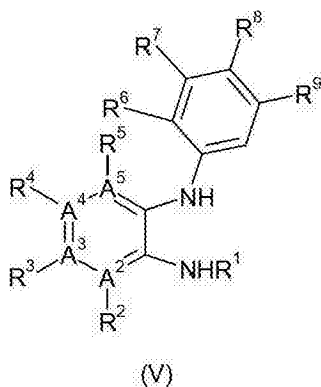
[0146] 芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基的定义为上述的。

[0147] 在特别优选的实施方案中, R^{28} 为烷基,尤其是 C_1 – C_{20} 烷基,优选 C_1 – C_{10} 烷基,更优选 C_1 – C_8 –烷基,例如甲基、乙基、丙基如正丙基、异丙基、丁基如正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基或辛基。

[0148] 通式 (IV) 化合物中的 R^{28} 最优选为甲基或乙基。

[0149] 通式 (IV) 化合物一般可通过本领域已知的方法得到。在其中 Y 为 NR^1 的根据本发明特别优选的情况下,相应通式 (IV) 化合物可通过通式 (V) 化合物:

[0150]



[0151] 与通式 (VI) 化合物反应而得到:

[0152] $HC(OR^{28})_3$ (VI),

[0153] 其中 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{28} 各自如以上关于通式 (I) 或 (IV) 已定义的。

[0154] 该通式 (IV) 化合物的制备可在溶剂的存在或不存在下进行。合适的溶剂描述于下面。在优选实施方案中, 通式 (IV) 化合物实际上制备, 或通式 (IV) 化合物以过量加入使得它充当溶剂。

[0155] 通式 (V) 和 (VI) 化合物为市售的, 和 / 或可通过本领域技术人员已知的方法得到; 例如通式 (V) 化合物可通过合适氯化物与合适的胺反应而得到。

[0156] 通式 (IV) 化合物一般在 10–150°C, 优选 40–120°C, 更优选 60–110°C 的温度下制备。

[0157] 反应时间一般为 2–48 小时, 优选 6–24 小时, 更优选 8–16 小时。

[0158] 在反应结束以后, 可将所需产物通过本领域技术人员已知的常规方法如过滤、再结晶、柱色谱等分离和提纯。

[0159] 包含合适金属 M, 优选铱的合适化合物, 尤其是配合物是本领域技术人员已知的。特别合适的包含铂或铱的化合物例如包含配体如卤化物, 优选氯化物、1, 5- 环辛二烯 (COD)、环辛烯 (COE)、膦、氰化物、醇盐、拟卤化物和 / 或烷基。

[0160] 特别优选的包含合适金属, 尤其是铱的配合物选自 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ 、 $\text{IrCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{COD})_2\text{BF}_4$ 、 $\text{Ir}(\text{COD})_2\text{BARF}$ (BARF= 四 [3, 5- 双 (三氟甲基) 苯基] 硼酸盐))、 $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{Cl}_2]_2$ 、 K_2PtCl_6 及其混合物。

[0161] 可将卡宾配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、乙酰丙酮酸盐或醇盐或碱如 KO^tBu 、 NaO^tBu 、 LiO^tBu 、 NaH 、甲硅烷基酰胺、 Ag_2O 和膦碱去质子化。特别优选 Ag_2O 去质子化以得到相应的 Ag^- 卡宾, 使其与包含 M 的化合物反应以得到本发明配合物。

[0162] 使用通式 (IV) 化合物制备通式 (I) 配合物的本发明方法的优点是通式 (IV) 化合物是稳定的中间体, 其可容易地处理并可在标准试验条件下分离。另外, 通式 (IV) 化合物可溶于常规有机溶剂中, 使得在均相溶液中制备本发明通式 (I) 配合物是可能的, 使得可更容易地后处理所需产物, 即通式 (I) 配合物, 例如以分离和 / 或提纯。

[0163] 接触优选在溶剂中进行。合适的溶剂本身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、甲苯、二甲苯或均三甲基苯、环状或无环醚如二噁烷或 THF、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、均三甲基苯或二噁烷。

[0164] 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 1:1–1:6, 更优选 1:2–1:5。

[0165] 接触一般在 20–200°C, 优选 50–150°C, 更优选 60–130°C 的温度下进行。

[0166] 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。

[0167] 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以酸调控热或光化学地异构化。

[0168] 上述金属 - 卡宾配合物及其混合物显著适用作有机发光二极管 (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) 金属 - 卡宾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 400-800nm,优选 400-600nm 具有发射(电致发光)。本发明配合物使得可提供在电磁谱的红光、绿光以及蓝光区中具有电致发光的化合物。因此,借助本发明配合物作为发射体物质可提供工业上可用的 OLED。

[0169] 另外,本发明通式 (I) 金属 - 卡宾配合物适用作基体材料、电荷传输材料,尤其是空穴传输材料,和 / 或电荷阻断剂。

[0170] 本发明通式 (I) 金属 - 卡宾配合物优选适用作发射体和 / 或空穴传输材料,更优选适用作发射体。

[0171] 本发明通式 (I) 金属 - 卡宾配合物的特殊性能是当用于 OLED 中时特别好的效率和长寿命。

[0172] 因此,本申请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 OLED。本发明通式 (I) 金属 - 卡宾配合物优选在 OLED 中用作发射体、基体材料、电荷传输材料,尤其是空穴传输材料,和 / 或空穴阻断剂,更优选用作发射体和 / 或空穴传输材料,特别优选用作发射体。

[0173] 本申请还提供通式 (I) 金属 - 卡宾配合物在 OLED 中作为发光层,优选作为发射体、基体材料、电荷传输材料,尤其是空穴传输材料,和 / 或电荷阻断剂,更优选作为发射体和 / 或空穴传输材料,特别优选作为发射体的用途。

[0174] 有机发光二极管原则上由多层组成,例如:

[0175] - 阳极 (1)

[0176] - 空穴传输层 (2)

[0177] - 发光层 (3)

[0178] - 电子传输层 (4)

[0179] - 阴极 (5)

[0180] 然而, OLED 也可不包含所有所述层;例如由层 (1) (阳极)、(3) (发光层) 和 (5) (阴极) 形成的 OLED 也是合适的,在这种情况下层 (2) (空穴传输层) 和 (4) (电子传输层) 的功能由相邻层承担。包含层 (1)、(2)、(3) 和 (5),或层 (1)、(3)、(4) 和 (5) 的 OLED 也是合适的。

[0181] 通式 (I) 金属 - 卡宾配合物优选用作发光层 (3) 中的发射体分子和 / 或基体材料。本发明通式 (I) 金属 - 卡宾配合物也可一除用作发光层 (3) 中的发射体分子和 / 或基体材料外或代替用于发光层中一用作空穴传输层 (2) 或电子传输层 (4) 中的电荷传输材料和 / 或用作电荷阻断剂,其中优选用作空穴传输层 (2) 中的电荷传输材料(空穴传输材料)。

[0182] 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,优选作为发射体分子的发光层。优选的通式 (I) 金属 - 卡宾配合物在上文中已描述。

[0183] 根据本发明使用的通式 (I) 金属 - 卡宾配合物可以以本体,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) 金属 - 卡宾配合物外,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金属 - 卡宾配合物的发射颜色。另外,可使用稀释剂材料(基体材料)。该稀释剂材料可以为聚合物,例如聚(N-乙炔基吡唑)或聚硅烷。然而,稀释剂材料也可小分子,例如 4,4'-N,N'-二吡唑联苯(CDP)

或叔芳族胺。当使用稀释剂材料时,用于发光层中的本发明通式(I)金属-卡宾配合物一般为小于40重量%,优选3-30重量%。本发明通式(I)金属-卡宾配合物优选用于基体中。发光层因此优选包含至少一种本发明通式(I)金属-卡宾配合物和至少一种基体材料。

[0184] 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以及碳配合物,例如式(I)卡宾配合物或WO 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:WO2008/034758、WO2009/003919。

[0185] 另外,二苯并呋喃适用作基体材料,例如US 2007/0224446 A1公开的二苯并呋喃,例如其中至少一个基团R1-R8为杂环基团的那些二苯并呋喃,例如化合物A-15,和WO 2009/069442 A1、WO 2010/090077 A1和JP 2006/321750 A公开的二苯并呋喃。

[0186] 可以为小分子或小分子的(共)聚合物的其它合适基体材料描述于以下出版物中:

[0187] WO2007108459(H-1至H-37),优选H-20至H-22和H-32至H-37,最优选H-20、H-32、H-36、H-37,WO2008035571A1(Host1至Host6),JP2010135467(化合物1至46和Host-1至Host-39和Host-43),WO2009008100,化合物No.1-No.67,优选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,WO2009008099,化合物No.1至No.110,WO2008140114,化合物1-1至1-50,WO2008090912,化合物OC-7至OC-36和Mo-42至Mo-51的聚合物,JP2008084913,H-1至H-70,WO2007077810,化合物1-44、优选1、2、4-6、8、19-22、26、28-30、32、36、39-44,WO201001830,单体1-1至1-9,优选1-3、1-7和1-9的聚合物,WO2008029729,化合物1-1至1-36(的聚合物),WO20100443342,HS-1至HS-101和BH-1至BH-17,优选BH-1至BH-17,JP2009182298,基于单体1-75的(共)聚合物,JP2009170764,JP2009135183,基于单体1-14的(共)聚合物,WO2009063757,优选基于单体1-1至1-26的(共)聚合物,WO2008146838,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,WO2008029652,基于单体1-1至1-52的(共)聚合物,WO2007114244,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,WO2010090077,化合物1-55,WO2010079678,化合物H1-H42,WO2010067746,WO2010044342,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1-111和H1-H71,WO2008072596,化合物1-45,JP2010021336,化合物H-1至H-38,优选H-1,WO2010004877,化合物H-1至H-60,JP2009267255,化合物1-1至1-105,WO2009104488,化合物1-1至1-38,WO2009086028,US2009153034,US2009134784,WO2009084413,化合物2-1至2-56,JP2009114369,化合物2-1至2-40,JP2009114370,化合物1-67,WO2009060742,化合物2-1至2-56,WO2009060757,化合物1-1至1-76,WO2009060780,化合物1-1至1-70,WO2009060779,化合物1-1至1-42,WO2008156105,化合物1至54,JP2009059767,化合物1-20,JP2008074939,化合物1-256,JP2008021687,化合物1-50,WO2007119816,化合物1-37,WO2010087222,化合物H-1至H-31,WO2010095564,化合物HOST-1至

HOST-61, W02007108362, W02009003898, W02009003919, W02010040777, US2007224446 和 W006128800。

[0188] 在特别优选的实施方案中,一种或多种下文所述通式(X)化合物用作基体材料。通式(X)化合物的优选实施方案同样描述于下文中。

[0189] OLED的上述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由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受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。

[0190] 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。

[0191] 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。

[0192] 适于上述层的材料(阳极、阴极、空穴和电子注入材料、空穴和电子传输材料及空穴和电子阻断剂材料、基体材料、荧光和磷光发射体)是本领域技术人员已知的,例如描述于 H. Meng, N. Herron, Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Devices in Organic Light-Emitting Materials and Devices, 编者:Z. Li, H. Meng, Taylor & Francis, 2007, 第 3 章, 第 295-411 页中。

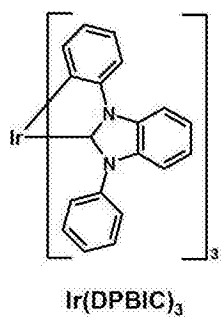
[0193] 阳极为提供正电荷载体的电极。它可例如由包含金属、不同金属的混合物、金属合金、金属氧化物或不同金属氧化物的混合物的材料组成。作为选择,阳极可为导电聚合物。合适的金属包括元素周期表第 11、4、5 和 6 族的金属,以及第 8-10 族的过渡金属。当阳极将为透明的时,通常使用元素周期表第 12、13 和 14 族的混合金属氧化物,例如氧化铟锡(ITO)。阳极(1)同样可包含有机材料,例如聚苯胺,例如如 Nature, 第 357 卷, 第 477-479 页(1992 年 6 月 11 日)中所述。至少阳极或阴极应为至少部分透明的以便能发射所形成的光。

[0194] 适于本发明 OLED 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(α -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[(二-4-甲基苯基氨基)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)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对(二乙基氨基)苯甲醛二苯胺(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]吡啶啉(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)、富勒烯化合物如 2,2',7,7'-四(N,N-二-甲基苯基)氨基-9,9-螺二芴(螺-TTB)、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺二芴(螺-NPB)和 9,9-双(4-(N,N-双-联

苯-4-基-氨基)苯基-9H-芴、联苯胺化合物如N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)联苯胺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。

[0195] 另外,在一个实施方案中,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。合适的卡宾配体例如为本发明通式(I)的卡宾配合物,如WO 2005/019373 A2、WO2006/056418 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)₃:

[0196]



[0197] 空穴传输层也可电子掺杂以改善所用材料的传输性能,首先以使层厚度更浓厚(避免小孔/短路),其次以使器件的操作电压最小化。电子掺杂是本领域技术人员已知的且例如公开于W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., 第94卷, No. 1, 2003年7月1日(p掺杂有机层); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 第82卷, No. 25, 2003年6月23日和Pfeiffer等人, Organic Electronics 2003, 4, 89-103和K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233中。例如可使用空穴传输层中的混合物,特别是导致空穴传输层的电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以下混合物:上述空穴传输材料与至少一种金属氧化物如MoO₂、MoO₃、WO_x、ReO₃和/或V₂O₅,优选MoO₃和/或ReO₃,更优选ReO₃的混合物,或包含上述空穴传输材料和一种或多种选自如下的化合物的混合物:7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(TCNQ)、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(F₄-TCNQ)、2,5-双(2-羟基乙氧基)-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷、双(四-正丁基铵)四氰基二苯酚醌-二甲烷、2,5-二甲基-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷、四氰基乙烯、11,11,12,12-四氰基萘-2,6-醌二甲烷、2-氟-7,7,8,8-四氰基醌-二甲烷、2,5-二氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷、二氰基亚甲基-1,3,4,5,7,8-六氟-6H-萘-2-亚基)丙二腈(F₆-TNAP)、Mo(tfd)₃(来自Kahn等人, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131(35), 12530-12531)、如EP1988587和EP2180029中所提及的化合物与如EP 09153776.1所提及的醌化合物。

[0198] 适于本发明OLED层(4)的电子传输材料包括螯合有喔星化合物的金属如三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃),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)、2,4,7,9-四苯基-1,10-菲咯啉、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)或EP1786050、EP1970371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)。另外,二苯并呋喃适用作电子传输材料,例如 US 2007/0224446A1 公开的二苯并呋喃,例如其中至少一个基团 R1-R8 为杂环基团的那些二苯并呋喃,例如化合物 A-15,和 WO 2009/069442 A1、WO 2010/090077 A1 和 JP 2006/321750 A 公开的二苯并呋喃。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。

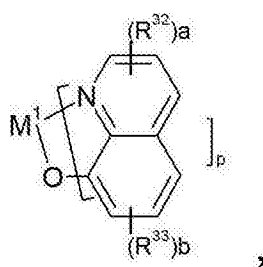
[0199] 同样可在电子传输层中使用至少两种材料的混合物,在这种情况下,至少一种材料为电子传导型。优选在这种混合电子传输层中,使用至少一种菲咯啉化合物,优选 BCP,或至少一种根据下式 (XIII) 的吡啶化合物,优选下式 (XIIIaa) 化合物。更优选在混合电子传输层中,除至少一种菲咯啉化合物外,还使用碱土金属或碱金属羟基喹啉配合物如 Liq。合适的碱土金属或碱金属羟基喹啉配合物为下文所述的 (式 XII)。

[0200] 电子传输层也可电子掺杂以改善所用材料的传输性能,首先以使层厚度更浓厚 (避免小孔 / 短路),其次以使器件的操作电压最小化。电子掺杂是本领域技术人员已知的且例如公开于 W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., 第 94 卷, No. 1, 2003 年 7 月 1 日 (p 掺杂有机层); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 第 82 卷, No. 25, 2003 年 6 月 23 日和 Pfeiffer 等人, Organic Electronics 2003, 4, 89-103 和 K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233 中。例如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 / 碱土金属或碱 / 碱土金属盐如 Li、Cs、Ca、Sr、Cs₂CO₃, 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、Li₃N、Rb₂CO₃、邻苯二甲酸二钾、来自 EP 1786050 的 W(hpp)₄, 或与如 EP1837926B1 所述化合物的混合物。

[0201] 因此,本发明还涉及本发明 OLED,其包含电子传输层,所述电子传输层包含至少两种不同材料,其中至少一种材料应为电子传导型。

[0202] 在优选实施方案中,电子传输层包含至少一种通式 (VII) 化合物:

[0203]



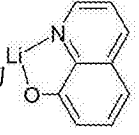
[0204] 其中 R³²和 R³³各自独立地为 F、C₁-C₈烷基或任选被一个或多个 C₁-C₈烷基取代的 C₆-C₁₄芳基,或

[0205] 两个 R³²和 / 或 R³³取代基一起形成任选被一个或多个 C₁-C₈烷基取代的稠合苯环,

[0206] a 和 b 各自独立地为 0 或 1、2 或 3,

[0207] M¹为碱金属原子或碱土金属原子,

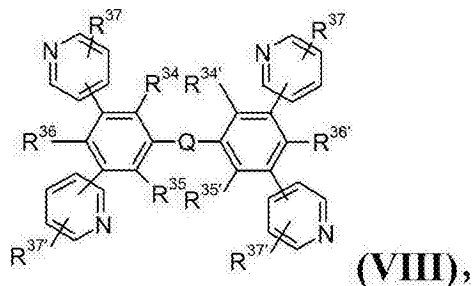
[0208] 当 M¹为碱金属原子时 p 为 1,当 M¹为碱土金属原子时, p 为 2。

[0209] 非常特别优选的式 (VII) 化合物为  其可作为单一物种,或以其它

形式存在,例如 Li_gQ_g , 其中 g 为整数,例如 Li_6Q_6 。Q 为 8-羟基喹啉酸盐配体或 8-羟基喹啉酸盐衍生物。

[0210] 在进一步优选的实施方案中,电子传输层包含至少一种式 (VIII) 化合物:

[0211]



[0212] 其中 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 $\text{R}^{34'}$ 、 $\text{R}^{35'}$ 、 $\text{R}^{36'}$ 和 $\text{R}^{37'}$ 各自独立地为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基或被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基,

[0213] Q 为亚芳基或杂亚芳基,其各自任选被 G 取代,

[0214] D 为 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^{40}-$ 、 $-\text{SiR}^{45}\text{R}^{46}-$ 、 $-\text{POR}^{47}-$ 、

[0215] $-\text{CR}^{38}=\text{CR}^{39}-$ 、或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$,

[0216] E 为 $-\text{OR}^{44}$ 、 $-\text{SR}^{44}$ 、 $-\text{NR}^{40}\text{R}^{41}$ 、 $-\text{COR}^{43}$ 、 $-\text{COOR}^{42}$ 、 $-\text{CONR}^{40}\text{R}^{41}$ 、 $-\text{CN}$ 或 F,

[0217] G 为 E、 C_1 - C_{18} 烷基、被 D 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1 - C_{18} 烷氧基,

[0218] 其中 R^{38} 和 R^{39} 各自独立地为 H、 C_6 - C_{18} 芳基,被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基, C_1 - C_{18} 烷基,或被 $-\text{O}-$ 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基,

[0219] R^{40} 和 R^{41} 各自独立地为 C_6 - C_{18} 芳基,被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基, C_1 - C_{18} 烷基,或被 $-\text{O}-$ 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基,或

[0220] R^{40} 和 R^{41} 一起形成 6 元环,

[0221] R^{42} 和 R^{43} 各自独立地为 C_6 - C_{18} 芳基,被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基, C_1 - C_{18} 烷基,或被 $-\text{O}-$ 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基,

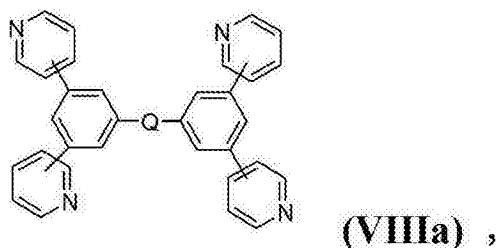
[0222] R^{44} 为 C_6 - C_{18} 芳基,被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基, C_1 - C_{18} 烷基,或被 $-\text{O}-$ 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基,

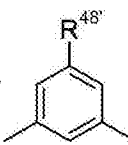
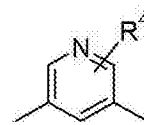
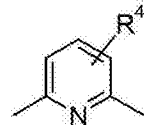
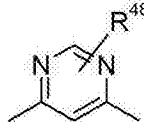
[0223] R^{45} 和 R^{46} 各自独立地为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基或被 C_1 - C_{18} 烷基取代的 C_6 - C_{18} 芳基,

[0224] R^{47} 为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基或被 C_1 - C_{18} 烷基取代的 C_6 - C_{18} 芳基。

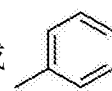
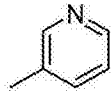
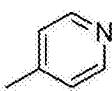
[0225] 优选的式 (VIII) 化合物为式 (VIIIa) 化合物:

[0226]



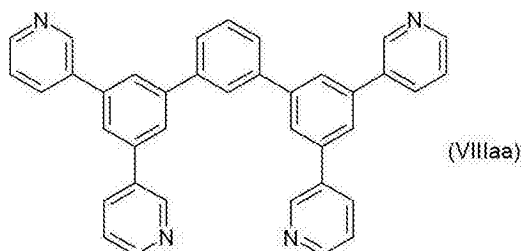
[0227] 其中 Q 为 , ,  或 ,

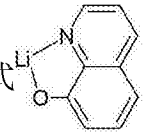
[0228] R^{48} 为 H 或 C_1-C_{18} 烷基,

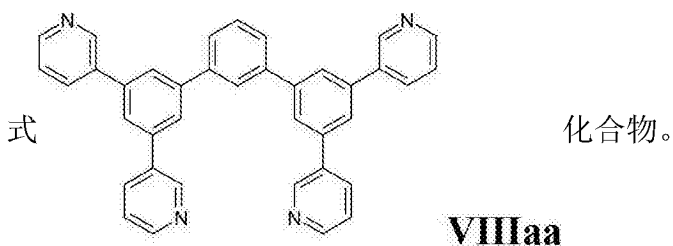
[0229] $R^{48'}$ 为 H、 C_1-C_{18} 烷基或 ,  或 .

[0230] 特别优选式 (VIIIaa) 化合物:

[0231]



[0232] 在另一非常特别优选的实施方案中,电子传输层包含式  化合物和 **(Liq)**



[0233] 在优选实施方案中,电子传输层包含 99-1 重量%,优选 75-25 重量%,更优选约 50 重量%的量的式 (VII) 化合物,其中式 (VII) 化合物的量和式 (VIII) 化合物的量合计为 100 重量%。

[0234] 式 (VIII) 化合物的制备描述于 J. Kido 等人, Chem. Commun. (2008) 5821 - 5823, J. Kido 等人, Chem. Mater. 20 (2008) 5951-5953 和 JP2008-127326 中,或化合物可类似于以上文件所公开的方法制备。

[0235] 式 (VII) 化合物的制备例如描述于 Christoph Schmitz 等人, Chem. Mater. 12 (2000) 3012-3019 和 W000/32717 中,或化合物可类似于以上文件所公开的方法制备。

[0236] 在优选实施方案中,本发明涉及本发明 OLED,其中电子传输层包含至少一种菲咯啉衍生物和/或吡啶衍生物。

[0237] 在进一步优选的实施方案中,本发明涉及本发明 OLED,其中电子传输层包含至少一种菲咯啉衍生物和 / 或吡啶衍生物和至少一种碱金属羟基喹啉配合物。

[0238] 在进一步优选的实施方案中,本发明涉及本发明 OLED,其中电子传输层包含至少一种菲咯啉衍生物和 / 或吡啶衍生物和 8- 羟基喹啉锂。

[0239] 一些上述作为空穴传输材料和电子传输材料的材料可执行多个功能。例如如果它们具有低 HOMO,则一些电子传输材料同时为空穴阻挡材料。

[0240] 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、铟、钙、钡、钕和镁及其组合。另外,含锂的有机金属化合物如 8- 羟基喹啉锂 (Liq)、CsF、NaF、KF、Cs₂CO₃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。

[0241] 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。

[0242] 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:

[0243] - 阳极 (1) 与空穴传输层 (2) 之间的空穴注入层;

[0244] - 空穴传输层 (2) 与发光层 (3) 之间的电子阻挡层;

[0245] - 发光层 (3) 与电子传输层 (4) 之间的空穴阻挡层;

[0246] - 电子传输层 (4) 与阴极 (5) 之间的电子注入层。

[0247] 然而,如上文所述, OLED 也可不具有所有所述层 (1)-(5);例如包含层 (1) (阳极)、(3) (发光层) 和 (5) (阴极) 的 OLED 同样合适,在这种情况下,层 (2) (空穴传输层) 和 (4) (电子传输层) 的功能由相邻层承担。具有层 (1)、(2)、(3) 和 (5),或层 (1)、(3)、(4) 和 (5) 的 OLED 同样合适。

[0248] 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。

[0249] 另外,可将层 (1)、(2)、(3)、(4) 和 (5) 中一些或所有层表面处理,以提高电荷载体传输效率。用于所述各层的材料的选择优选由得到具有高效率的 OLED 决定。

[0250] 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 通过在合适的衬底上依次气相沉积各层而生产。合适的衬底例如为玻璃、无机材料如 ITO 或 IZO 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 (CVD)、物理气相沉积 (PVD) 和其它技术。

[0251] 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。合适的涂覆技术例如为旋涂、浇注法、朗缪尔-布劳杰特 ("LB") 方法、喷墨印刷法、浸涂、凸版印刷、丝网印刷、刮刀印刷、狭缝涂布、滚筒印刷、逆转辊印刷、平板印刷、苯胺印刷、卷筒印刷、喷涂、通过刷涂覆或压印等。在所述方法中,除前述气相沉积外,优选旋涂、喷墨印刷法和浇注法,因为它们执行起来特别简单且便宜。

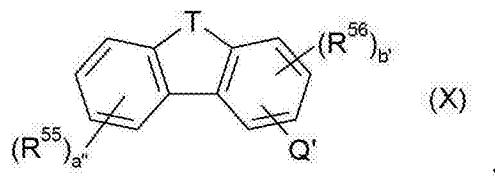
[0252] 在 OLED 的层通过旋涂法、浇注法或喷墨印刷法得到的情况下,涂层可使用通过将

组合物以 0.0001-90 重量 % 的浓度溶于合适有机溶剂如苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、乙腈、茴香醚、二氯甲烷、二甲亚砜、水及其混合物中而制备的溶液得到。

[0253] 一般而言,不同的层具有以下厚度:阳极(2)500-**5000Å**,优选 1000-**2000Å(ångström)**;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**。另外,也可通过混合将几层组合。例如可将空穴传输材料与用于发光层的材料混合,然后一起应用。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和浓度比影响。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。

[0254] 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)金属-卡宾配合物和至少一种通式(X)化合物的 OLED:

[0255]

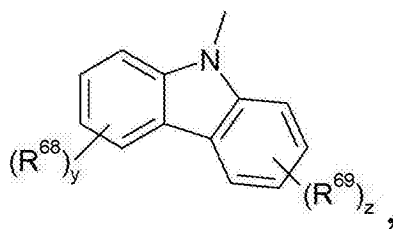


[0256] 其中 T 为 NR^{57} 、S、O 或 PR^{57} , 优选 S 或 O, 更优选 O,

[0257] R^{57} 为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,

[0258] Q' 为 $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$ 、 $-\text{PR}^{62}\text{R}^{63}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$ 、 $-\text{SR}^{66}$ 或 $-\text{OR}^{67}$, 优选 $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$, 更优选

[0259]



[0260] 其中 R^{68} 、 R^{69} 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,

[0261] y、z 各自独立地为 0、1、2、3 或 4, 优选 0 或 1,

[0262] R^{55} 、 R^{56} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、 $\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}\text{R}^{72}$ 、 Q' 基团或具有给体或受体作用的基团,

[0263] a'' 为 0、1、2、3 或 4,

[0264] b' 为 0、1、2 或 3,

[0265] R^{58} 、 R^{59} 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、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代, 和/或可稠合一个或多个具有 3-10 个环原子的其它环状基团, 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、杂芳基和具有给体或受体作用的

基团的取代基取代，

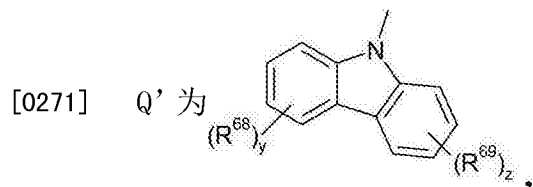
[0266] R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基，

[0267] 或

[0268] 两个通式 (X) 单元借助任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化的饱和或不饱和桥、借助键或借助 O 相互桥联。

[0269] 优选式 (X) 化合物，其中：

[0270] T 为 S 或 O，优选 O，

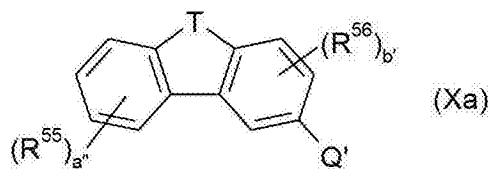


[0272] 其中 R^{68} 、 R^{69} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基，优选甲基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基，

[0273] y 、 z 各自独立地为 0、1、2、3 或 4，优选 0 或 1。

[0274] 特别优选的式 (X) 化合物具有下式 (Xa)：

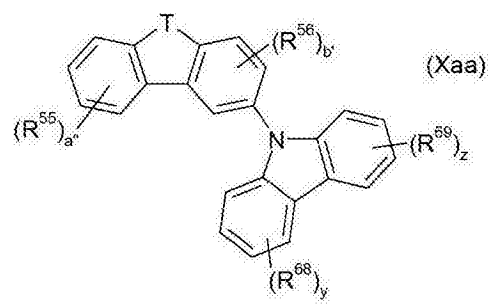
[0275]



[0276] 其中符号和指数 Q' 、T、 R^{55} 、 R^{56} 、 a'' 和 b' 各自如上所定义。

[0277] 非常特别优选的式 (X) 化合物具有式 (Xaa)：

[0278]



[0279] 其中符号和指数 R^{68} 、 R^{69} 、 y 、 z 、T、 R^{55} 、 R^{56} 、 a'' 和 b' 各自如上所定义。

[0280] 在非常特别优选的实施方案中，在式 (Xaa) 中：

[0281] T 为 O 或 S，优选 O，

[0282] a'' 为 1，

[0283] b' 为 0，

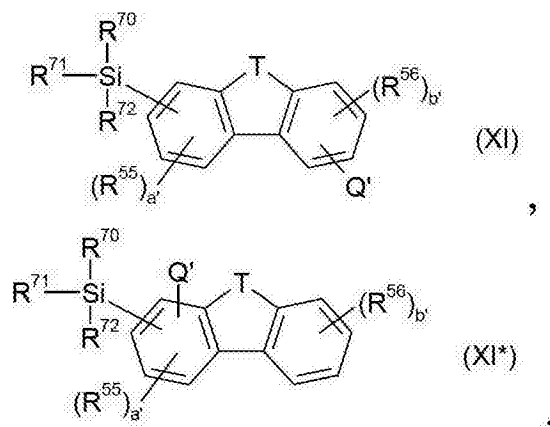
[0284] y 、 z 各自独立地为 0 或 1，

[0285] R^{68} 、 R^{69} 各自独立地为甲基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基，

[0286] R^{55} 为取代苯基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

[0287] 在进一步优选的实施方案中，式 (X) 化合物具有式 (XI) 或 (XI*)：

[0288]

[0289] 其中 T 为 NR⁵⁷、S、O 或 PR⁵⁷,[0290] R⁵⁷为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,[0291] Q 为 -NR⁵⁸R⁵⁹、-P(O)R⁶⁰R⁶¹、-PR⁶²R⁶³、-S(O)₂R⁶⁴、-S(O)R⁶⁵、-SR⁶⁶或 -OR⁶⁷,[0292] R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基,其中基团 R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²中至少一个包含至少两个碳原子或 OR⁷³,[0293] R⁵⁵、R⁵⁶各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、Q 基团或具有给体或受体作用的基团,

[0294] a'、b' 对式 (XI) 化合物而言,各自独立地为 0、1、2、3,对式 (XI*) 化合物而言, a' 为 0、1、2, b' 为 0、1、2、3、4,

[0295] R⁵⁸、R⁵⁹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、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代,和 / 或可稠合一个或多个具有 3-10 个环原子的其它环状基团,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、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代,[0296] R⁷³各自独立地为 SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,其任选被 OR⁷⁷基团取代,[0297] R⁷⁷各自独立地为 SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基, R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷、R⁷⁴、R⁷⁵、R⁷⁶各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,或[0298] 两个通式 (XI) 和 / 或 (XI*) 单元借助任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化的饱和或不饱和桥或借助 O 相互桥联,其中通式 (XI) 和 / 或 (XI*) 中的所述桥每种情况下取代 R⁷¹连接在硅原子上。

[0299] 通式 (X) 化合物可与所要求保护的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,所述配合物则优选用作发射体。包含至少一种式 (X) 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 (X) 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 (X) 化合物用作发光层中的基体材料。

[0300] 对于通式 (X) 化合物,尤其是关于基团 R⁵⁵-R⁷⁷:

[0301] 术语芳基或基团,杂芳基或基团,烷基或基团和环烷基或基团、杂环烷基或基团、链烯基或基团、炔基或基团和具有给体和 / 或受体作用的基团各自定义如下:

[0302] 芳基（或基团）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、萘基、蒽基或菲基、茚基或芴基。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。

[0303] 合适的取代基例如为氘、烷氧基、芳氧基、烷基氨基、芳基氨基、咪唑基、甲硅烷基 $\text{SiR}^{78}\text{R}^{79}\text{R}^{80}$ ，合适的甲硅烷基 $\text{SiR}^{78}\text{R}^{79}\text{R}^{80}$ 描述于下文中，烷基，优选具有 1-8 个碳原子的烷基，更优选甲基、乙基或异丙基，芳基，优选 C_6 芳基，其又可被取代或未被取代，杂芳基，优选包含至少一个氮原子的杂芳基，更优选吡啶基和咪唑基，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，炔基，优选具有一个三键的炔基，更优选具有一个三键和 1-8 个碳原子的炔基，或具有给体或受体作用的基团。合适的具有给体或受体作用的基团描述于下文中。被取代的芳基最优选带有选自甲基、乙基、异丙基、烷氧基、杂芳基、卤素、拟卤素和氨基的取代基，优选芳基氨基。芳基或芳基基团优选为 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基，更优选 C_6 芳基，其任选被至少一个或多于一个上述取代基取代。 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基，优选 C_6 芳基更优选具有 0、1、2、3 或 4 个，最优选具有 0、1 或 2 个上述取代基。

[0304] 杂芳基或杂芳基基团应当理解意指不同于上述芳基之处在于在芳基的基础骨架中至少一个碳原子被杂原子取代的基团且杂芳基的基础骨架优选具有 5-18 个环原子。优选的杂原子为 N、O 和 S。特别优选合适的杂芳基为含氮杂芳基。最优选基础骨架的一个或两个碳原子被杂原子，优选氮取代。尤其优选基础骨架选自体系如吡啶、嘧啶和 5 元杂芳族化合物如吡咯、呋喃、吡唑、咪唑、噻吩、噁唑、噻唑、三唑。另外，杂芳基可以为稠环体系，例如苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并吡咯基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、菲咯啉基、咪唑基、氮杂咪唑基或二氮杂咪唑基。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所描述的相同。

[0305] 烷基或烷基基团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，最优选 1-4 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 Si、N、O 或 S，更优选 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。另外，根据本发明存在的烷基可具有至少一个卤原子，例如 F、Cl、Br 或 I，尤其是 F。在另一实施方案中，根据本发明存在的烷基可以为完全氟化的。同样烷基可带有一个或多个（杂）芳基。在本申请上下文中，例如苄基为因此被取代的烷基。在本文中，所有上列（杂）芳基是合适的。烷基更优选选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基和叔丁基，非常特别优选甲基和乙基。

