



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117304234 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 29

(21) 申请号 202311258139.1

(22) 申请日 2020.03.26

(30) 优先权数据

62/823,922 2019.03.26 US

62/834,666 2019.04.16 US

62/842,230 2019.05.02 US

62/859,919 2019.06.11 US

62/897,667 2019.09.09 US

62/898,219 2019.09.10 US

62/945,273 2019.12.09 US

16/718,355 2019.12.18 US

16/807,877 2020.03.03 US

(62) 分案原申请数据

202010225945.9 2020.03.26

(71) 申请人 环球展览公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 陈小凡 T·费利塔姆 P·沃洛汉
J·布鲁克斯

皮埃尔-吕克·T·布德罗

C·J·斯坦顿三世

O·特列季亚克 R·尼拉拉普

K·罗尔菲恩 D·威廉姆斯

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

专利代理师 沈鹏

(51) Int.Cl.

C07F 15/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H10K 85/30 (2023.01)

H10K 50/10 (2023.01)

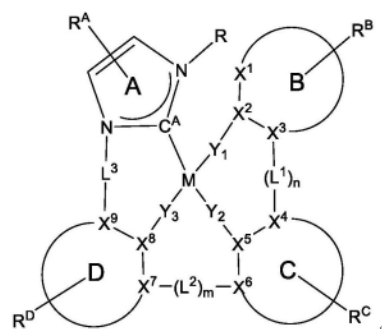
权利要求书14页 说明书138页 附图2页

(54) 发明名称

有机电致发光材料和装置

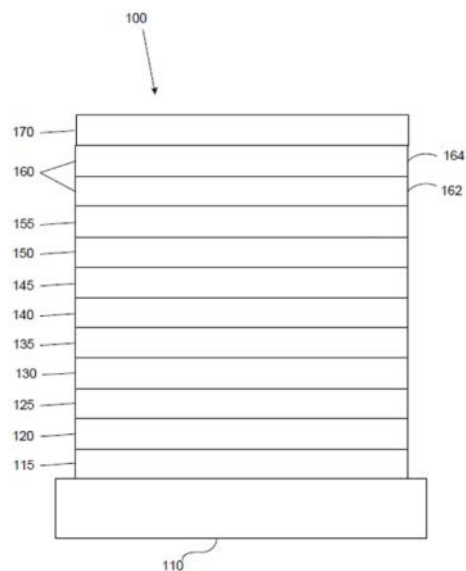
(57) 摘要

本申请涉及有机电致发光材料和装置。本发明公开了具有式I结构的包含咪唑/苯并咪唑碳烯的四齿铂络合物

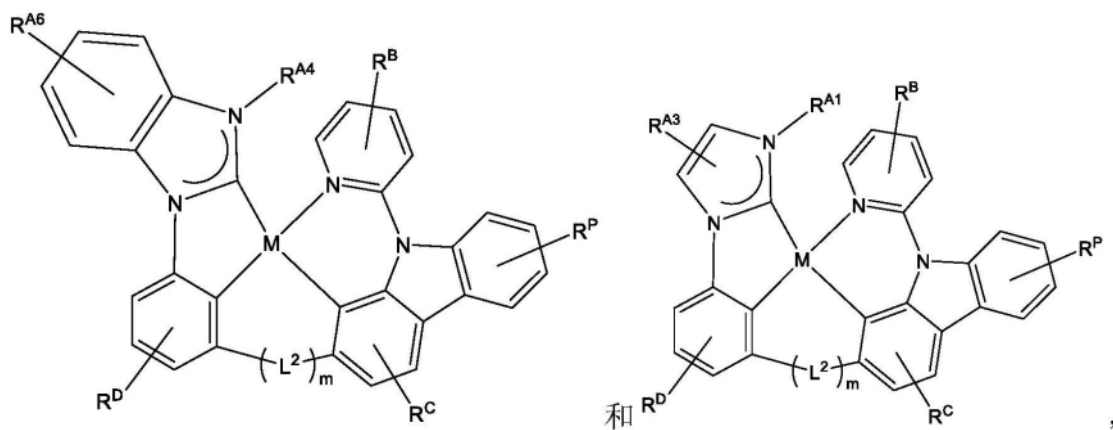


在式I中, M是Pd

或Pt。这些具有本文所公开的特定取代基的铂碳烯是新颖的并且提供磷光发射化合物, 所述化合物展现出可调节的物理性质, 例如升华温度、发射颜色和装置稳定性。



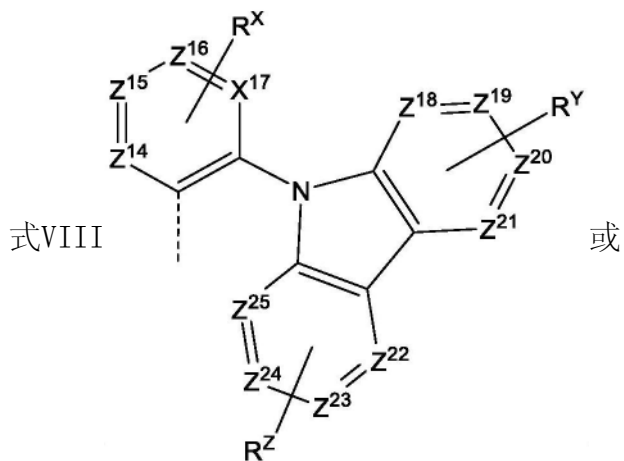
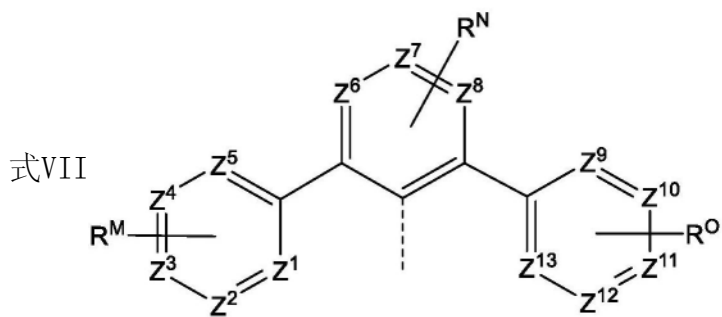
1. 一种化合物,其包含选自由以下组成的群组的式的结构:

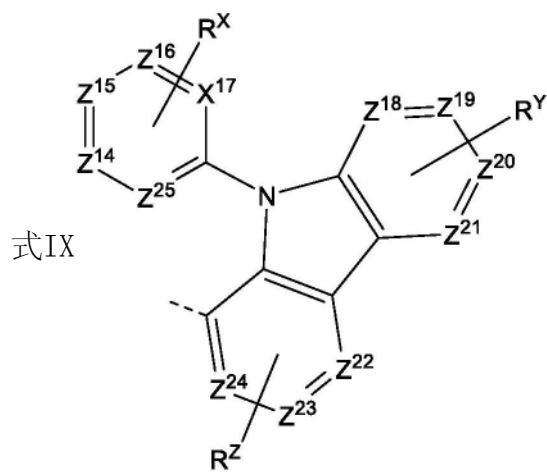


其中,

M为Pd或Pt;

R^{A1} 和 R^{A4} 各自是以下结构





Z^1 、 Z^2 、 Z^4 到 Z^{10} 和 Z^{12} 到 Z^{25} 各自独立地是C； Z^3 和 Z^{11} 各自独立地是C或N；

R^{A3} 、 R^{A6} 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^M 、 R^N 、 R^O 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 各自独立地表示单取代到最大可允许取代，或无取代；

R^{A3} 、 R^{A6} 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^M 、 R^N 、 R^O 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 各自独立地是氢或选自由以下组成的群组的取代基：氘、卤素、 C_{1-15} 烷基、 C_{3-12} 环烷基和其组合；

L^2 选自由以下组成的群组：直接键、O和S；且

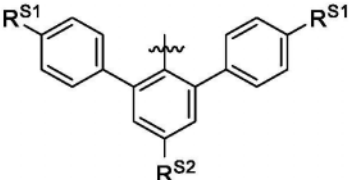
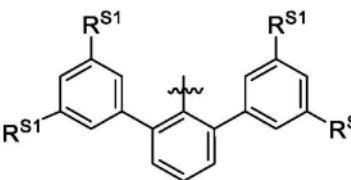
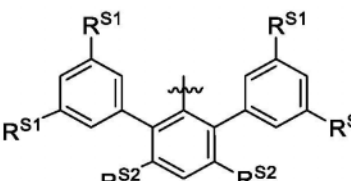
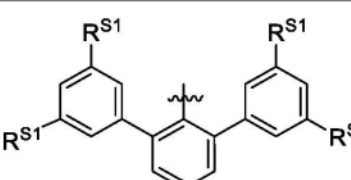
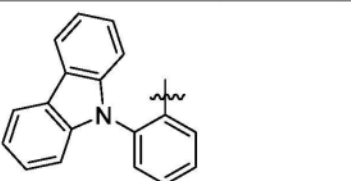
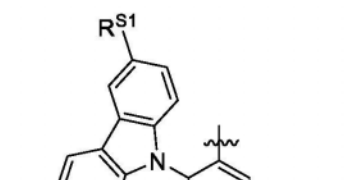
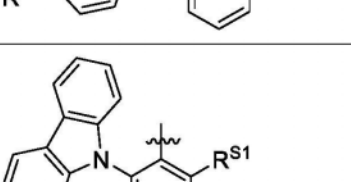
m是0或1。

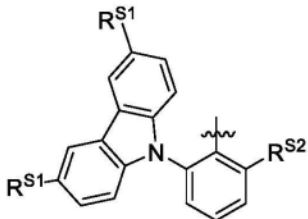
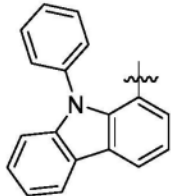
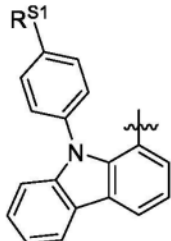
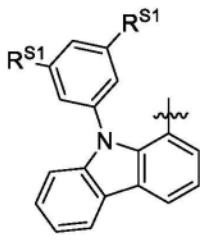
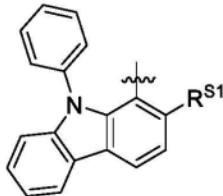
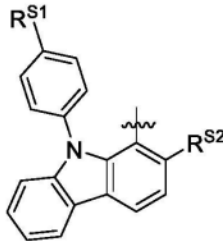
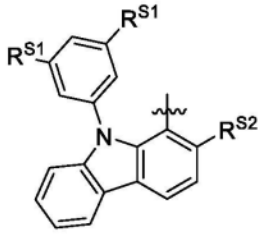
2. 根据权利要求1所述的化合物，所述化合物选自由以下组成的群组：具有式Pt(L_{Cm})(L_{Dn})的化合物y，其中y是由 $y = 25543(m-1) + n$ 定义的整数，其中m是整数1到2428910，且n是整数1到25543，其中 L_{Cm} 具有以下结构：

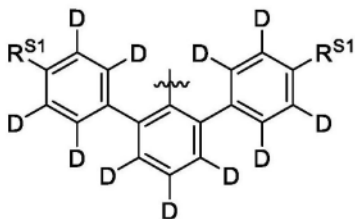
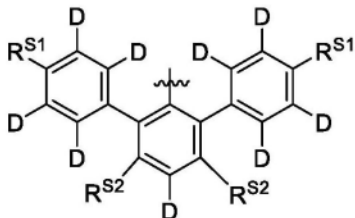
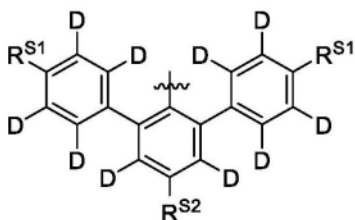
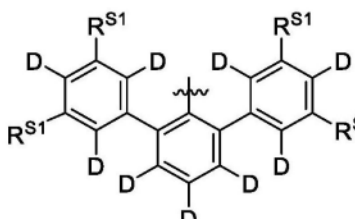
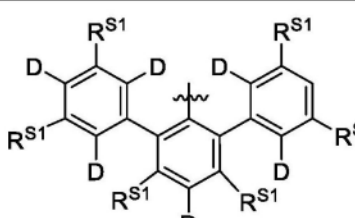
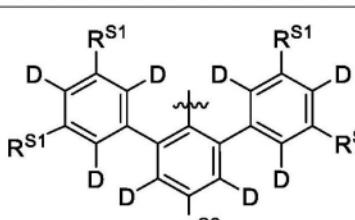
L_{Cm}	L_{Cm} 的结构	Ar^1, R	m
其中 $L_{C662431} - L_{C772835}$ 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 662430$
其中 $L_{C772836} - L_{C883240}$ 具有结构		其中 $R^{A2} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 772835$
其中 $L_{C883241} - L_{C993645}$ 具有结构		其中 $R^{A2} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 883240$
其中 $L_{C2318506} - L_{C2428910}$ 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 2318505$
其中 $L_{C2428910} - L_{C2438910}$ 具有结构		其中 $R^{A1} = B_j$, $R^{A2} = B_k$, 其中 j 和 k 是 47-53、79-82、87 和 88 的整数, 且	$m = 100(j - 1) + k + 2428910$

其中 R_1 到 R_{110405} 具有以下结构:

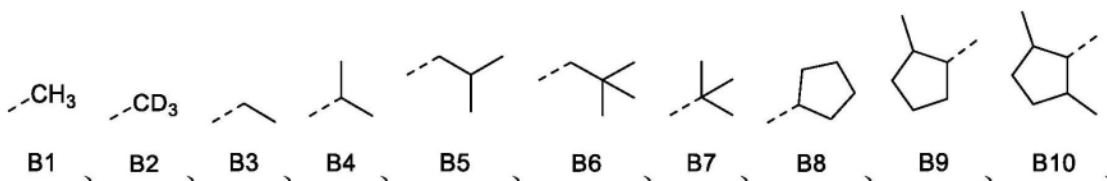
R_j	R_m 的结构	R^{S1}, R^{S2}, R^{S3}	j
其中 $R_1 - R_{100}$ 具有结构		其中 $R^{S1} = B_t$, 其中 t 是 1-41 的整数, 且	$j = t$
其中 $R_{101} - R_{10100}$ 具有结构		其中 $R^{S1} = B_t$, $R^{S2} = B_u$, 其中 t 和 u 是 1-41 的整数, 且	$j = 100(t - 1) + u + 100$

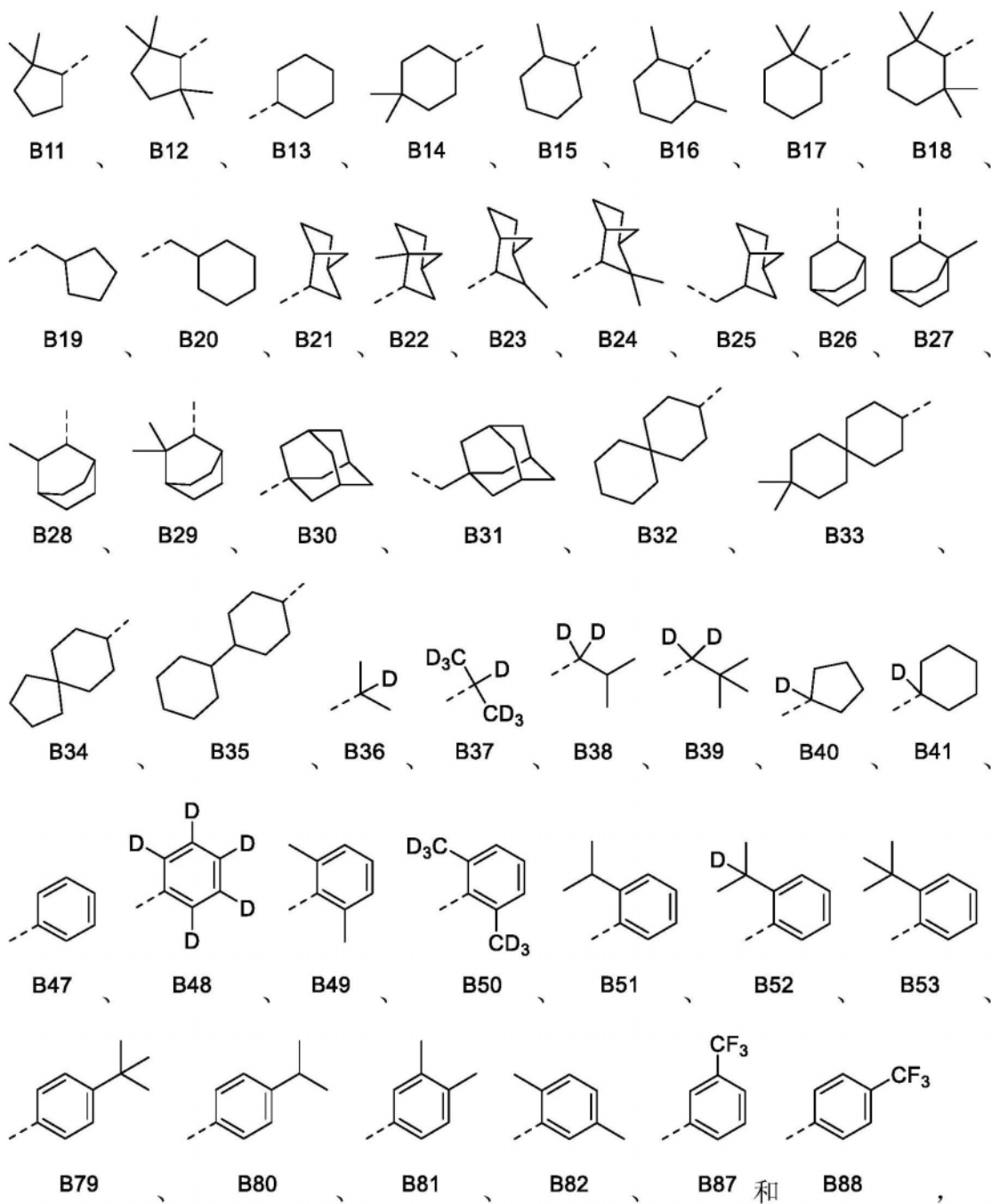
其中 R10101 - R20100 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是 1-41 的整数, 且	$j = 100(t - 1) + u + 10100$
其中 R20101 - R20200 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是 1-41 的整数, 且	$j = t + 20100$
其中 R20201 - R30200 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是 1-41 的整数, 且	$j = 100(t - 1) + u + 20100$
其中 R30201 - R40200 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是 1-41 的整数, 且	$j = 100(t - 1) + u + 30200$
其中 R40402 具有结构			$j = 40402$
其中 R40403 - R40502 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是 1-41 的整数, 且	$j = t + 40402$
其中 R40503 - R40602 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是 1-41 的整数, 且	$j = t + 40502$

其中 R40603 - R50602 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是 1-41 的整数, 且	$j = 100(t - 1) + u + 40602$
其中 R50704 具有结构			$j = 50704$
其中 R50705 - R50804 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是 1-41 的整数, 且	$j = t + 50704$
其中 R50805 - R50904 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是 1-41 的整数, 且	$j = t + 50804$
其中 R50905 - R51004 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是 1-41 的整数, 且	$s = t + 50904$
其中 R51005 - R61004 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是 1-41 的整数, 且	$j = 30(t - 1) + u + 51004$
其中 R61005 - R71004 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是 1-41 的整数, 且	$j = 30(t - 1) + u + 61004$

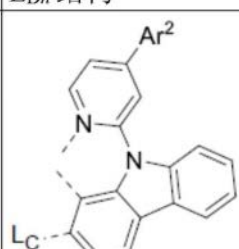
其中 R71206 - R71305 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是 1-41 的整数, 且	$j = t + 71205$
其中 R71306 - R81305 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是 1-41 的整数, 且	$j = 100(t - 1) + u + 71305$
其中 R81306 - R91305 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是 1-41 的整数, 且	$j = 100(t - 1) + u + 81305$
其中 R91306 - R91405 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是 1-41 的整数, 且	$j = t + 91305$
其中 R91406 - R101405 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是 1-41 的整数, 且	$j = 100(t - 1) + u + 91405$
其中 R101406 - R110405 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是 1-41 的整数, 且	$j = 100(t - 1) + u + 101405$

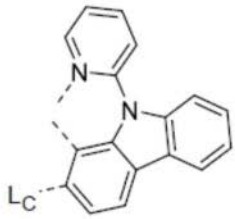
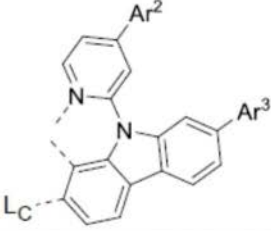
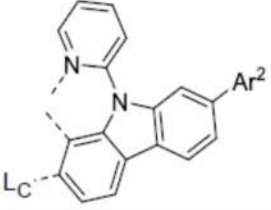
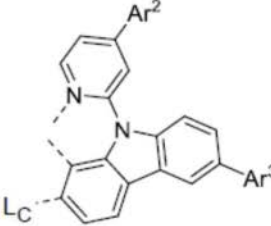
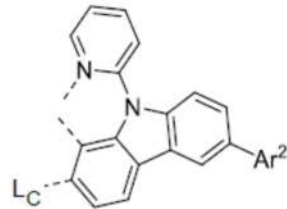
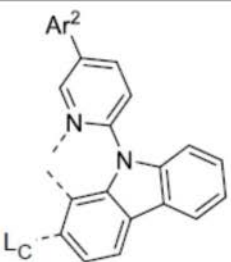
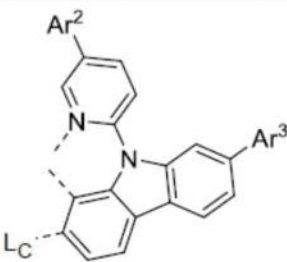
其中B1到B41、B47到B53、B79到B82和B87到B88具有以下结构:





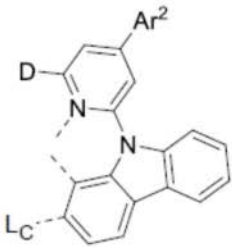
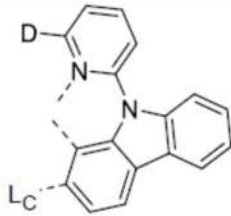
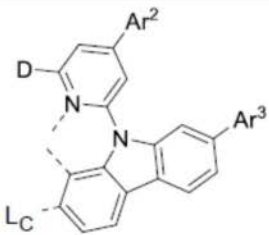
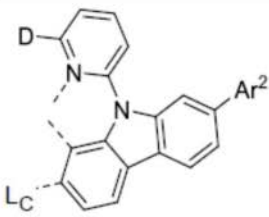
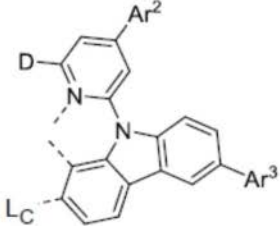
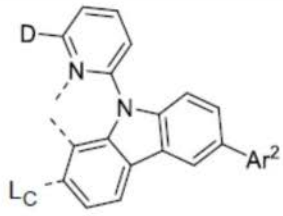
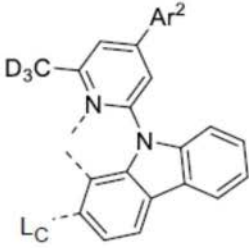
其中 L_{Dn} 具有以下结构:

L_{Dn}	L_{Dn} 结构	Ar^2 、 Ar^3 、 R^2	n
其中 $L_{D1} - L_{D30}$ 具有结构		其中 $Ar^2 = A_j$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j$

其中 LD31 具有结构			$n = 31$
其中 LD32 - LD931 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 31$
其中 LD932 - LD961 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 931$
其中 LD962 - LD1861 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 961$
其中 LD1862 - LD1891 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 1861$
其中 LD1892 - LD1921 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 1891$
其中 LD1922 - LD2821 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 1921$

其中 LD2822 - LD3721 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 2821$
其中 LD3722 - LD4621 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 3721$
其中 LD4622 - LD4651 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 4621$
其中 LD4652 - LD5551 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 4651$
其中 LD5552 - LD5581 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 5551$
其中 LD5582 - LD6481 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 5581$

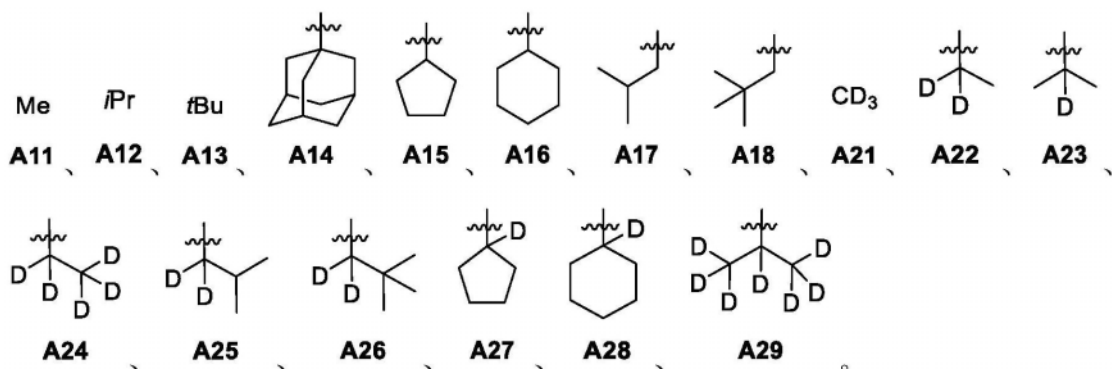
其中 LD6482 - LD7381 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 6481$
其中 LD7382 具有结构			$n = 7382$
其中 LD7383 - LD7412 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 7382$
其中 LD7413 - LD7442 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 7412$
其中 LD7443 - LD7472 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 7442$
其中 LD7473 - LD7502 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 7472$

其中 LD17796 - LD17825 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 17795$
其中 LD17826 具有结构			$n = 17826$
其中 LD17827 - LD18726 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 17826$
其中 LD18727 - LD18756 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 18726$
其中 LD18757 - LD19656 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 18756$
其中 LD19657 - LD19686 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 19656$
其中 LD19687 - LD19716 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 19686$

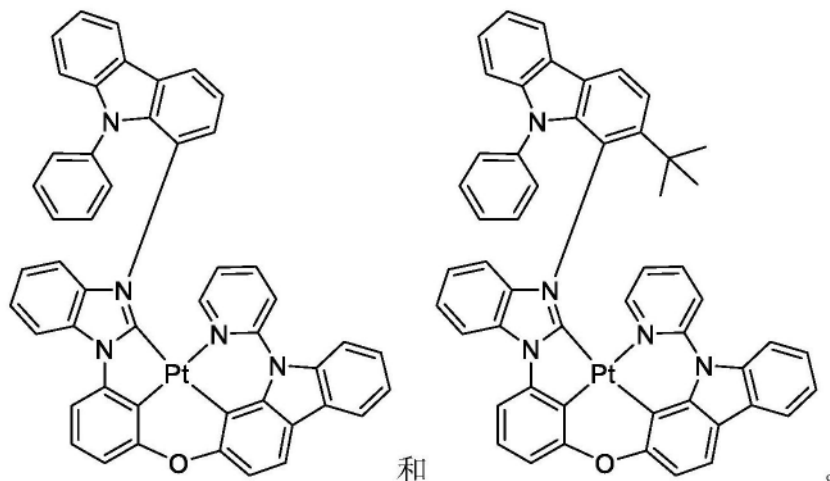
其中 LD19717 具有结构			$n = 19717$
其中 LD19718 - LD20617 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 19717$
其中 LD20618 - LD20647 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 20617$
其中 LD20648 - LD21547 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 20647$
其中 LD21548 - LD21577 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 21547$
其中 LD21578 - LD22477 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 21577$
其中 LD22478 - LD22507 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 22477$

其中 LD22508 - LD23407 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 22507$
其中 LD23408 - LD23437 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 23407$
其中 LD23438 - LD24337 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 23437$
其中 LD24338 - LD24367 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 24337$
其中 LD24368 - LD25267 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且 m 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = 30(j - 1) + m + 24367$
其中 LD25268 - LD25297 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是 11-18 和 21-29 的整数, 且	$n = j + 25267$

其中A11到A18和A21到A29具有以下结构:



3. 根据权利要求1所述的化合物,其中所述化合物选自由以下组成的群组:



4. 一种有机发光装置OLED,其包含:

阳极;

阴极;以及

安置在所述阳极与所述阴极之间的有机层,所述有机层包含根据权利要求1-3中任一项所述的化合物。

5. 一种消费型产品,其包含有机发光装置OLED,所述有机发光装置包含:

阳极;

阴极;以及

安置在所述阳极与所述阴极之间的有机层,所述有机层包含根据权利要求1-3中任一项所述的化合物。

有机电致发光材料和装置

[0001] 本申请是申请日为2020年3月26日,申请号为202010225945.9,发明名称为“有机电致发光材料和装置”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及供用作发射体的化合物;和包括其的装置,如有机发光二极管。

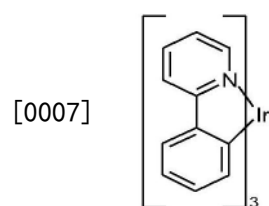
背景技术

[0003] 出于多种原因,利用有机材料的光电装置变得越来越受欢迎。用于制造所述装置的许多材料相对较为便宜,因此有机光电装置具有优于无机装置的成本优势的潜力。另外,有机材料的固有性质(例如其柔性)可以使其较适用于特定应用,如在柔性衬底上的制造。有机光电装置的实例包括有机发光二极管/装置(OLED)、有机光电晶体管、有机光伏电池和有机光电检测器。对于OLED,有机材料可以具有优于常规材料的性能优势。举例来说,有机发射层发射光的波长通常可以容易地用适当的掺杂剂来调节。

[0004] OLED利用有机薄膜,其在电压施加于装置上时会发射光。OLED正成为用于如平板显示器、照明和背光的应用中的日益受关注的技术。美国专利第5,844,363号、第6,303,238号和第5,707,745号中描述若干OLED材料和配置,所述专利以全文引用的方式并入本文中。

[0005] 磷光发射分子的一个应用是全色显示器。针对此类显示器的行业标准需要适合于发射特定颜色(称为“饱和”色)的像素。具体来说,这些标准需要饱和红色、绿色和蓝色像素。或者,OLED可经设计以发射白光。在常规液晶显示器中,使用吸收滤光器过滤来自白色背光的发射以产生红色、绿色和蓝色发射。相同技术也可以用于OLED。白色OLED可以是单EML装置或堆叠结构。可以使用所属领域中所熟知的CIE坐标来测量色彩。

[0006] 绿色发射分子的一个实例是三(2-苯基吡啶)铱,表示为Ir(ppy)₃,其具有以下结构:



[0008] 在这个图和下文的图中,我们以直线形式描绘氮与金属(此处是Ir)的配价键。

[0009] 如本文所用,术语“有机”包括可以用于制造有机光电装置的聚合材料和小分子有机材料。“小分子”是指并非聚合物的任何有机材料,并且“小分子”可能实际上相当大。在一些情况下,小分子可以包括重复单元。举例来说,使用长链烷基作为取代基并不会将某一分子从“小分子”类别中去除。小分子还可以并入聚合物中,例如作为聚合物主链上的侧接基团或作为主链的一部分。小分子还可以充当树枝状聚合物的核心部分,所述树枝状聚合物由一系列构建在核心部分上的化学壳层组成。树枝状聚合物的核心部分可以是荧光或磷光小分子发射体。树枝状聚合物可以是“小分子”,并且认为当前在OLED领域中使用的所有树枝状聚合物都是小分子。

[0010] 如本文所用,“顶部”意指离衬底最远,而“底部”意指最靠近衬底。在第一层被描述为“安置于”第二层“上方”的情况下,第一层被安置于离基板较远处。除非规定第一层“与”第二层“接触”,否则第一与第二层之间可以存在其它层。举例来说,即使阴极和阳极之间存在各种有机层,仍可以将阴极描述为“安置于”阳极“上方”。

[0011] 如本文所用,“溶液可处理”意指能够以溶液或悬浮液的形式在液体介质中溶解、分散或传输和/或从液体介质沉积。

[0012] 当认为配体直接促成发射材料的光敏性质时,所述配体可以被称为“光敏性的”。当认为配体并不促成发射材料的光敏性质时,所述配体可以被称为“辅助性的”,但辅助性配体可以改变光敏性配体的性质。

[0013] 如本文所用,并且如所属领域的技术人员通常将理解,如果第一能级较接近真空能级,那么第一“最高占用分子轨道”(Highest Occupied Molecular Orbital,HOMO)或“最低未占用分子轨道”(Lowest Unoccupied Molecular Orbital,LUMO)能级“大于”或“高于”第二HOMO或LUMO能级。由于将电离电位(IP)测量为相对于真空能级的负能量,因此较高HOMO能级对应于具有较小绝对值的IP(较不负(less negative)的IP)。类似地,较高LUMO能级对应于具有较小绝对值的电子亲和性(EA)(较不负的EA)。在顶部是真空能级的常规能级图上,材料的LUMO能级高于相同材料的HOMO能级。“较高”HOMO或LUMO能级表现为比“较低”HOMO或LUMO能级更靠近这个图的顶部。

[0014] 如本文所用,并且如所属领域的技术人员通常将理解,如果第一功函数具有较高绝对值,那么第一功函数“大于”或“高于”第二功函数。因为通常将功函数测量为相对于真空能级的负数,所以这意指“较高”功函数是更负的(more negative)。在顶部是真空能级的常规能级图上,“较高”功函数经说明为在向下方向上离真空能级较远。因此,HOMO和LUMO能级的定义遵循与功函数不同的定则。

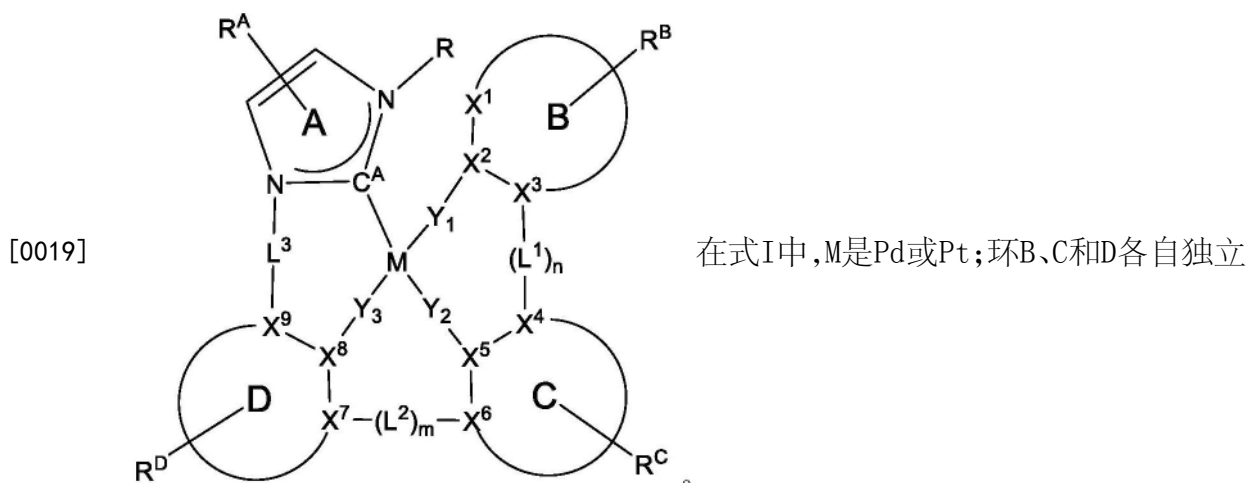
[0015] 关于OLED和上文所述的定义的更多细节可以见于美国专利第7,279,704号中,所述专利以全文引用的方式并入本文中。

发明内容

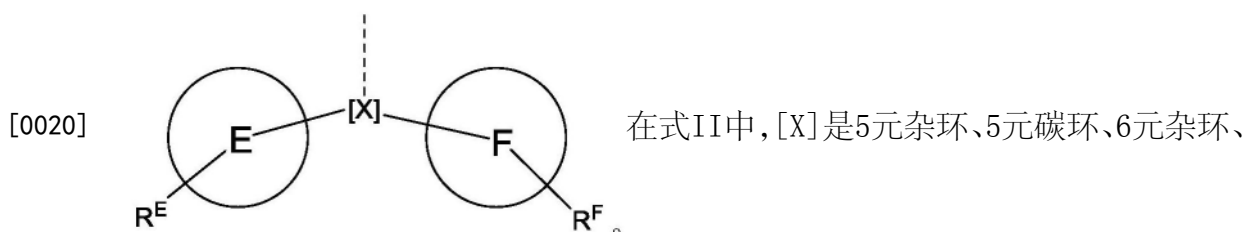
[0016] 碳烯碳具有化学反应性,并可能在分子内和分子间与相邻基团形成C-C键。此过程可能导致化合物降解并缩短OLED装置的寿命。在本发明中,引入大体积基团以防止碳烯碳与主体分子之间的任何分子间紧密接触。同时,引入的大体积基团不能太靠近碳烯碳,以避免分子内相互作用。通过将这两个准则整合到复杂的设计中,很可能会实现较长的装置寿命,尤其是对于蓝色发射体来说。

[0017] 公开了包含咪唑/苯并咪唑碳烯的四齿铂络合物。这些具有本文公开的特定取代基的铂碳烯是新颖的,并且提供了磷光发射化合物,所述化合物展现出可调节的物理性质,例如升华温度、发射颜色和装置稳定性。这些化合物可用于OLED应用。

[0018] 公开了一种式I化合物

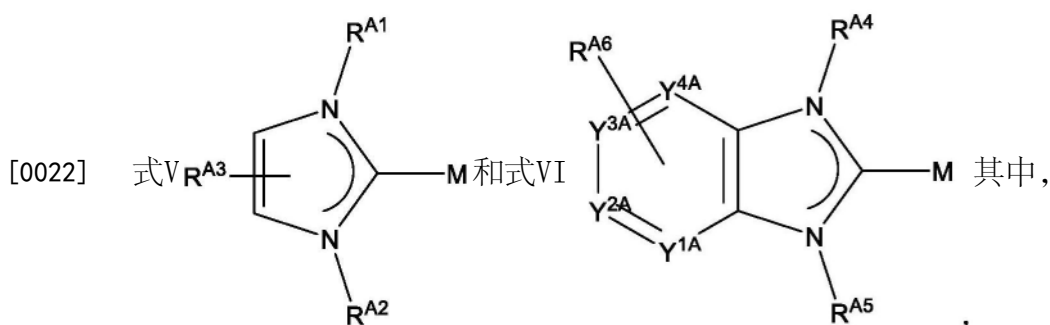


地是5元或6元碳环或杂环; X^1 到 X^9 各自独立地是C或N; Y_1 到 Y_3 各自独立地选自由直接键、O和S组成的群组; Y_1 到 Y_3 中的至少一个是直接键; C^A 是碳烯碳; L^1 到 L^3 各自独立地选自由以下组成的群组: 直接键、O、S、 $CR'R''$ 、 $SiR'R''$ 、 BR' 和 NR' 、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基; m 和 n 各自独立地是0或1; m 和 n 中的至少一个是1; R 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个包含具有式II结构的基团



6元碳环或包含两个或更多个稠合环的稠合杂环或碳环系统; 且环E和F各自独立地是5元或6元碳环或杂环。在式I和式II中, R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 和 R^F 各自独立地表示单取代到最大可允许取代, 或无取代; R 、 R' 、 R'' 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 和 R^F 各自独立地是氢或选自由本文所定义的一般取代基组成的群组的取代基; 任意相邻的取代基可以接合或稠合成环; R 和 R^B 取代基可以接合形成环; 且具有式II结构的基团的分子量大于或等于395克/摩尔。

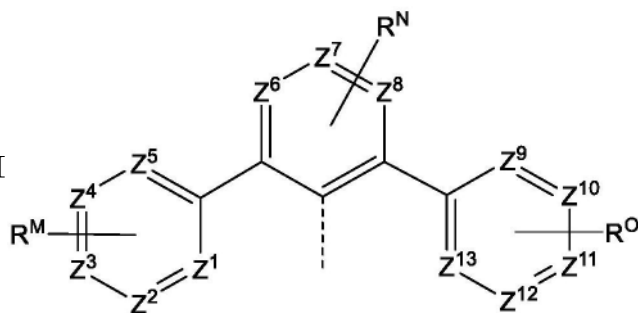
[0021] 在另一实施例中, 公开了一种化合物, 其包含选自由以下组成的群组的结构:



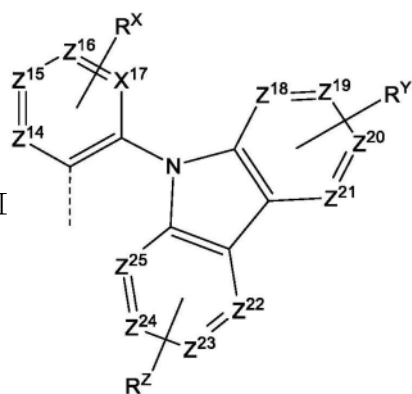
[0023] M选自由以下组成的群组: Os、Pd、Pt、Ir、Cu和Au;

[0024] R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 或 R^{A6} 中的至少一个是以下结构

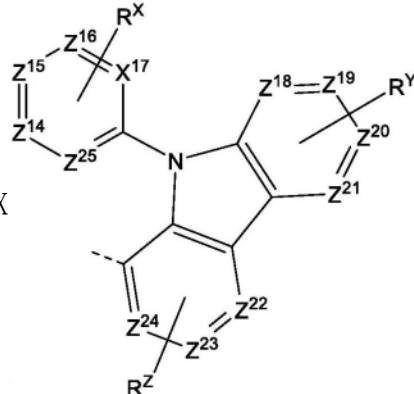
[0025] 式VII



[0026] 式VIII



或式IX

[0027] Y^{1A} 到 Y^{4A} 各自独立地是C或N;[0028] Y^{1A} 到 Y^{4A} 中的不超过两个是N;[0029] Z^1 到 Z^{25} 各自独立地是C或N;[0030] Z^1 到 Z^{25} 在同一环中不能有连续三个是N;[0031] R^{A3} 、 R^{A6} 、 R^M 、 R^N 、 R^O 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 各自独立地表示单取代到最大可允许取代,或无取代;

[0032] R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A3} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 、 R^{A6} 、 R^M 、 R^N 、 R^O 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 各自独立地是氢或选自由以下组成的群组的取代基:氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羧酸、醚、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基、硼基和其组合;

[0033] M可以与其它配体配位;

[0034] 任意两个取代基可以接合或稠合形成环;且

[0035] 条件是当所述化合物是式V,且 R^{A1} 和 R^{A2} 中的一个是式VII时,则 R^M 、 R^N 和 R^O 中的至少一个选自由以下组成的群组:氘、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和其组合。

[0036] 还公开了一种OLED,其在其中的有机层中包含本公开的化合物中的至少一种。

[0037] 还公开了一种消费型产品,其包含此类OLED。

附图说明

[0038] 图1展示一种有机发光装置。

[0039] 图2展示不具有独立电子传输层的倒置式有机发光装置。

具体实施方式

[0040] 一般来说,OLED包含至少一个有机层,其安置于阳极与阴极之间并且与阳极和阴极电连接。当施加电流时,阳极注入空穴并且阴极注入电子到有机层中。所注入的空穴和电

子各自携带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴定位在同一分子上时,形成“激子”,其为具有激发能态的定域电子-空穴对。当激子通过光发射机制弛豫时,发射光。在一些情况下,激子可以定位于准分子(excimer)或激态复合物上。非辐射机制(如热弛豫)也可能发生,但通常被视为不合需要的。

[0041] 最初的OLED使用从单态发射光(“荧光”)的发射分子,如例如美国专利第4,769,292号中所公开,其以全文引用的方式并入。荧光发射通常在小于10纳秒的时帧内发生。

[0042] 最近,已经展示了具有从三重态发射光(“磷光”)的发射材料的OLED。巴尔多(Baldo)等人,“来自有机电致发光装置的高效磷光发射(Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices)”,自然(Nature),第395卷,151-154,1998(“巴尔多-I”);和巴尔多等人,“基于电致磷光的极高效绿色有机发光装置(Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence)”,应用物理快报(Appl.Phys.Lett.),第75卷,第3,4-6期(1999)(“巴尔多-II”),所述文献以全文引用的方式并入。美国专利第7,279,704号第5-6栏中更详细地描述磷光,所述专利以引用的方式并入。

[0043] 图1展示有机发光装置100。图不一定按比例绘制。装置100可以包括衬底110、阳极115、空穴注入层120、空穴传输层125、电子阻挡层130、发射层135、空穴阻挡层140、电子传输层145、电子注入层150、保护层155、阴极160和阻挡层170。阴极160是具有第一导电层162和第二导电层164的复合阴极。装置100可以通过按顺序沉积所述层来制造。这些各种层和实例材料的性质和功能在US 7,279,704第6-10栏中更详细地描述,所述专利以引用的方式并入。

[0044] 可以得到这些层中的每一个的更多实例。举例来说,柔性并且透明的衬底-阳极组合公开于美国专利第5,844,363号中,所述专利以全文引用的方式并入。经p掺杂的空穴传输层的实例是以50:1的摩尔比掺杂有F₄-TCNQ的m-MTDATA,如美国专利申请公开第2003/0230980号中所公开,所述专利以全文引用的方式并入。发光和主体材料的实例公开于汤普森(Thompson)等人的美国专利第6,303,238号中,所述专利以全文引用的方式并入。经n掺杂的电子传输层的实例是以1:1的摩尔比掺杂有Li的BPhen,如美国专利申请公开第2003/0230980号中所公开,所述公开案以全文引用的方式并入。以全文引用的方式并入的美国专利第5,703,436号和第5,707,745号公开了阴极的实例,所述阴极包括具有含上覆的透明、导电、溅镀沉积的ITO层的金属(如Mg:Ag)薄层的复合阴极。阻挡层的理论和使用更详细地描述于美国专利第6,097,147号和美国专利申请公开第2003/0230980号中,所述专利以全文引用的方式并入。注入层的实例提供于美国专利申请公开第2004/0174116号中,其以全文引用的方式并入。保护层的描述可以见于美国专利申请公开第2004/0174116号中,其以全文引用的方式并入。

[0045] 图2展示倒置式OLED 200。所述装置包括衬底210、阴极215、发射层220、空穴传输层225和阳极230。装置200可以通过按顺序沉积所述层来制造。因为最常见OLED配置具有安置于阳极上方的阴极,并且装置200具有安置于阳极230下的阴极215,所以装置200可以被称为“倒置式”OLED。可以在装置200的对应层中使用与关于装置100所述的那些材料类似的材料。图2提供如何可以从装置100的结构省去一些层的一个实例。

[0046] 图1和2中所说明的简单分层结构借助于非限制性实例提供,并且应理解本发明的

实施例可以与各种其它结构结合使用。所描述的具体材料和结构本质上是示范性的,并且可以使用其它材料和结构。可以通过以不同方式组合所述的各种层来获得功能性OLED,或可以基于设计、性能和成本因素完全省略各层。也可以包括未具体描述的其它层。可以使用除具体描述的材料以外的材料。尽管本文中所提供的许多实例将各种层描述为包括单一材料,但应理解,可以使用材料的组合,如主体和掺杂剂的混合物,或更一般来说,混合物。此外,所述层可以具有各种子层。本文中给予各种层的名称并不意图具有严格限制性。举例来说,在装置200中,空穴传输层225传输空穴并且将空穴注入到发射层220中,并且可以被描述为空穴传输层或空穴注入层。在一个实施例中,可以将OLED描述为具有安置于阴极与阳极之间的“有机层”。这一有机层可以包含单个层,或可以进一步包含如例如关于图1和2所述的不同有机材料的多个层。

[0047] 还可以使用未具体描述的结构和材料,例如包含聚合材料的OLED (PLED),例如弗兰德(Friend)等人的美国专利第5,247,190号中所公开,所述专利以全文引用的方式并入。借助于另一实例,可以使用具有单个有机层的OLED。OLED可以堆叠,例如如在以全文引用的方式并入的福利斯特(Forrest)等人的美国专利第5,707,745号中所述。OLED结构可以偏离图1和2中所说明的简单分层结构。举例来说,衬底可以包括有角度的反射表面以改进出耦(out-coupling),例如如在福利斯特等人的美国专利第6,091,195号中所述的台式结构,和/或如在布尔维克(Bulovic)等人的美国专利第5,834,893号中所述的凹点结构,所述专利以全文引用的方式并入。

[0048] 除非另外规定,否则可以通过任何合适的方法来沉积各个实施例的层中的任一个。对于有机层,优选方法包括热蒸发、喷墨(如以全文引用的方式并入的美国专利第6,013,982号和第6,087,196号中所述)、有机气相沉积(OVPD)(如以全文引用的方式并入的福利斯特等人的美国专利第6,337,102号中所述)和通过有机蒸气喷射印刷(OVJP)的沉积(如以全文引用的方式并入的美国专利第7,431,968号中所述)。其它合适的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的工艺。基于溶液的工艺优选在氮气或惰性气氛中进行。对于其它层,优选的方法包括热蒸发。优选的图案化方法包括通过掩模的沉积、冷焊(如以全文引用的方式并入的美国专利第6,294,398号和第6,468,819号中所述)和与例如喷墨和有机蒸气喷射印刷(OVJP)的沉积方法中的一些方法相关联的图案化。还可以使用其它方法。可以将待沉积的材料改性以使其与具体沉积方法相适合。举例来说,可以在小分子中使用支链或非支链并且优选含有至少3个碳的例如烷基和芳基的取代基来增强其经受溶液处理的能力。可以使用具有20个或更多个碳的取代基,并且3到20个碳是优选范围。具有不对称结构的材料可以比具有对称结构的材料具有更好的溶液可处理性,因为不对称材料可能具有更低的再结晶倾向性。可以使用树枝状聚合物取代基来增强小分子经受溶液处理的能力。

[0049] 根据本发明实施例制造的装置可以进一步任选地包含阻挡层。阻挡层的一个用途是保护电极和有机层免受暴露于包括水分、蒸气和/或气体等的环境中的有害物质的损害。阻挡层可以沉积在衬底、电极上,沉积在衬底、电极下或沉积在衬底、电极旁,或沉积在装置的任何其它部分(包括边缘)上。阻挡层可以包含单个层或多个层。阻挡层可以通过各种已知的化学气相沉积技术形成,并且可以包括具有单一相的组合物和具有多个相的组合物。任何合适的材料或材料组合都可以用于阻挡层。阻挡层可以并有无机化合物或有机化合物或两者。优选的阻挡层包含聚合材料与非聚合材料的混合物,如以全文引用的方式并入

本文中的美国专利第7,968,146号、PCT专利申请第PCT/US2007/023098号和第PCT/US2009/042829号中所述。为了被视为“混合物”，构成阻挡层的前述聚合物材料和非聚合物材料应在相同反应条件下沉积和/或同时沉积。聚合物材料与非聚合物材料的重量比可以在95:5到5:95范围内。聚合物材料和非聚合物材料可以由同一前体材料产生。在一个实例中，聚合物材料与非聚合物材料的混合物基本上由聚合硅和无机硅组成。

[0050] 根据本发明的实施例而制造的装置可以并入到多种多样的电子组件模块(或单元)中,所述电子组件模块可以并入到多种电子产品或中间组件中。所述电子产品或中间组件的实例包括可以为终端用户产品制造商所利用的显示屏、照明装置(如离散光源装置或照明面板)等。所述电子组件模块可以任选地包括驱动电子装置和/或电源。根据本发明的实施例而制造的装置可以并入到多种多样的消费型产品中,所述消费型产品具有一或多个电子组件模块(或单元)并入于其中。公开一种包含OLED的消费型产品,所述OLED在OLED中的有机层中包括本公开的化合物。所述消费型产品应包括含一或多个光源和/或某种类型的视觉显示器中的一或多个的任何种类的产品。所述消费型产品的一些实例包括平板显示器、曲面显示器、计算机监视器、医疗监视器、电视机、告示牌、用于内部或外部照明和/或发信号的灯、平视显示器、全透明或部分透明的显示器、柔性显示器、可卷曲显示器、可折叠显示器、可拉伸显示器、激光打印机、电话、蜂窝电话、平板电脑、平板手机、个人数字助理(PDA)、可佩戴装置、膝上型计算机、数码相机、摄像机、取景器、微型显示器(对角线小于2英寸的显示器)、3-D显示器、虚拟现实或增强现实显示器、交通工具、包含多个平铺在一起的显示器的视频墙、剧院或体育馆屏幕、光疗装置,和指示牌。可以使用各种控制机制来控制根据本发明而制造的装置,包括无源矩阵和有源矩阵。意图将所述装置中的许多装置用于对人类来说舒适的温度范围中,例如18摄氏度到30摄氏度,并且更优选在室温下(20-25摄氏度),但可以在这一温度范围外(例如-40摄氏度到+80摄氏度)使用。

[0051] 本文所述的材料和结构可以应用于除OLED以外的装置中。举例来说,如有机太阳能电池和有机光电检测器的其它光电装置可以采用所述材料和结构。更一般来说,如有机晶体管的有机装置可以采用所述材料和结构。

[0052] 术语“卤”、“卤素”和“卤基”可互换地使用并且指氟、氯、溴和碘。

[0053] 术语“酰基”是指被取代的羰基(C(O)-R_s)。

[0054] 术语“酯”是指被取代的氧基羰基(-O-C(O)-R_s或-C(O)-O-R_s)基团。

[0055] 术语“醚”是指-OR_s基团。

[0056] 术语“硫基”或“硫醚”可互换地使用并且指-SR_s基团。

[0057] 术语“亚磺酰基”是指-S(O)-R_s基团。

[0058] 术语“磺酰基”是指-SO₂-R_s基团。

[0059] 术语“膦基”是指-P(R_s)₃基团,其中每个R_s可以相同或不同。

[0060] 术语“硅烷基”是指-Si(R_s)₃基团,其中每个R_s可以相同或不同。

[0061] 术语“硼基”是指-B(R_s)₂基团或其路易斯加合物-B(R_s)₃基团,其中R_s可以相同或不同。

[0062] 在上述每一个中,R_s可以是氢或选自由以下组成的群组的取代基:氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基和其组合。优选的R_s选自由以下组成的群组:烷基、环烷基、芳基、杂芳基和

其组合。

[0063] 术语“烷基”是指并且包括直链和支链烷基。优选的烷基是含有一到十五个碳原子的烷基,并且包括甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基等。另外,烷基任选地被取代。

[0064] 术语“环烷基”是指并且包括单环、多环和螺烷基。优选的环烷基为含有3到12个碳原子的环烷基,并且包括环丙基、环戊基、环己基、双环[3.1.1]庚基、螺[4.5]癸基、螺[5.5]十一烷基、金刚烷基等。另外,环烷基任选地被取代。

[0065] 术语“杂烷基”或“杂环烷基”分别指烷基或环烷基,其具有至少一个被杂原子置换的碳原子。任选地,所述至少一个杂原子选自O、S、N、P、B、Si和Se,优选地O、S或N。另外,杂烷基或杂环烷基任选地被取代。

[0066] 术语“烯基”是指并且包括直链和支链烯基。烯基基本上是在烷基链中包括至少一个碳-碳双键的烷基。环烯基基本上是在环烷基环中包括至少一个碳-碳双键的环烷基。如本文所用的术语“杂烯基”是指至少一个碳原子被杂原子置换的烯基。任选地,所述至少一个杂原子选自O、S、N、P、B、Si和Se,优选地O、S或N。优选的烯基、环烯基或杂烯基是含有二到十五个碳原子的那些。另外,烯基、环烯基或杂烯基任选地被取代。

[0067] 术语“炔基”是指并且包括直链和支链炔基。优选的炔基是含有二到十五个碳原子的炔基。另外,炔基任选地被取代。

[0068] 术语“芳烷基”或“芳基烷基”可互换地使用并且是指被芳基取代的烷基。另外,芳烷基任选地被取代。

[0069] 术语“杂环基”是指并且包括含有至少一个杂原子的芳香族和非芳香族环状基团。任选地,所述至少一个杂原子选自O、S、N、P、B、Si和Se,优选地O、S或N。芳香族杂环基可与杂芳基互换使用。优选的非芳香族杂环基是含有包括至少一个杂原子的3到7个环原子的杂环基,并且包括环胺,如吗啉基、哌啶基、吡咯烷基等,和环醚/硫醚,如四氢呋喃、四氢吡喃、四氢噻吩等。另外,杂环基可以是任选被取代的。

[0070] 术语“芳基”是指并且包括单环芳香族烃基和多环芳香族环系统。多环可以具有其中两个碳为两个邻接环(所述环是“稠合的”)共用的两个或更多个环,其中所述环中的至少一个是芳香族烃基,例如其它环可以是环烷基、环烯基、芳基、杂环和/或杂芳基。优选的芳基是含有六到三十个碳原子、优选六到二十个碳原子、更优选六到十二个碳原子的芳基。尤其优选的是具有六个碳、十个碳或十二个碳的芳基。合适的芳基包括苯基、联苯、联三苯、三亚苯、四亚苯、萘、蒽、蒾、菲、芴、芘、蒹、芘和藿,优选苯基、联苯、联三苯、三亚苯、芴和萘。另外,芳基任选地被取代。

[0071] 术语“杂芳基”是指并且包括了包括至少一个杂原子的单环芳香族基团和多环芳香族环系统。杂原子包括但不限于O、S、N、P、B、Si和Se。在许多情况下,O、S或N是优选的杂原子。单环杂芳香族系统优选是具有5或6个环原子的单环,并且环可以具有一到六个杂原子。杂多环系统可以具有其中两个原子为两个邻接环(所述环是“稠合的”)共用的两个或更多个环,其中所述环中的至少一个是杂芳基,例如其它环可以是环烷基、环烯基、芳基、杂环和/或杂芳基。杂多环芳香族环系统可以在多环芳香族环系统的每个环上具有一到六个杂原子。优选的杂芳基是含有三到三十个碳原子、优选三到二十个碳原子、更优选三到十二个

碳原子的杂芳基。合适的杂芳基包括二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、咪唑、吡啶并咪唑、吡啶基咪唑、吡咯并二吡啶、吡啶、咪唑、三唑、噁唑、噻唑、噁二唑、噁三唑、二噁唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁噻嗪、噁二嗪、吡啶、苯并咪唑、吡唑、吡啶噻唑、苯并噻唑、苯并异噻唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹唑啉、喹喔啉、茶啉、酞嗪、喋啉、氧杂蒽(xanthene)、吡啶、吩嗪、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并呋喃并吡啶、呋喃并二吡啶、苯并噻吩并吡啶、噻吩并二吡啶、苯并硒吩并吡啶和硒吩并二吡啶,优选二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、咪唑、吡啶并咪唑、咪唑、吡啶、三嗪、苯并咪唑、1,2-氮杂硼烷、1,3-氮杂硼烷、1,4-氮杂硼烷、硼氮炔和其氮杂类似物。另外,杂芳基任选地被取代。

[0072] 在上面列出的芳基和杂芳基中,三亚苯、萘、蒽、二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、咪唑、吡啶并咪唑、咪唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、三嗪和苯并咪唑以及其各自对应的氮杂类似物尤其受到关注。

[0073] 如本文所用的术语烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳烷基、杂环基、芳基和杂芳基独立地为未取代的或独立地被一或多个一般取代基取代。

[0074] 在许多情况下,一般取代基选自自由以下组成的群组:氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羧酸、醚、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基、硼基和其组合。

[0075] 在一些情况下,优选的一般取代基选自自由以下组成的群组:氘、氟、烷基、环烷基、杂烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、芳基、杂芳基、腈、异腈、硫基、硼基和其组合。

[0076] 在一些情况下,更优选的一般取代基选自自由以下组成的群组:氘、氟、烷基、环烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、硅烷基、芳基、杂芳基、硫基和其组合。

[0077] 在其它情况下,最优选的一般取代基选自自由以下组成的群组:氘、氟、烷基、环烷基、芳基、杂芳基和其组合。

[0078] 术语“被取代的”和“取代”是指除H以外的取代基键结到相关位置,例如碳或氮。举例来说,当 R^1 表示单取代时,则一个 R^1 必须不是H(即,取代)。类似地,当 R^1 表示二取代时,则两个 R^1 必须不是H。类似地,当 R^1 表示无取代时, R^1 例如可以是环原子可用价数的氢,如苯的碳原子和吡咯中的氮原子,或对于具有完全饱和价数的环原子仅表示无,例如吡啶中的氮原子。环结构中可能的最大取代数目将取决于环原子中可用价数的总数目。