[0306] 环烷基或环烷基基团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 个碳原子的基团。该基础骨架可为未被取代（即所有可取代的碳原子带有氢原子）或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。合适的取代基为以上关于芳基所描述的基团。同样环烷基可带有一个或多个（杂）芳基。合适环烷基的实例为环丙基、环戊基和环己基。

[0307] 杂环烷基或杂环烷基基团应当理解意指不同于上述环烷基之处在于在环烷基的基础骨架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。最优选环烷基基础骨架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。

[0308] 链烯基或链烯基基团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。链烯基优选具有一个或两个双键。

[0309] 炔基或炔基基团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。炔基优选具有一个或两个三键。

[0310] $\text{SiR}^{78}\text{R}^{79}\text{R}^{80}$ 基团应当理解意指甲硅烷基,其中:

[0311] R^{78} 、 R^{79} 和 R^{80} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或 OR^{73} 。

[0312] $\text{SiR}^{74}\text{R}^{75}\text{R}^{76}$ 基团应当理解意指甲硅烷基,其中:

[0313] R^{74} 、 R^{75} 和 R^{76} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或 OR^{73} 。

[0314] 在本申请上下文中,具有给体或受体作用的基团或取代基应当理解意指以下基团:

[0315] 具有给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_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、 $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$ 、 OR^{73} 、卤素基团、卤代 C_1 - C_{20} 烷基、羰基 ($-\text{CO}(\text{R}^{81})$)、羰硫基 ($-\text{C}=\text{O}(\text{SR}^{81})$)、羰氧基 ($-\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{81})$)、氧基羰基 ($-\text{OC}=\text{O}(\text{R}^{81})$)、硫代羰基 ($-\text{SC}=\text{O}(\text{R}^{81})$)、氨基 ($-\text{NR}^{81}\text{R}^{82}$)、拟卤素基团、酰氨基 ($-\text{C}=\text{O}(\text{NR}^{81})$)、 $-\text{NR}^{81}\text{C}=\text{O}(\text{R}^{83})$ 、磷酸酯 ($-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{81})_2$)、磷酸酯 ($-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^{81})_2$)、磷 ($-\text{PR}^{81}\text{R}^{82}$)、氧化磷 ($-\text{P}(\text{O})(\text{R}^{81})_2$)、硫酸酯 ($-\text{OS}(\text{O})_2\text{OR}^{81}$)、亚砷 ($-\text{S}(\text{O})\text{R}^{81}$)、磺酸酯 ($-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{81}$)、磺基 ($-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{81}$)、磺酰胺 ($-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^{81}\text{R}^{82}$)、 NO_2 、硼酸酯 ($-\text{OB}(\text{OR}^{81})_2$)、亚氨基 ($-\text{C}=\text{NR}^{81}\text{R}^{82}$)、硼烷基、锡烷基、胂基、胺基、肟基、亚硝基、二偶氮基团、乙烯基、砷亚胺、铝烷、锆烷、环硼氧烷和硼吡啶。

[0316] 上述具有给体或受体作用的基团中提及的基团 R^{81} 、 R^{82} 和 R^{83} 各自独立地为:

[0317] 取代或未被取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未被取代的 C_6 - C_{30} 芳基,或 OR^{76} ,合适和优选的烷基和芳基为以上所述的。基团 R^{81} 、 R^{82} 和 R^{83} 更优选为 C_1 - C_6 烷基,例如甲基、乙基或异丙基,或苯基。在优选实施方案中,在 $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$ 的情况下, R^{81} 、 R^{82} 和 R^{83} 优选各自独立地为取代或未被取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未被取代的芳基,优选苯基。

[0318] 优选的具有给体或受体作用的取代基选自:

[0319] C_1 - C_{20} 烷氧基,优选 C_1 - C_6 烷氧基,更优选乙氧基或甲氧基; C_6 - C_{30} 芳氧基,优选 C_6 - C_{10} 芳氧基,更优选苯氧基; $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$,其中 R^{81} 、 R^{82} 和 R^{83} 优选各自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^{81} 、 R^{82} 和 R^{83} 为取代或未被取代的苯基,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_1 - C_{20} 烷基,优选卤代 C_1 - C_6 烷基,最优选氟化 C_1 - C_6 烷基,例如 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 或 C_2F_5 ;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、 $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_1$ - C_4 烷基,优选 $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, $\text{P}(\text{O})\text{R}_2$, 优选 $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 。

[0320] 非常特别优选的具有给体或受体作用的取代基选自甲氧基、苯氧基,卤代 C_1 - C_4 烷基,优选 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 , 卤素,优选 F、CN, $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$, 合适的基团 R^{81} 、 R^{82} 和 R^{83} 为已描述的,二芳基氨基 ($\text{NR}^{84}\text{R}^{85}$, 其中 R^{84} 、 R^{85} 各自为 C_6 - C_{30} 芳基), $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_1$ - C_4 烷基,优选 $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$, $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 。

[0321] 卤素基团优选应当理解意指 F、Cl 和 Br,更优选 F 和 Cl,最优选 F。

[0322] 拟卤素基团优选应当理解意指 CN、SCN 和 OCN,更优选 CN。

[0323] 上述具有给体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给体或受体作用的基团中的其它基团和取代基具有给体或受体作用的可能性。

[0324] 如上所述芳基或基团、杂芳基或基团、烷基或基团、环烷基或基团、杂环烷基或基团、链烯基或基团和具有给体和 / 或受体作用的基团可以为被取代或未被取代的。在本申请上下文中, 未被取代的基团应当理解意指其中基团的可取代原子带有氢原子的基团。在本申请上下文中, 取代基团应当理解意指其中一个或多个可取代原子带有至少在一个位置上代替氢原子的取代基的基团。合适的取代基为以上关于芳基或基团所述的取代基。

[0325] 当具有相同编号的基团在本申请化合物中出现多于一次时, 这些基团可各自独立地具有所述定义。

[0326] 式 (X) 化合物中的基团 T 为 NR^{57} 、S、O 或 PR^{57} , 优选 NR^{57} 、S 或 O, 更优选 O 或 S, 最优选 O。

[0327] 基团 R^{57} 为芳基、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, 其中上述基团可以为未被取代或被取代的。合适的取代基为上述的。 R^{65} 更优选为可被上述取代基取代或未被取代的苯基。 R^{57} 最优选为未被取代的苯基。

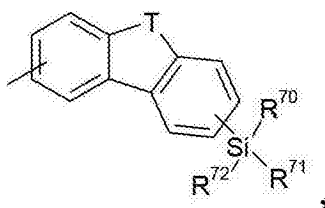
[0328] 式 (X) 中的基团 Q' 为 $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$ 、 $-\text{PR}^{62}\text{R}^{63}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$ 、 $-\text{SR}^{66}$ 或 $-\text{OR}^{67}$, 优选 $\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$ 或 $-\text{OR}^{67}$, 更优选 $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 。

[0329] 基团 $\text{R}^{58}-\text{R}^{67}$ 和 $\text{R}^{74}-\text{R}^{76}$ 各自定义如下:

[0330] R^{58} 、 R^{59} 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、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代, 和 / 或可稠合一个或多个具有 3-10 个环原子的其它环状基团, 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、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代,

[0331] R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 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, 其中该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、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的基团取代, 更优选未被取代或取代的苯基, 合适的取代基为上述的, 例如甲苯基或下式基团:

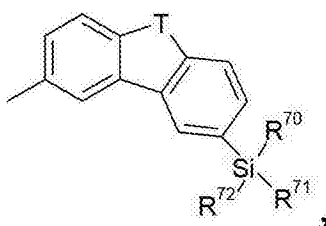
[0332]



[0333] 其中基团 T 和 R^{70} 、 R^{71} 和 R^{72} 基团各自独立地如关于式 (XI) 或 (XI*) 化合物所定义。

[0334] R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 和 R^{67} 最优选各自独立地苯基、甲苯基或下式基团:

[0335]

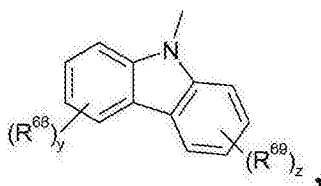


[0336] 其中 T 为 NPh、S 或 O。

[0337] 优选的合适 $-NR^{58}R^{59}$ 基团的实例选自吡咯基、2,5-二氢-1-吡咯基、吡咯烷基、吡啶基、吡啶啉基、异吡啶啉基、呋唑基、氮杂呋唑基、二氮杂呋唑基、咪唑基、咪唑啉基、苯并咪唑基、吡唑基、吡唑基、1,2,3-三唑基、苯并三唑基、1,2,4-三唑基、四唑基、1,3-噁唑基、1,3-噻唑基、哌啶基、吗啉基、9,10-二氢吡啶基和 1,4-噁嗪基,其中上述基团可以未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代; $-NR^{58}R^{59}$ 基团优选选自呋唑基、吡咯基、吡啶基、咪唑基、苯并咪唑基、氮杂呋唑基和二氮杂呋唑基,其中上述基团可以未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代; $-NR^{58}R^{59}$ 基团更优选为呋唑基,其可以未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代。

[0338] 特别优选的 $-NR^{58}R^{59}$ 基团为:

[0339]

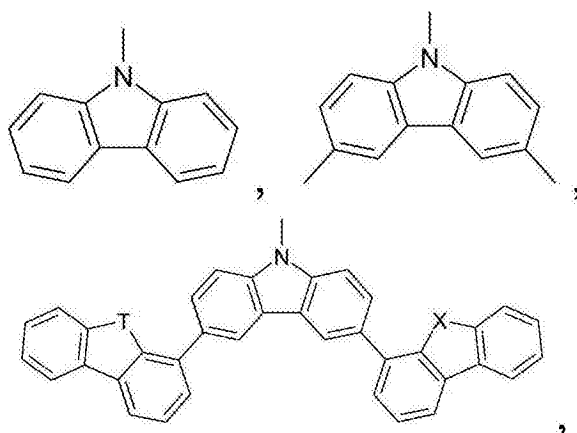


[0340] 其中 R^{68} 、 R^{69} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基,优选甲基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基,

[0341] y 、 z 各自独立地为 0、1、2、3 或 4, 优选 0 或 1,

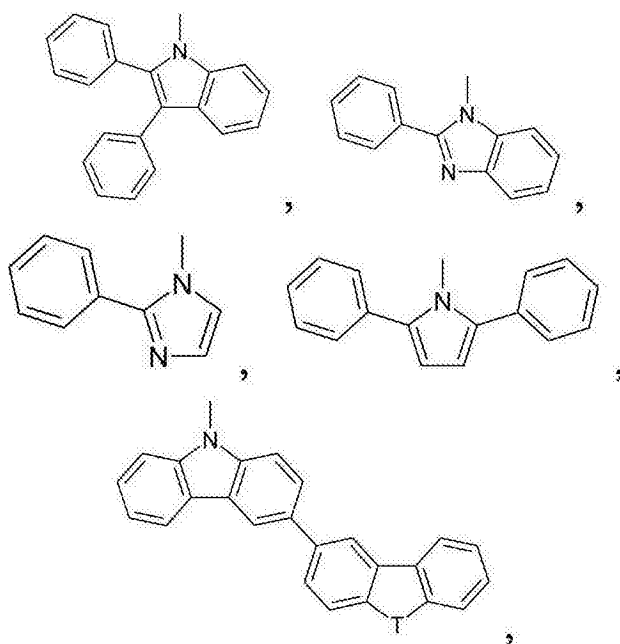
[0342] 例如:

[0343]



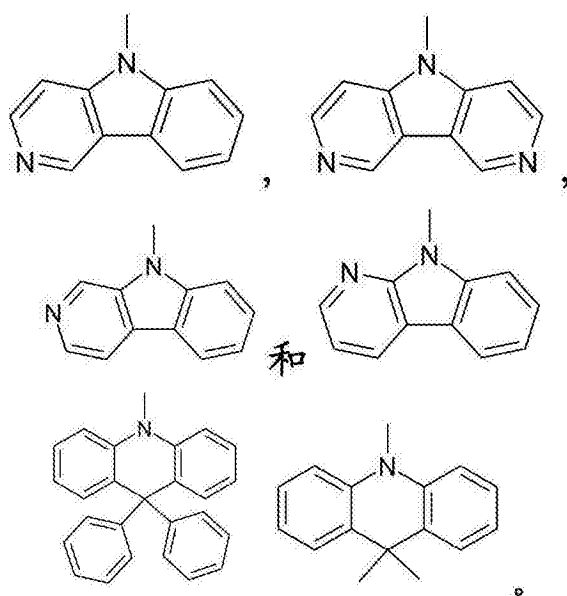
[0344] 其中 X 为 NPh、S 或 O,

[0345]



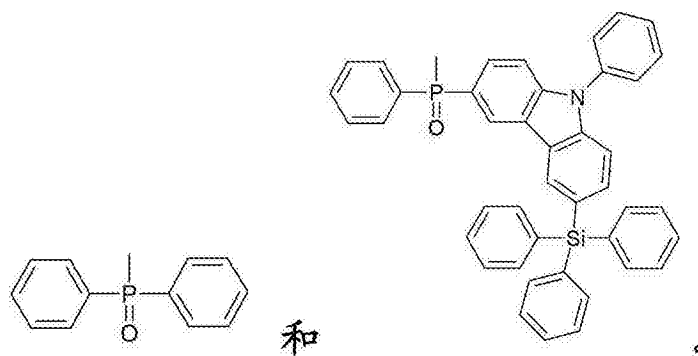
[0346] 其中 X 为 NPh、S 或 O,

[0347]



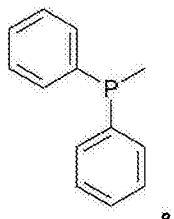
[0348] 特别优选的 $-P(O)R^{60}R^{61}$ 基团为：

[0349]



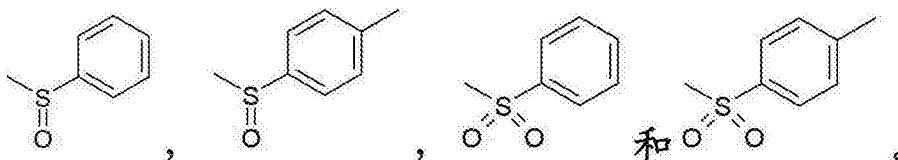
[0350] 特别优选的 $PR^{62}R^{63}$ 基团为：

[0351]



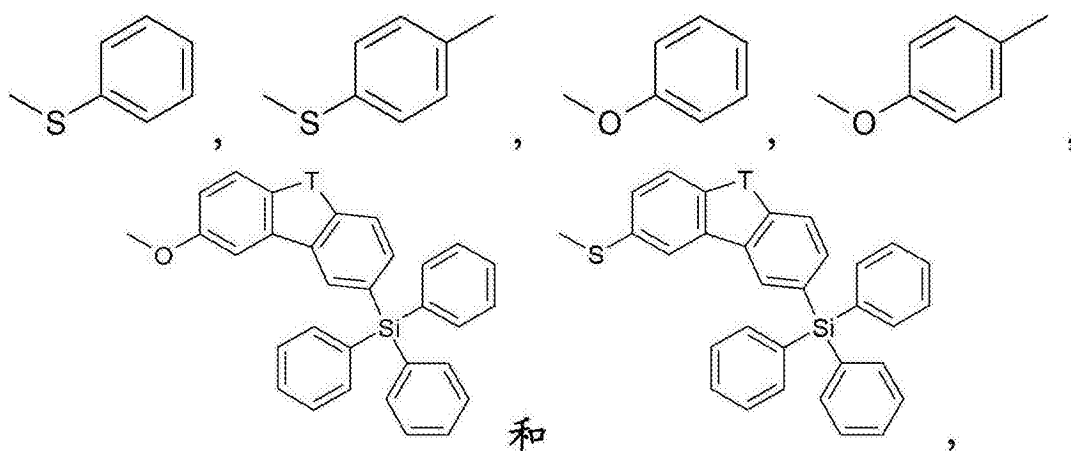
[0352] 特别优选的基团 $-S(O)_2R^{64}$ 和 $-S(O)R^{65}$ 为：

[0353]



[0354] 特别优选的基团 $-SR^{66}$ 和 $-OR^{67}$ 为：

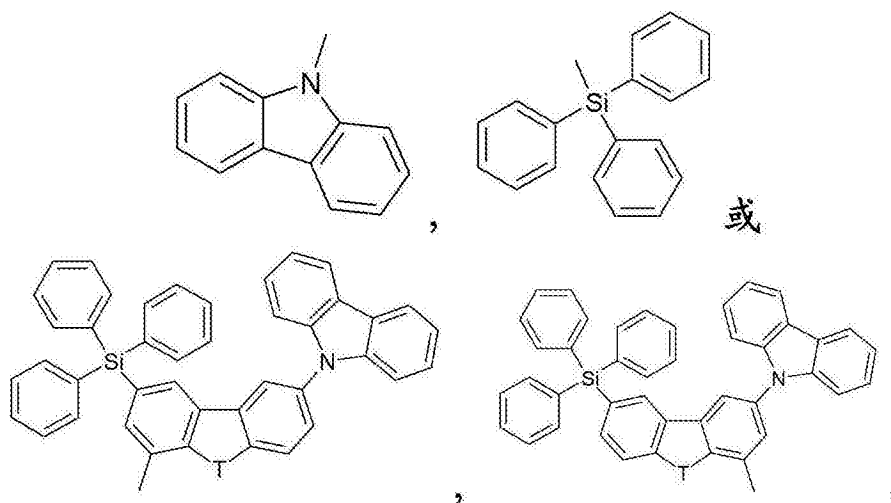
[0355]



[0356] 其中 T 每种情况下为 NPh、S 或 O。

[0357] 式 (X) 化合物中的 R^{55} 、 R^{56} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、其它基团 A 或具有给体或受体作用的基团, 优选各自独立地为烷基、芳基、杂芳基或具有给体或受体作用的基团。例如 R^{55} 或 R^{56} 各自独立地为：

[0358]



[0359] 其中 X 为 NPh、S 或 O。

[0360] 在式 (X) 化合物中, 可存在 a'' 个基团 R^{55} 和 / 或 b' 个基团 R^{56} , 其中 a'' 和 b' 为：

[0361] a" 为 0、1、2、3 或 4, 优选独立地为 0、1 或 2,

[0362] b' 为 0、1、2 或 3, 优选独立地为 0、1 或 2。

[0363] 最优选至少 a" 或 b' 为 0, 非常尤其优选 a" 和 b' 各自为 0 或 a" 为 1 且 b' 为 0。

[0364] 通式 (XI) 化合物中的 R⁷³ 一般独立地为 SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基, 其任选被 OR⁷⁷ 基团取代。

[0365] 通式 (XI) 化合物中的 R⁷⁷ 一般独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基。

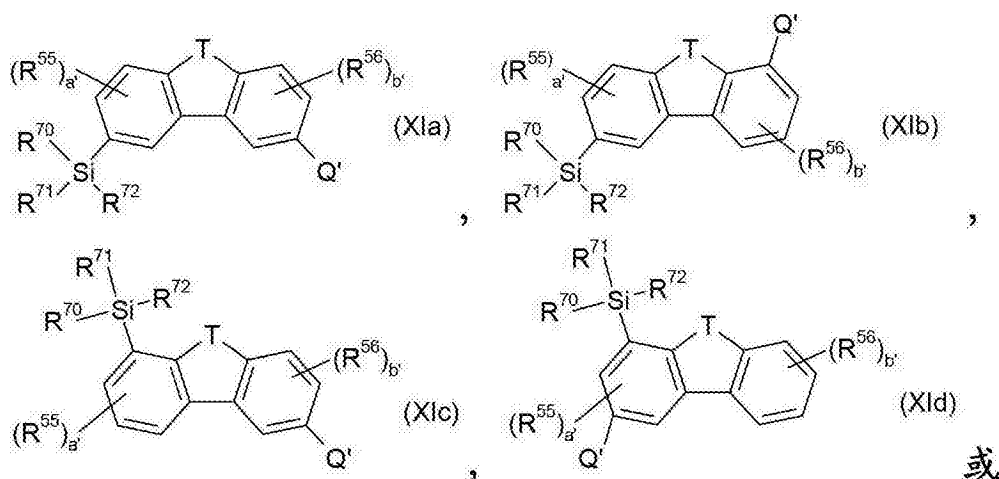
[0366] 任选存在的 OR⁷⁷ 取代基一般可以在本领域技术人员看起来合适的所有位置存在于所述基团中。

[0367] 在另一实施方案中, 两个通式 (XI) 和 / 或 (XI*) 的单元借助任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化的饱和或不饱和桥或借助 O 相互桥联, 其中在通式 (XI) 和 / 或 (XI*) 中, 该桥每种情况下取代连接在硅原子而不是 R⁷¹ 上。

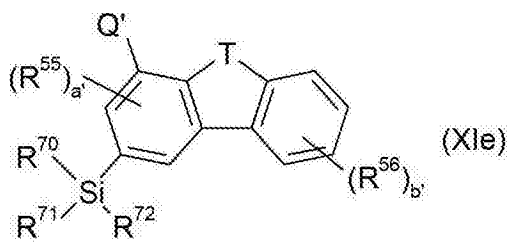
[0368] 该桥优选选自 -CH₂-, -C₂H₄-, -C₃H₆-, -C₄H₈-, -C₆H₁₂-, -C₈H₁₆-, -C₉H₁₈-, -CH(C₈H₁₇)CH₂-, -C₂H₄(CF₂)₈C₂H₄-, -C≡C-, -1, 4-(CH₂)₂-苯基-(CH₂)₂-, 1, 3-(CH₂)₂-苯基-(CH₂)₂-, -1, 4-苯基-, -1, 3-苯基-, -O-, -O-Si(CH₃)₂-O-, -O-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-O-, -O-。

[0369] 在本申请的优选实施方案中, 通式 (X) 化合物具有通式 (XIa)、(XIb)、(XIc)、(XIId) 或 (XIe), 即它们为通式 (XI) 或 (XI*) 化合物的优选实施方案:

[0370]



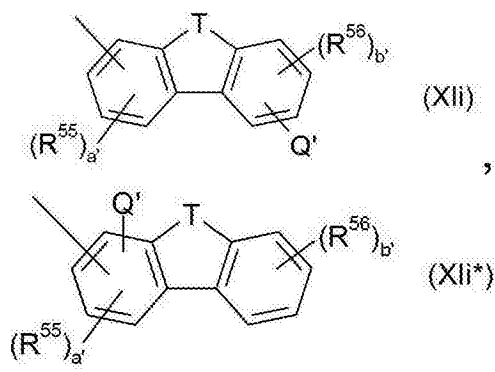
[0371]



[0372] 其中 Q'、T、R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²、R⁵⁵、R⁵⁶ 基和基团, 和 a' 和 b' 各自如上所定义。

[0373] 在根据本发明优选的另一实施方案中, 通式 (XI) 或 (XI*) 化合物中的 R⁷⁰、R⁷¹ 或 R⁷² 为通式 (XIi) 和 / 或 (XIi*) 的芳族单元:

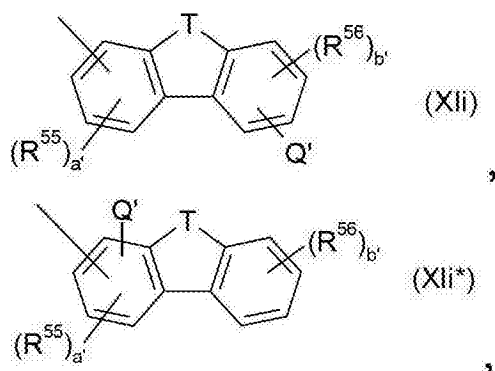
[0374]



[0375] 其中 R^{55} 、 R^{56} 、 Q' 、 T 、 a' 和 b' 各自如上所定义。

[0376] 因此,在一个实施方案中,本发明涉及本发明 OLED,其中通式 (XI) 或 (XI*) 化合物中的 R^{70} 、 R^{71} 或 R^{72} 为通式 (XII) 和 / 或 (XII*) 芳族单元:

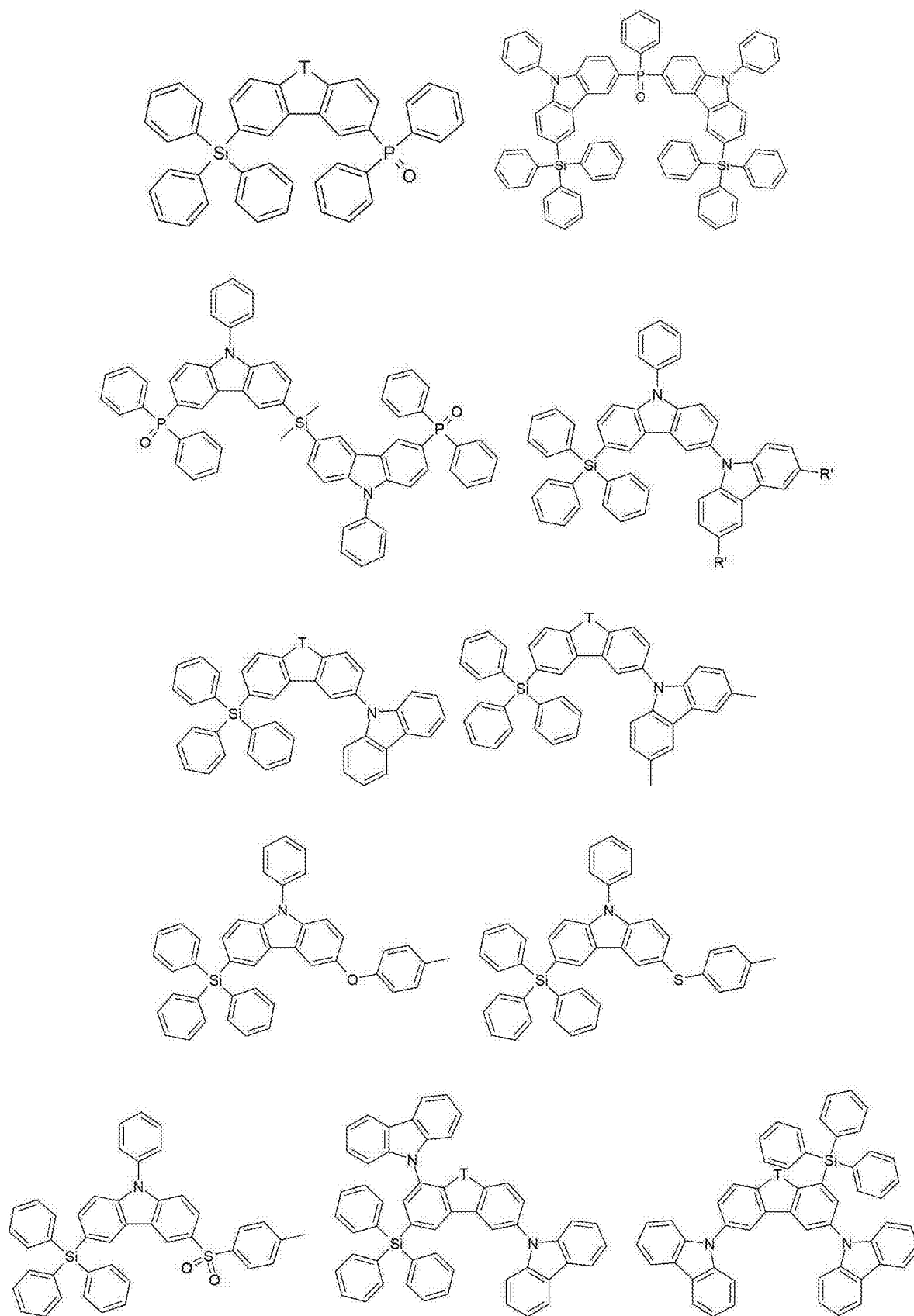
[0377]



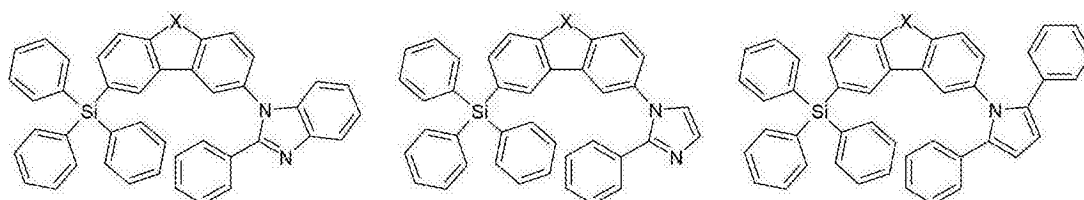
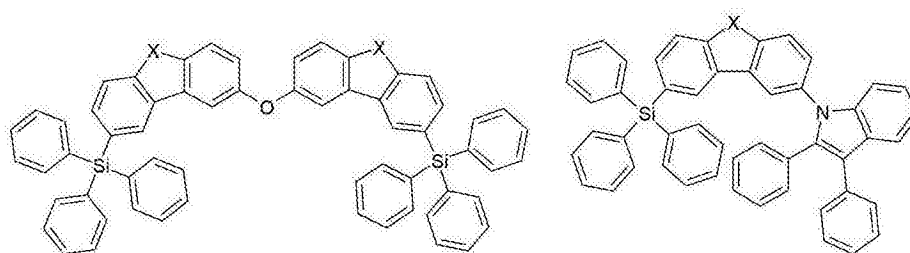
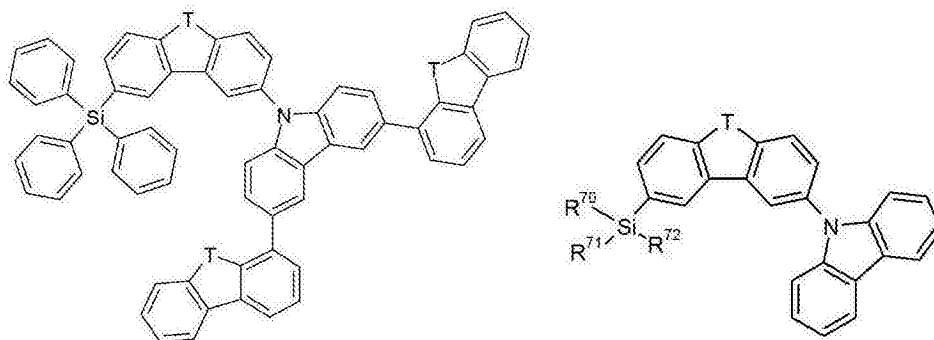
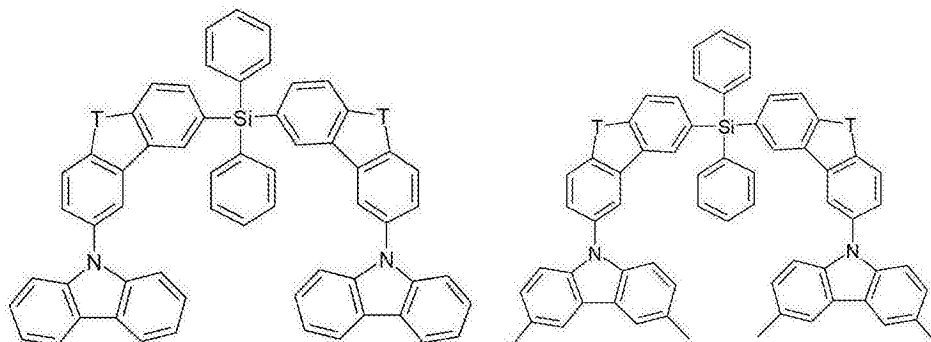
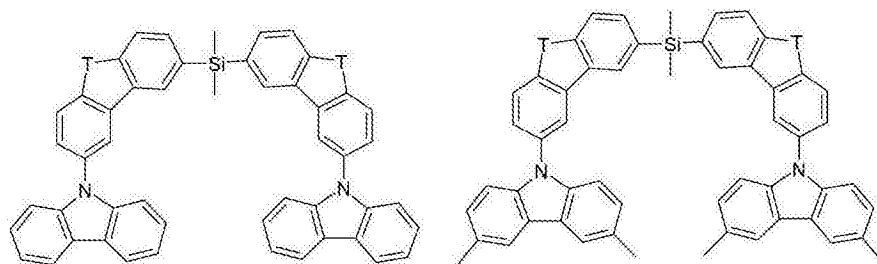
[0378] 其中 R^{55} 、 R^{56} 、 Q' 、 T 、 a' 和 b' 各自如上所定义。

[0379] 在优选实施方案中,本发明涉及一种 OLED,其中通式 (XI) 或 (XI*) 化合物选自如下:

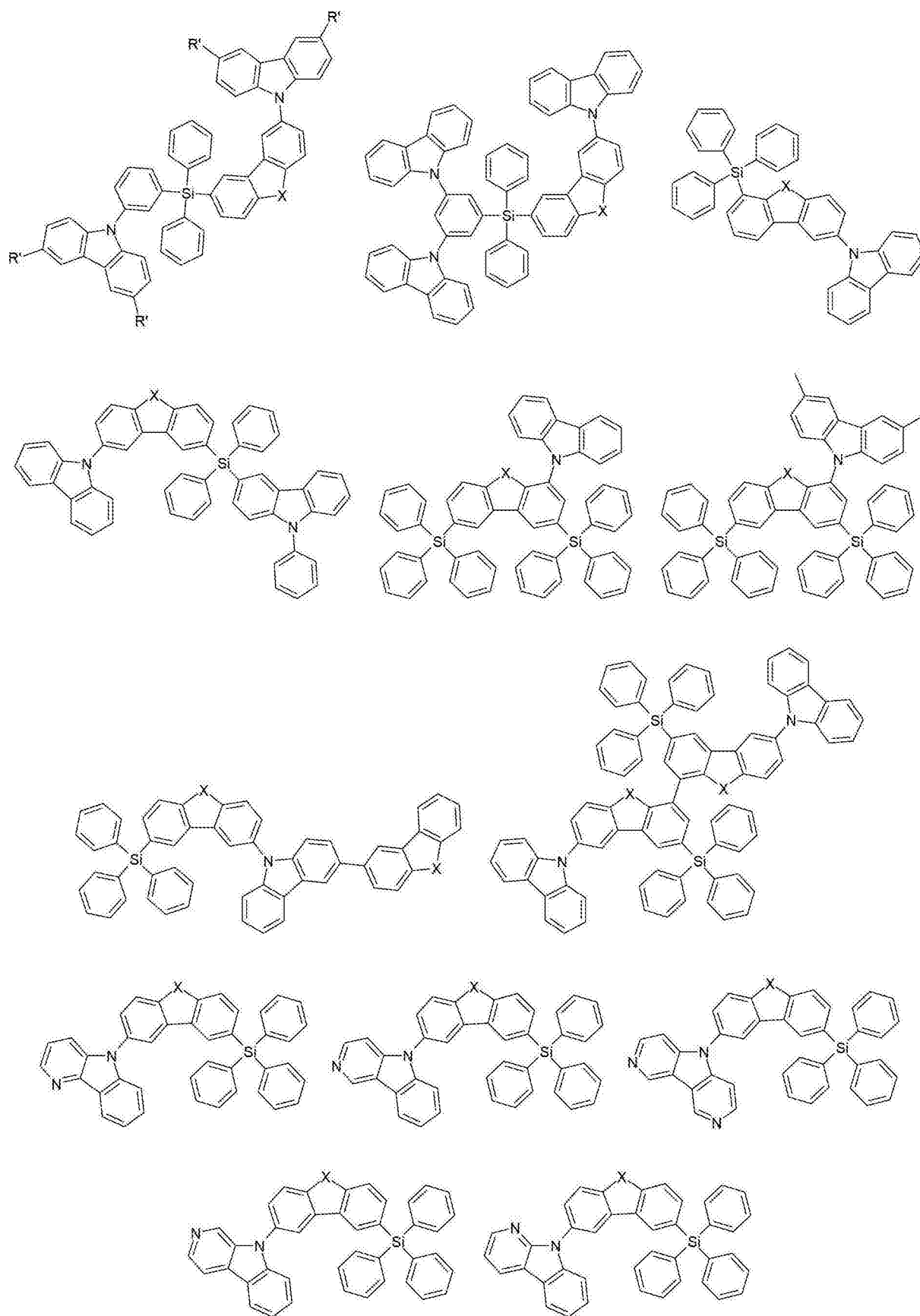
[0380]