[0079] 如本文所使用,“其组合”表示适用清单的一或多个成员被组合以形成本领域普通技术人员能够从适用清单中设想的已知或化学稳定的布置。举例来说,烷基和氘可以组合形成部分或完全氘化的烷基;卤素和烷基可以组合形成卤代烷基取代基;并且卤素、烷基和芳基可以组合形成卤代芳烷基。在一个实例中,术语取代包括两到四个列出的基团的组合。在另一个实例中,术语取代包括两到三个基团的组合。在又一实例中,术语取代包括两个基团的组合。取代基的优选组合是含有多达五十个不是氢或氘的原子的组合,或包括多达四十个不是氢或氘的原子的组合,或包括多达三十个不是氢或氘的原子的组合。在许多情况下,取代基的优选组合将包括多达二十个不是氢或氘的原子。

[0080] 本文所述的片段,即氮杂-二苯并呋喃、氮杂-二苯并噻吩等中的“氮杂”名称意指相应芳香族环中的C-H基团中的一或多个可以被氮原子置换,例如并且无任何限制性,氮杂

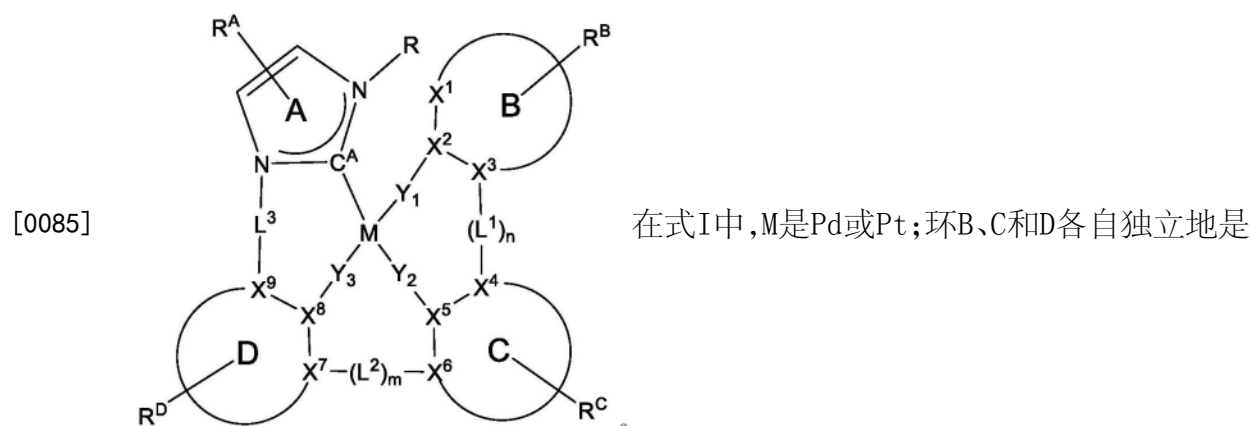
三亚苯涵盖二苯并[f,h]喹喔啉和二苯并[f,h]喹啉。所属领域的一般技术人员可以容易地预想上文所述的氮杂-衍生物的其它氮类似物,并且所有此类类似物都意图由如本文所阐述的术语涵盖。

[0081] 如本文所用,“氘”是指氢的同位素。氘代化合物可以使用本领域已知的方法容易地制备。举例来说,美国专利第8,557,400号、专利公开第W0 2006/095951号和美国专利申请公开第US2011/0037057号(其以全文引用的方式并入本文中)描述了氘取代的有机金属络合物的制备。进一步参考鄢明(Ming Yan)等人,四面体(Tetrahedron) 2015, 71, 1425-30和阿兹罗特(Atzrodt)等人,德国应用化学(Angew. Chem. Int. Ed.) (综述) 2007, 46, 7744-65(其以全文引用的方式并入)分别描述了苄基胺中亚甲基氢的氘化和用氘置换芳香族环氢的有效途径。

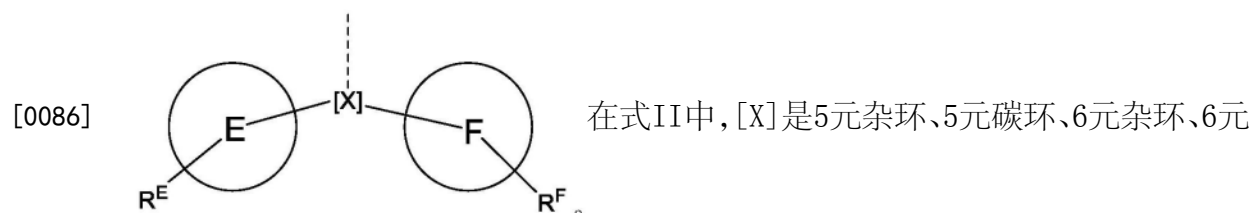
[0082] 应理解,当将分子片段描述为取代基或另外连接到另一部分时,其名称可以如同其是片段(例如苯基、亚苯基、萘基、二苯并呋喃基)一般或如同其是整个分子(例如苯、萘、二苯并呋喃)一般书写。如本文所用,这些不同的命名取代基或连接片段的方式被视为等效的。

[0083] 在一些情况下,一对相邻取代基可以任选地接合或稠合成环。优选的环是五、六或七元碳环或杂环,包括由所述一对取代基形成的环的一部分为饱和以及由所述一对取代基形成的环的一部分为不饱和的两种情况。如本文所用,“相邻”意味着所涉及的两个取代基可以在相同环上彼此紧接,或在具有两个最接近的可用可取代位置(如联苯中的2、2'位置或萘中的1、8位置)的两个邻近环上,只要其可以形成稳定稠合环系统即可。

[0084] 公开了一种式I化合物



5元或6元碳环或杂环; X^1 到 X^9 各自独立地是C或N; Y_1 到 Y_3 各自独立地选自直接键、O和S组成的群组; Y_1 到 Y_3 中的至少一个是直接键; C^A 是碳烯碳; L^1 到 L^3 各自独立地选自以下组成的群组: 直接键、O、S、 $CR'R''$ 、 $SiR'R''$ 、 BR' 和 NR' 、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基; m和n各自独立地是0或1; m和n中的至少一个是1。在一些实施例中, R 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个包含具有式II结构的基团



碳环或包含两个或更多个稠合环的稠合杂环或碳环系统;且环E和F各自独立地是5元或6元碳环或杂环。在式I和式II中, R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 和 R^F 各自独立地表示单取代到最大可允许取代,或无取代; R 、 R' 、 R'' 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 和 R^F 各自独立地是氢或选自由本文所定义的一般取代基组成的群组的取代基;任意相邻的取代基可以接合或稠合成环; R 和 R^B 取代基可以接合形成环;且具有式II结构的基团的分子量大于或等于395克/摩尔。在一些实施例中, R 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个包含含有至少三个彼此不稠合的6元芳香族环的化学基团, R 、 R^A 、 R^B 、 R^C 和 R^D 各自独立地是氢或选自由本文所定义的一般取代基组成的群组的取代基;任意相邻的取代基可以接合或稠合成环。在一些实施例中, R 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个包含含有至少四个彼此不稠合的6元芳香族环的化学基团。在一些实施例中, R 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个包含含有至少五个彼此不稠合的6元芳香族环的化学基团。在一些实施例中, R 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个包含含有至少六个彼此不稠合的6元芳香族环的化学基团。在一些实施例中, R 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少两个包含含有至少三个彼此不稠合的6元芳香族环的化学基团。

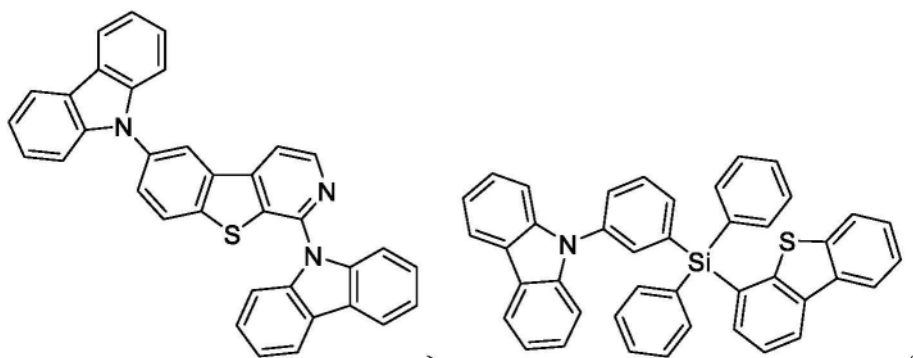
[0087] 在化合物的一些实施例中, R 、 R' 、 R'' 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 和 R^F 各自独立地是氢或选自由本文所定义的优选的一般取代基组成的群组的取代基。

[0088] 在化合物的一些实施例中,在OK下,化合物中的碳烯碳 C^A 与环A上任何取代基的下一个最接近的最紧密非氢原子位置(不包括与环A的N直接相连的任何取代基R的重原子)之间的最紧密分子内接触计算值大于或等于2.70 Å。用于测量此距离的化合物的结构源自使用高斯09(Gaussian 09)(修订版D.01)计算的分子结构的基态几何形状,其中B3LYP函数应用了Grimme色散校正,6-31G*基础集用于主体结构且CEP-31G用于发射体结构。这是使用薛定谔公司(Schrödinger, LLC)的Maestro版本2019-1与OPLS3e力场对分子结构的构象空间进行系统的扭转采样后得到的。最低能量符合者用作上述基态B3LYP计算的输入。

[0089] 根据高斯计算,铂发射体的基态分子结构用于测量碳烯碳 C^A 与环A上任何取代基的下一个最接近的最紧密非氢原子位置(不包括与环A的N直接相连的任何取代基R的重原子)之间最紧密分子内接触,以埃格斯特朗(Ångström)为单位。

[0090] 在一些实施例中,在OK下,在非晶膜构型中,碳烯碳 C^A 与如下所示的式III或式IV化合物中的非氢原子之间的最紧密分子间距离计算值大于或等于2.70 Å。为了测量等效的分子间紧密接触,有必要在主体样分子、式III和式IV化合物以及将出现在OLED装置的发射层中的发射体本身之间找到低能双分子对。为了对最有利的低能成对结构建模,使用以下程序。使用BIOVIA Materials Studio版本18.1和吸附定位器工具,将基态B3LYP结构用作梅特罗波利斯蒙特卡洛(Metropolis Monte Carlo)模拟的分子对退火采样的输入。在每个蒙特卡洛模拟中,使用通用力场,同时通过使用DNP基础集从使用PBE函数的单点DMol3计算中提取拟合偶极矩的Hirshfeld电荷来描述静电相互作用。每个模拟总共使用10个加热循环,并使用自动温度控制在每个循环中采样500,000个分子对构型。从每个分子间对模拟,返回最低的50对。在这些对中,检查在最低一对的1kcal/mol以内的那些对的发射体的碳烯碳 C^A 与下一个最接近的非氢最紧密原子位置之间的最紧密分子间接触,以埃格斯特朗为单位。式III和式IV如下所示:

[0091]



式 III

式 IV

[0092] 在化合物的一些实施例中,环B、C和D各自是6元芳香族环。在一些实施例中,环B是吡啶环。

[0093] 在化合物的一些实施例中, L^1 是直接键。在一些实施例中, L^3 是直接键。在一些实施例中, L^2 是O。

[0094] 在化合物的一些实施例中, R^A 包含具有式II结构的基团。在一些实施例中, R^D 包含具有式II结构的基团。

[0095] 在化合物的一些实施例中,[X]包含苯环。在一些实施例中,[X]包含呋唑。

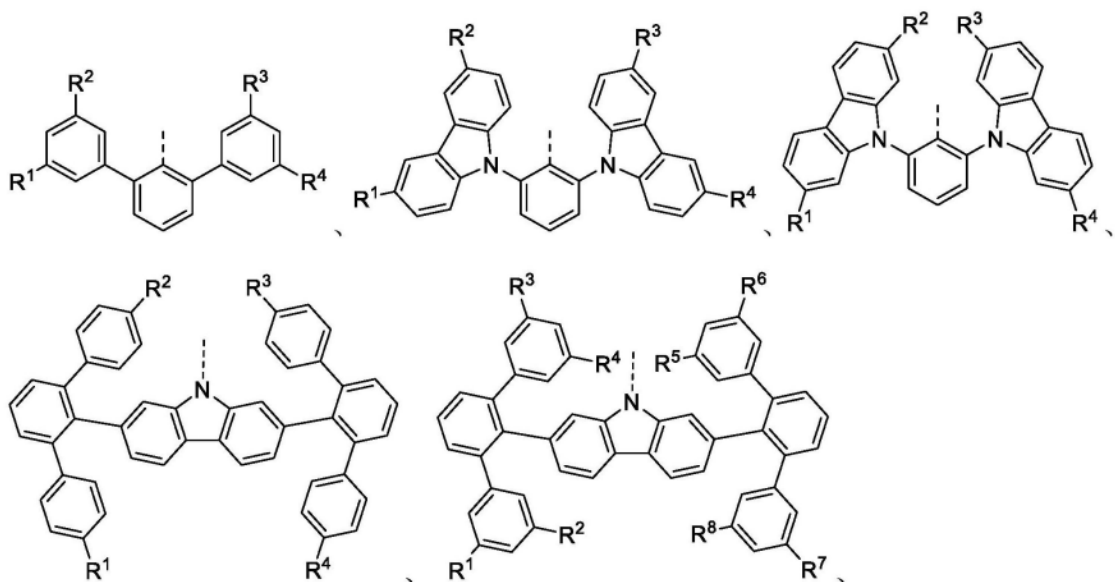
[0096] 在化合物的一些实施例中, Y_1 到 Y_3 各自是直接键。在一些实施例中, Y_1 到 Y_3 中的一个为O,且余者是直接键。在一些实施例中, X^2 、 X^5 和 X^8 中的一个为N,且其它是C。在一些实施例中, X^2 是N, X^1 是C,且 X^3 到 X^9 各自是C。

[0097] 在化合物的一些实施例中,在OK下,化合物中的碳烯碳 C^A 与任何其它非氢原子之间的最紧密分子内接触计算值大于或等于 2.90 \AA 。在一些实施例中,在OK下,化合物中的碳烯碳 C^A 与任何其它非氢原子之间的最紧密分子内接触计算值大于或等于 2.90 \AA 。在一些实施例中,在OK下,化合物中的碳烯碳 C^A 与任何其它非氢原子之间的最紧密分子内接触计算值大于或等于 3.00 \AA 。在一些实施例中,在OK下,化合物中的碳烯碳 C^A 与任何其它非氢原子之间的最紧密分子内接触计算值大于或等于 3.10 \AA 。

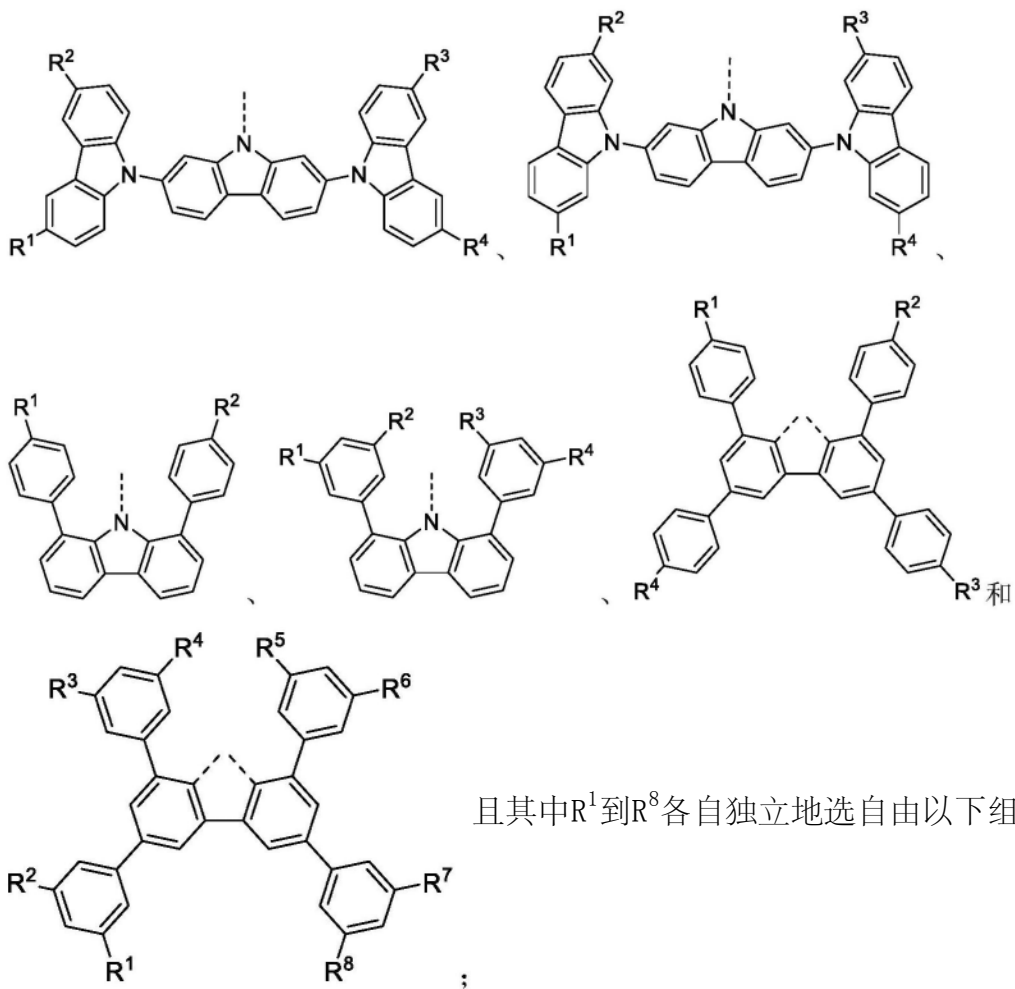
[0098] 在化合物的一些实施例中,在OK下,非晶膜中式III或式IV化合物中的碳烯碳 C^A 与非氢原子之间的最紧密分子间距离计算值大于或等于 2.80 \AA 。在一些实施例中,在OK下,非晶膜中式III或式IV化合物中的碳烯碳 C^A 与非氢原子之间的最紧密分子间距离计算值大于或等于 2.90 \AA 。在一些实施例中,在OK下,非晶膜中式III或式IV化合物中的碳烯碳 C^A 与非氢原子之间的最紧密分子间距离计算值大于或等于 3.00 \AA 。在一些实施例中,在OK下,非晶膜中式III或式IV化合物中的碳烯碳 C^A 与非氢原子之间的最紧密分子间距离计算值大于或等于 3.10 \AA 。

[0099] 在化合物的一些实施例中,M是Pt。

[0100] 在化合物的一些实施例中,具有式II结构的基团选自由以下组成的群组:



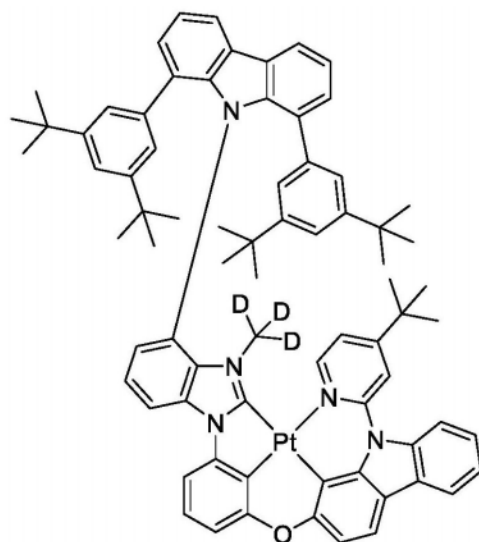
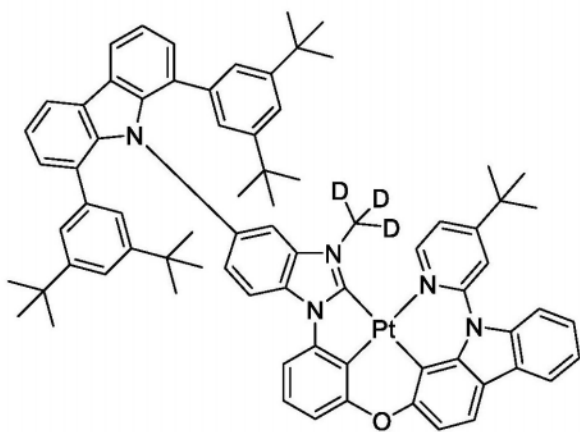
[0101]



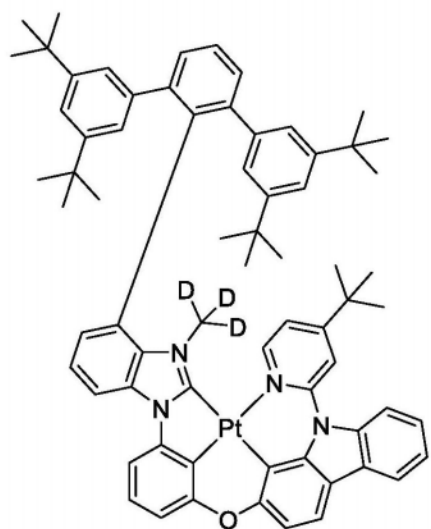
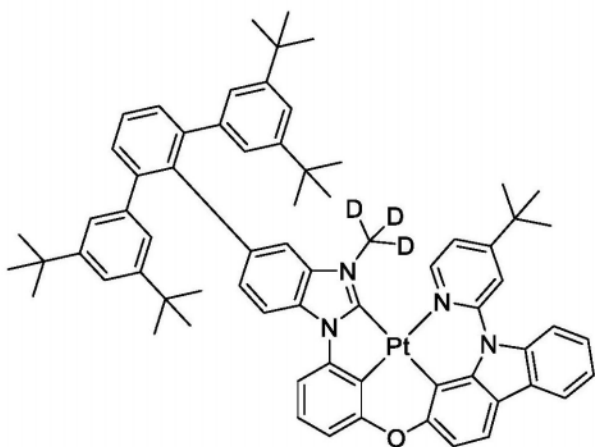
且其中R¹到R⁸各自独立地选自由以下组成的群

组：氢、氘、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和其组合。

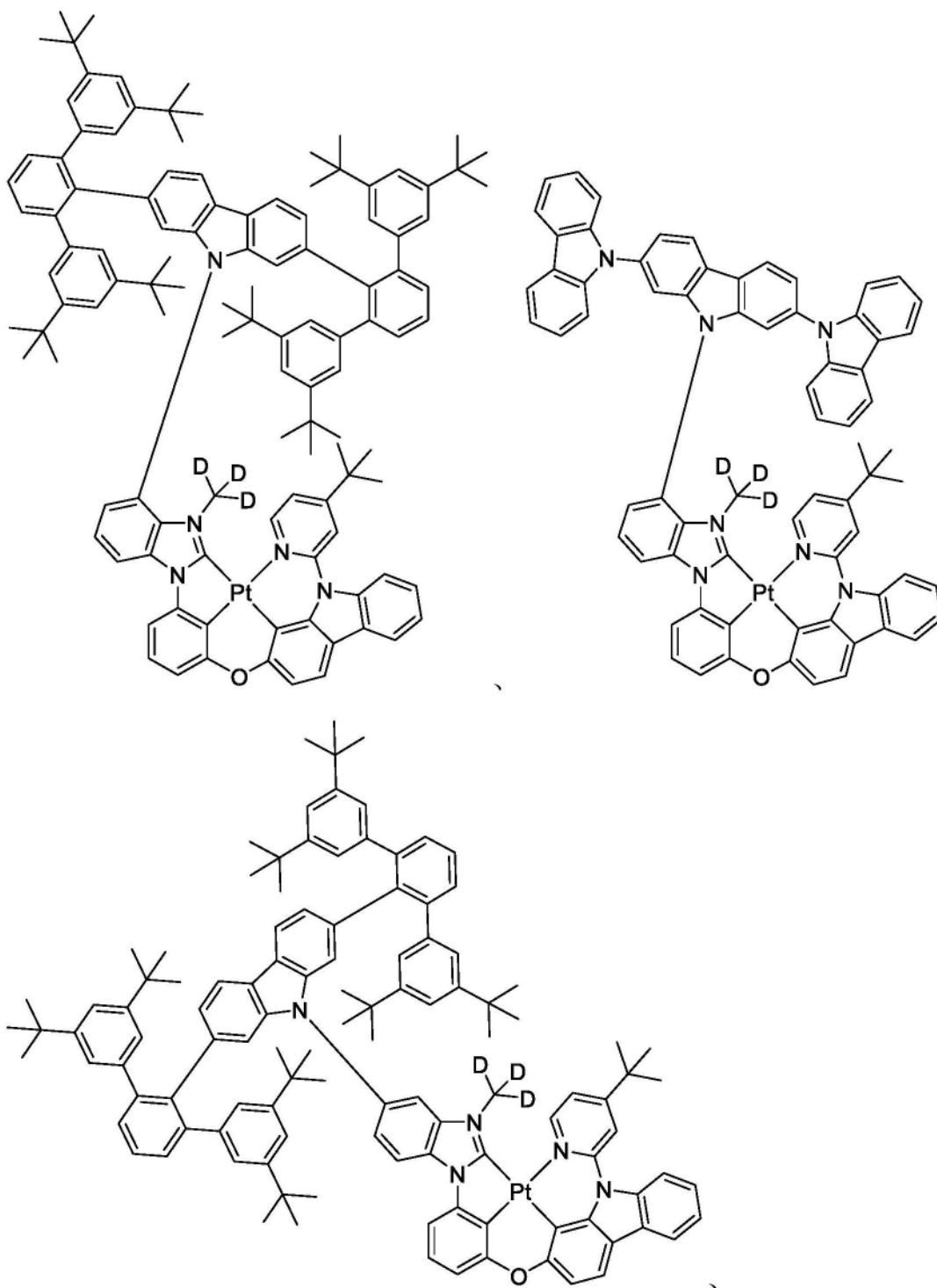
[0102] 在化合物的一些实施例中,所述式I化合物选自由以下组成的群组:

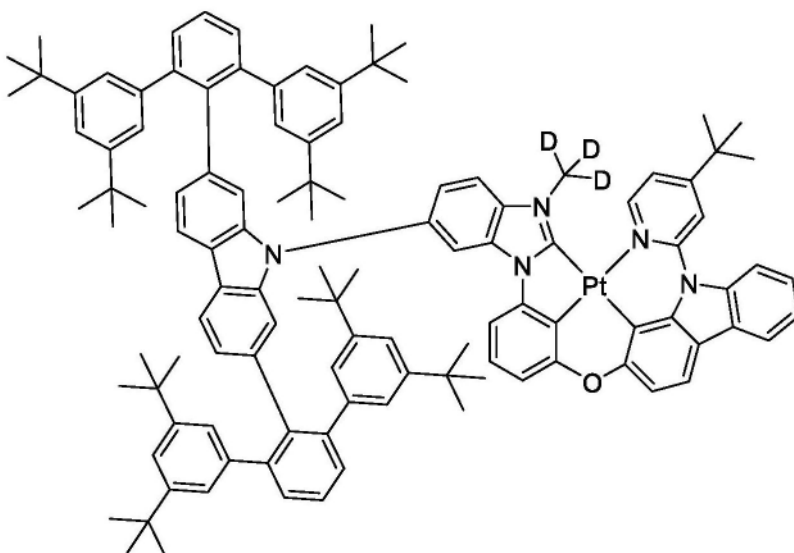


[0103]



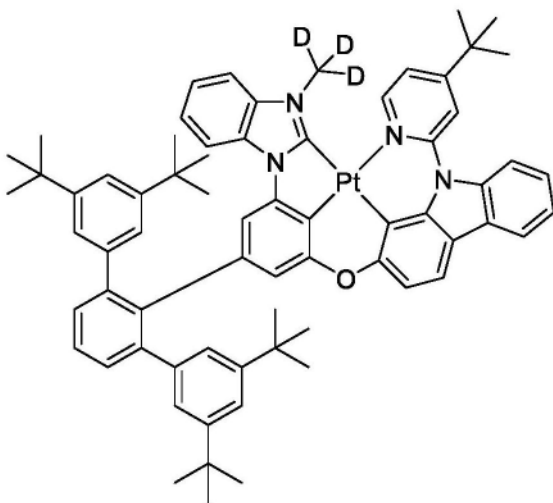
[0104]



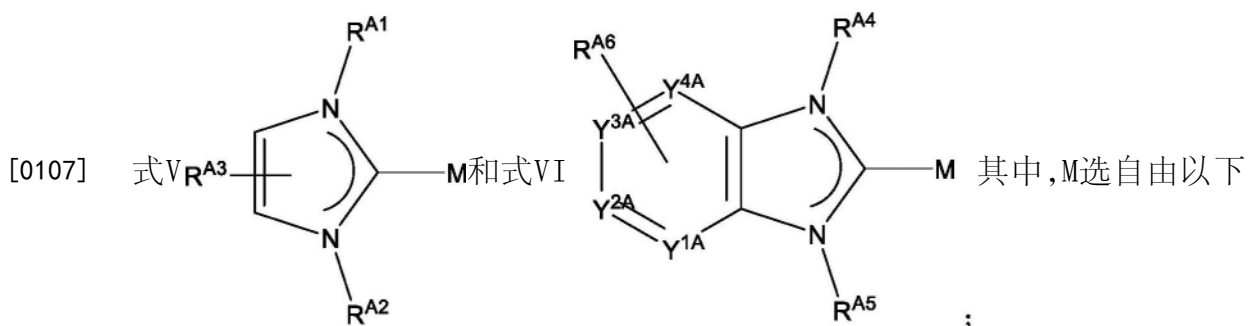


[0105]

和

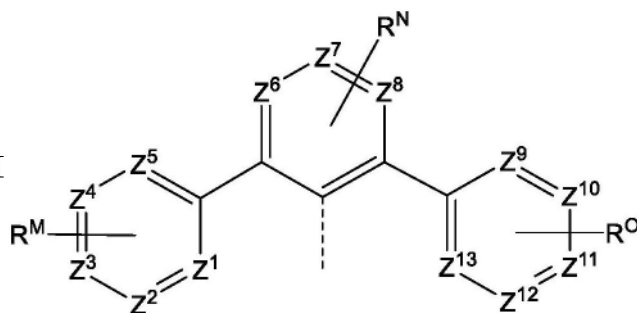


[0106] 公开了一种化合物,其包含选自由以下组成的群组的结构:

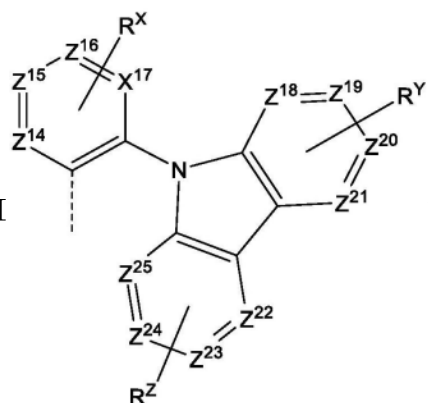


组成的群组: Os、Pd、Pt、Ir、Cu和Au。在一些实施例中, R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 或 R^{A6} 中的至少一个是以下结构

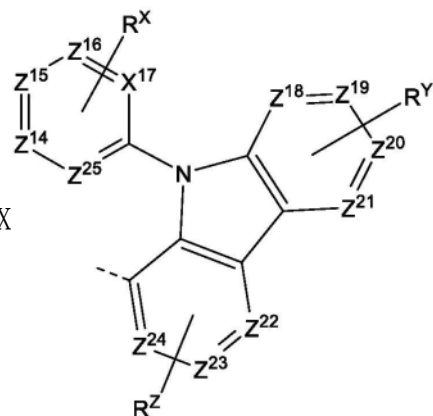
[0108] 式VII



[0109] 式VIII



或式IX



其中

Y^{1A} 到 Y^{4A} 各自独立地是C或N; Y^{1A} 到 Y^{4A} 中的不超过两个是N; Z^1 到 Z^{25} 各自独立地是C或N; Z^1 到 Z^{25} 在同一环中不能有连续三个是N; R^{A3} 、 R^{A6} 、 R^M 、 R^N 、 R^O 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 各自独立地表示单取代到最大可允许取代,或无取代; R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A3} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 、 R^{A6} 、 R^M 、 R^N 、 R^O 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 各自独立地是氢或选自由本文定义的一般取代基组成的群组的取代基; M可以与其它配体配位; 任意两个取代基可以接合或稠合形成环; 且条件是当所述化合物是式V且 R^{A1} 和 R^{A2} 中的一个为式VII时, 则 R^M 、 R^N 和 R^O 中的至少一个选自由以下组成的群组: 氘、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和其组合。在一些实施例中, 只有式V中的 R^{A1} 和 R^{A2} 中的至少一个可以是式VII、式VIII或式IX的结构。在一些实施例中, 只有式VI中的 R^{A4} 和 R^{A5} 的至少一个可以是式VII、式VIII或式IX的结构。

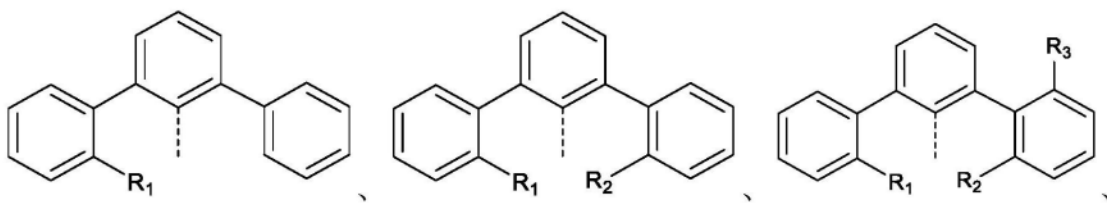
[0110] 在具有选自由如上文定义的式V或式VI组成的群组的结构的化合物的一些实施例中, R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 或 R^{A6} 中的至少一个包含含有至少三个彼此不稠合的6元芳香族环的化学基团, R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A3} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 和 R^{A6} 各自独立地是氢或选自由本文所定义的一般取代基组成的群组的取代基, 任意相邻的取代基可以接合或稠合成环。在一些实施例中, R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 或 R^{A6} 中的至少一个包含含有至少四个彼此不稠合的6元芳香族环的化学基团。在一些实施例中, R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 或 R^{A6} 中的至少一个包含含有至少五个彼此不稠合的6元芳香族环的化学基团。在一些实施例中, R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 或 R^{A6} 中的至少一个包含含有至少六个彼此不稠合的6元芳香族环的化学基团。在一些实施例中, R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 或 R^{A6} 中的至少两个包含含有至少三个彼此不稠合的6元芳香族环的化学基团。

[0111] 在具有如上文定义的式V或式VI的结构的化合物的一些实施例中, R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A3} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 、 R^{A6} 、 R^M 、 R^N 、 R^O 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 各自独立地是氢或选自由以下组成的群组的取代基: 氘、氟、烷基、环烷基、杂烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、芳基、杂芳基、腈、异腈、硫基、硼基和其组合。在一些实施例中, M与至少一个单阴离子二齿配体配位。在一些实施例中, Y^{1A} 到 Y^{4A} 各自是C。在一些实施例中, Z^1 到 Z^{13} 各自是C。在一些实施例中, Z^1 到 Z^{13} 中

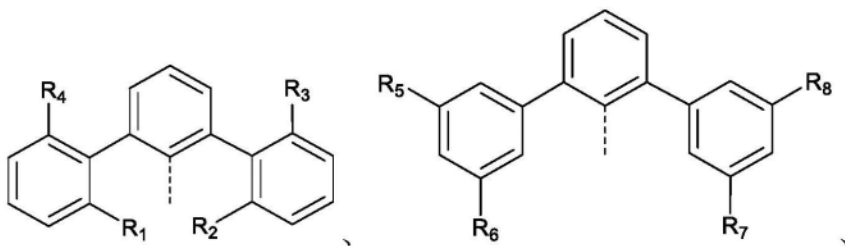
的至少一个是N。

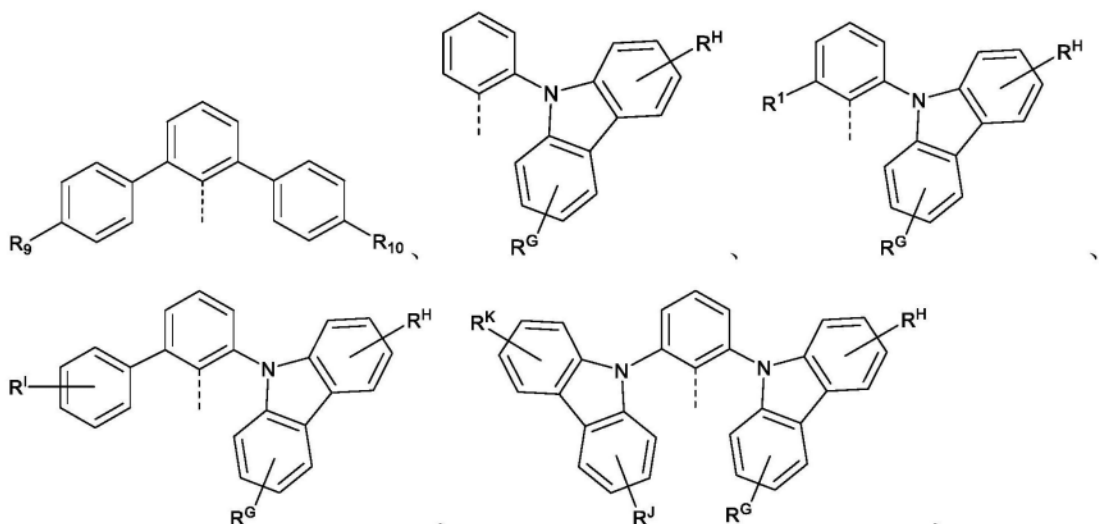
[0112] 在具有如上文定义的式V或式VI的结构的化合物的一些实施例中, R^M 、 R^N 和 R^O 中的至少一个是仲烷基或叔烷基。在一些实施例中, R^M 、 R^N 和 R^O 中的至少一个是完全或部分氘化的烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和其组合。在一些实施例中, Z^{14} 到 Z^{25} 各自是C。在一些实施例中, Z^{14} 到 Z^{25} 中的至少一个是N。在一些实施例中,至少一个 R^X 选自由以下组成的群组:烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和其组合。在一些实施例中,M是四配位的。在一些实施例中,M是六配位的。

[0113] 在具有如上文定义的式V或式VI的结构的化合物的一些实施例中,式V中的 R^{A1} 和 R^{A2} 中的至少一个或式VI中的 R^{A4} 和 R^{A5} 中的至少一个与其它配体连接以构成二齿、三齿、四齿、五齿或六齿配体。在一些实施例中,M是Pd、Pt或Ir。在一些实施例中, R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 或 R^{A6} 中的至少一个选自由以下组成的群组:

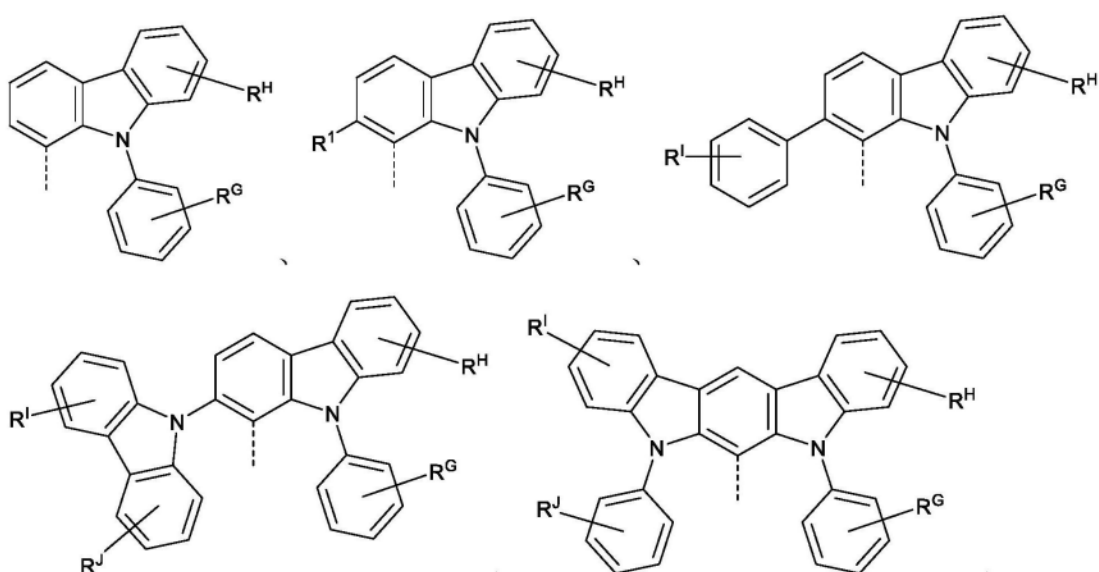


[0114]

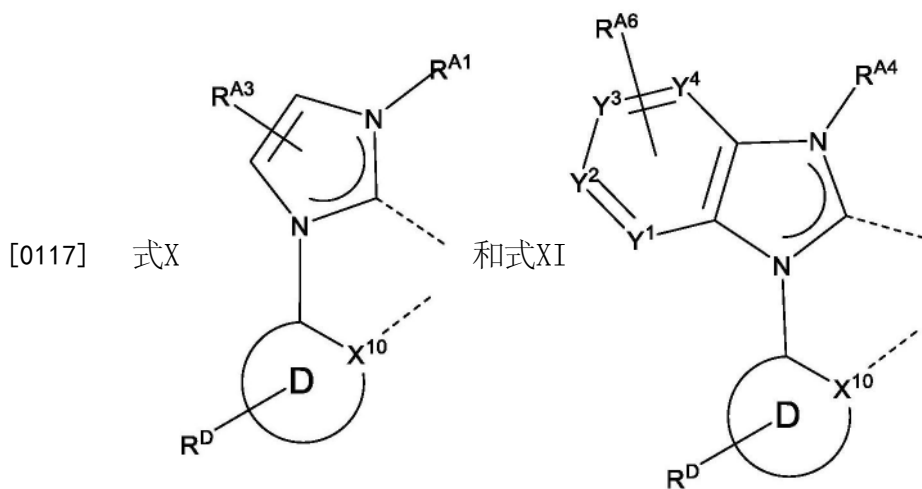




[0115]



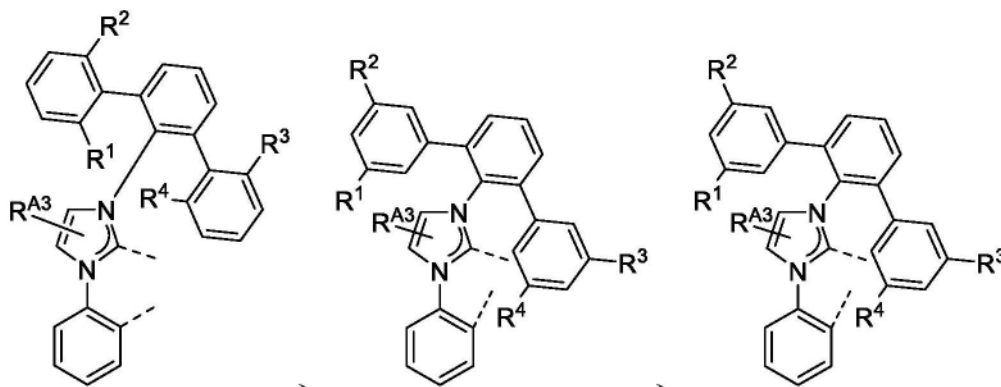
[0116] 在具有如上文定义的式V或式VI的结构的化合物的一些实施例中,M是Ir、Pt或Pd,且所述化合物包含配体 L_A ,所述配体 L_A 与M配位,选自由以下组成的群组:



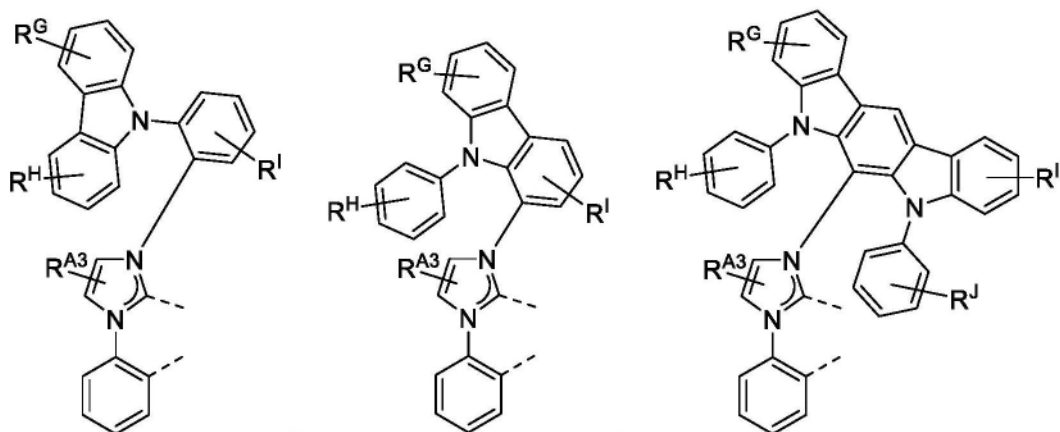
[0118] 其中,环D是5元或6元碳环或杂环; R^D 表示单取代到最大数目的可允许取代,或无取代; R^D 各自是氢或选自由以下组成的群组的取代基:氘、氟、烷基、环烷基、杂烷基、烷氧

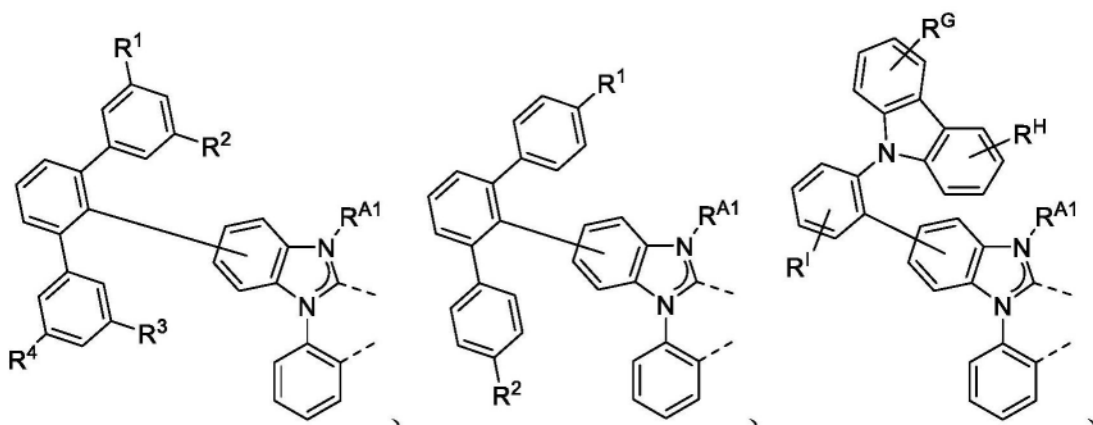
基、芳氧基、氨基、硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、芳基、杂芳基、腈、异腈、硫基、硼基和其组合；且任意两个取代基可以接合或稠合形成环。在包含选自由如上文定义的式X和式XI组成的群组的配体 L_A 的化合物的一些实施例中，环D是6元芳香族环。在一些实施例中， X^8 是C。在一些实施例中， R^{A3} 和 R^{A6} 各自独立地选自由以下组成的群组：氢、氘、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和其组合。在一些实施例中， R^{A1} 和 R^{A4} 独立地选自由以下组成的群组：烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和其组合。在一些实施例中， R^{A1} 和 R^{A4} 各自独立地选自由如上文定义的式VII、式VIII和式IX组成的群组。

[0119] 在一些实施例中，配体 L_A 选自由以下组成的群组：

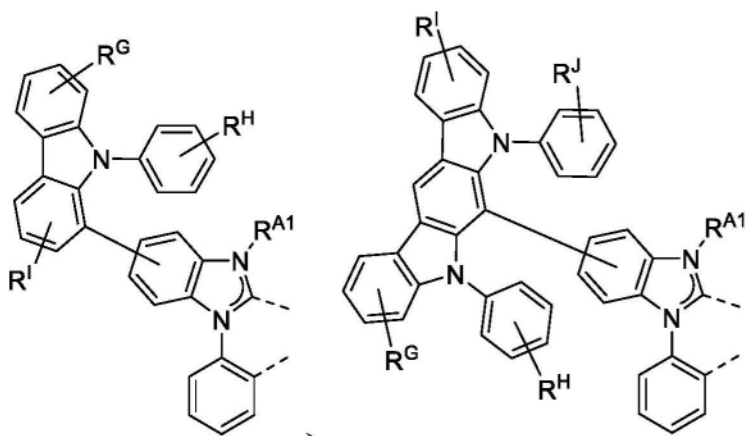


[0120]





[0122]

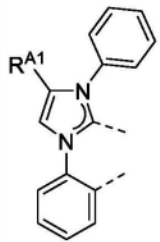
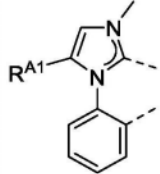
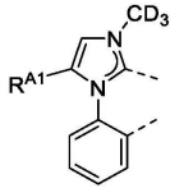
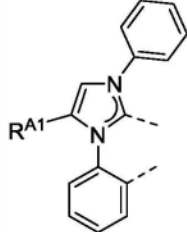
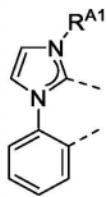
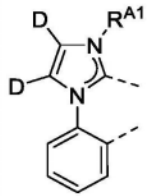
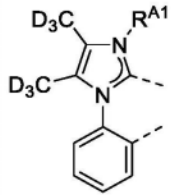


[0123] 在包含选自由如上文定义的式X和式XI组成的群组的配体 L_A 的化合物的一些实施例中,配体 L_A 选自由如下文定义的 L_{A1} 到 $L_{A2438910}$ 组成的群组:

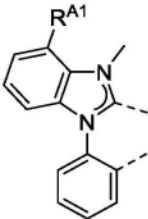
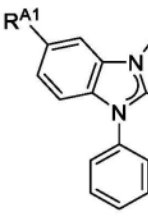
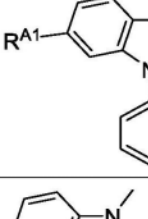
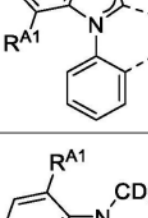
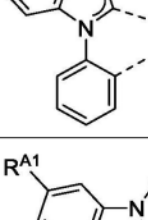
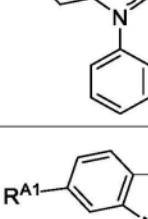
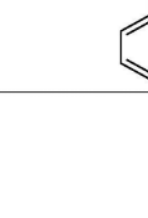
[0124]

L_{Ai}	L_{Ai} 的结构	Ar^i, R	i
其中 L_{A1} 到 $L_{A110405}$ 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j$
其中 $L_{A110406}$ - $L_{A220810}$ 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 110405$

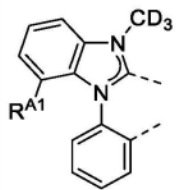
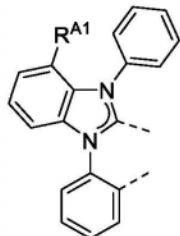
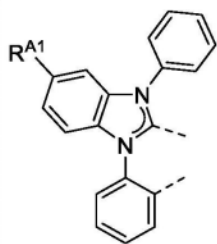
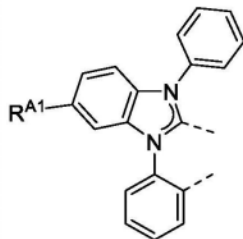
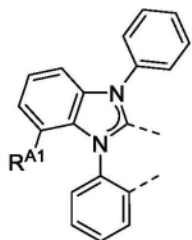
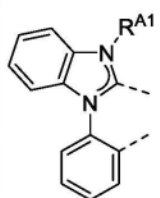
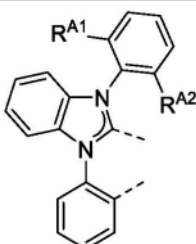
[0125]

其中 L _A 220811 - L _A 331215 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 220810$
其中 L _A 331216 - L _A 441620 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 331215$
其中 L _A 441621 - L _A 552025 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, $R^{A2} = R_k$ 其中 j 和 k 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 441620$
其中 L _A 552026 - L _A 662430 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 552025$
其中 L _A 662431 - L _A 772835 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 662430$
其中 L _A 772836 - L _A 883240 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 772835$
其中 L _A 883241 - L _A 993645 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 883240$

[0126]

其中 LA993646 - LA1104050 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 993645$
其中 LA1104051 - LA1214455 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 1104050$
其中 LA1214456 - LA1324860 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 1214455$
其中 LA1324861 - LA1435265 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 1324860$
其中 LA1435266 - LA1545670 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 1435265$
其中 LA1545671 - LA1656075 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 1545670$
其中 LA1656076 - LA1766480 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 1656075$

[0127]

其中 LA1766481 - LA1876885 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 1766480$
其中 LA1876886 - LA1987290 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 1876885$
其中 LA1987291 - LA2097695 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 1987290$
其中 LA2097696 - LA2208100 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 2097695$
其中 LA2208101 - LA2318505 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 2208100$
其中 LA2318506 - LA2428910 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$i = j + 2318505$
其中 LA2428910 - LA2438910 具有结构		其中 $R^{A1} = B_j$, $R^{A2} = B_k$, 其中 j 和 k 是整数 1 到 100, 且	$i = 100(j - 1) + k + 2428910$

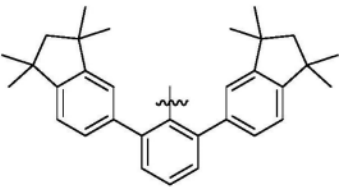
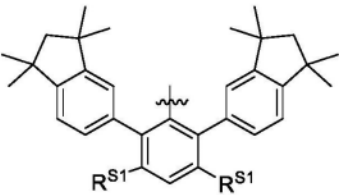
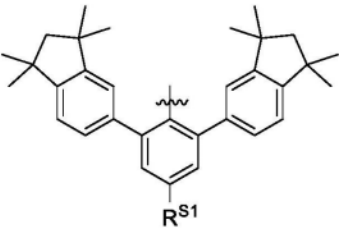
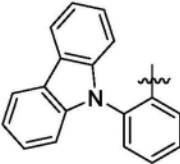
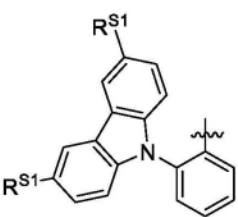
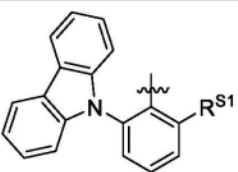
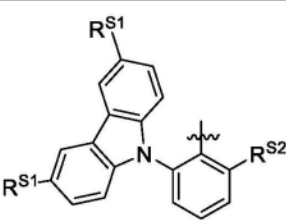
[0128]

[0129] 其中R1到R110405具有以下结构:

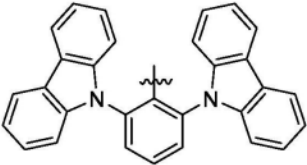
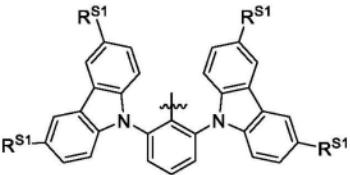
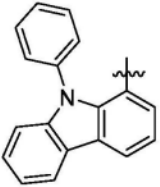
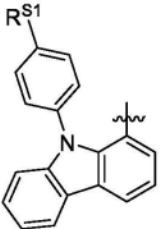
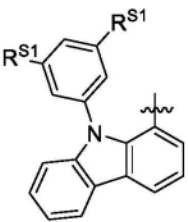
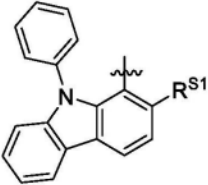
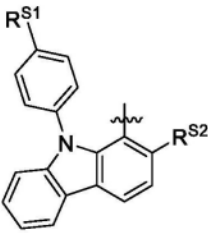
[0130]

R_j	R_m 的结构	R^{S1} 、 R^{S2} 、 R^{S3}	j
其中 R1 - R100 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t$
其中 R101 - R10100 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 100$
其中 R10101 - R20100 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 10100$
其中 R20101 - R20200 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 20100$
其中 R20201 - R30200 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 20100$
其中 R30201 - R40200 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 30200$

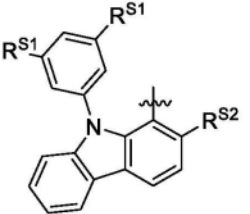
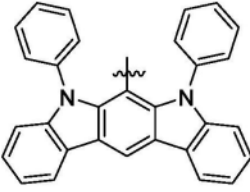

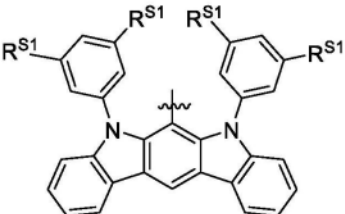
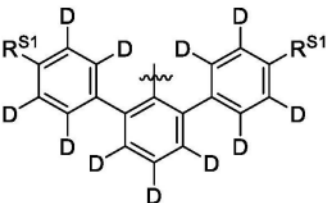
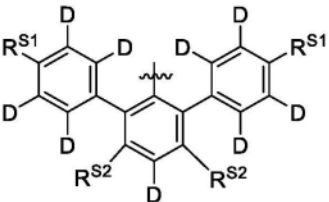
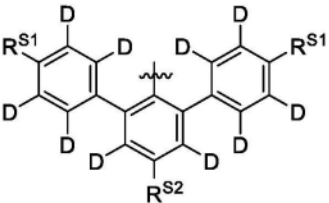
[0131]

其中 R40201 具有结构			$j = 40201$
其中 R40202 - R40301 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 40201$
其中 R40302 - R40401 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 40301$
其中 R40402 具有结构			$j = 40402$
其中 R40403 - R40502 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 40402$
其中 R40503 - R40602 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 40502$
其中 R40603 - R50602 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 40602$

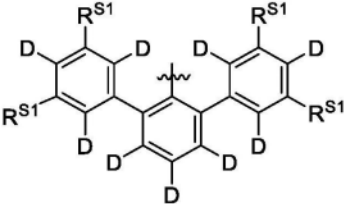
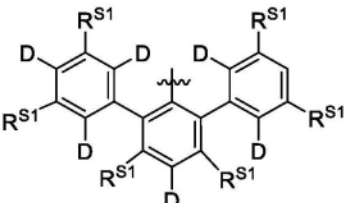
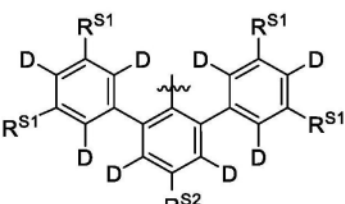
[0132]

其中 R50603 具有结构			$j = 50603$
其中 R50604 - R50703 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 50603$
其中 R50704 具有结构			$j = 50704$
其中 R50705 - R50804 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 50704$
其中 R50805 - R50904 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 50804$
其中 R50905 - R51004 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$s = t + 50904$
其中 R51005 - R61004 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 30(t - 1) + u + 51004$

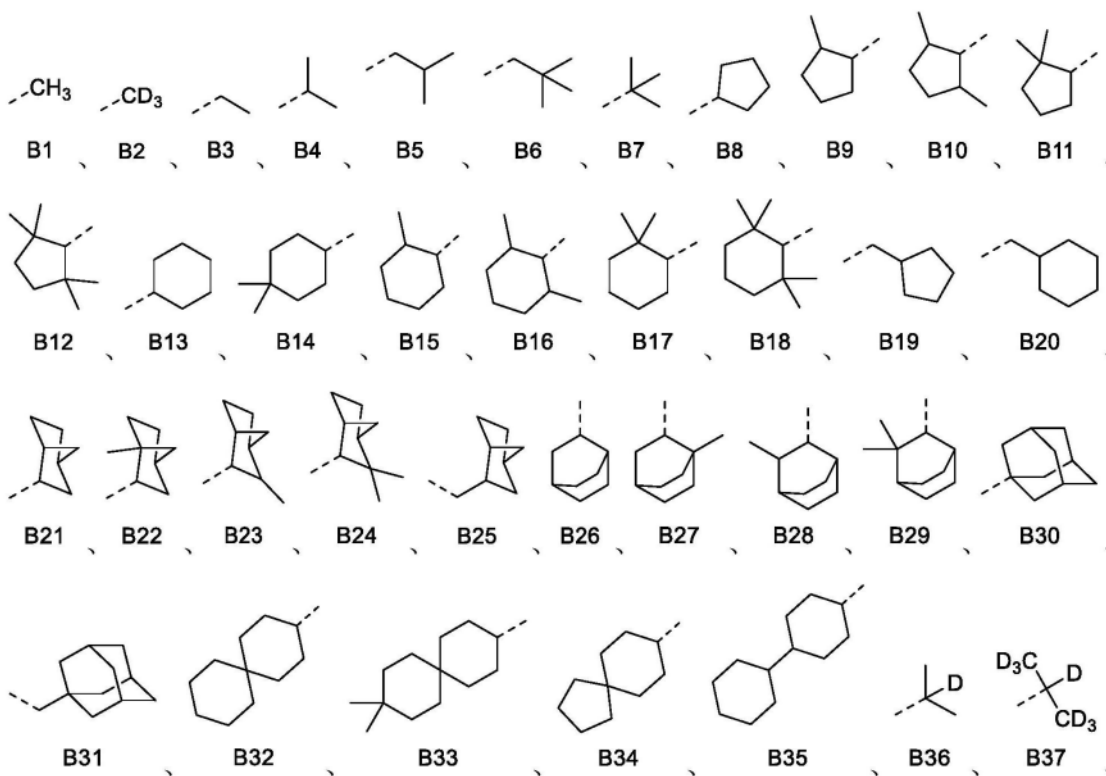
[0133]

其中 R61005 - R71004 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 30(t - 1) + u + 61004$
其中 R71005 具有结构			$j = 71005$
其中 R71006 - R71105 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 71105$
其中 R71106 - R71205 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 71105$
其中 R71206 - R71305 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 71205$
其中 R71306 - R81305 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 71305$
其中 R81306 - R91305 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 81305$

[0134]

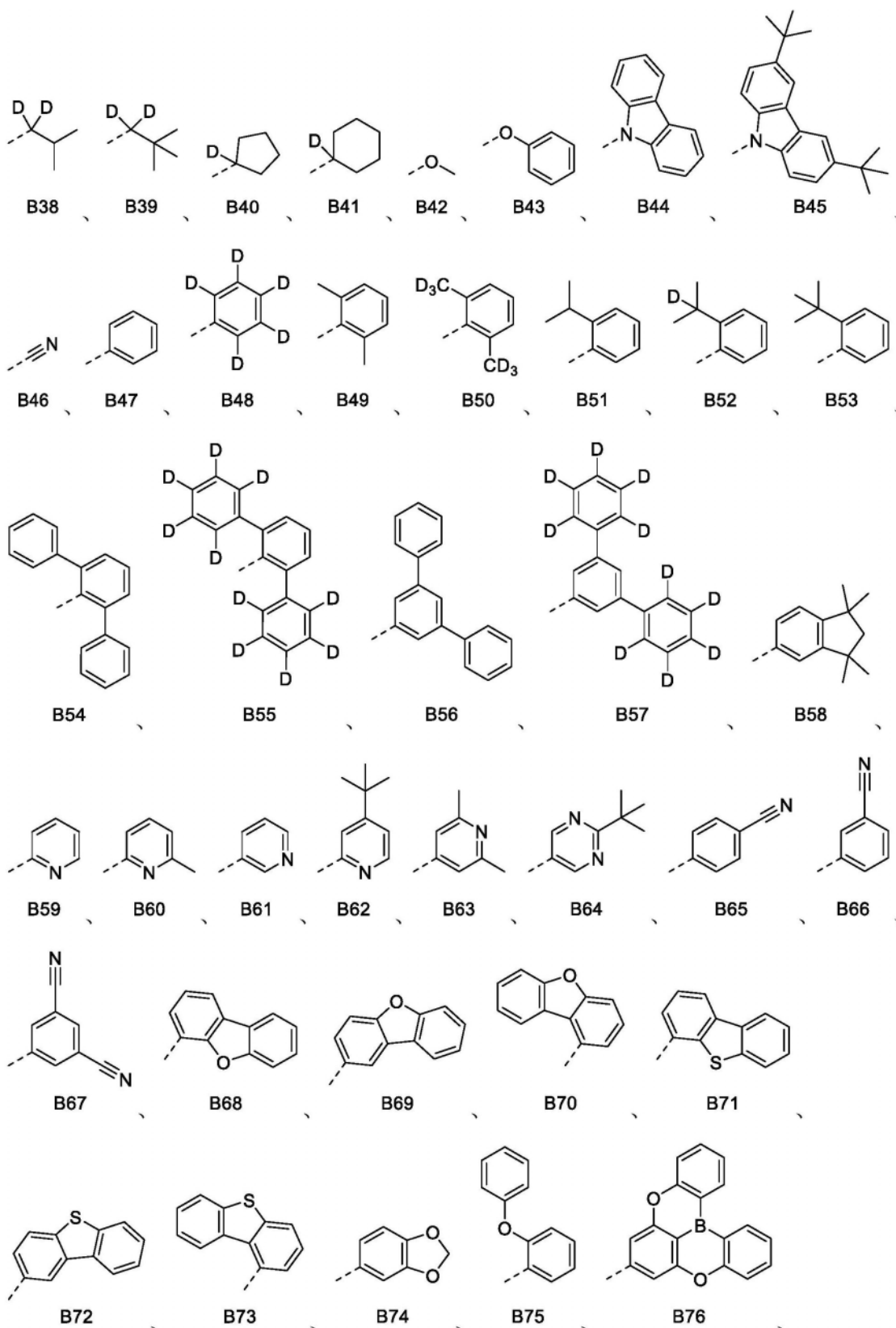
其中 R91306 - R91405 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 91305$
其中 R91406 - R101405 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 91405$
其中 R101406 - R110405 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 101405$

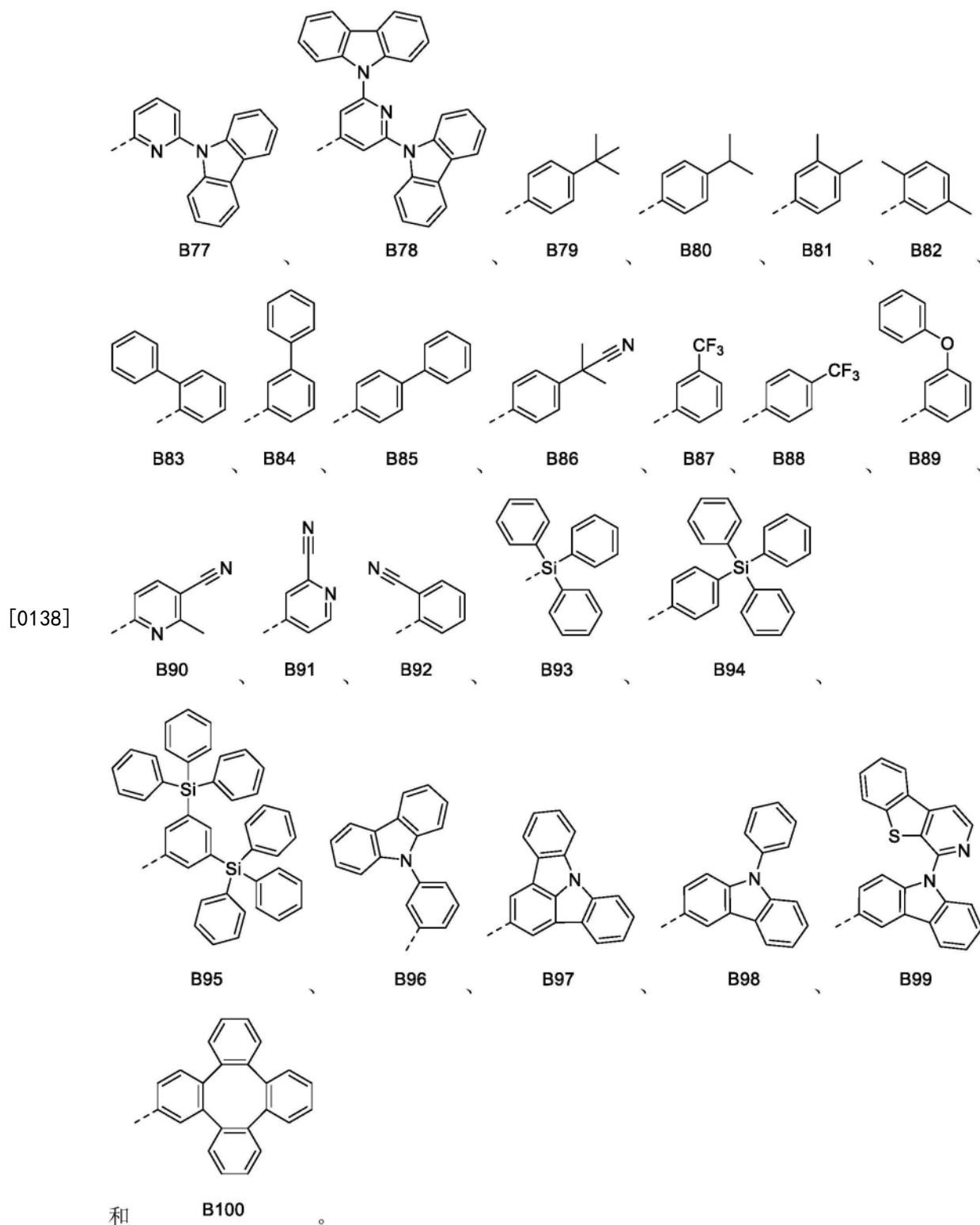
[0135] 其中B1到B60具有以下结构:



[0136]

[0137]

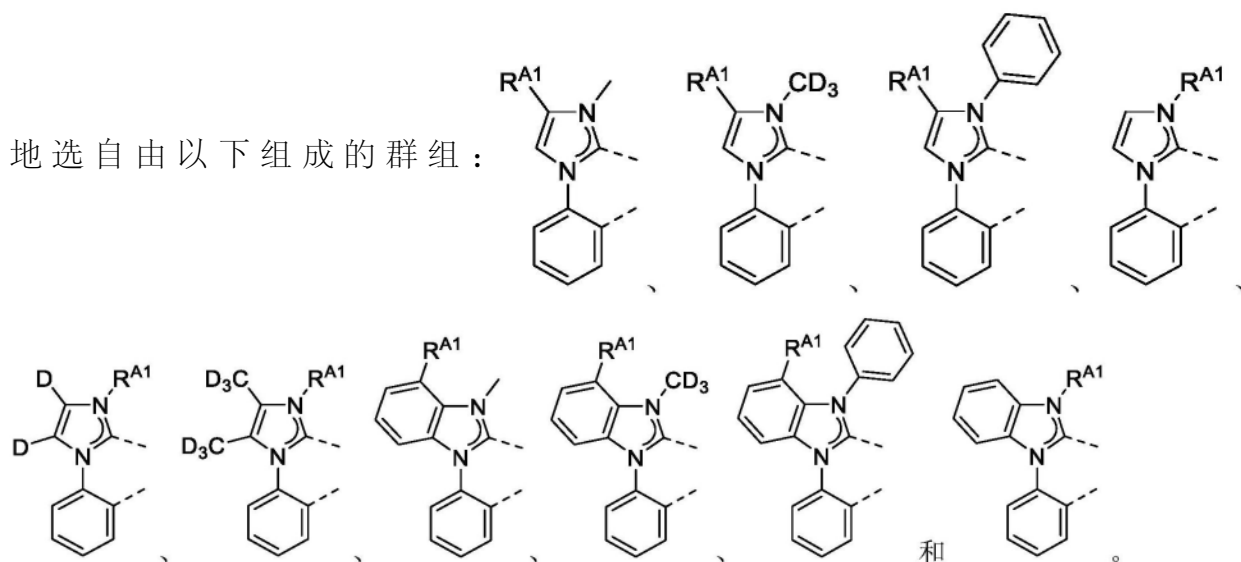




[0139] 在包含选自由如上文定义的式X和式XI组成的群组的配体 L_A 的化合物的一些实施例中,优选的是 L_{A1} 到 $L_{A2428910}$ 中含有取代基 R^{A1} 作为取代基 R^{S1} 或 R^{S2} 的那些配体,所述取代基 R^{A1} 含有以下结构中的一个:B1、B2、B7、B13、B30、B36、B37、B44、B45、B46、B47、B48、B49、B50、B64、B65、B66、B67、B68、B69、B70、B76、B77、B78、B86、B91、B93、B94、B96、B97、B98、B99或B100。

[0140] 在其中配体 L_A 选自由式X和式XI组成的群组的化合物的一些实施例中,配体 L_A 优选

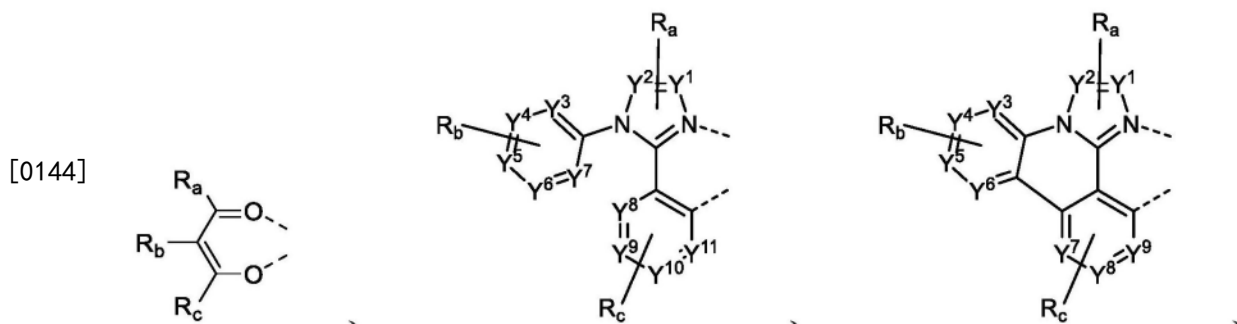
地选自自由以下组成的群组：

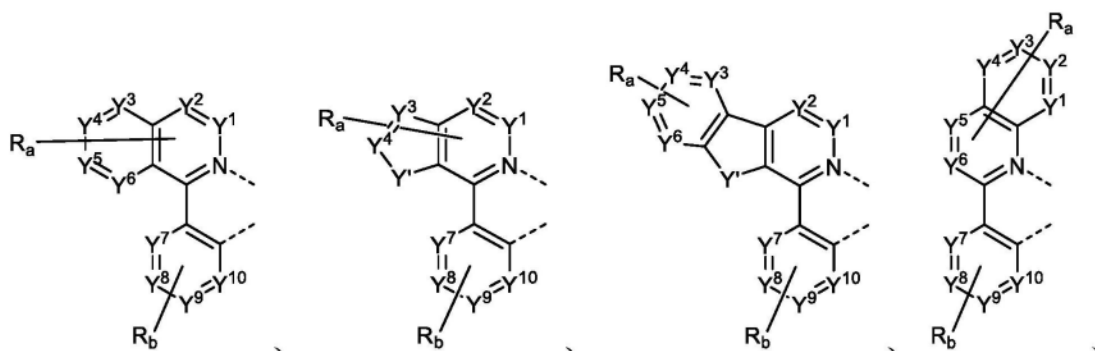
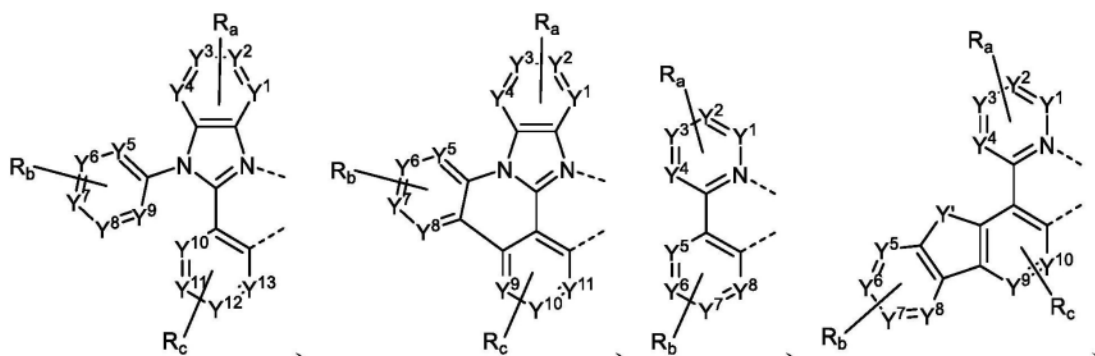


[0141] 在其中配体 L_A 选自自由式X和式XI组成的群组的化合物的一些实施例中,化合物具有式 $M(L_A)_x(L_B)_y(L_C)_z$,其中 L_B 和 L_C 各自是二齿配体; x 是1、2或3; y 是0、1或2; z 是0、1或2;并且 $x+y+z$ 是金属M的氧化态。在一些实施例中,所述化合物具有选自自由以下组成的群组的式: $Ir(L_A)_3$ 、 $Ir(L_A)(L_B)_2$ 、 $Ir(L_A)_2(L_B)$ 、 $Ir(L_A)_2(L_C)$ 和 $Ir(L_A)(L_B)(L_C)$;且 L_A 、 L_B 和 L_C 彼此不同。在一些实施例中,所述化合物具有式 $Pt(L_A)(L_B)$;且 L_A 和 L_B 可以相同或不同。

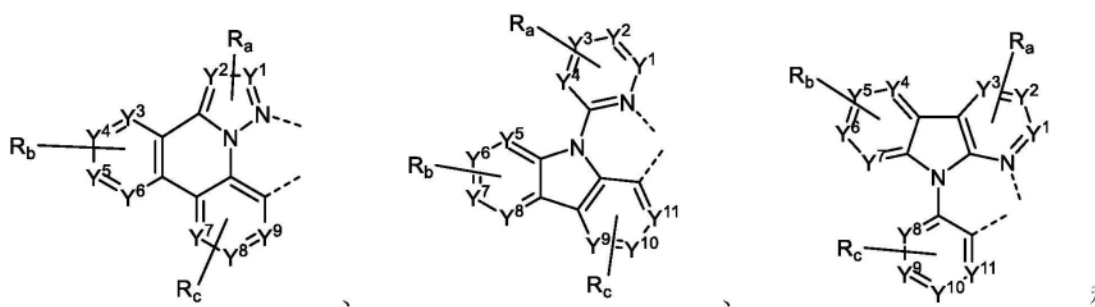
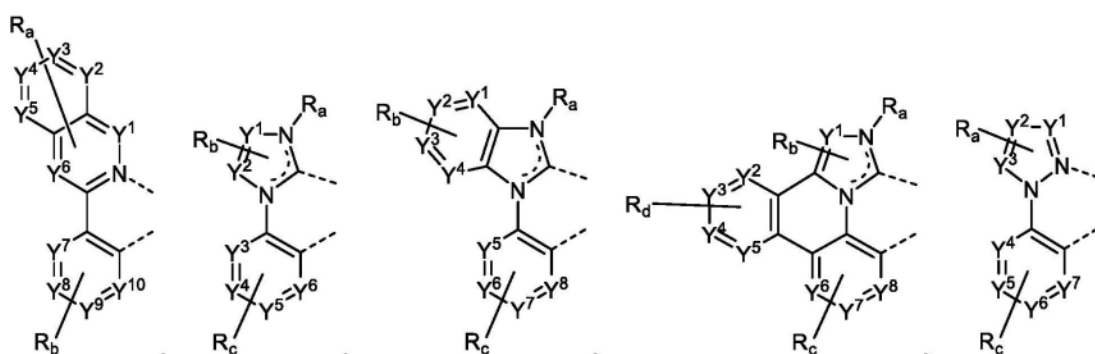
[0142] 在其中化合物具有上文定义的式 $Pt(L_A)(L_B)$ 的实施例中, L_A 和 L_B 可以连接以形成四齿配体。

[0143] 在具有上文定义的式 $M(L_A)_x(L_B)_y(L_C)_z$ 的化合物的一些实施例中, L_B 和 L_C 各自独立地选自自由以下组成的群组：

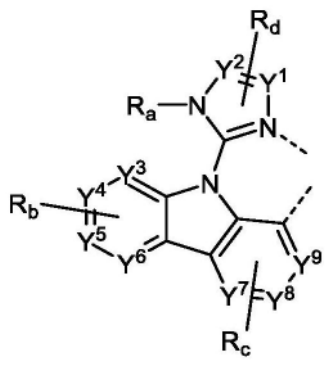




[0145]



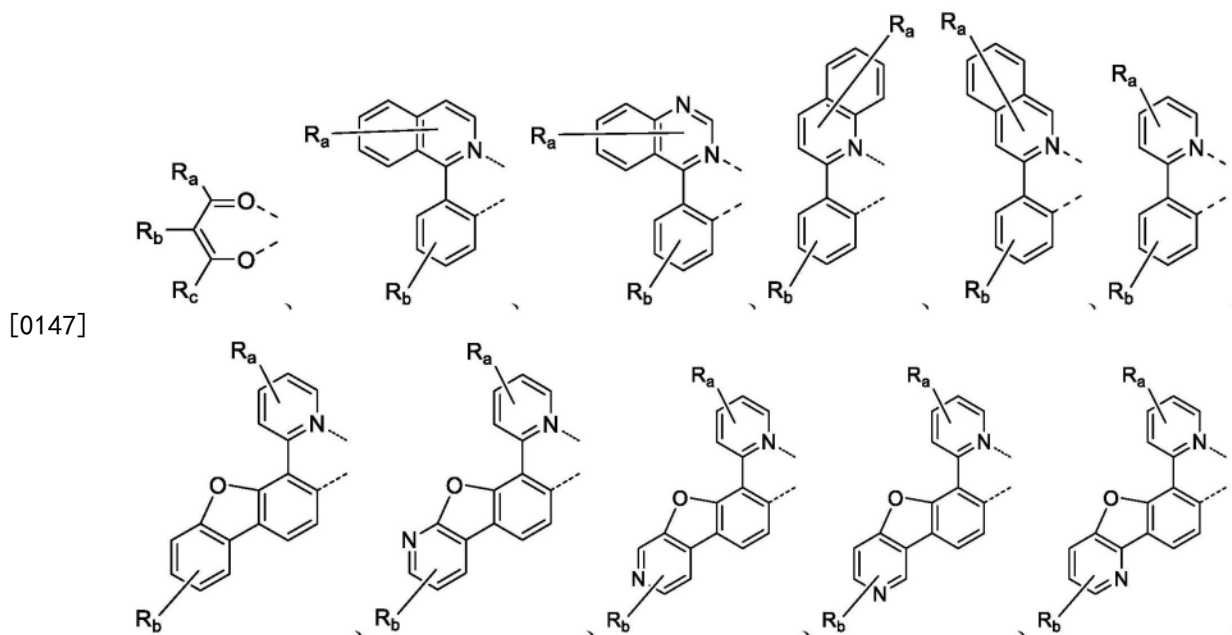
和



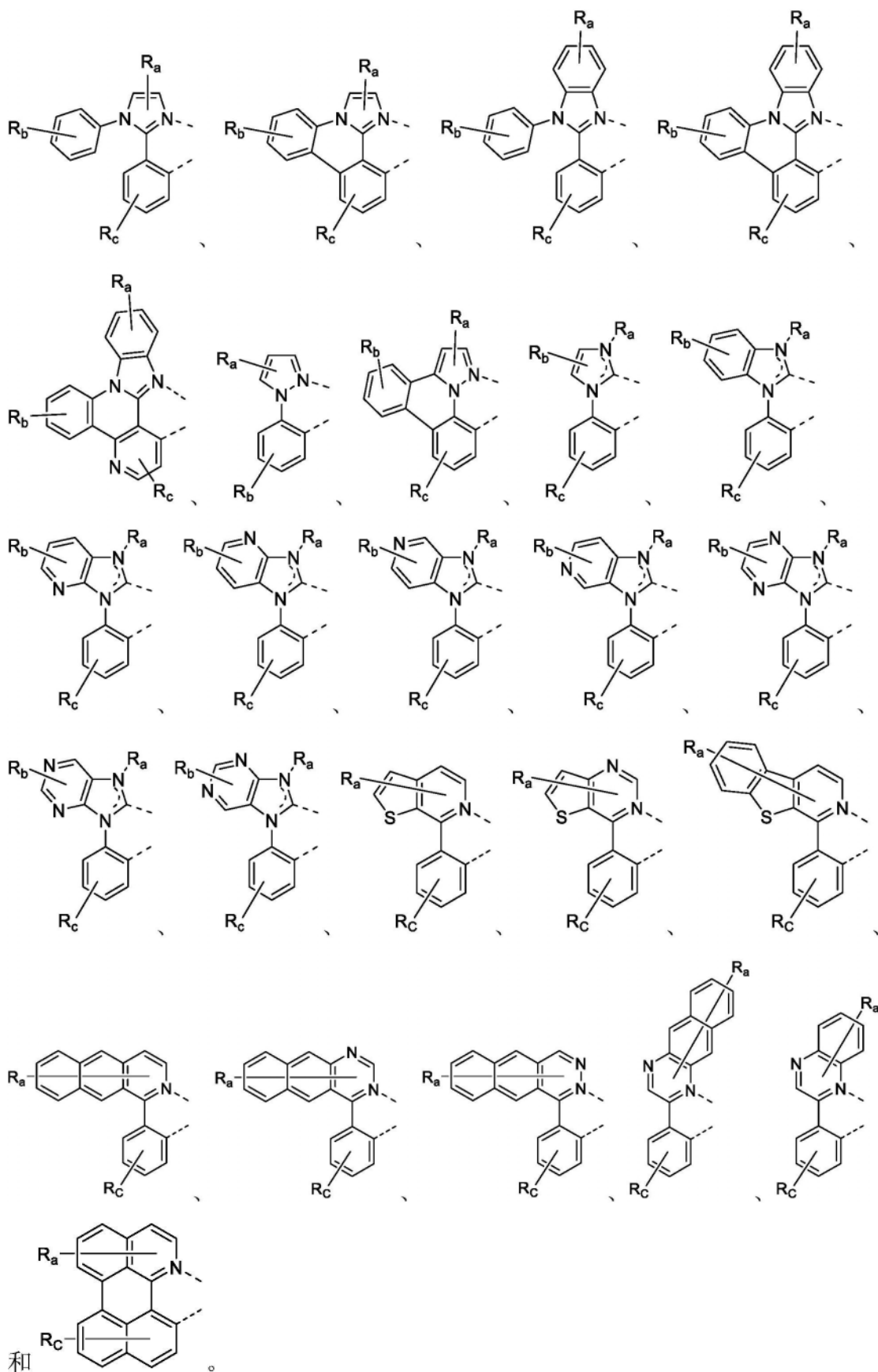
其中, Y^1 到 Y^{13} 各自独立地选自由碳和氮组成的群组; Y' 选

自由以下组成的群组: B R_e、N R_e、P R_e、O、S、Se、C=O、S=O、SO₂、CR_eR_f、SiR_eR_f和GeR_eR_f; R_e和R_f可以稠合或接合形成环; R_a、R_b、R_c和R_d各自可以独立地表示单取代到最大可能数目的取代, 或无取代; R_a、R_b、R_c、R_d、R_e和R_f各自独立地是氢或选自由本文定义的一般取代基组成的群组的取代基; 且R_a、R_b、R_c和R_d的任意两个相邻取代基可以稠合或接合以形成环或形成多齿配体。

[0146] 在具有上文定义的式M(L_A)_x(L_B)_y(L_C)_z的化合物的一些实施例中, L_B和L_C各自独立地选自由以下组成的群组:



[0148]



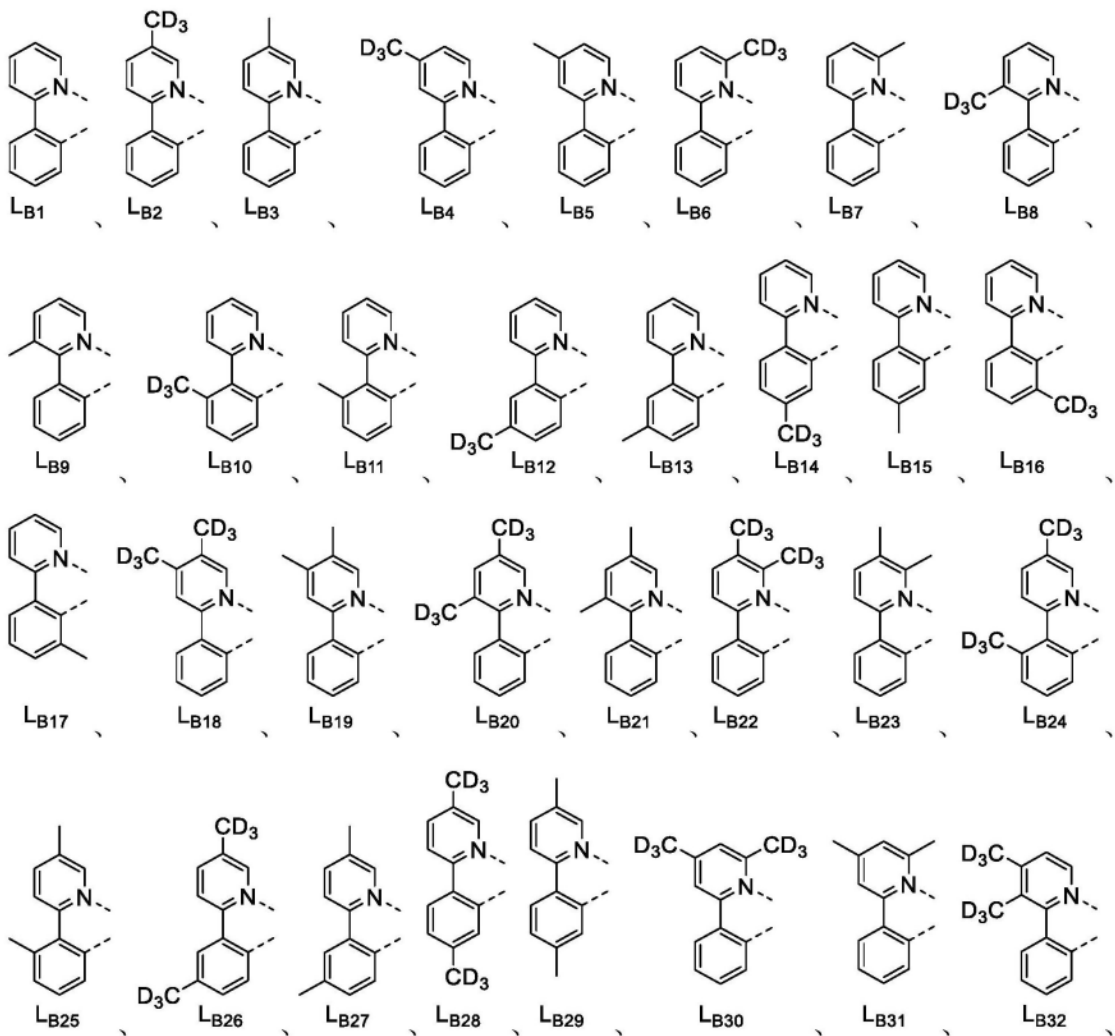
[0149] 在其中化合物具有选自自由 $\text{Ir}(L_A)_3$ 、 $\text{Ir}(L_A)(L_B)_2$ 、 $\text{Ir}(L_A)_2(L_B)$ 、 $\text{Ir}(L_A)_2(L_C)$ 和 $\text{Ir}(L_A)(L_B)(L_C)$ 组成的群组的式且 L_A 、 L_B 和 L_C 彼此不同的化合物的一些实施例中, 化合物是具有式

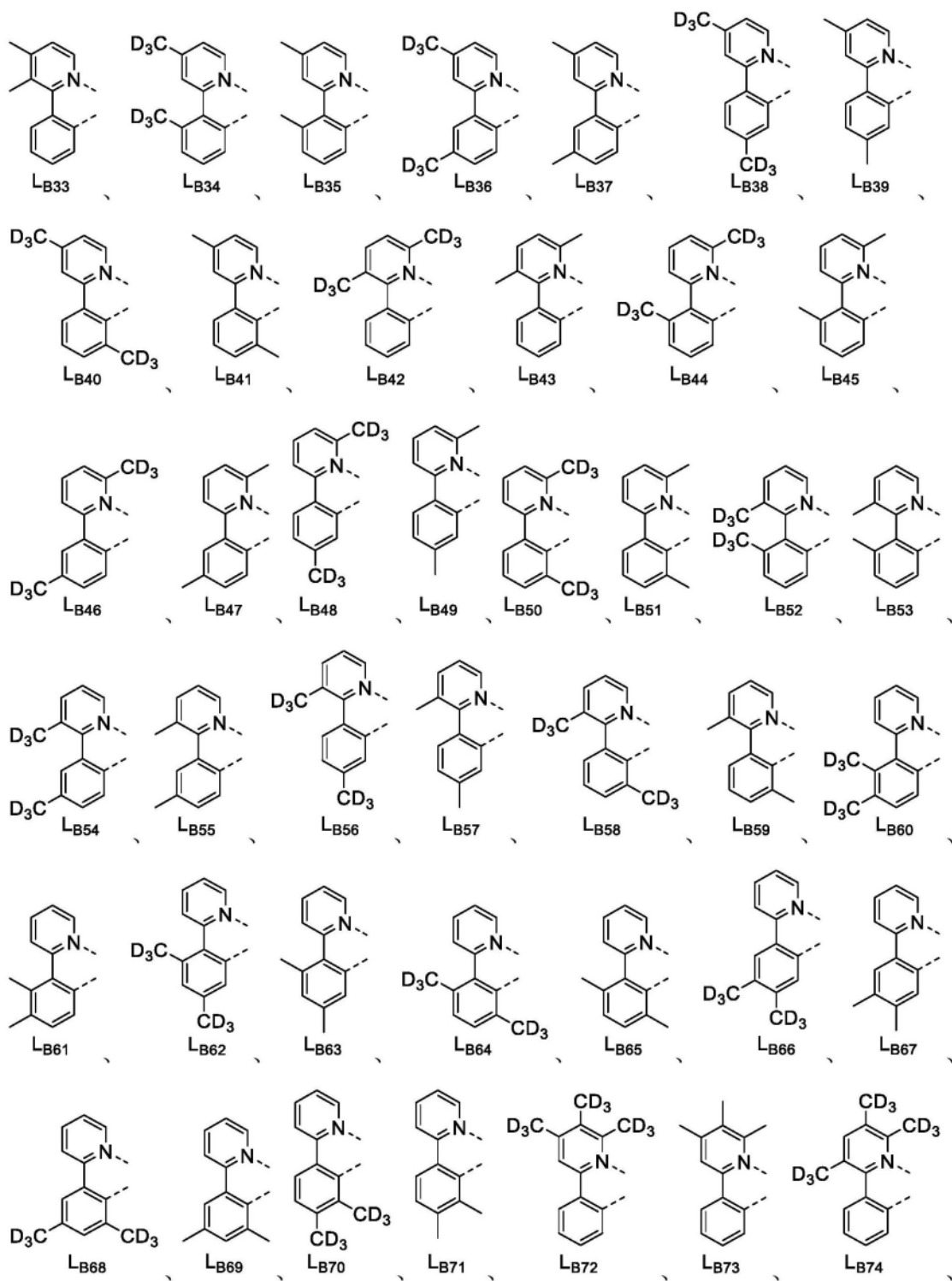
$\text{Ir}(\text{L}_{\text{Ai}})_3$ 的化合物Ax、或具有式 $\text{Ir}(\text{L}_{\text{Ai}})_2(\text{L}_{\text{Bi}})$ 的化合物By或具有式 $\text{Ir}(\text{L}_{\text{Ai}})(\text{L}_{\text{Bi}})_2$ 的化合物Cz;其中,

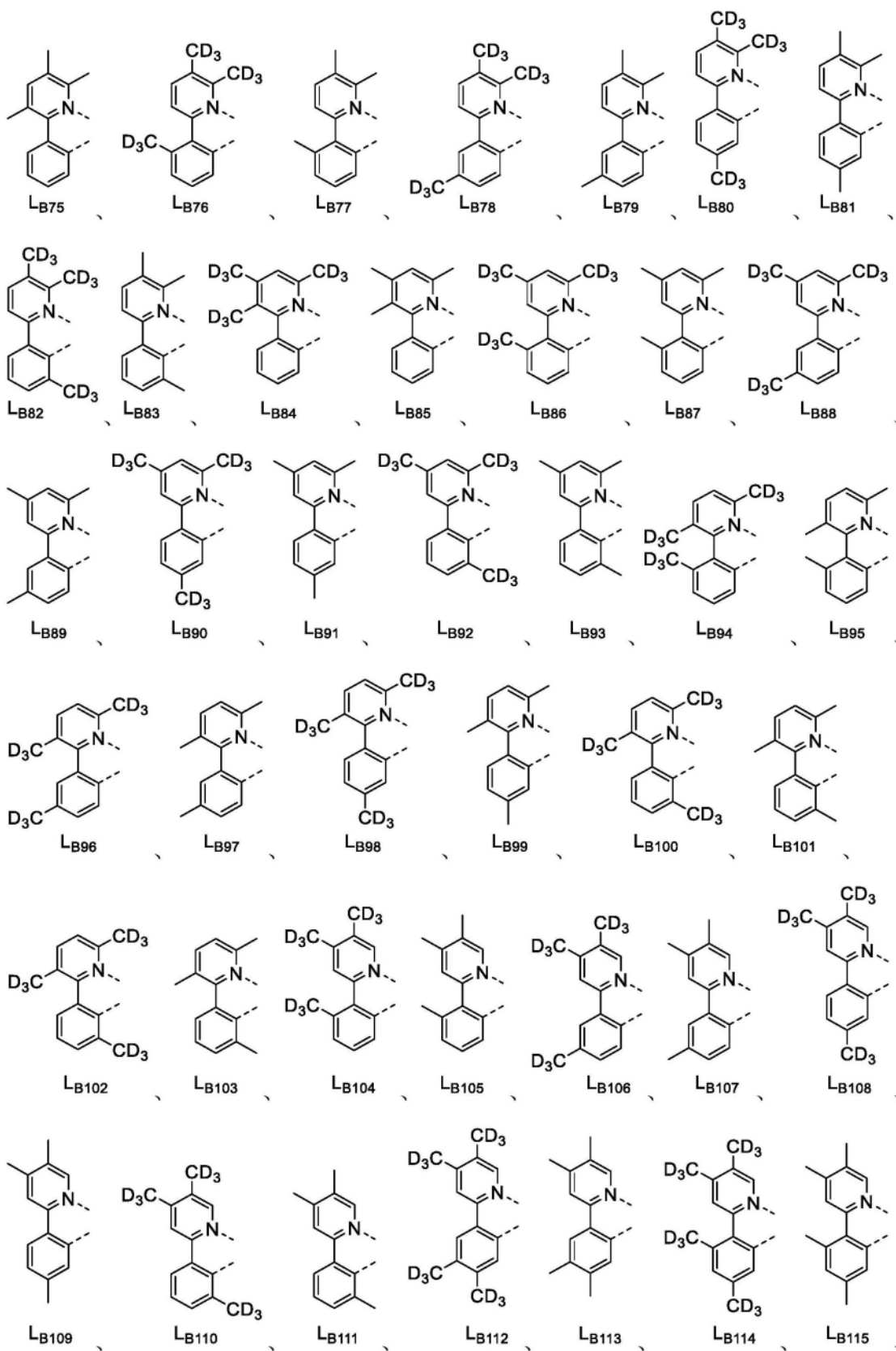
[0150] $x=i, y=263(i-1)+1$, 并且 $z=263(i-1)+1$;

[0151] i 是整数1到889790, 且1是整数1到263;

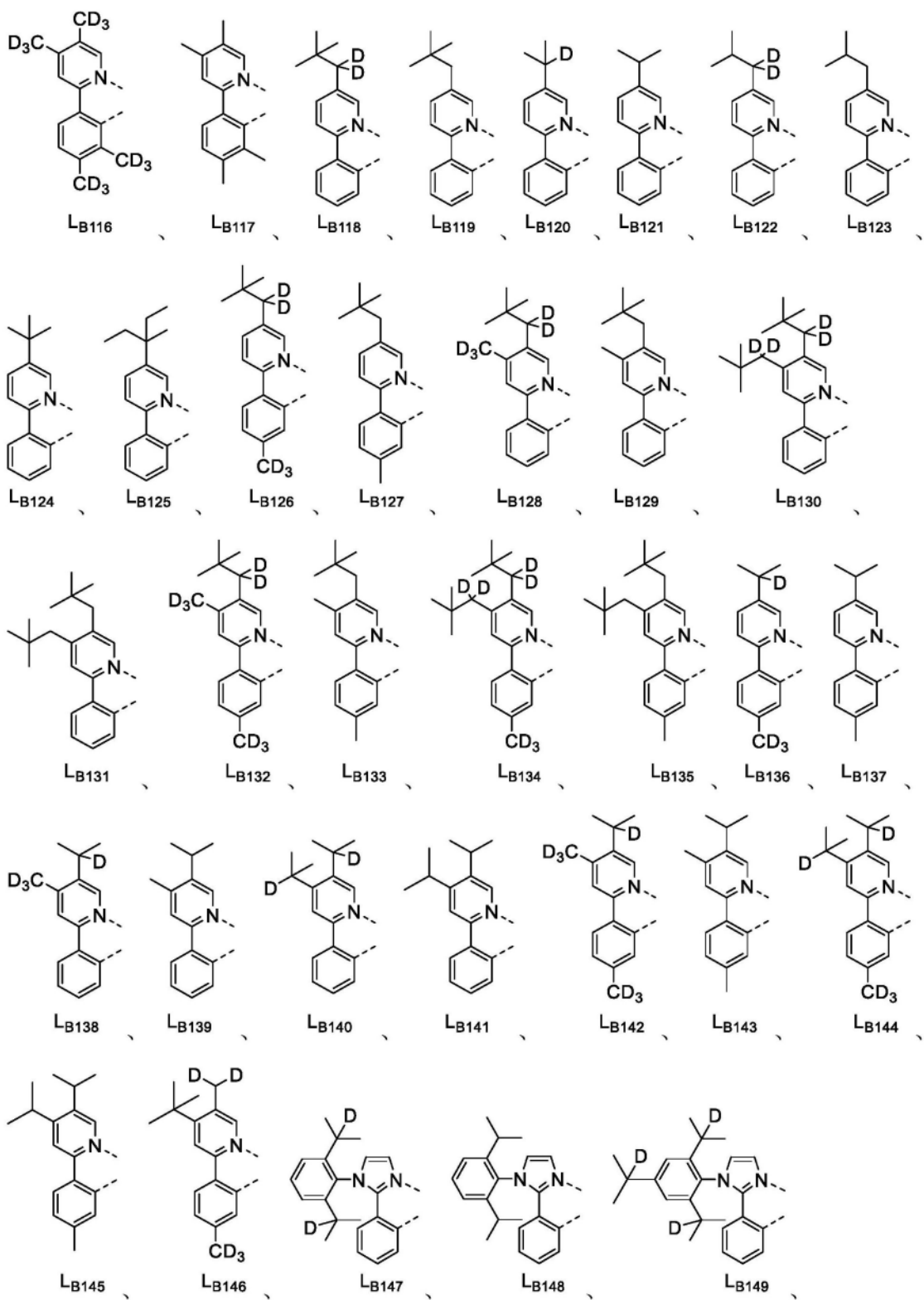
[0152] L_{Bi} 具有以下结构:



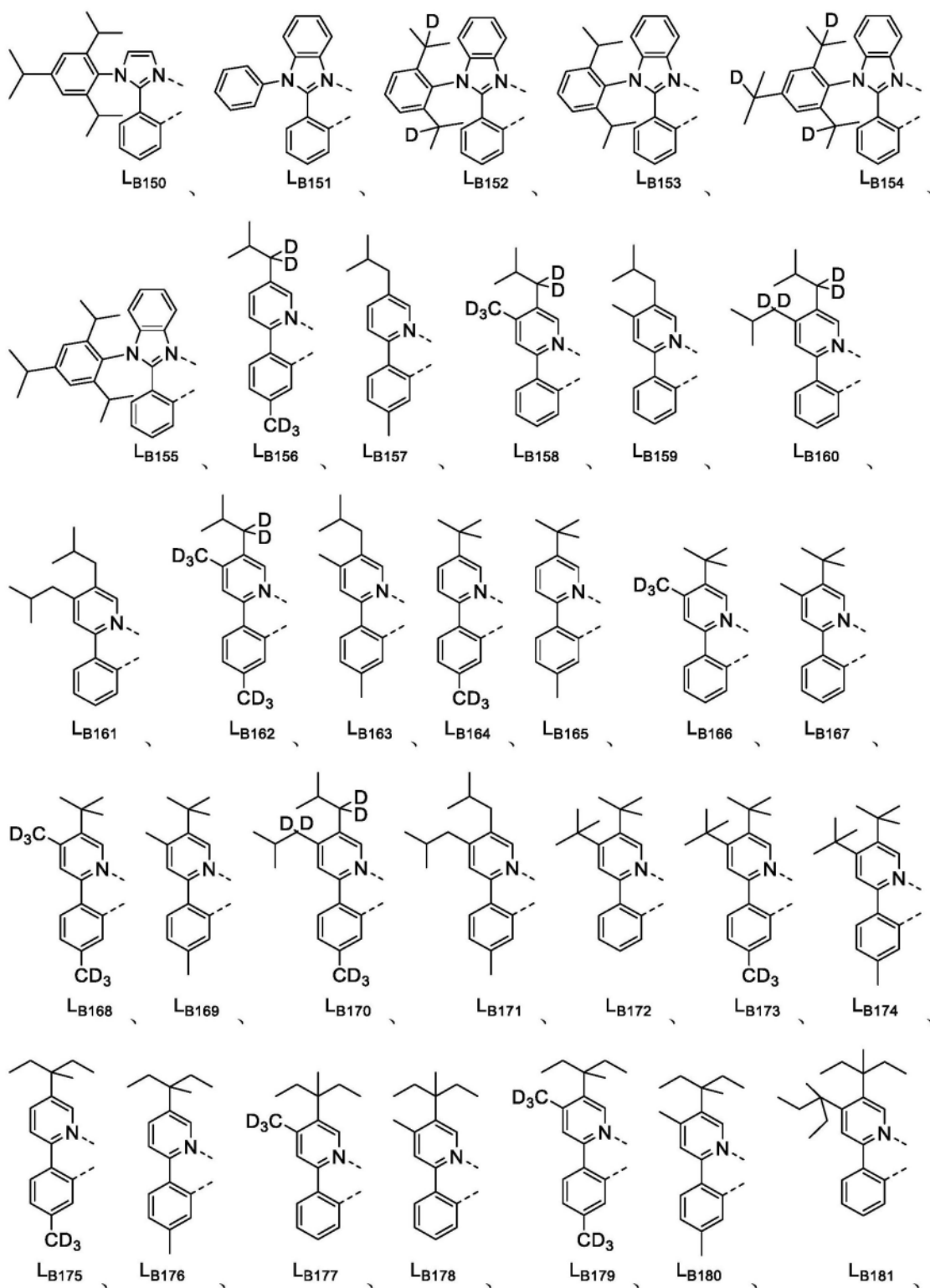




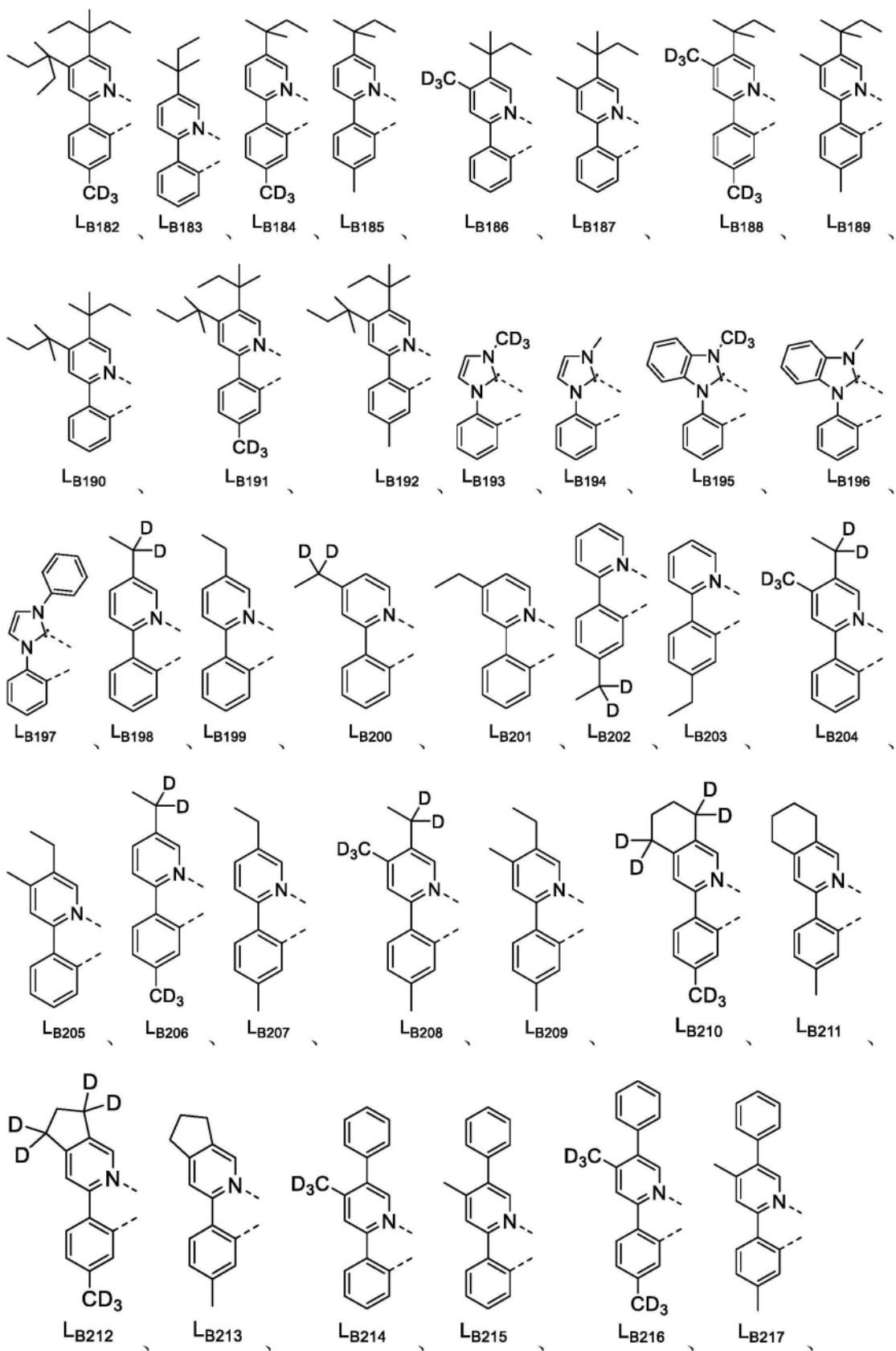
[0156]

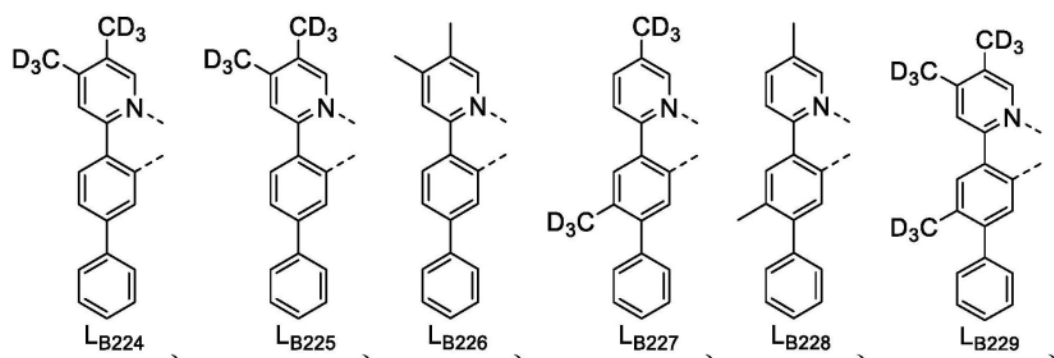
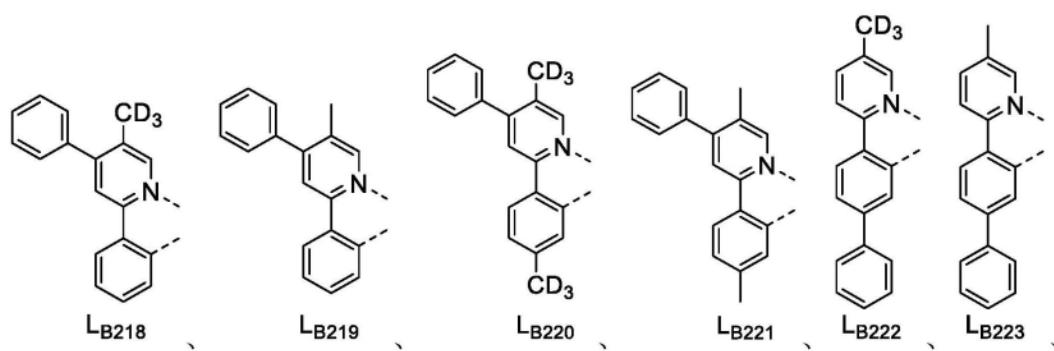


[0157]

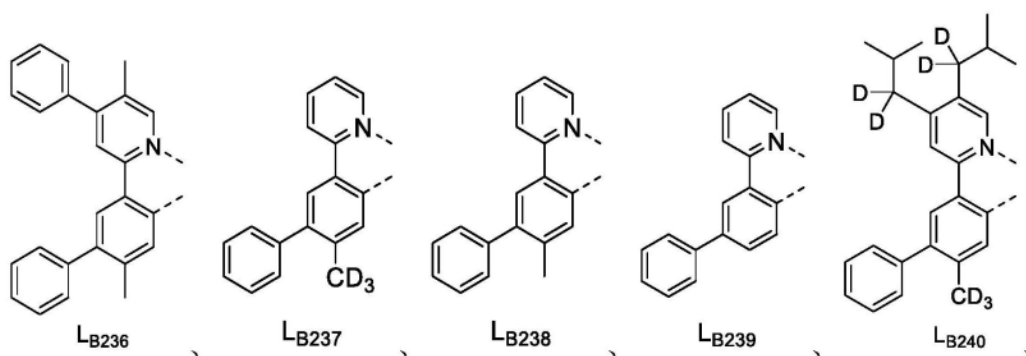
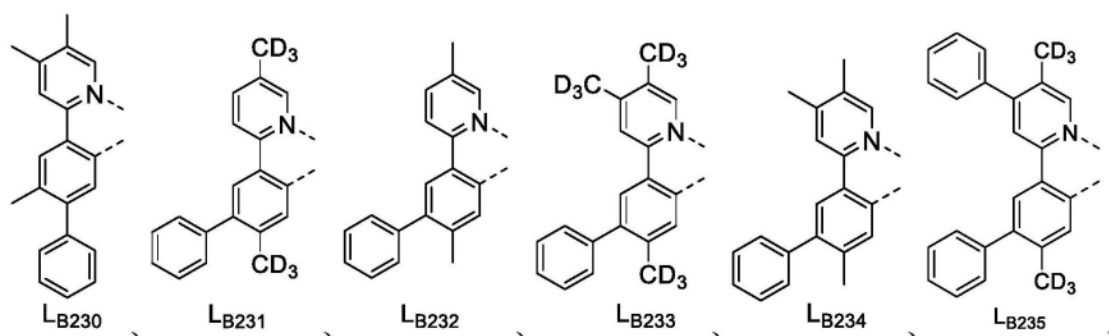


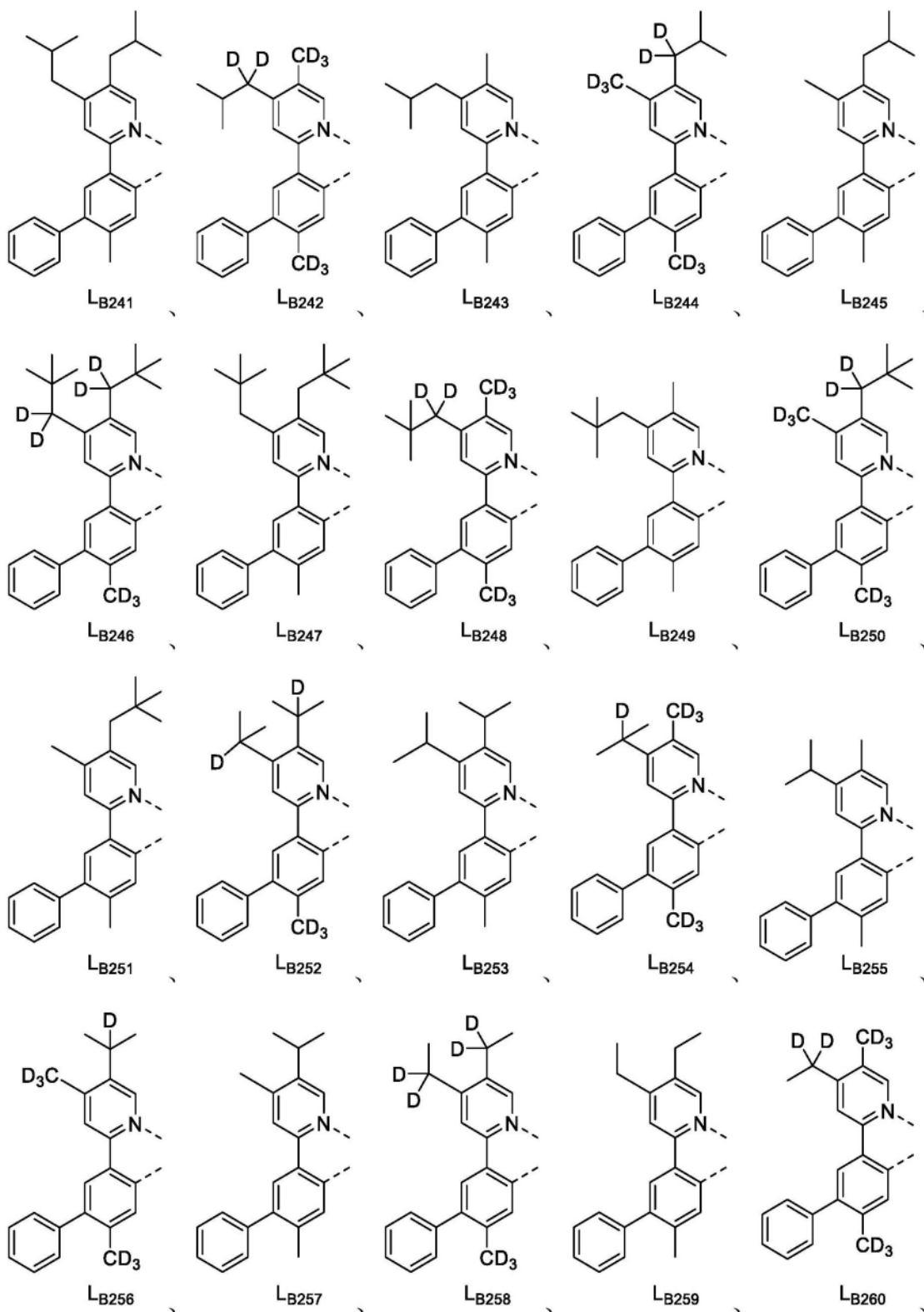
[0158]