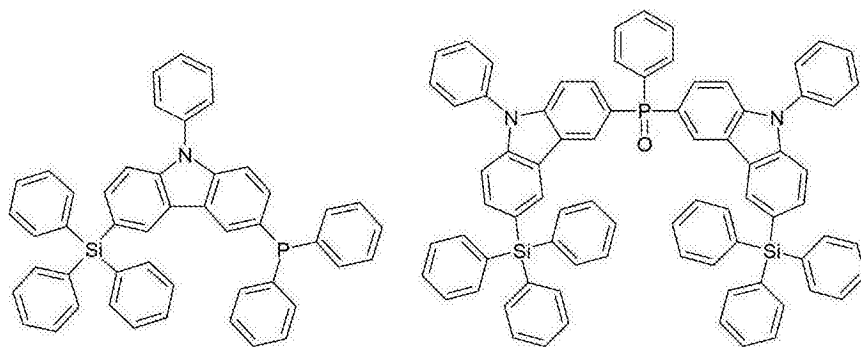
[0381]



[0382]



[0383]



[0384] 在这特别优选的通式 (XI) 或 (XI*) 化合物中：

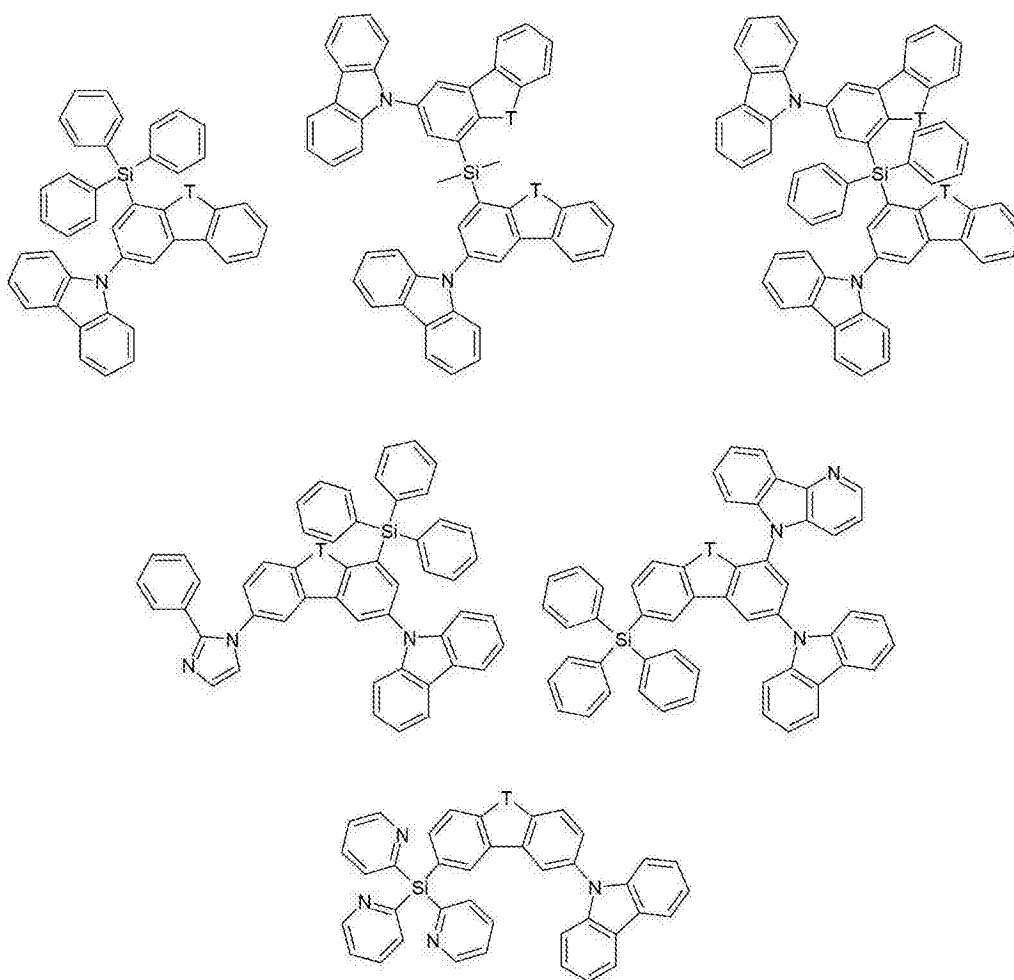
[0385] T 为 S 或 O, 且

[0386] R' 为 H 或 CH₃,

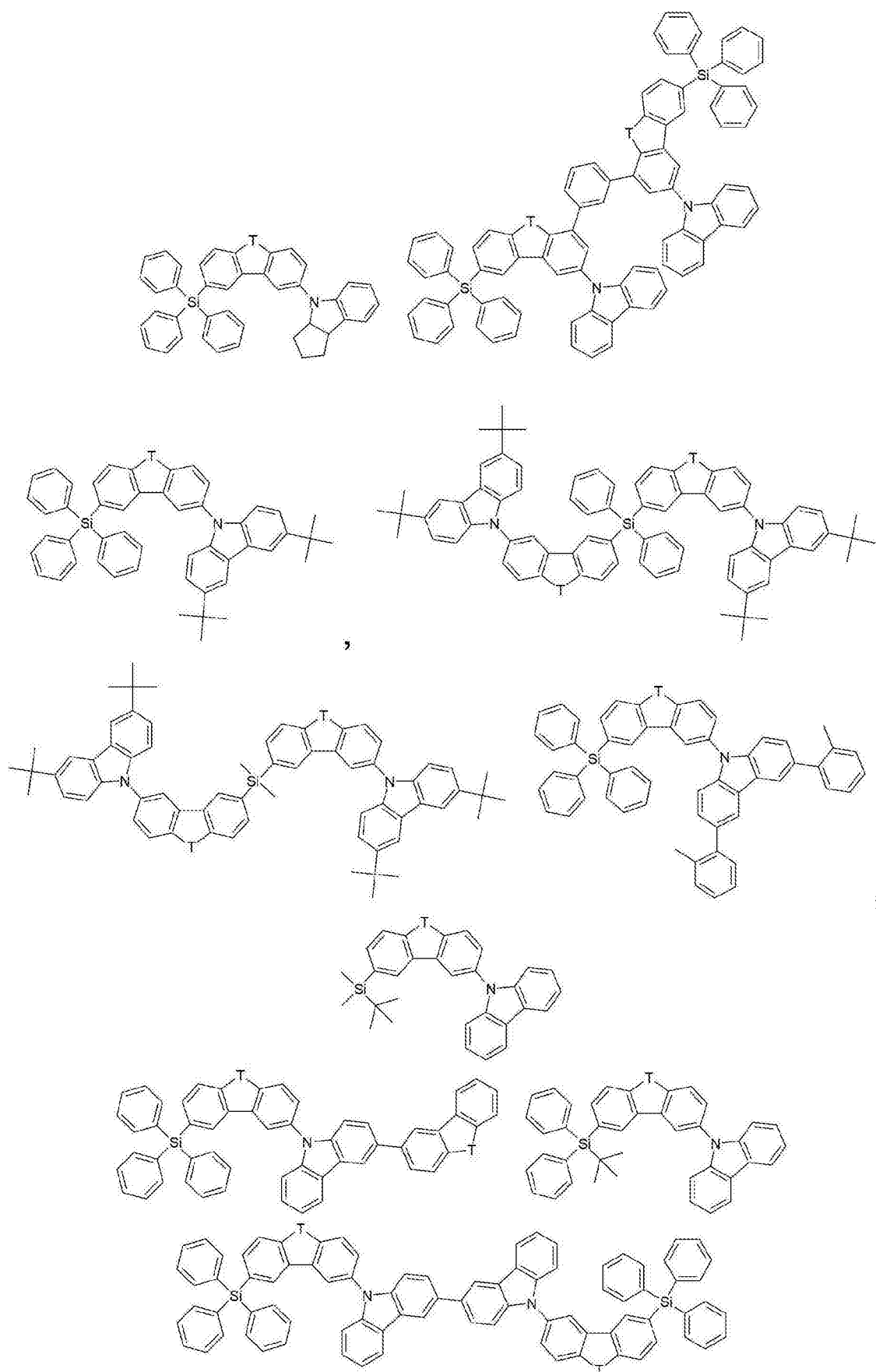
[0387] R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²各自为苯基、咪唑基、二苯并呋喃或二苯并噻吩。

[0388] 其它合适的通式 (XI) 或 (XI*) 化合物为：

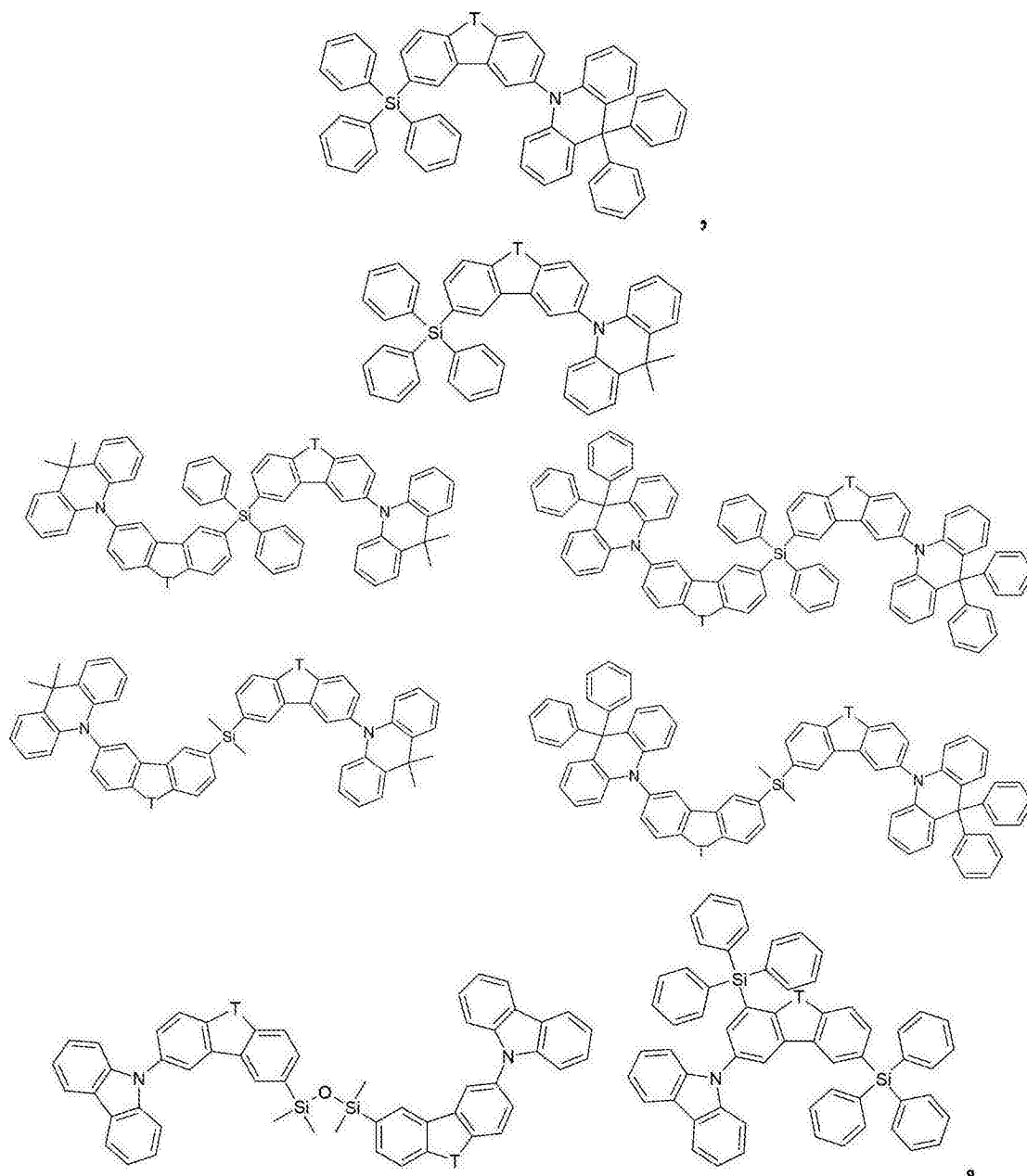
[0389]



[0390]



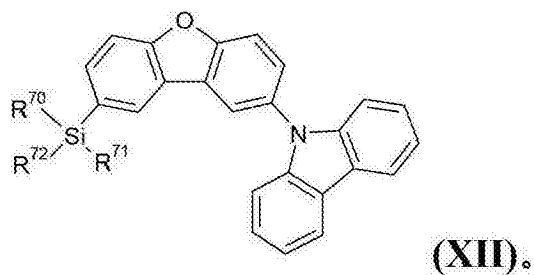
[0391]



[0392] 在这些特别优选的通式 (XI) 或 (XI*) 化合物中, T 也为 O 或 S, 优选 O。

[0393] 其它本发明通式 (XI) 或 (XI*) 化合物相应于下式 (XII) :

[0394]



[0395] 在通式 (XII) 中, R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 各自定义如下 :

[0396]

编号	R ⁷⁰	R ⁷¹	R ⁷²
1	甲基	甲基	乙基
2	甲基	甲基	异丙基

[0397]

3	甲基	甲基	正丙基
4	甲基	甲基	正丁基
5	甲基	甲基	异丁基
6	甲基	甲基	叔丁基
7	甲基	甲基	正戊基
8	甲基	甲基	正己基
9	甲基	甲基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
10	甲基	甲基	正 C_8H_{17}
11	甲基	甲基	异 C_8H_{17}
12	甲基	甲基	正 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$
13	甲基	甲基	正 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
16	甲基	甲基	正 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$
17	甲基	甲基	正 $\text{C}_{36}\text{H}_{61}$
19	甲基	甲基	环己基
20	甲基	甲基	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$
21	甲基	甲基	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
22	甲基	甲基	$-\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$
23	甲基	甲基	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2$
24	甲基	甲基	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$
25	甲基	甲基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_3\text{F}_6)\text{CF}_3$
26	甲基	甲基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_7\text{F}_{14})\text{CF}_3$
27	甲基	甲基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_5\text{F}_{10})\text{CF}_3$
29	甲基	甲基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$
30	甲基	甲基	苯基
31	甲基	甲基	2-联苯
32	甲基	甲基	对甲苯基
33	甲基	甲基	C_6F_5
34	甲基	甲基	3,5- $(\text{CF}_3)_2$ 苯基
35	甲基	甲基	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 苯基
36	甲基	甲基	9-芴基
37	甲基	甲基	3,6-二(叔丁基)-9-芴基
15	甲基	甲基	R^{86}
38	甲基	甲基	$-\text{OMe}$
39	甲基	甲基	$-\text{OEt}$
40	甲基	甲基	2,4,6-叔丁基苯氧基
41	甲基	甲基	$-\text{O}-\text{tBu}$ (叔丁氧基)
42	甲基	甲基	$-\text{OSiEt}_3$
43	甲基	乙基	乙基

[0398]

44	甲基	乙基	苯基
45	甲基	乙基	R ⁸⁶
46	甲基	正丙基	正丙基
47	甲基	正丙基	苯基
48	甲基	正丙基	R ⁸⁶
49	甲基	异丙基	异丙基
50	甲基	异丙基	苯基
51	甲基	异丙基	R ⁸⁶
52	甲基	正丁基	正丁基
53	甲基	正丁基	苯基
54	甲基	正丁基	R ⁸⁶
55	甲基	异丁基	异丁基
56	甲基	异丁基	苯基
57	甲基	异丁基	R ⁸⁶
58	甲基	叔丁基	叔丁基
59	甲基	叔丁基	苯基
60	甲基	叔丁基	R ⁸⁶
61	甲基	正戊基	正戊基
62	甲基	正戊基	正己基
63	甲基	正戊基	苯基
64	甲基	正戊基	R ⁸⁶
65	甲基	正己基	己基
66	甲基	正己基	苯基
67	甲基	正己基	R ⁸⁶
68	甲基	正庚基	R ⁸⁶
69	甲基	正辛基	R ⁸⁶
70	甲基	正癸基	R ⁸⁶
71	甲基	正 C ₁₂ H ₂₅	R ⁸⁶
72	甲基	正 C ₁₈ H ₃₇	R ⁸⁶
73	甲基	正 C ₂₂ H ₄₅	R ⁸⁶
74	甲基	正 C ₃₀ H ₆₁	R ⁸⁶
75	甲基	环戊基	环戊基
76	甲基	环戊基	苯基
77	甲基	环戊基	R ⁸⁶
78	甲基	环己基	环己基
79	甲基	环己基	苯基
80	甲基	环己基	R ⁸⁶
81	甲基	-CF ₂ CHF ₂	R ⁸⁶

[0399]

82	甲基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	R^{86}
83	甲基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	R^{86}
84	甲基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	R^{86}
85	甲基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$	R^{86}
86	甲基	苯基	苯基
87	甲基	苯基	对甲苯基
89	甲基	苯基	苯基
90	甲基	苯基	R^{86}
91	甲基	对甲苯基	对甲苯基
92	甲基	对甲苯基	R^{86}
93	甲基	苯基	苯基
94	甲基	苯基	R5
95	甲基	R^{86}	R^{86}
96	甲基	甲氧基	甲氧基
97	甲基	乙氧基	乙氧基
98	甲基	$-\text{OSiEt}_3$	$-\text{OSiEt}_3$
99	甲基	$-\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	$-\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$
100	乙基	乙基	乙基
101	乙基	乙基	正丙基
102	乙基	乙基	异丙基
103	乙基	乙基	正丁基
104	乙基	乙基	异丁基
105	乙基	乙基	叔丁基
106	乙基	乙基	苯基
107	乙基	乙基	R5
108	乙基	苯基	苯基
109	乙基	苯基	R^{86}
110	乙基	R^{86}	R^{86}
111	乙基	乙氧基	乙氧基
112	正丙基	正丙基	正丙基
113	正丙基	正丙基	苯基
114	正丙基	正丙基	R^{86}
115	正丙基	苯基	苯基
116	正丙基	苯基	R^{86}
117	正丙基	R^{86}	R^{86}
118	异丙基	异丙基	异丙基
119	异丙基	异丙基	苯基
120	异丙基	异丙基	R^{86}

[0400]

121	异丙基	异丙基	2-联苯
122	异丙基	异丙基	乙氧基
123	异丙基	苯基	苯基
124	异丙基	苯基	R ⁸⁶
125	异丙基	R ⁸⁶	R ⁸⁶
126	正丁基	正丁基	正丁基
127	正丁基	正丁基	苯基
128	正丁基	正丁基	R ⁸⁶
129	正丁基	正己基	R ⁸⁶
130	正丁基	苯基	苯基
131	正丁基	苯基	R ⁸⁶
132	正丁基	R ⁸⁶	R ⁸⁶
133	仲丁基	仲丁基	仲丁基
134	仲丁基	仲丁基	苯基
135	仲丁基	仲丁基	R ⁸⁶
136	仲丁基	苯基	苯基
137	仲丁基	苯基	R ⁸⁶
138	仲丁基	R ⁸⁶	R ⁸⁶
139	异丁基	异丁基	异丁基
140	异丁基	异丁基	正 C ₈ H ₁₇
141	异丁基	异丁基	正 C ₁₈ H ₃₇
142	异丁基	异丁基	苯基
143	异丁基	异丁基	R ⁸⁶
144	异丁基	苯基	苯基
145	异丁基	苯基	R ⁸⁶
146	异丁基	R ⁸⁶	R ⁸⁶
147	叔丁基	叔丁基	叔丁基
148	叔丁基	叔丁基	正 C ₈ H ₁₇
149	叔丁基	叔丁基	苯基
150	叔丁基	叔丁基	R ⁸⁶
151	叔丁基	苯基	苯基
152	叔丁基	苯基	R ⁵
153	叔丁基	R ⁸⁶	R ⁸⁶
154	正戊基	正戊基	正戊基
155	正戊基	正戊基	苯基
156	正戊基	正戊基	R ⁸⁶
157	正戊基	苯基	苯基
158	正戊基	苯基	R ⁸⁶

[0401]

159	正戊基	R^{86}	R^{86}
160	环戊基	环戊基	环戊基
161	环戊基	环戊基	苯基
162	环戊基	环戊基	R^{86}
163	环戊基	苯基	苯基
164	环戊基	苯基	R^{86}
165	环戊基	R^{86}	R^{86}
166	正己基	正己基	正己基
167	正己基	正己基	苯基
168	正己基	正己基	R^{86}
169	正己基	苯基	苯基
170	正己基	苯基	R^{86}
171	正己基	R^{86}	R^{86}
172	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
173	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	R^{86}
174	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	R^{86}	R^{86}
175	叔己基	叔己基	叔己基
176	叔己基	叔己基	R^{86}
177	叔己基	R^{86}	R^{86}
178	正庚基	正庚基	正庚基
179	正庚基	正庚基	R^{86}
180	正庚基	R^{86}	R^{86}
181	正辛基	正辛基	正辛基
182	正辛基	正辛基	R^{86}
183	正辛基	R^{86}	R^{86}
184	异辛基	异辛基	异辛基
185	异辛基	异辛基	R^{86}
186	异辛基	R^{86}	R^{86}
187	正壬基	正壬基	正壬基
188	正壬基	正壬基	R^{86}
189	正壬基	R^{86}	R^{86}
190	环己基	环己基	环己基
191	环己基	环己基	R^{86}
192	环己基	R^{86}	R^{86}
193	环辛基	环辛基	环辛基
194	环辛基	环辛基	R^{86}
195	环辛基	R^{86}	R^{86}
196	正 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	正 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	正 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

[0402]

197	正 C ₁₀ H ₂₁	正 C ₁₀ H ₂₁	R ⁸⁶
198	正 C ₁₀ H ₂₁	R ⁸⁶	R ⁸⁶
199	正 C ₁₁ H ₂₃	正 C ₁₁ H ₂₃	正 C ₁₁ H ₂₃
200	正 C ₁₁ H ₂₃	正 C ₁₁ H ₂₃	R ⁸⁶
201	正 C ₁₁ H ₂₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
202	正 C ₁₂ H ₂₅	正 C ₁₂ H ₂₅	正 C ₁₂ H ₂₅
203	正 C ₁₂ H ₂₅	正 C ₁₂ H ₂₅	R ⁸⁶
204	正 C ₁₂ H ₂₅	R ⁸⁶	R ⁸⁶
205	正 C ₁₄ H ₂₉	正 C ₁₄ H ₂₉	正 C ₁₄ H ₂₉
206	正 C ₁₄ H ₂₉	正 C ₁₄ H ₂₉	R ⁸⁶
207	正 C ₁₄ H ₂₉	R ⁸⁶	R ⁸⁶
208	正 C ₁₆ H ₃₃	正 C ₁₆ H ₃₃	正 C ₁₆ H ₃₃
209	正 C ₁₆ H ₃₃	正 C ₁₆ H ₃₃	R ⁸⁶
210	正 C ₁₆ H ₃₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
211	正 C ₁₈ H ₃₇	正 C ₁₈ H ₃₇	R ⁸⁶
212	正 C ₁₈ H ₃₇	R ⁸⁶	R ⁸⁶
213	正 C ₁₈ H ₃₇	OEt	OEt
214	正 C ₁₈ H ₃₇	R ⁸⁶	OMe
215	正 C ₂₀ H ₄₁	正 C ₂₀ H ₄₁	正 C ₂₀ H ₄₁
216	正 C ₂₀ H ₄₁	正 C ₂₀ H ₄₁	R ⁸⁶
217	正 C ₂₀ H ₄₁	R ⁸⁶	R ⁸⁶
218	正 C ₂₂ H ₄₅	正 C ₂₂ H ₄₅	正 C ₂₂ H ₄₅
219	正 C ₂₂ H ₄₅	正 C ₂₂ H ₄₅	R ⁸⁶
220	正 C ₂₂ H ₄₅	R ⁸⁶	R ⁸⁶
221	正 C ₂₆ H ₅₃	正 C ₂₆ H ₅₃	正 C ₂₆ H ₅₃
222	正 C ₂₆ H ₅₃	正 C ₂₆ H ₅₃	R ⁸⁶
223	正 C ₂₆ H ₅₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
224	正 C ₃₀ H ₆₁	正 C ₃₀ H ₆₁	正 C ₃₀ H ₆₁
225	正 C ₃₀ H ₆₁	正 C ₃₀ H ₆₁	R ⁸⁶
226	正 C ₃₀ H ₆₁	R ⁸⁶	R ⁸⁶
227	-CH ₂ -环己基	-CH ₂ -环己基	R ⁸⁶
228	-CH ₂ CH ₂ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
229	-CH ₂ CH ₂ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ CF ₃	R ⁸⁶
230	-CH ₂ CH ₂ CF ₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
231	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃
232	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	R ⁸⁶
233	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	R ⁸⁶	R ⁸⁶
234	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃	-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃

[0403]

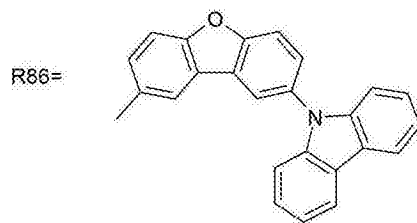
235	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	R^{86}
236	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	R^{86}	R^{86}
237	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$
238	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$	R^{86}
239	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$	R^{86}	R^{86}
240	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$
241	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$	R^{86}
242	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$	R^{86}	R^{86}
243	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{11}\text{CF}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{11}\text{CF}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{11}\text{CF}_3$
244	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{11}\text{CF}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{11}\text{CF}_3$	R^{86}
245	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{11}\text{CF}_3$	R^{86}	R^{86}
246	$-\text{CF}_2\text{CHF}_2$	$-\text{CF}_2\text{CHF}_2$	$-\text{CF}_2\text{CHF}_2$
247	$-\text{CF}_2\text{CHF}_2$	$-\text{CF}_2\text{CHF}_2$	R^{86}
248	$-\text{CF}_2\text{CHF}_2$	R^{86}	R^{86}
249	$-(\text{CF}_2)_3\text{CHF}_2$	$-(\text{CF}_2)_3\text{CHF}_2$	$-(\text{CF}_2)_3\text{CHF}_2$
250	$-(\text{CF}_2)_3\text{CHF}_2$	$-(\text{CF}_2)_3\text{CHF}_2$	R^{86}
251	$-(\text{CF}_2)_3\text{CHF}_2$	R^{86}	R^{86}
14	苯基	苯基	苯基
252	苯基	苯基	对甲苯基
253	苯基	苯基	间甲苯基
254	苯基	苯基	邻甲苯基
255	苯基	苯基	2-二甲苯基
256	苯基	苯基	5-二甲苯基
257	苯基	苯基	苯基
258	苯基	苯基	9-芴基
18	苯基	苯基	R^{86}
259	苯基	苯基	$-\text{O}-\text{tBu}$ (叔丁氧基)
260	苯基	对甲苯基	对甲苯基
261	苯基	间甲苯基	间甲苯基
262	苯基	邻甲苯基	邻甲苯基
263	苯基	2-二甲苯基	2-二甲苯基
264	苯基	5-二甲苯基	5-二甲苯基
265	苯基	苯基	苯基
266	苯基	R^{86}	R^{86}
267	苯基	乙氧基	乙氧基
268	对甲苯基	对甲苯基	对甲苯基
269	对甲苯基	对甲苯基	R^{86}
270	对甲苯基	R^{86}	R^{86}

[0404]

271	间甲苯基	间甲苯基	间甲苯基
272	间甲苯基	间甲苯基	R ⁸⁶
273	邻甲苯基	邻甲苯基	邻甲苯基
274	邻甲苯基	邻甲苯基	R ⁸⁶
275	2-二甲苯基	2-二甲苯基	2-二甲苯基
276	2-二甲苯基	2-二甲苯基	R ⁸⁶
277	5-二甲苯基	5-二甲苯基	5-二甲苯基
278	5-二甲苯基	5-二甲苯基	R ⁸⁶
279	苯基	苯基	苯基
280	苯基	苯基	R ⁸⁶
281	C ₆ F ₅	C ₆ F ₅	C ₆ F ₅
282	C ₆ F ₅	C ₆ F ₅	R ⁸⁶
283	C ₆ F ₅	R ⁸⁶	R ⁸⁶
284	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶
285	R ⁸⁶	乙氧基	乙氧基
286	R ⁸⁶	正丁氧基	正丁氧基
287	R ⁸⁶	R ⁸⁶	甲氧基
288	R ⁸⁶	R ⁸⁶	乙氧基
289	R ⁸⁶	R ⁸⁶	OSiMe ₃
290	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-(CH ₂) ₁₁ O-(CH ₂) ₂ OCH ₃
291	甲氧基	甲氧基	甲氧基
292	乙氧基	乙氧基	乙氧基
293	异丙氧基	异丙氧基	异丙氧基
294	叔丁氧基	叔丁氧基	叔丁氧基
295	OSiMe ₃	OSiMe ₃	OSiMe ₃
296		环丁基	甲基
297		环丁基	R ⁸⁶
298		环丁基	对甲氧基苯基
299		环戊基	甲基
300		环戊基	R ⁸⁶
301		环己基	甲基
302		环己基	R ⁸⁶

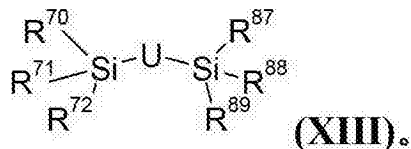
[0405] 在该表中,

[0406]



[0407] 特别优选的化合物相当于通式 (XIII), 其中两个通式 (XI) 和 / 或 (XI*) 单元经由任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化的饱和或不饱和桥或经由 O 相互桥联, 其中通式 (XI) 和 / 或 (XI*) 中的所述桥每种情况下取代 R⁷¹ 连接在硅原子上:

[0408]



[0409] 在式 (XIII) 中, U、R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²、R⁸⁷、R⁸⁸ 和 R⁸⁹ 各自定义如下:

[0410]

编号	R70	R71	R72	R87	R88	R89	U
303	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	甲基	R5	R ⁸⁶	-CH ₂ -
304	甲基	甲基	R ⁸⁶	甲基	甲基	R ⁸⁶	-CH ₂ -
305	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-CH ₂ -
306	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	甲基	R5	R ⁸⁶	-C ₂ H ₄ -
307	甲基	甲基	R ⁸⁶	甲基	甲基	R ⁸⁶	-C ₂ H ₄ -
308	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-C ₂ H ₄ -
309	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-C ₃ H ₆ -
310	甲基	甲基	R ⁸⁶	甲基	甲基	R ⁸⁶	-C ₃ H ₆ -
311	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-C ₃ H ₆ -
312	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-C ₄ H ₈ -
313	甲基	甲基	R ⁸⁶	甲基	甲基	R ⁸⁶	-C ₄ H ₈ -
314	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-C ₄ H ₈ -
315	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-C ₆ H ₁₂ -
316	甲基	甲基	R ⁸⁶	甲基	甲基	R ⁸⁶	-C ₆ H ₁₂ -

317	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	$-C_6H_{12}-$
318	甲基	R^{86}	R^{86}	甲基	R^{86}	R^{86}	$-C_8H_{16}-$
319	甲基	甲基	R^{86}	甲基	甲基	R^{86}	$-C_8H_{16}-$
320	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	$-C_8H_{16}-$
321	甲基	R^{86}	R^{86}	甲基	R^{86}	R^{86}	$-C_9H_{18}-$
322	甲基	甲基	R^{86}	甲基	甲基	R^{86}	$-C_9H_{18}-$
323	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	$-C_9H_{18}-$
324	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	$-CH(C_8H_{17})CH_2-$
325	甲基	R^{86}	R^{86}	甲基	R^{86}	R^{86}	$-C_2H_4(CF_2)_8C_2H_4-$
326	甲基	甲基	R^{86}	甲基	甲基	R^{86}	$-C_2H_4(CF_2)_8C_2H_4-$
327	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	$-C_2H_4(CF_2)_8C_2H_4-$
328	甲基	R^{86}	R^{86}	甲基	R^{86}	R^{86}	$-C \equiv C-$
329	甲基	甲基	R^{86}	甲基	甲基	R^{86}	$-C \equiv C-$

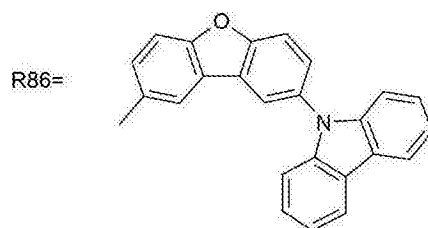
[0411]

330	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	$-C \equiv C-$
331	甲基	R^{86}	R^{86}	甲基	R^{86}	R^{86}	$-1,4-(CH_2)_2-$ 苯基 $(CH_2)_2-$
332	甲基	甲基	R^{86}	甲基	甲基	R^{86}	$-1,4-(CH_2)_2-$ 苯基 $(CH_2)_2-$
333	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	$-1,4-(CH_2)_2-$ 苯基 $(CH_2)_2-$
334	甲基	R^{86}	R^{86}	甲基	R^{86}	R^{86}	$-1,3-(CH_2)_2-$ 苯基 $(CH_2)_2-$
335	甲基	甲基	R^{86}	甲基	甲基	R^{86}	$-1,3-(CH_2)_2-$ 苯基 $(CH_2)_2-$
336	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	$-1,3-(CH_2)_2-$ 苯基 $(CH_2)_2-$
337	甲基	R^{86}	R^{86}	甲基	R^{86}	R^{86}	$-1,4-(CH_2)_3-$ 苯基 $(CH_2)_3-$
338	甲基	甲基	R^{86}	甲基	甲基	R^{86}	$-1,4-(CH_2)_3-$ 苯基 $(CH_2)_3-$
339	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	R^{86}	$-1,4-(CH_2)_3-$ 苯基 $(CH_2)_3-$
340	甲基	R^{86}	R^{86}	甲基	R^{86}	R^{86}	$-1,3-(CH_2)_3-$ 苯基 $(CH_2)_3-$
341	甲基	甲基	R^{86}	甲基	甲基	R^{86}	$-1,3-(CH_2)_3-$ 苯基 $(CH_2)_3-$

342	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-1, 3- (CH ₂) ₃ - 苯基 (CH ₂) ₃ -
343	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-1, 4- 苯基 -
344	甲基	甲基	R ⁸⁶	甲基	甲基	R ⁸⁶	-1, 4- 苯基 -
345	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-1, 4- 苯基 -
346	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-1, 3- 苯基 -
347	甲基	甲基	R ⁸⁶	甲基	甲基	R ⁸⁶	-1, 3- 苯基 -
348	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-1, 3- 苯基 -
28	甲基	甲基	R ⁸⁶	甲基	甲基	R ⁸⁶	-0-
349	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	甲基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-0-
350	甲基	甲基	R ⁸⁶	甲基	甲基	R ⁸⁶	-0-Si (CH ₃) ₂ -0-
351	甲基	甲基	R ⁸⁶	甲基	甲基	R ⁸⁶	-0-Si (CH ₃) (Ph)-0-
352	甲基	甲基	R ⁸⁶	甲基	甲基	R ⁸⁶	-0-Si (CH ₃) ₂ -0-Si (CH ₃) ₂ -0-
353	甲基	甲基	R ⁸⁶	甲基	甲基	R ⁸⁶	-0-Si (CH ₃) ₂ -0-Si (CH ₃) ₂ -0-Si (CH ₃) ₂ -0-
354	甲基	-OSiMe ₃	R ⁸⁶	甲基	-OSiMe ₃	R ⁸⁶	-0-
355	甲基	苯基	R ⁸⁶	甲基	苯基	R ⁸⁶	-0-
356	异丙基	异丙基	R ⁸⁶	异丙基	异丙基	R ⁸⁶	-0-
357	环戊基	环戊基	R ⁸⁶	环戊基	环戊基	R ⁸⁶	-0-
358	苯基	苯基	R ⁸⁶	苯基	苯基	R ⁸⁶	-0-
359	苯基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	苯基	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-0-
360	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	R ⁸⁶	-0-