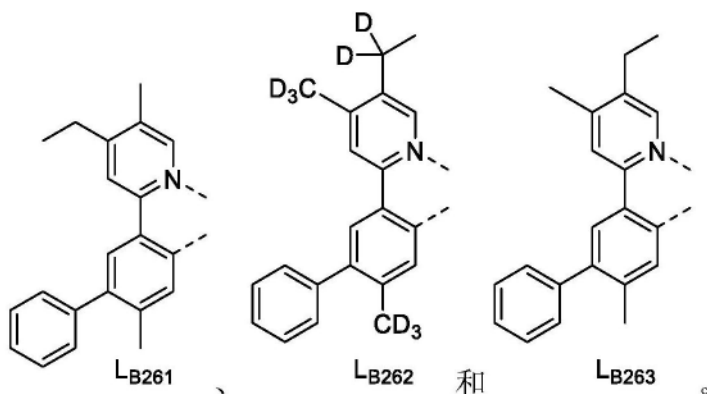




[0159]





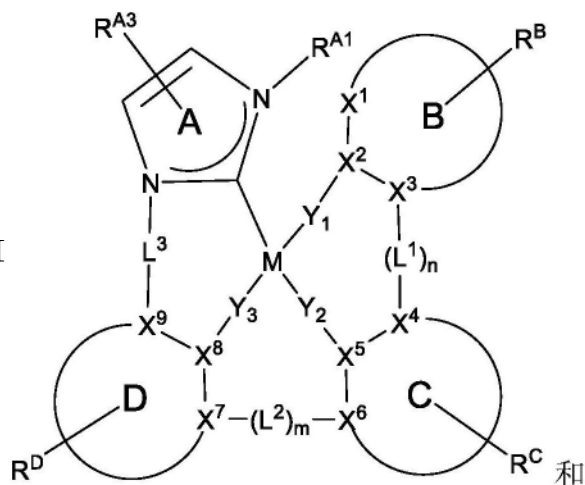


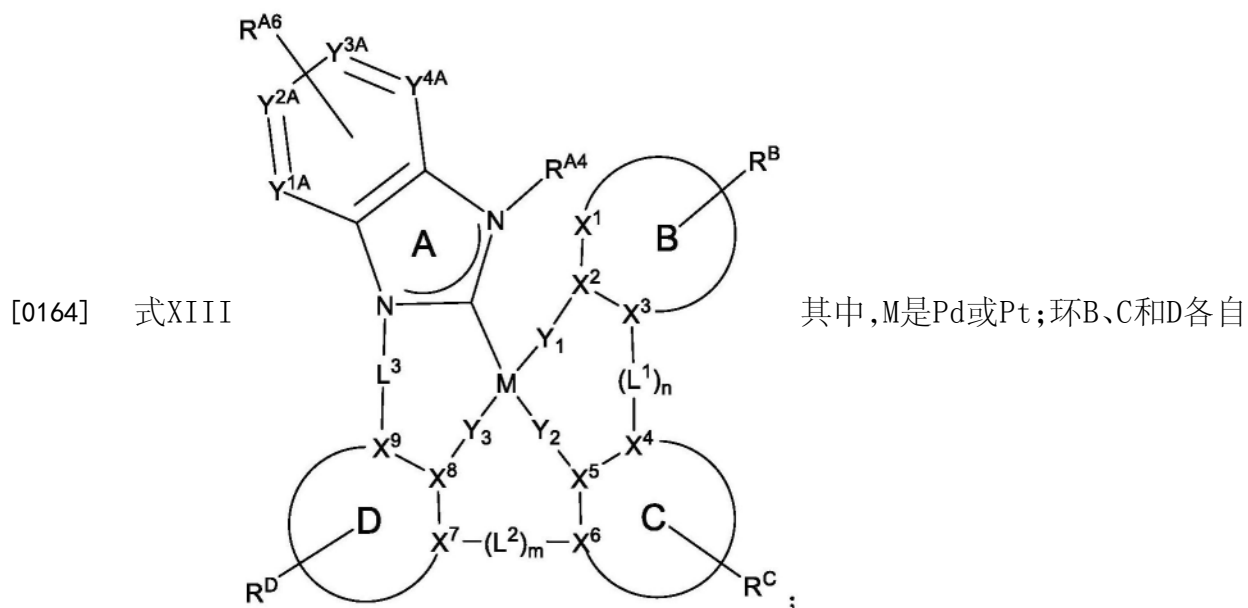
[0161] 在一些实施例中,具有以下 L_{B1} 中的一个的化合物By和化合物Cz是优选的: L_{B1} 、 L_{B2} 、 L_{B18} 、 L_{B28} 、 L_{B38} 、 L_{B108} 、 L_{B118} 、 L_{B122} 、 L_{B124} 、 L_{B126} 、 L_{B128} 、 L_{B130} 、 L_{B32} 、 L_{B134} 、 L_{B136} 、 L_{B138} 、 L_{B140} 、 L_{B142} 、 L_{B144} 、 L_{B156} 、 L_{B58} 、 L_{B160} 、 L_{B162} 、 L_{B164} 、 L_{B168} 、 L_{B172} 、 L_{B175} 、 L_{B204} 、 L_{B206} 、 L_{B214} 、 L_{B216} 、 L_{B218} 、 L_{B220} 、 L_{B222} 、 L_{B231} 、 L_{B233} 、 L_{B235} 、 L_{B237} 、 L_{B240} 、 L_{B242} 、 L_{B244} 、 L_{B246} 、 L_{B248} 、 L_{B250} 、 L_{B252} 、 L_{B254} 、 L_{B256} 、 L_{B258} 、 L_{B260} 、 L_{B262} 和 L_{B263} 。

[0162] 在一些实施例中,具有以下 L_{B1} 中的一个的化合物By和化合物Cz是更优选的: L_{B1} 、 L_{B2} 、 L_{B18} 、 L_{B28} 、 L_{B38} 、 L_{B108} 、 L_{B118} 、 L_{B122} 、 L_{B124} 、 L_{B126} 、 L_{B128} 、 L_{B132} 、 L_{B136} 、 L_{B138} 、 L_{B142} 、 L_{B156} 、 L_{B162} 、 L_{B204} 、 L_{B206} 、 L_{B214} 、 L_{B216} 、 L_{B218} 、 L_{B220} 、 L_{B231} 、 L_{B233} 和 L_{B237} 。

[0163] 在具有选自由上文定义的式V和式VI组成的群组的式的化合物的一些实施例中,

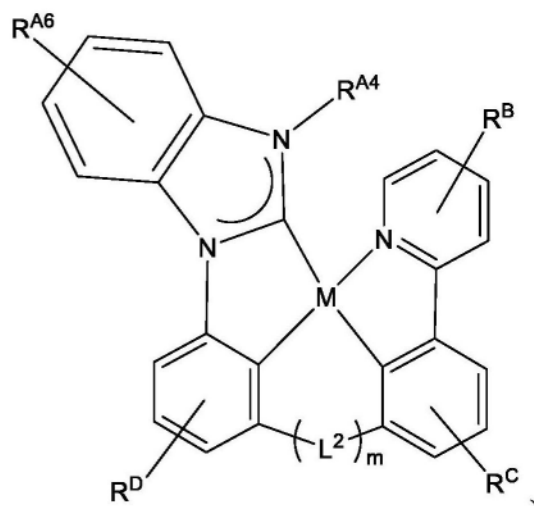
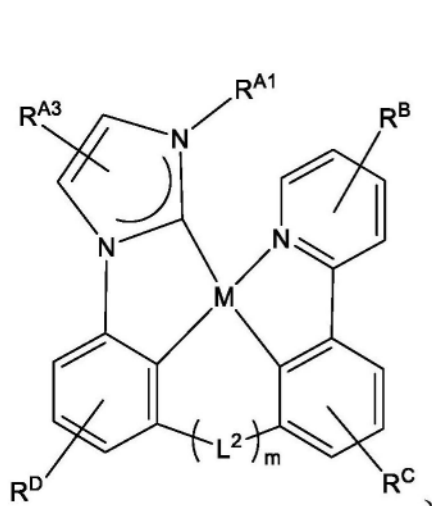
所述化合物选自由以下组成的群组:式XII



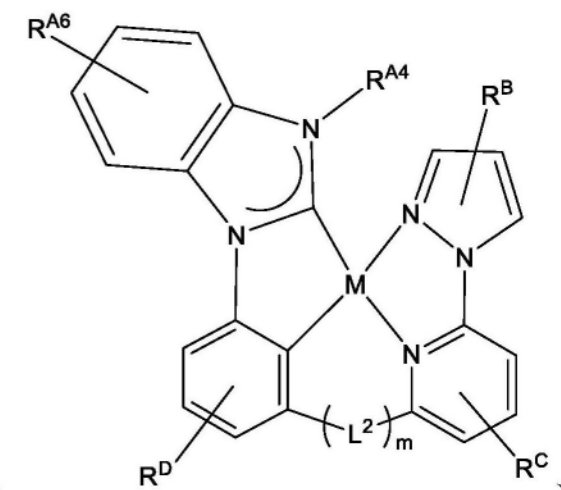
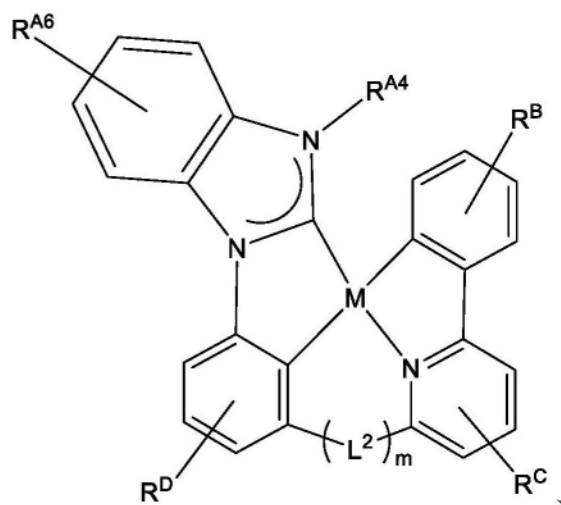
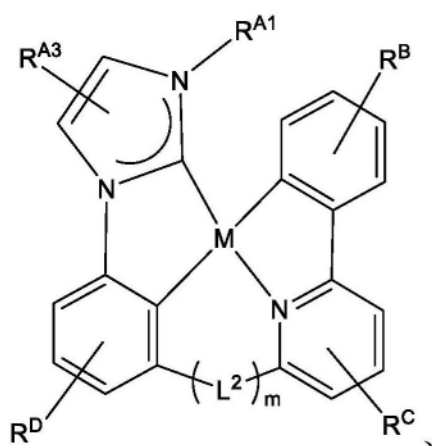


独立地是5元或6元碳环或杂环; X^1 到 X^9 各自独立地是C或N; Y_1 到 Y_3 各自独立地选自由直接键、O和S组成的群组; Y_1 到 Y_3 中的至少一个是直接键; Y^{1A} 到 Y^{4A} 各自独立地是C或N; L^1 到 L^3 各自独立地选自由以下组成的群组: 直接键、O、S、 $CR'R''$ 、 $SiR'R''$ 、 BR' 和 NR' 、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基; m 和 n 各自独立地是0或1; m 和 n 中的至少一个是1; R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 和 R^F 各自独立地表示单取代到最大可允许取代, 或无取代; R 、 R' 、 R'' 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 和 R^F 各自独立地是氢或选自由本文所定义的一般取代基组成的群组的取代基; 任意相邻的取代基可以接合或稠合成环; 且 R 和 R^B 取代基可以接合形成环。在一些实施例中, 环B、C和D各自是6元芳香族环。在一些实施例中, 环D是苯基。在一些实施例中, 环C是苯基。在一些实施例中, 环B选自由以下组成的群组: 苯基、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、咪唑和咪唑衍生的碳烯。在一些实施例中, L^2 是O、 NR' 或 $CR'R''$ 。在一些实施例中, X^2 是N且 X^5 是C。在一些实施例中, X^5 是C且 X^2 是N。在一些实施例中, L^1 是直接键。在一些实施例中, L^1 是 NR' 。在一些实施例中, L^3 是直接键。在一些实施例中, Y_1 、 Y_2 和 Y_3 各自是直接键。在一些实施例中, Y_1 、 Y_2 和 Y_3 中的一个O, Y_1 、 Y_2 和 Y_3 中的余者各自是直接键。在一些实施例中, X^1 、 X^3 和 X^4 各自是C。在一些实施例中, $m+n$ 是2。在一些实施例中, X^8 是C。在一些实施例中, Y^{1A} 到 Y^{4A} 各自是C。

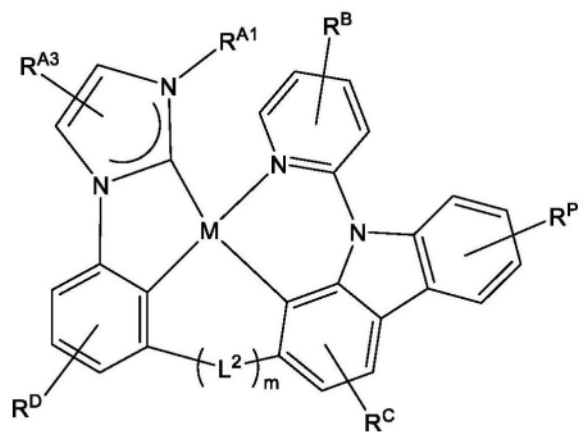
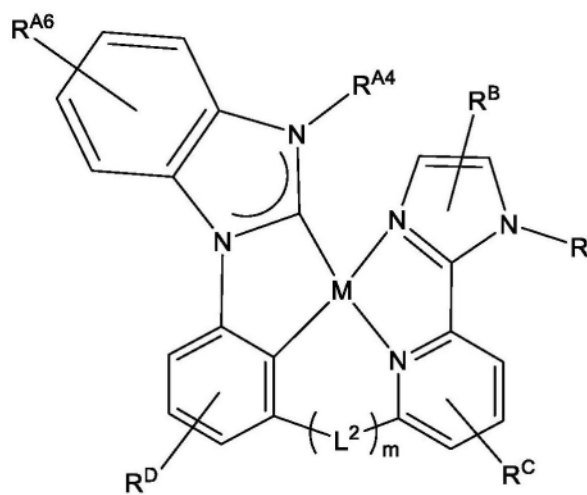
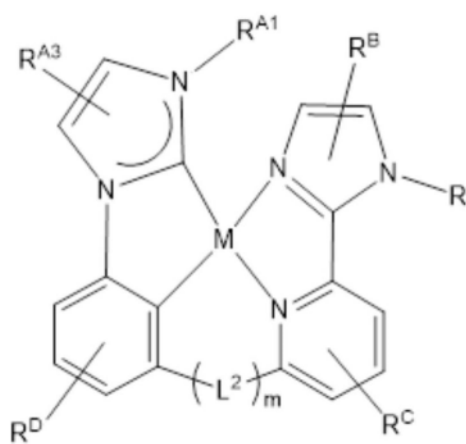
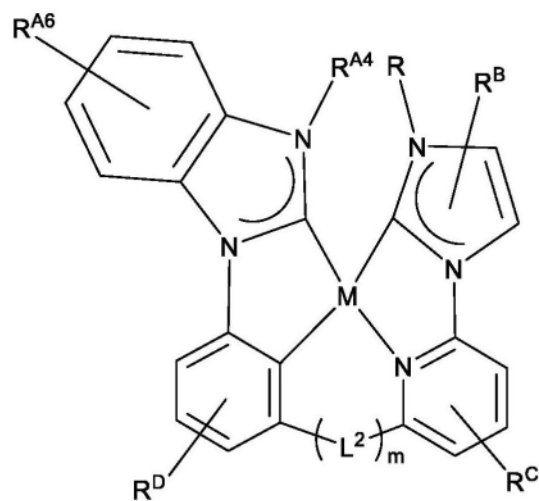
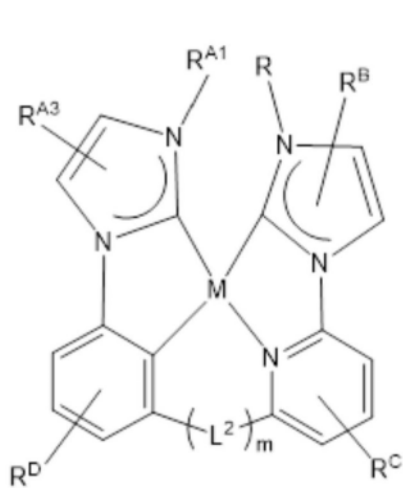
[0165] 在选自由如上文定义的式XII和式XIII组成的群组的化合物的一些实施例中, 所述化合物可以选自由以下组成的群组:

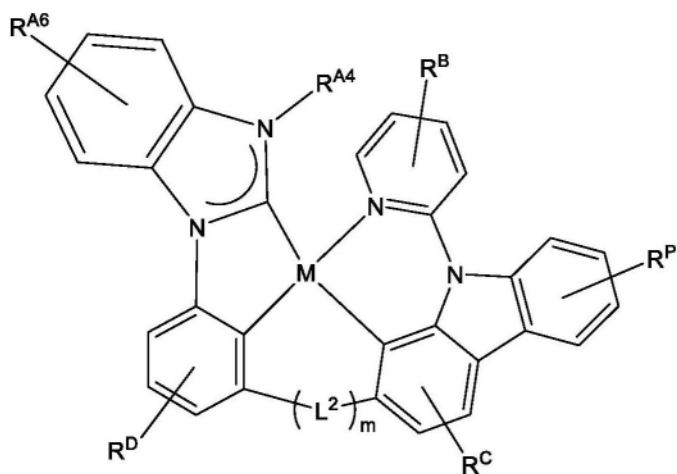


[0166]

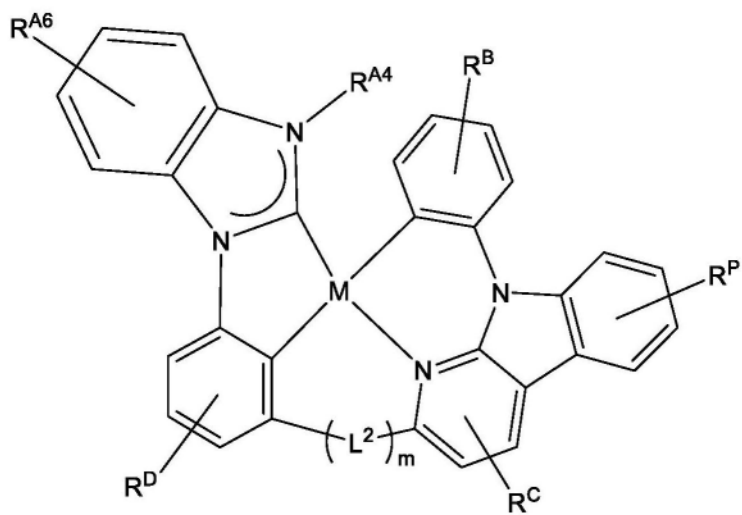
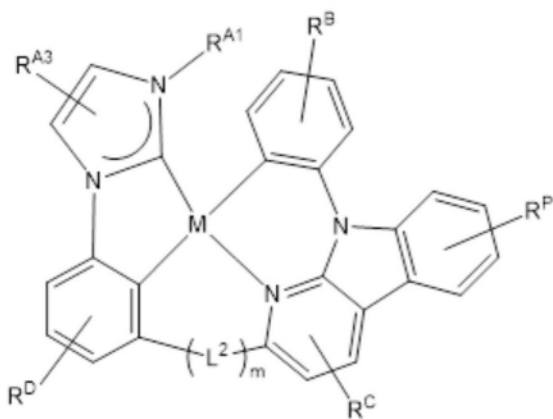


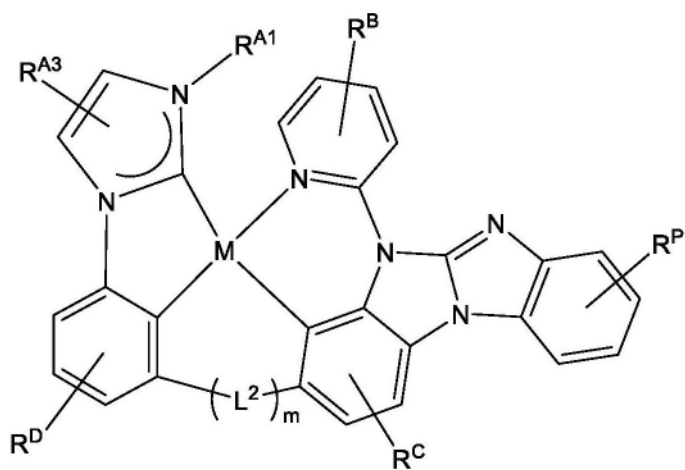
[0167]



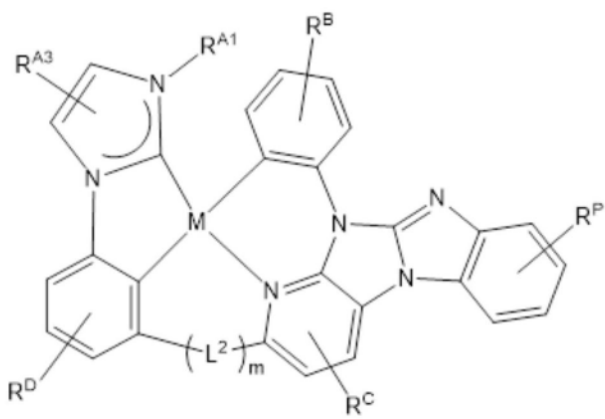
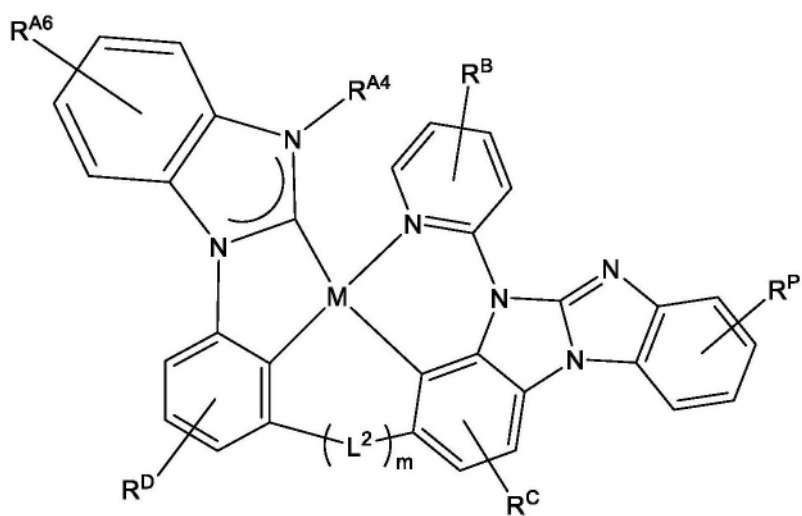


[0168]

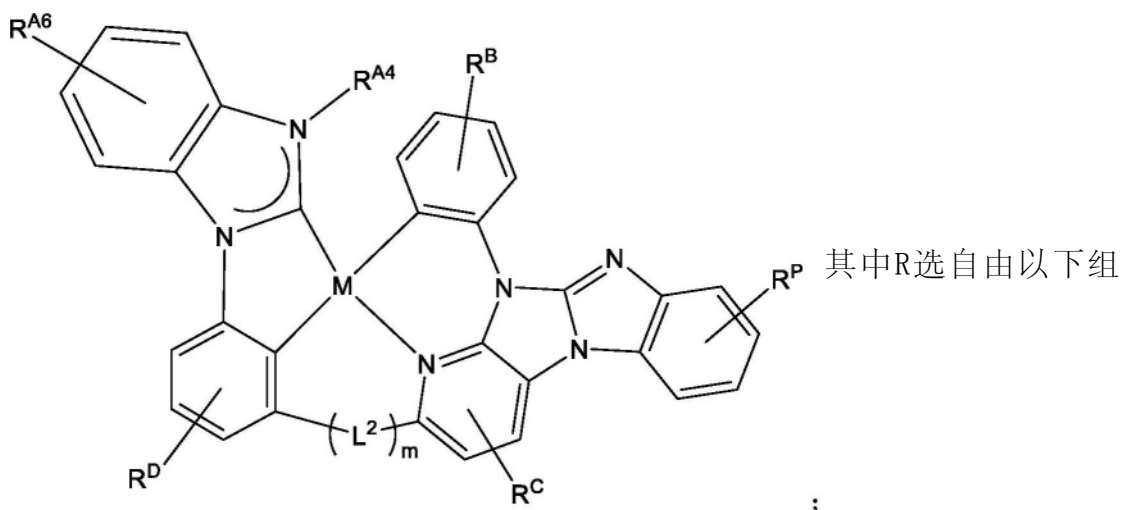




[0169]



和



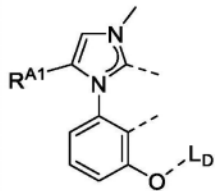
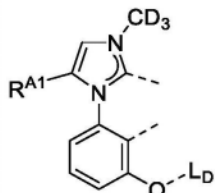
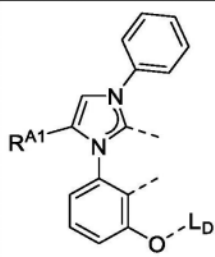
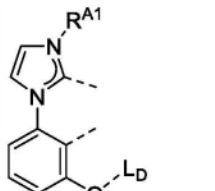
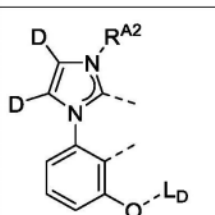
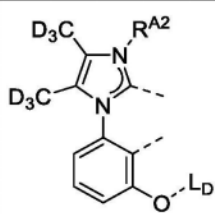
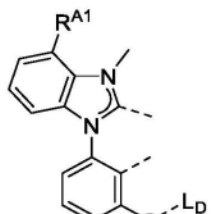
成的群组：烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和其组合； R^P 的定义与 R^B 和 R^C 相同；且任意两个取代基可以接合或稠合在一起形成环。

[0170] 在选自由如上文定义的式XII和式XIII组成的群组的化合物的一些实施例中，所述化合物选自由以下组成的群组：具有式 $Pt(L_{Cm})(L_{Dn})$ 的化合物y，其中y是由 $y = 25543(m-1) + n$ 定义的整数，其中m是整数1到2438910，且n是整数1到25543，其中 L_{Cm} 具有以下结构：

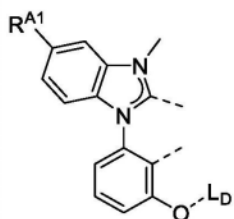
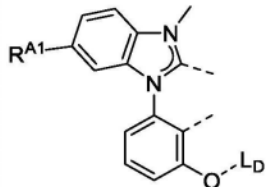
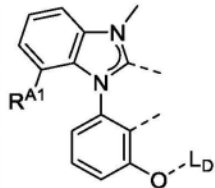
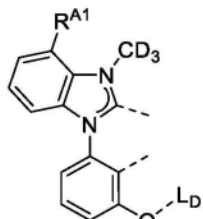
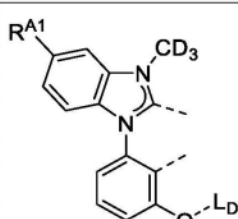
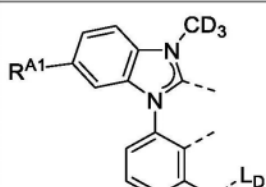
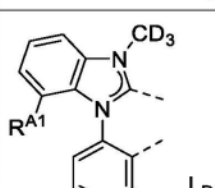
[0171]

L_{Cm}	L_{Cm} 的结构	Ar^I, R	m
其中 L_{C1} 到 $L_{C110405}$ 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$ ，其中 j 是整数 1 到 110405，且	$m = j$
其中 $L_{C110406}$ - $L_{C220810}$ 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$ ，其中 j 是整数 1 到 110405，且	$m = j + 110405$
其中 $L_{C220811}$ - $L_{C331215}$ 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$ ，其中 j 是整数 1 到 110405，且	$m = j + 220810$

[0172]

其中 LC331216 - LC441620 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 331215$
其中 LC441621 - LC552025 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 441620$
其中 LC552026 - LC662430 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 552025$
其中 LC662431 - LC772835 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 662430$
其中 LC772836 - LC883240 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 772835$
其中 LC883241 - LC993645 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 883240$
其中 LC993646 - LC1104050 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 993645$

[0173]

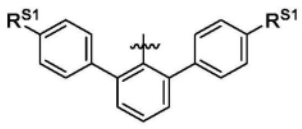
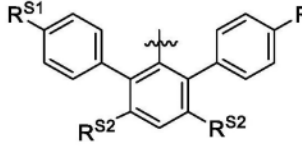
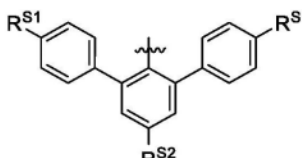
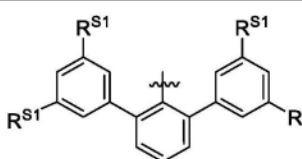
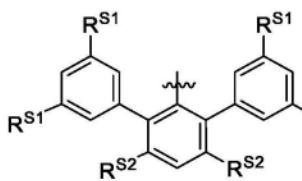
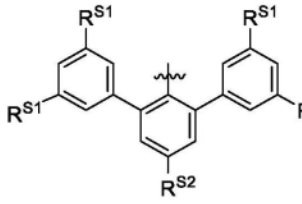
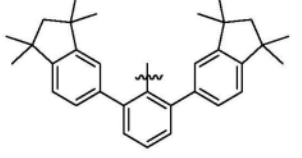
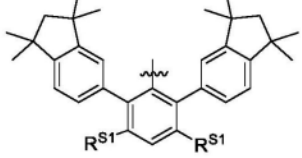
其中 LC1104051 - LC1214455 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 1104050$
其中 LC1214456 - LC1324860 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 1214455$
其中 LC1324861 - LC1435265 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 1324860$
其中 LC1435266 - LC1545670 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 1435265$
其中 LC1545671 - LC1656075 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 1545670$
其中 LC1656076 - LC1766480 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 1656075$
其中 LC1766481 - LC1876885 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 1766480$

[0174]

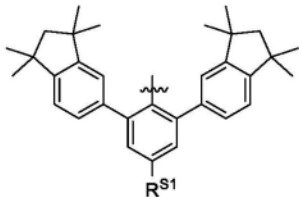
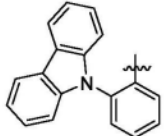
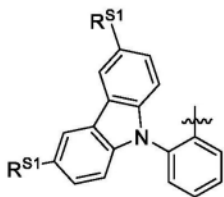
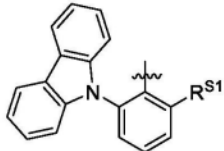
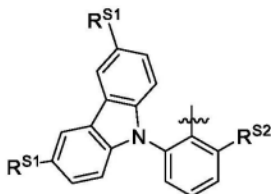
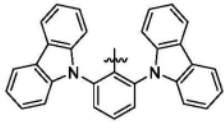
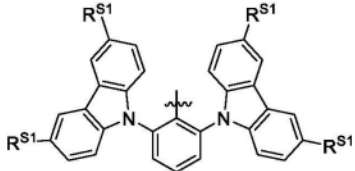
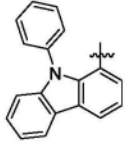
其中 LC1876886 - LC1987290 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 1876885$
其中 LC1987291 - LC2097695 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 1987290$
其中 LC2097696 - LC2208100 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 2097695$
其中 LC2208101 - LC2318505 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 2208100$
其中 LC2318506 - LC2428910 具有结构		其中 $R^{A1} = R_j$, 其中 j 是整数 1 到 110405, 且	$m = j + 2318505$
其中 LC2428910 - LC2438910 具有结构		其中 $R^{A1} = B_j$, $R^{A2} = B_k$, 其中 j 和 k 是整数 1 到 100, 且	$m = 100(j - 1) + k + 2428910$

[0175] 其中R1到R110405具有以下结构:

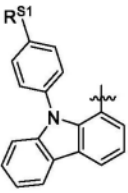
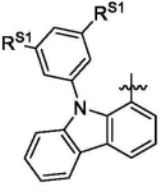
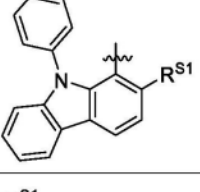
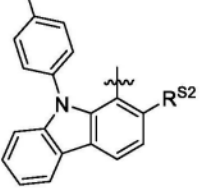
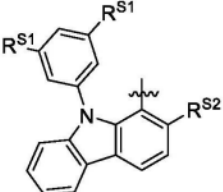
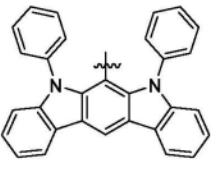
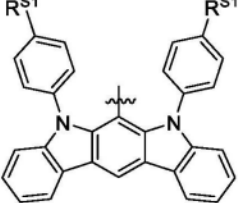
[0176]

R_j	R_m 的结构	R^{S1} 、 R^{S2} 、 R^{S3}	j
其中 R1 - R100 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t$
其中 R101 - R10100 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 100$
其中 R10101 - R20100 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 10100$
其中 R20101 - R20200 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 20100$
其中 R20201 - R30200 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 20100$
其中 R30201 - R40200 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 30200$
其中 R40201 具有结构			$j = 40201$
其中 R40202 - R40301 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 40201$

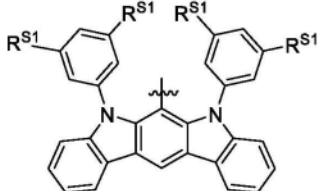
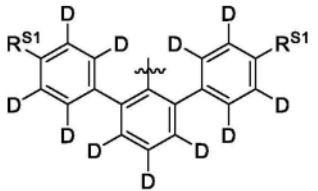
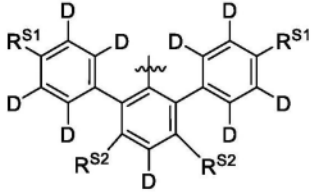
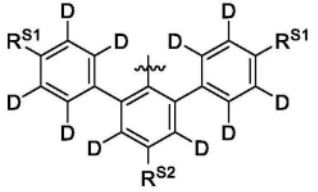
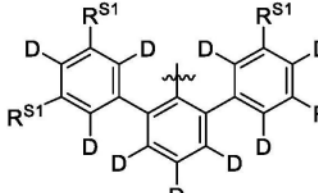
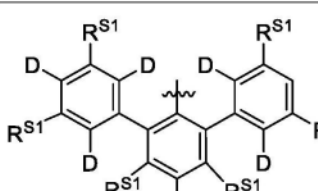
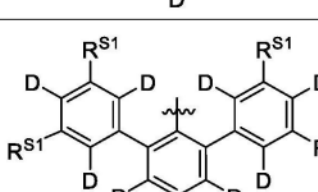
[0177]

其中 R40302 - R40401 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 40301$
其中 R40402 具有结构			$j = 40402$
其中 R40403 - R40502 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 40402$
其中 R40503 - R40602 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 40502$
其中 R40603 - R50602 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 40602$
其中 R50603 具有结构			$j = 50603$
其中 R50604 - R50703 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 50603$
其中 R50704 具有结构			$j = 50704$

[0178]

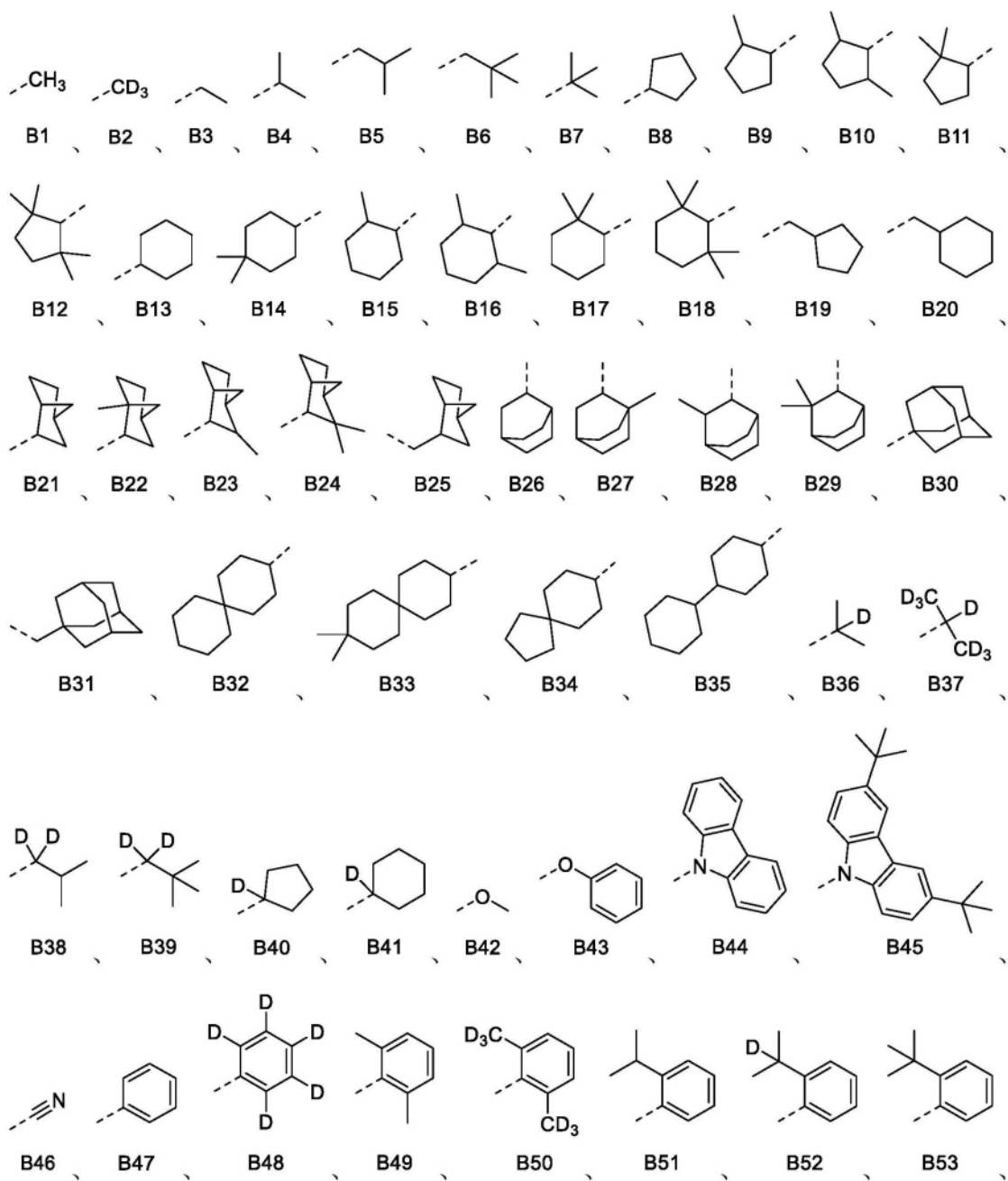
其中 R50705 - R50804 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 50704$
其中 R50805 - R50904 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 50804$
其中 R50905 - R51004 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$s = t + 50904$
其中 R51005 - R61004 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 30(t - 1) + u + 51004$
其中 R61005 - R71004 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 30(t - 1) + u + 61004$
其中 R71005 具有结构			$j = 71005$
其中 R71006 - R71105 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 71105$

[0179]

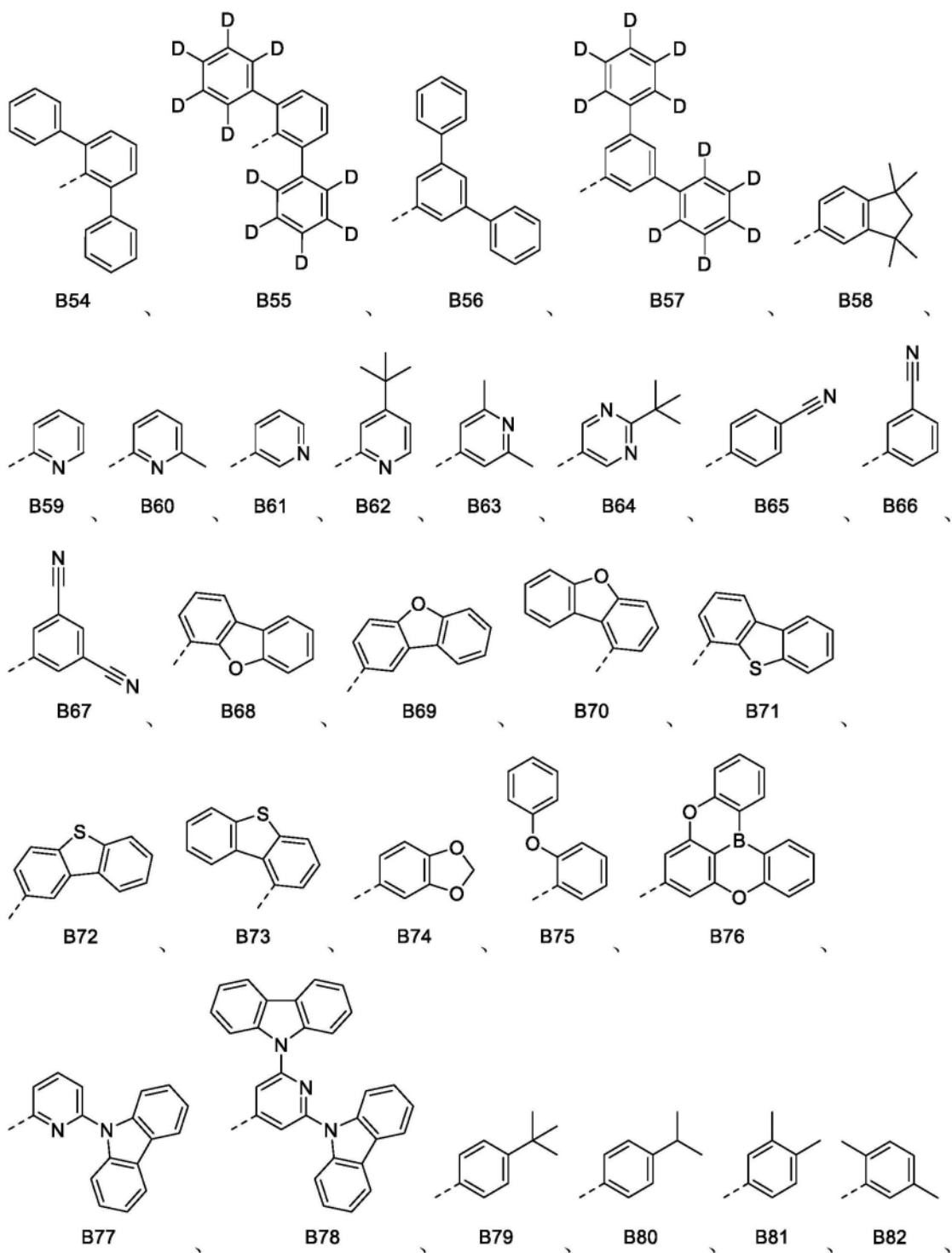
其中 R71106 - R71205 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 71105$
其中 R71206 - R71305 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 71205$
其中 R71306 - R81305 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 71305$
其中 R81306 - R91305 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 81305$
其中 R91306 - R91405 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, 其中 t 是整数 1 到 100, 且	$j = t + 91305$
其中 R91406 - R101405 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 91405$
其中 R101406 - R110405 具有结构		其中 $R^{S1} = Bt$, $R^{S2} = Bu$, 其中 t 和 u 是整数 1 到 100, 且	$j = 100(t - 1) + u + 101405$

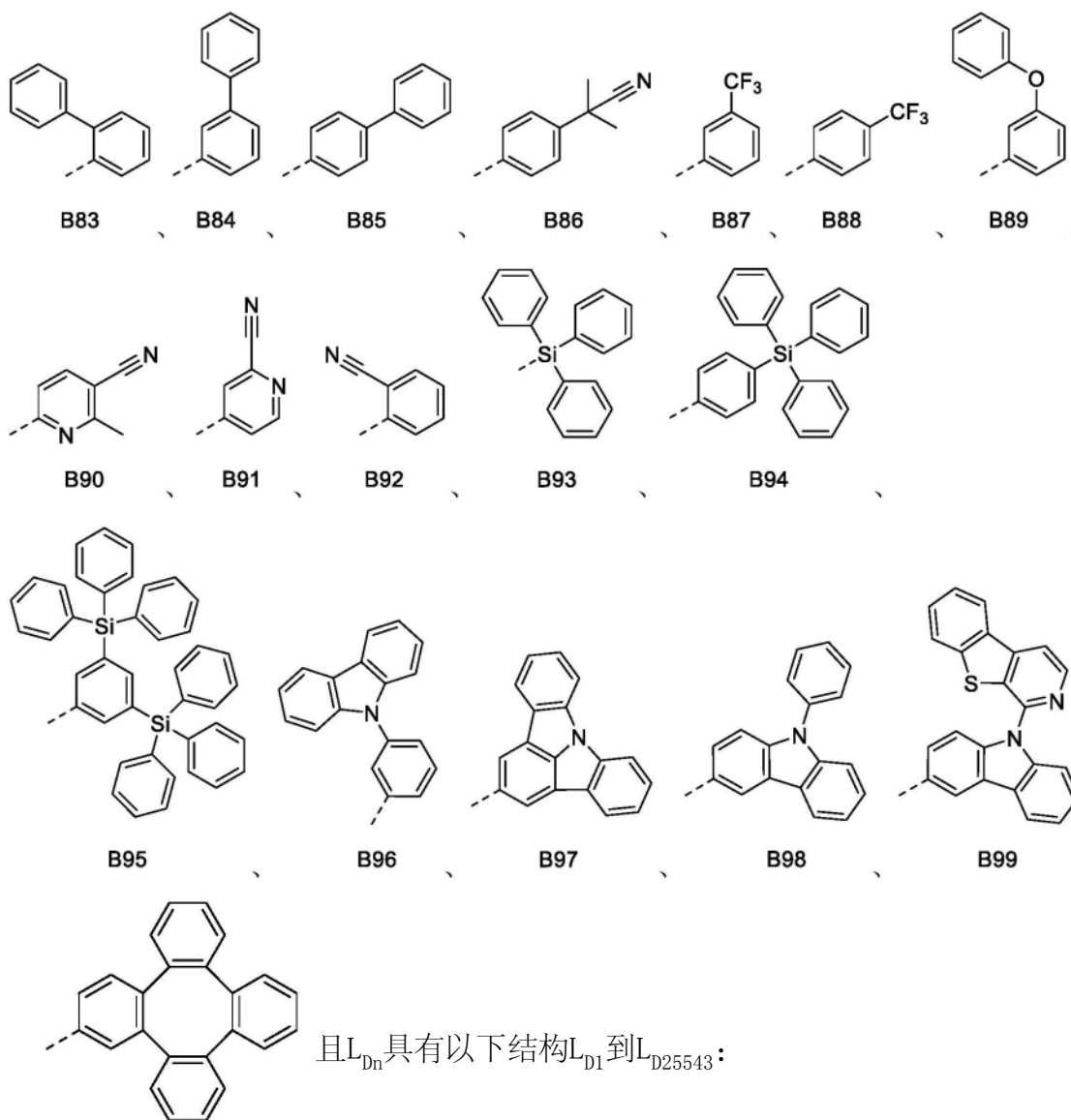
[0180] 其中B1到B100具有以下结构:

[0181]



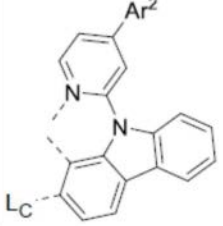
[0182]



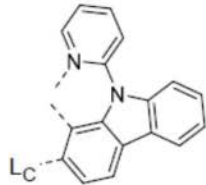
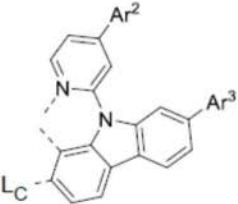
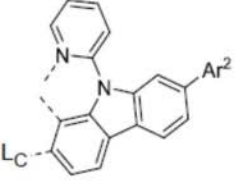
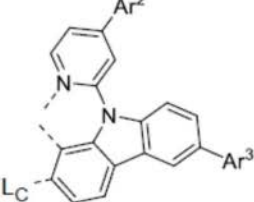
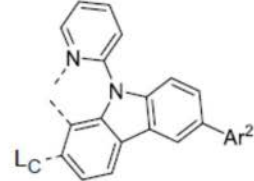
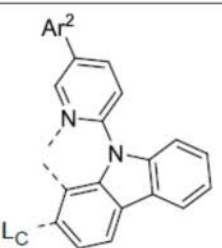
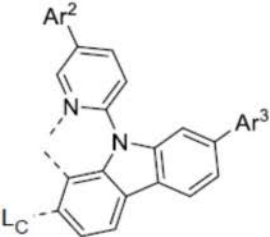


和 B100 ,

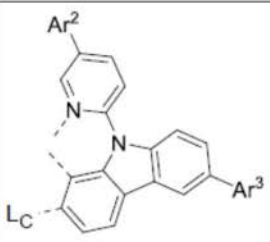
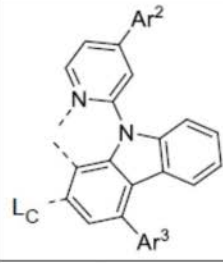
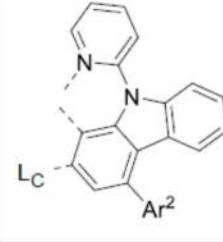
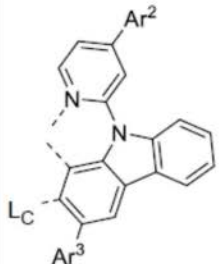
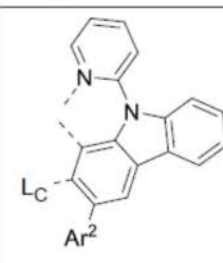
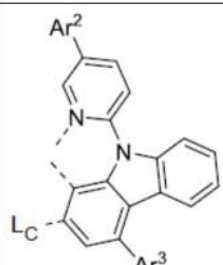
[0183]

L_{Dn}	L_{Dn} 结构	Ar^2 、 Ar^3 、 R^2	n
其中 $L_{D1} - L_{D30}$ 具有结构		其中 $Ar^2 = A_j$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j$

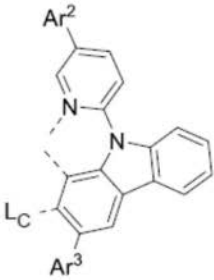
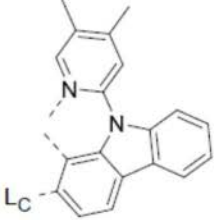
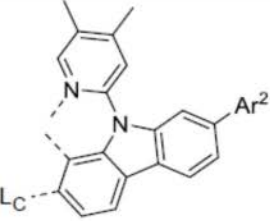
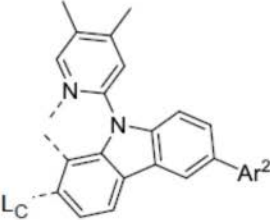
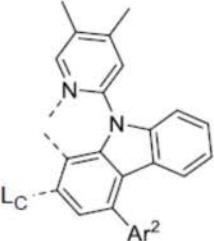
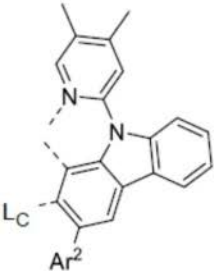
[0184]

其中 LD31 具有结构			$n = 31$
其中 LD32 - LD931 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 31$
其中 LD932 - LD961 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 931$
其中 LD962 - LD1861 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 961$
其中 LD1862 - LD1891 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 1861$
其中 LD1892 - LD1921 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 1891$
其中 LD1922 - LD2821 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 1921$

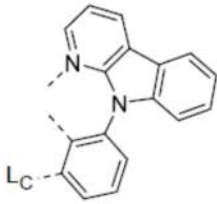
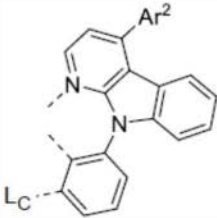
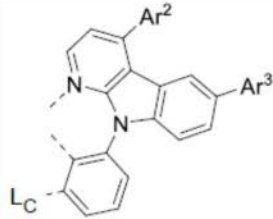
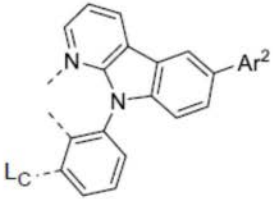
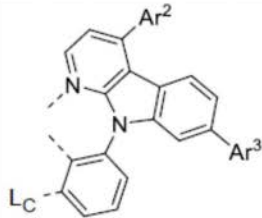
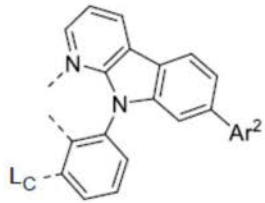
[0185]

其中 LD2822 - LD3721 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 2821$
其中 LD3722 - LD4621 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 3721$
其中 LD4622 - LD4651 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 4621$
其中 LD4652 - LD5551 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 4651$
其中 LD5552 - LD5581 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 5551$
其中 LD5582 - LD6481 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 5581$

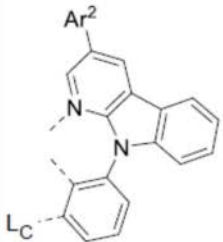
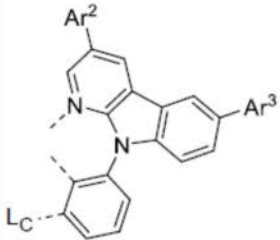
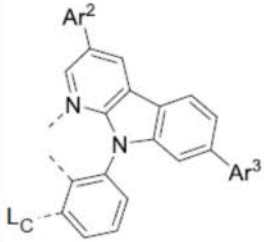
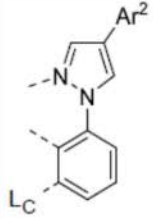
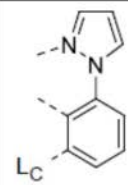
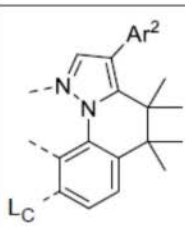
[0186]

其中 LD6482 - LD7381 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 6481$
其中 LD7382 具有结构			$n = 7382$
其中 LD7383 - LD7412 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 7382$
其中 LD7413 - LD7442 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 7412$
其中 LD7443 - LD7472 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 7442$
其中 LD7473 - LD7502 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 7472$

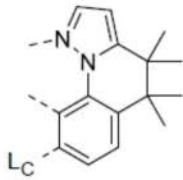
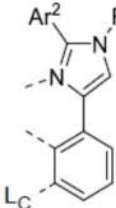
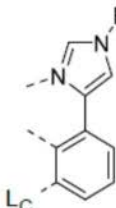
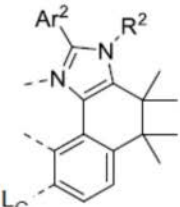
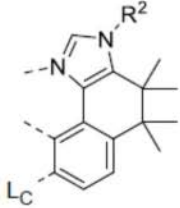
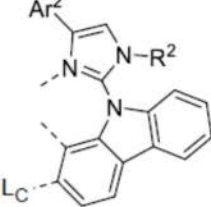
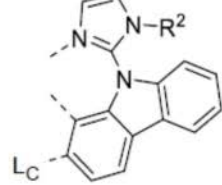
[0187]

其中 LD7503 具有结构			$n = 7503$
其中 LD7504 - LD7533 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 7503$
其中 LD7534 - LD8433 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整 数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 7533$
其中 LD8434 - LD8463 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 8433$
其中 LD8464 - LD9363 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整 数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 8463$
其中 LD9364 - LD9393 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 9363$

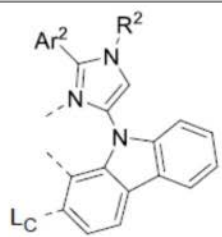
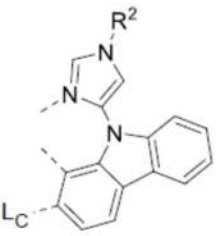
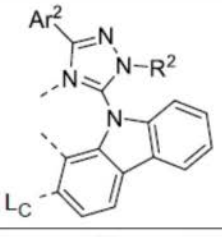
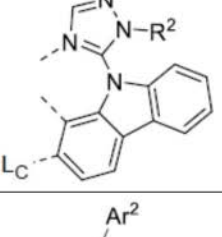
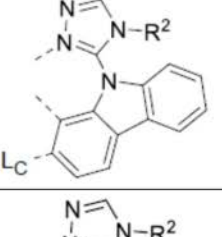
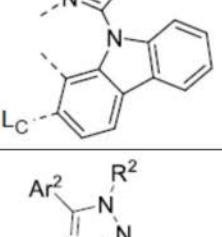
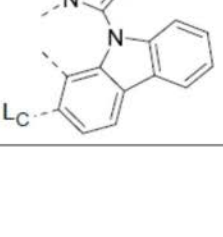
[0188]

其中 LD9394 - LD9423 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 9393$
其中 LD9424 - LD10323 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整 数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 9423$
其中 LD10324 - LD11223 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整 数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 10323$
其中 LD11224 - LD11253 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 11223$
其中 LD11254 具有结构			$n = 11254$
其中 LD11255 - LD11284 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 11254$

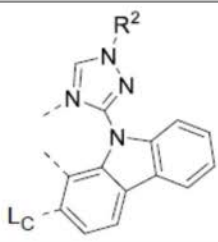
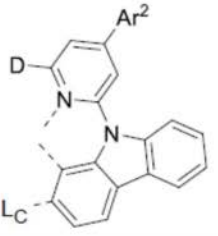
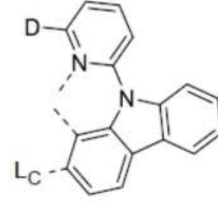
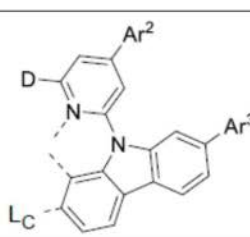
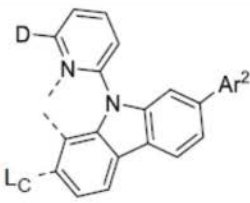
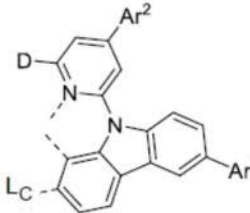
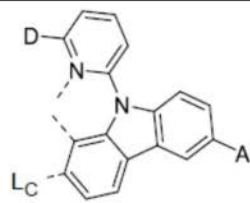
[0189]

其中 LD11285 具有结构			$n = 11285$
其中 LD11286 - LD12185 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $R^2 = Al$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 l 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + l + 11285$
其中 LD12186 - LD12215 具有结构		其中 $R^2 = Al$, 其中 l 是整数 1 到 30, 且	$n = l + 12185$
其中 LD12216 - LD13115 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $R^2 = Al$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 l 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + l + 12215$
其中 LD13116 - LD13145 具有结构		其中 $R^2 = Al$, 其中 l 是整数 1 到 30, 且	$n = l + 13115$
其中 LD13146 - LD14045 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $R^2 = Al$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 l 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + l + 13145$
其中 LD14046 - LD14075 具有结构		其中 $R^2 = Al$, 其中 l 是整数 1 到 30, 且	$n = l + 14045$

[0190]

其中 LD14076 - LD14975 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $R^2 = Al$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 l 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + l + 14075$
其中 LD14976 - LD15005 具有结构		其中 $R^2 = Al$, 其中 l 是整数 1 到 30, 且	$n = l + 14975$
其中 LD15006 - LD15905 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $R^2 = Al$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 l 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + l + 15005$
其中 LD15906 - LD15935 具有结构		其中 $R^2 = Al$, 其中 l 是整数 1 到 30, 且	$n = l + 15905$
其中 LD15936 - LD16835 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $R^2 = Al$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 l 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + l + 15935$
其中 LD16836 - LD16865 具有结构		其中 $R^2 = Al$, 其中 l 是整数 1 到 30, 且	$n = l + 16835$
其中 LD16866 - LD17765 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $R^2 = Al$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 l 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + l + 16865$

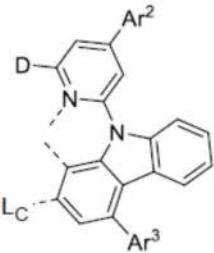
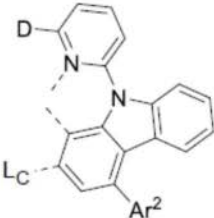
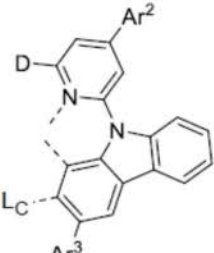
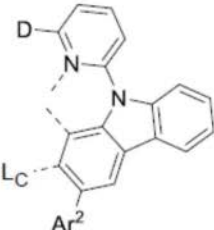
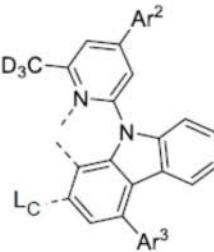
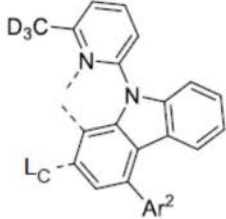
[0191]

其中 LD17766 - LD17795 具有结构		其中 $R^2 = Al$, 其中 l 是整数 1 到 30, 且	$n = l + 17765$
其中 LD17796 - LD17825 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 17795$
其中 LD17826 具有结构			$n = 17826$
其中 LD17827 - LD18726 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 17826$
其中 LD18727 - LD18756 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 18726$
其中 LD18757 - LD19656 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 18756$
其中 LD19657 - LD19686 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 19656$

[0192]

其中 LD19687 - LD19716 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 19686$
其中 LD19717 具有结构			$n = 19717$
其中 LD19718 - LD20617 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整 数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 19717$
其中 LD20618 - LD20647 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 20617$
其中 LD20648 - LD21547 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整 数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 20647$
其中 LD21548 - LD21577 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 21547$

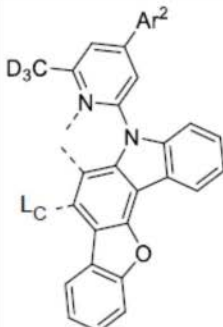
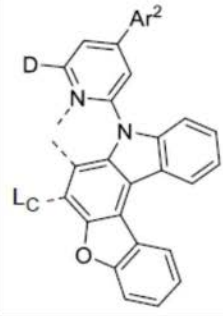
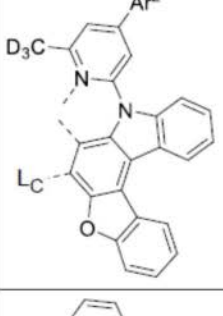
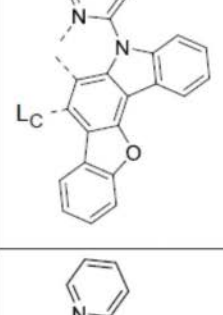
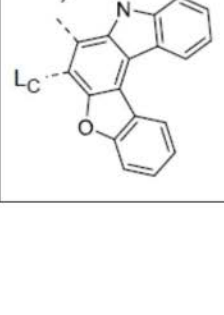
[0193]

其中 LD21578 - LD22477 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 21577$
其中 LD22478 - LD22507 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 22477$
其中 LD22508 - LD23407 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 22507$
其中 LD23408 - LD23437 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 23407$
其中 LD23438 - LD24337 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 23437$
其中 LD24338 - LD24367 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 24337$

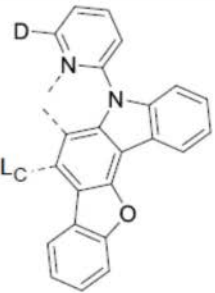
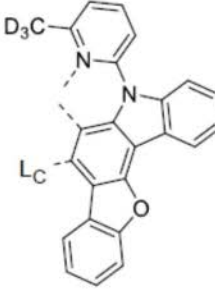
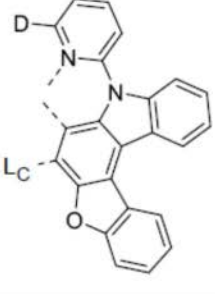
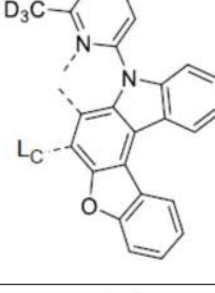
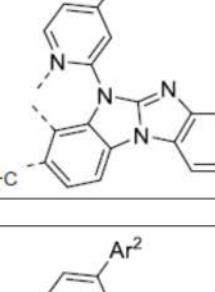
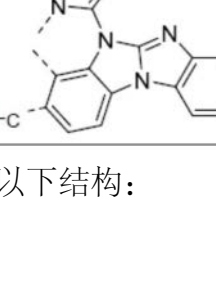
[0194]

其中 LD24368 - LD25267 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$ 且 $Ar^3 = Am$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且 m 是整数 1 到 30, 且	$n = 30(j - 1) + m + 24367$
其中 LD25268 - LD25297 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 25267$
其中 LD25298 - LD25327 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 25297$
其中 LD25328 - LD25357 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 25327$
其中 LD25358 - LD25387 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 25357$

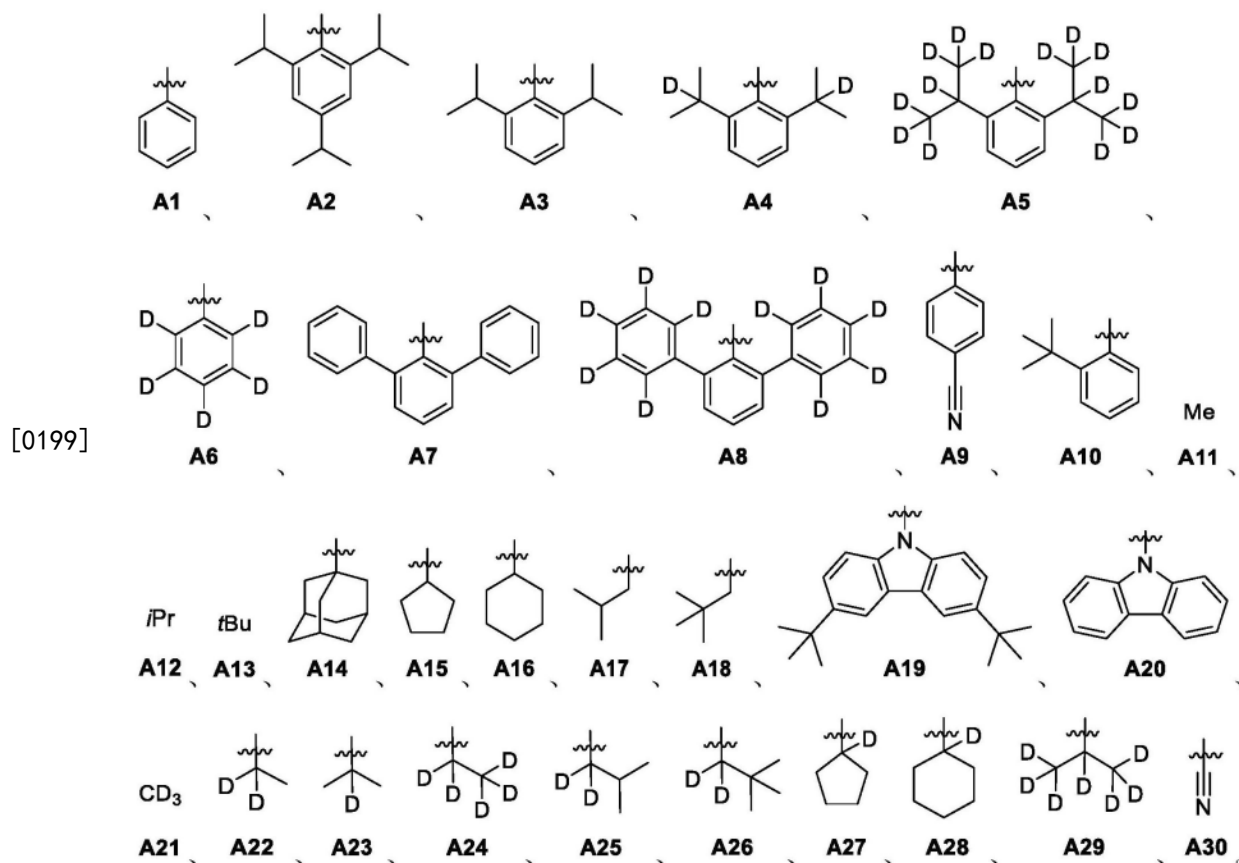
[0195]

其中 LD25388 - LD25417 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 25387$
其中 LD25418 - LD25447 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 25417$
其中 LD25448 - LB25477 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 25447$
其中 LD25478 具有结构			$n = 25478$
其中 LD25479 具有结构			$n = 25479$

[0196]

其中 LD25480 具有结构			$n = 25480$
其中 LD25481 具有结构			$n = 25481$
其中 LD25482 具有结构			$n = 25482$
其中 LD25483 具有结构			$n = 25483$
其中 LD25484 - LD25513 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 25483$
其中 LD25514 - LD25543 具有结构		其中 $Ar^2 = Aj$, 其中 j 是整数 1 到 30, 且	$n = j + 25513$

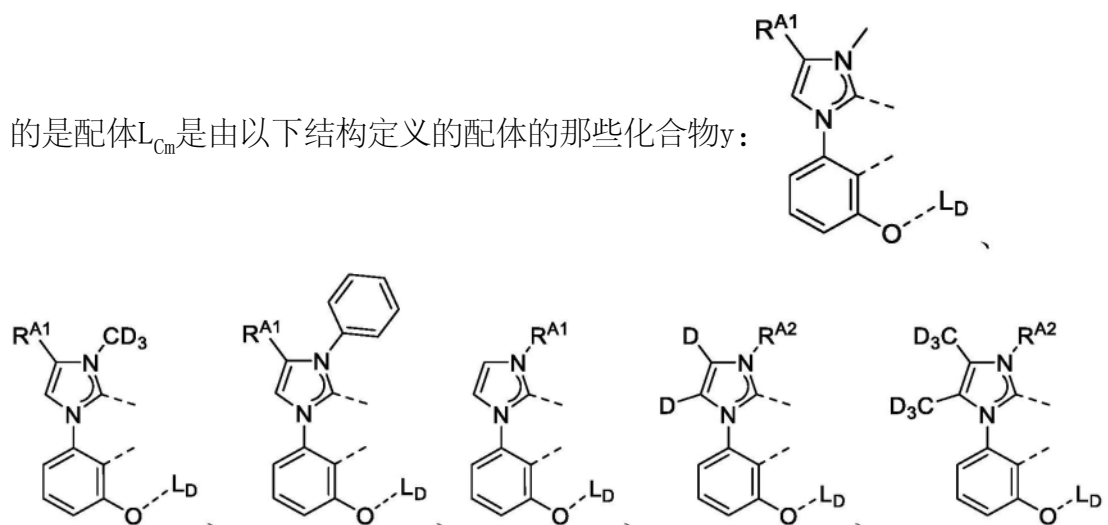
[0198] 其中A1到A30具有以下结构:

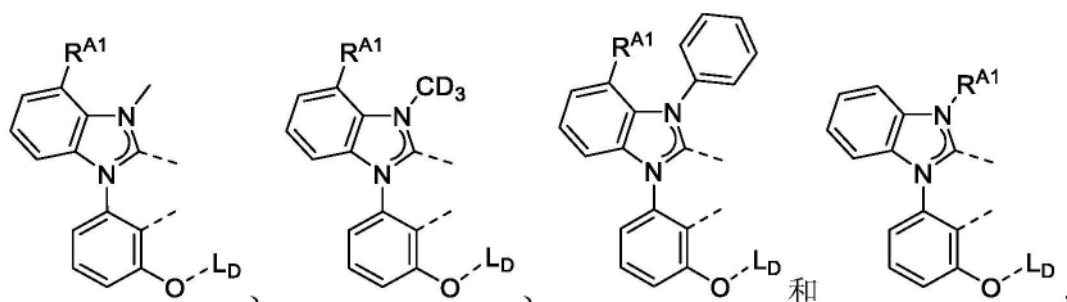


[0200] 在选自具有式Pt(L_{Cm})(L_{Dn})的化合物y组成的群组的化合物的一些实施例中,其中y是由y=25543(m-1)+n定义的整数,其中m是整数1到2438910且n是整数1到25543,优选的是配体L_{Cm}含有结构R^{A1}作为取代基R^{S1}或R^{S2}的那些化合物y,所述取代基R^{A1}含有以下结构B1、B2、B7、B13、B30、B36、B37、B44、B45、B46、B47、B48、B49、B50、B64、B65、B66、B67、B68、B69、B70、B76、B77、B78、B86、B91、B93、B94、B96、B97、B98、B99或B100。

[0201] 在选自具有式Pt(L_{Cm})(L_{Dn})的化合物y组成的群组的化合物的一些实施例中,其中y是由y=25543(m-1)+n定义的整数,其中m是整数1到2438910且n是整数1到25543,优选

的是配体L_{Cm}是由以下结构定义的配体的那些化合物y:



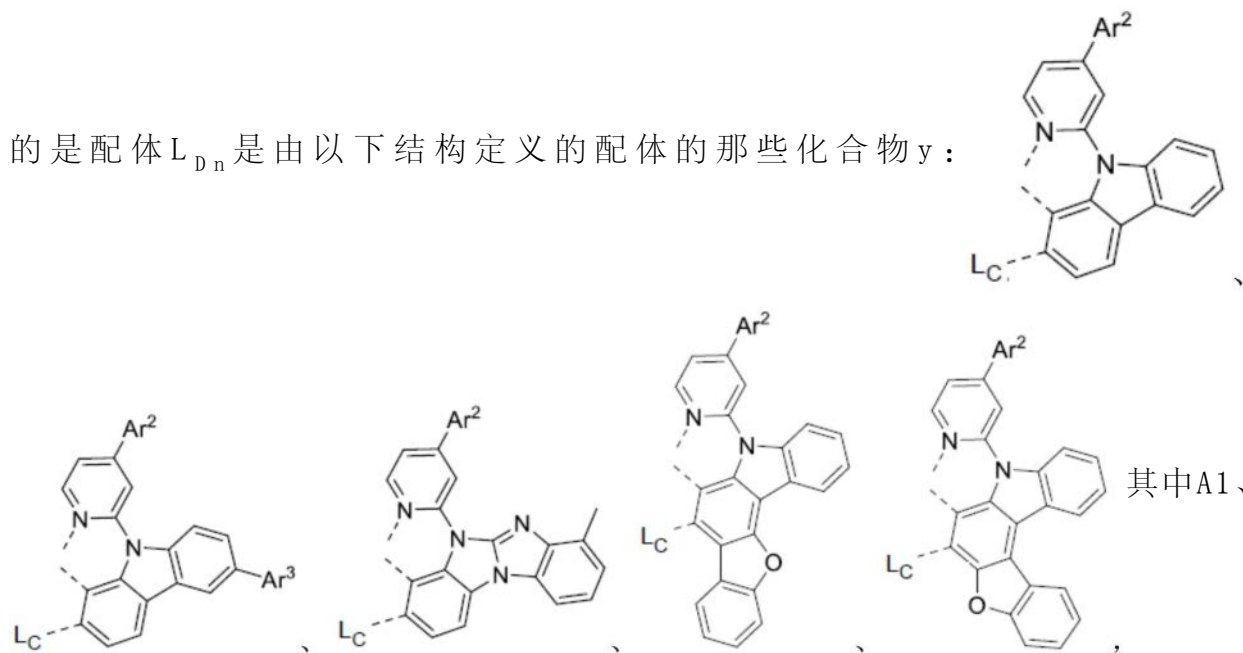


其中 L_D 可以

选自由 L_{D1} 到 L_{D25543} 组成的群组,其中A1、A3、A4、A6、A11、A12、A13、A19、A20、A21、A23、A29或A30作为取代基 Ar^2 或 Ar^3 。

[0202] 在选自由具有式 $Pt(L_{cm})(L_{dn})$ 的化合物y组成的群组的化合物的一些实施例中,其中y是由 $y=25543(m-1)+n$ 定义的整数,其中m是整数1到2438910且n是整数1到25543,优选

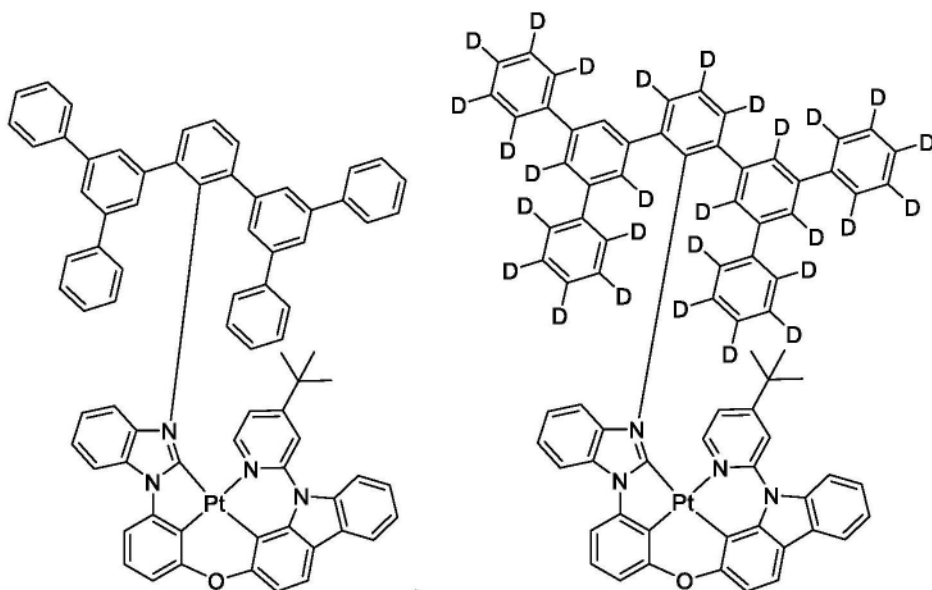
的是配体 L_{dn} 是由以下结构定义的配体的那些化合物y:



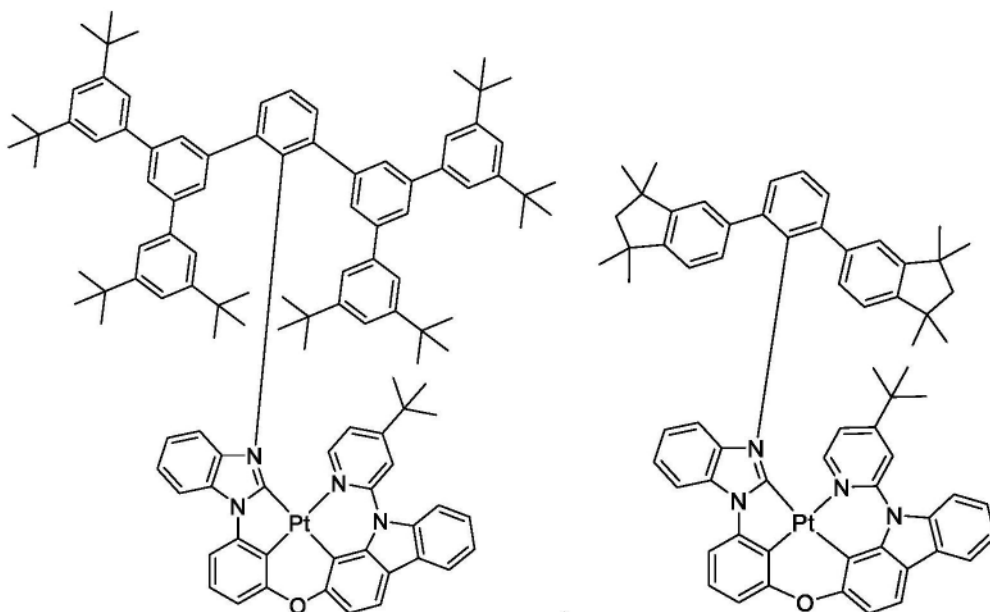
其中A1、

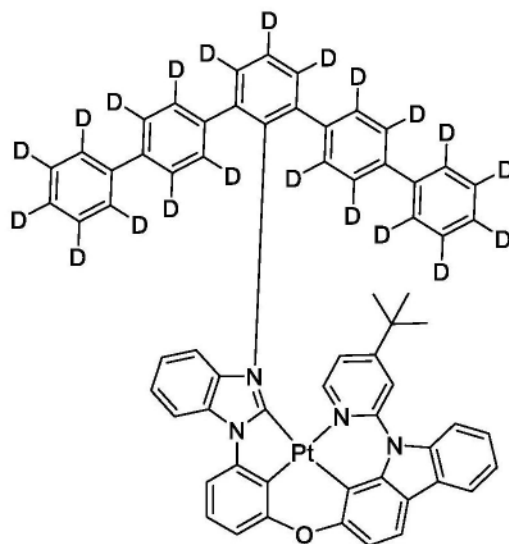
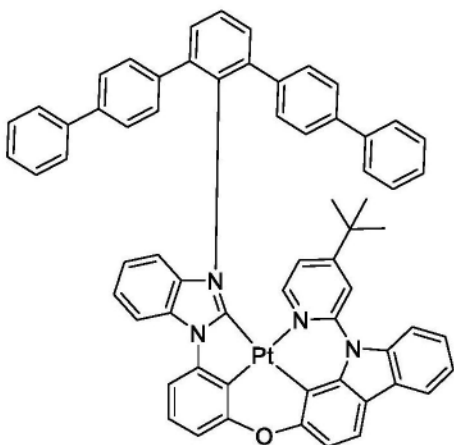
A3、A4、A6、A11、A12、A13、A19、A20、A21、A23、A29或A30作为取代基 Ar^2 或 Ar^3 。

[0203] 在化合物的一些实施例中,所述化合物选自由以下组成的群组:

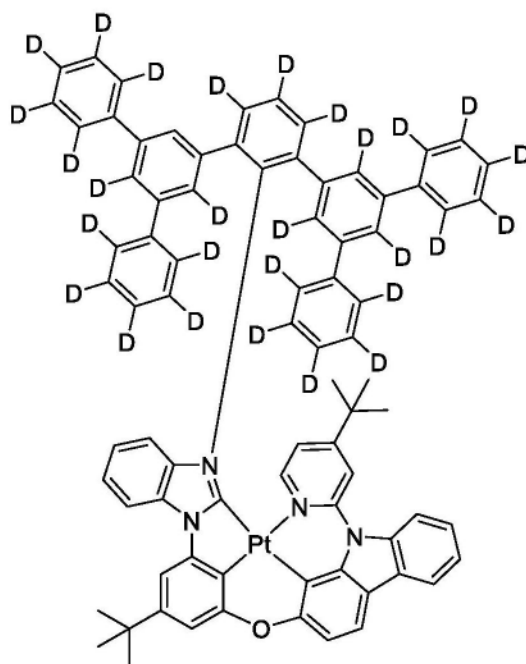
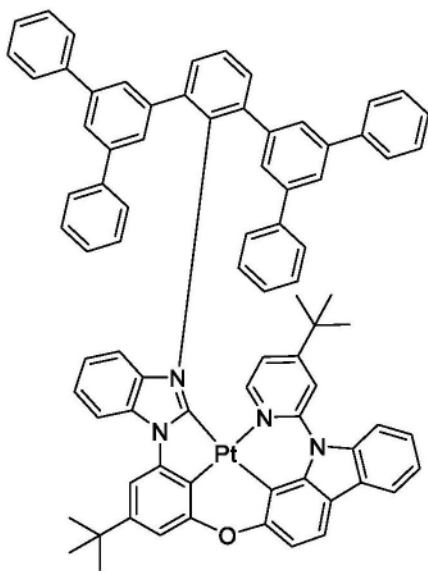


[0204]

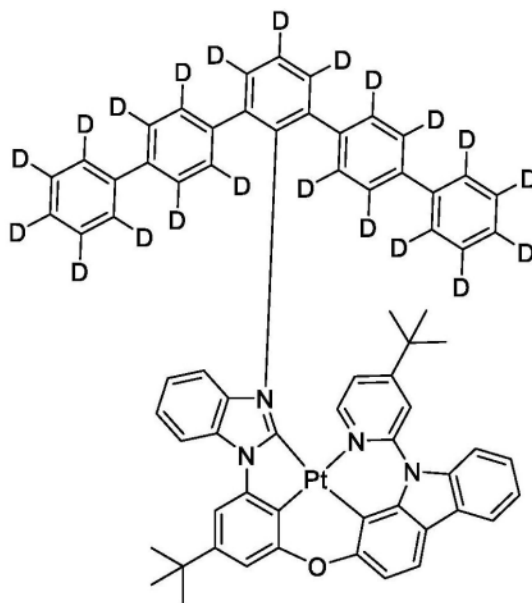
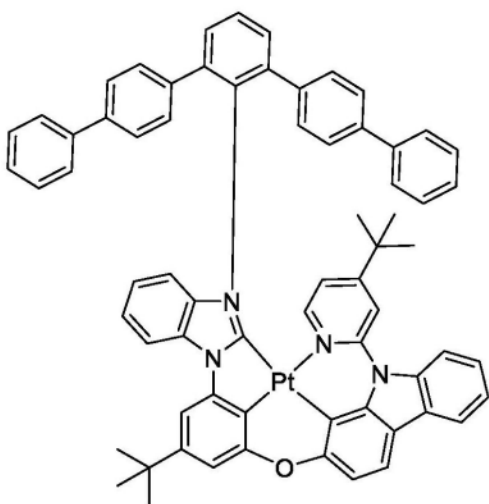
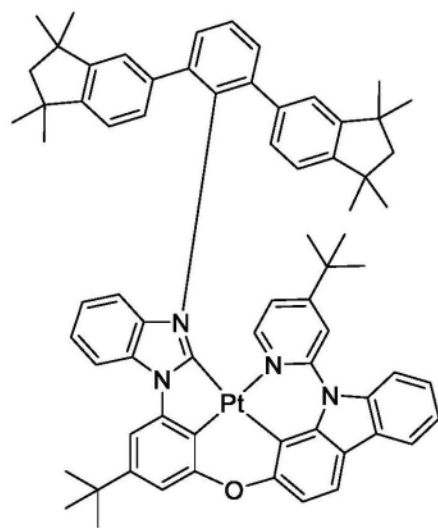
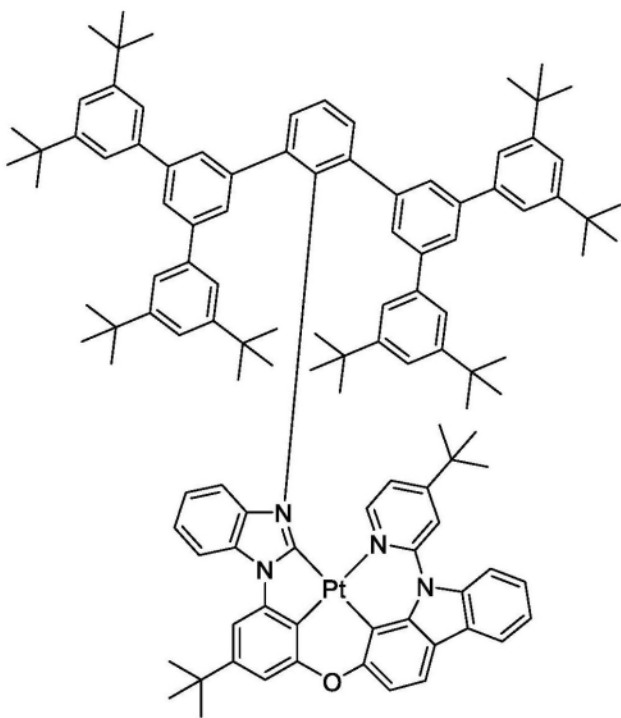


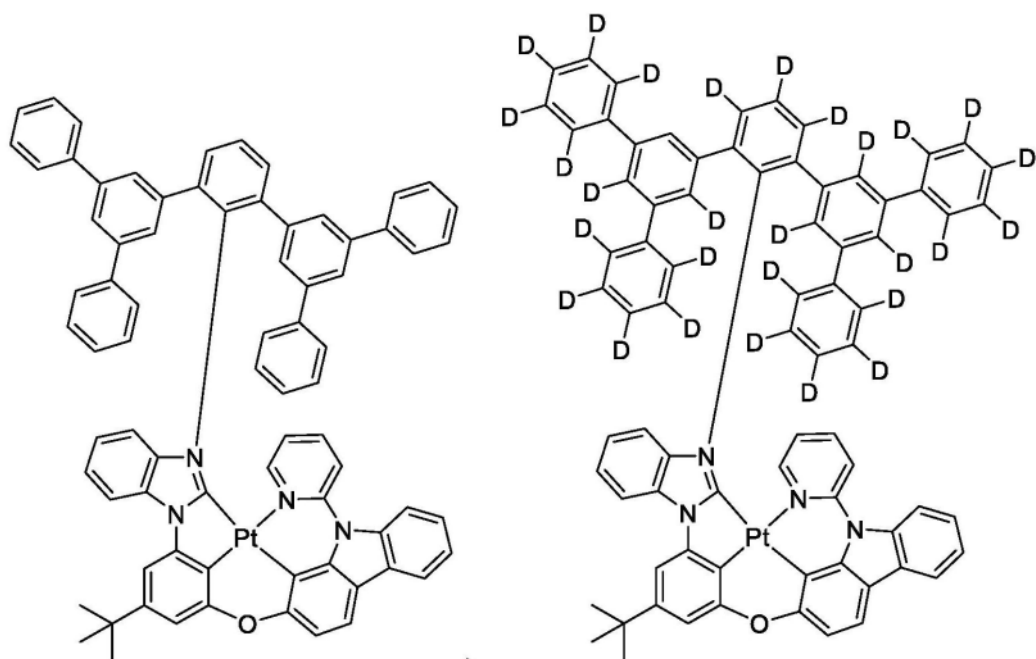


[0205]

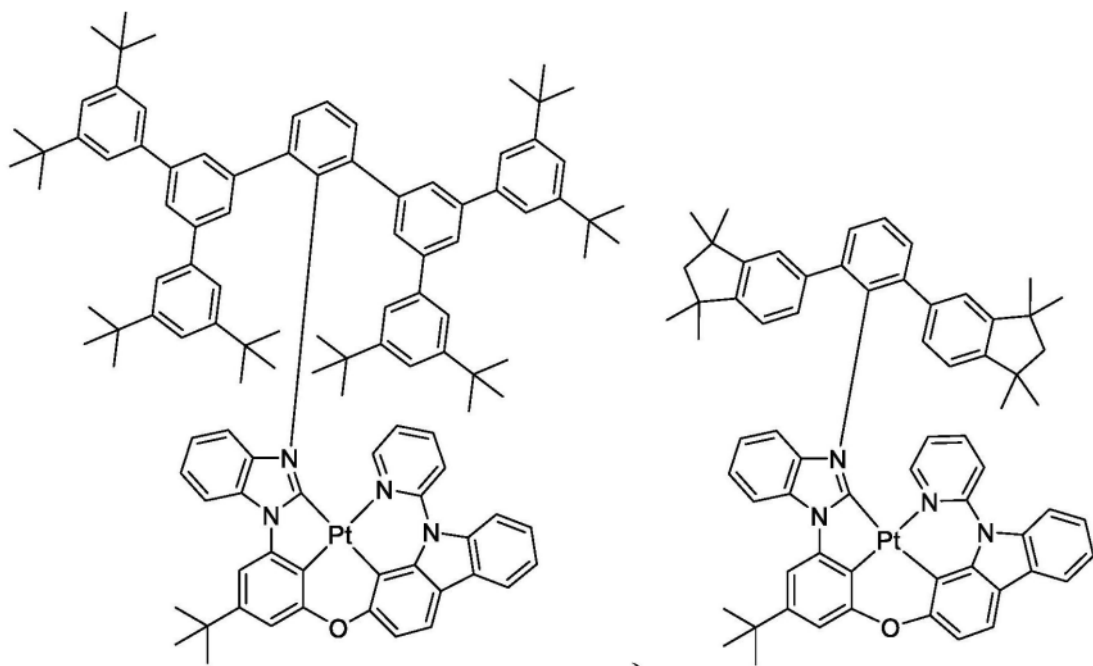


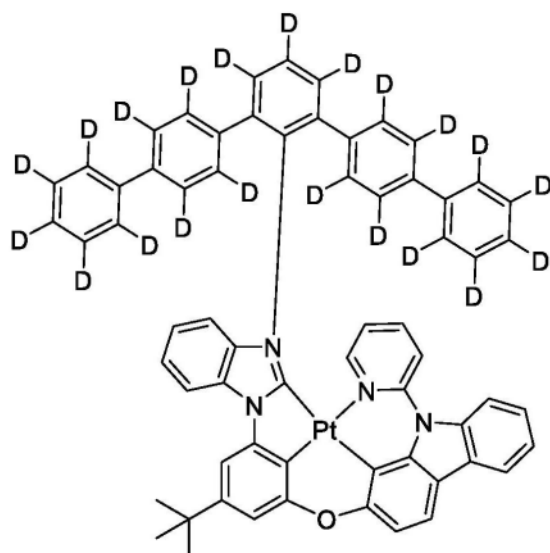
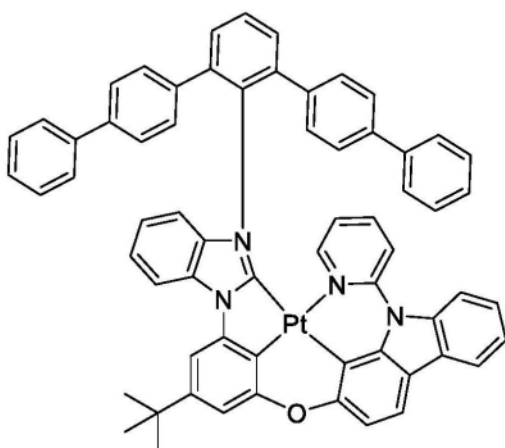
[0206]



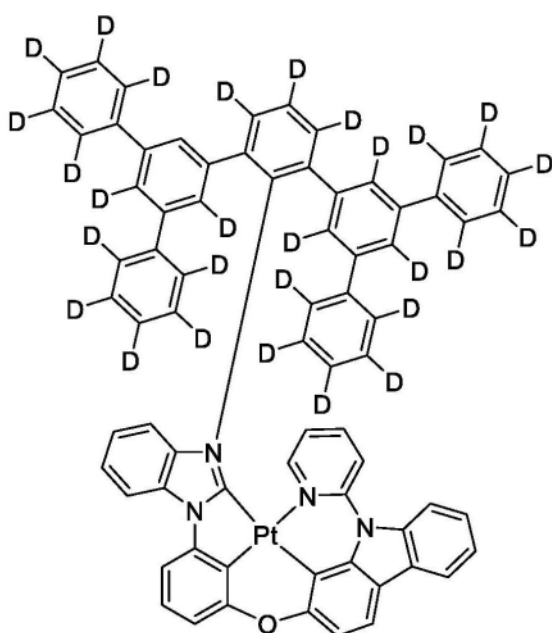
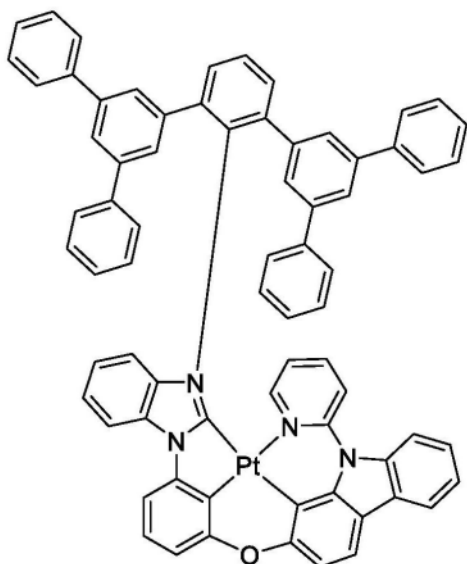


[0207]

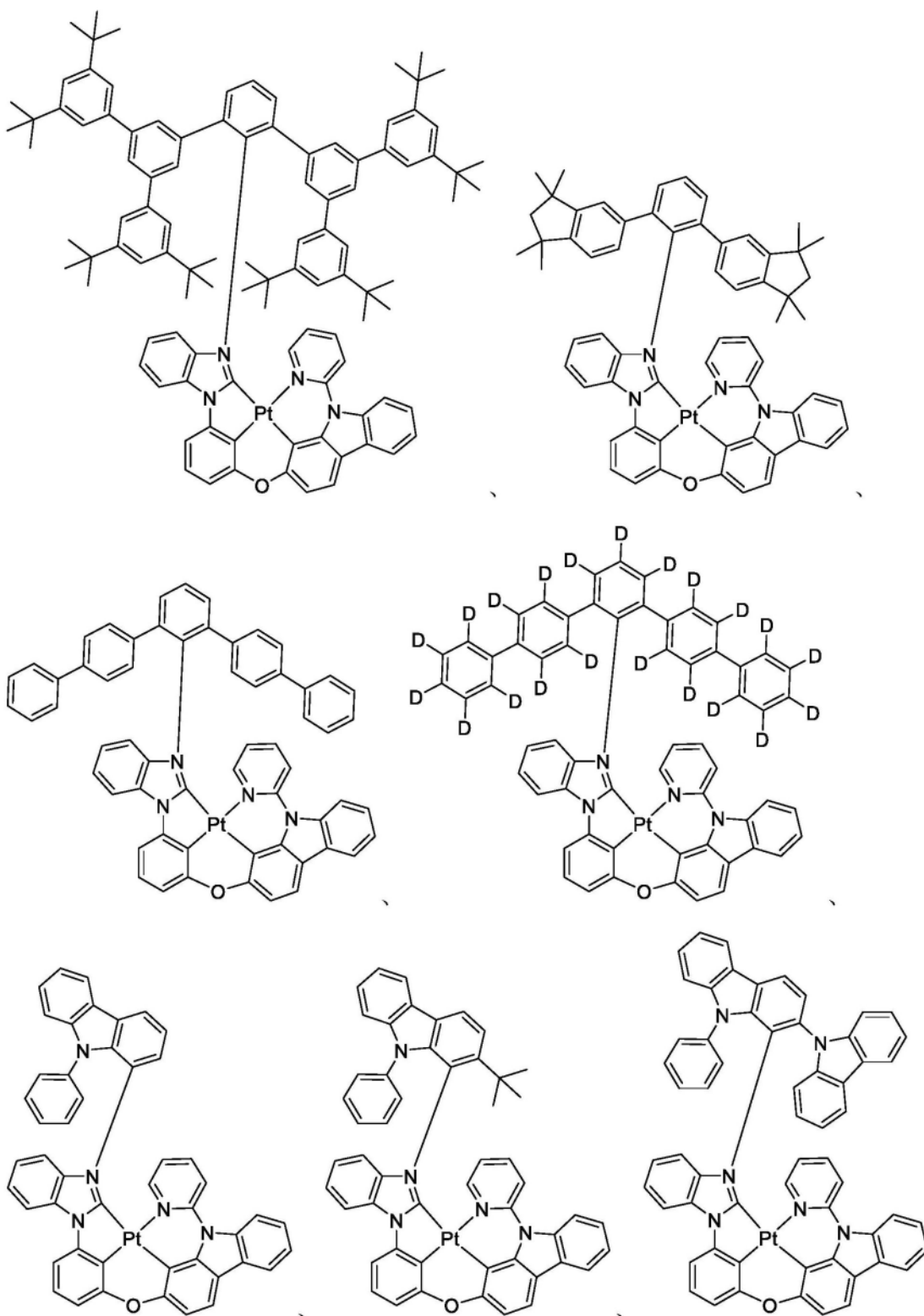




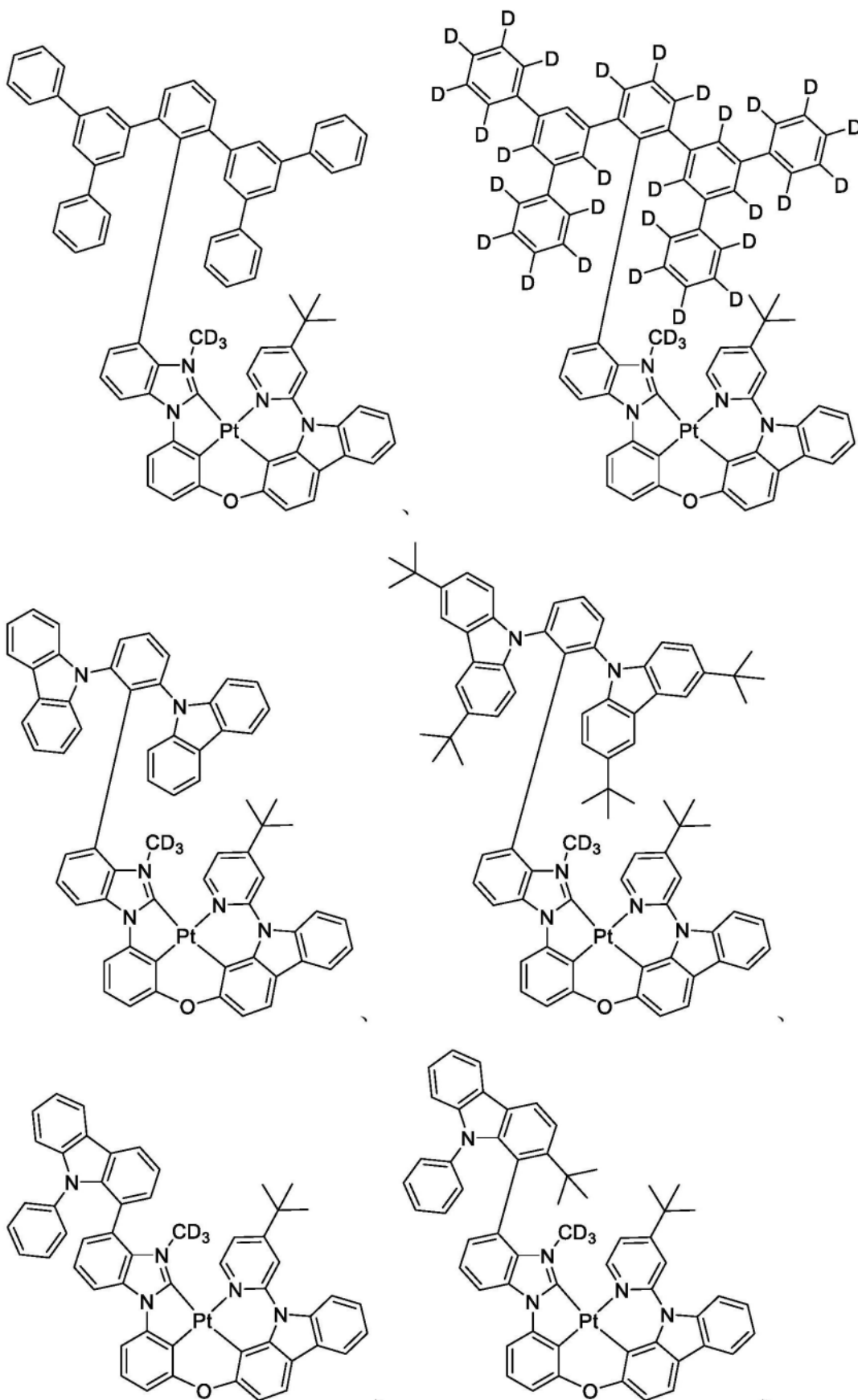
[0208]



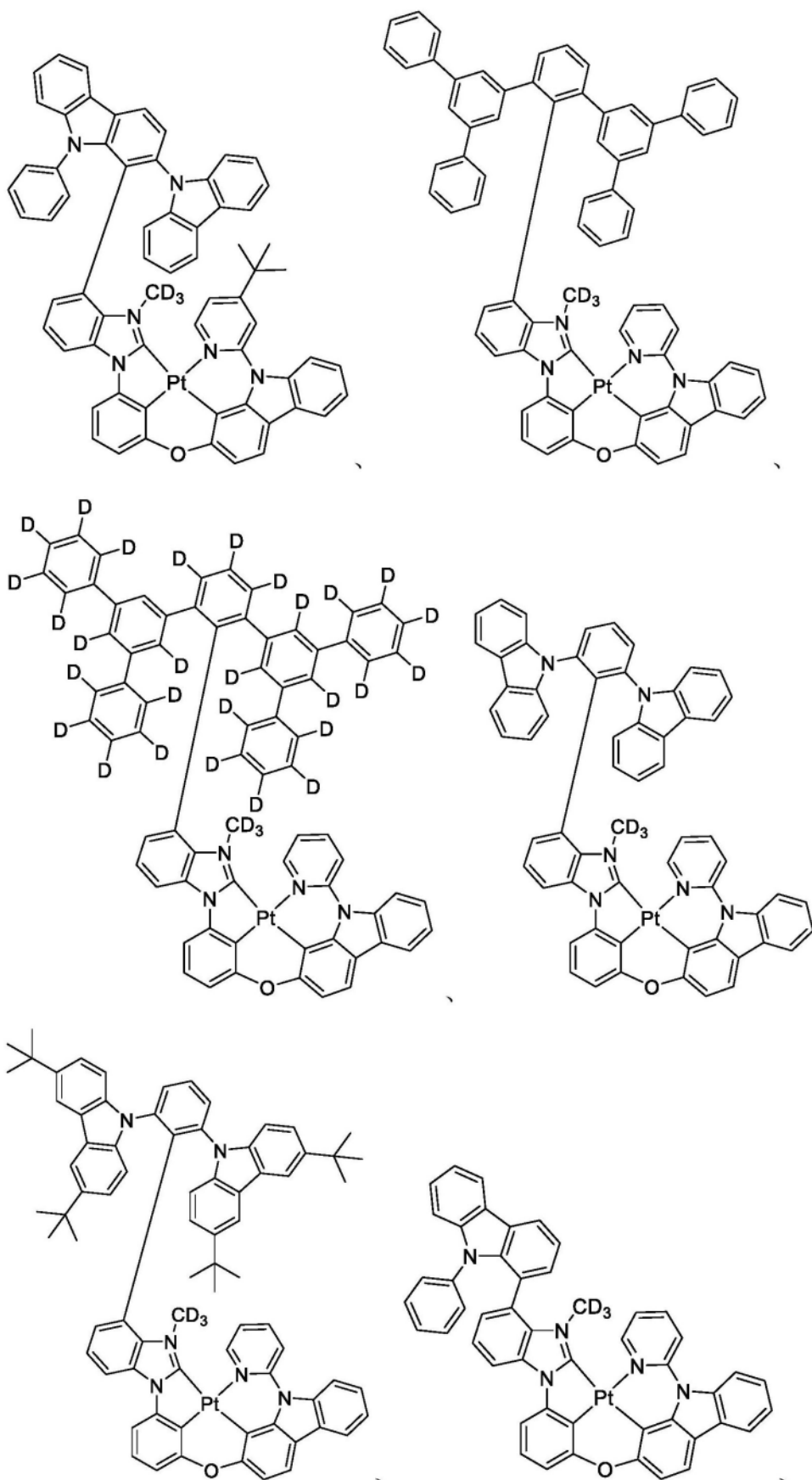
[0209]



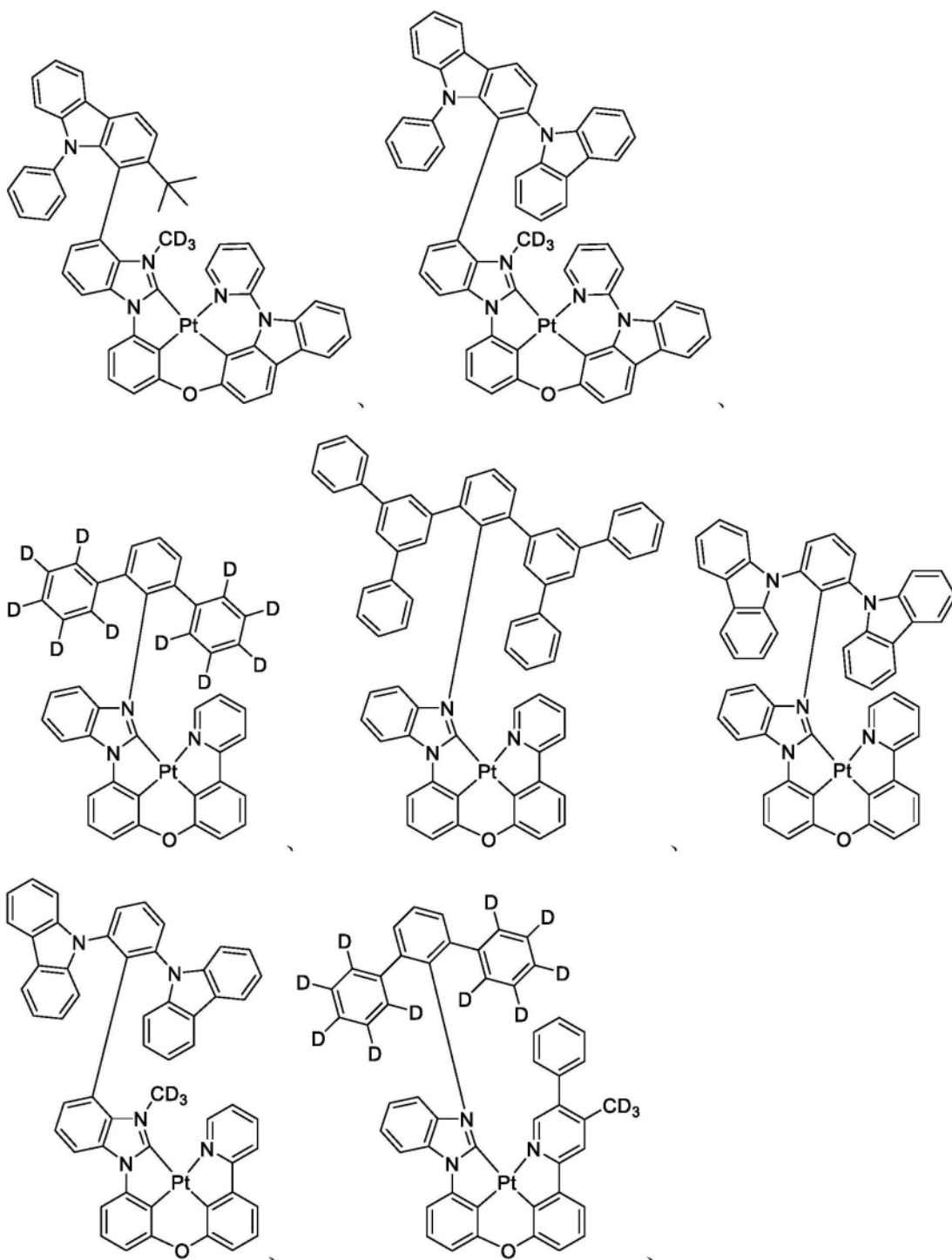
[0210]

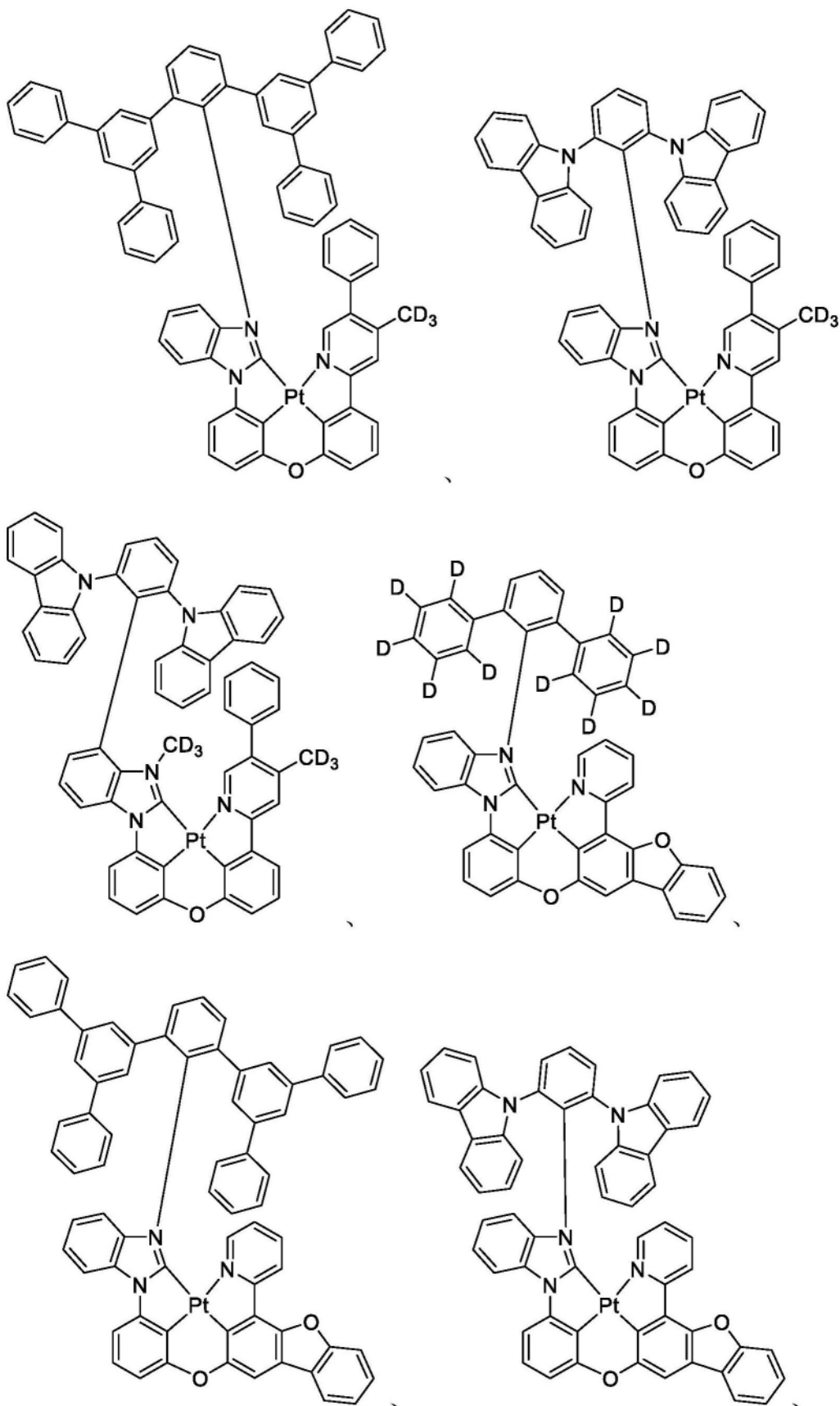


[0211]



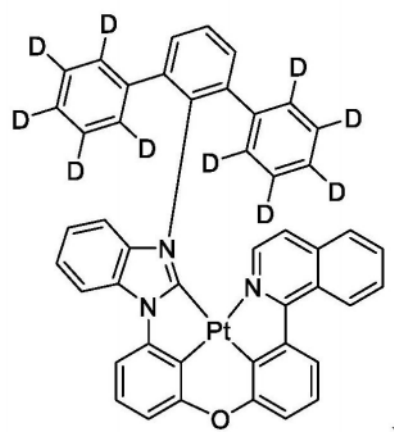
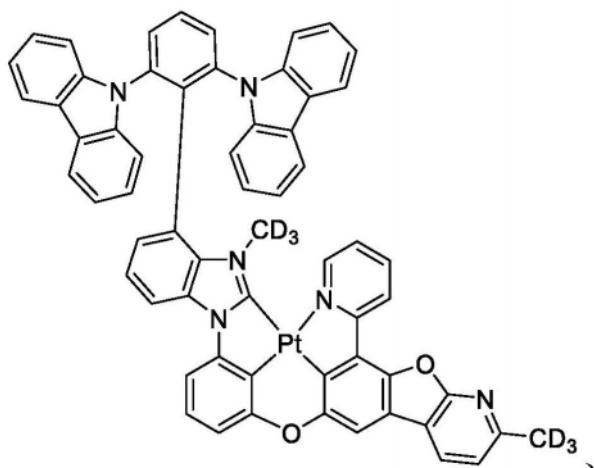
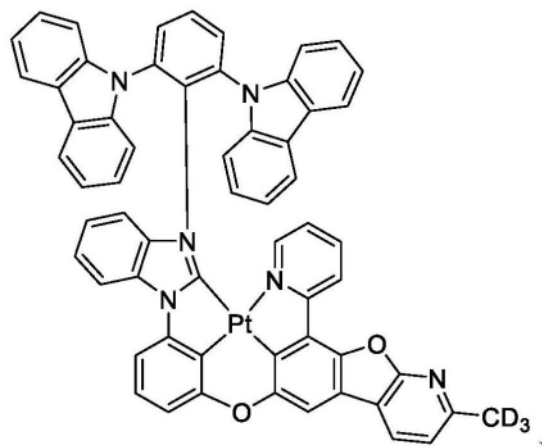
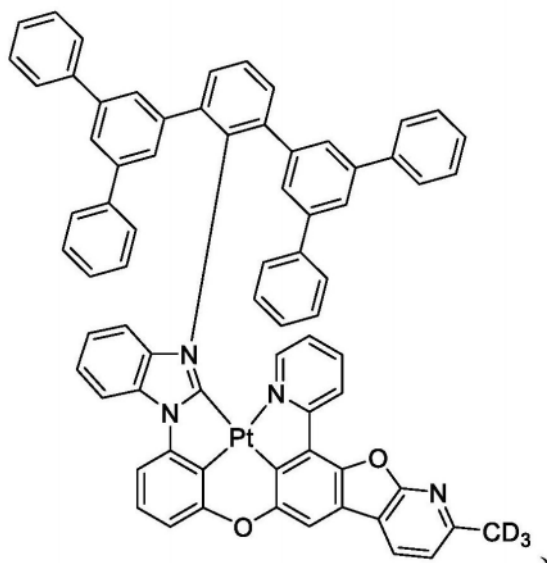
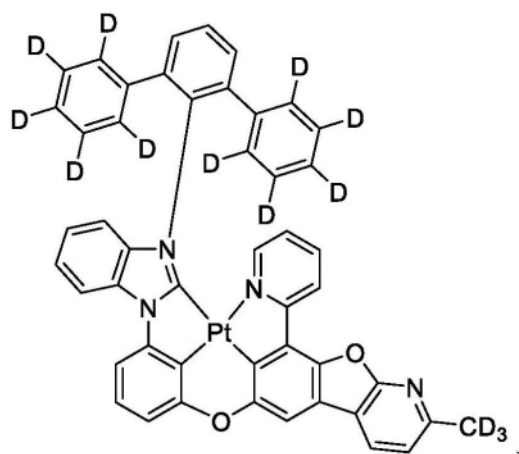
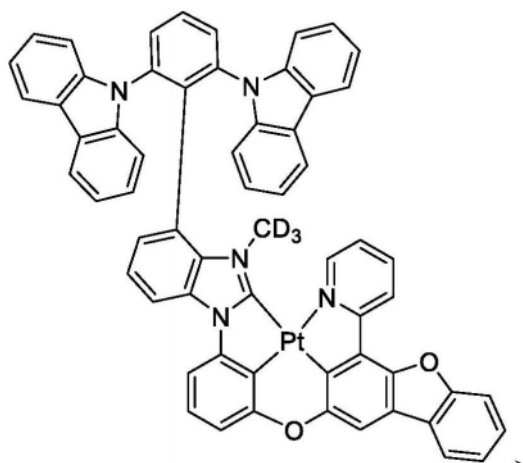
[0212]