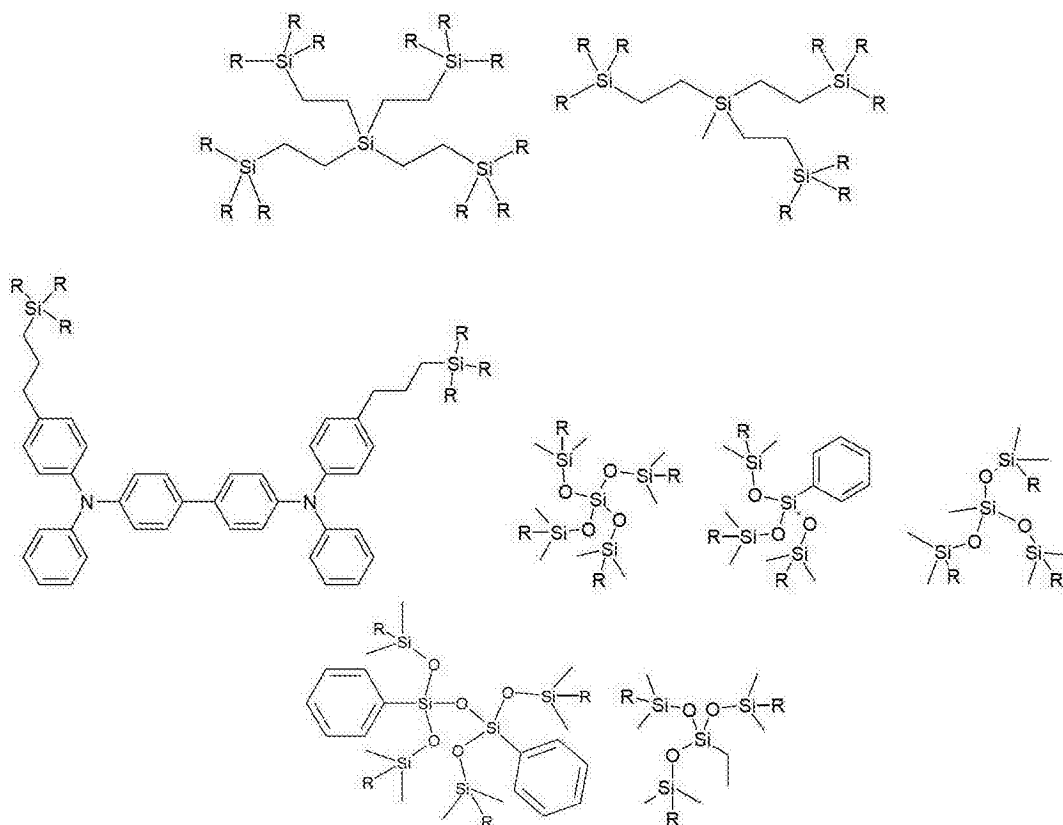
[0412] 在该表中,

[0413]



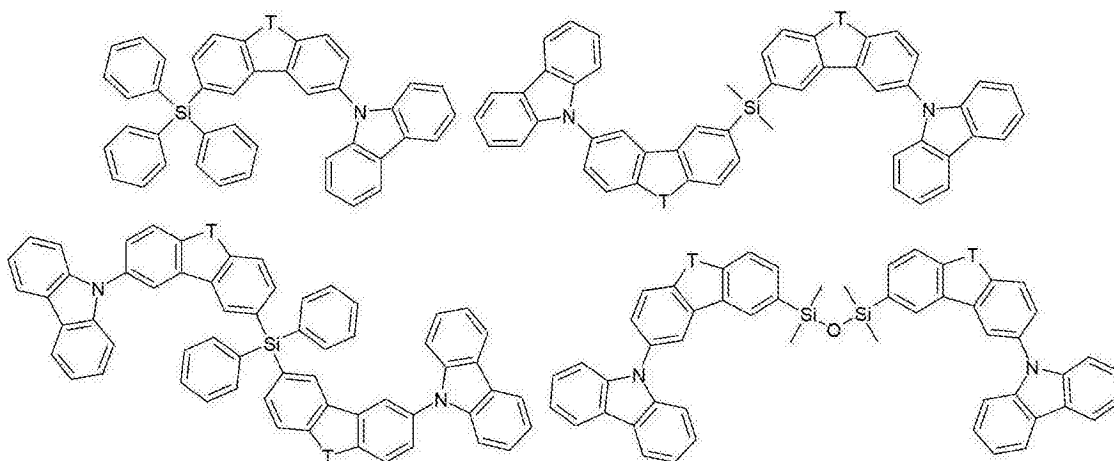
[0414] 其它合适的式 (XI) 和 / 或 (XI*) 化合物描述于下文中。其中 R 独立地为 Me、苯基或 R⁸⁶, 其中至少一个基团 R 为 R⁸⁶:

[0415]

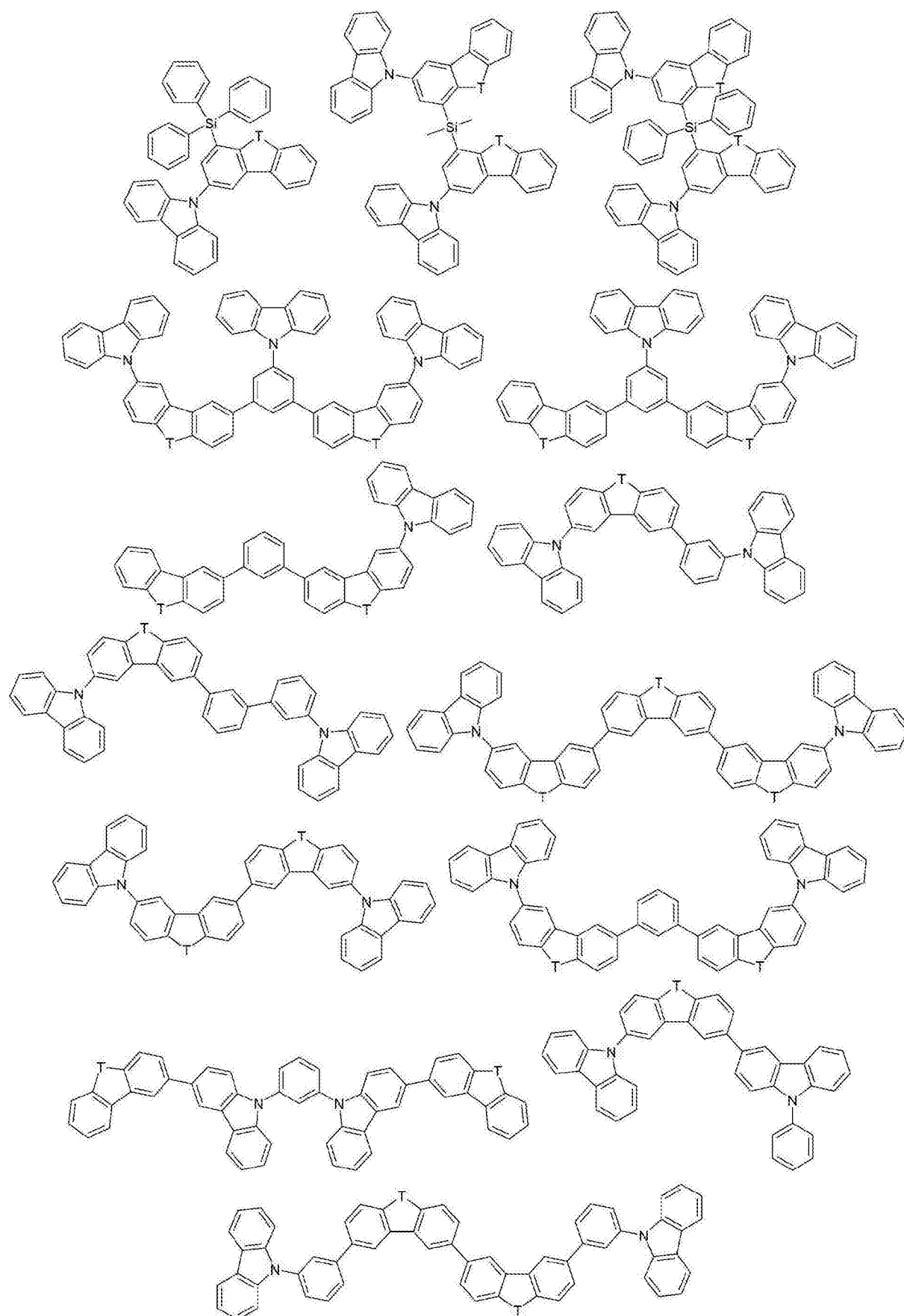


[0416] 在非常特别优选的实施方案中,本发明涉及除至少一种通式 (I) 金属-卡宾配合物外,还包含至少一种通式 (X) 化合物的 OLED,在这种情况下,式 (X) 化合物最优选为至少一种下文所述化合物:

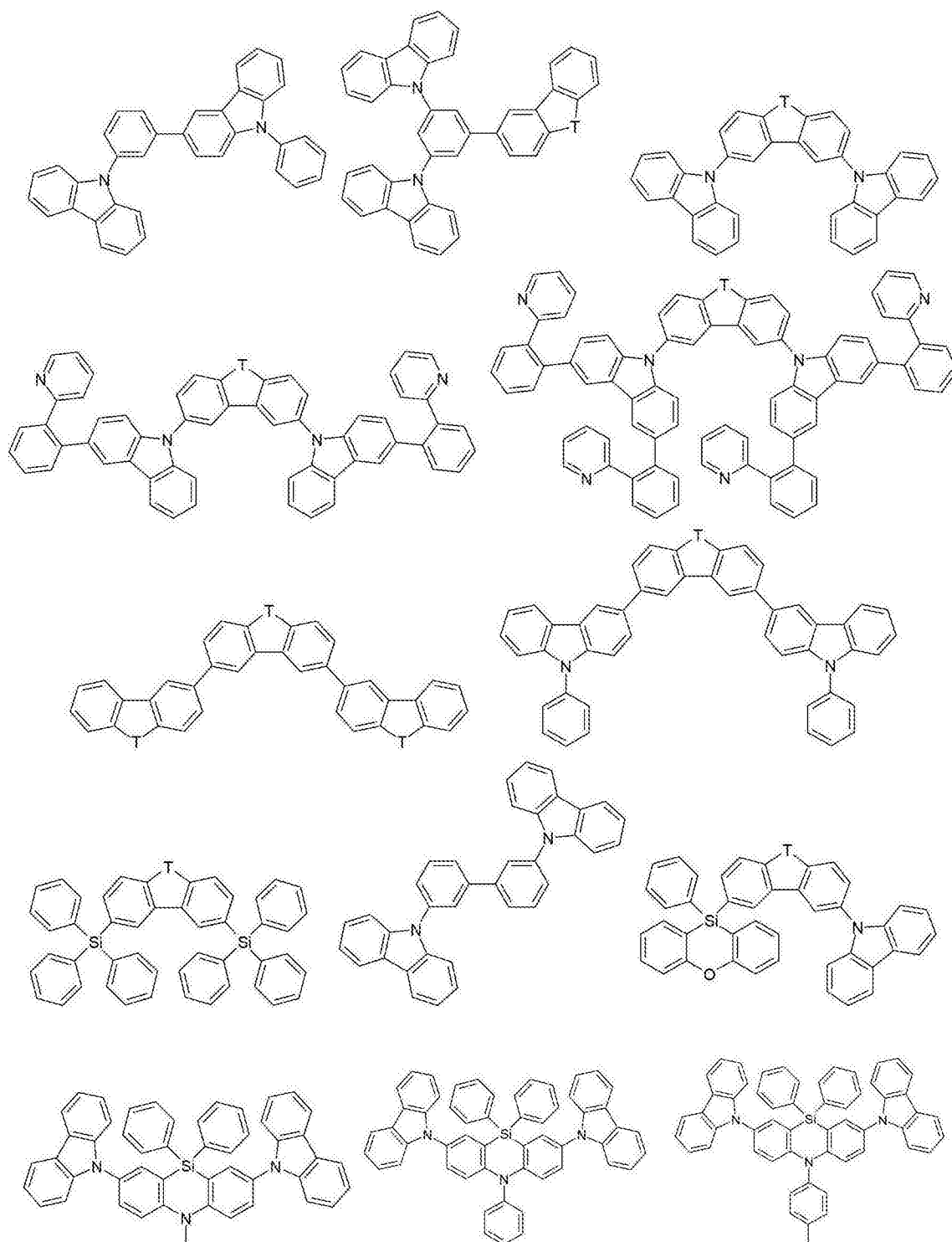
[0417]



[0418]



[0419]



[0420] 在上述化合物中, T 为 O 或 S, 优选 O。当多于一个 T 存在于分子中时, 所有 T 基团具有相同的定义。

[0421] 根据本发明, 除式 (X) 化合物外, 也可使用包含基于通式 (X) 的重复单元的交联或聚合材料, 所述重复单元为与至少一种通式 (I) 金属-卡宾配合物一起交联或聚合的形式。如同通式 (X) 化合物, 后者优选用作基体材料。

[0422] 交联或聚合材料具有在有机溶剂中显著的溶解性、优异的成膜性能和相对高玻璃化转变温度。另外, 当本发明交联或聚合材料用于有机发光二极管 (OLED) 中时, 可观察到高电荷载体迁移率、高颜色发射稳定性和相应组件的长操作时间。

[0423] 交联或聚合材料特别适用作涂层或用于薄膜中,因为它们的热和机械稳定且相对无缺陷的。

[0424] 包含基于通式 (X) 的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:

[0425] (a) 制备通式 (X) 的可交联或可聚合化合物,其中 a'' 个基团 R^{55} 中至少一个

[0426] 或 b' 个基团 R^{56} 中至少一个为经由间隔基连接的可交联或可聚合基团,和

[0427] (b) 将由步骤 (a) 得到的通式 (X) 化合物交联或聚合。

[0428] 交联或聚合材料可以为均聚物,这意指仅通式 (X) 单元以交联或聚合形式存在。它们还可以为共聚物,这意指除通式 (X) 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。

[0429] 在本发明 OLED 的另一优选实施方案中,它包含发射层,所述发射层包含至少一种本发明通式 (I) 的金属 - 卡宾配合物、至少一种式 (X) 的基体材料和任选至少一种其它空穴传输基体材料。

[0430] 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。

[0431] 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、膝上型电脑、数码相机、mp3 播放器、智能手机、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。

[0432] 另外,本发明通式 (I) 的金属 - 卡宾配合物可用于具有反向结构的 OLED 中。在这些反向 OLED 中,本发明配合物又优选用于发光层中。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。

[0433] 本发明进一步提供包含至少一种本发明通式 (I) 金属 - 卡宾配合物的白色 OLED。在优选实施方案中,通式 (I) 金属 - 卡宾配合物作为发射体材料用于白色 OLED 中。通式 (I) 金属 - 卡宾配合物的优选实施方案为前文所述的。除至少一种通式 (I) 金属 - 卡宾配合物外,白色 OLED 可包含:

[0434] (i) 至少一种式 (X) 化合物。式 (X) 化合物优选用作基体材料。优选的式 (X) 化合物为前文所述的;和 / 或

[0435] (ii) 至少一种式 (XII) 和 / 或 (IX) 化合物。式 (XII) 和 / 或 (IX) 化合物优选用作电子传输材料。优选的式 (XII) 和 / 或 (IX) 化合物为前文所述的。

[0436] 为得到白光,OLED 必须产生渲染光谱的整个可见范围的光。然而,有机发射体通常仅发射可见光谱的有限部分—即被渲染。白光可通过不同发射体的组合产生。通常,将红光、绿光和蓝光发射体组合。然而,现有技术还公开了用于形成白色 OLED 的其它方法,例如三重收获路线。适于白色 OLED 的结构或形成白色 OLED 的方法是本领域技术人员已知的。

[0437] 在白色 OLED 的一个实施方案中,几种染料一种在另一种上地层化于 OLED 的发光层中并因此结合(分层器件)。这可通过将所有染料混合或通过不同颜色层直接串联而实现。表述“分层 OLED”和合适的实施方案是本领域技术人员已知的。

[0438] 一般而言,不同的层则具有以下厚度:阳极 (2):500-**5000Å(ångström)**,优选

1000-**2000Å**;空穴传输层 (3) :50-**1000Å**,优选 200-**800Å**,包含不同发射体的混合物的发光层 (4) :10-**1000Å**,优选 100-**800Å**,或连续的几层发光层,包含不同发射体的各单独层 (4a, b, c, ...) :各自 10-**1000Å**,优选各自 50-**600Å**,电子传输层 (5) :50-**1000Å**,优选 200-**800Å**,阴极 (6) :200-**10 000Å**,优选 300-**5000Å**。

[0439] 在白色 OLED 的另一实施方案中,几个不同颜色的 OLED 一个在另一个上地堆叠(堆栈式器件)。对于两个 OLED 的堆叠,使用所谓的电荷产生层(CG层)。该CG层可例如由一层电 n 掺杂和一层电 p 掺杂传输层形成。表述“堆栈式 OLED”和合适的实施方案是本领域技术人员已知的。

[0440] 一般而言,不同的层则具有以下厚度:阳极 (2) :500-**5000Å(ångström)**,优选 1000-**2000Å**;第一空穴传输层 (3) :50-**1000Å**,优选 200-**800Å**,第一发光层 (4) :10-**1000Å**,优选 50-**600Å**,第一电子传输层 (5) :50-**1000Å**,优选 200-**800Å**,电 n 掺杂层 :50-**1000Å**,优选 100-**800Å**,电 p 掺杂层 :50-**1000Å**,优选 100-**800Å**,第二空穴传输层 (3) :50-**1000Å**,优选 200-**800Å**,第二发光层 (4) :10-**1000Å**,优选 50-**600Å**,第二电子传输层 (5) :50-**1000Å**,优选 200-**800Å**,电 n 掺杂层 :50-**1000Å**,优选 100-**800Å**,电 p 掺杂层 :50-**1000Å**,优选 100-**800Å**,第三空穴传输层 (3) :至**1000Å**,优选 200-**800Å**,第三发光层 (4) :10-**1000Å**,优选 50-**600Å**,第三电子传输层 (5) :50-**1000Å**,优选 200-**800Å**,阴极 (6) :200-**10 000Å**,优选 300-**5000Å**。

[0441] 在该“堆栈式器件概念”的另一实施方案中,也可仅堆叠两个 OLED 或堆叠多于三个 OLED。

[0442] 在白色 OLED 的另一实施方案中,也可将光源白光产生所提到的两个概念组合。例如,可将单色 OLED(例如蓝色)与多色分层 OLED(例如红-绿)堆叠。两个概念的其它组合是可能的且为本领域技术人员已知的。

[0443] 本发明式 (I) 金属-卡宾配合物可用于白色 OLED 中的任何上述层中。在优选实施方案中,它用于 OLED 的一层或更多或所有发光层中,在这种情况下本发明金属-卡宾配合物的结构随配合物的用途变化。用于光 OLED 的其它层的合适和优选组分或适用作发光层中的基体材料和优选基体材料材料同样是上文所述的。

[0444] 本发明还涉及一种包含本发明通式 (I) 金属-卡宾配合物的有机电子组件,优选有机发光二极管 (OLED)、有机光电池 (OPV)、有机场效应晶体管 (OFET) 或发光电化电池 (LEEC)。

[0445] 以下实施例,更特别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。

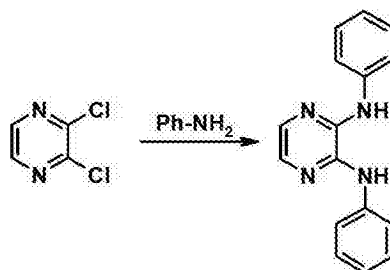
[0446] 所有实验在保护气体气氛下进行。

[0447] 除非另外指出,以下实施例中所提到的百分数和比为重量 % 和重量比。

[0448] 实施例 1 :

[0449] 2, 3- 双 (N- 苯基氨基) 吡嗪

[0450]

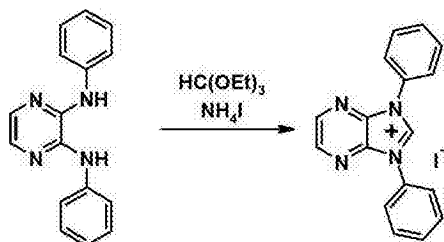


[0451] 将 2,3-二氯吡啶 (10.0g, 67 毫摩尔) 在苯胺 (35.3ml, 376 毫摩尔) 中的混合物在 105℃ 下搅拌过夜。在冷却至 80℃ 以后, 加入水 (100ml)。将混合物用 50% 氢氧化钠溶液调整至 pH11 并用二氯甲烷和乙酸乙酯萃取。将合并的有机相浓缩至干燥并将粗产物通过柱色谱 (硅胶, 正己烷 / 乙酸乙酯 4:1) 提纯。收率: 16.2g (92%)。

[0452] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 6.27 (br s, 2H), 7.00 (m_c , 2H), 7.26–7.30 (m, 8H), 7.72 (s, 2H)。

[0453] 1,3-二苯基吡嗪并咪唑鎓碘化物

[0454]

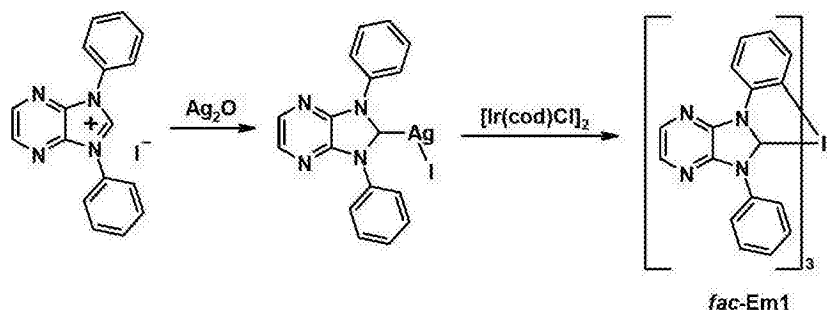


[0455] 将 2,3-双(N-苯基氨基)吡啶 (15.5g, 59 毫摩尔) 在原甲酸三乙酯 (100ml) 中的混合物与碘化铵 (17.1g, 118 毫摩尔) 混合并在 80℃ 下搅拌过夜。在冷却至室温以后, 将固体抽吸滤出, 用石油醚洗涤并在真空干燥箱中在 70℃ 下干燥。收率: 19.5g (82%)。

[0456] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500MHz): δ = 7.77 (m_c , 2H), 7.84 (m_c , 4H), 8.03–8.08 (m, 4H), 9.08 (s, 2H), 11.20 (s, 1H)。

[0457] 配合物 fac-Em1:

[0458]



[0459] 将 1,3-二苯基吡嗪并咪唑鎓碘化物 (1.6g, 4.0 毫摩尔) 在二噁烷 (95ml) 中的悬浮液与分子筛 (14g) 和氧化银 (I) (742mg, 3.2 毫摩尔) 混合并在室温下搅拌过夜。随后加入氯 (1,5-环辛二烯) 铱 (I) 二聚物 (269mg, 0.4 毫摩尔) 的邻二甲苯 (130ml) 溶液。将混合物在回流下搅拌过夜。在冷却至 80℃ 以后, 将残余物抽吸滤出并用邻二甲苯洗涤。将合并的滤液浓缩至干燥并将残余物在 75℃ 下溶于甲苯 (40ml) 中。将溶液浓缩并在室温下静置过夜。将沉淀物滤出, 用环己烷洗涤并在真空干燥箱中在 65℃ 下干燥。收率: 0.8g (95%)。

[0460] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500MHz, 100 $^\circ\text{C}$) : δ = 6.51–6.59 (m, 9H), 6.70 (m_c , 3H), 6.81 (m_c , 3H), 6.90 (br m, 6H), 7.09 (m_c , 3H), 8.16 (d, 3H), 8.42 (d, 3H), 8.66 (dd, 3H)。

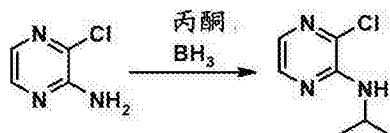
[0461] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0462] $\lambda_{\text{最大}}$ = 474nm, CIE : (0.16 ; 0.24), QY=93%。

[0463] 实施例 2 :

[0464] 2-N- 异丙基氨基 -3- 氯吡嗪

[0465]

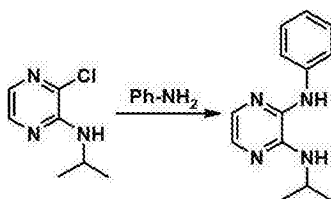


[0466] 将 2- 氨基 -3- 氯吡嗪 (2.7g, 20.8 毫摩尔) 在二氯甲烷 (54ml) 和冰乙酸 (27ml) 中的溶液在 1 $^\circ\text{C}$ 下与丙酮 (4.1ml, 56.3 毫摩尔) 和硼烷 - 二甲基硫醚配合物 (2.2ml, 22.9 毫摩尔) 混合并在室温下搅拌过夜。在 1 $^\circ\text{C}$ 下加入第二份硼烷 - 二甲基硫醚配合物 (0.8ml) 并将混合物再次在室温下搅拌过夜。最后, 在 1 $^\circ\text{C}$ 下加入第三份硼烷 - 二甲基硫醚配合物 (0.6ml) 和丙酮 (1.0ml) 并将混合物再次在室温下搅拌过夜。将溶液在 <10 $^\circ\text{C}$ 下用氨水 (38ml) 调整至 pH9。将有机相除去并用水洗涤。在经硫酸钠干燥以后, 将溶液浓缩并保持过夜。将形成的沉淀物滤出并用少许二氯甲烷洗涤。将合并的滤液浓缩至干燥并在真空干燥箱中在 40 $^\circ\text{C}$ 下干燥。收率 : 2.3g (64%)。

[0467] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 1.22 (d, 6H), 4.16 (sept, 1H), 5.00 (br s, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.88 (d, 1H)。

[0468] 2-N- 苯基氨基 -3-N- 异丙基氨基吡嗪

[0469]

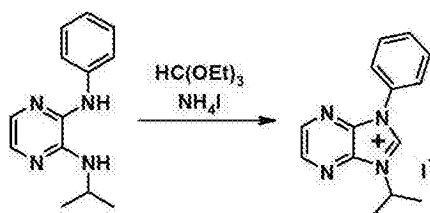


[0470] 将 2- 异丙基氨基 -3- 氯吡嗪 (5.1g, 30 毫摩尔) 在苯胺 (9ml, 99 毫摩尔) 中的混合物在 125 $^\circ\text{C}$ 下搅拌过夜。在冷却至 90 $^\circ\text{C}$ 以后, 加入水。在室温下加入二氯甲烷并将溶液用氨水调整至 pH9。将有机相除去, 用水洗涤, 经硫酸钠干燥并浓缩至干燥。将粗产物通过柱色谱 (硅胶, 甲苯 / 乙酸乙酯 8:1) 提纯。收率 : 4.6g (68%)。

[0471] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 1.23 (d, 6H), 4.15 (br s, 1H), 4.18 (sept, 1H), 5.95 (br s, 1H), 6.96–7.02 (m, 1H), 7.23–7.32 (m, 4H), 7.45 (d, 1H), 7.64 (d, 1H)。

[0472] 1- 苯基 -3- 异丙基吡嗪并咪唑鎓碘化物

[0473]

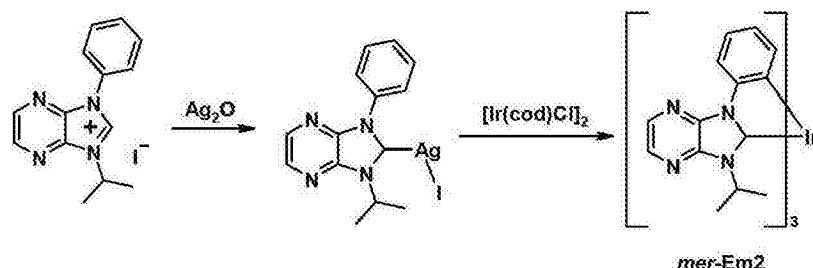


[0474] 2-N- 苯基氨基 -3-N- 异丙基氨基吡嗪 (1.2g, 5.2 毫摩尔) 在原甲酸三乙酯 (6ml) 中的混合物与碘化铵 (0.8g, 5.7 毫摩尔) 混合并在 80℃ 下搅拌过夜。在冷却至室温以后, 将固体抽吸滤出, 用少许乙醇和石油醚洗涤, 并在真空干燥箱中在 50℃ 下干燥。收率: 1.1g (60%)。

[0475] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500MHz): δ = 1.76 (d, 6H), 5.23 (sept, 1H), 7.67–7.84 (m, 3H), 7.91–8.02 (m, 2H), 8.98 (d, 1H), 9.02 (d, 1H), 10.72 (s, 1H)。

[0476] 配合物 mer-Em2:

[0477]



[0478] 将 1- 苯基 -3- 异丙基吡嗪并咪唑 鎓 碘化物 (166mg, 0.48 毫摩尔) 在二噁烷 (8ml) 中的悬浮液与分子筛 (1g) 和氧化银 (I) (89mg, 0.38 毫摩尔) 混合并在室温下搅拌过夜。随后加入氯 (1, 5- 环辛二烯) 铱 (I) 二聚物 (30mg, 0.05 毫摩尔), 并将混合物在回流下搅拌过夜。在冷却至室温以后, 将残余物抽吸滤出并用二氯甲烷洗涤。将合并的滤液浓缩至干燥并将残余物通过柱色谱 (硅胶, 甲苯 / 乙酸乙酯 4:1) 提纯。收率: 65mg (80%)。

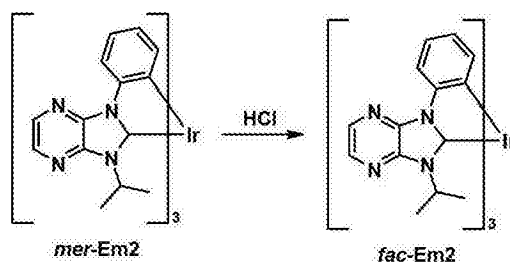
[0479] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 0.72 (d, 3H), 0.77 (d, 3H), 0.87 (d, 3H), 1.36 (d, 3H), 1.45 (d, 3H), 1.77 (d, 3H), 4.37–4.53 (m, 2H), 4.65 (sept, 1H), 6.57 (dd, 1H), 6.65–6.74 (m, 3H), 6.94–7.24 (m, 5H), 8.17 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.23 (d, 1H), 8.28 (d, 1H), 8.30 (d, 1H), 8.33 (d, 1H), 8.60 (dd, 1H), 8.63 (dd, 1H), 8.67 (dd, 1H)。

[0480] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0481] $\lambda_{\text{最大}}$ = 516nm, CIE : (0.29 ; 0.51), QY=66%。

[0482] 配合物 fac-Em2:

[0483]



[0484] 将 mer-Em2 (720mg, 0.80 毫摩尔) 的丁酮 (70ml) 溶液与盐酸 (1N, 10ml) 混合并在回流下搅拌过夜。将溶液浓缩, 用二氯甲烷稀释并用水洗涤。有机相经硫酸钠干燥并浓缩至干燥。将残余物通过柱色谱 (硅胶, 甲苯 / 乙酸乙酯 10:1) 提纯。收率: 327mg (45%)。

[0485] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz, 100 °C): δ = 0.86 (d, 9H), 1.70 (d, 9H), 4.54 (sept, 3H), 6.36 (d, 3H), 6.64 (dd, 3H), 7.02 (dd, 3H), 8.17 (d, 3H), 8.28 (d, 3H), 8.60 (d, 3H)。

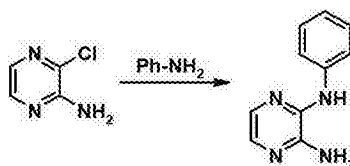
[0486] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0487] $\lambda_{\text{最大}}$ = 474nm, CIE : (0.16 ; 0.27), QY=90%。

[0488] 实施例 3 :

[0489] 2-N- 苯基氨基 -3- 氨基吡嗪

[0490]



[0491] 将 2-氨基-3-氯吡嗪 (5.0g, 39 毫摩尔) 在苯胺 (12ml, 131 毫摩尔) 中的混合物两次在 100℃ 下搅拌过夜。在冷却至室温以后, 将混合物用二氯甲烷 (80ml) 稀释, 搅拌过夜并过滤。将固体溶于二氯甲烷 (200ml) 中并用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤。将有机相浓缩至干燥并将残余物在真空干燥箱中在 70℃ 下干燥。收率 : 5.3g (74%)。

[0492] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 4.43 (br s, 2H), 6.23 (br s, 1H), 7.03 (dd, 1H), 7.32 (dd, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.59 (d, 1H), 7.62 (d, 1H)。

[0493] 1- 苯基吡嗪并咪唑

[0494]

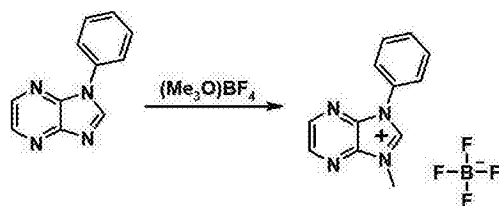


[0495] 将 2-N- 苯基氨基 -3- 氨基吡嗪 (5.3g, 29 毫摩尔) 的甲酸 (160ml) 溶液在回流下搅拌过夜, 然后浓缩至干燥。将残余物吸收至二氯甲烷 (100ml) 中并用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤。将水相用二氯甲烷 (2×50ml) 萃取并将合并的有机相浓缩至干燥。收率 : 5.6g (98%)。

[0496] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 7.49 (dd, 1H), 7.60 (dd, 2H), 7.76 (d, 2H), 8.39 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.63 (s, 1H)。

[0497] 1- 苯基 -3- 甲基吡嗪并咪唑 四氟硼酸盐

[0498]

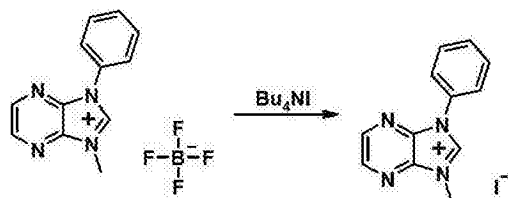


[0499] 将 1- 苯基吡嗪并咪唑 (5.5g, 28 毫摩尔) 的二氯甲烷 (400ml) 溶液与三甲基氧 四氟硼酸盐 (4.2g, 28 毫摩尔) 混合并在回流下搅拌过夜。将沉淀物滤出并干燥。产物以约 75% 的纯度得到。收率 : 7.3g (87%)。

[0500] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500MHz) : δ = 4.19 (s, 3H), 7.71 (dd, 1H), 7.78 (dd, 2H), 7.91 (d, 2H), 8.99 (d, 1H), 9.04 (d, 1H), 10.70 (s, 1H)。

[0501] 1- 苯基 -3- 甲基吡嗪并咪唑 碘化物

[0502]

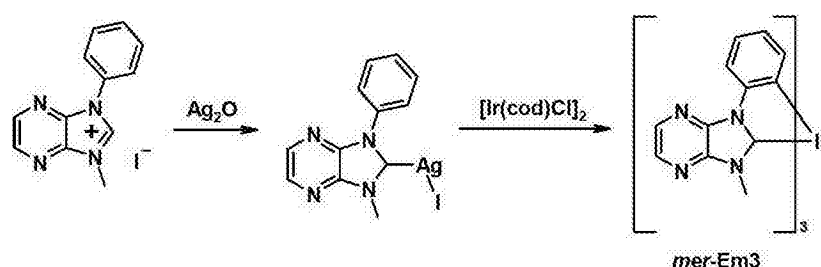


[0503] 将 1- 苯基 -3- 甲基吡嗪并咪唑鎓四氟硼酸盐 (7.3g, 25 毫摩尔, 纯度 :75%) 的乙腈 (70ml) 溶液与四丁基碘化铵 (27.2g, 74 毫摩尔) 的乙腈 (67ml) 溶液混合并在室温下搅拌过夜。将沉淀物抽吸滤出并用石油醚洗涤。产物以约 75% 的纯度得到。收率 :6.0g (72%)。

[0504] ^1H NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 500MHz) : δ = 4.19 (s, 3H), 7.71 (dd, 1H), 7.78 (dd, 2H), 7.92 (d, 2H), 8.99 (d, 1H), 9.04 (d, 1H), 10.72 (s, 1H)。

[0505] 配合物 mer-Em3 :

[0506]



[0507] 将 1- 苯基 -3- 甲基吡嗪并咪唑鎓碘化物 (1.0g, 2.3 毫摩尔) 在二噁烷 (60ml) 中的悬浮液与分子筛 (8.4g) 和氧化银 (I) (0.4g, 1.8 毫摩尔) 混合并在室温下搅拌过夜。随后加入氯 (1, 5- 环辛二烯) 铱 (I) 二聚物 (153mg, 0.2 毫摩尔) 的邻二甲苯 (83ml) 溶液并将混合物在回流下搅拌过夜。在冷却至室温以后, 将残余物抽吸滤出并用丙酮洗涤。将合并的滤液浓缩至干燥并将残余物通过柱色谱 (硅胶, 二氯甲烷) 提纯。收率 :44mg (13%)。

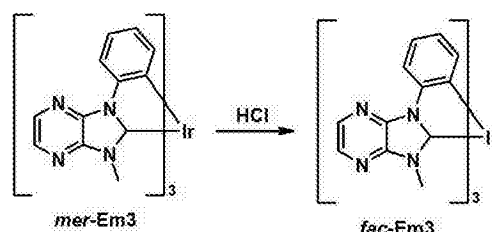
[0508] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 3.22 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 6.60 (dd, 1H), 6.70-6.78 (m, 3H), 6.87 (dd, 1H), 6.92 (dd, 1H), 7.01-7.10 (m, 3H), 8.22 (d, 1H), 8.27 (d, 1H), 8.28 (d, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.35 (d, 1H), 8.36 (d, 1H), 8.60 (dd, 1H), 8.67 (dd, 1H), 8.68 (dd, 1H)。

[0509] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0510] $\lambda_{\text{最大}}$ = 515nm, CIE : (0.29 ; 0.50), QY=74%。

[0511] 配合物 fac-Em3 :

[0512]



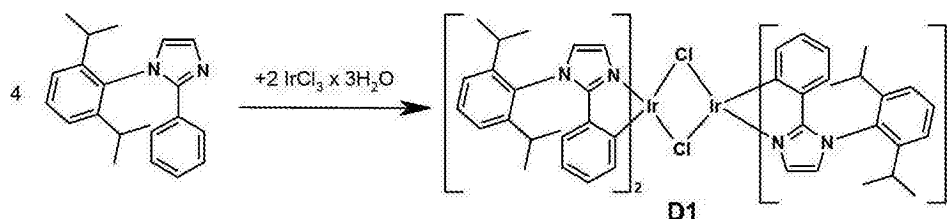
[0513] 将 mer-Em3 的丁酮溶液与盐酸混合并在回流下搅拌过夜。将溶液浓缩, 用二氯甲烷稀释并用水洗涤。有机相经硫酸钠干燥并浓缩至干燥。将残余物通过柱色谱提纯。

[0514] 实施例 4

[0515] μ -二氯二聚物 D1 :

[0516] N-(2,6-二异丙基苯基)-2-苯基咪唑类似于 W02006/121811 的实施例 14 合成。

[0517]



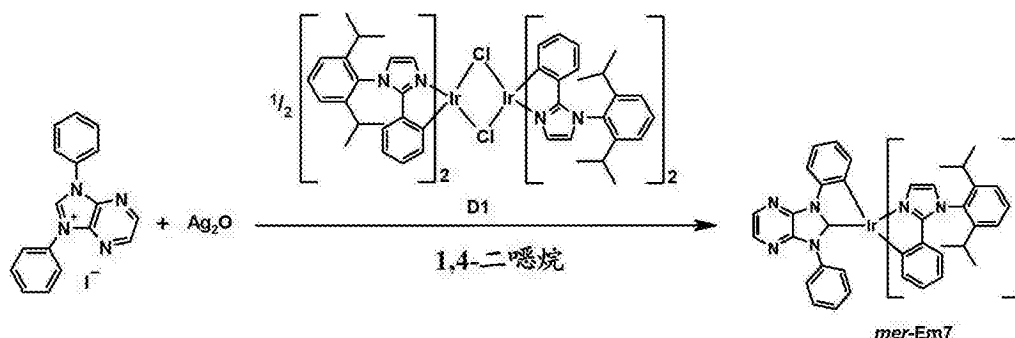
[0518] 首先将 3.50g (11.5 毫摩尔) 1-(2,6-二异丙基苯基)-2-苯基-1H-咪唑装入 200ml 2-乙氧基乙醇/水 (比 3/1) 中并与 1.84g (5.2 毫摩尔) 氯化铱 (III) 三水合物混合。将反应混合物回流加热 18 小时。在冷却以后,加入 50ml 蒸馏水。将沉淀物滤出,用蒸馏水洗涤并干燥。这得到 3.50g (80%) 作为黄色粉末的 μ -二氯二聚物 D1。

[0519] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400MHz) :

[0520] δ = 0.95 (d, 12H), 1.18 (d, 12H), 1.27 (d, 12H), 1.34 (d, 12H), 2.80–2.91 (m, 8H), 6.08 (d, 4H), 6.24 (d, 4H), 6.39 (pt, 4H), 6.53 (pt, 4H), 6.97 (d, 4H), 7.39–7.45 (m, 8H), 7.59 (t, 4H), 7.67 (d, 4H)。

[0521] 配合物 mer-Em7 :

[0522]



[0523] 将 1,3-二苯基吡嗪并咪唑铱碘化物 (0.5g, 1.25 毫摩尔) 在无水二噁烷 (100ml) 中的悬浮液与分子筛 (10g) 和氧化银 (I) (0.19g, 0.81 毫摩尔) 混合并在室温下搅拌过夜。随后逐滴加入氯二聚物 D1 (0.52g, 0.31 毫摩尔) 的二噁烷 (74ml) 溶液。其后将混合物在回流下搅拌 1 小时。将反应混合物冷却并过滤。在降低的压力下从滤液中除去溶剂,用甲醇洗涤,然后通过柱色谱 (硅胶,洗脱液:环己烷/丙酮=1/0.25) 提纯。这得到 0.40g 作为橙色粉末的 mer-Em7 (63%)。

[0524] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) :

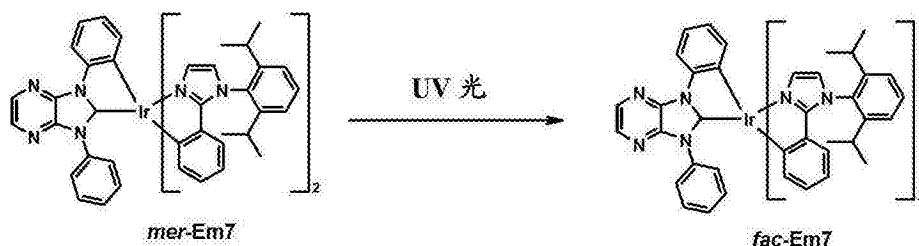
[0525] δ = 0.89 (d, 3H), 0.90 (d, 6H), 0.92 (d, 3H), 1.09 (d, 3H), 1.16 (d, 3H), 1.21 (d, 3H), 1.24 (d, 3H), 2.13 (sept, 1H), 2.66 (m, 2H), 2.73 (sept, 1H), 6.08–6.23 (m, 5H), 6.45–6.48 (m, 3H), 6.66 (d, 1H), 6.70–6.76 (m, 3H), 6.85–6.92 (m, 2H), 6.98 (m, 4H), 7.08–7.13 (m, 2H), 7.31 (t, 2H), 7.35 (d, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.50 (t, 1H), 7.55 (t, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.80 (d, 1H)。

[0526] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0527] $\lambda_{\text{最大}}$ = 565nm, CIE : (0.44 ; 0.49)。

[0528] 配合物 fac-Em7 :

[0529]

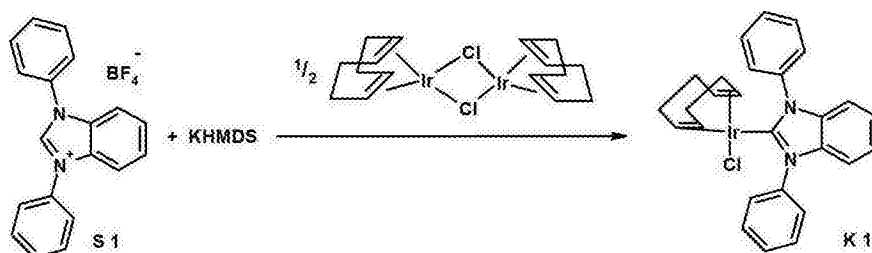


[0530] 配合物 fac-Em7 (mer-Em7 的异构体) 通过将 mer-Em7 的 3-甲氧基丙腈溶液用黑光蓝光 (Osram, L18W/73, $\lambda_{\text{最大}} = 370\text{--}380\text{nm}$) 照射, 随后通过柱色谱提纯而得到。

[0531] 实施例 5:

[0532] 配合物 K1:

[0533]



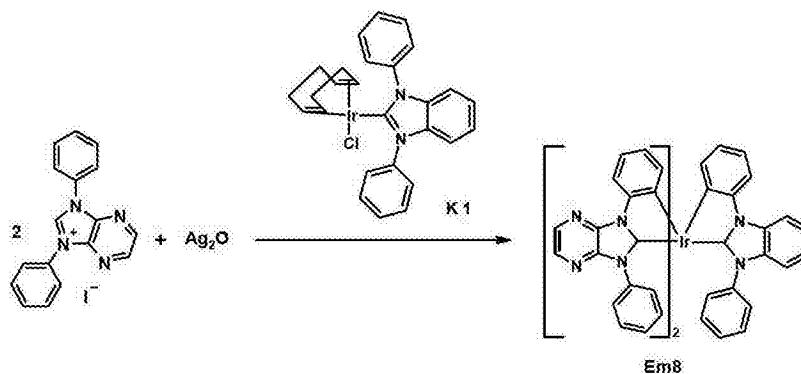
[0534] 将 5.00g (14.0 毫摩尔) 苯并咪唑鎓盐 S1 悬浮于 80ml 无水甲苯中并冷却至 -8°C 。然后在 10 分钟内加入 28ml 双(三甲基硅烷基)酰胺钾 (KHMDS, 在甲苯中 0.5M, 14.0 毫摩尔)。将混合物在室温下搅拌 1 小时, 然后在 -78°C 下在 15 分钟内逐滴加入 4.70g (7.0 毫摩尔) $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$ 的 120ml 甲苯溶液中。将反应混合物在室温下搅拌 1.5 小时, 然后回流加热 19 小时。在冷却以后, 将沉淀物滤出并用甲苯洗涤。将合并的甲苯相浓缩至干燥并通过柱色谱 (硅胶, 洗脱液: 二氯甲烷) 提纯。这得到 5.8g (68%) 作为黄色粉末的 K1。

[0535] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz):

[0536] $\delta = 1.17 (\text{m}, 2\text{H}), 1.34 (\text{m}, 4\text{H}), 1.61 (\text{m}, 2\text{H}), 2.43 (\text{m}, 2\text{H}), 4.31 (\text{m}, 2\text{H}), 7.18 (\text{m}, 2\text{H}), 7.25 (\text{m}, 2\text{H}), 7.51 (\text{m}, 6\text{H}), 7.96 (\text{m}, 4\text{H})$ 。

[0537] 配合物 Em8:

[0538]



[0539] 将 1,3-二苯基吡嗪并咪唑鎓碘化物 (3.17g, 7.92 毫摩尔) 在无水 1,4-二噁烷 (140ml) 中的悬浮液与分子筛 (15g) 和氧化银 (I) (1.48g, 6.34 毫摩尔) 混合并在室温下搅拌过夜。随后逐滴加入配合物 K1 (1.60g, 2.64 毫摩尔) 的无水邻二甲苯 (200ml) 溶液。

其后将混合物在回流下搅拌 24 小时。将反应混合物冷却并过滤。在降低的压力下从滤液中除去溶剂并通过柱色谱（硅胶，洗脱液：乙酸乙酯 / 环己烷 = 1/2）提纯。这得到 0.80g Em8 (30%)。

[0540] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) :

[0541] δ = 6.20–7.40 (非常平的宽信号, 8H), 6.26 (d, 1H), 6.36–6.42 (m, 3H), 6.59 (d, 1H), 6.66 (t, 2H), 6.76–6.85 (m, 6H), 7.06–7.17 (m, 4H), 7.29 (t, 1H), 7.33 (t, 1H), 8.01 (m, 2H), 8.04 (d, 1H), 8.18 (d, 1H), 8.27 (d, 1H), 8.31 (d, 1H), 8.70 (d, 1H), 8.77 (d, 1H)。

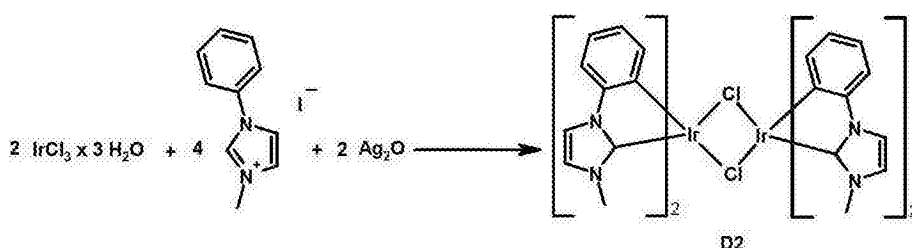
[0542] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0543] $\lambda_{\text{最大}}$ = 480nm, CIE : (0.17 ; 0.31)。

[0544] 实施例 6 :

[0545] 配合物 D2 :

[0546]



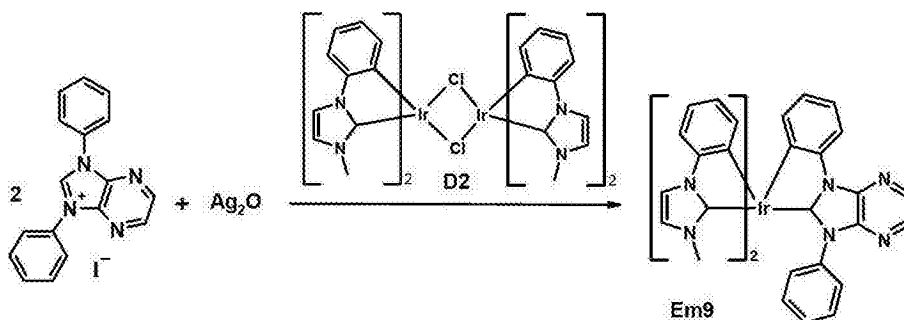
[0547] 将 4.29g (18.5 毫摩尔) 氧化银、9.47g (33.1 毫摩尔) 咪唑鎓碘化物和 3.56g (10.1 毫摩尔) 三氯化铱三水合物悬浮于 350ml 2-乙氧基乙醇中并在黑暗下在 120℃ 下搅拌 15 小时。其后在降低的压力下除去溶剂并将残余物用二氯甲烷萃取。将萃取物浓缩至其体积的约四分之一并与甲醇混合。将沉淀的固体滤出并干燥。这得到 1.7g 配合物 D2 (31%)。

[0548] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) :

[0549] δ = 7.59 (d, 4H), 7.17 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 6.73 (pt, 4H), 6.45 (pt, 4H), 6.09 (d, 4H), 3.91 (s, 12H)。

[0550] 配合物 Em9 :

[0551]



[0552] 将 1,3-二苯基吡嗪并咪唑鎓碘化物 (0.59g, 1.48 毫摩尔) 在无水 1,4-二噁烷 (35ml) 中的悬浮液与分子筛 (5g) 和氧化银 (I) (0.28g, 1.18 毫摩尔) 混合并在室温下搅拌过夜。随后加入配合物 D2 (0.40g, 0.37 毫摩尔) 在无水邻二甲苯 (50ml) 中的悬浮液。其后将混合物在回流下搅拌 3.5 小时。将反应混合物冷却并过滤。在降低的压力下从滤液中除去溶剂并通过柱色谱（硅胶，洗脱液：二氯甲烷）过滤。

[0553] 这得到作为 Em9 各自两种不同异构体的混合物的 0.11g (20%, 橙色粉末, $R_f=0.39$, 20/80 异构体混合物) 的部分 1 和 0.23g (40%, 黄色粉末, $R_f=0.31$, 40/60 异构体混合物) 的部分 2。

[0554] 部分 1 :

[0555] MS(Maldi) :

[0556] $m/e=779 (M+H^+)$ 。

[0557] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0558] $\lambda_{\text{最大}}=547\text{nm}$, CIE : (0.40 ;0.54)。

[0559] 部分 2 :

[0560] MS(Maldi) :

[0561] $m/e=779 (M+H^+)$ 。

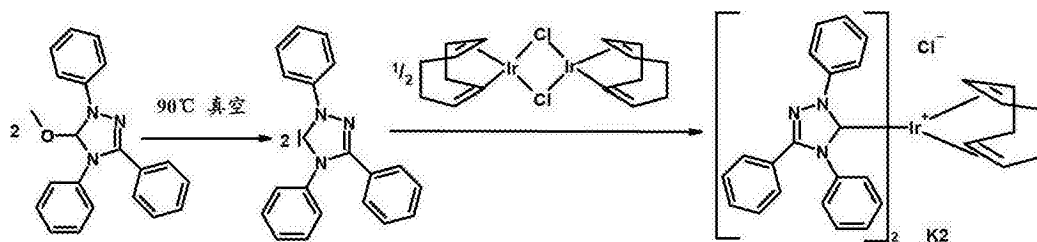
[0562] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0563] $\lambda_{\text{最大}}=526\text{nm}$, CIE : (0.33 ;0.55)。

[0564] 实施例 7 :

[0565] 配合物 K2 :

[0566]



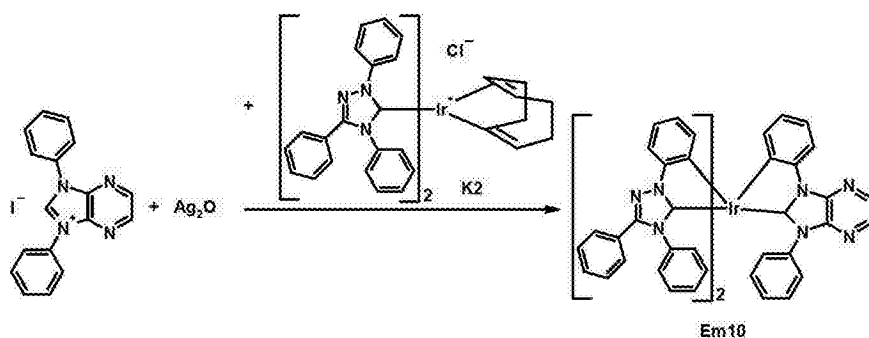
[0567] 将 3.10g (9.41 毫摩尔) 5-甲氧基-1,3,4-三苯基-4,5-二氢-1H-[1,2,4]-三唑在降低的压力 (10^{-3} 毫巴) 下加热至 90°C 保持 16 小时。在冷却以后,将残余物吸收至 120ml 无水甲苯中并与 1.38g (2.03 毫摩尔) μ -氯 (1,5-环辛二烯) 铱 (I) 二聚物的 120ml 无水甲苯溶液混合。将反应混合物逐步加热至 50°C 并在该温度下搅拌 1 小时。在冷却以后,将橙红色沉淀物滤出,用甲苯洗涤并干燥。这得到 2.68g K2 (70%)。

[0568] $^1\text{H NMR} (\text{CD}_2\text{Cl}_2, 500\text{MHz})$:

[0569] $\delta = 1.19 (\text{m}, 2\text{H}), 1.29 (\text{m}, 2\text{H}), 2.14 (\text{m}, 2\text{H}), 2.26 (\text{m}, 2\text{H}), 2.77 (\text{m}, 2\text{H}), 4.95 (\text{m}, 2\text{H}), 7.25-7.44 (\text{m}, 26\text{H}), 7.82 (\text{d}, 4\text{H})$ 。

[0570] 配合物 Em10 :

[0571]



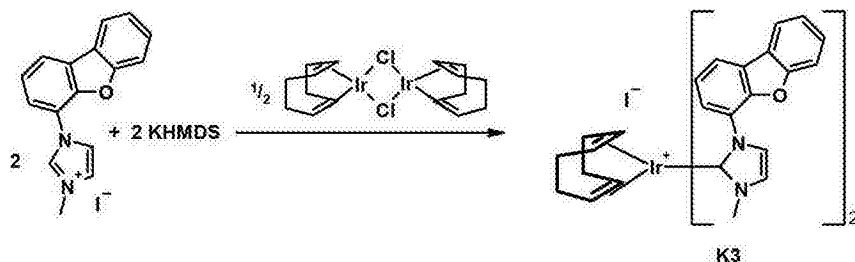
[0572] 将 0.5g (1.25 毫摩尔) 1,3-二苯基吡嗪并咪唑鎓碘化物在干二噁烷 (40ml) 中

的悬浮液与 10g 分子筛和 0.22g (0.95 毫摩尔) 氧化银 (I) 混合并在室温下搅拌过夜。随后按份加入 0.94g (1.01 毫摩尔) 配合物 K2。将反应混合物在回流下加热过夜。在冷却以后, 滤出沉淀物。将滤液浓缩至干燥, 通过柱色谱 (硅胶, 洗脱液: 环己烷 / 丙酮) 提纯。这得到 0.21g 发射体 Em10 (20%)。

[0573] 实施例 8:

[0574] 配合物 K3:

[0575]



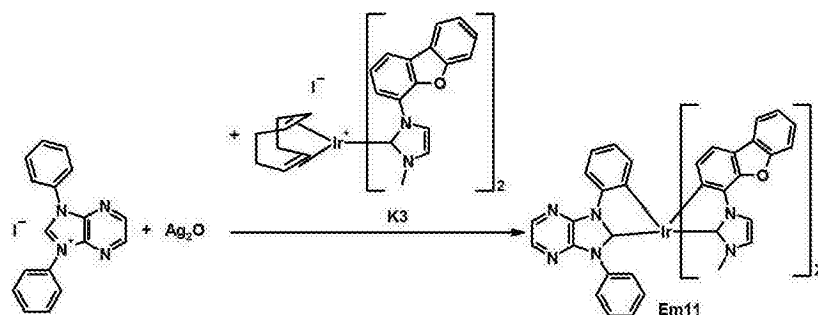
[0576] 将在 230ml 无水甲苯中的 10.4g (27.6 毫摩尔) 3-二苯并咪唑-4-基-1-甲基-3H-咪唑-1-碘化物在室温下与 55.3ml 双(三甲基甲硅烷基)酰胺钾溶液 (KHMDS, 在甲苯中 0.5M, 27.6 毫摩尔) 逐步混合并搅拌 1 小时。随后逐滴加入 4.68g (6.9 毫摩尔) μ -氯 (1,5-环辛二烯) 铱 (I) 二聚物在 230ml 无水甲苯中的溶液。将反应混合物在回流下加热过夜。在冷却以后, 将沉淀物滤出, 用少许水洗涤并用乙醇萃取。将萃取物干燥得到 6.8g 作为橙红色粉末的 K3 (53%)。

[0577] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz):

[0578] δ = 1.49 (m, 2H), 1.84 (m, 2H), 2.02 (m, 2H), 2.16 (m, 2H), 3.29 (m, 2H), 4.85 (m, 2H), 6.53 (s, 2H), 6.93 (s, 2H), 7.37 (d, 2H), 7.47–7.62 (m, 8H), 8.14 (d, 2H), 8.25 (d, 2H)。

[0579] 配合物 Em11:

[0580]



[0581] Em11 类似于 Em10 合成。

[0582] 实施例 9:

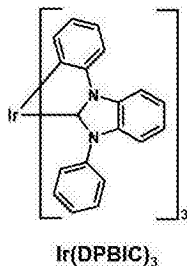
[0583] OLED 的生产—不同发射体对比

[0584] 将用作阳极的 ITO 衬底首先用于 LCD 生产的商业洗涤剂 (**Deconex**[®] 20NS, 和 250ORGAN-A **ACID**[®] 中和剂), 然后在超声浴中在丙酮 / 异丙醇中清洗。为消除可能的有机残余物, 将衬底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。接着将来自 Plexcore 的空穴注入层 AJ20-1000 由溶液旋涂于其上。

[0585] 其后, 将下文所述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 的速率应用于清洁衬底上。应用于衬底上的空穴导体和激子阻断剂为具有 45nm 的厚度的

Ir(DPBIC)₃, 其最初 35nm 掺杂有 MoO_x (对具有 CEm 和 fac-Em2 的二极管而言, 10%, 对具有 fac-Em1 的二极管而言, 50%) 以改善导电性。

[0586]

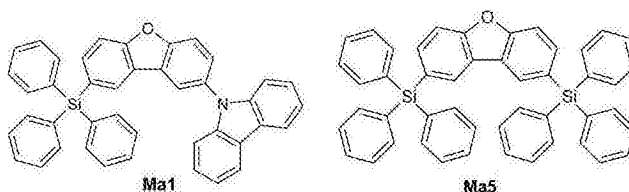


[0587] (关于 Ir(DPBIC)₃ 的制备, 参见申请 PCT/EP/04/09269 中的 Ir 配合物 (7))

[0588] 随后将发射体 (对 CEm 而言, 10%, 对 fac-Em1 和 fac-Em2 而言, 20%) 和化合物 Ma1 (分别 90% 和 80%) 的混合物通过气相沉积以 40nm 的厚度应用, 后一种化合物充当基体材料。随后将材料 Ma1 (对 fac-Em1 而言) 通过气相沉积以 5nm 的厚度或 Ma5 (对 Em1 而言, 5nm, 对 fac-Em2 而言, 10nm) 作为激子和空穴阻断剂应用。

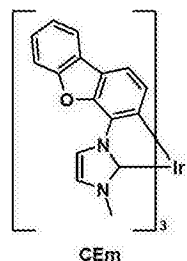
[0589] Ma1 的合成描述于 W02010079051 中, Ma5 的合成描述于 W02009003898 中。

[0590]



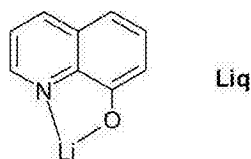
[0591] 所用现有技术对比发射体 CEm 为:

[0592]



[0593] 接着, 将电子传输体, Liq 和 BCP (2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉) (对 fac-Em1 而言, 50:50, 对 CEm 和 fac-Em2 而言, 0:100) 的混合物通过气相沉积以对 fac-Em1 而言, 40nm, 对 CEm 和 fac-Em2 而言, 30nm 的厚度应用, 如对 fac-Em1 而言, 为 1.0nm 厚 liq 层, 对 CEm 和 fac-Em2 而言, 0.7nm LiF 层, 以及最后 100nm 厚 Al 电极。将所有组分在惰性氮气气氛下粘合在玻璃盖上。

[0594]



[0595] 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-电压特征。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。

[0596] 对于上述 OLED 结构中不同的发射体,得到以下电光数据:

[0597]

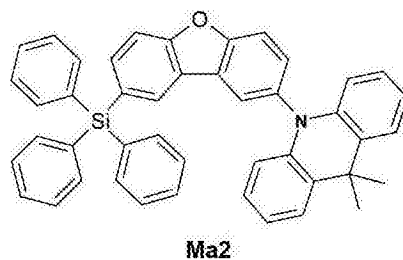
发射体	CIE	300 尼特下的 1m/W	300 尼特下的 $t_{1/2}$ (对 CEm 的值标准化)
CEm	0.15, 0.15	6.5	100%
fac-Em2	0.17, 0.30	6.4	714%
fac-Em1	0.17, 0.28	4.5	5300%

[0598] 实施例 10:

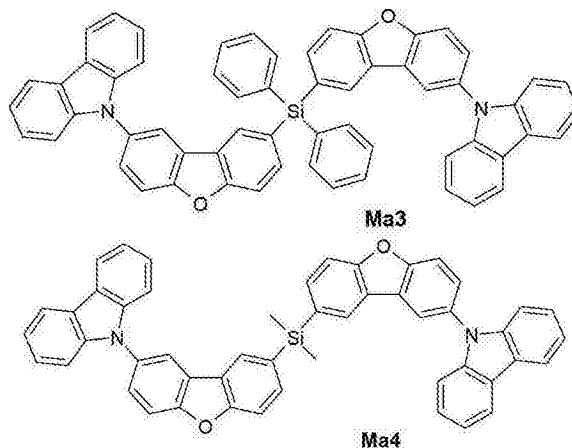
[0599] 基体材料 (部分 1) 的影响

[0600] 改变实施例 9 中所述结构的发射层。 MoO_x 的掺杂级为 50%。将发射体 fac-Em1 (20%) 和不同基体材料 (80%) 的混合物通过气相沉积以 20nm 的厚度应用。每种情况下所用空穴/激子阻断剂 (5nm) 为基体材料。所用电子导体为 40nm 厚度的 BCP 和 liq (50:50) 的混合物。所用电子注入体为 liq (1nm)。除 Ma1 外,使用以下材料。

[0601]

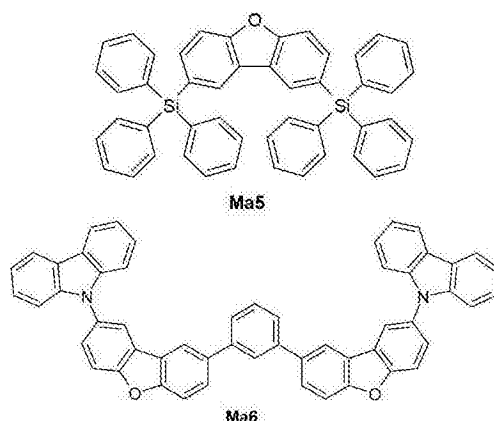


[0602]



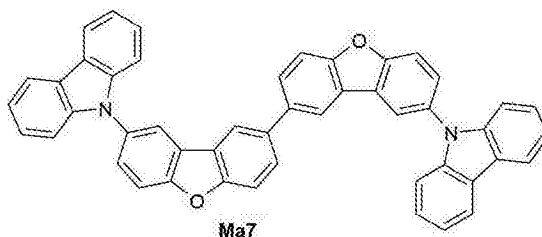
[0603] Ma2、Ma3 和 Ma4 的合成描述于 W02010079051 中。

[0604]



[0605] Ma6 可通过本领域技术人员已知的方法制备。使 9-(8-溴二苯并呋喃-2-基)-9H-咔唑 (参见 W02010079051) 与 THF 中的 *n*-BuLi 和 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷反应以得到 9-[8-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂环戊硼烷-2-基)二苯并呋喃-2-基]-9H-咔唑 (类似于实施例 18 的步骤 1), 然后使其在本领域技术人员已知的铃木 (Suzuki) 耦合中与 1,3-二碘苯反应以得到 Ma6。

[0606]



[0607] Ma7 的合成描述于实施例 19 中。

[0608] 对于上述 OLED 结构中的不同基体材料, 得到以下电光数据 (对于 Ma5 的值标准化):

[0609]

基体	CIE	300 尼特下的 EQE	300 尼特下的 lm/W	300 尼特下的电压
Ma2 ^{a, b, c, d, e}	0.17, 0.28	98%	120%	95%

[0610]

Ma3 ^f	0.17, 0.28	106%	160%	77%
Ma1	0.17, 0.26	119%	164%	80%
Ma4 ^{f, g}	0.17, 0.28	109%	176%	72%
Ma5	0.16, 0.23	100%	100%	100%
Ma6 ^a	0.17, 0.29	120%	171%	83%
Ma7 ^{a, f, h}	0.17, 0.31	133%	275%	60%

[0611] ^a 10%MoO_x掺杂

[0612] ^b 发射层 40nm

[0613] ^c Ma1 作为空穴 / 激子阻断剂 10nm

[0614] ^d 电子导体 :20nm BCP :Ma1 80:20

[0615] ^e 电子注入体 :LiF (0.7nm)

[0616] ^f 掺杂水平 :70% 基体中 30% 发射体

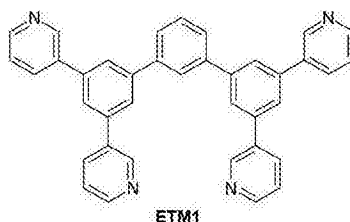
[0617] ^g 电子导体层 35nm

[0618] ^h 空穴 / 激子阻断剂 10nm, 电子导体 20nm, 电子注入体 CsF

[0619] 实施例 10a :

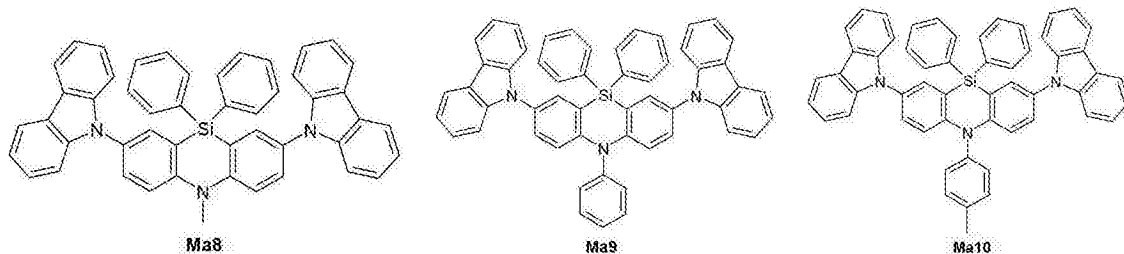
[0620] 改变实施例 10 中所述结构的发射层。所用发射层为 fac-Em1 (30%) 和基体 (参见下表 70%) 的混合物。所用空穴导体层为 40nm Ir(DPBIC)₃层,其最初 35nm 被 ReO₃ (5%) 掺杂。所用空穴 / 激子阻断剂为 5nm Ma7 层。所用电子导体为 liq 和 ETM1 (50:50,40nm) 的混合物。所用电子注入体为 4nm 厚度的 KF。

[0621]



[0622] ETM1 为市售的。

[0623]



[0624] Ma8、Ma9 和 Ma10 的合成描述于 JP2006083167 中。

[0625] 对于上述 OLED 结构中的不同基体材料,得到以下电光数据 (对于 Ma8 的值标准化) :

[0626]

基体	CIE	300 尼特下的 EQE
Ma8	0.18, 0.31	100%
Ma9	0.17, 0.30	145%
Ma10	0.17, 0.31	128%
Ma7*	0.16, 0.26	154%

[0627] * 掺杂水平 :发射体 10%

[0628] 实施例 10b

[0629] 具有发射体 Em8 的二极管类似于实施例 10 构造。空穴导体层为 40nm 厚。Em8 以 30% 的水平掺杂于 Ma4 中。所用电子导体层为 40nm 厚度的 ETM1。所用电子注入体为 KF (2nm)。

[0630] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.19, 0.37。在 300cd/m² 下, 电压为 3.5V, 且发光效率为 11lm/W。

[0631] 实施例 10c

[0632] 二极管类似于关于 Ma7 的实施例 10a 构造。所用发射体为 Em8 而不是 fac-Em1。

[0633] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.17, 0.31。

[0634] 实施例 10d

[0635] 二极管类似于关于 Ma7 的实施例 10a 构造。所用发射体为 Em8 而不是 fac-Em1。基体改变。对于上述 OLED 结构中的不同基体材料, 得到以下电光数据 (对于 Ma10 的值标准化) :

[0636]

基体	CIE	300 尼特下的 EQE	300 尼特下的 lm/W	300 尼特下的电压
Ma10	0.17, 0.32	100%	100%	100%
Ma8	0.17, 0.30	128%	133%	94%
Ma9	0.17, 0.30	149%	156%	92%