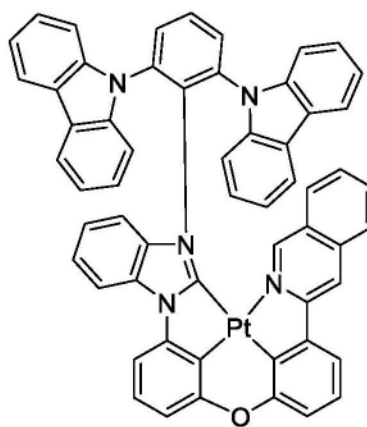
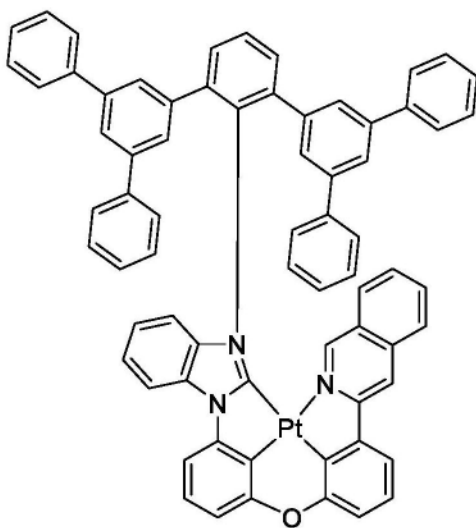
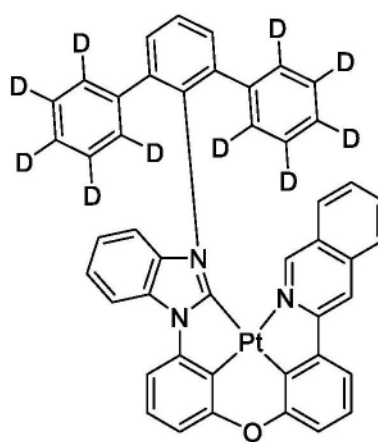
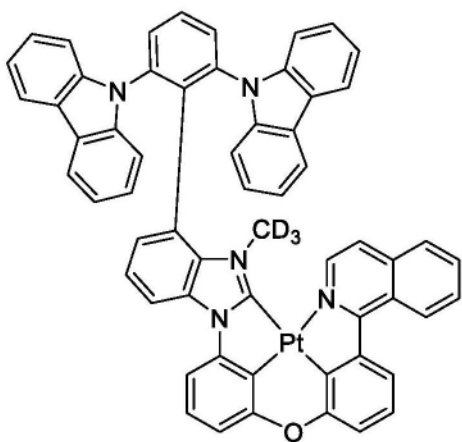
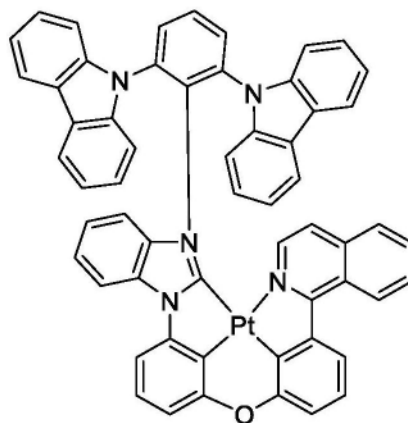
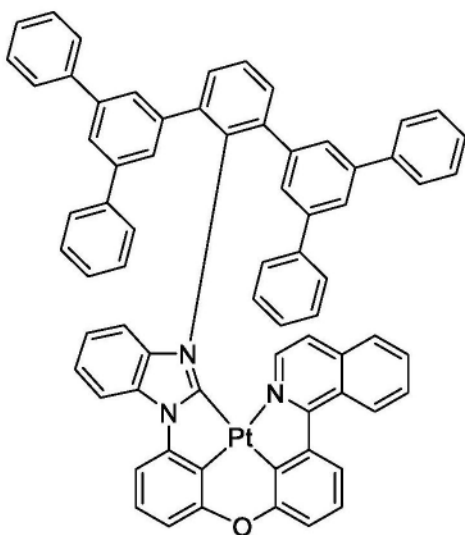


[0213]

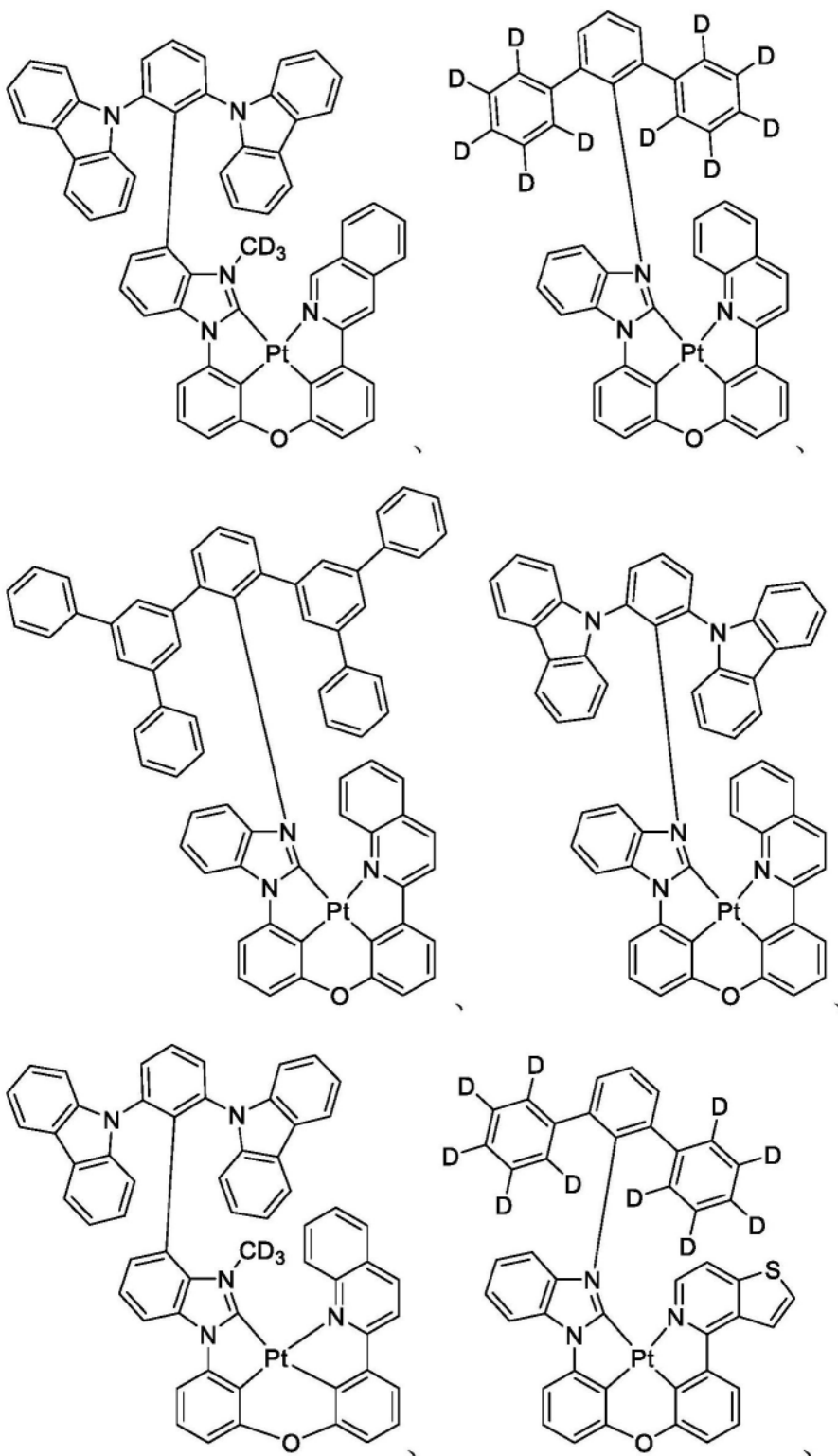
[0214]



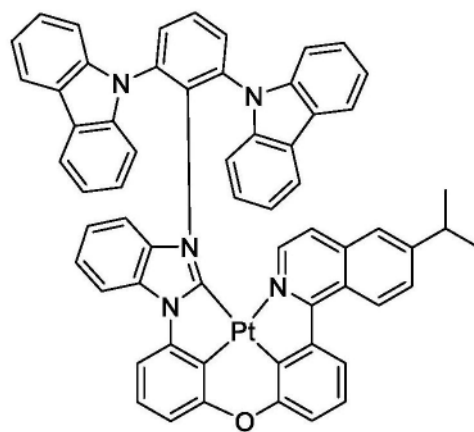
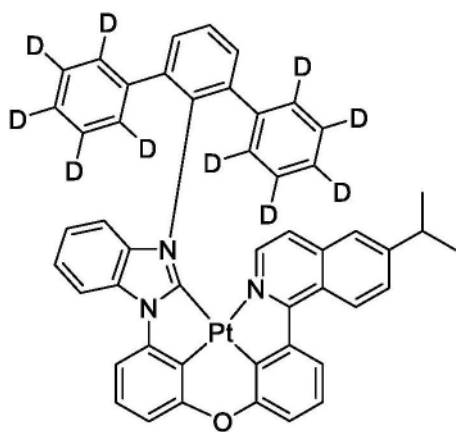
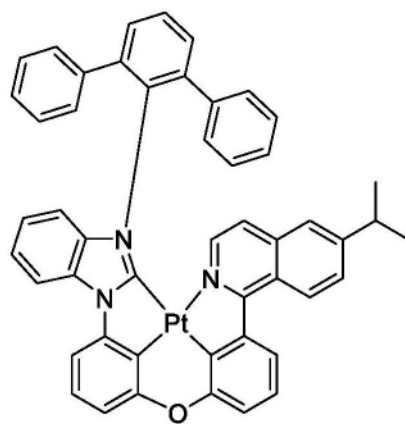
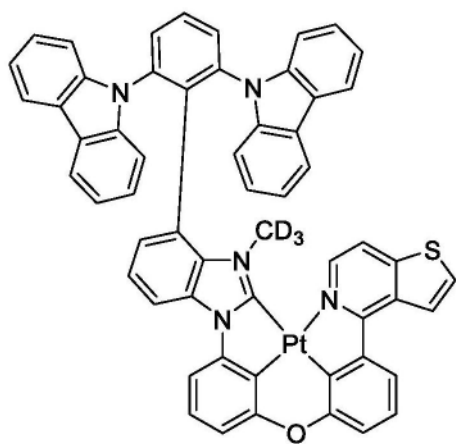
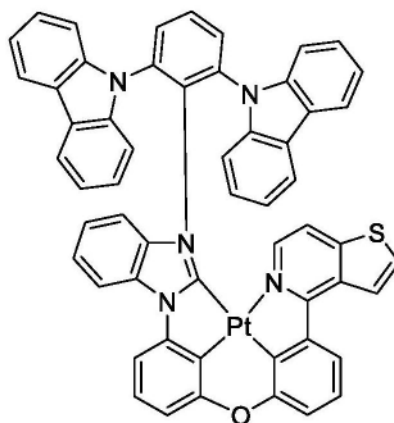
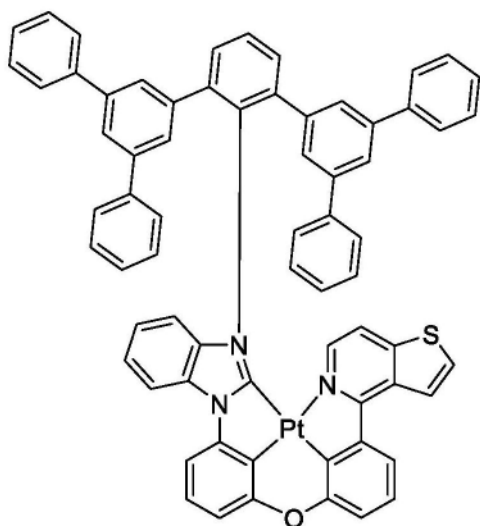
[0215]

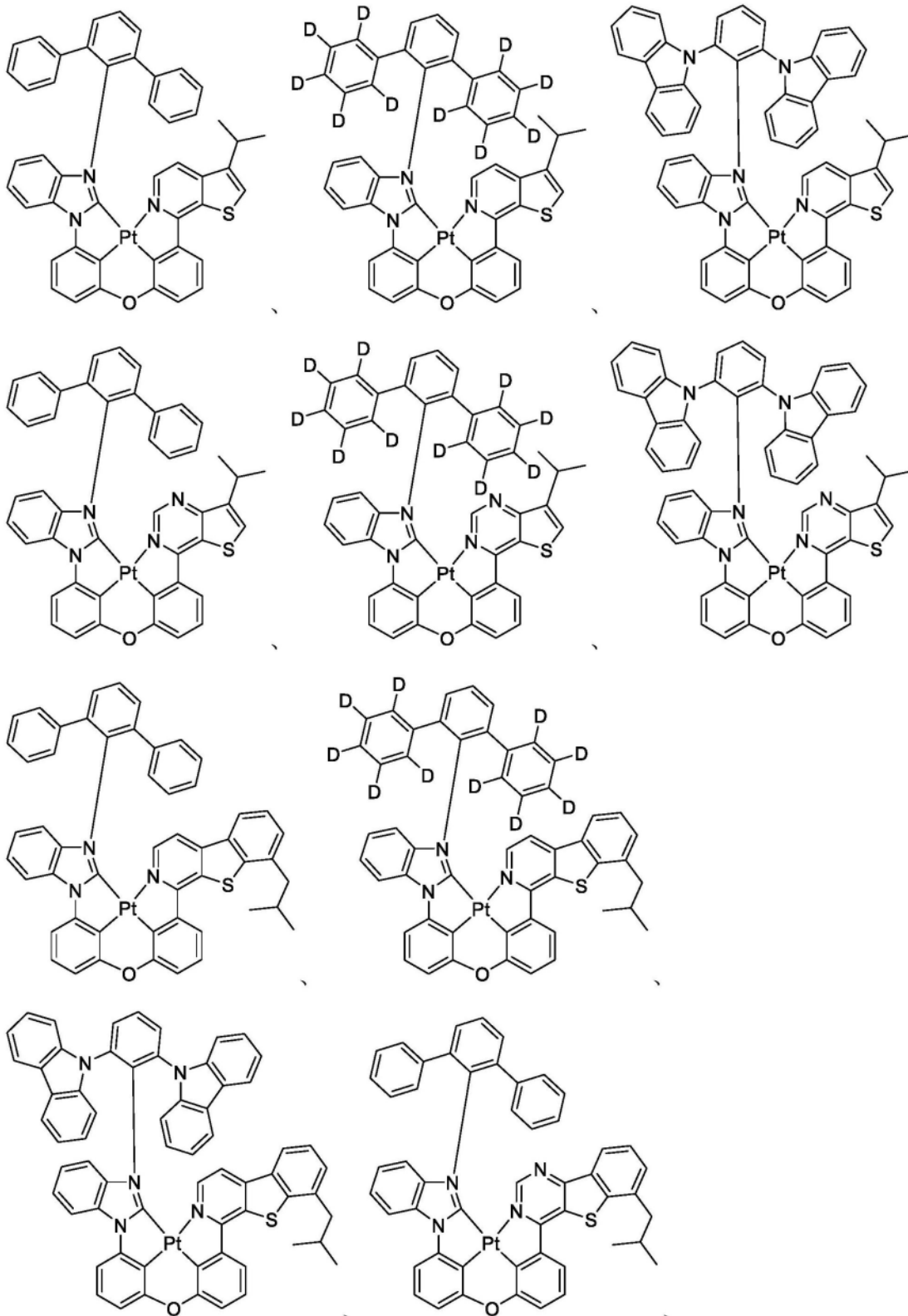


[0216]

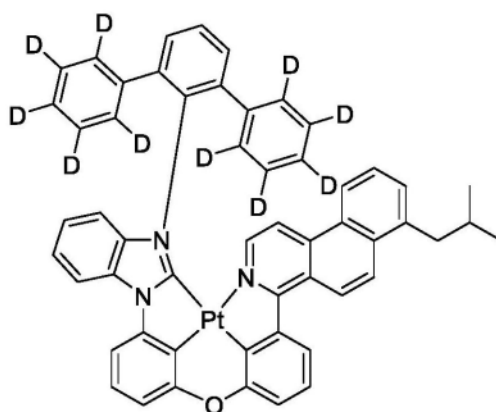
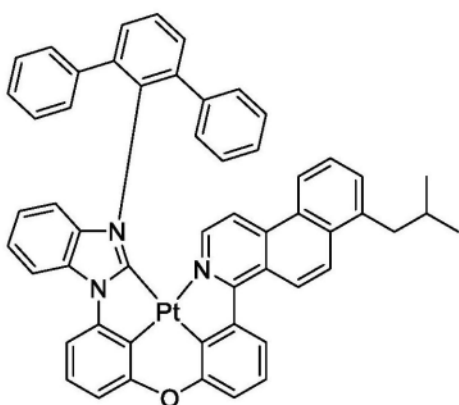
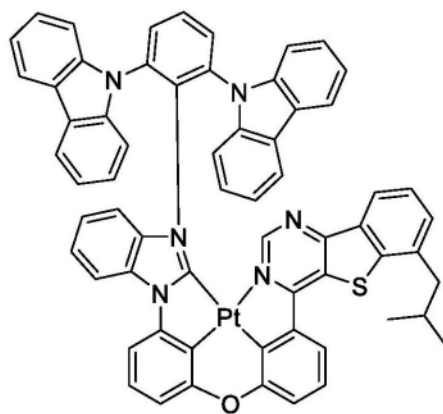
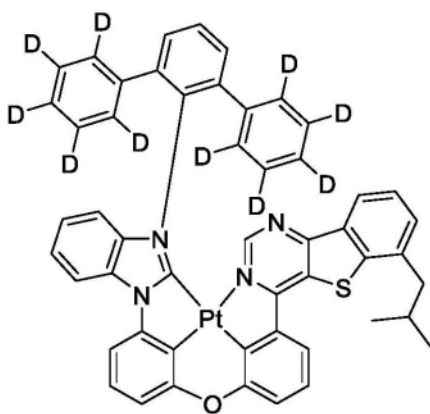


[0217]

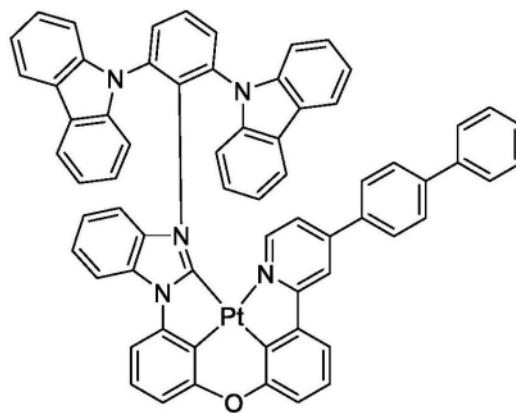
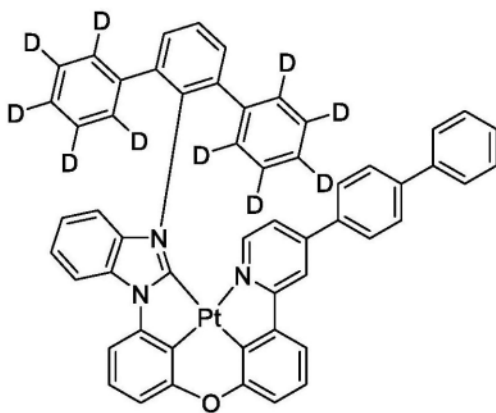
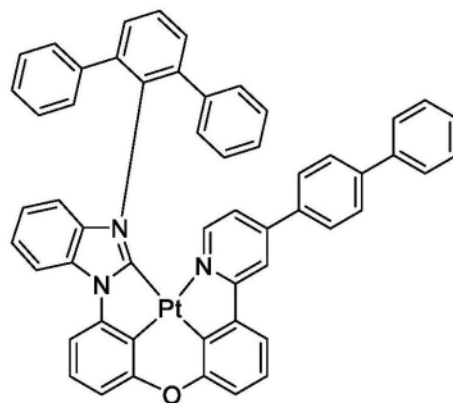
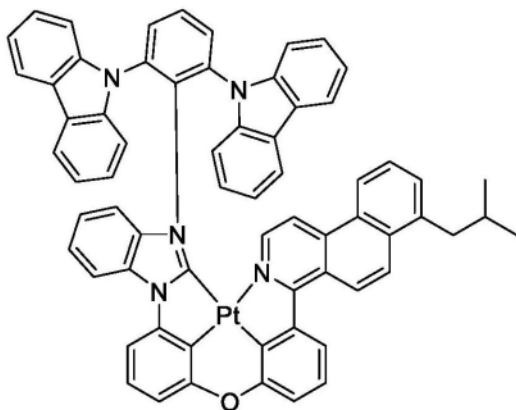




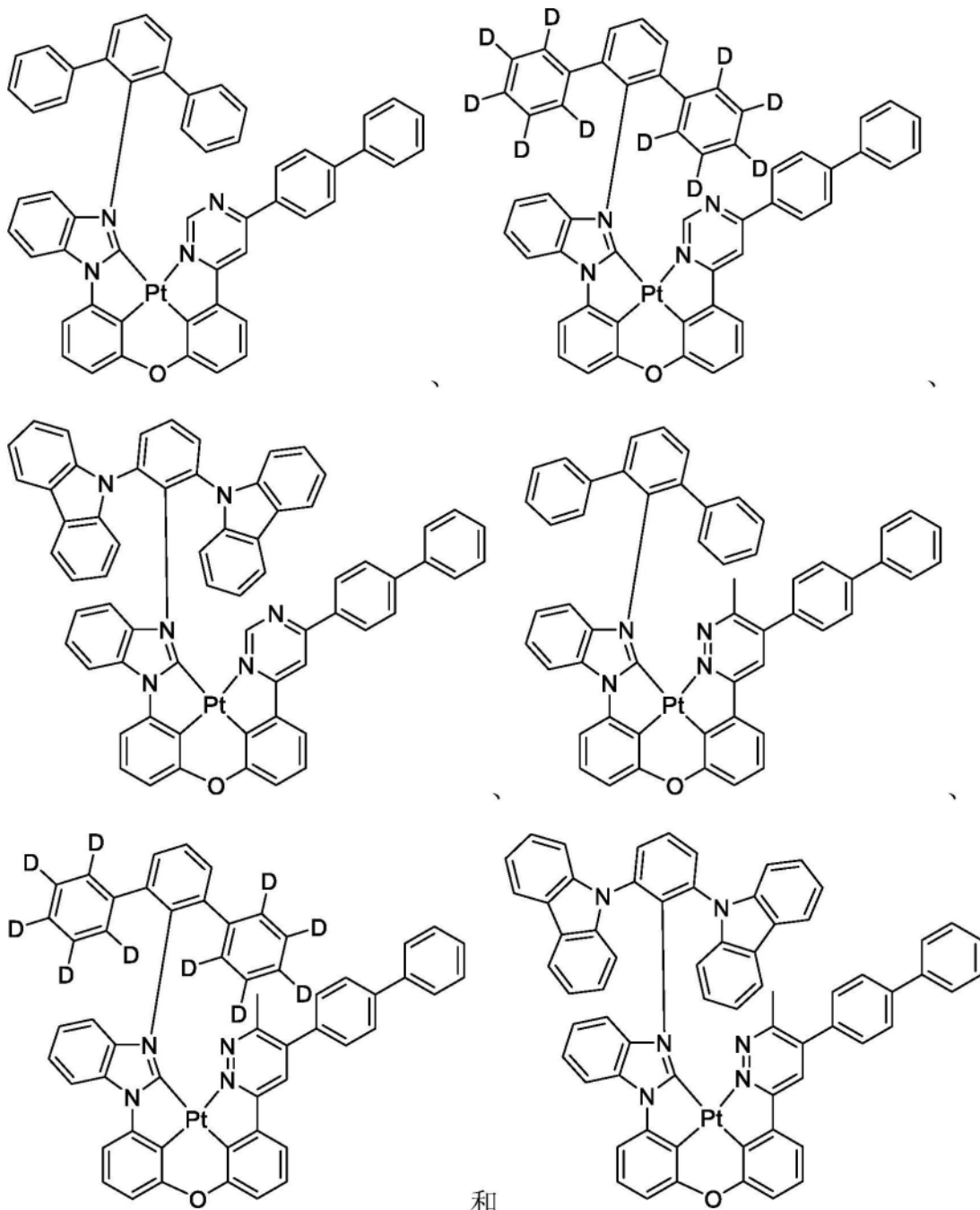
[0218]



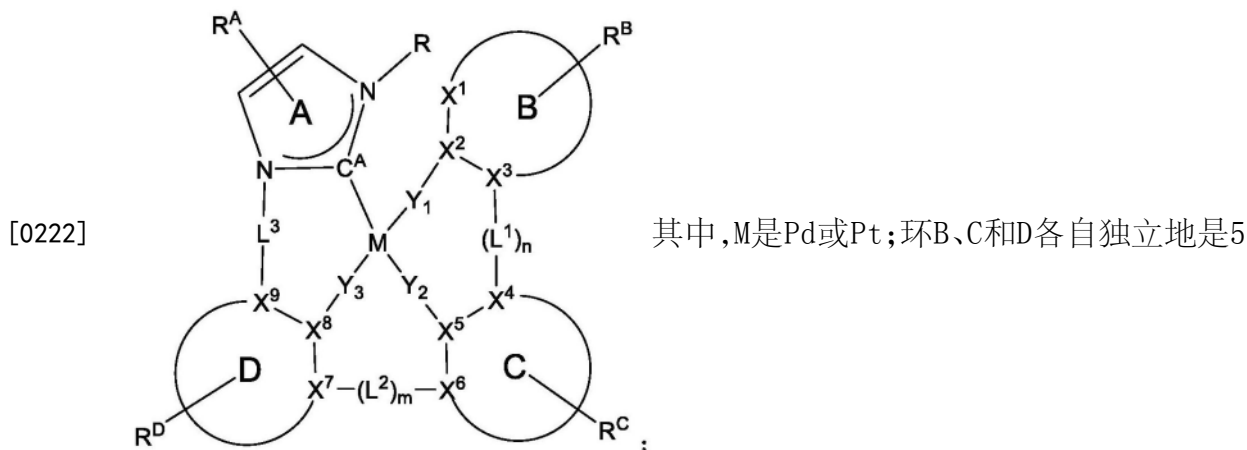
[0219]



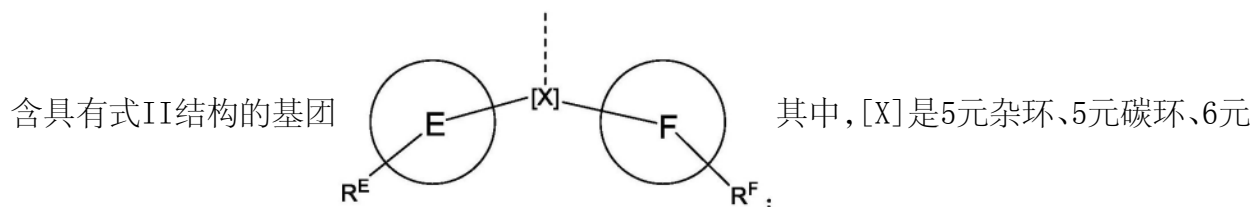
[0220]



[0221] 还公开了含有本公开的化合物的有机发光装置 (OLED)。所述 OLED 包含：阳极；阴极；以及安置在所述阳极与所述阴极之间的有机层，其中所述有机层包含式 I 化合物。

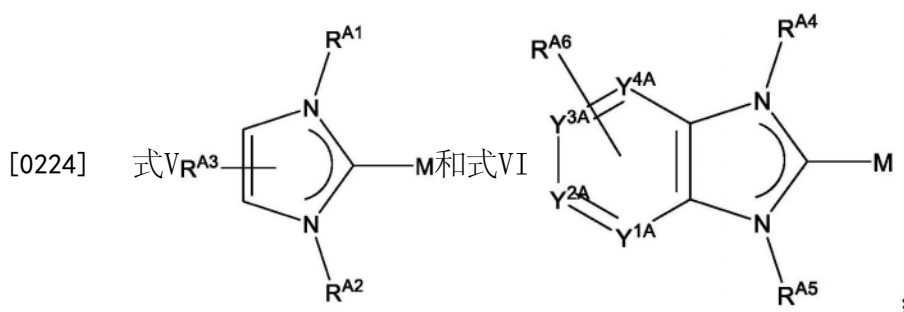


元或6元碳环或杂环; X^1 到 X^9 各自独立地是C或N; Y_1 到 Y_3 各自独立地选自由直接键、O和S组成的群组; Y_1 到 Y_3 中的至少一个是直接键; C^A 是碳烯碳; L^1 到 L^3 各自独立地选自由以下组成的群组: 直接键、O、S、 $CR'R''$ 、 $SiR'R''$ 、 BR' 和 NR' 、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基; m和n各自独立地是0或1; m和n中的至少一个是1; R 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个包



杂环、6元碳环或包含两个或更多个稠合环的稠合杂环或碳环系统; 环E和F各自独立地是5元或6元碳环或杂环; R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 和 R^F 各自独立地表示单取代到最大数目的可允许取代, 或无取代; R 、 R' 、 R'' 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 和 R^F 各自独立地是氢或选自由本文所定义的一般取代基组成的群组的取代基; 任意相邻的取代基可以接合或稠合成环; R 和 R^B 取代基可以接合形成环; 且具有式II结构的基团的分子量大于或等于395克/摩尔。

[0223] 在OLED的另一实施例中, 所述有机层包含一种化合物, 所述化合物包含选自由以下组成的群组的结构:

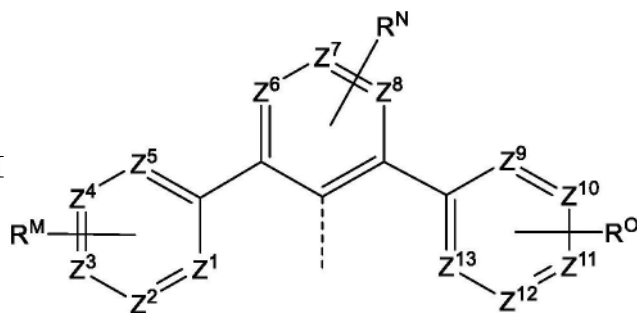


[0225] 其中,

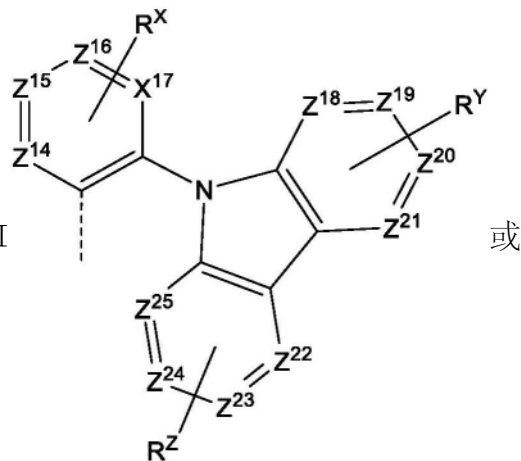
[0226] M选自由以下组成的群组: Os、Pd、Pt、Ir、Cu和Au;

[0227] R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 或 R^{A6} 中的至少一个是以下结构

[0228] 式VII

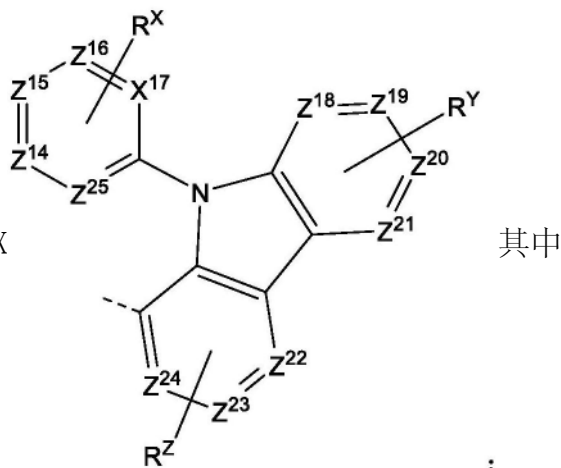


[0229] 式VIII



或

[0230] 式IX



其中

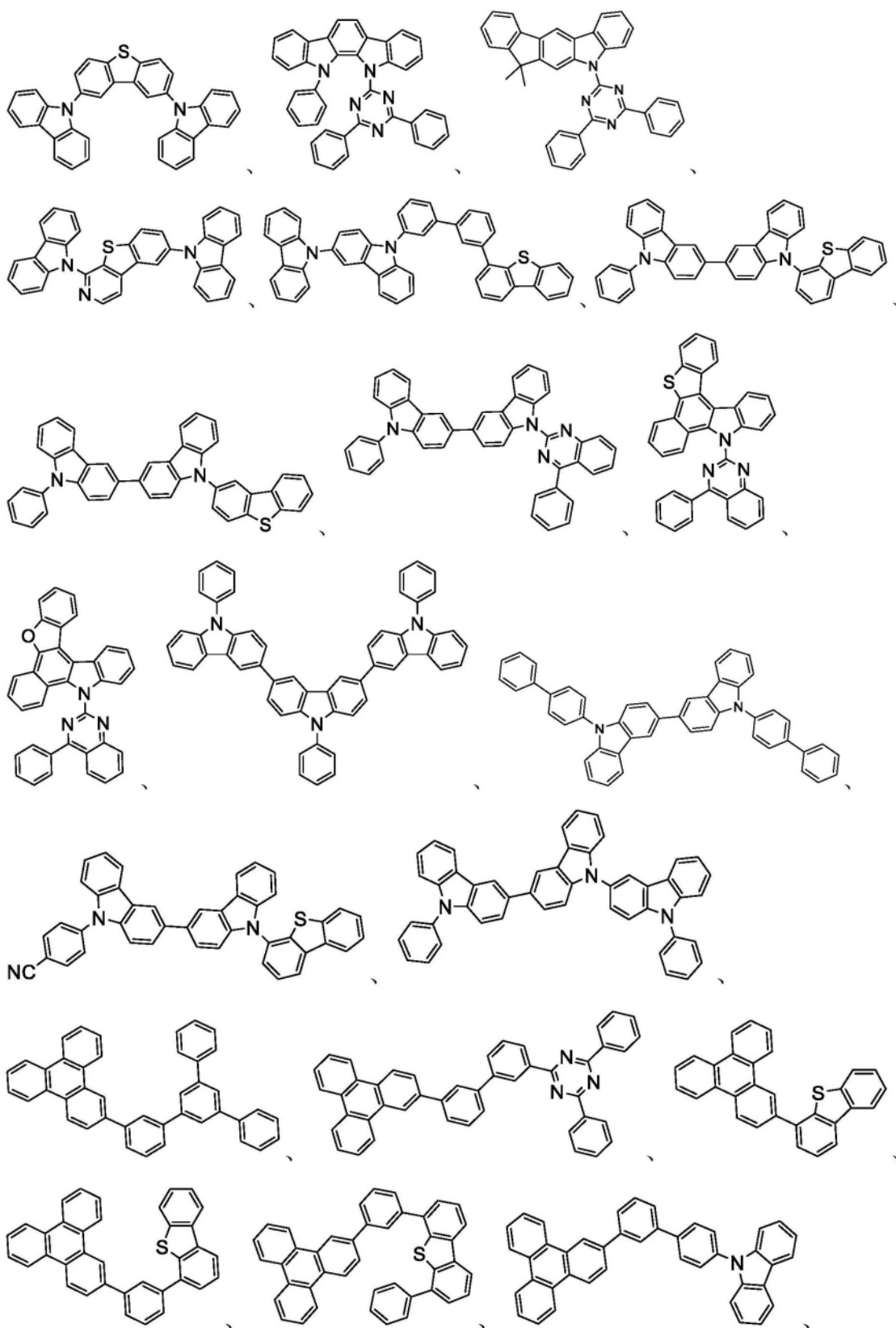
;

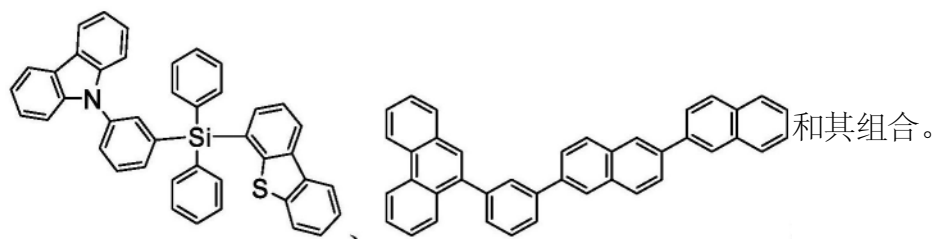
[0231] Y^{1A} 到 Y^{4A} 各自独立地是C或N; Y^{1A} 到 Y^{4A} 中的不超过两个是N; Z^1 到 Z^{25} 各自独立地是C或N; Z^1 到 Z^{25} 在同一环中不能有连续三个是N; R^{A3} 、 R^{A6} 、 R^M 、 R^N 、 R^O 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 各自独立地表示单取代到最大可允许取代,或无取代; R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A3} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 、 R^{A6} 、 R^M 、 R^N 、 R^O 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 各自独立地是氢或选自由以下组成的群组的取代基: 氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羧酸、醚、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基、硼基和其组合; M可以与其它配体配位; 任意两个取代基可以接合或耦合形成环; 且条件是当所述化合物是式V, 且 R^{A1} 和 R^{A2} 中的一个为式VII时, 则 R^M 、 R^N 和 R^O 中的至少一个选自由以下组成的群组: 氘、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和其组合。

[0232] 在如上所述的OLED的一些实施例中, 有机层可以是发射层, 并且化合物可以是发射掺杂剂或非发射掺杂剂。在一些实施例中, 所述有机层进一步包含主体, 其中主体包含选自由以下组成的群组的至少一种化学基团: 三亚苯、咔唑、二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并

硒吩、氮杂三亚苯、氮杂呋唑、氮杂-二苯并噻吩、氮杂-二苯并呋喃和氮杂-二苯并硒吩。在一些实施例中，主体选自由以下组成的群组：

[0233]





[0234] 根据本公开的一些实施例,还公开了一种消费型产品,其包含OLED,所述OLED含有本公开的新颖化合物。

[0235] 在一些实施例中,所述OLED具有一或多种选自由以下组成的群组的特征:柔性、可卷曲、可折叠、可拉伸和弯曲。在一些实施例中,所述OLED是透明或半透明的。在一些实施例中,所述OLED进一步包含包括碳纳米管的层。

[0236] 在一些实施例中,所述OLED进一步包含包括延迟荧光发射体的层。在一些实施例中,所述OLED包含RGB像素排列或白色加彩色滤光片像素排列。在一些实施例中,所述OLED是移动装置、手持式装置或可佩戴装置。在一些实施例中,所述OLED是对角线小于10英寸或面积小于50平方英寸的显示面板。在一些实施例中,所述OLED是对角线为至少10英寸或面积为至少50平方英寸的显示面板。在一些实施例中,所述OLED是照明面板。

[0237] 在一些实施例中,所述化合物可以是发射掺杂剂。在一些实施例中,所述化合物可以经由磷光、荧光、热激活延迟荧光(即TADF,也称为E型延迟荧光,参见例如作为美国专利公开第2019/0081248号公开于2019年3月14日的美国申请第15/700,352号,其以全文引用的方式并入本文中)、三重态-三重态淬灭或这些工艺的组合产生发射。在一些实施例中,发射掺杂剂可以是外消旋混合物,或可以富含一种对映异构体。在一些实施例中,化合物可以是均配的(每个配体相同)。在一些实施例中,化合物可以是混配的(至少一个配体与其它不同)。

[0238] 在一些实施例中,当有超过一个配体与金属配位时,配体可以全部相同。在一些其它实施例中,至少一个配体与其它配体不同。在一些实施例中,每个配体可以彼此不同。在其中与金属配位的配体可以与和所述金属配位的其它配体连接以形成三齿、四齿、五齿或六齿配体的实施例中,也是如此。因此,在配位配体连接在一起的情况下,在一些实施例中,所有配体可以相同,并且在一些其它实施例中,连接的至少一个配体可以与其它配体不同。

[0239] 在一些实施例中,化合物可以用作OLED中的磷光增感剂,其中OLED中的一或多个层含有呈一或多个荧光和/或延迟荧光发射体形式的受体。在一些实施例中,化合物可以用作待用作增感剂的激态复合物的一种组分。作为磷光增感剂,化合物必须能够能量转移到受体并且受体将发射能量或进一步转移能量到最终发射体。受体浓度可以在0.001%到100%范围内。受体可以与磷光增感剂在相同的层中或在一或多个不同层中。在一些实施例中,受体是TADF发射体。在一些实施例中,受体是荧光发射体。在一些实施例中,发射可以由增感剂、受体和最终发射体中的任一个或全部产生。

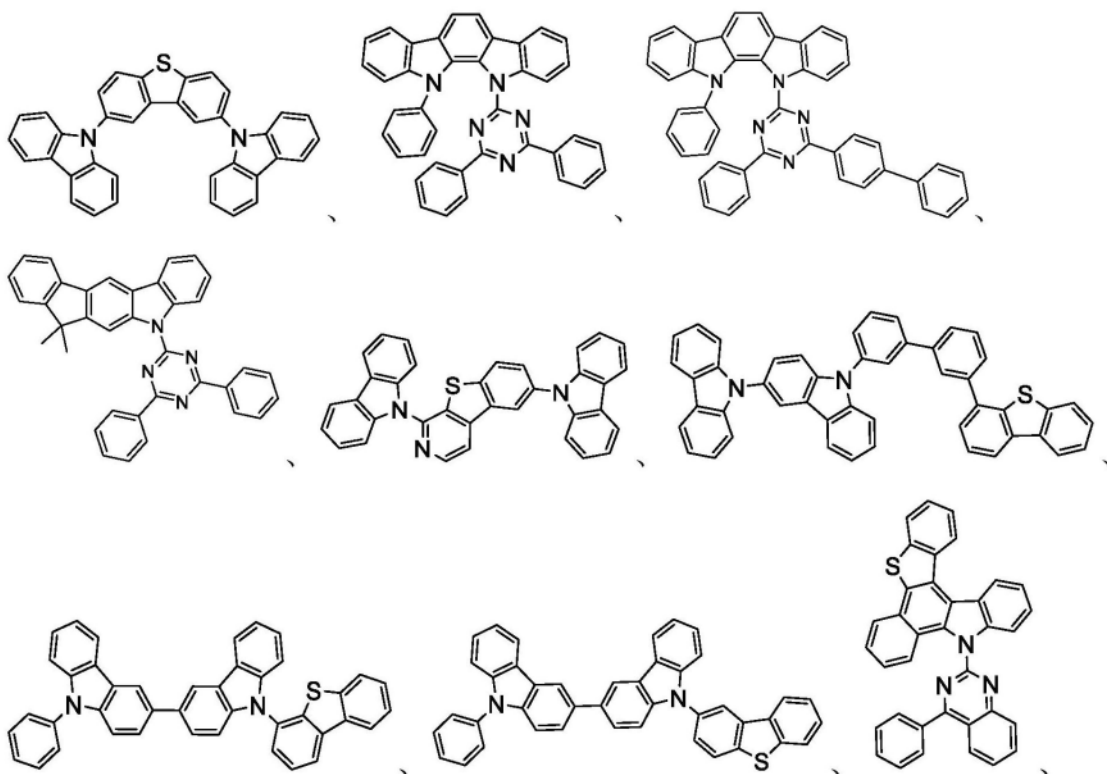
[0240] 在一些实施例中,本公开的化合物是电荷中性的。

[0241] 根据另一方面,还公开一种包含本文所述化合物的调配物。

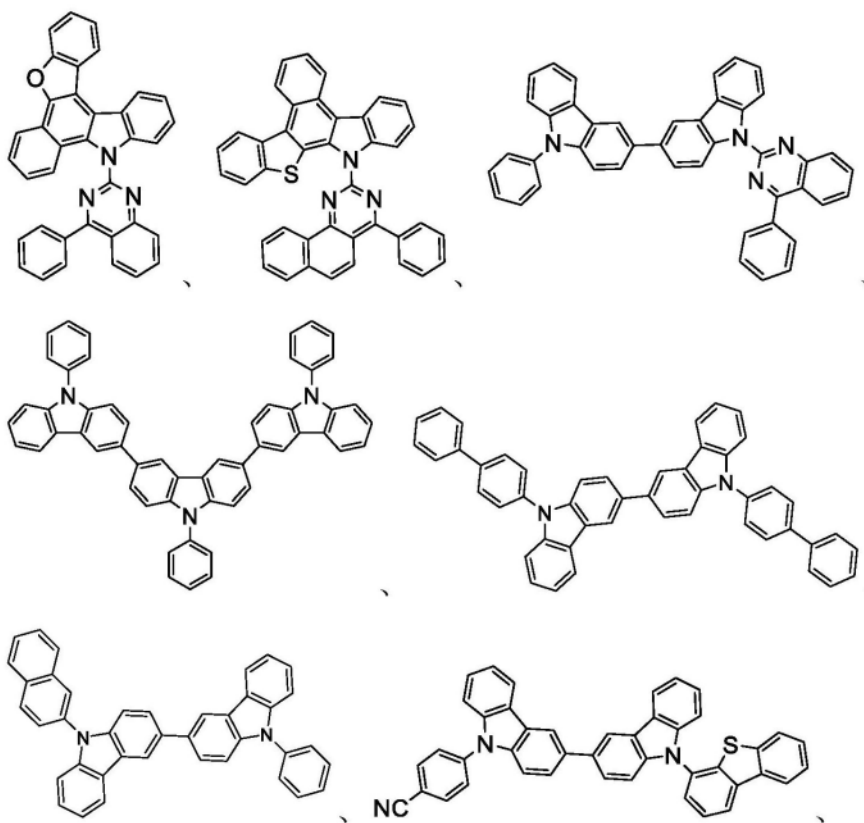
[0242] 本文所公开的OLED可以并入到消费型产品、电子组件模块和照明面板中的一或多种中。有机层可以是发射层,并且化合物在一些实施例中可以是发射掺杂剂,而化合物在其它实施例中可以是非发射掺杂剂。

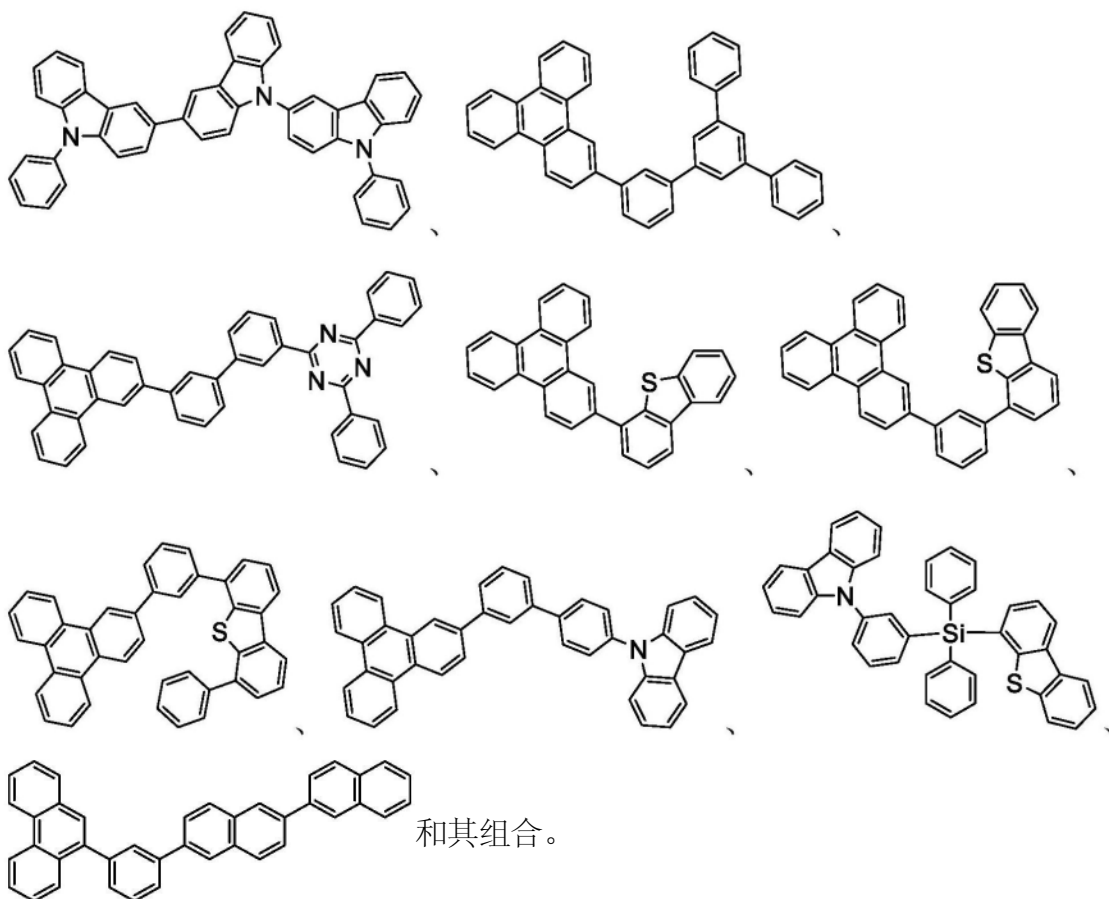
[0243] 所述有机层还可以包括主体。在一些实施例中,两种或更多种主体是优选的。在一些实施例中,所用的主体可以是在电荷传输中起极小作用的a) 双极,b) 电子传输,c) 空穴传输,或d) 宽带隙材料。在一些实施例中,主体可以包括金属络合物。主体可以是含有苯并稠合噻吩或苯并稠合呋喃的三亚苯。主体中的任何取代基可以是独立地选自由以下组成的群组的非稠合取代基: C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C\equiv C-C_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 和 $C_nH_{2n}-Ar_1$,或主体无取代。在前述取代基中,n可以在1到10范围内;并且 Ar_1 和 Ar_2 可以独立地选自由以下组成的群组:苯、联苯、萘、三亚苯、咔唑和其杂芳香族类似物。主体可以是无机化合物。举例来说,含Zn的无机材料,例如ZnS。

[0244] 主体可以是包含至少一个选自由以下组成的群组的化学基团的化合物:三亚苯、咔唑、二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、氮杂三亚苯、氮杂咔唑、氮杂-二苯并噻吩、氮杂-二苯并呋喃和氮杂-二苯并硒吩。主体可以包括金属络合物。主体可以是(但不限于)选自由以下组成的主体群组的特定化合物:



[0245]

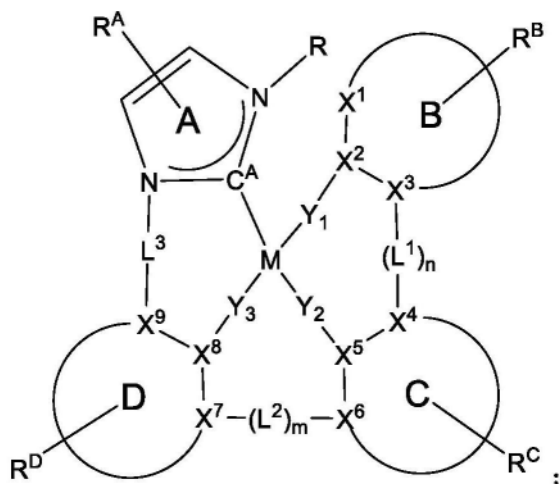




[0246] 以下提供关于可能的主体的额外信息。

[0247] 还公开了OLED中的发射区。所述发射区包含式I化合物

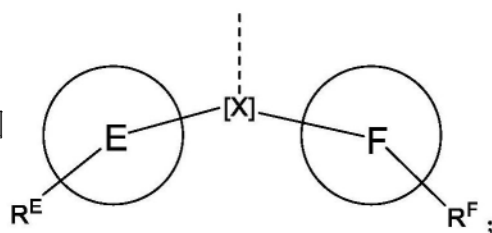
[0248]



其中, M是Pd或Pt; 环B、C和D各自独立地

是5元或6元碳环或杂环; X^1 到 X^9 各自独立地是C或N; Y_1 到 Y_3 各自独立地选自由直接键、O和S组成的群组; Y_1 到 Y_3 中的至少一个是直接键; C^A 是碳烯碳; L^1 到 L^3 各自独立地选自由以下组成的群组: 直接键、O、S、 $CR'R''$ 、 $SiR'R''$ 、 BR' 和 NR' 、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基; m和n各自独立地是0或1; m和n中的至少一个是1; R 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一

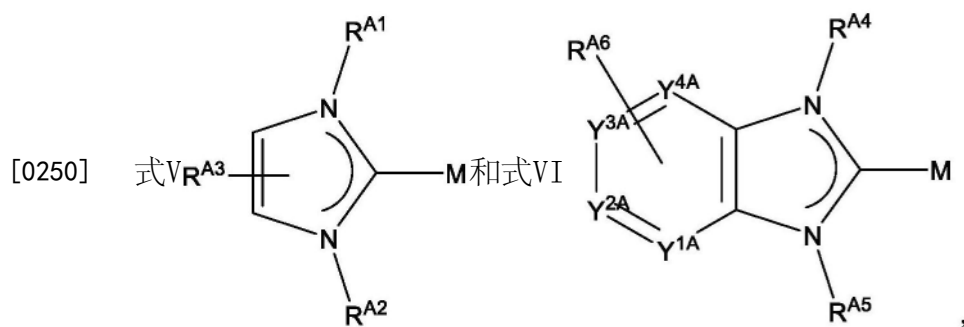
个包含具有式II结构的基团



其中, [X]是5元杂环、5元

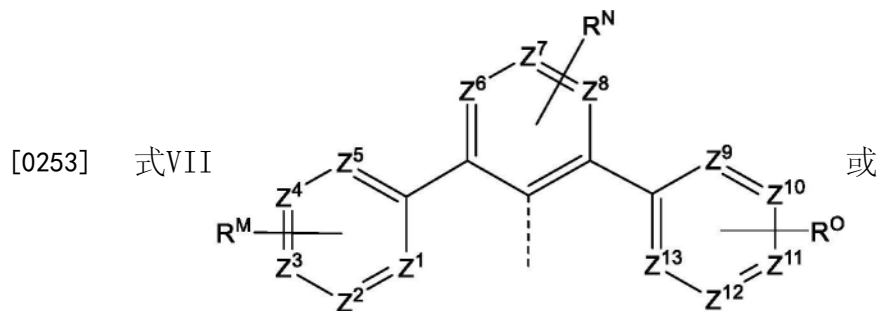
碳环、6元杂环、6元碳环或包含两个或更多个稠合环的稠合杂环或碳环系统;环E和F各自独立地是5元或6元碳环或杂环; R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 和 R^F 各自独立地表示单取代到最大数目的可允许取代,或无取代; R 、 R' 、 R'' 、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 和 R^F 各自独立地是氢或选自由本文所定义的一般取代基组成的群组的取代基;任意相邻的取代基可以接合或稠合成环; R 和 R^B 取代基可以接合形成环;且具有式II结构的基团的分子量大于或等于395克/摩尔。

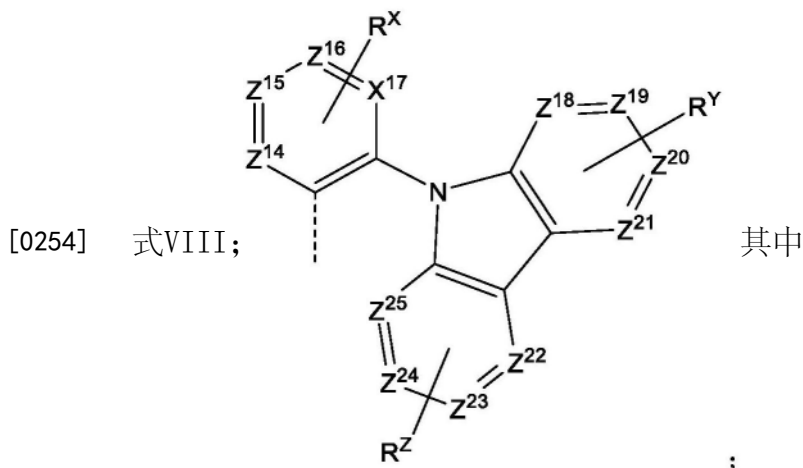
[0249] 在OLED中的发射区的另一实施例中,所述发射区包含一种化合物,所述化合物包含选自由以下组成的群组的式的结构:



[0251] 其中,

[0252] M选自由以下组成的群组:Os、Pd、Pt、Ir、Cu和Au; R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 或 R^{A6} 中的至少一个是以下结构





[0255] Y^{1A} 到 Y^{4A} 各自独立地是C或N; Y^{1A} 到 Y^{4A} 中的不超过两个是N; Z^1 到 Z^{25} 各自独立地是C或N; Z^1 到 Z^{25} 在同一环中不能有连续三个是N; R^{A3} 、 R^{A6} 、 R^M 、 R^N 、 R^O 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 各自独立地表示单取代到最大可允许取代,或无取代; R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A3} 、 R^{A4} 、 R^{A5} 、 R^{A6} 、 R^M 、 R^N 、 R^O 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 各自独立地是氢或选自由以下组成的群组的取代基: 氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羧酸、醚、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基、硼基和其组合; M可以与其它配体配位; 任意两个取代基可以接合或稠合形成环; 且条件是当所述化合物是式V, 且 R^{A1} 和 R^{A2} 中的一个为式VII时, 则 R^M 、 R^N 和 R^O 中的至少一个选自由以下组成的群组: 氘、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和其组合。

[0256] 在上文所述的发射区的一些实施例中, 所述化合物可以是发射掺杂剂或非发射掺杂剂。在一些实施例中, 发射区进一步包含主体, 其中所述主体含有选自由以下组成的群组的至少一种基团: 金属络合物、三亚苯、咔唑、二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、氮杂-三亚苯、氮杂-咔唑、氮杂-二苯并噻吩、氮杂-二苯并呋喃和氮杂-二苯并硒吩。

[0257] 在发射区的一些实施例中, 发射区进一步包含主体, 其中所述主体选自本文定义的主体群组。

[0258] 在本发明的又一方面中, 描述一种包含本文所公开的新颖化合物的调配物。调配物可以包括一或多种本文所公开的选自由以下组成的群组的组分: 溶剂、主体、空穴注入材料、空穴传输材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料和电子传输材料。

[0259] 本公开涵盖包含本公开的新颖化合物或其单价或多价变体的任何化学结构。换句话说, 本发明化合物或其单价或多价变体可以是较大化学结构的一部分。此类化学结构可以选自由以下组成的群组: 单体、聚合物、大分子和超分子(supramolecule)(也被称为超分子(supermolecule))。如本文所用, “化合物的单价变体”是指与化合物相同但一个氢已经被去除并且被替换成与化学结构的其余部分的一键的部分。如本文所用, “化合物的多价变体”是指与化合物相同但多于一个氢已经被去除并且被替换成与化学结构的其余部分的一个键或多个键的部分。在超分子的情况下, 本发明化合物还可以在无共价键的情况下并入超分子复合物中。

[0260] 与其它材料的组合

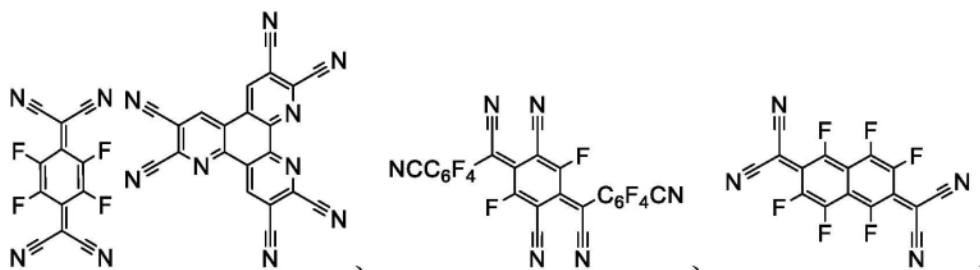
[0261] 本文中描述为适用于有机发光装置中的特定层的材料可以与装置中存在的多种其它材料组合使用。举例来说, 本文所公开的发射掺杂剂可以与可能存在的广泛多种主体、

传输层、阻挡层、注入层、电极和其它层结合使用。下文描述或提及的材料是可以与本文所公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例,并且所属领域的技术人员可以容易地查阅文献以鉴别可以组合使用的其它材料。

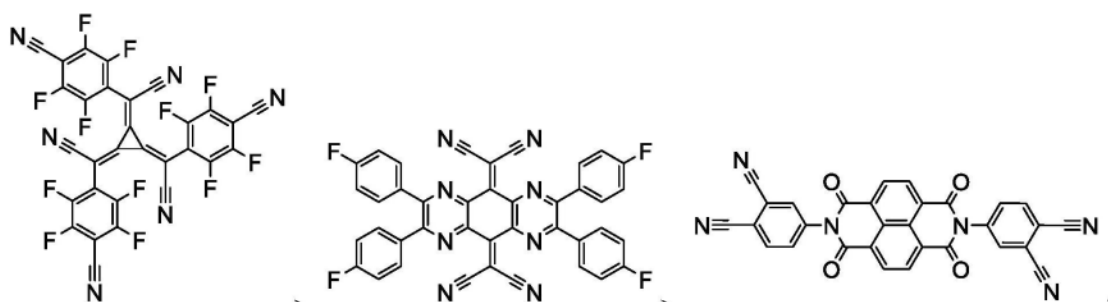
[0262] 导电性掺杂剂:

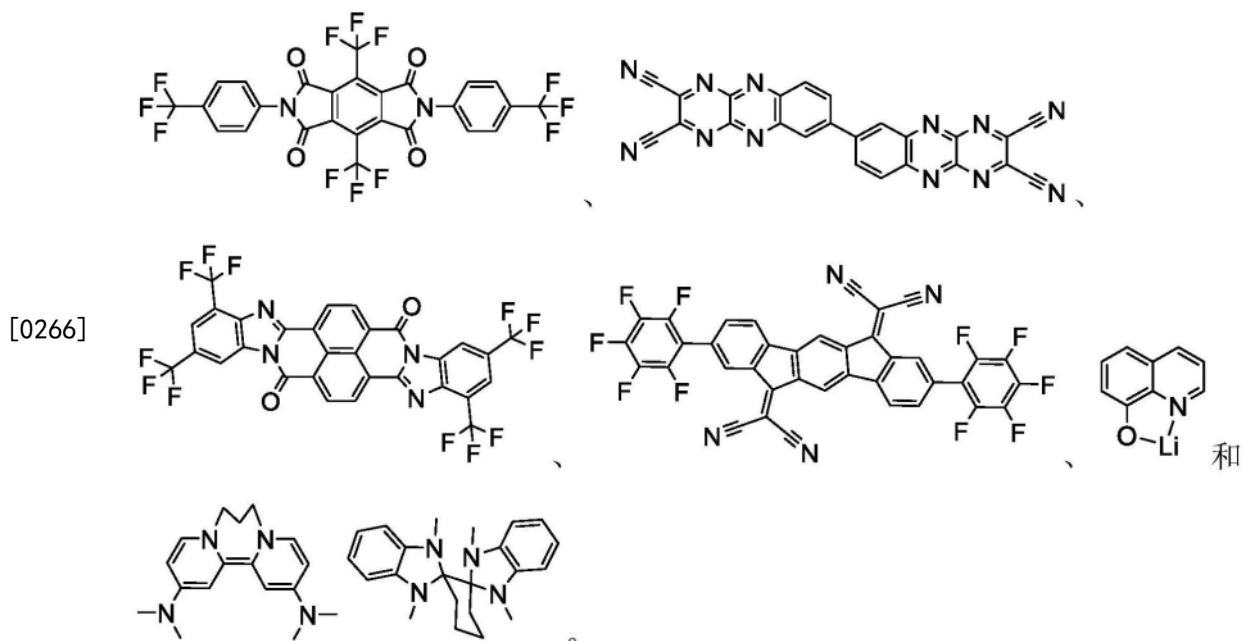
[0263] 电荷传输层可以掺杂有导电性掺杂剂以大体上改变其电荷载体密度,这转而将改变其导电性。导电性通过在基质材料中生成电荷载体而增加,并且取决于掺杂剂的类型,还可以实现半导体的费米能级(Fermi level)的变化。空穴传输层可以掺杂有p型导电性掺杂剂,并且n型导电性掺杂剂用于电子传输层中。

[0264] 可以与本文中所公开的材料组合用于OLED中的导电性掺杂剂的非限制性实例与公开那些材料的参考文献一起例示如下:EP01617493、EP01968131、EP2020694、EP2684932、US20050139810、US20070160905、US20090167167、US2010288362、W006081780、W02009003455、W02009008277、W02009011327、W02014009310、US2007252140、US2015060804、US20150123047和US2012146012。



[0265]

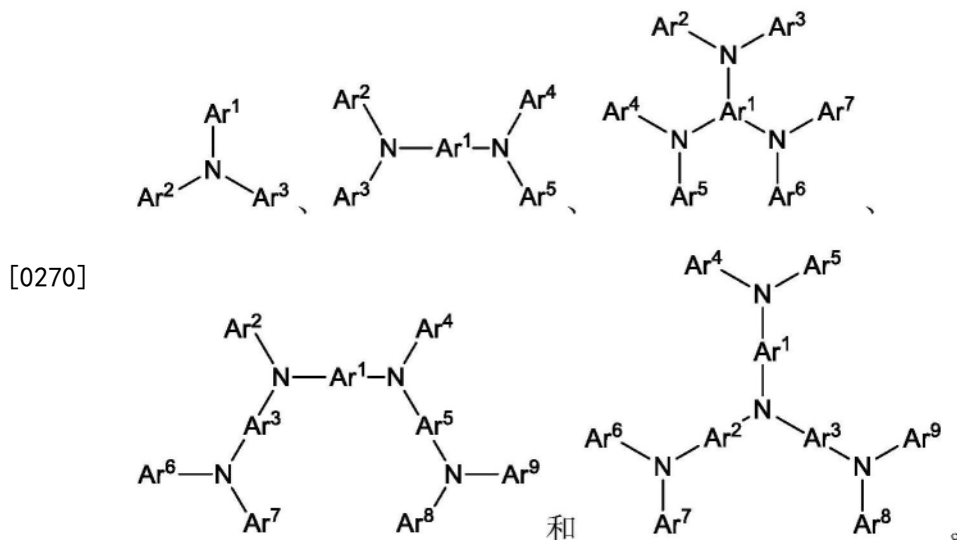




[0267] HIL/HTL:

[0268] 本发明中所用的空穴注入/传输材料不受特别限制,并且可以使用任何化合物,只要化合物通常用作空穴注入/传输材料即可。材料的实例包括(但不限于):酞菁或卟啉衍生物;芳香族胺衍生物;吡啶并咪唑衍生物;含有氟烃的聚合物;具有导电性掺杂剂的聚合物;导电聚合物,如PEDOT/PSS;衍生自如膦酸和硅烷衍生物的化合物的自组装单体;金属氧化物衍生物,如 MoO_x ;p型半导电有机化合物,如1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯六甲腈;金属络合物;以及可交联化合物。

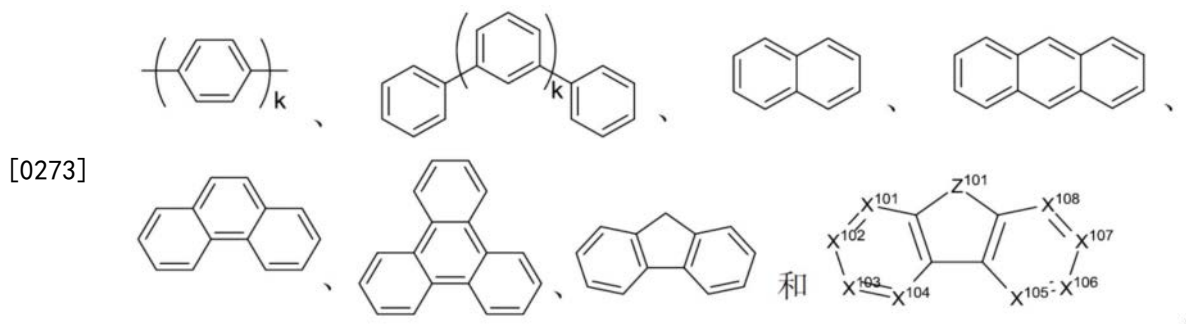
[0269] 用于HIL或HTL的芳香族胺衍生物的实例包括(但不限于)以下一般结构:



[0271] Ar¹到Ar⁹中的每一个选自:由例如以下的芳香族烃环状化合物组成的群组:苯、联苯、联三苯、三亚苯、萘、蒽、蒽、菲、芴、芘、蒎、茚和薹;由例如以下的芳香族杂环化合物组成的群组:二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、咪唑、吡啶并咪唑、吡啶基咪唑、吡咯并二吡啶、吡唑、咪唑、三唑、噁唑、噻唑、噁二唑、噁三唑、二噁唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁噻嗪、噁二嗪、吡啶、苯并咪唑、吡

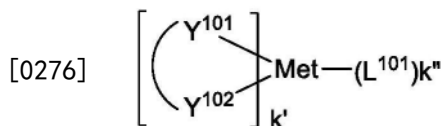
唑、吡啶、苯并噻唑、苯并异噻唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹唑啉、喹喔啉、茶啉、酞啉、喹啉、氧杂蒽、吡啶、吩嗪、吩噻啉、吩噻啉、苯并呋喃并吡啶、呋喃并二吡啶、苯并噻吩并吡啶、噻吩并二吡啶、苯并噻吩并吡啶和噻吩并二吡啶；以及由2到10个环状结构单元组成的群组，所述环状结构单元是选自芳香族烃环基和芳香族杂环基的相同类型或不同类型的基团并且直接或经由氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪族环基中的至少一个彼此键结。每个Ar可以未被取代或可以被选自以下组成的群组的取代基取代：氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羧酸、醚、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基和其组合。

[0272] 在一个方面中，Ar¹到Ar⁹独立地选自以下组成的群组：



[0274] 其中k是1到20的整数；X¹⁰¹到X¹⁰⁸是C(包括CH)或N；Z¹⁰¹是NAr¹、O或S；Ar¹具有上文所定义相同基团。

[0275] HIL或HTL中所用的金属络合物的实例包括(但不限于)以下通式：



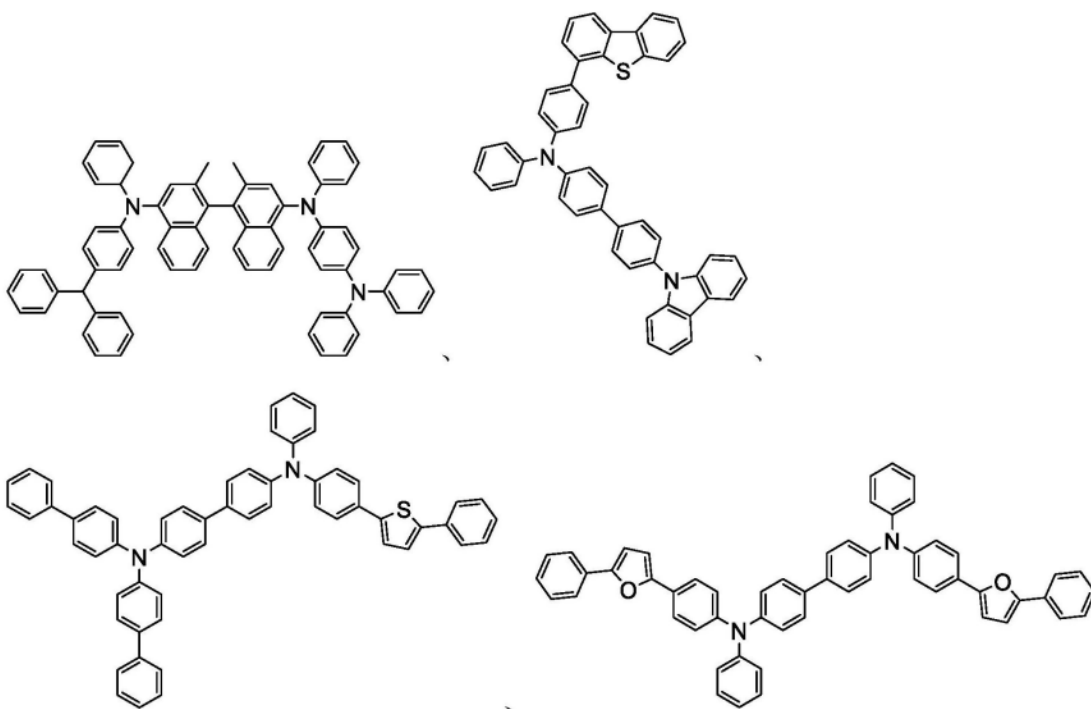
[0277] 其中Met是原子量可以大于40的金属；(Y¹⁰¹-Y¹⁰²)是双齿配体，Y¹⁰¹和Y¹⁰²独立地选自C、N、O、P和S；L¹⁰¹是辅助配体；k'是1到可以与金属连接的最大配体数的整数值；并且k'+k''是可以与金属连接的最大配体数。

[0278] 在一个方面中，(Y¹⁰¹-Y¹⁰²)是2-苯基吡啶衍生物。在另一方面中，(Y¹⁰¹-Y¹⁰²)是碳烯配体。在另一方面中，Met选自Ir、Pt、Os和Zn。在另一方面中，金属络合物具有相较于Fc⁺/Fc耦合的小于约0.6V的溶液中最小氧化电势。

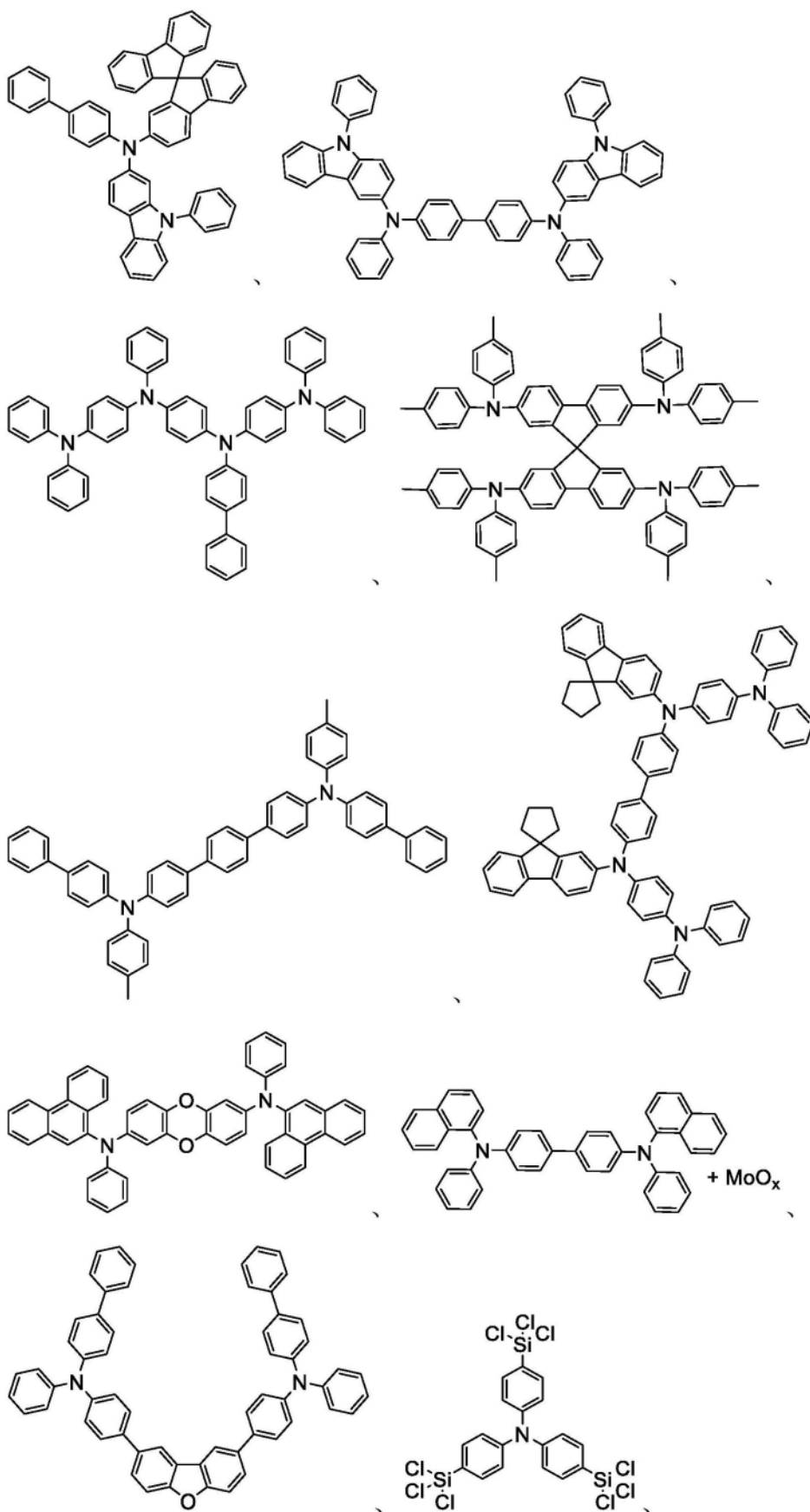
[0279] 可以与本文中所公开的材料组合用于OLED中的HIL和HTL材料的非限制性实例与公开那些材料的参考文献一起例示如下：CN102702075、DE102012005215、EP01624500、EP01698613、EP01806334、EP01930964、EP01972613、EP01997799、EP02011790、EP02055700、EP02055701、EP1725079、EP2085382、EP2660300、EP650955、JP07-073529、JP2005112765、JP2007091719、JP2008021687、JP2014-009196、KR20110088898、KR20130077473、TW201139402、US06517957、US20020158242、US20030162053、US20050123751、US20060182993、US20060240279、US20070145888、US20070181874、US20070278938、US20080014464、US20080091025、US20080106190、US20080124572、US20080145707、US20080220265、US20080233434、US20080303417、US2008107919、US20090115320、US20090167161、US2009066235、US2011007385、US20110163302、US2011240968、

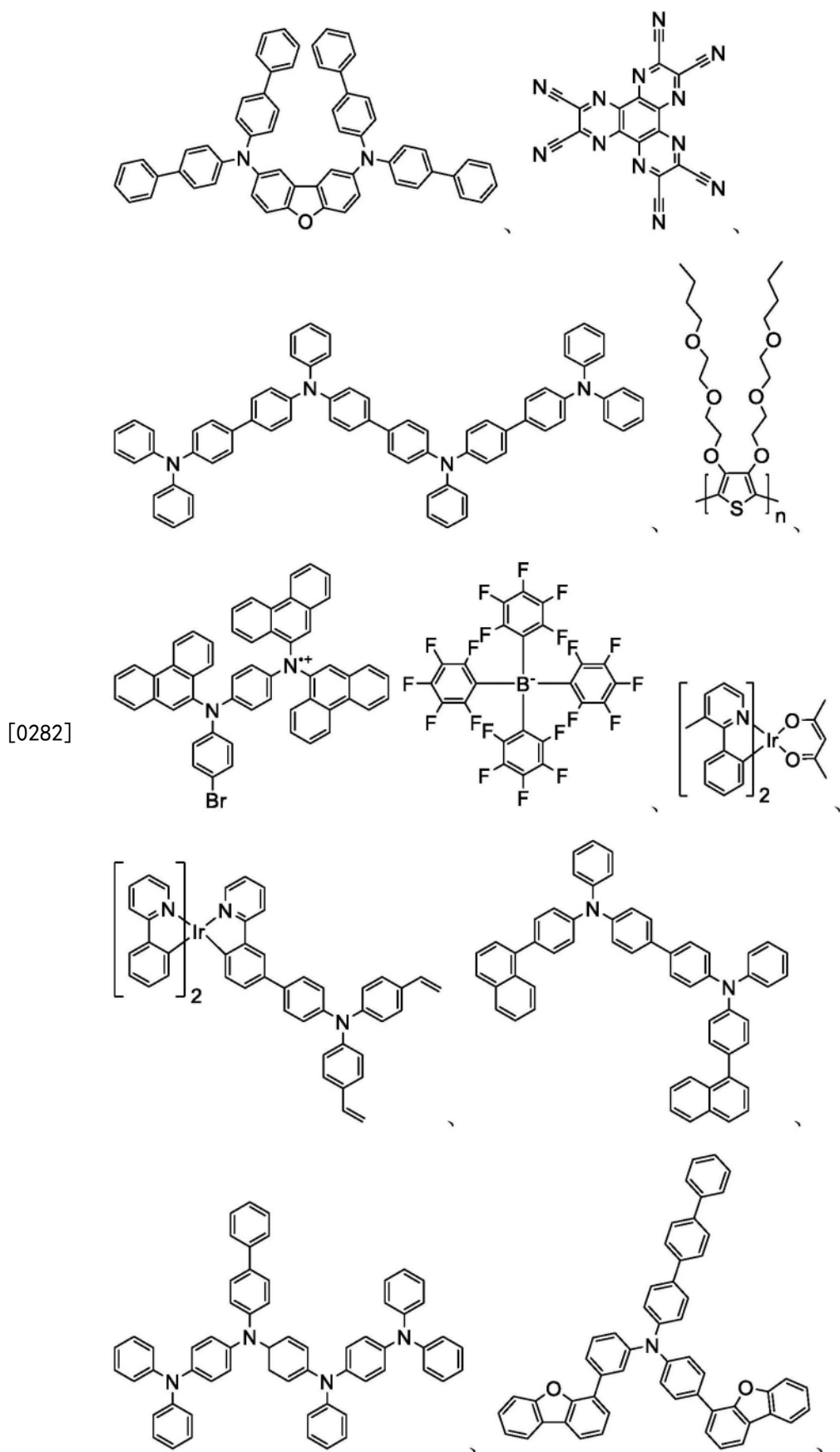
US2011278551、US2012205642、US2013241401、US20140117329、US2014183517、US5061569、US5639914、W005075451、W007125714、W008023550、W008023759、W02009145016、W02010061824、W02011075644、W02012177006、W02013018530、W02013039073、W02013087142、W02013118812、W02013120577、W02013157367、W02013175747、W02014002873、W02014015935、W02014015937、W02014030872、W02014030921、W02014034791、W02014104514、W02014157018。

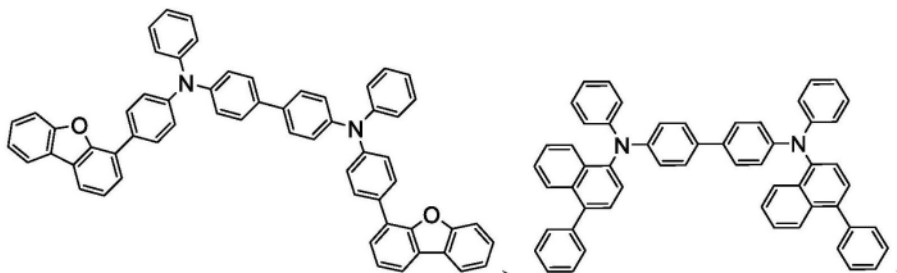
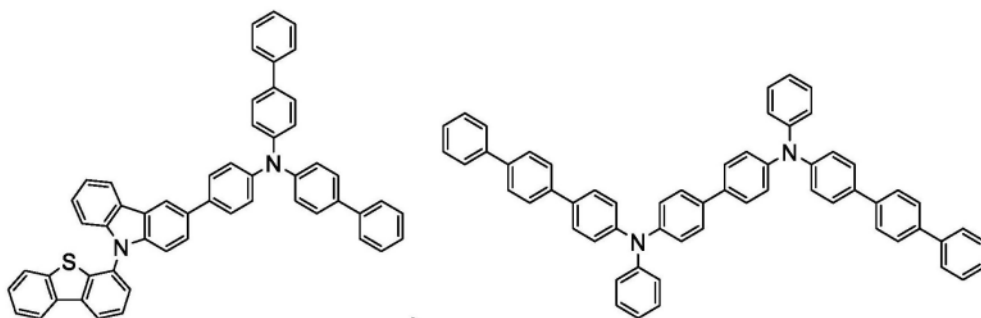
[0280]



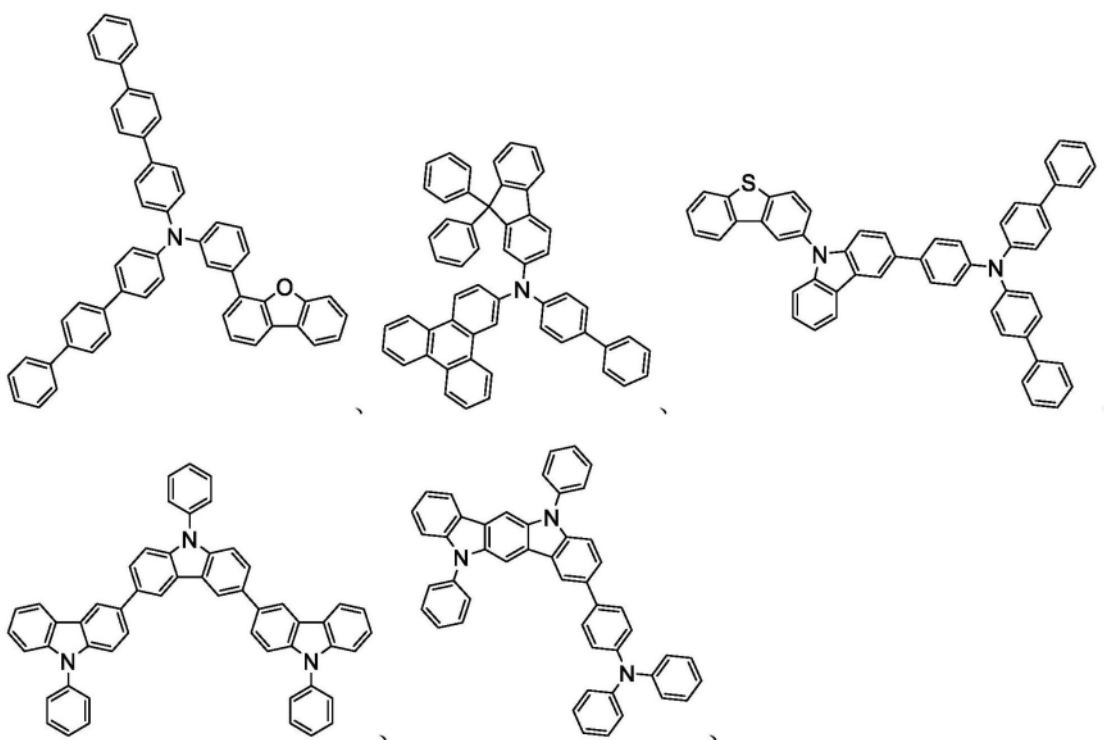
[0281]



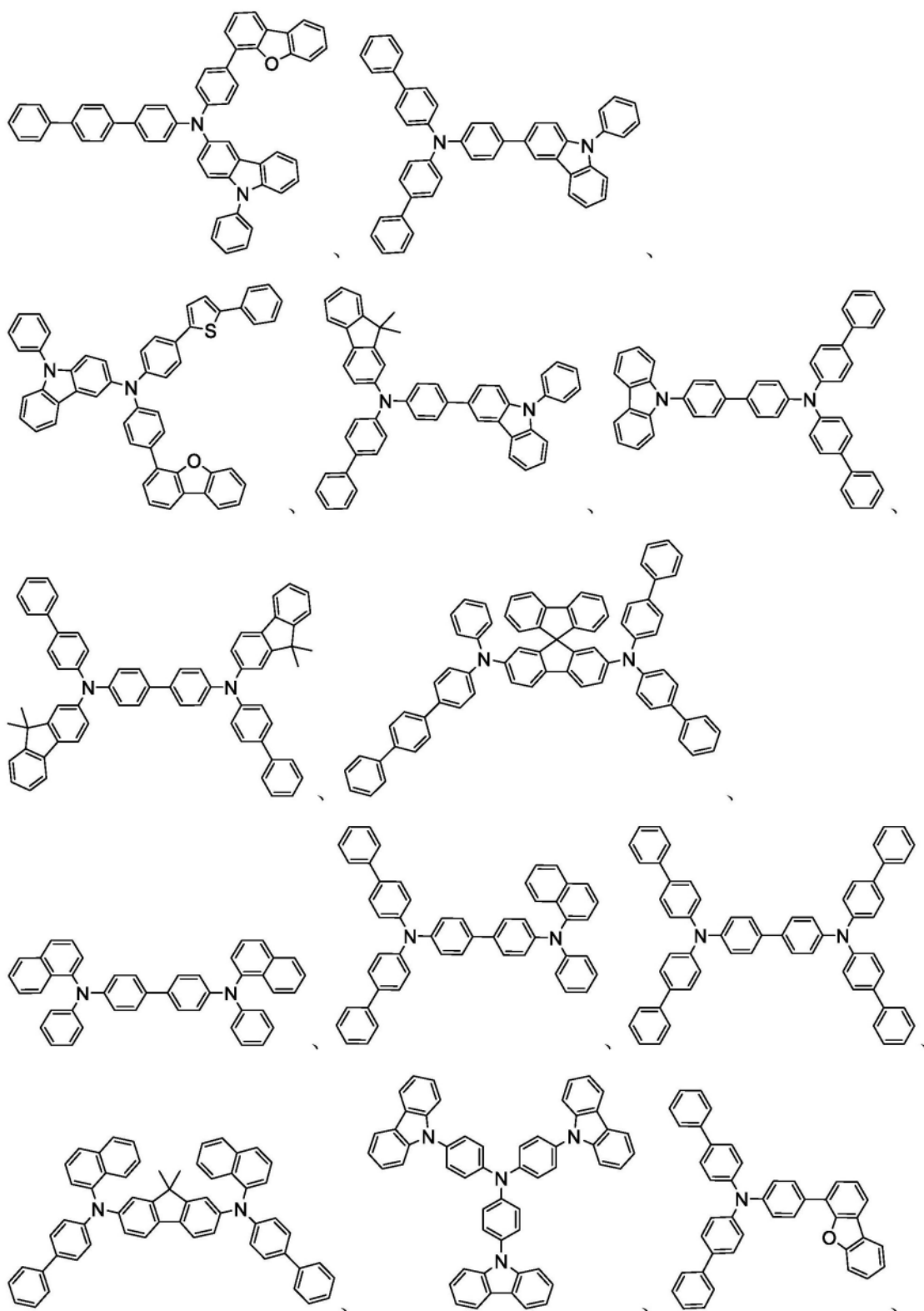


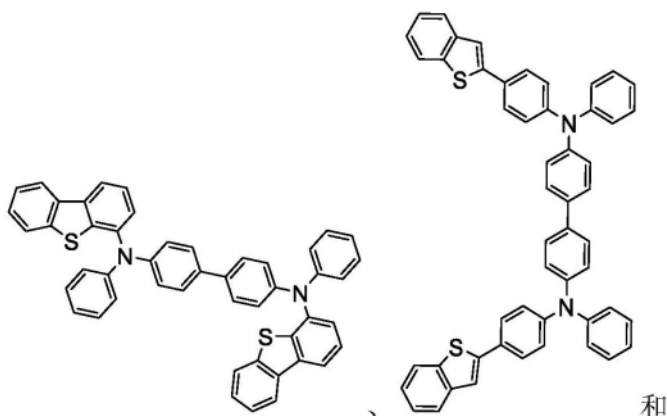


[0283]

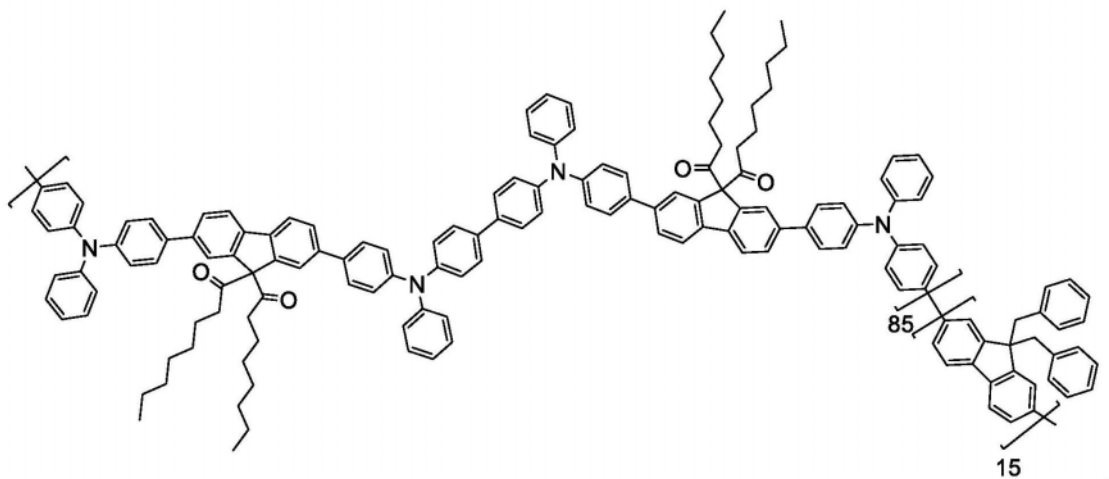


[0285]





[0286]



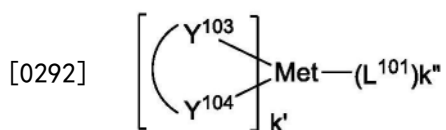
[0287] EBL:

[0288] 电子阻挡层 (EBL) 可以用以减少离开发射层的电子和/或激子的数目。与缺乏阻挡层的类似装置相比,在装置中存在此类阻挡层可以产生大体上较高的效率和/或较长的寿命。此外,可以使用阻挡层来将发射限制于OLED的所需区域。在一些实施例中,与最接近EBL界面的发射体相比,EBL材料具有较高LUMO (较接近真空能级) 和/或较高三重态能量。在一些实施例中,与最接近EBL界面的主体中的一或多种相比,EBL材料具有较高LUMO (较接近真空能级) 和/或较高三重态能量。在一个方面中,EBL中所用的化合物含有与下文所述的主体中的一个所用相同的分子或相同的官能团。

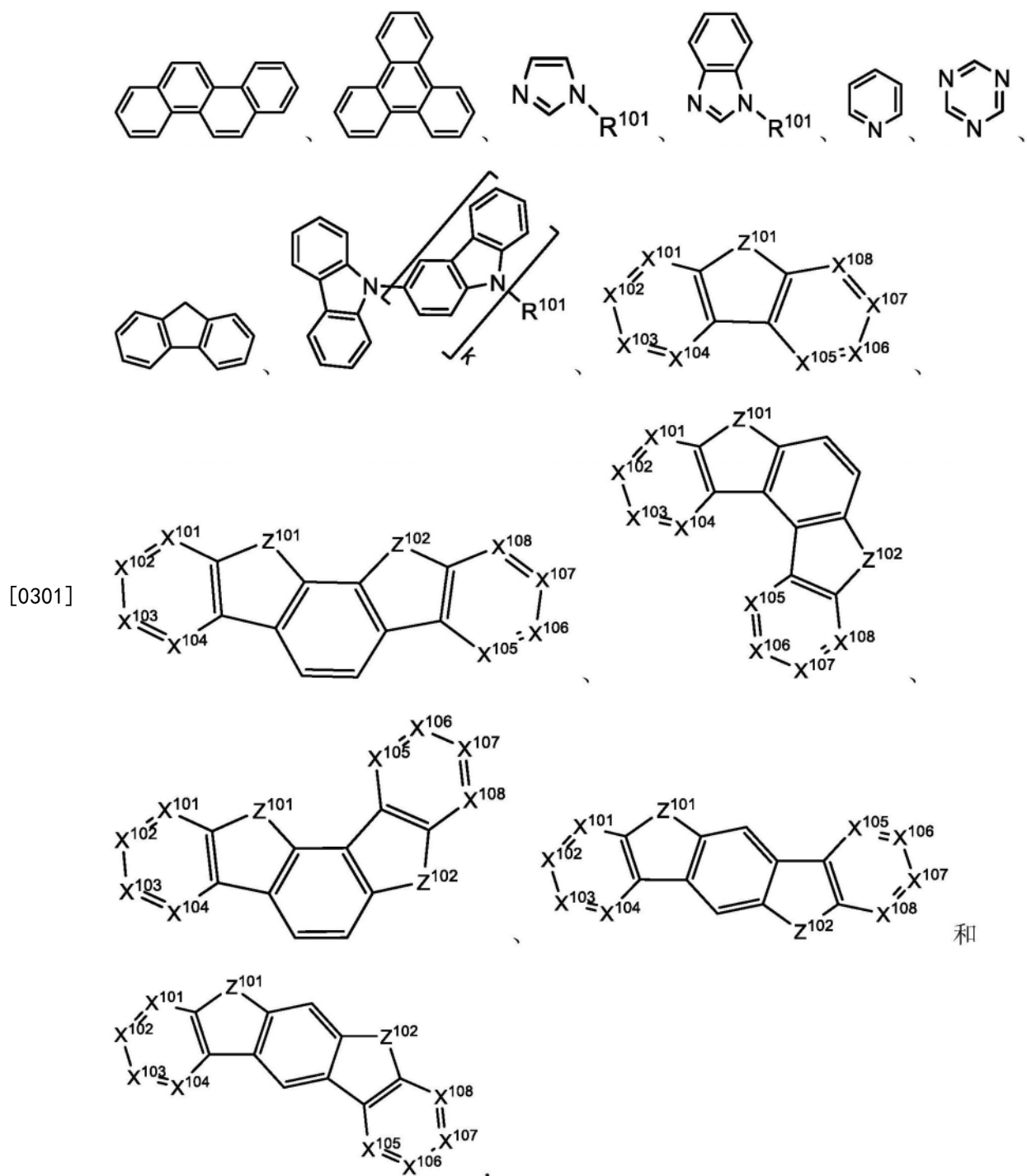
[0289] 主体:

[0290] 本发明的有机EL装置的发光层优选地至少含有金属络合物作为发光材料,并且可以含有使用金属络合物作为掺杂剂材料的主体材料。主体材料的实例不受特别限制,并且可以使用任何金属络合物或有机化合物,只要主体的三重态能量大于掺杂剂的三重态能量即可。任何主体材料可以与任何掺杂剂一起使用,只要满足三重态准则即可。

[0291] 用作主体的金属络合物的实例优选具有以下通式:



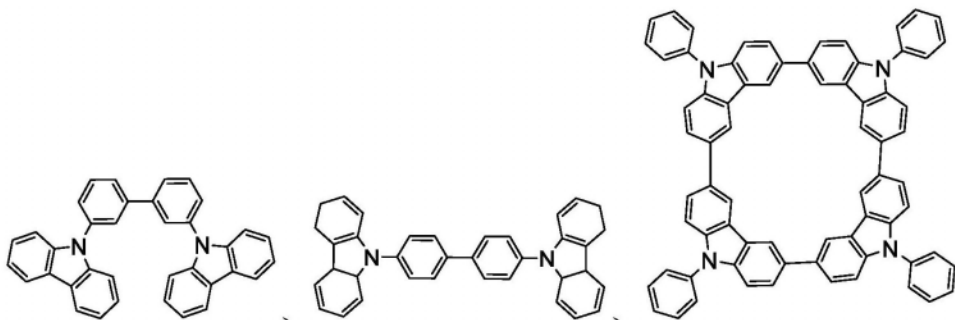
[0293] 其中Met是金属; $(Y^{103}-Y^{104})$ 是双齿配体, Y^{103} 和 Y^{104} 独立地选自C、N、O、P和S; L^{101} 是另一配体; k' 是1到可以与金属连接的最大配体数的整数值; 并且 $k'+k''$ 是可以与金属连接



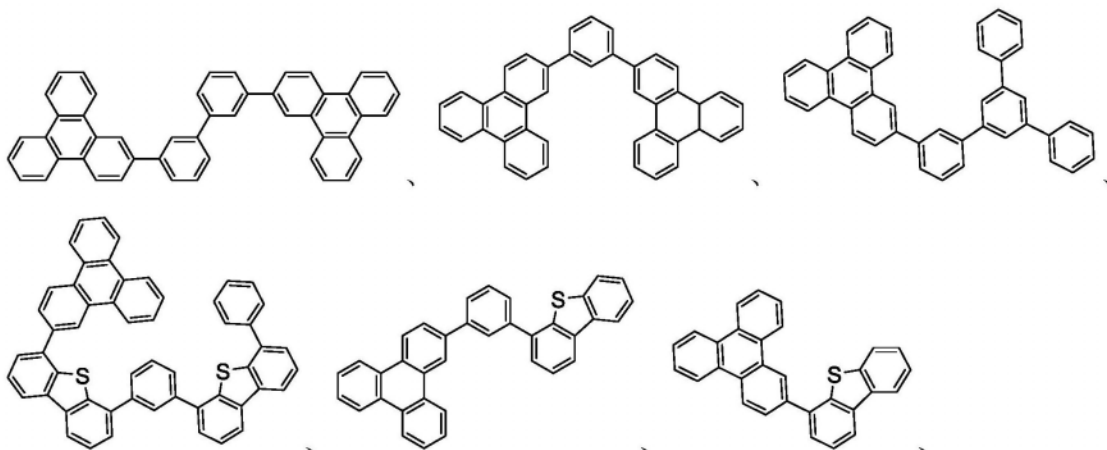
[0302] 其中R¹⁰¹选自由以下组成的群组:氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羧酸、醚、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基和其组合,且当其是芳基或杂芳基时,其具有与上文所提及的Ar类似的定义。k是0到20或1到20的整数。X¹⁰¹到X¹⁰⁸独立地选自C(包括CH)或N。Z¹⁰¹和Z¹⁰²独立地选自NR¹⁰¹、O或S。

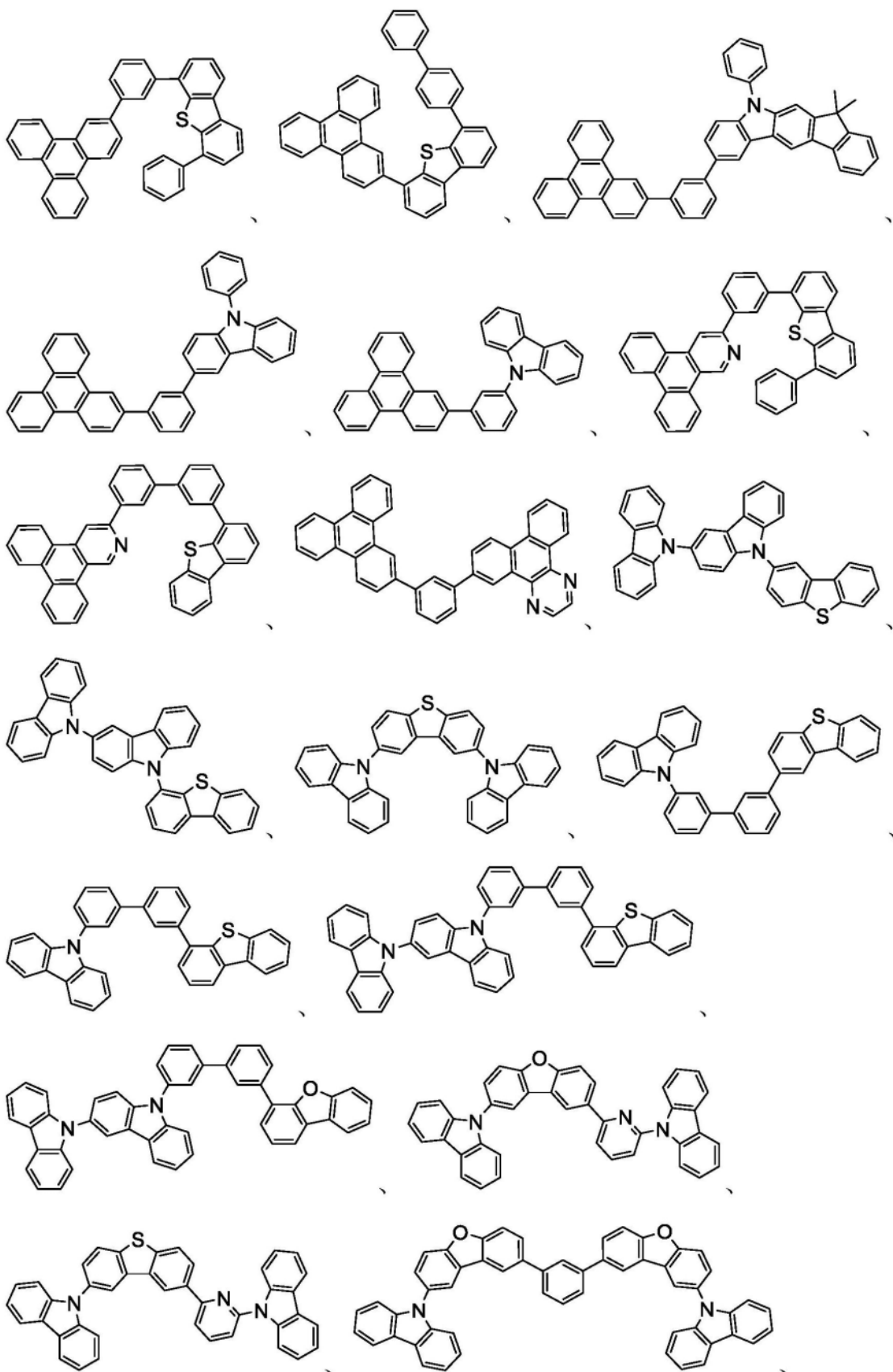
[0303] 可以与本文中所公开的材料组合用于OLED中的主体材料的非限制性实例与公开那些材料的参考文献一起例示如下:EP2034538、EP2034538A、EP2757608、JP2007254297、KR20100079458、KR20120088644、KR20120129733、KR20130115564、TW201329200、US20030175553、US20050238919、US20060280965、US20090017330、US20090030202、

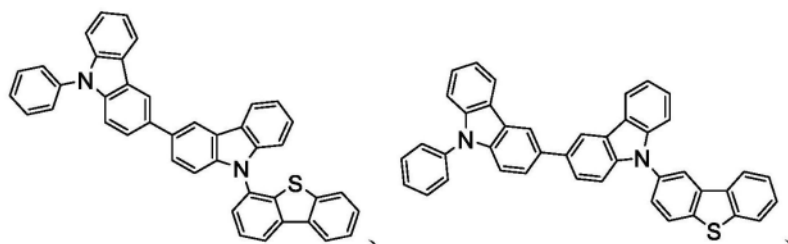
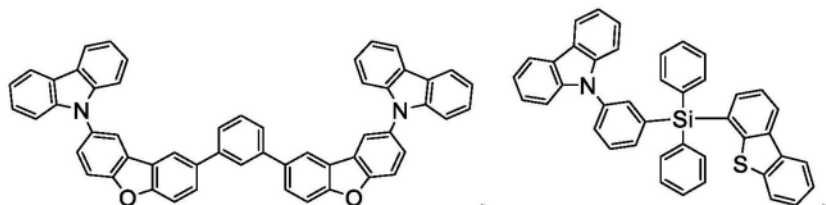
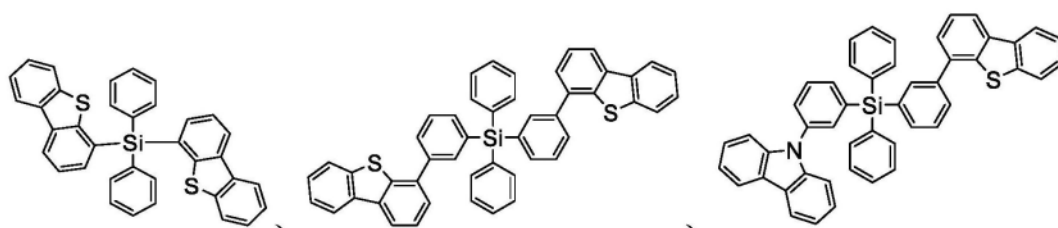
US20090167162、US20090302743、US20090309488、US20100012931、US20100084966、
US20100187984、US2010187984、US2012075273、US2012126221、US2013009543、
US2013105787、US2013175519、US2014001446、US20140183503、US20140225088、
US2014034914、US7154114、W02001039234、W02004093207、W02005014551、W02005089025、
W02006072002、W02006114966、W02007063754、W02008056746、W02009003898、
W02009021126、W02009063833、W02009066778、W02009066779、W02009086028、
W02010056066、W02010107244、W02011081423、W02011081431、W02011086863、
W02012128298、W02012133644、W02012133649、W02013024872、W02013035275、
W02013081315、W02013191404、W02014142472、US20170263869、US20160163995、US9466803、



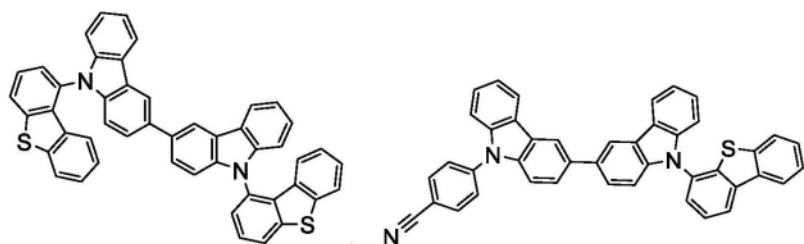
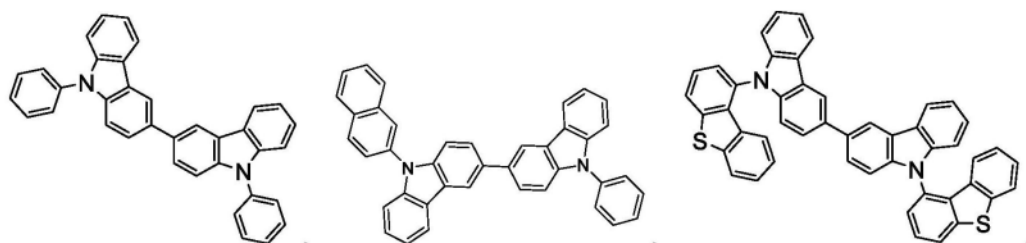
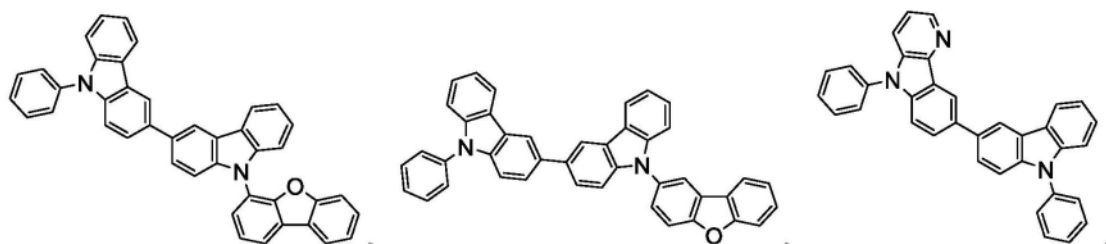
[0304]



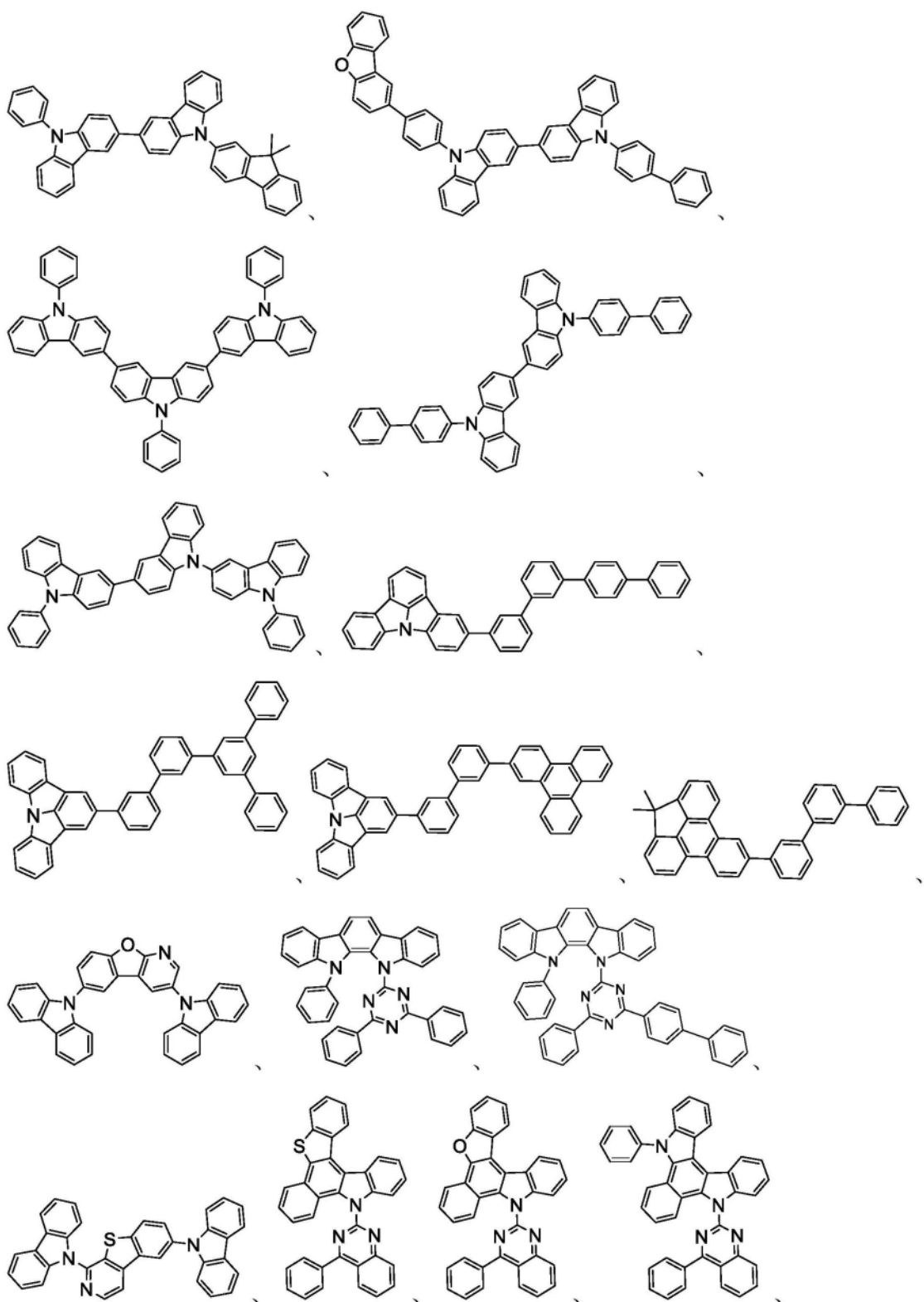


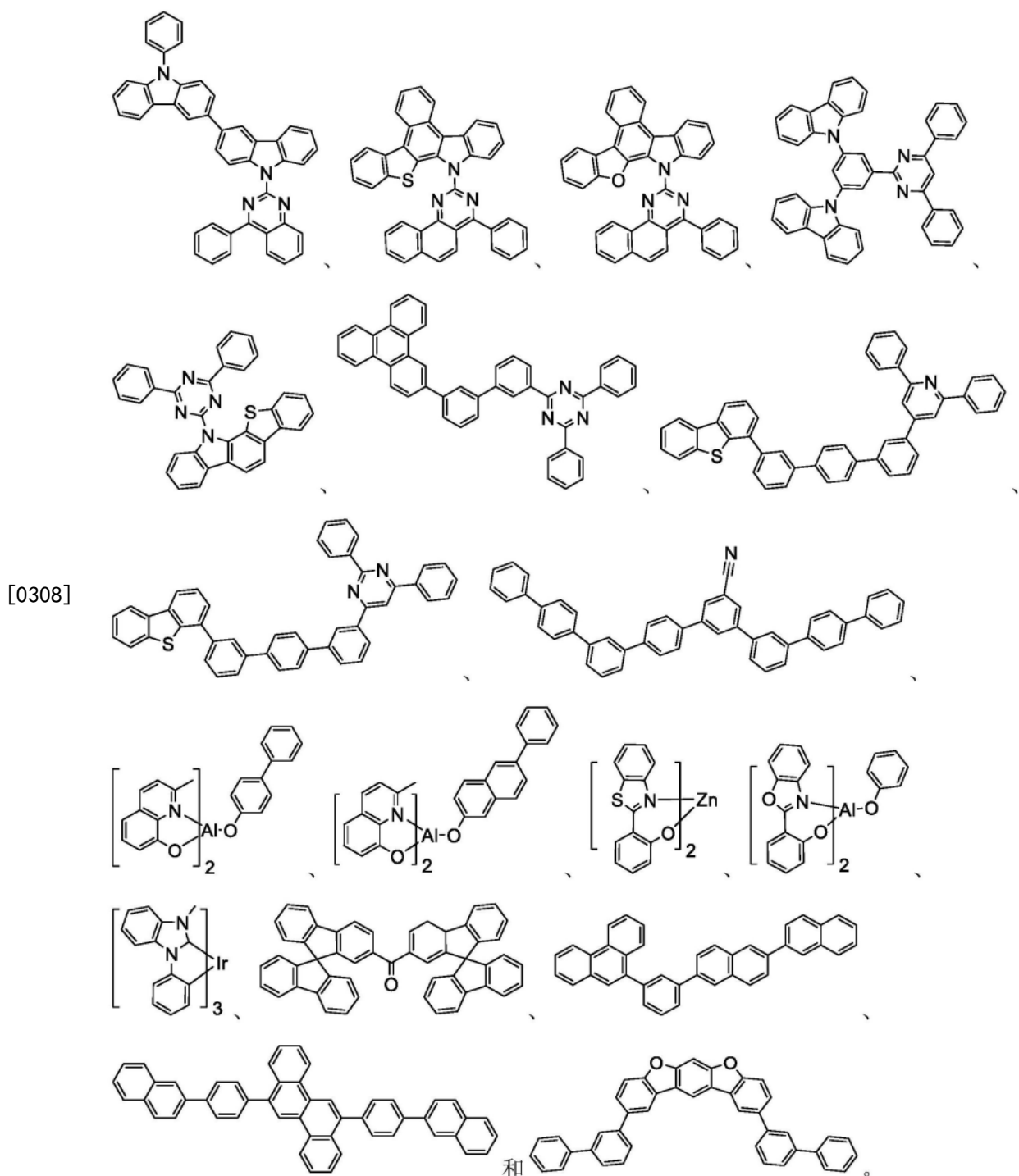


[0306]



[0307]