[0637] 实施例 10e

[0638] 二极管类似于实施例 10a 构造。所用发射体为在基体 Ma4 (80%) 中 20% 的掺杂剂浓度的 fac-Em12 而不是 fac-Em1。空穴 / 激子阻断剂以 10nm 的厚度使用。

[0639] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.19, 0.36。在 300cd/m² 下, 电压为 4.0V, 且外量子效率为 13%。

[0640] 实施例 10f

[0641] 二极管类似于实施例 10a 构造。所用发射体为在基体 Ma4 (80%) 中 20% 的掺杂剂浓度的 fac-Em14 而不是 fac-Em1。空穴 / 激子阻断剂以 10nm 的厚度使用。

[0642] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.20, 0.27。

[0643] 实施例 10g

[0644] 二极管类似于实施例 10a 构造。应用于衬底上的空穴导体和激子阻断剂为 45nm 厚度的 Ir (DPBIC)₃, 其最初 35nm 被 MoO_x (10%) 掺杂以改善导电率。空穴 / 激子阻断剂以 10nm 的厚度应用。所用发射体为在基体 Ma4 (80%) 中 20% 的掺杂剂浓度的 fac-Em13 而不是 fac-Em1。

[0645] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.14, 0.22。在 300cd/m² 下, 电压为 3.7V。

[0646] 实施例 10h

[0647] 二极管类似于实施例 10g 构造。所用发射体为在基体 Ma7 (80%) 中 20% 的掺杂剂浓度的 fac-Em13。

[0648] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.14, 0.22。在 300cd/m² 下, 电压为 3.6V, 且外量子

效率为 16%。

[0649] 实施例 11：

[0650] 基体材料（部分 2）的影响

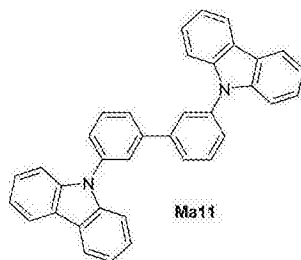
[0651] 改变实施例 10 中所述结构的发射层。发射体 fac-Em1 (20%) 和一种或两种基体材料的混合物通过气相沉积以 20nm 的厚度应用。当使用两种基体材料时，两种基体材料以等比使用。所用空穴 / 激子阻断剂每种情况下为 Ma1。

[0652] 得到以下电光数据：

[0653]

基体	CIE	300 尼特下的电压（对于 Ma1 的值标准化）
Ma1	0.17, 0.26	100%
Ir(DPBIC) ₃	0.16, 0.24	83%
Ma1+Ir(DPBIC) ₃	0.16, 0.23	77%
Ma11	0.17, 0.29	93%
Ma11+Ir(DPBIC) ₃	0.16, 0.25	73%

[0654]

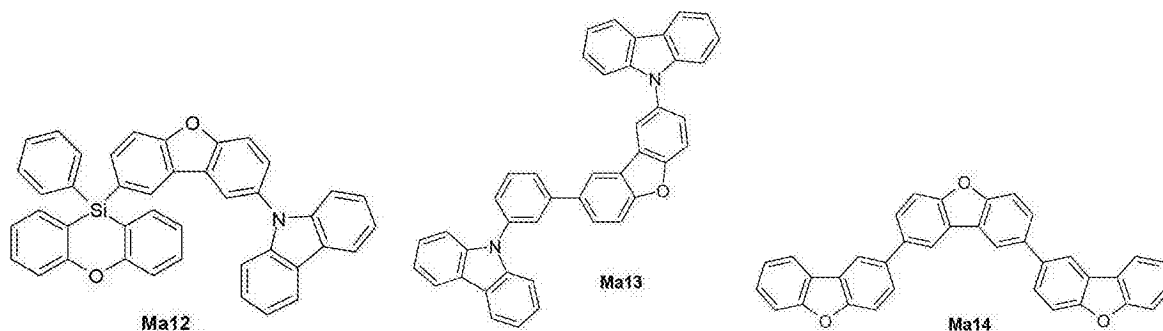


[0655] Ma11 为市售的。

[0656] 实施例 11a：

[0657] 如实施例 10a 构造。所用发射层为 Ir(DPBIC)₃ (35%)、fac-Em1 (30%) 和基体 (35%，参见下表) 的混合物。所用空穴 / 激子阻断剂每种情况下为基体材料。

[0658]



[0659] Ma13 的合成描述于 W02009008100 中。

[0660] Ma12 的合成描述于实施例 20 中，Ma14 的合成描述于实施例 18 中。

[0661] 对于上述 OLED 结构中的不同基体材料，得到以下电光数据（对于 Ma9 的值标准

化)：

[0662]

基体	CIE	300 尼特下的 EQE	300 尼特下的 lm/W	300 尼特下的电压
Ma9*	0.18, 0.32	100%	100%	100%
Ma7	0.18, 0.33	105%	112%	97%
Ma4	0.17, 0.32	102%	107%	94%
Ma12a	0.17, 0.30	117%	124%	91%
Ma13	0.17, 0.31	116%	107%	106%
Ma14	0.17, 0.31	104%	121%	86%

[0663] * 所用空穴 / 激子阻断剂为 Ma7

[0664] ^a 电子注入层 2nm

[0665] 实施例 11b

[0666] 如实施例 10a 构造。所用发射层为 Ir(DPBIC)₃(45%)、Em8(10%) 和基体 (45%, 参见下表) 的混合物。

[0667] 对于上述 OLED 结构中的不同基体材料, 得到以下电光数据 (对于 Ma9 的值标准化)：

[0668]

基体	CIE	300 尼特下的 EQE	300 尼特下的 lm/W	300 尼特下的电压
Ma9*	0.17, 0.31	100%	100%	100%
Ma4	0.17, 0.34	107%	131%	87%
Ma7	0.17, 0.35	106%	129%	87%
Ma13a	0.17, 0.32	93%	118%	79%

[0669] * 所用空穴 / 激子阻断剂为 Ma7

[0670] ^a 所用电子注入体为 CsF(4nm)

[0671] 实施例 11c

[0672] 如实施例 11a 构造。应用于衬底上的空穴导体和激子阻断剂为 40nm 厚度的 Ir(DPBIC)₃, 其最初 35nm 被 MoO_x(50%) 掺杂以改善导电率。所用发射层为 Ir(DPBIC)₃(40%)、fac-Em12(20%) 和 Ma4(40%) 的混合物。所用电子导体层为 40nm 厚度的 ETM1:Liq(75:25) 混合物。所用电子注入体为 KF(2nm)。

[0673] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.20, 0.40。在 300cd/m²下, 电压为 3.0V, 且外量子效率为 13%。

[0674] 实施例 11d

[0675] 如实施例 11b 构造。所用发射层为 Ir(DPBIC)₃(45%)、fac-Em14(10%) 和 Ma4(45%) 的混合物。

[0676] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.26, 0.39。在 300cd/m²下, 电压为 3.0V。

[0677] 实施例 11e

[0678] 二极管类似于实施例 11a 构造。应用于衬底上的空穴导体和激子阻断剂为 45nm 厚度的 Ir(DPBIC)₃, 其最初 35nm 被 MoO_x(50%) 掺杂以改善导电率。所用空穴 / 激子阻断剂为 Ma7(5nm)。所用发射层为 Ir(DPBIC)₃(40%)、fac-Em13(30%) 和 Ma4(30%) 的混合物。

[0679] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.15, 0.26。在 300cd/m²下, 电压为 3.4V。

[0680] 实施例 11f

[0681] 二极管类似于实施例 11a 构造。应用于衬底上的空穴导体和激子阻断剂为 45nm 厚度的 Ir(DPBIC)₃, 其最初 35nm 被 MoO_x(10%) 掺杂以改善导电率。空穴 / 激子阻断剂以 10nm 的厚度应用。所用发射层为 Ir(DPBIC)₃(40%)、fac-Em13(30%) 和 Ma7(30%) 的混合物。

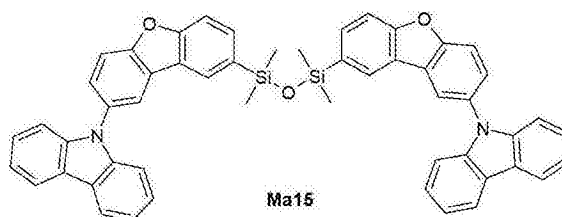
[0682] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.14, 0.25。在 300cd/m²下, 外量子效率为 15%。

[0683] 实施例 11g

[0684] 二极管类似于实施例 11a 构造。所用发射层为 Ir(DPBIC)₃(40%)、fac-Em13(30%) 和 Ma15(30%) 的混合物。

[0685] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.14, 0.23。在 300cd/m²下, 外量子效率为 17%。

[0686]



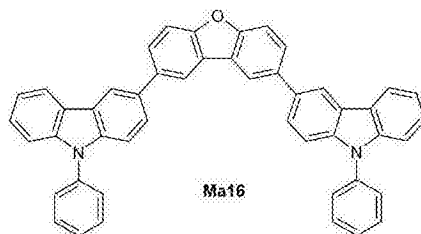
[0687] Ma15 的合成描述于 W02010079051 中。

[0688] 实施例 11h

[0689] 二极管类似于关于 Ma12 的实施例 11a 构造。代替 Ma12, 使用 Ma16(参见 JP2009267255 中的合成)。

[0690] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.18, 0.34。在 300cd/m²下, 电压为 3.3V。

[0691]



[0692] 实施例 11i :

[0693] 白色二极管

[0694] 将用作阳极的 ITO 衬底首先用于 LCD 生产的商业洗涤剂 (**Deconex**[®] 20NS, 和 25ORGAN-**ACID**[®] 中和剂), 然后在超声浴中在丙酮 / 异丙醇中清洗。为消除可能的有机

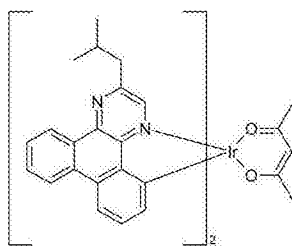
残余物,将衬底在臭氧烘箱中暴露于连续臭氧流下另外 25 分钟。该处理还改善了 ITO 的空穴注入性能。接着将来自 Plexcore 的空穴注入层 AJ20-1000 由溶液旋涂于其上。

[0695] 分层白色二极管 (实施例 11ia) :

[0696] 在空穴注入层以后,将下文所述有机材料在约 10^{-7} – 10^{-9} 毫巴下通过气相沉积以约 0.5–5nm/min 的速率应用于清洁衬底上。应用于衬底上的空穴导体和激子阻断剂为 20nm 厚度的 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$,其最初 10nm 被 10% MoO_x 掺杂以改善导电率。

[0697] 随后,将 10% 发射体 Red1 和 90% 化合物 Ma7 的混合物通过气相沉积以 6nm 的厚度应用,后一种化合物充当基体材料。在另一构型 11ib 中,上述混合物被 10% 发射体 Red1、60% 基体 Ma7 和 30% 基体 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 的混合物取代。

[0698]



[0699] Red1 (关于合成,参见实施例 21)

[0700] 随后将材料 fac-Em1、Ma7 和 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 的混合物通过气相沉积以 30nm 的层厚度应用。混合比为 40% 发射体 fac-Em1、30% 基体 Ma7 和 30% 第二基体 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 。随后将材料 Ma7 作为空穴和激子阻断剂以 10nm 的层厚度应用。所用随后电子导体层为 30nm 层厚度的 Cs_2CO_3 掺杂 BCP 层。厚度 100nm 的铝阴极终止二极管。

[0701] 将所有组分在惰氮气气氛下粘合在玻璃盖上。

[0702] 堆栈式白色二极管 (实施例 11ic) :

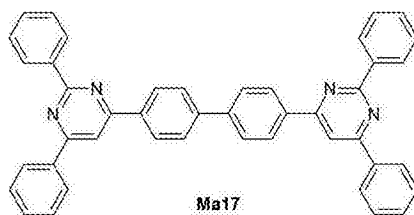
[0703] 在空穴注入层以后,将下文所述有机材料在约 10^{-7} – 10^{-9} 毫巴下通过气相沉积以约 0.5–5nm/min 的速率应用于清洁衬底上。应用于衬底上的空穴导体和激子阻断剂为 20nm 厚度的 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$,其最初 10nm 被 10% MoO_x 掺杂以改善导电率。

[0704] 随后将材料 fac-Em1、Ma1 和 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 的混合物通过气相沉积以 20nm 的厚度应用。混合比为 30% 发射体 fac-Em1、40% 基体 Ma1 和 30% 基体 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 。随后将 10nm 纯 Ma1 层作为激子和空穴阻断剂应用。

[0705] 随后 20nm 掺杂有 Cs_2CO_3 的 BCP 和 60nm 掺杂有 10% MoO_x 的 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 的组合 (在另一构型 11id 中,具有 90nm $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$) 用作电荷产生层。

[0706] 随后将 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 作为空穴导体和激子阻断剂以 10nm 的厚度应用于衬底上。随后材料 Red1、NPD 和 Ma17 的混合物以 20nm 的厚度应用。混合比为 10% 发射体 Red1、40% 基体 NPD 和 50% 第二基体 Ma17。

[0707]



[0708] (来自 W004039786 的化合物 E2)

[0709] 随后 10nm 纯 BA1q 层作为激子和空穴阻断剂应用。

[0710] 所用随后电子导体层为 50nm 层厚度的 Cs_2CO_3 掺杂 BCP 层。厚度 100nm 的铝阴极终止二极管。

[0711] 将所有组分在惰氮气气氛下粘合在玻璃盖上。

[0712] 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 - 电压特征。可通过用光度计标定而将光输出转化成光度参数。

[0713] 对于白色 OLED 的两个工作实施例, 得到以下电光数据:

[0714]

实施例	CIE	1000 尼特下的 lm/W	1000 尼特下的 EQE^*
11ia	0.33, 0.36	14.8 lm/W	13.8%
11ib	0.29, 0.36	16.4 lm/W	12.9%
11ic	0.3, 0.3	18.5 lm/W	30.0%
11id	0.35, 0.37	21.5 lm/W	29.3%

[0715] *EQE—外量子效率。正向测量, 其中假定朗伯光强度分布。

[0716] 实施例 11j: 液体加工发射层

[0717] 将用作阳极的 ITO 衬底首先用于 LCD 生产的商业洗涤剂 (**Deconex**[®] 20NS, 和 250ORGAN-**ACID**[®] 中和剂), 然后在超声浴中在丙酮 / 异丙醇中清洗。为消除可能的有机残余物, 将衬底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。接着将来自 Plexcore 的空穴注入层 AJ20-1000 由溶液旋涂于其上。

[0718] 其后将空穴导体和激子阻断剂 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 由液相应用。为此, 将 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 的 THF 溶液以 10mg/ml 的浓度以 5000 转 / 分 (rpm) (旋涂) 的速度旋涂于其上。

[0719] 随后, 由发射体 fac-Em1 和主体 Ma7 组成的发射层同样由液相应用。为此, 将 fac-Em1 和 Ma7 的二氯甲烷溶液以 10mg/ml 的浓度以 5000rpm 的速度旋涂于其上。发射体与主体之间的固体重量比为 30:70。

[0720] 随后将下文所述有机材料在约 10^{-7} – 10^{-9} 毫巴下通过在降低的压力下气相沉积以约 0.5–5nm/min 的速率应用于已存在的层上。

[0721] 首先 10nm 纯 Ma7 作为激子阻断剂通过气相沉积应用。随后电子导体 ETM1:Liq(50:50) 通过气相沉积以 20nm 的层厚度应用。

[0722] 接下来的电子注入层为 1nm CsF, 并将 100nm 铝作为阴极应用。将所有组分在惰氮气气氛下粘合在玻璃盖上并显示出彩色坐标 CIE $x=0.20$, $y=0.35$ 。

[0723] 实施例 12:

[0724] 混合电子导体层的影响

[0725] 改变关于 fac-Em1 的实施例 9 中所述结构的电子传输层。得到以下电光数据:

[0726]

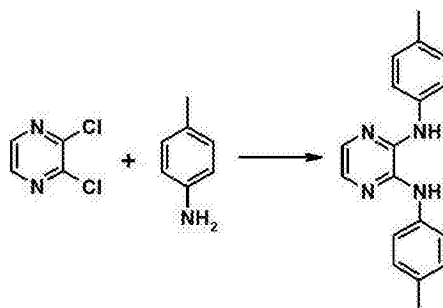
电子导体 (20nm)	CIE	300 尼特下的 lm/W	300 尼特下的 $t_{1/2}$ (对于 BCP 的值标准化)
BCP	0.16, 0.22	3.2	100%
BCP:Liq50%	0.17, 0.26	9.0	2780%

[0727] 实施例 13：

[0728] 发射体 Em12：

[0729] 2,3-双-(N-4'-甲基苯基氨基)吡嗪

[0730]

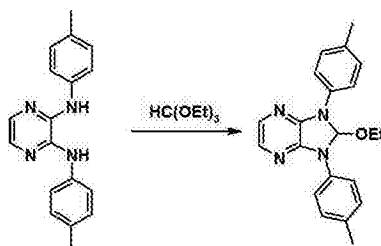


[0731] 将 2,3-二氯吡嗪 (13.4g, 90 毫摩尔) 在对甲苯胺 (21.2g, 198 毫摩尔) 中的混合物在 110℃ 下搅拌过夜。在冷却至室温以后, 将混合物吸收至二氯甲烷 (200ml) 中并通过用 25% 氢氧化钠溶液摇动而萃取。将合并的有机相经硫酸钠干燥并浓缩至干燥。将残余物用石油醚搅拌, 抽吸过滤并用环己烷洗涤。收率: 15.7g (60%)。

[0732] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 2.30 (s, 6H), 6.24 (br s, 2H), 7.10 (d, 4H), 7.18 (d, 4H), 7.67 (s, 2H)。

[0733] 2-乙氧基-1,3-双(4'-甲基苯基)吡嗪并咪唑啉

[0734]

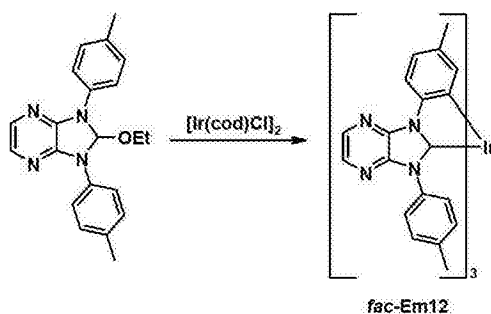


[0735] 2,3-双(N-4'-甲基苯基氨基)吡嗪 (4.0g, 14 毫摩尔) 在原甲酸三乙酯 (65ml) 中的混合物在 75℃ 下搅拌过夜。在冷却至室温以后, 将混合物过滤并将滤液浓缩至干燥。将残余物从甲基叔丁基醚中再结晶。收率: 3.3g (70%)。

[0736] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 0.99 (t, 3H), 2.32 (s, 6H), 3.24 (q, 2H), 7.16 (s, 1H), 7.21 (d, 4H), 7.42 (s, 2H), 7.85 (d, 4H)。

[0737] 配合物 fac-Em12:

[0738]



[0739] 将 2-乙氧基-1,3-双(4'-甲基苯基)吡嗪并咪唑啉 (3.5g, 10 毫摩尔) 的邻二甲苯 (60ml) 溶液与 3Å 分子筛 (6g) 和氯(1,5-环辛二烯)铱(I)二聚物 (672mg, 1.0 毫摩尔) 混合。将混合物在 115℃ 下搅拌过夜。在冷却至 80℃ 以后, 将残余物抽吸滤出并用二氯甲烷洗涤。将合并的滤液浓缩至干燥并将残余物用热异丙醇洗涤。将粗产物通过柱色谱(硅胶, 甲苯→二氯甲烷)提纯。收率: 0.8g (37%)。

[0740] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 1.85 (s, 9H), 2.06 (s, 9H), 6.44 (s, 3H), 6.91 (d, 3H), 7.97 (d, 3H), 8.27 (d, 3H), 8.56 (d, 3H)。非环金属化甲苯环的 12 个质子因为芳族体系的旋转而在室温下仅可在芳族区域中作为非常宽的仰角辨别。

[0741] 光致发光(在 PMMA 膜中 2%):

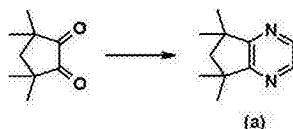
[0742] $\lambda_{\text{最大}}$ = 485nm, CIE : (0.18 ; 0.36), QY=85%。

[0743] 实施例 14:

[0744] 发射体 Em13:

[0745] 吡嗪化合物 (a)

[0746]

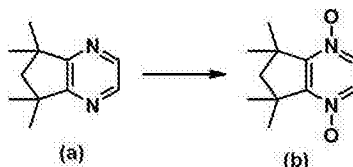


[0747] 将 3,3,5,5-四甲基环戊烷-1,2-二酮(关于合成,参见:T.Laitalainen, Finn. Chem. Lett. 1982, 10) (30.5g, 188 毫摩尔) 和乙二胺 (15.9ml, 235 毫摩尔) 在乙醇 (1.45l) 中的混合物在回流下搅拌过夜。在冷却至 45℃ 以后, 加入氧化锰(IV) (36.0g, 414 毫摩尔) 和氢氧化钾 (11.6g, 207 毫摩尔), 并将混合物在回流下搅拌 5 小时。在冷却至 70℃ 以后, 将混合物过滤并将滤液在室温下用 10% 盐酸中和。将悬浮液过滤并将滤液浓缩至干燥。将残余物通过硅胶用二氯甲烷柱过滤。

[0748] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 1.33 (s, 12H), 1.98 (s, 2H), 8.30 (s, 2H)。

[0749] 吡嗪化合物 (b)

[0750]

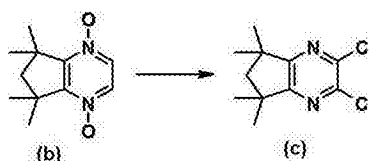


[0751] 将吡嗪化合物 (a) (18.1g, 98 毫摩尔) 和水 (750ml) 的混合物与过氧单硫酸钾 (Oxone, 144g, 234 毫摩尔) 混合并在 50℃ 下搅拌过夜。将水相用二氯甲烷萃取, 用水洗涤两次, 经硫酸钠干燥并浓缩至干燥。收率: 17.0g (84%)。

[0752] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 1.51 (s, 12H), 1.97 (s, 2H), 7.78 (s, 2H)。

[0753] 吡嗪化合物 (c)

[0754]

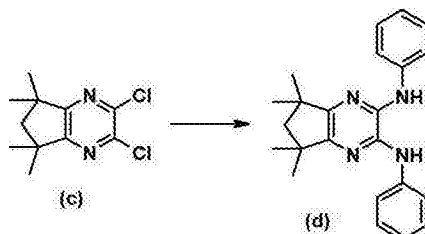


[0755] 将吡嗪化合物 (b) (18.3g, 83 毫摩尔) 在磷酸氯 (325ml) 中的混合物在回流下搅拌过夜。在冷却至室温以后, 将溶液谨慎地逐滴加入冰水 (5l) 和二氯甲烷 (1.5l) 的混合物中。在用浓氢氧化钠溶液中和以后, 将有机相除去, 用水洗涤三次, 经硫酸钠干燥并浓缩至干燥。这提供产物 (约 80%) 和一氯化副产物 (约 20%) 的混合物, 其不进一步后处理而使用。纯产物可通过在石油醚中搅拌而得到。总收率: 19.2g (94%)。

[0756] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 1.29 (s, 12H), 1.99 (s, 2H)。

[0757] 吡嗪化合物 (d)

[0758]

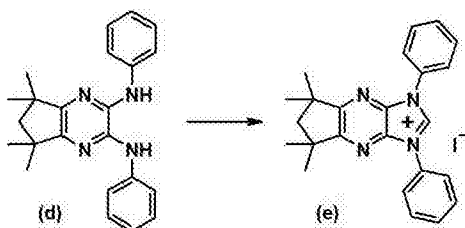


[0759] 将吡嗪化合物 (c) (5.5g, 22 毫摩尔) 和苯胺 (24.6ml, 270 毫摩尔) 在邻二甲苯 (65ml) 中的混合物在 150°C 下搅拌过夜。在冷却至室温以后, 将沉淀物抽吸滤出并用甲苯洗涤。将合并的滤液在硅胶的存在下浓缩至干燥。将残余物通过硅胶用环己烷和乙酸乙酯的混合物过滤, 并将滤液浓缩至干燥。收率: 6.6g (81%)。

[0760] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 1.28 (s, 12H), 1.95 (s, 2H), 6.25 (br s, 2H), 6.90-6.95 (m, 2H), 7.21-7.27 (m, 8H)。

[0761] 吡嗪化合物 (e)

[0762]

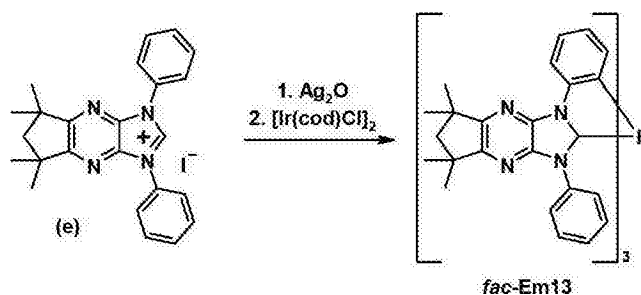


[0763] 将吡嗪化合物 (d) (0.50g, 0.7 毫摩尔) 在原甲酸三乙酯 (3.5ml) 中的混合物与碘化铵 (0.31g, 2.1 毫摩尔) 混合并在 85°C 下搅拌 2 小时。在冷却至室温以后, 将固体抽吸滤出, 用原甲酸三乙酯、冷乙醇和正庚烷洗涤, 并在真空干燥箱中在 65°C 下干燥。收率: 0.16g (46%)。

[0764] ^1H NMR(d_6 -DMSO, 500MHz) : δ = 1.41 (s, 12H), 2.19 (s, 2H), 7.74 (dd, 2H), 7.82 (dd, 4H), 8.01 (d, 4H), 10.98 (s, 1H)。

[0765] 配合物 fac-Em13:

[0766]



[0767] 将吡嗪化合物 (e) (1.1g, 2.1 毫摩尔) 在二噁烷 (60ml) 中的悬浮液与 4Å 分子筛 (11g) 和氧化银 (I) (0.5g, 2.1 毫摩尔) 混合, 并在室温下搅拌过夜。随后加入氯 (1, 5-环辛二烯) 铱 (I) 二聚物 (142mg, 0.2 毫摩尔) 的邻二甲苯 (75ml) 溶液。将混合物在回流下搅拌过夜。在冷却至 80℃ 以后, 将残余物抽吸滤出。将滤液在旋转蒸发器上浓缩至约 60ml 的体积并保持过夜。将沉淀物滤出, 用甲苯和正己烷洗涤并在真空干燥箱中在 85℃ 下干燥。收率: 0.3g (57%)。

[0768] 1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 1.15 (s, 9H), 1.35 (s, 9H), 1.46 (s, 9H), 1.59 (s, 9H), 2.11 (m, 6H), 6.67 (d, 3H), 6.73 (dd, 3H), 6.79 (dd, 3H), 7.14 (dd, 3H), 8.86 (d, 3H)。非环金属化苯环的 15 个质子中 12 个因为芳族体系的旋转而在室温下仅可在芳族区域中作为非常宽的仰角辨别。

[0769] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

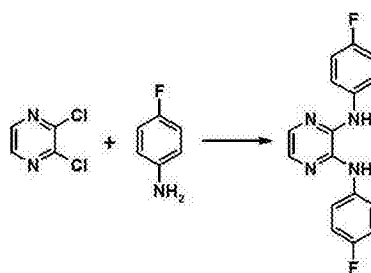
[0770] $\lambda_{\text{最大}}$ = 474nm, CIE : (0.14 ; 0.24), QY=91%。

[0771] 实施例 15 :

[0772] 发射体 Em14 :

[0773] 2, 3- 双 (N-4' - 氟苯基氨基) 吡嗪

[0774]

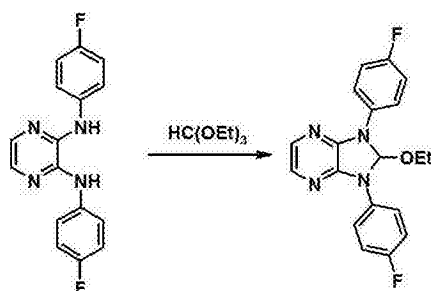


[0775] 将 2, 3-二氯吡嗪 (8.6g, 58 毫摩尔) 和 4-氟苯胺 (66.3g, 148 毫摩尔) 在邻二甲苯 (100ml) 中的混合物在 130℃ 下搅拌过夜并在 140℃ 下搅拌 4 小时。在冷却至室温以后, 将混合物浓缩至干燥并将残余物吸收到二氯甲烷 (300ml)、水 (100ml) 和氨 (在水中 25%, 100ml) 中。将有机相取出, 用水洗涤两次, 经硫酸钠干燥并浓缩至干燥。将残余物用石油醚搅拌, 抽吸过滤并用甲基叔丁基醚洗涤。收率: 12.7g (73%)。

[0776] 1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 6.30 (br s, 2H), 7.03 (dd, 4H), 7.31 (dd, 4H), 7.72 (s, 2H)。

[0777] 2-乙氧基-1, 3-双 (4' - 氟苯基) 吡嗪并咪唑啉

[0778]

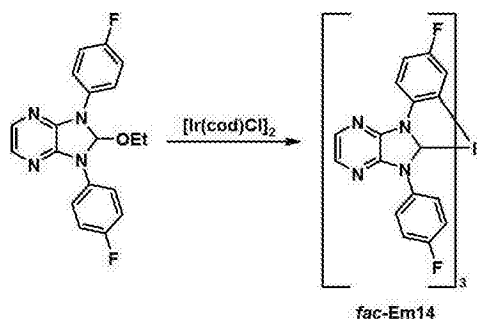


[0779] 将 2,3-双(N-4'-氟苯基氨基)吡嗪(1.2g,4毫摩尔)在原甲酸三乙酯(36ml)中的混合物与硫酸钠(4.7g)和**5A**分子筛(4.7g)混合,并在100℃下搅拌24小时。在冷却至室温以后,将混合物通过硫酸钠和棉绒过滤,并用甲基叔丁基醚洗涤。将合并的滤液浓缩至干燥。将残余物用正己烷搅拌并抽吸过滤。收率:0.6g(42%)。

[0780] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 1.01(t, 3H), 3.26(q, 2H), 7.08-7.16(m, 5H), 7.46(s, 2H), 7.98(dd, 4H)。

[0781] 配合物 fac-Em14 :

[0782]



[0783] 将 2-乙氧基-1,3-双(4'-氟苯基)吡嗪并咪唑啉(560mg,1.60毫摩尔)的邻二甲苯(60ml)溶液与硫酸钠(4.7g)、**5A**分子筛(4.7g)和氯(1,5-环辛二烯)铱(I)二聚物(107mg,0.16毫摩尔)混合。将混合物在110℃下搅拌过夜。在再次加入氯(1,5-环辛二烯)铱(I)二聚物(107mg,0.16毫摩尔)以后,将混合物在110℃下搅拌5小时。在冷却至80℃以后,将残余物抽吸滤出并用二氯甲烷洗涤。将合并的滤液浓缩至干燥并将残余物通过柱色谱(硅胶,氯仿→甲苯)提纯。收率:133mg(19%)。

[0784] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 6.30(dd, 3H), 6.84(ddd, 3H), 8.09(d, 3H), 8.36(d, 3H), 8.71(dd, 3H)。非环金属化4-氟苯环的12个质子因为芳族体系的旋转而在室温下仅可在芳族区域中作为非常宽的仰角辨别。

[0785] 光致发光(在PMMA膜中2%) :

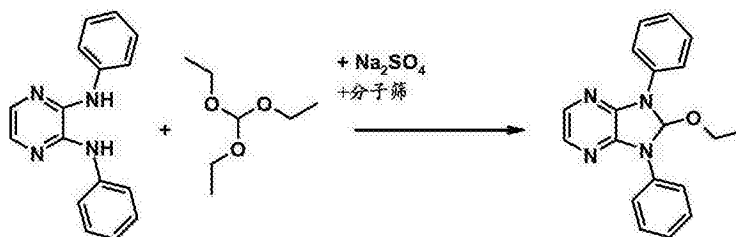
[0786] $\lambda_{\text{最大}}$ = 458nm, CIE : (0.17 ; 0.17), QY=58%。

[0787] 实施例 16 :

[0788] 发射体 Em15

[0789] 2-乙氧基-1,3-二苯基-2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡嗪

[0790]

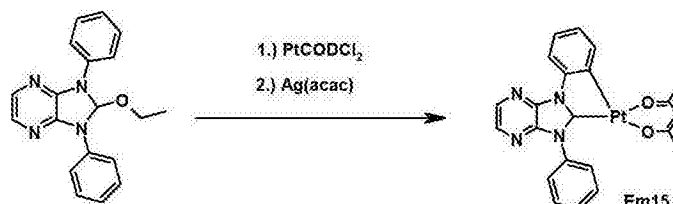


[0791] 将 15.30g (58.3 毫摩尔) 2,3-双(N-苯基氨基)吡嗪、68.00g 硫酸钠和 68.00g 分子筛 (4A) 在 270ml 原甲酸三乙酯中加热至 90℃ 保持 45 小时。在冷却以后,将固体滤出并用甲基叔丁基醚洗涤。在降低的压力下从滤液中除去溶剂。将因此所得红褐色油用少许正庚烷重复地搅拌并在此在降低的压力下干燥。将残余物通过柱色谱(硅胶,洗脱液:4/1 环己烷/丙酮)提纯。这得到 11.39g (61%) 2-乙氧基-1,3-二苯基-2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡嗪。

[0792] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 500MHz): δ = 0.88 (t, 3H), 3.17 (q, 2H), 7.16–7.20 (m, 2H), 7.45–7.48 (m, 4H), 7.52 (s, 2H), 7.76 (s, 1H), 8.04–8.06 (m, 4H)。

[0793] 配合物 Em15

[0794]



[0795] 将 1.85g (4.90 毫摩尔) 二氯(1,5-环辛二烯)铂(II)在室温下加入 1.85g (5.82 毫摩尔) 2-乙氧基-1,3-二苯基-2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡嗪在 60ml 丁酮的溶液中。将悬浮液在回流下加热 4 小时。然后在室温下加入 1.64g (7.84 毫摩尔) 乙酰丙酮银(I)。其后将混合物在回流下加热过夜。在冷却以后,将悬浮液过滤。在降低的压力下从滤液中除去溶剂并通过柱色谱(硅胶,洗脱液:二氯甲烷)提纯。这得到 0.24g Em15 (9%)。

[0796] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 1.36 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 5.36 (s, 1H), 7.07 (dt, 1H), 7.17 (dt, 1H), 7.57–7.65 (m, 5H), 7.81 (dd, 1H), 8.20 (dd, 1H), 8.30 (d, 1H), 8.43 (d, 1H)。

[0797] 光致发光(在 PMMA 膜中 2%):

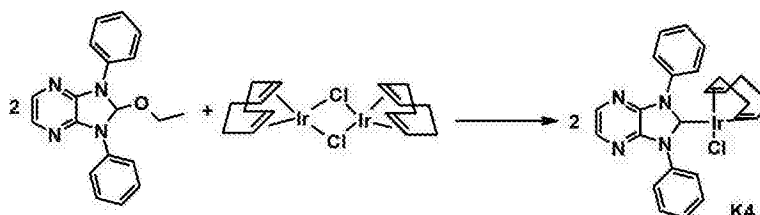
[0798] $\lambda_{\text{最大}}$ = 484nm, CIE: (0.22; 0.34)。

[0799] 实施例 17:

[0800] 发射体 Em16

[0801] 配合物 K4

[0802]



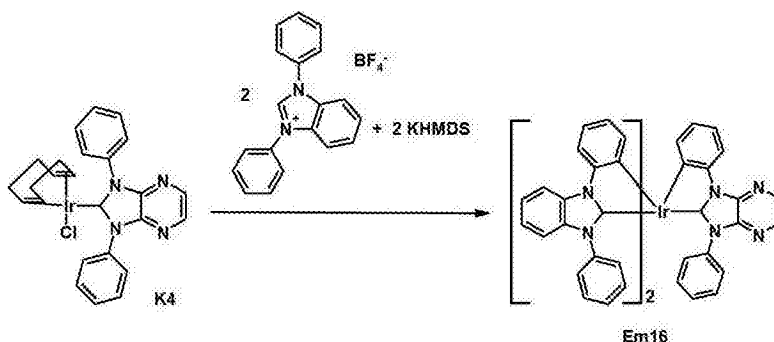
[0803] 将 0.63g (0.94 毫摩尔) 双(1,5-环辛二烯)二铱(I)氯化物在 50ml 无水甲苯中的溶液在室温下逐滴加入 0.60g (1.88 毫摩尔) 2-乙氧基-1,3-二苯基-2,3-二氢-1H-咪

唑并[4,5-b]吡嗪在 30ml 无水甲苯中的溶液中。将混合物在 60℃ 下搅拌 30 分钟并在 90℃ 下搅拌 24 小时。在冷却以后,在降低的压力下除去溶剂并将残余物通过柱色谱(硅胶,洗脱液:100/1 二氯甲烷/甲醇)提纯。这得到 0.85g (75%) K4。

[0804] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 1.32–1.38 (m, 2H), 1.44–1.52 (m, 2H), 1.53–1.59 (m, 2H), 1.73–1.81 (m, 2H), 2.55–2.59 (m, 2H), 4.60–4.62 (m, 2H), 7.58–7.65 (m, 6H), 8.13–8.15 (m, 4H), 8.29 (s, 2H)。

[0805] 配合物 Em16:

[0806]



[0807] 将在 30ml 无水甲苯中的 0.75g (2.09 毫摩尔) N,N'-二苯基苯并咪唑鎓四氟硼酸盐(合成类似于 W02005/019373)在 0℃ 下与 4.20ml (2.10 毫摩尔) 0.5 摩尔六甲基二甲硅基酰胺钾(KHMDS) 甲苯溶液混合。使混合物解冻至室温并搅拌 1 小时。然后逐滴加入 0.61g (0.99 毫摩尔) K4 在 150ml 无水甲苯中的溶液并将混合物搅拌另外 30 分钟。随后将混合物回流加热 1 小时。在冷却以后,将反应混合物过滤。在降低的压力下从滤液中除去溶剂并通过柱色谱(硅胶,洗脱液:环己烷/丙酮=4/1)提纯。这得到 0.30g Em16 (30% 收率)。

[0808] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 6.10–7.20 (非常平的宽信号, 4H), 6.19 (br. d, 1H), 6.22–6.25 (m, 2H), 6.37–6.50 (m, 5H), 6.61 (br. d, 2H), 6.67 (br. d, 1H), 6.72–6.81 (m, 6H), 7.02–7.17 (m, 5H), 7.27–7.34 (m, 4H), 7.95 (d, 1H), 8.00–8.02 (m, 2H), 8.14 (d, 1H), 8.18 (d, 1H), 8.26 (d, 1H), 8.71 (d, 1H)。

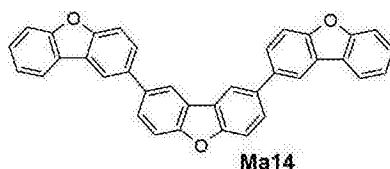
[0809] 光致发光(在 PMMA 膜中 2%):

[0810] $\lambda_{\text{最大}}$ = 489nm, CIE: (0.19; 0.38), 98%QY。

[0811] 实施例 18:

[0812] 2,8-二(二苯并呋喃-2-基)二苯并呋喃, Ma14 的制备

[0813]



[0814] 步骤 1:

[0815] 将 10.4g (42.09 毫摩尔) 2-溴二苯并呋喃(根据 J. Med. Chem. 52(7), 1799–1802, 2009 制备)称重装入具有磁力搅拌器、温度计、隔膜和氮气层的烘焙 1L 三颈圆底烧瓶中。加入 300ml THF (经钠处理绝对无水), 并将清澈的无色溶液冷却至 -78℃, 同时在氩气气氛

下搅拌。在 30 分钟内逐滴加入 17.1ml (46.3 毫摩尔) 2.7M 丁基锂的己烷溶液, 在此过程中将内部温度保持在 $<73^{\circ}\text{C}$ 。这之后在该温度下搅拌另外 30 分钟。其后将 8.61g (46.3 毫摩尔) 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷在 40 分钟内逐滴加入黄色悬浮液中, 在此过程中将内部温度保持在 $<73^{\circ}\text{C}$ 。这之后在该温度下搅拌另外 60 分钟。将反应混合物加热至 RT 并将清澈的黄色溶液倒在 200ml pH7 缓冲剂上, 并加入 23ml 2N HCl。将溶剂在 Rotavap 上浓缩并将水相用 250ml EtOAc 萃取 3 次。将合并的有机相用 100ml 饱和 NaCl 溶液洗涤, 经硫酸镁干燥, 过滤并浓缩。这得到 12.95g 白色固体, 将其与 50ml MeOH 混合并加热至回流。将形成的清澈溶液冷却至室温, 同时搅拌, 然后冷却至 0°C 。将形成的悬浮液过滤并将残余物用 10ml 冰冷 MeOH 洗涤两次, 并在真空干燥箱中在 $50^{\circ}\text{C}/120\text{T}$ 下干燥过夜。这得到 8.97g (71.6% 理论值) 纯度为 98.3% 的 2-二苯并呋喃-2-基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷。NMR 和 MS 数据符合提出的结构。

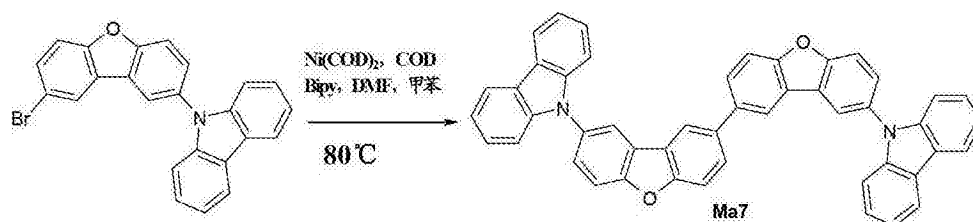
[0816] 步骤 2:

[0817] 首先将 4.09g (9.73 毫摩尔) 2,8-二碘二苯并呋喃 (根据 J. Amer. Chem. Soc. ¹²⁴(40), 11900-11907, 2002 制备)、6.30g (21.04 毫摩尔) 2-二苯并呋喃-2-基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、6.86g (49.67 毫摩尔) 碳酸钾、180ml 甲苯、79ml EtOH 和 37ml H_2O_2 装入具有磁力搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气层的 500ml 三颈烧瓶中, 并将该设备抽空并用氩气填充 4 次。随后加入 1.58g (1.36 毫摩尔) 四(三苯基膦)铂, 将设备抽空, 并用氩气填充 4 次。然后将反应混合物加热至回流, 同时强力搅拌 4 小时, 然后用 200ml 甲苯稀释并冷却至室温。分离相并将有机相用 150ml 水洗涤两次, 经硫酸镁干燥, 过滤并浓缩。这得到 5.72g 褐色固体。通过快速色谱用己烷/甲苯=5:2 作为洗脱液提纯以 99.3% 的纯度得到 1.20g 作为白色固体的 2,8-二(二苯并呋喃-2-基)二苯并呋喃。NMR 和 MS 数据符合提出的结构。

[0818] 实施例 19

[0819] Ma7 的制备

[0820]



[0821] 在 Schlenk 烧瓶 (手套箱) 中将 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (9.03g, 32.8 毫摩尔)、1,5-环辛二烯 (3.55g, 32.8 毫摩尔) 和 2,2'-联吡啶 (5.12g, 32.8 毫摩尔) 溶于干 DMF (140ml) 中。将混合物在 80°C 下搅拌 30 分钟。逐步加入 9-(8-溴二苯并呋喃-2-基)-9H-吡啶 (11.75g, 11.8 毫摩尔) 的干甲苯 (380ml) 溶液。在氩气下在 80°C 下搅拌 24 小时以后, 将混合物冷却至室温, 加入 MeOH/HCl (1:1, 2000ml) 中并搅拌 1 小时。将有机相用甲苯萃取, 经 Na_2SO_4 干燥并浓缩。LC (SiO_2 ; 环己烷/ CH_2Cl_2 ; 4/1) 得到 Ma7 (9.14g, 87%)。

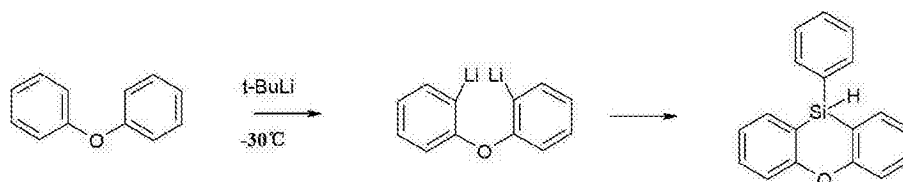
[0822] ^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2): 8.25 (2H, d, $J=2\text{Hz}$), 8.19 (2H, d, $J=2\text{Hz}$), 8.15 (4H, d, $J=8\text{Hz}$), 7.88 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.83 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.77 (4H, AB, $J=8\text{Hz}$), 7.65 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.62 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.43-7.38 (8H, m), 7.31-7.24 (4H, m)。

[0823] 实施例 20

[0824] Ma12 的制备

[0825] 步骤 1 :

[0826]

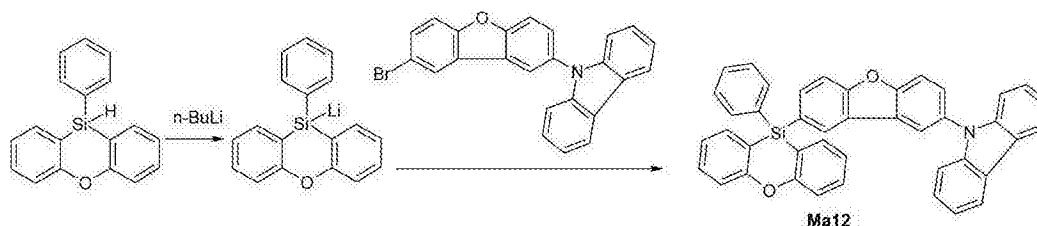


[0827] 将 $t\text{-BuLi}$ (在戊烷中 1.7M) (46.8ml, 79.4 毫摩尔) 在氩气下在 -30°C 下逐滴加入二苯醚 (6ml, 37.8 毫摩尔) 的干 THF (82ml) 溶液中。将混合物在 -30°C 下搅拌 5.5 小时, 然后加入苯基硅烷 (4.64g, 41.6 毫摩尔)。将混合物在 -30°C 下搅拌另外 1 小时, 然后加热至室温过夜。加入酸化冰 (H_2SO_4) 并将有机相用 CH_2Cl_2 萃取, 经 Na_2SO_4 干燥, 过滤并浓缩。从 MeOH 中再结晶得到 10-苯基苯并硅烷 (phenoxasilin) (49%)。

[0828] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400MHz) : 7.57 (2H, dd, $J=8.0\text{Hz}$, $J=1.6\text{Hz}$), 7.48–7.35 (7H, m), 7.23 (2H, d, $J=8.4\text{Hz}$), 7.11 (2H, AB, $J=7.2\text{Hz}$, $J=0.8\text{Hz}$), 5.50 (1H, s)。

[0829] 步骤 2 :

[0830]



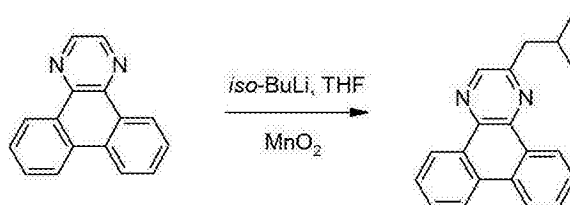
[0831] 将 $n\text{-BuLi}$ (在己烷中 1.6M) (2.44ml, 3.9 毫摩尔) 在 Ar 下在 0°C 下逐步加入 9-(8-溴二苯并呋喃-2-基)-9H-吡啶 (1.24g, 3 毫摩尔) 的二乙醚 (60ml) 溶液中。在 0°C 下搅拌 20 分钟以后, 在 0°C 下加入 10-苯基苯并硅烷 (0.99g, 3.6 毫摩尔) 的二乙醚 (10ml) 溶液。将混合物加热至室温, 同时搅拌过夜。加入饱和 NH_4Cl 溶液, 并将有机相用二乙醚萃取, 经 Na_2SO_4 干燥, 过滤并浓缩。从环己烷/ CH_2Cl_2 中再结晶以 51% 收率得到 9-(8-(10-苯基-10H-二苯并 [b, e] [1, 4] 硅烷-10-基)-二苯并 [b, d] 呋喃-2-基)-9H-吡啶 (0.92g)。

[0832] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400MHz) : 8.16 (1H, s), 8.14 (2H, d, $J=8.0\text{Hz}$), 8.03 (1H, d, $J=2.0\text{Hz}$), 7.78 (1H, d, $J=8.4\text{Hz}$), 7.72 (1H, d, $J=8.0\text{Hz}$), 7.65 (1H, d, $J=8.4\text{Hz}$), 7.62–7.58 (5H, m), 7.46 (2H, t, $J=7.4\text{Hz}$, $J=2.0\text{Hz}$), 7.40–7.33 (7H, m), 7.33–7.24 (4H, m), 7.13 (2H, t, $J=7.2\text{Hz}$)。 ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 125MHz) : 110.0, 112.3, 113.3, 116.4, 118.6, 120.3, 120.5, 120.6, 123.4, 123.6, 124.4, 125.7, 126.4, 127.3, 128.6, 128.8, 129.3, 130.5, 132.2, 133.3, 134.3, 135.7, 136.2, 141.2, 155.6, 158.8, 160.8。

[0833] 实施例 21

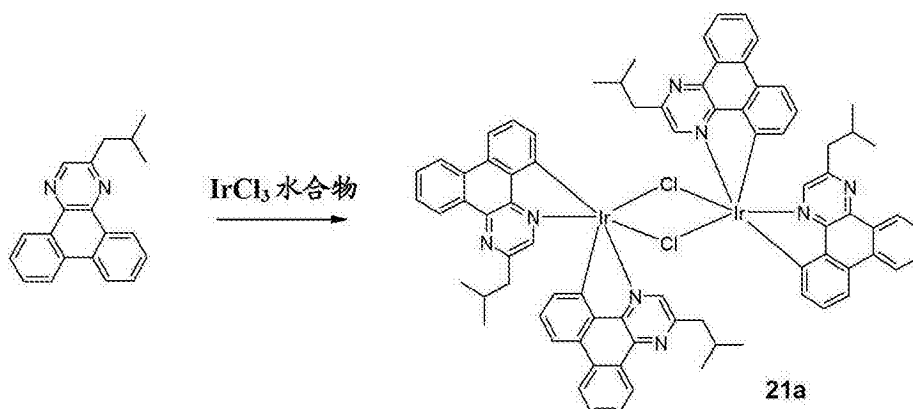
[0834] Red1 的合成

[0835]



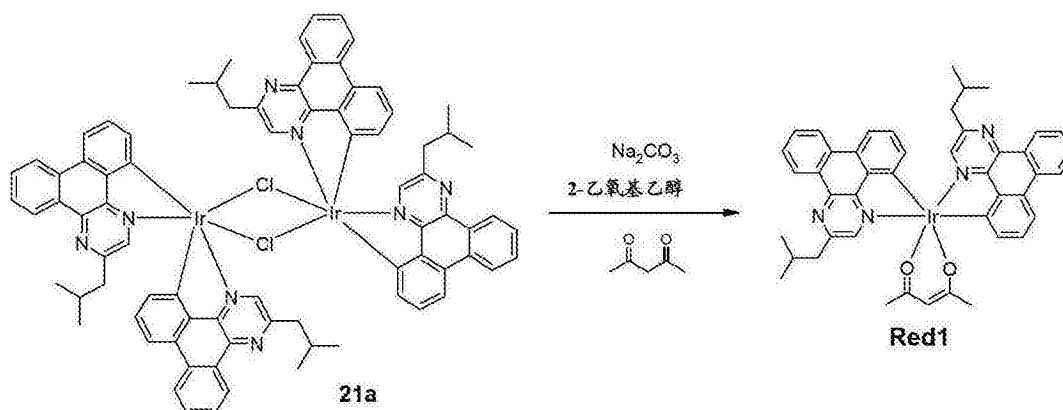
[0836] a) 3-异丁基菲并[9,10-b]吡嗪根据专利申请 W02009/100991 中的实施例 9c, 从 32.2g (0.14 摩尔) 二苯并[f,h]喹啉出发, 用 90ml (0.15 摩尔) 1.7M 异丁基锂的庚烷溶液和 50g 氧化锰(IV) 制备。将粗产物通过硅胶热过滤并将滤液在降低的压力下浓缩。将所得固体在乙醇中经另外 18 小时搅拌过夜。过滤和用乙醇洗涤得到作为浅米色固体的产物 (收率: 8.7g, 31%)。

[0837]



[0838] b) 首先将 8.0g (28 毫摩尔) 3-异丁基菲并[9,10-b]吡嗪和 4.82g (13.2 毫摩尔) 氯化铱(III) 水合物 (铱含量 53.01%) 在室温下装入 100ml 2-乙氧基乙醇中。将浅黑色悬浮液在 123℃ 下搅拌 24 小时。过滤所得红色悬浮液, 并将固体用乙醇洗涤, 然后在降低的压力下进一步干燥。得到作为红色粉末的产物 21a (收率: 10.1g, 95%)。

[0839]



[0840] c) 首先将 4.95g (3.1 毫摩尔) 产物 21a 和 3.3g (3.1 毫摩尔) 碳酸钠装入 40ml 2-乙氧基乙醇和 20ml N,N-二甲基甲酰胺中。将红色悬浮液与 2.5g (24.8 毫摩尔) 乙酰丙酮混合, 然后在 121℃ 下搅拌 70 分钟。过滤所得暗红色悬浮液, 然后将固体用乙醇搅拌一次并用水搅拌两次, 并用己烷洗涤。得到作为红色粉末的产物 (收率: 4.3g, 81%)。

[0841] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): δ = 1.15 (t, 12H), 1.86 (s, 6H), 2.40–2.50 (m, 2H), 3.10–3.15 (m, 4H), 5.35 (s, 1H), 6.45 (d, 2H), 7.04 (6, 2H), 7.73–7.82 (m, 4H), 7.93 (d, 2H),

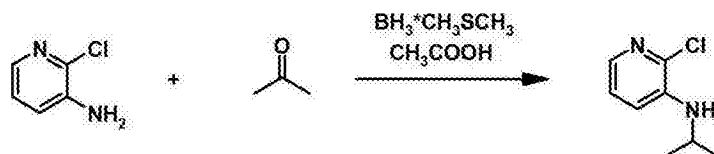
8.56 (d, 2H), 8.67 (s, 2H), 9.33 (d, 2H)。

[0842] 实施例 22:

[0843] 发射体 Em17

[0844] (2-氯吡啶-3-基)异丙胺:

[0845]

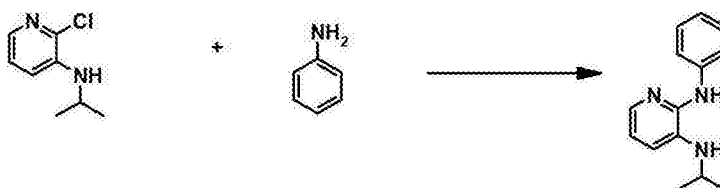


[0846] 将 12.5ml (9.7g, 167.0 毫摩尔) 丙酮和 75ml 冰乙酸加入 8.0g (62.2 毫摩尔) 3-氨基-2-氯吡啶在 150ml 无水二氯甲烷的溶液中。在 0℃ 下, 加入 6.5ml (5.2g, 68.4 毫摩尔) 硼烷-二甲基硫醚配合物。在气体发展结束以后, 将混合物解冻至室温并进一步搅拌过夜。然后通过加入 25% 氨溶液将 pH 调整至 8。加入 50ml 水。将水相用每次 50ml 二氯甲烷萃取三次。将合并的有机相经硫酸钠干燥并除去溶剂。这得到 10.5g (99%) 黄色油。

[0847] ^1H NMR (DMSO- D_6 , 500MHz): δ = 1.18 (d, 6H), 3.64 (sept, 1H), 4.96 (d, 1H), 7.07 (d, 1H), 7.17 (dd, 1H), 7.57 (dd, 1H)。

[0848] 2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基吡啶:

[0849]

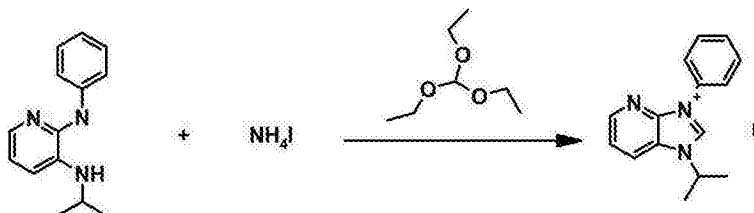


[0850] 将 10.5g (61.5 毫摩尔) (2-氯吡啶-3-基)异丙胺与 5.84g (62.5 毫摩尔) 苯胺混合并将混合物在 184℃ 下搅拌 16 小时。在冷却至室温以后, 加入 50ml 水。将混合物搅拌 1 小时, 并将 NaOH 水溶液调整至 pH=11。将混合物用每次 50ml 二氯甲烷萃取 3 次。将合并的有机相经硫酸钠干燥并在降低的压力下除去溶剂。将残余物通过柱色谱 (硅胶, 洗脱液: 环己烷 / 乙酸乙酯 = 5/1) 提纯。这得到 7.5g (53%) 浅褐色固体。

[0851] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 1.21 (d, 6H), 3.23 (s br, 1H), 3.57 (sept, 1H), 6.26 (s br, 1H), 6.83 (dd, 1H), 6.92-6.99 (m, 2H), 7.25-7.29 (m, 4H), 7.70 (dd, 1H)。

[0852] 1-苯基-3-异丙基吡啶并咪唑鎓碘化物:

[0853]

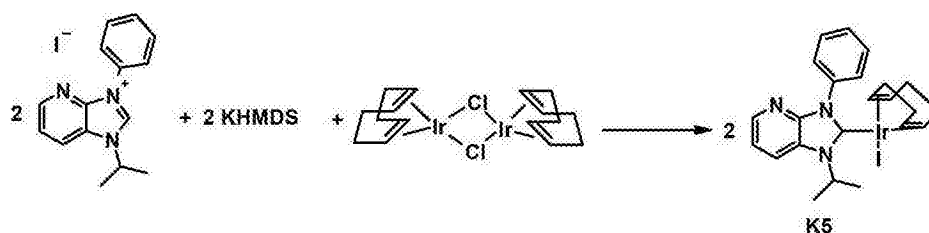


[0854] 将 7.3g (32.1 毫摩尔) 2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基吡啶溶于 30ml 原甲酸三乙酯, 并加入 4.8g (33.1 毫摩尔) 碘化铵。将反应混合物在 82℃ 下搅拌过夜。在冷却以后, 将形成的浅黄色固体滤出, 用 3×15ml 石油醚和 3×30ml 二氯甲烷洗涤并干燥。这得到 10.2g (86%) 咪唑鎓盐。

[0855] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 500MHz) : δ = 1.72 (d, 6H), 5.19 (sept, 1H), 7.67–7.70 (m, 1H), 7.73–7.76 (m, 2H), 7.86–7.88 (m, 1H), 7.95–7.97 (m, 2H), 8.81–8.82 (m, 2H), 10.43 (s, 1H)。

[0856] 配合物 K5

[0857]

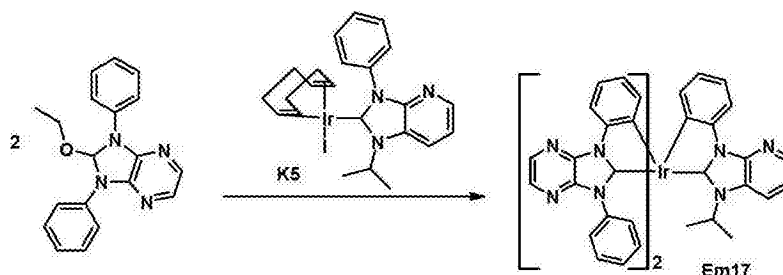


[0858] 将 3.00g (8.21 毫摩尔) 1-苯基-3-异丙基吡啶并咪唑鎓碘化物悬浮于 45ml 无水甲苯中。在 -8°C 下, 加入 16.42ml 0.5 摩尔 KHMDS 的甲苯 (8.21 毫摩尔) 溶液。将混合物解冻至室温并搅拌 1 小时。然后在 -78°C 下将红色悬浮液加入 2.76g (4.11 毫摩尔) 双(1,5-环辛二烯)二铱(I)氯化物在 75ml 无水甲苯中的溶液中。其后, 将混合物在室温下加热 1.5 小时并在回流下加热 1 小时。在冷却以后, 过滤反应混合物。在降低的压力下从滤液中除去溶剂并通过柱色谱(硅胶, 洗脱液: 二氯甲烷)提纯。这得到 3.70g (68%) 作为黄色粉末的配合物 K5。

[0859] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 1.02–1.08 (m, 1H), 1.16–1.21 (m, 1H), 1.37–1.42 (m, 1H), 1.59–1.72 (m, 3H), 1.76 (dd, 6H), 2.07–2.18 (m, 2H), 2.51–2.55 (m, 1H), 3.15–3.18 (m, 1H), 4.65–4.69 (m, 1H), 4.87–4.91 (m, 1H), 6.06 (sept, 1H), 7.23 (dd, 1H), 7.49–7.56 (m, 3H), 7.85 (dd, 1H), 8.04–8.06 (m, 2H), 8.22 (dd, 1H)。

[0860] 配合物 Em17:

[0861]



[0862] 将 0.90g (2.83 毫摩尔) 2-乙氧基-1,3-二苯基-2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡嗪在 50ml 无水邻二甲苯中的溶液在室温下连续地与 10g 分子筛和 0.86g (1.29 毫摩尔) K5 在 75ml 无水邻二甲苯中的溶液混合。将混合物在 115°C 下搅拌 22 小时。将它冷却, 然后过滤。在降低的压力下从滤液中除去溶剂并通过柱色谱(硅胶, 洗脱液: 环己烷/丙酮=4/1)提纯。这得到 0.53g (42%) 作为黄色粉末的 Em17。

[0863] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 0.62 (d, 3H), 1.06 (d, 3H), 4.28 (sept, 1H), 6.35–7.53 (非常平的宽信号, 8H, 非环金属化苯环的邻-和间-H), 6.52 (dd, 1H), 6.59 (dd, 1H), 6.64 (dd, 1H), 6.72–6.77 (m, 3H), 6.81 (dt, 1H), 6.97–7.01 (m, 1H), 7.05–7.08 (m, 2H), 7.14 (dt, 1H), 7.19 (dt, 1H), 7.41 (dd, 1H), 8.07 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), 8.34 (dd, 2H), 8.37 (dd, 1H), 8.69 (dd, 1H), 8.80 (dd, 1H), 8.95 (dd, 1H)。

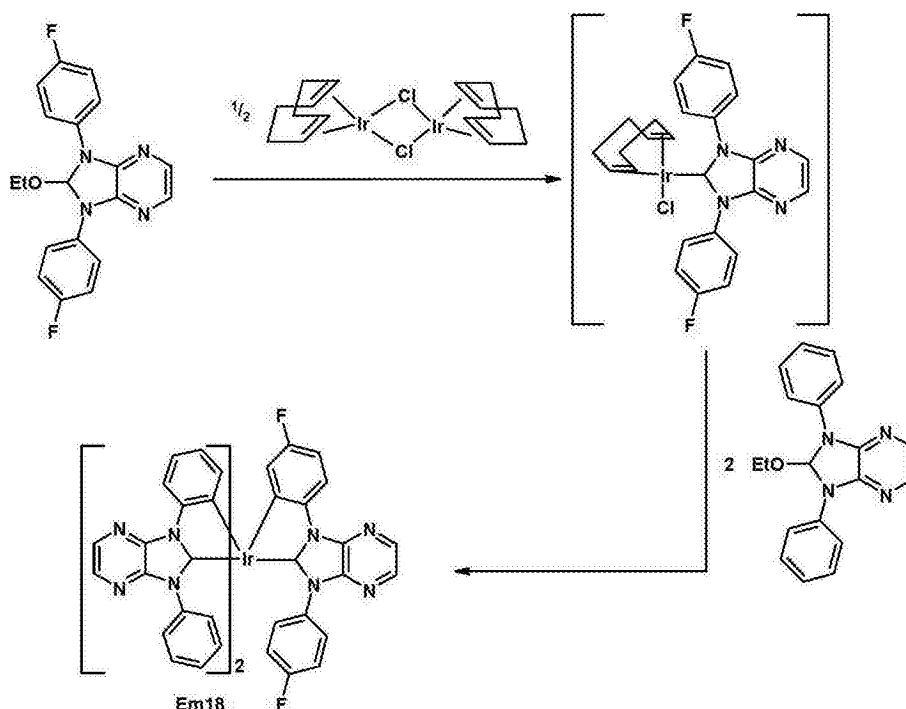
[0864] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0865] $\lambda_{\text{最大}}=484\text{nm}$, CIE : (0.17 ;0.34) ,95%QY。

[0866] 实施例 23 :

[0867] 配合物 Em18 :

[0868]



[0869] 将 1.06g (2.98 毫摩尔) 2-乙氧基-1,3-双(4-氟苯基)-2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡嗪 (2-乙氧基-1,3-双-(4'-氟苯基)吡嗪并咪唑啉) 加入 1.00g (1.49 毫摩尔) $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$ 在 100ml 邻二甲苯中的溶液中。随后将所得溶液在 65℃ 下搅拌 20 小时。在加入 1.80g (5.66 毫摩尔) 2-乙氧基-1,3-二苯基-2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡嗪以后,将反应混合物在 95℃ 下搅拌另外 48 小时。在冷却以后,将沉淀物滤出并用邻二甲苯和环己烷洗涤。将合并的有机相浓缩至干燥并通过柱色谱(硅胶,洗脱液:乙酸乙酯/环己烷=1/4)提纯。这得到 0.30g (20%) 作为黄色粉末的 Em18。

[0870] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) :

[0871] δ =6.20-6.90 (非常平的宽信号, 8H), 6.28 (dd, 1H), 6.65 (ddd, 3H), 6.59 (d, 1H), 6.80-6.86 (m, 6H), 7.14-7.19 (m, 2H), 8.05 (d, 1H), 8.07 (dd, 2H), 8.32 (d, 1H), 8.35 (t, 2H), 8.72 (dd, 1H), 8.76 (dd, 2H)。

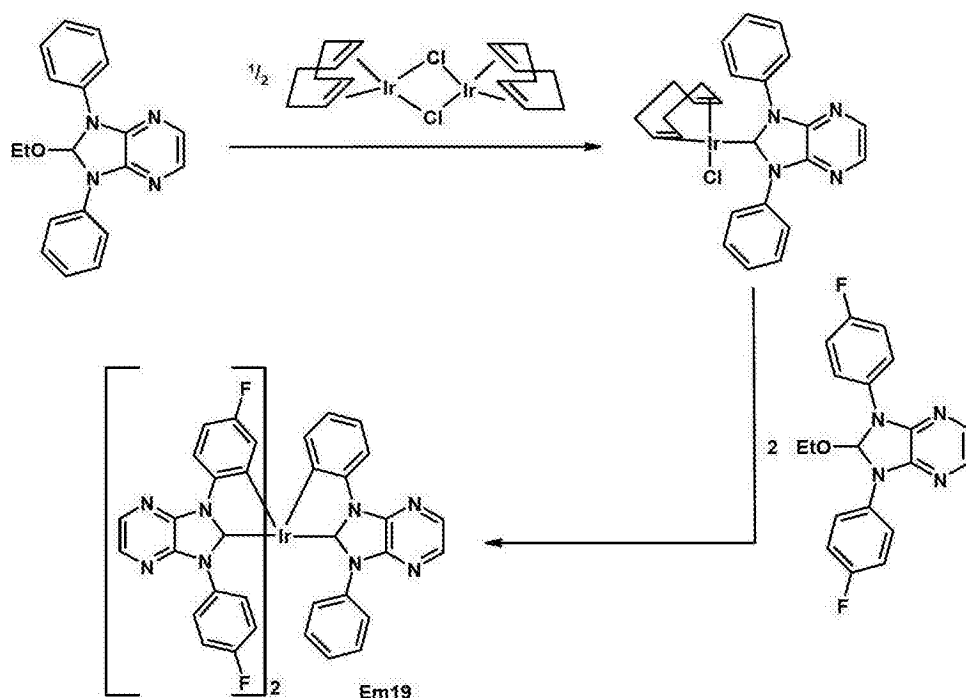
[0872] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0873] $\lambda_{\text{最大}}=466\text{nm}$, CIE : (0.15 ;0.19) ;QY=95%。

[0874] 实施例 24 :

[0875] 配合物 Em19 :

[0876]



[0877] 将 0.47g (1.49 毫摩尔) 2-乙氧基-1,3-二苯基-2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡嗪加入 0.50g (0.74 毫摩尔) $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$ 在 50ml 邻二甲苯中的溶液中。随后将所得溶液在 60℃ 下搅拌 22 小时。在加入 1.04g (2.94 毫摩尔) 2-乙氧基-1,3-双(4-氟苯基)-2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡嗪以后,将反应混合物在 95℃ 下搅拌另外 48 小时。在冷却以后,将反应混合物浓缩至干燥。将固体残余物溶于二氯甲烷/环己烷中并通过 C 盐过滤。将滤液浓缩至干燥并将残余物通过柱色谱(硅胶,洗脱液:乙酸乙酯/环己烷=1/4)提纯。这得到 0.17g (11%) 作为黄色粉末的 Em19。

[0878] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) :

[0879] δ = 6.20–6.90 (非常平的宽信号, 8H), 6.31 (ddd, 3H), 6.68 (dd, 2H), 6.83–6.88 (m, 4H), 7.21 (dt, 1H), 8.10 (dd, 2H), 8.12 (d, 1H), 8.37 (t, 2H), 8.40 (d, 1H), 8.71–8.75 (m, 2H), 8.79 (dd, 1H)。

[0880] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

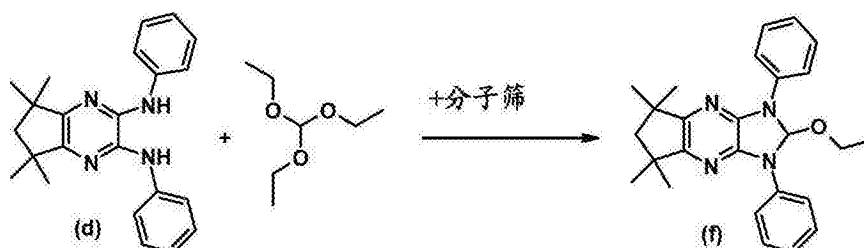
[0881] $\lambda_{\text{最大}}$ = 461nm, CIE : (0.15 ; 0.16) ; QY = 90%。

[0882] 实施例 25 :

[0883] 发射体 Em20

[0884] 吡嗪化合物 (f)

[0885]



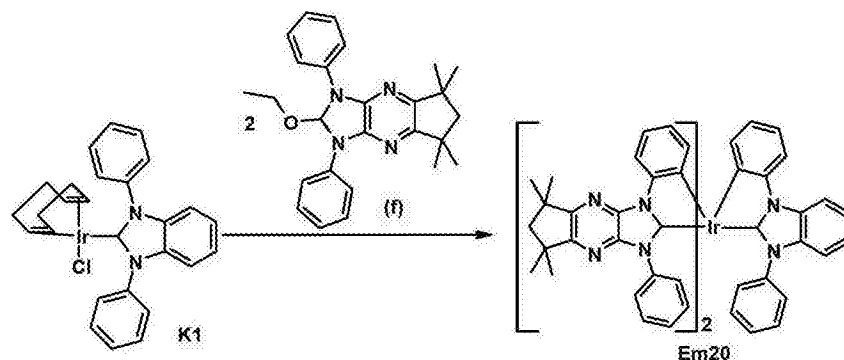
[0886] 将 10.5g (29.3 毫摩尔) 吡嗪化合物 (d) 和 15.0g 分子筛 (5A) 在 230ml 原甲酸三乙酯中加热至 120℃ 保持 48 小时。在冷却以后将固体滤出并在降低的压力下从滤液中除去

溶剂。将所得褐色油通过柱色谱（硅胶，洗脱液：环己烷 / 乙酸乙酯 = 9/1）提纯。将产物部分合并并从甲基叔丁基醚中再结晶。这得到 4.63g (38%) 吡嗪化合物 (f)。

[0887] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 1.06 (t, 3H), 1.33 (s, 6H), 1.34 (s, 6H), 1.98 (s, 2H), 3.32 (q, 2H), 7.12–7.16 (m, 2H), 7.21 (s, 1H), 7.40–7.47 (m, 4H), 8.11–8.16 (m, 4H)。

[0888] 配合物 Em20 :

[0889]



[0890] 首先将 1.9g (1.8 毫摩尔) 吡嗪化合物 (f) 在 200ml 邻二甲苯（无水）中的溶液用 20g 分子筛装料，并加入 1.26g (0.8 毫摩尔) 配合物 K1 在 150ml 邻二甲苯（无水）中的溶液。随后将反应混合物在 115°C 下搅拌 18 小时。在冷却以后，过滤反应混合物。将滤液浓缩至干燥，通过柱色谱（硅胶，洗脱液：环己烷 / 丙酮 = 4/1）提纯，然后从二氯甲烷 / 甲醇中再结晶。这之后是通过柱色谱（硅胶，洗脱液：环己烷 / 丙酮 = 10/1）的另外提纯。这得到 0.75g (30%) 作为浅黄色粉末的 Em20。

[0891] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ = 1.13 (d, 6H), 1.36 (d, 6H), 1.45 (d, 6H), 1.58 (d, 6H), 2.03–2.16 (m, 4H), 6.18–6.43 (m, 5H), 6.44–6.97 (m, broad, 15H), 6.98–7.22 (m, 6H), 7.32 (t, 1H), 7.99 (d, 1H), 8.17 (d, 1H), 8.78 (d, 1H), 8.90 (d, 1H)。

[0892] 光致发光（在 PMMA 膜中 2%）：

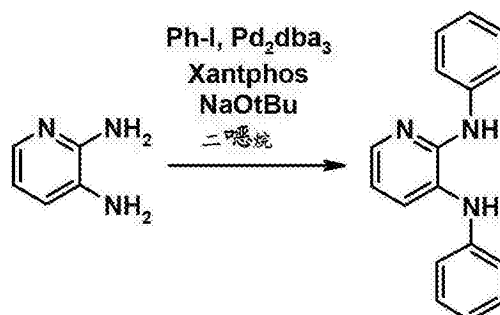
[0893] $\lambda_{\text{最大}}$ = 479nm, CIE : (0.14 ; 0.29), 95%QY。

[0894] 实施例 26 :

[0895] 发射体 Em21

[0896] 2,3-二(N-苯基氨基)吡啶：

[0897]



[0898] 将 2,3-二氨基吡啶 (8.9g, 9 毫摩尔) 和碘代苯 (17.8ml, 18 毫摩尔) 在二氯乙烷 (270ml) 中的悬浮液与三(二亚苄基丙酮)二铂 (838mg, 0.1 毫摩尔)、9,9-二甲基-4,5-双(二苯膦)咕吨 (1.4g, 0.3 毫摩尔)、叔丁醇钠 (15.4g, 18 毫摩尔) 和水 (2.3g) 混合。将混合物在回流下搅拌过夜。在冷却至室温以后，将沉淀物抽吸滤出并用二氯甲烷洗涤。将

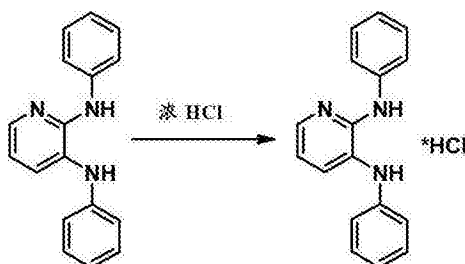
合并的滤液浓缩至干燥并将残余物溶于二氯甲烷 (125ml) 和环己烷 (150ml) 中并柱过滤。将产物部分浓缩并滤出沉淀产物。

[0899] 收率: 14.2g (67%)。

[0900] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz, 0698403439): δ = 5.19 (br s, 1H), 6.71–6.76 (m, 3H), 6.84 (dd, 1H), 6.89–6.96 (m, 2H), 7.19 (dd, 2H), 7.23 (dd, 2H), 7.39 (d, 1H), 7.51 (d, 2H), 8.02 (d, 1H)。

[0901] 2,3-二(N-苯基氨基)吡啶氢氯化物:

[0902]

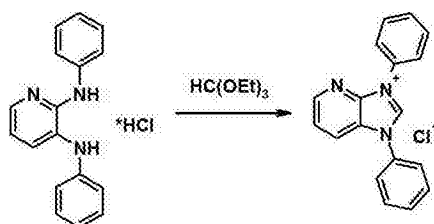


[0903] 将 2,3-二(N-苯基氨基)吡啶 (14.2g, 54 毫摩尔) 在盐酸 (200ml) 中的悬浮液在室温下搅拌过夜。将混合物浓缩至干燥。收率: 14.0g (87%)。

[0904] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500MHz, 0698403873): δ = 6.94–7.00 (m, 2H), 7.17 (d, 2H), 7.30 (m, 3H), 7.40–7.51 (m, 5H), 7.74 (dd, 1H)。NH 质子不可检测。

[0905] 1,3-二苯基-4-氮杂苯并咪唑鎓氯化物:

[0906]

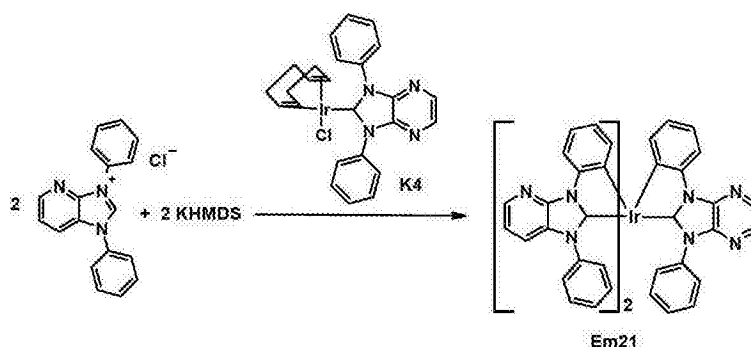


[0907] 将 2,3-二(N-苯基氨基)吡啶氢氯化物 (14.0g, 47 毫摩尔) 在原甲酸三乙酯 (160ml) 中的混合物在 105°C 下搅拌过夜。在冷却至室温以后, 将固体抽吸滤出并用原甲酸三乙酯洗涤。收率: 10.3g (71%)。

[0908] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 7.55–7.73 (m, 7H), 8.08 (dd, 2H), 8.19 (dd, 1H), 8.33 (dd, 2H), 8.80 (dd, 1H), 12.24 (s, 1H)。

[0909] 配合物 Em21

[0910]



[0911] 将 0.65g 1,3-二苯基-4-氮杂苯并咪唑鎓氯化物 (2.1 毫摩尔) 悬浮于 100ml 无水甲苯中并冷却至 0°C。然后逐步加入 4.2ml 双(三甲基甲硅烷基)酰胺钾 (KHMDS, 在甲苯中 0.5M, 2.1 毫摩尔)。将混合物在室温下搅拌 1 小时, 然后加入 0.61g K4 (1.0 毫摩尔) 在 100ml 无水甲苯中的溶液中。将混合物在室温下搅拌 1 小时, 然后回流加热 18 小时。将混合物冷却, 然后浓缩至干燥。将残余物通过柱色谱 (硅胶, 洗脱液: 环己烷 / 丙酮 = 4/1) 提纯。这得到 0.13g (13%) 作为浅黄色粉末的 Em21。

[0912] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 6.23–6.32 (m, 3H), 6.38 (t, 1H), 6.40–6.85 (m, 17H), 7.00–7.05 (m, 2H), 7.10–7.16 (m, 3H), 7.32 (t, 2H), 8.01 (d, 1H), 8.28 (d, 1H), 8.39 (dt, 2H), 8.72 (d, 1H), 8.94 (d, 1H), 8.98 (d, 1H)。

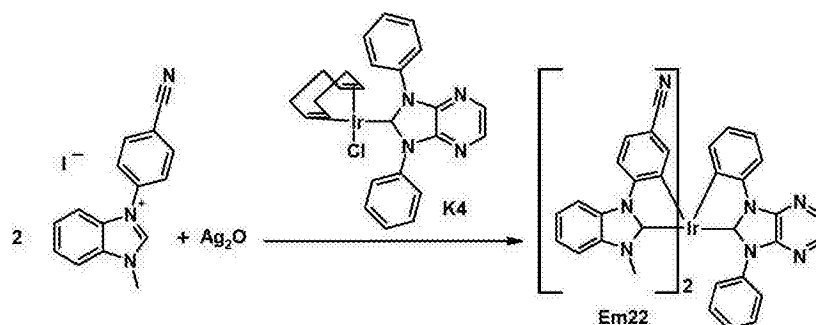
[0913] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0914] $\lambda_{\text{最大}}$ = 480nm, CIE : (0.17 ; 0.30), 95%QY。

[0915] 实施例 27 :

[0916] 发射体 Em22

[0917]



[0918] 将 2.30g (6.4 毫摩尔) 1-(4-氰基苯基)-3-甲基苯并咪唑鎓碘化物 (关于制备, 参见 W02006/056418) 在 200ml 1,4-二噁烷 (无水, 超干) 中的溶液与 1.11g (4.8 毫摩尔) 氧化银 (I) 和 20g 分子筛混合并在室温下搅拌过夜。然后加入 1.29g (2.1 毫摩尔) 配合物 K4 在 200ml 无水邻二甲苯中的溶液并将混合物在 110°C 下搅拌 22 小时。在冷却以后, 过滤反应混合物。在降低的压力下从滤液中除去溶剂, 然后通过柱色谱 (硅胶, 洗脱液: 环己烷 / 丙酮 = 2/1) 分离。这得到 0.61g (31%) Em22 异构体 1 (R_F = 0.31)、0.45g (23%) Em22 异构体 2 (R_F = 0.25) 和 0.25g (13%) Em22 异构体 3 (R_F = 0.20), 将其各自再一次从二氯甲烷 / 甲醇中再结晶。

[0919] Em22 异构体 1 :

[0920] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 2.78 (s, 3H), 3.15 (s, 3H), 6.31 (d, 非常宽, 2H), 6.53 (d, 1H), 6.68 (t, 1H), 6.77 (t, 1H), 6.92 (d, 1H), 7.11–7.16 (m, 2H), 7.23–7.52 (m, 10H), 7.88 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 7.99 (d, 1H), 8.11 (d, 1H), 8.18 (d, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.76 (d, 1H)。

[0921] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0922] $\lambda_{\text{最大}}$ = 484nm, CIE : (0.19 ; 0.33), 87%QY。

[0923] Em22 异构体 2 :

[0924] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ = 3.20 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 5.67–6.92 (非常平的宽信号, 2H), 6.51 (d, 1H), 6.70–6.77 (m, 2H), 6.97–7.00 (m, 1H), 7.06–7.12 (m, 3H), 7.20–7.47 (m, 10H), 7.90 (d, 1H), 8.06 (t, 2H), 8.24 (d, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.80 (d, 1H)。

[0925] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0926] $\lambda_{\text{最大}} = 494\text{nm}$, CIE : (0.22 ; 0.41), 87%QY。

[0927] Em22 异构体 3 :

[0928] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : $\delta = 2.75$ (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 6.02–7.26 (非常平的宽信号, 4H), 6.48 (dd, 1H), 6.68 (d, 1H), 6.69–6.73 (m, 1H), 6.78 (dt, 1H), 6.86 (d, 1H), 6.90 (d, 宽, 1H), 7.14 (dt, 1H), 7.24 (dt, 1H), 7.30–7.39 (m, 5H), 7.49 (dd, 1H), 7.87 (d, 1H), 7.94 (d, 1H), 8.03 (d, 1H), 8.08 (d, 1H), 8.17 (d, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.79 (dd, 1H)。

[0929] 光致发光 (在 PMMA 膜中 2%) :

[0930] $\lambda_{\text{最大}} = 468\text{nm}$, CIE : (0.16 ; 0.21), 90%QY。

[0931] 实施例 28

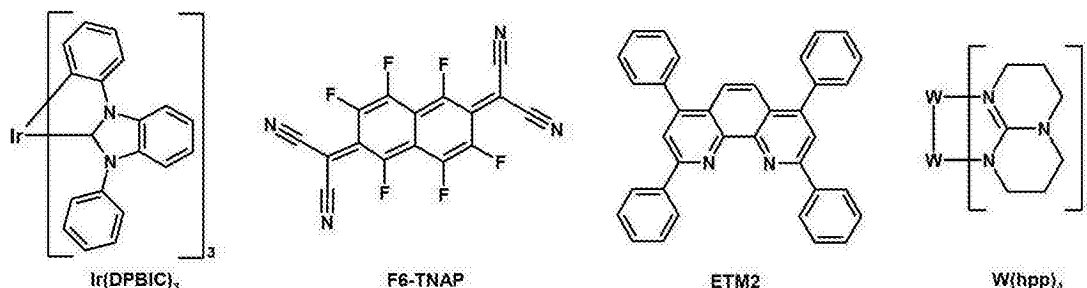
[0932] 掺杂 OLED 的生产

[0933] 将用作阳极的 ITO 衬底首先用用于 LCD 生产的商业洗涤剂 (**Deconex**[®] 20NS, 和 250ORGAN-**ACID**[®] 中和剂), 然后在超声浴中在丙酮 / 异丙醇中清洗。为消除可能的有机残余物, 将衬底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。接着将来自 Plexcore 的空穴注入层 AJ20-1000 由溶液旋涂于其上。

[0934] 实施例 28a :

[0935] 在空穴注入层以后, 将下文所述有机材料在约 10^{-7} – 10^{-9} 毫巴下以约 0.5–5nm/min 的速率应用于清洁衬底上。通过气相沉积应用的空穴导体为 20nm 的 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 与 4%p- 掺杂 F6-TNAP 的混合物。应用于衬底上的激子阻断剂为 10nm 厚度的 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 。

[0936]



[0937] (关于 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 的制备, 参见申请 WO 2005/019373 A2 中的 Ir 配合物 (7))

[0938] 随后 30% 发射体 fac-Em1, 60% 化合物 Ma7 和 10% 化合物 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 的混合物以 30nm 的厚度作为发射层通过气相沉积应用, 后两种化合物充当基体材料。

[0939] 所用随后电子导体层为 25nm 层厚度的掺杂有 8%W(hpp)₄ (参见 EP1786050) 的 ETM2 层 (参见 EP1097981 中的化合物 No. 28)。

[0940] 厚度 100nm 的铝阴极终止二极管。

[0941] 将所有组分在惰氮气气氛下用玻璃盖包封。

[0942] 实施例 28b :

[0943] 来自实施例 28b 的 OLED 具有与来自实施例 28a 的 OLED 相同的结构, 不同之处在于发射层由 30%Em8 和 70% 基体材料 Ma7 组成。

[0944] 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-电压特征。可通过用光度计标定而将光输出转化成光度参数。

[0945] 对于掺杂 OLED 的两个工作实施例, 得到以下电光数据 :

[0946]

实施例	发射体	300 尼特下的电压 [V]	300 尼特下的 EQE[%]
28a	fac-Em1	2.75V	10.9%
28b	Em8	3.38V	10.8%

[0947] *EQE—外量子效率。正向测量,其中假定朗伯光强度分布。

[0948] 实施例 29

[0949] 具有不同发射体的二极管

[0950] 将用作阳极的 ITO 衬底首先用于 LCD 生产的商业洗涤剂 (**Deconex**[®] 20NS, 和 25ORGAN- **ACID**[®] 中和剂), 然后在超声浴中在丙酮 / 异丙醇中清洗。为消除可能的有机残余物, 将衬底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。接着将来自 Plexcore 的 40nm 厚空穴注入层 AJ20-1000 由溶液旋涂于其上。

[0951] 其后, 将下文所述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 的速率应用于清洁衬底上。

[0952] 应用的空穴导体和激子阻断剂为 20nm 厚度的 Ir(DPBIC)₃, 其最初 15nm 被 5%ReO₃ 掺杂。其后, 由发射体和两种基体材料组成的 20nm 厚发射层通过气相沉积应用。这之后是 5nm 厚激子和空穴阻断剂层。接着, 50%LiQ 和 50%ETM1 的混合物作为电子传输层以 40nm 的厚度应用。最后 4nm 厚 KF 层和 100nm 厚 Al 电极通过气相沉积应用。

[0953] 实施例 29a

[0954] 二极管如上所述构造, 其中发射层由 10% 发射体 Em16 和各自 45% 基体材料 Ir(DPBIC)₃ 和 Ma13 组成。所用激子和空穴阻断剂为 Ma13。

[0955] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.20, 0.43。在 300cd/m² 下, 电压为 3.6V, 且外量子效率为 17.7%。

[0956] 实施例 29b

[0957] 二极管如上所述构造, 其中发射层由 10% 发射体 Em16 和各自 45% 基体材料 Ir(DPBIC)₃ 和 Ma7 组成。所用激子和空穴阻断剂为 Ma7。

[0958] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.19, 0.43。在 300cd/m² 下, 电压为 3.6V, 且外量子效率为 14.7%。

[0959] 实施例 29c

[0960] 二极管如上所述构造, 其中发射层由 10% 发射体 Em17 和各自 45% 基体材料 Ir(DPBIC)₃ 和 Ma13 组成。所用激子和空穴阻断剂为 Ma13。

[0961] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.20, 0.44。在 300cd/m² 下, 发光效率为 45.5lm/W, 且外量子效率为 19.6%。

[0962] 实施例 29d

[0963] 二极管如上所述构造, 其中发射层由 10% 发射体 Em17 和各自 45% 基体材料 Ir(DPBIC)₃ 和 Ma7 组成。所用激子和空穴阻断剂为 Ma7。

[0964] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.18, 0.39。在 300cd/m² 下, 电压为 3.8V, 且发光效率为 40.4lm/W。

[0965] 实施例 29e

[0966] 二极管如上所述构造,其中发射层由 10% 发射体 Em20 和各自 45% 基体材料 Ir(DPBIC)₃和 Ma7 组成。所用激子和空穴阻断剂为 Ma7。

[0967] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.15,0.29。在 300cd/m²下,电压为 3.6V,且外量子效率为 19.9%。

[0968] 实施例 29f

[0969] 二极管如上所述构造,其中发射层由 10% 发射体 Em20 和各自 45% 基体材料 Ir(DPBIC)₃和 Ma13 组成。所用激子和空穴阻断剂为 Ma13。

[0970] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.15,0.29。在 300cd/m²下,电压为 3.3V,且外量子效率为 19.0%。

[0971] 实施例 30

[0972] 同质结 OLED

[0973] 实施例 30a

[0974] 将用作阳极的 ITO 衬底首先用用于 LCD 生产的商业洗涤剂 (Deconex[®] 20NS, 和 25ORGAN-ACID[®]中和剂),然后在超声浴中在丙酮 / 异丙醇中清洗。为消除可能的有机残余物,将衬底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。接着将来自 Plexcore 的 40nm 后空穴注入层 AJ20-1000 由溶液旋涂于其上。

[0975] 其后,将下文所述有机材料在约 10⁻⁷-10⁻⁹毫巴下通过气相沉积以约 0.5-5nm/min 的速率应用于清洁衬底上。

[0976] 应用的空穴导体和激子阻断剂为 20nm 厚度的 Ma4,其最初 15nm 被 5%ReO₃掺杂。其后,由 10%fac-Em1、35%Ir(DPBIC)₃和 55%Ma4 组成的 20nm 厚发射层通过气相沉积应用。这之后是 5nm 厚激子和空穴阻断剂 Ma4 层。接着,50%Liq 和 50%Ma4 的混合物作为电子传输层以 40nm 的厚度应用。最后 4nm 厚 KF 层和 100nm 厚 Al 电极通过气相沉积应用。

[0977] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.15,0.25。在 300cd/m²下,外量子效率为 18.7%。

[0978] 实施例 30b

[0979] 二极管类似于实施例 30a 构造,不同之处在于发射层由 30%fac-Em1、35%Ir(DPBIC)₃和 35%Ma4 组成。

[0980] 二极管显示出彩色坐标 CIE 0.16,0.31。在 300cd/m²下,电压为 3.3V,且外量子效率为 16.2%。

[0981] 实施例 30c

[0982] 二极管类似于实施例 30a 构造,不同之处在于在具体层中 Ma4 被 Ma7 取代,且发射层由 10%fac-Em1、45%Ir(DPBIC)₃和 45%Ma7 组成。

[0983] 二极管显示出 CIE 彩色坐标 0.16,0.28。在 300cd/m²下,电压为 3.3V,且外量子效率为 11.9%。

[0984] 实施例 30d

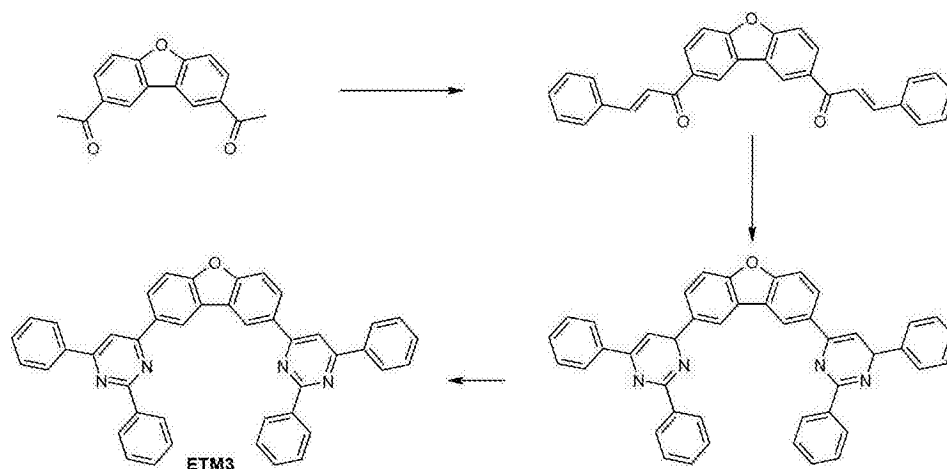
[0985] 二极管类似于实施例 30a 构造,不同之处在于在具体层中 Ma4 被 Ma7 取代,且发射层由 30%fac-Em1、35%Ir(DPBIC)₃和 35%Ma7 组成。

[0986] 二极管显示出 CIE 彩色坐标 0.18,0.34。在 300cd/m²下,电压为 3.3V,且外量子效率为 16.3%。

[0987] 实施例 31

[0988] ETM3 的合成

[0989]

[0990] 步骤 1

[0991] 首先将具有磁力搅拌器、温度计、滴液漏斗、回流冷凝器和氮气层的 250ml 三颈圆底烧瓶中装入 150ml 甲醇, 并加入 3.8g 氢氧化钾 ($\geq 85\%$)。在室温下搅拌混合物直至形成清澈无色溶液。随后使用冰浴将它冷却至 0°C , 并加入 14.3g (56.7 毫摩尔) 1-(8-乙酰二苯并呋喃-2-基) 乙酮 (根据 M. J. Bruce, Perkin Transactions I, 1789 (1995) 制备)。将悬浮液在 0°C 下搅拌 1 小时, 然后在 3 分钟内逐滴加入 17.3ml (170 毫摩尔) 苯甲醛。随后将反应混合物加热至室温并搅拌 14 小时。过滤细米黄色悬浮液并将残余物用 50ml 乙醇洗涤。将粗产物悬浮于 150ml 乙醇中并在回流下搅拌 30 分钟。然后将它冷却至室温, 然后至 0°C , 过滤并用 10ml 冰冷乙醇洗涤两次, 将残余物在 50°C / 150 毫巴下干燥过夜。这得到 21.6g (88.9% 理论值) 作为浅米色晶体的 3-苯基-1-[8-(3-苯基丙烯酰基)]-二苯并呋喃-2-基} 丙酮。

[0992] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) :

[0993] 8.67 (s, 2H), 8.25 (d, $J=7\text{Hz}$, 2H), 7.89 (s, $J=12\text{Hz}$, 2H), 7.8-7.65 (m, 8H), 7.55-7.4 (m, 6H)。

[0994] 步骤 2

[0995] 首先将具有磁力搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气层的 100ml 三颈圆底烧瓶中装入 60ml 甲醇, 并用冰浴冷却至 0°C , 同时搅拌。随后在 10 分钟内按份加入 15.7g (240 毫摩尔) 叔丁醇钾。首先将具有磁力搅拌器、温度计、滴液漏斗、回流冷凝器和氮气层的 500ml 三颈圆底烧瓶中装入 90ml 甲醇, 然后加入 8.6g (20 毫摩尔) 3-苯基-1-[8-(3-苯基丙烯酰基)]-二苯并呋喃-2-基} 丙酮和 41.8g (80 毫摩尔) 苕脒 (在甲醇中 30%), 同时搅拌。将米色悬浮液加热至回流, 然后在 20 分钟内逐滴加入预先制备的叔丁醇钾。将米褐色悬浮液在回流下搅拌过夜。随后将它冷却至室温, 然后逐滴加入 150ml 水, 并将混合物搅拌 4 小时。形成悬浮液, 将其过滤。将残余物悬浮于 200ml 水中并加热至回流 2 小时。随后将混合物冷却至室温并过滤, 将残余物用 50ml 水洗涤, 然后在 60°C / 150 毫巴下干燥过夜。这得到 10.9g 作为黄色晶体的 2,8-双(2,4-二苯基-1,4-二氢嘧啶基)二苯并呋喃 (85.8% 理论值)。粗产物不提纯而进一步使用。

[0996] 步骤 3

[0997] 首先将具有磁力搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气层的 500ml 三颈圆底烧瓶中装入在 100ml 邻二氯苯中的 10.9g(17 毫摩尔)粗 2,8-双(2,4-二苯基-1,4-二氢嘧啶基)二苯并呋喃,同时搅拌。其后加入 19.1g(78 毫摩尔)氯醌并将暗色反应混合物加热至回流 14 小时。随后加入 160ml MeOH,并将混合物在回流下搅拌 15 分钟。其后将它用冰浴冷却至 0℃,过滤暗褐色悬浮液并将残余物用每次 50ml MeOH 洗涤三次和每次 50ml 水洗涤两次。在 60℃/125 毫巴下干燥过夜以后,得到 18.0g 褐色晶体。将粗产物在回流下悬浮于 100ml MeOH 中 1 小时,然后冷却至 0℃,用每次 20ml MeOH 洗涤两次并在 60℃/125 毫巴下干燥。这得到 16.4g 褐色晶体。将 5.7g 该材料在回流下悬浮于 50ml EtOH 中 30 分钟,然后冷却至 0℃,用每次 20ml EtOH 洗涤两次并在 60℃/125 毫巴下干燥。这得到 5.0g 褐色晶体。将该粗产物将 190ml 甲苯中浆化并在回流下搅拌 30 分钟。其后将它用冰浴冷却至 0℃,过滤悬浮液并将残余物用每次 20ml 甲苯洗涤 3 次。在 60℃/125 毫巴下干燥过夜以后,得到 3.0g(81% 理论值)作为米白色晶体的理想产物。

[0998] HPLC-MS:纯度 99.5%, $[M+1] = 629.5m/z$ 。

[0999] 1H NMR($CDCl_3$, 300MHz):

[1000] 8.97(s, 2H), 8.73(d, $J=9Hz$, 4H), 8.43(d, $J=10Hz$, 2H), 8.42-8.28(m, 4H), 8.11(s, 2H), 7.73(d, $J=9Hz$, 2H), 7.60-7.35(m, 12H)。

[1001] 实施例 32

[1002] 首先将用作阳极的 ITO 衬底如实施例 30a 中处理并提供如上所述来自 Plexcore 的 40nm 空穴注入层 AJ20-1000。

[1003] 其后,将下文所述有机材料在约 10^{-7} - 10^{-9} 毫巴下通过气相沉积以约 0.5-5nm/min 的速率应用于清洁衬底上。

[1004] 实施例 32a

[1005] 应用的空穴导体和激子阻断剂为 20nm 厚度的 $Ir(DPBIC)_3$,其最初 15nm 被 5% ReO_3 掺杂。其后,由 10%fac-Em1、45% $Ir(DPBIC)_3$ 和 45%Ma13 组成的 20nm 厚发射层通过气相沉积应用。这之后是 5nm 厚激子和空穴阻断剂层 Ma13。接着,50%Liq 和 50%ETM3 的混合物作为电子传输层以 40nm 的厚度应用。最后 4nm 厚 KF 层和 100nm 厚 Al 电极通过气相沉积应用。

[1006] 二极管显示出 CIE 彩色坐标 0.16,0.27。在 300cd/m²下,外量子效率为 13.7%。

[1007] 实施例 32b

[1008] 二极管如实施例 32a 所述构造,不同之处在于电子传输层由纯 ETM3 组成。

[1009] 二极管显示出 CIE 彩色坐标 0.16,0.27。在 300cd/m²下,电压为 3.4V。

[1010] 实施例 32c

[1011] 二极管如实施例 32a 所述构造,不同之处在于发生层由 30%fac-Em1、35% $Ir(DPBIC)_3$ 和 35%Ma13 组成。

[1012] 二极管显示出 CIE 彩色坐标 0.17,0.32。在 300cd/m²下,电压为 3.4V。

[1013] 实施例 32d

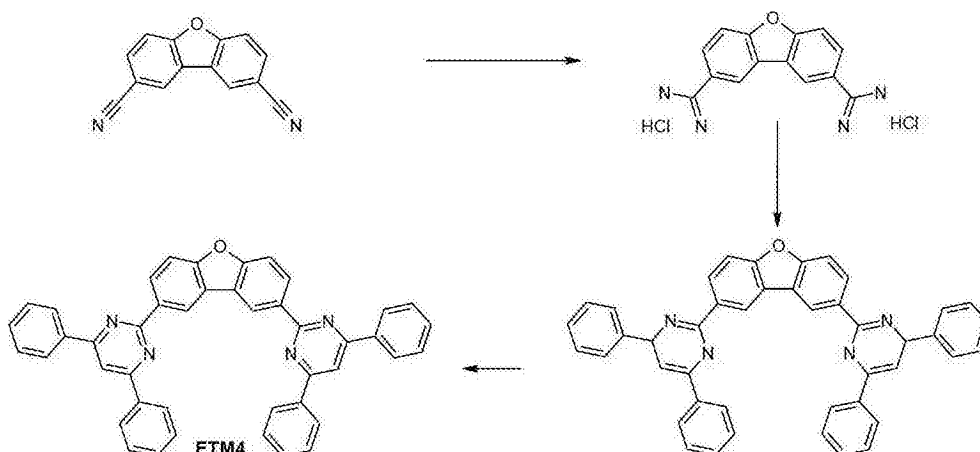
[1014] 二极管如实施例 32c 所述构造,不同之处在于电子传输层由纯 ETM3 组成。

[1015] 二极管显示出 CIE 彩色坐标 0.17,0.31。在 300cd/m²下,外量子效率为 14.2%。

[1016] 实施例 33

[1017] ETM4 的合成

[1018]

[1019] 步骤 1

[1020] 首先将具有磁力搅拌器、温度计、回流冷凝器、气体进入管、氮气层和气体洗涤瓶的 100ml 三颈圆底烧瓶中装入在 1.8ml 乙醇和 50ml 1,4-二噁烷的混合物中的 1.09g (5.0 毫摩尔) 二苯并呋喃-2,8-二腈 (根据 S. Wang, Eur. J. Med. Chem. 34, 215 (1999) 制备), 并用 EtOH/CO₂ 浴冷却至 0℃, 然后引入 HCl 气体直至饱和。其后将烧瓶密封, 将白色悬浮液加热至 RT 并搅拌 48 小时。随后将干 N₂ 吹入悬浮液中直至废气中不再可检测到 HCl。加入 25ml 叔丁基甲基醚并过滤浅黄色悬浮液。将残余物用每次 25ml 叔丁基甲基醚洗涤两次, 然后悬浮于 40ml 2M H₃乙醇溶液中并在 60℃ 下搅拌 18 小时。随后将悬浮液冷却并将干 N₂ 吹入悬浮液中直至废气中不再可检测到 NH₃。然后将它用冰浴冷却并在此引入 HCl 气体直至饱和。其后将它再次用干 N₂ 吹出, 过滤米色悬浮液并用总计 25ml 冰冷 EtOH 的份数洗涤。将残余物在 50℃ /125 毫巴下干燥过夜。这得到 1.71g (99.2% 理论值) 作为米色晶体的二苯并呋喃-2,8-双脒氢氯化物。

[1021] ¹H NMR (DMSO, 300MHz) :

[1022] 8.90-8.75 (m, 2H), 8.25-8.00 (m, 4H)。

[1023] 步骤 2

[1024] 首先将具有磁力搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气层的 100ml 三颈圆底烧瓶中装入 40ml 甲醇并用冰浴冷却至 0℃, 同时搅拌。随后在 10 分钟内按份加入 2.85g (25.4 毫摩尔) 叔丁醇钾。首先将具有磁力搅拌器、温度计、滴液漏斗、回流冷凝器和氮气层的 250ml 三颈圆底烧瓶中装入 60ml 甲醇, 然后加入 1.7g 二苯并呋喃-2,8-双脒氢氯化物和 4.08g (19 毫摩尔) 亚苄基苯乙酮, 同时搅拌。将米色悬浮液加热至回流, 然后在 5 分钟内逐滴加入预先制备的叔丁醇钾溶液。将米色悬浮液在回流下搅拌过夜。随后将混合物冷却至 0℃ 并过滤, 将残余物用 15ml 冰冷 MeOH 洗涤并用 60ml 水洗涤 3 次, 并在 60℃ /150 毫巴下干燥过夜。这得到 1.59g 作为黄色晶体的 2,8-双(4,6-二苯基-1,4-二氢嘧啶基)二苯并呋喃 (39.6% 理论值)。粗产物不提纯而进一步使用。

[1025] 步骤 3

[1026] 首先将具有磁力搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气层的 100ml 三颈圆底烧瓶中装入在 15ml 邻二氯苯中的 1.59g (2.45 毫摩尔) 2,8-二(4,6-二苯基-1,4-二氢嘧啶基)

二苯并呋喃。将混合物加热至内部温度 50℃,同时搅拌,然后加入 2.41g(9.80 毫摩尔)氯醌。将米褐色悬浮液加热至回流 4 小时,然后逐滴加入 30ml MeOH 以及随后溶于 5ml 水中的 1g NaOH。将茶褐色悬浮液在回流下搅拌 30 分钟,然后用冰浴冷却至 0℃并过滤。将残余物用 20ml MeOH 洗涤 3 次,并用 20ml 热水洗涤 5 次。将米色固体悬浮于 50ml 甲苯中并回流,同时搅拌 30 分钟。这之后冷却至 60℃的内部温度并过滤,将残余物用 10ml 甲苯洗涤两次并在 60℃ /125 毫巴下干燥过夜。这得到 0.85g(55.2% 理论值)作为白色晶体的理想产物。

[1027] HPLC-MS :纯度 99.3%, $[M+1]=629.5m/z$ 。

[1028] 1H NMR($CDCl_3$, 300MHz) :

[1029] 9.41 (s, 2H), 8.89 (d, $J=9Hz$, 2H), 8.35-8.20 (m, 8H), 7.98 (s, 2H), 7.68 (d, $J=9Hz$, 2H), 7.70-7.45 (m, 12H)。