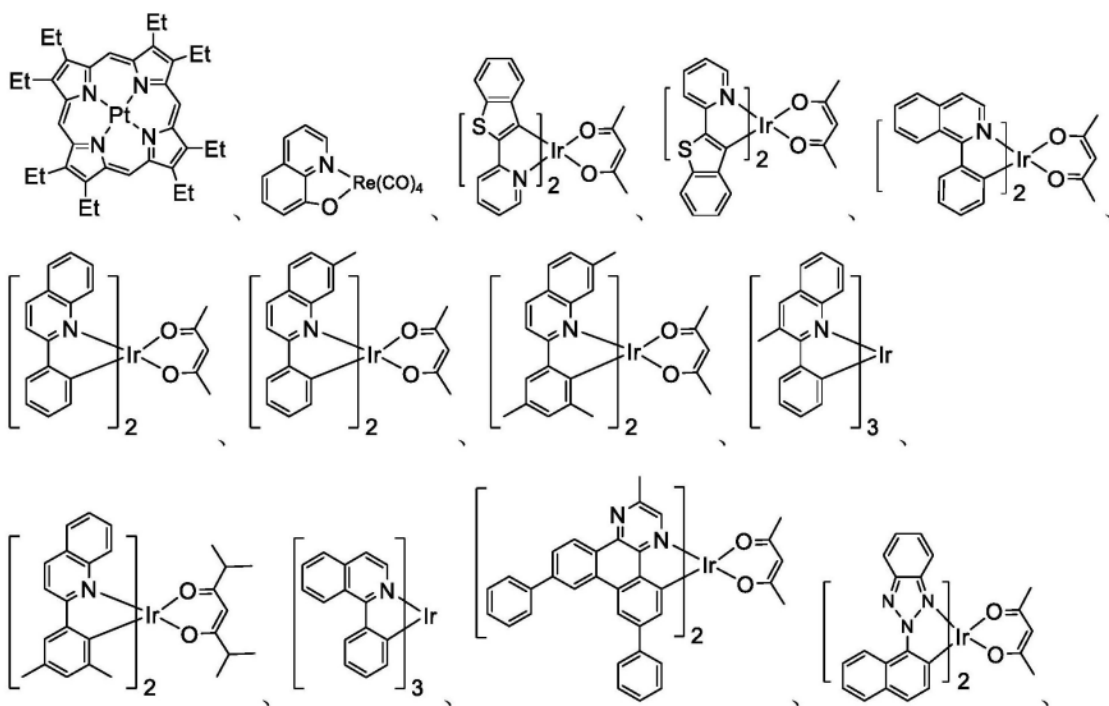


[0309] 其它发射体：

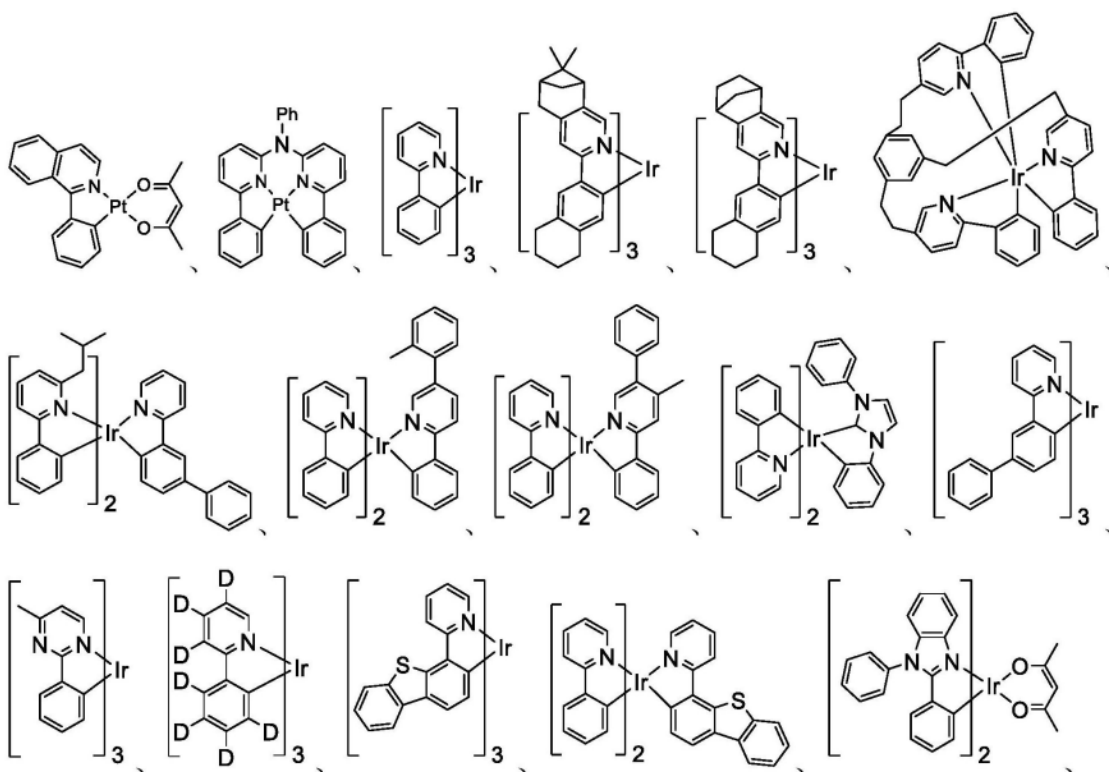
[0310] 一或多种其它发射体掺杂剂可以与本发明化合物结合使用。其它发射体掺杂剂的实例不受特别限制，并且可以使用任何化合物，只要化合物通常用作发射体材料即可。合适发射体材料的实例包括（但不限于）可以经由磷光、荧光、热激活延迟荧光（即TADF，也称为E型延迟荧光）、三重态-三重态消灭或这些工艺的组合产生发射的化合物。

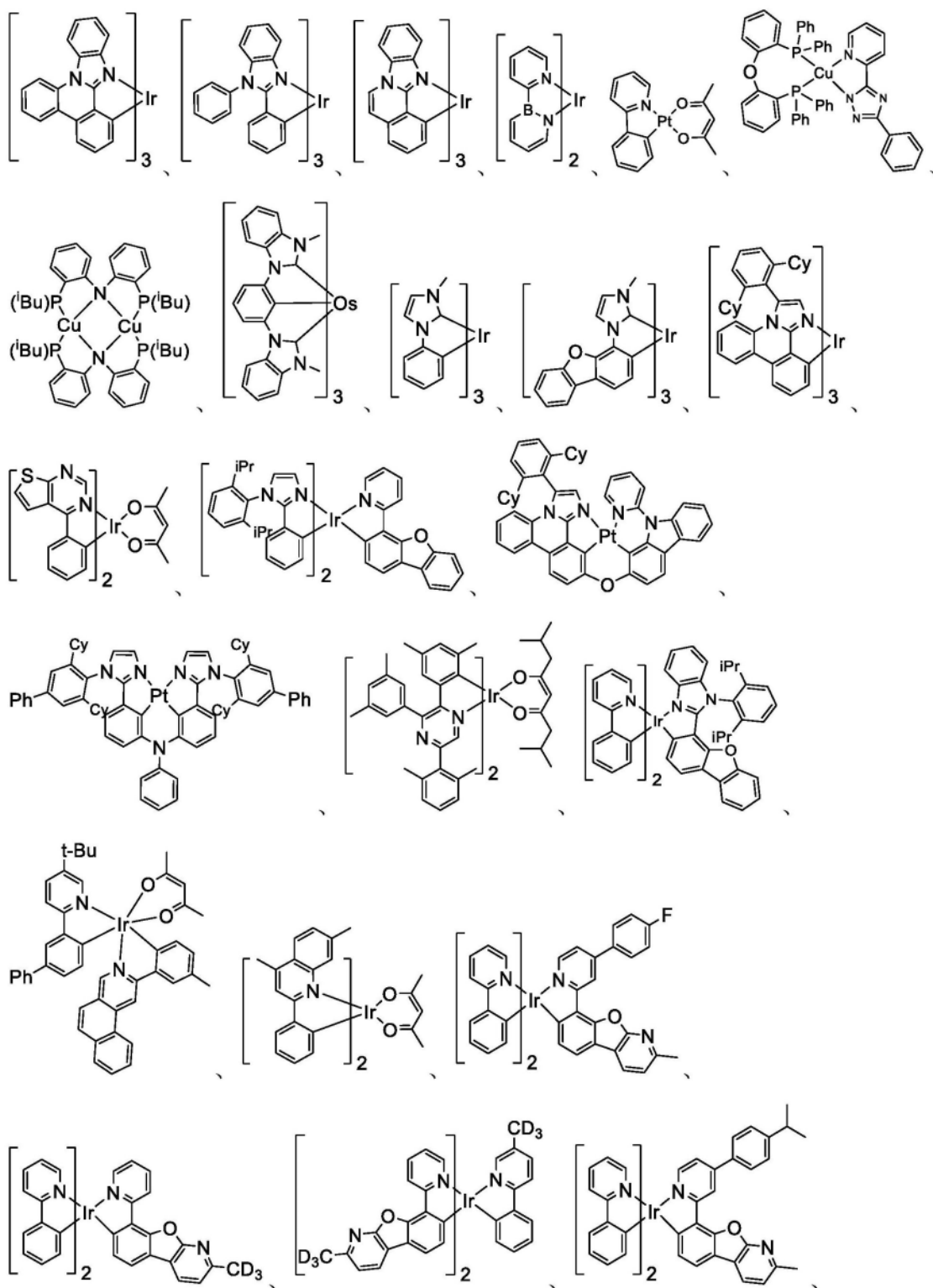
[0311] 可以与本文中所公开的材料组合用于OLED中的发射体材料的非限制性实例与公开那些材料的参考文献一起例示如下：CN103694277、CN1696137、EB01238981、EP01239526、EP01961743、EP1239526、EP1244155、EP1642951、EP1647554、EP1841834、EP1841834B、

EP2062907、EP2730583、JP2012074444、JP2013110263、JP4478555、KR1020090133652、KR20120032054、KR20130043460、TW201332980、US06699599、US06916554、US20010019782、US20020034656、US20030068526、US20030072964、US20030138657、US20050123788、US20050244673、US2005123791、US2005260449、US20060008670、US20060065890、US20060127696、US20060134459、US20060134462、US20060202194、US20060251923、US20070034863、US20070087321、US20070103060、US20070111026、US20070190359、US20070231600、US2007034863、US2007104979、US2007104980、US2007138437、US2007224450、US2007278936、US20080020237、US20080233410、US20080261076、US20080297033、US200805851、US2008161567、US2008210930、US20090039776、US20090108737、US20090115322、US20090179555、US2009085476、US2009104472、US20100090591、US20100148663、US20100244004、US20100295032、US2010102716、US2010105902、US2010244004、US2010270916、US20110057559、US20110108822、US20110204333、US2011215710、US2011227049、US2011285275、US2012292601、US20130146848、US2013033172、US2013165653、US2013181190、US2013334521、US20140246656、US2014103305、US6303238、US6413656、US6653654、US6670645、US6687266、US6835469、US6921915、US7279704、US7332232、US7378162、US7534505、US7675228、US7728137、US7740957、US7759489、US7951947、US8067099、US8592586、US8871361、W006081973、W006121811、W007018067、W007108362、W007115970、W007115981、W008035571、W02002015645、W02003040257、W02005019373、W02006056418、W02008054584、W02008078800、W02008096609、W02008101842、W02009000673、W02009050281、W02009100991、W02010028151、W02010054731、W02010086089、W02010118029、W02011044988、W02011051404、W02011107491、W02012020327、W02012163471、W02013094620、W02013107487、W02013174471、W02014007565、W02014008982、W02014023377、W02014024131、W02014031977、W02014038456、W02014112450。

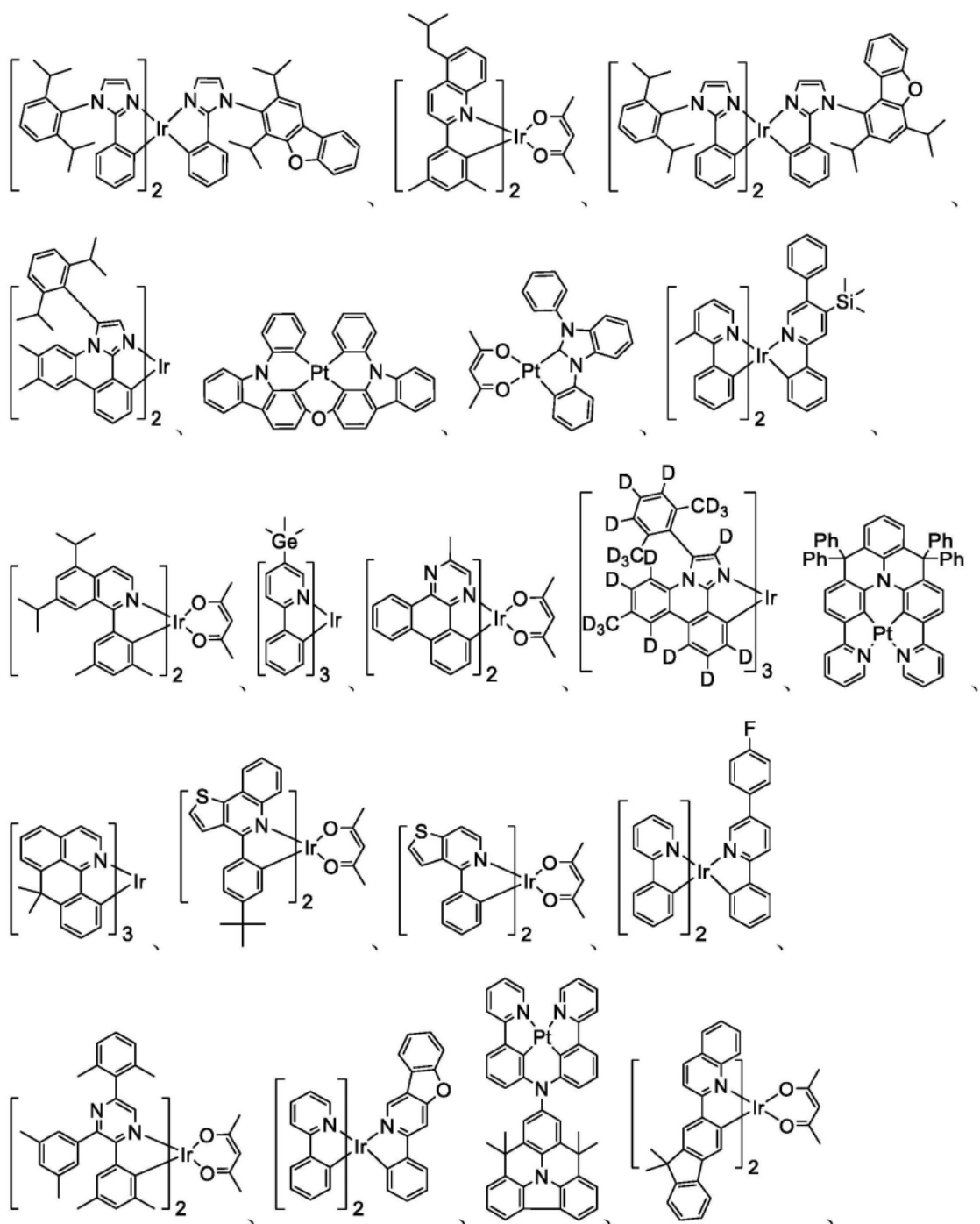


[0312]

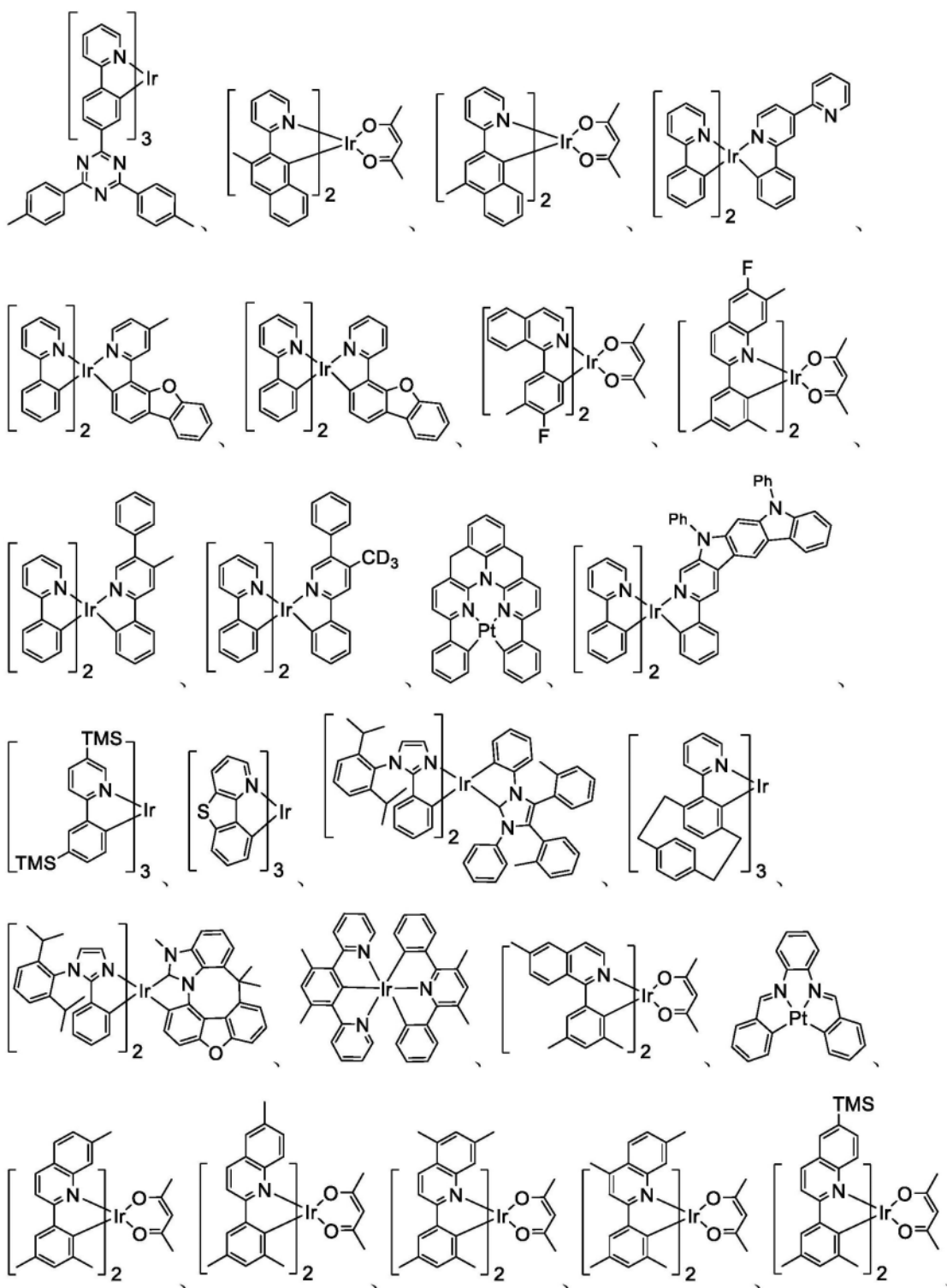


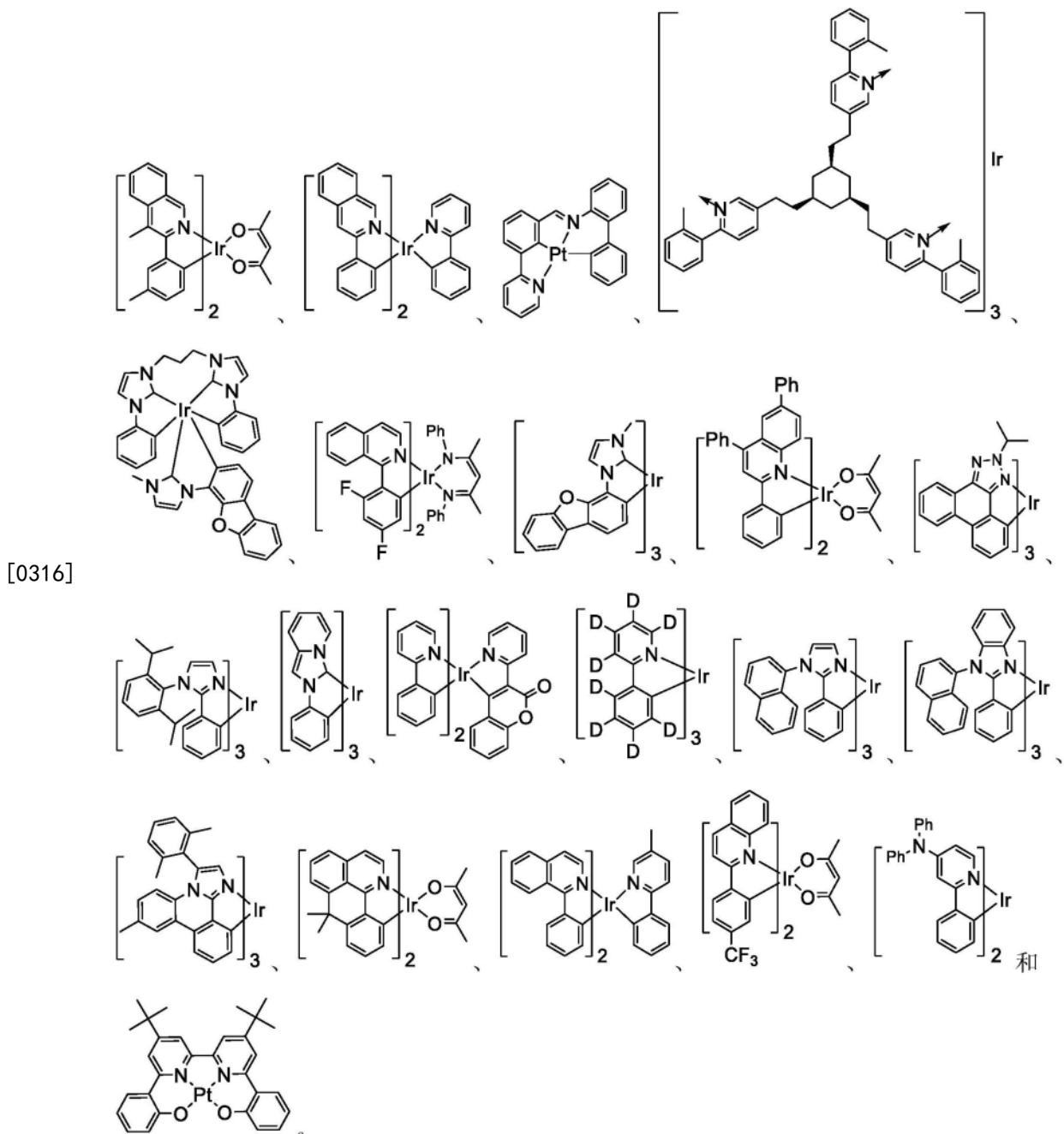


[0314]



[0315]



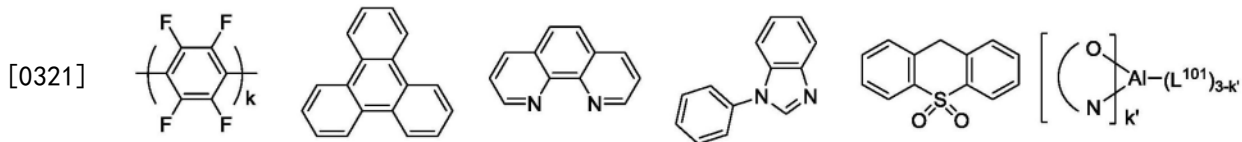


[0317] HBL:

[0318] 空穴阻挡层(HBL)可以用以减少离开发射层的空穴和/或激子的数目。与缺乏阻挡层的类似装置相比,此类阻挡层在装置中的存在可以产生大体上较高的效率和/或较长的寿命。此外,可以使用阻挡层来将发射限制于OLED的所需区域。在一些实施例中,与最接近HBL界面的发射体相比,HBL材料具有较低HOMO(距真空能级较远)和/或较高三重态能量。在一些实施例中,与最接近HBL界面的主体中的一或多种相比,HBL材料具有较低HOMO(距真空能级较远)和/或较高三重态能量。

[0319] 在一个方面中, HBL中所用的化合物含有与上文所述的主体所用相同的分子或相同的官能团。

[0320] 在另一方面中, HBL中所用的化合物在分子中含有以下基团中的至少一个:

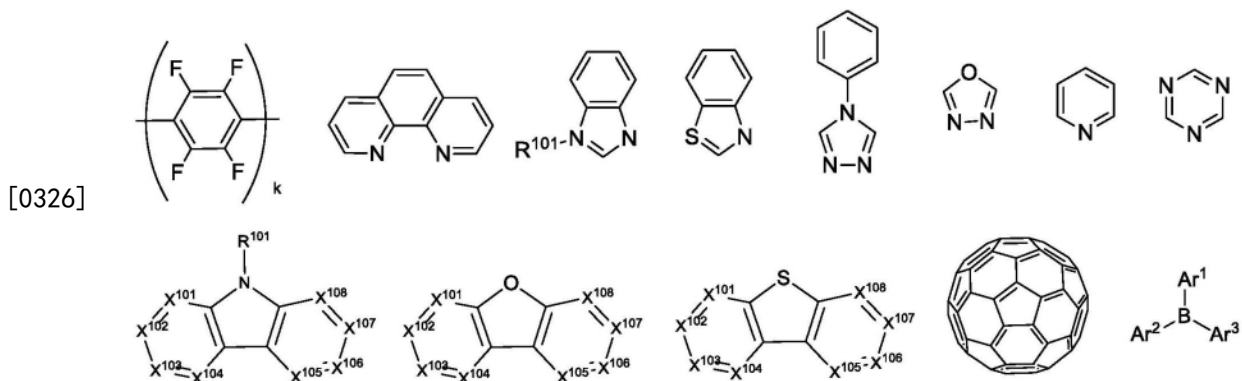


[0322] 其中k是1到20的整数; L^{101} 是另一个配体, k' 是1到3的整数。

[0323] ETL:

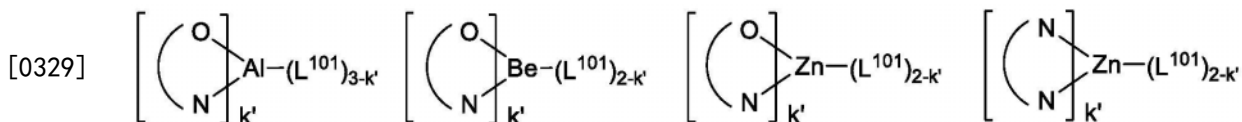
[0324] 电子传输层 (ETL) 可以包括能够传输电子的材料。电子传输层可以是固有的 (未经掺杂的) 或经掺杂的。可以使用掺杂来增强导电性。ETL材料的实例不受特别限制, 并且可以使用任何金属络合物或有机化合物, 只要其通常用以传输电子即可。

[0325] 在一个方面中, ETL中所用的化合物在分子中含有以下基团中的至少一个:



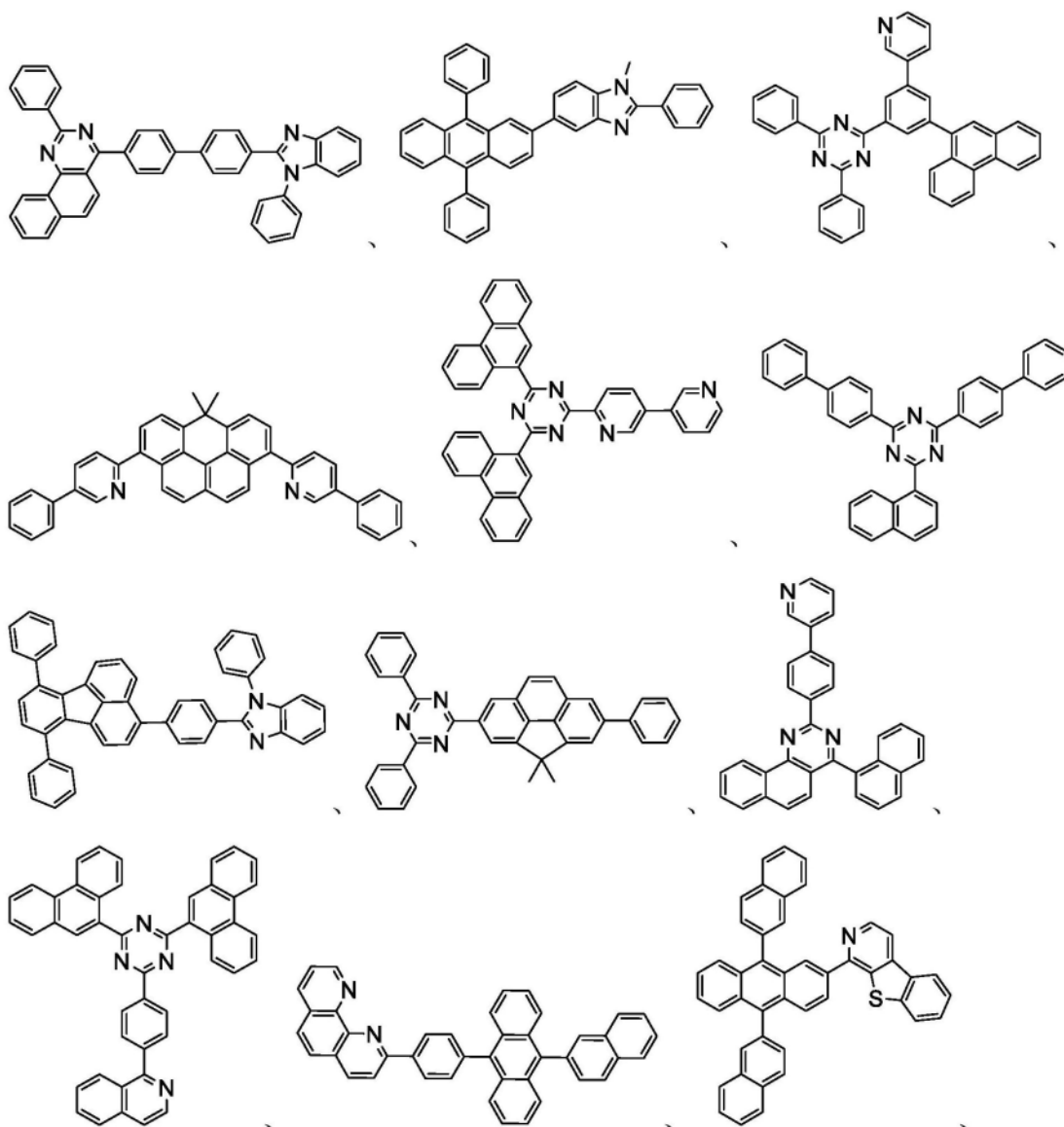
[0327] 其中 R^{101} 选自由以下组成的群组: 氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、硅烷基、烯基、环烯基、杂烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羧酸、醚、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基和其组合, 当其为芳基或杂芳基时, 其具有与上述 Ar 类似的定义。 Ar^1 到 Ar^3 具有与上文所提及的 Ar 类似的定义。 k 是1到20的整数。 X^{101} 到 X^{108} 选自C (包括CH) 或N。

[0328] 在另一方面中, ETL中所用的金属络合物含有 (但不限于) 以下通式:



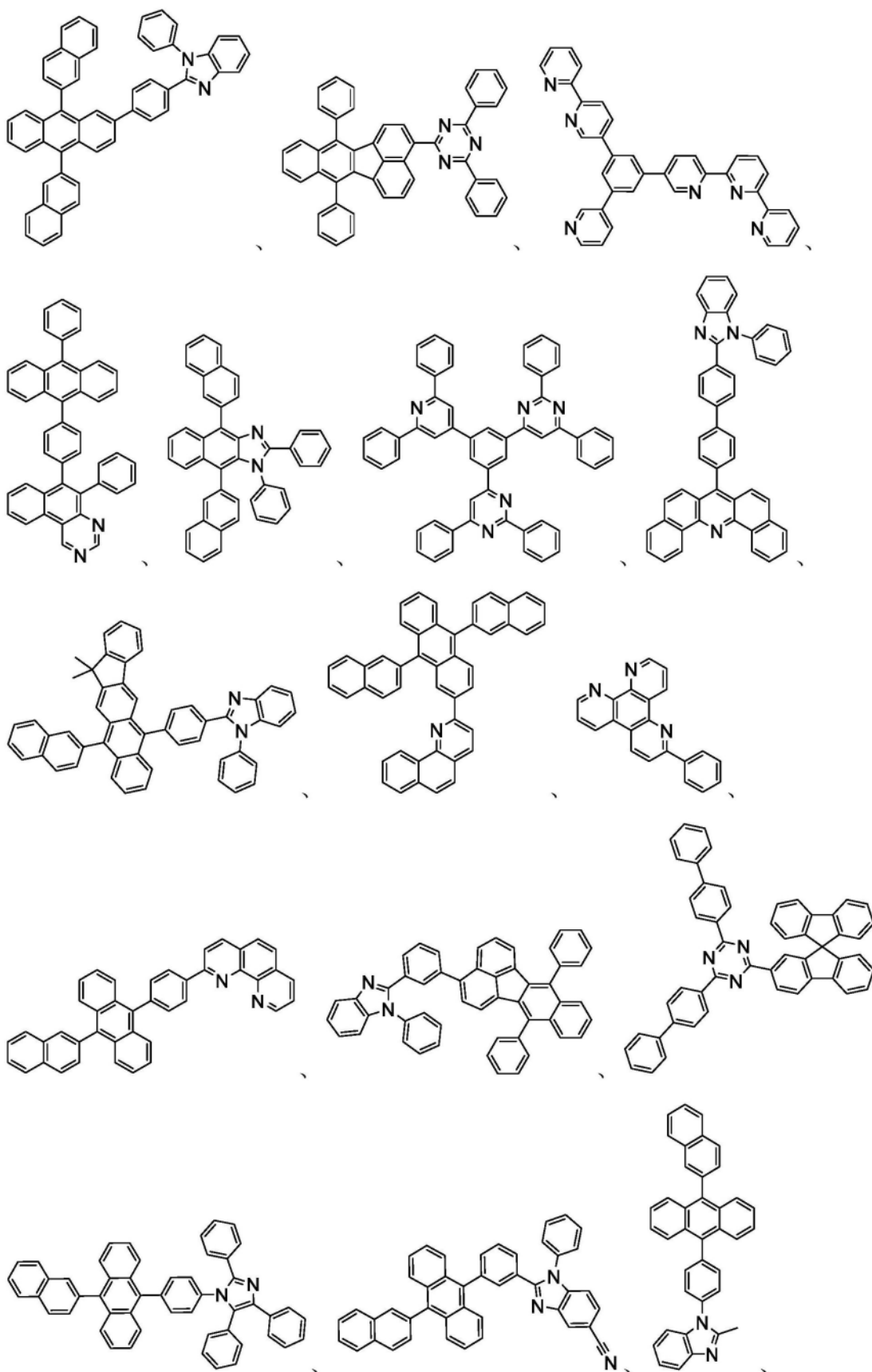
[0330] 其中 (O-N) 或 (N-N) 是具有与原子O、N或N、N配位的金属的双齿配体; L^{101} 是另一个配体; k' 是1到可以与金属连接的最大配体数的整数值。

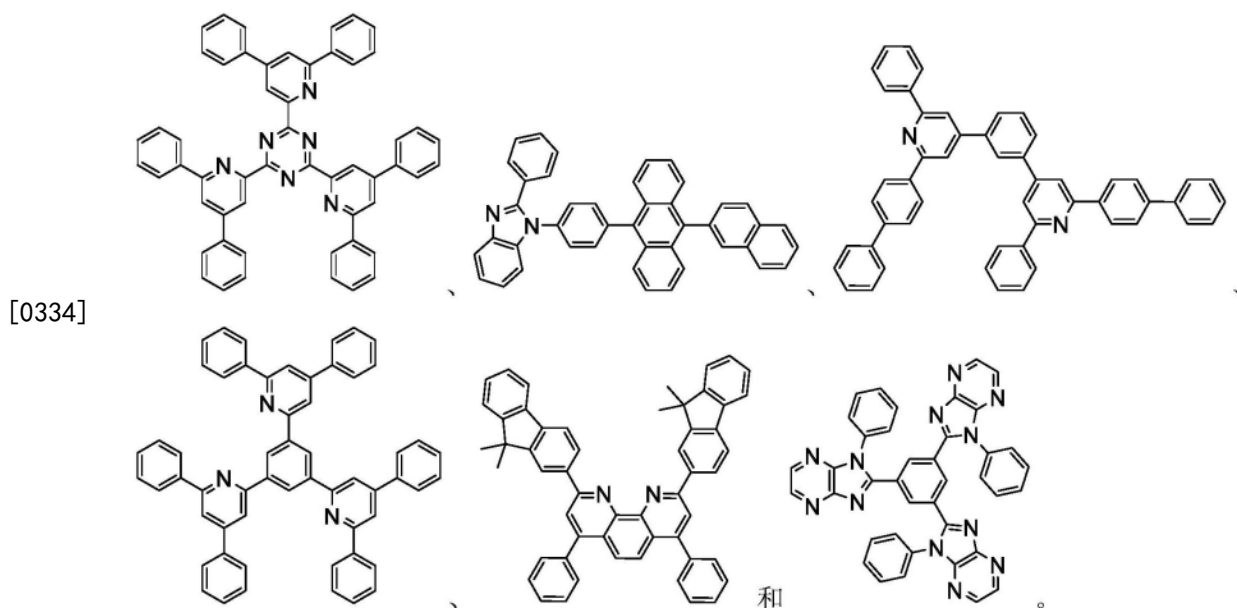
[0331] 可以与本文中所公开的材料组合用于OLED中的ETL材料的非限制性实例与公开那些材料的参考文献一起例示如下: CN103508940、EP01602648、EP01734038、EP01956007、JP2004-022334、JP2005149918、JP2005-268199、KR0117693、KR20130108183、US20040036077、US20070104977、US2007018155、US20090101870、US20090115316、US20090140637、US20090179554、US2009218940、US2010108990、US2011156017、US2011210320、US2012193612、US2012214993、US2014014925、US2014014927、US20140284580、US6656612、US8415031、W02003060956、W02007111263、W02009148269、W02010067894、W02010072300、W02011074770、W02011105373、W02013079217、W02013145667、W02013180376、W02014104499、W02014104535,



[0332]

[0333]

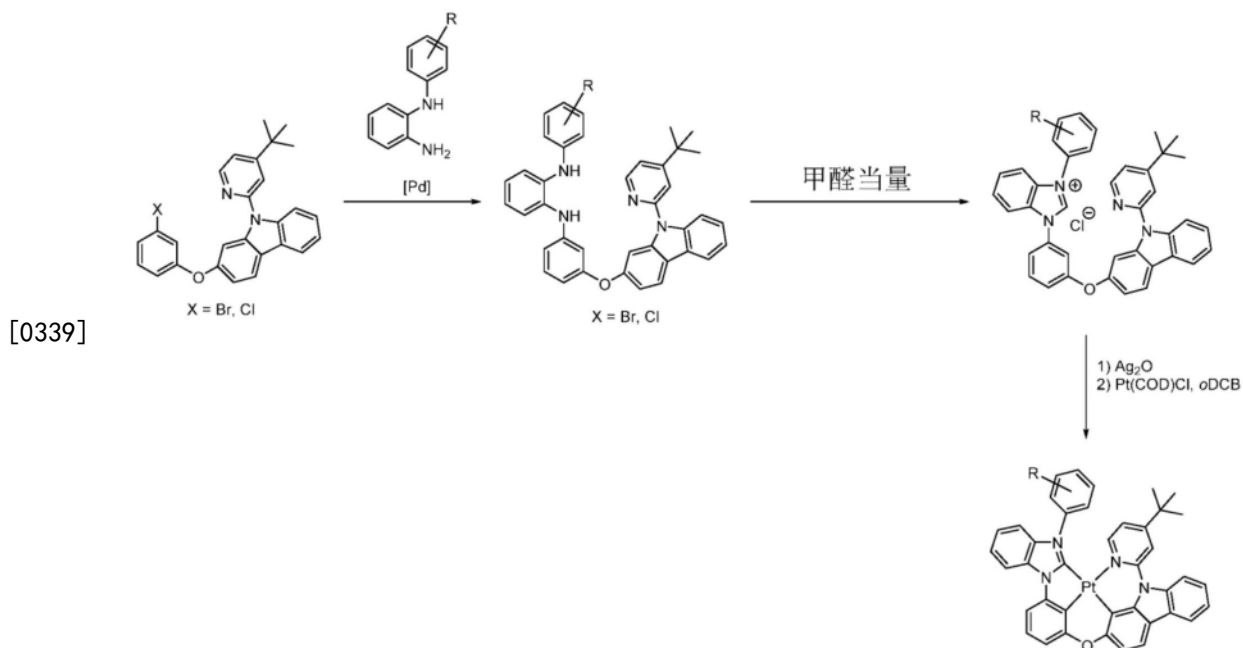




[0336] 在串联或堆叠OLED中,CGL对性能起基本作用,其由分别用于注入电子和空穴的经n掺杂的层和经p掺杂的层组成。电子和空穴由CGL和电极供应。CGL中消耗的电子和空穴由分别从阴极和阳极注入的电子和空穴再填充;随后,双极电流逐渐达到稳定状态。典型CGL材料包括传输层中所用的n和p导电性掺杂剂。

[0337] 在OLED装置的每个层中所用的任何上文所提及的化合物中,氢原子可以部分或完全氘化。因此,任何具体列出的取代基,如(但不限于)甲基、苯基、吡啶基等可以是其非氘化、部分氘化以及和完全氘化形式。类似地,取代基类别(例如(但不限于)烷基、芳基、环烷基、杂芳基等)还可以是其非氘化、部分氘化和完全氘化形式。

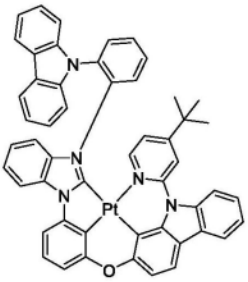
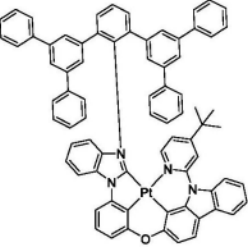
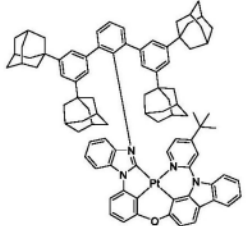
[0338] 实验



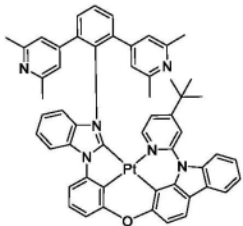
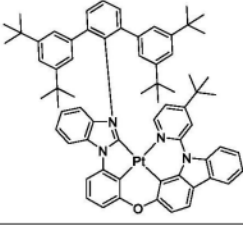
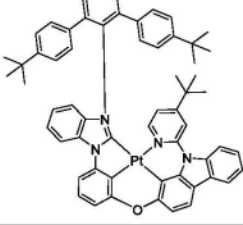
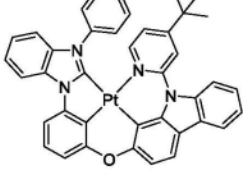
[0340] 流程1. 本发明化合物的通用合成程序

[0341] 表1.

[0342]

	结构	PMMA 中的 λ_{max} (nm)	PMMA 中的 PLQY(%)	在 77K 下的激发态 寿命 (μs)
化合物 60253535971 [LC2358970 (R ₄₀₄₀₂), LD13]		458	70	3.0
化合物 59736162506 [LC2338652 (R ₂₀₁₄₇), LD13]		458	92	3.0
化合物 59735728275 [LC2338635 (R ₂₀₁₃₀), LD13]		455	100	3.2

[0343]

	结构	PMMA 中的 λ_{\max} (nm)	PMMA 中的 PLQY(%)	在 77K 下的激发态 寿命 (μs)
化合物 62201598409 [LC2435173, LD13]		457	85	3.4
化合物 59735140786 [LC2338612 (R20107), LD13]		455	81	3.1
化合物 59221752029 [LC2318513 (R7), LD13]		455	89	3.6
比较实例		452	56	3.6

[0344] 表1显示了本发明化合物60253535971、59736162506、59735728275、62201598409、59735140786和59221752029的发射峰、PLQY和激发态寿命。所有本发明化合物均显示出较高的PLQY和较短的激发态寿命,表明金属周围的大体积基团保留了化合物的发射率。其在PMMA中的发射在455-458nm的范围内,这是产生用于显示器应用的饱和蓝色的极佳候选者。

[0345] 化合物60253535971的合成:

[0346] 9-(2-硝基苯基)-9H-吡啶的合成:将2.00克的12.0mmol 9H-吡啶、1.69克的12.0mmol 1-氟-2-硝基苯和7.79克的24.0mmol碳酸铯合并并在250mL圆底烧瓶。加入60mL的DMSO,并将其在60℃下搅拌18小时。用乙酸乙酯和水稀释混合物,并分离各层。用水洗涤有机层,干燥,并在硅胶上进行色谱分离,用6-20%乙酸乙酯/庚烷洗脱,得到3.14克(91%)呈黄色固体状的产物。

[0347] 2-(9H-吡啶-9-基)苯胺的合成:将3.1克9-(2-硝基苯基)-9H-吡啶溶解在200mL乙酸乙酯中,并加入2克Pd/C 10%。安装氢气球,并将其搅拌5小时。将其通过硅藻土过滤并蒸发,得到2.5克(90%)产物。

[0348] N-(2-(9H-吡啶-9-基)苯基)-2-硝基苯胺的合成:将2.60克的0.07mmol 2-(9H-吡啶-9-基)苯胺、2.91克的11.7mmol 1-碘-2-硝基苯、0.363克的0.503mmol SPhos-Pd-G2和1.94克的20.13mmol叔丁醇钠合并并在烧瓶中。将其抽空并用氮气回填。加入50mL甲苯,并将其回流22小时。然后将混合物用乙酸乙酯稀释,通过硅藻土过滤,并在硅胶上进行色谱分

离,用10-15%乙酸乙酯/庚烷洗脱,得到2.90g 76%的产物。

[0349] N1-(2-(9H-咪唑-9-基)苯基)苯-1,2-二胺的合成:加入2.90克N-(2-(9H-咪唑-9-基)苯基)-2-硝基苯胺和2.00克Pd/C 10%,且反应混合物通过气球在乙酸乙酯中氢化,得到2.56克产物。

[0350] N1-(2-(9H-咪唑-9-基)苯基)-N2-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)苯-1,2-二胺的合成:将0.408克的1.17mmol N1-(2-(9H-咪唑-9-基)苯基)苯-1,2-二胺、0.50克的1.06mmol 2-(3-溴苯氧基)-9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑、12mg的0.032mmol Pd(烯丙基)Cl-二聚体、45mg的0.27mmol cBRIDP和0.255克的2.65mmol 叔丁醇钠在7mL甲苯中回流5小时。将混合物在硅胶上进行色谱分离,用10%乙酸乙酯/庚烷洗脱,得到0.58克的74%产物。

[0351] 氯化3-(2-(9H-咪唑-9-基)苯基)-1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)-1H-苯并[d]咪唑-3-鎓的合成:将1.20克的1.62mmol N1-(2-(9H-咪唑-9-基)苯基)-N2-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)苯-1,2-二胺在15mL原甲酸三乙酯中搅拌。加入0.16mL的1.95mmol盐酸(37%),并将其在80℃下搅拌24小时。过滤产物,且用庚烷洗涤,得到1.01克的79%产物。

[0352] 化合物60253535971的合成:将1.0克的1.27mmol氯化3-(2-(9H-咪唑-9-基)苯基)-1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)-1H-苯并[d]咪唑-3-鎓和0.162克的0.70mmol氧化银(I)在15mL的1,2-二氯乙烷中搅拌两天。蒸发溶剂后,将粗产物溶解在15mL的邻二氯苯中,并转移到具有0.476克的1.27mmol Pt(COD)Cl₂的100mL舒伦克管(Schlenk tube)中,并在回流下搅拌24小时。蒸发溶剂,并在硅胶上进行色谱分离,用60% DCM/庚烷洗脱,得到750mg产物(63%)。

[0353] 化合物59736162506的合成:

[0354] 2,6-二溴-N-(2-硝基苯基)苯胺的合成:将氢化钠(23.91g,598mmol)和NMP(1L)加入到干燥圆底烧瓶中。将混合物在冰浴上冷却,并加入2,6-二溴苯胺(100g,399mmol)。将混合物在氮气下搅拌30分钟。逐滴加入1-氟-2-硝基苯(84g,598mmol)。然后将混合物温热到室温后持续16小时。将反应混合物缓慢倒入冰(约500g)中,并搅拌约1小时,开始形成沉淀。过滤悬浮液,且收集固体并干燥。使粗产物在甲醇中重结晶(84%产率)。

[0355] N1-(2,6-二溴苯基)苯-1,2-二胺的合成:将含2,6-二溴-N-(2-硝基苯基)苯胺(85g,228mmol)的乙醇(1L)加入3L圆底烧瓶中。加入铁(51.0g,914mmol),然后逐滴加入氯化氢水溶液(0.019L,228mmol)。将反应混合物搅拌并加热到回流2小时。GC/MS分析表明反应完成。然后加入饱和NaHCO₃(500mL)以将反应混合物的pH值调节到约8。然后在减压下移除乙醇。残余物用EtOAc(3×1L)萃取。合并的有机层经硫酸钠(约100g)干燥并浓缩。将粗物质用热甲醇(1L)(38.9g,114mmol,49.8%产率)重结晶,为棕色固体。

[0356] N1-(5',5''-二苯基-[1,1':3',1'':3'',1''':3''',1''''-五联苯)-2''-基)苯-1,2-二胺的合成:将N1-(2,6-二溴苯基)苯-1,2-二胺(1g,2.92mmol)、[1,1':3',1''-三联苯]-5'-基硼酸(2.404g,8.77mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.169g,0.146mmol)和磷酸钾(1.862g,8.77mmol)的混合物抽真空并用氮气回填。将二噁烷(18mL)和水(2mL)加入反应混合物中并回流16小时。分配在EA与水之间,并用EA萃取。涂布在硅藻土上,并在硅胶上进行色谱分离(DCM/庚烷=3/1)(85%产率)。

[0357] N1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)-N2-(5',5''-二苯基-[1,1':3',1'':3'',1'''-五联苯]-2''-基)苯-1,2-二胺的合成:将N1-(5',5''-二苯基-[1,1':3',1'':3'',1'''-五联苯]-2''-基)苯-1,2-二胺(1.020g, 1.591mmol)、2-(3-溴苯氧基)-9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑(0.75g, 1.591mmol)、(烯丙基)PdCl₂-二聚体(0.023g, 0.064mmol)、cBRIDP(0.090g, 0.255mmol)和2-甲基丙烷-2-油酸钠(0.382g, 3.98mmol)的混合物抽真空并用氮气回填几次。向反应混合物中加入甲苯(8ml),并回流16小时。涂布在硅藻土上,并在硅胶上进行色谱分离(DCM/庚烷=3/1)(52%产率)。

[0358] 氯化1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)-3-(5',5''-二苯基-[1,1':3',1'':3'',1'''-五联苯]-2''-基)-1H-苯并[d]咪唑-3-鎓的合成:将N1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)-N2-(5',5''-二苯基-[1,1':3',1'':3'',1'''-五联苯]-2''-基)苯-1,2-二胺(0.86g, 0.834mmol)溶于乙腈(20ml)(不太易溶解,加入10mL EA和2mL THF),且加入氯化N-(氯亚甲基)-N-甲基甲铵(0.192g, 1.501mmol),并在室温下搅拌10分钟,然后加入三乙胺(0.349ml, 2.502mmol),且将反应混合物在85℃下搅拌16小时。涂布在硅藻土上,并在硅胶上进行色谱分离(DCM到DCM/MeOH=9/1,暗带)。蒸发溶剂后,将产物溶解于DCM中,并用MgSO₄干燥并蒸发(82%产率)。

[0359] 化合物59736162506的合成:在室温下将氯化1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)-3-(5',5''-二苯基-[1,1':3',1'':3'',1'''-五联苯]-2''-基)-1H-苯并[d]咪唑-3-鎓(734mg, 0.681mmol)和氧化银(79mg, 0.341mmol)的混合物在1,2-二氯乙烷(15ml)中搅拌持续约16个小时。移除1,2-二氯乙烷后,加入Pt(COD)Cl₂(255mg, 0.681mmol),且将反应混合物抽真空并用氮气回填。加入1,3-二氯甲苯(15ml)并在205℃下加热2天。移除溶剂,且涂布在硅藻土上,并在硅胶上进行色谱分离(DCM/庚烷=2/1)。将产物在MeOH中湿磨,并在真空烘箱中干燥(34%产率)。

[0360] 化合物59735728275的合成:

[0361] 2,6-二溴-N-(2-硝基苯基)苯胺的合成:向干燥的圆底烧瓶中加入氢化钠(23.91g, 598mmol)和NMP(1L)。将混合物在冰浴上冷却,并加入2,6-二溴苯胺(100g, 399mmol)。将混合物在氮气下搅拌30分钟。逐滴加入1-氟-2-硝基苯(84g, 598mmol)。然后将混合物温热到室温后持续16小时。将反应混合物缓慢倒入冰(约500g)中,并搅拌约1小时,开始形成沉淀。过滤悬浮液,且收集固体并干燥。粗产物在甲醇中重结晶(84%产率)。

[0362] N1-(2,6-二溴苯基)苯-1,2-二胺的合成:将2,6-二溴-N-(2-硝基苯基)苯胺(85g, 228mmol)溶于乙醇(1L)。加入铁(51.0g, 914mmol),然后逐滴加入氯化氢水溶液(0.019L, 228mmol)。将反应混合物搅拌并加热到回流2小时。GC/MS分析表明反应完成。然后加入饱和NaHCO₃(500mL)以将反应混合物的pH值调节到约8。然后在减压下移除乙醇。残余物用EtOAc(3×1L)萃取。合并的有机层经硫酸钠(约100g)干燥并浓缩。将粗物质用热甲醇(1L)重结晶(38.9g, 114mmol, 49.8%产率),为棕色固体。

[0363] N1-(3,3'',5,5''-四(金刚烷-1-基)-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)苯-1,2-二胺的合成:将N1-(2,6-二溴苯基)苯-1,2-二胺(400mg, 1.169mmol)、(3,5-二((3R,5R,7R)-金刚烷-1-基)苯基)硼酸(1141mg, 2.92mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(67.6mg, 0.058mmol)和磷酸

钾(745mg, 3.51mmol)的混合物抽真空并用氮气回填。将二噁烷(9ml)和水(1ml)加入反应混合物中,并回流16小时。分配在EA与水之间,并用EA萃取。涂布在硅藻土上,并在硅胶上进行色谱分离(DCM/庚烷=1/1)(87%产率)。

[0364] N1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-吡唑-2-基)氧基)苯基)-N2-(3,3'',5,5''-四(金刚烷-1-基)-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)苯-1,2-二胺的合成:将N1-(3,3'',5,5''-四(金刚烷-1-基)-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)苯-1,2-二胺(0.89g, 1.019mmol)、2-(3-溴苯氧基)-9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-吡唑(0.480g, 1.019mmol)、Pd(烯丙基)Cl₂-二聚体(0.015g, 0.041mmol)、cBRIDP(0.057g, 0.163mmol)和2-甲基丙烷-2-油酸钠(0.245g, 2.55mmol)的混合物抽真空并用氮气回填几次。将甲苯(8ml)加入到反应混合物中,并回流16小时。涂布在硅藻土上,并在硅胶上进行色谱分离(DCM/庚烷=2/1)(65%产率)。

[0365] 氯化1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-吡唑-2-基)氧基)苯基)-3-(3,3'',5,5''-四(金刚烷-1-基)-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)-1H-苯并[d]咪唑-3-鎓:将N1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-吡唑-2-基)氧基)苯基)-N2-(3,3'',5,5''-四(金刚烷-1-基)-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)苯-1,2-二胺(840mg, 0.665mmol)溶于THF(15ml)和乙腈(15ml)中,且加入氯化N-(氯亚甲基)-N-甲基甲铵(153mg, 1.196mmol)并在室温下搅拌10分钟,然后加入三乙胺(0.278ml, 1.994mmol),且将反应混合物在85℃下搅拌16小时。涂布在硅藻土上,并在硅胶上进行色谱分离(DCM到DCM/MeOH=9/1)。蒸发溶剂后,将产物溶于DCM中,并用MgSO₄干燥。(75%产率)。

[0366] 化合物59735728275的合成:在室温下,将氯化1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-吡唑-2-基)氧基)苯基)-3-(3,3'',5,5''-四(金刚烷-1-基)-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)-1H-苯并[d]咪唑-3-鎓(650mg, 0.496mmol)和氧化银(57.5mg, 0.248mmol)的混合物在1,2-二氯乙烷(15ml)中搅拌持续16个小时。移除1,2-二氯乙烷后,加入Pt(COD)Cl₂(186mg, 0.496mmol),且将反应混合物抽真空并用氮气回填。加入1,2-二氯苯(15ml),且在203℃下加热约48小时。移除溶剂,并涂布在硅藻土上,并在硅胶上进行色谱分离(DCM/庚烷=2/3)。将产物在MeOH中湿磨,并在真空烘箱中干燥。(51%产率)。

[0367] 化合物62201598409的合成:

[0368] 合成9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-2-(3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯氧基)-9H-吡唑:将含2-(3-溴苯氧基)-9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-吡唑(32.2g, 68.3mmol)、乙酸钾(20.11g, 205mmol)、4,4,4',4',5,5,5',5'-八甲基-2,2'-双(1,3,2-二氧杂环戊硼烷)(20.82g, 82mmol)的二噁烷(395ml)用氮气鼓泡30分钟。加入Pd(dppf)₂Cl₂-二氯甲烷加合物(2.79g, 3.42mmol)。将反应物回流16小时。将反应混合物冷却到室温,并通过硅藻土垫过滤。将滤液浓缩,吸附到二氧化硅(90g)上,并在二氧化硅上纯化,用2到30%乙酸乙酯/己烷的梯度洗脱,得到期望的呈白色泡沫状的产物(88%产率)。

[0369] (3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-吡唑-2-基)氧基)苯基)硼酸的合成:将9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-2-(3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯氧基)-9H-吡唑(11g, 21.22mmol)、乙酸铵(8.18g, 106mmol)、丙酮(70.7ml)和水(35.4ml)的混合物冷却到0℃,并经10分钟分批加入高碘酸钠(22.69g, 106mmol)。在室温下搅拌16小时后,再加入乙酸铵(8.18g, 106mmol)和高碘酸钠(22.69g, 106mmol)以驱使反应完成。将反应混合

物与EA (250mL) 在室温下搅拌1小时并过滤。滤液经 Na_2SO_4 干燥,并减压浓缩(97%产率)。

[0370] 合成9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-2-(3-(均三甲苯基(四氟-15-硼烷基)-13-碘烷基)苯氧基)-9H-咔唑:将3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咔唑-2-基)氧基)苯基)硼酸(9.2g, 21.09mmol)溶于二氯甲烷(100mL)中,且在 N_2 气氛下冷却到0℃。加入三氟化硼乙醚(3.47mL, 27.4mmol),并在0℃下搅拌30分钟。一次性加入二乙酸均三甲苯基-13-碘烷二基酯(9.98g, 27.4mmol),且搅拌16小时。反应混合物用四氟硼酸钠(57.9g, 527mmol)于 H_2O (200mL)中的溶液处理,且搅拌45分钟,并用DCM(200mL)萃取。合并有机物,经 Na_2SO_4 干燥,并浓缩,得到棕色固体(83%产率)。

[0371] 3-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咔唑-2-基)氧基)苯基)-1-(2,6-二溴苯基)-1-(四氟-15-硼烷基)-2,3-二氢-1H-苯并[d]咪唑-1-鎓-2-化物的合成:将三氟甲磺酸铜(II)(0.241g, 0.668mmol)、1-(2,6-二溴苯基)-1H-苯并[d]咪唑(2.35g, 6.68mmol)和9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-2-(3-(均三甲苯基(四氟-15-硼烷基)-13-碘烷基)-苯氧基)-9H-咔唑(5.08g, 7.01mmol)于无水DMF(26.7mL)中的混合物在100℃下搅拌16小时。减压移除DMF,将残余物吸附到硅藻土(12g)上,并在二氧化硅上纯化,用5到30%乙酸乙酯的梯度洗脱(57%产率)。

[0372] 铂化3-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咔唑-2-基)氧基)苯基)-1-(2,6-二溴苯基)-1-(四氟-15-硼烷基)-2,3-二氢-1H-苯并[d]咪唑-1-鎓-2-化物的合成:将3-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咔唑-2-基)氧基)苯基)-1-(2,6-二溴苯基)-1-(四氟-15-硼烷基)-2,3-二氢-1H-苯并[d]咪唑-1-鎓-2-化物(34g, 40.9mmol)、2,6-二甲基吡啶(14.31mL, 123mmol)和四氯铂酸钾(II)(17.00g, 40.9mmol)于1,2-二氯苯(1638mL)中的混合物用氩气鼓泡约一小时。将反应物在125℃下加热总共68小时。将混合物在减压下浓缩,溶解在DCM(200mL)中,吸收在硅藻土上,并在二氧化硅上纯化,用40-55% DCM/己烷洗脱(46%产率)。

[0373] 62201598409的合成:将含碳酸钾(0.092g, 0.668mmol)、铂化3-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咔唑-2-基)氧基)苯基)-1-(2,6-二溴苯基)-1-(四氟-15-硼烷基)-2,3-二氢-1H-苯并[d]咪唑-1-鎓-2-化物(0.05g, 0.053mmol)、SPhos-Pd-G2(4.43mg, 5.34 μmol)和SPhos(1.755mg, 4.28 μmol)的二噁烷(0.972mL)和水(0.097mL)用氩气鼓泡25分钟。加入(2,6-二甲基吡啶-4-基)硼酸(0.040g, 0.267mmol),并继续再鼓泡10分钟。将反应温度升高到80℃,并将反应物搅拌16小时。用水(10mL)和DCM(15mL)稀释反应混合物。分离有机层,经无水硫酸钠(1.5g)干燥并浓缩。将残余物在二氧化硅上纯化,用40%乙酸乙酯/DCM洗脱,得到24mg的黄色固体(46%产率)。

[0374] 化合物59735140786的合成:

[0375] N1-(3,3'',5,5''-四叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)苯-1,2-二胺的合成:将N1-(2,6-二溴苯基)苯-1,2-二胺(1.02g, 2.98mmol)、(3,5-二叔丁基苯基)硼酸(2.79g, 11.93mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.35g, 0.29mmol, 10mol%)和磷酸三钾(1.90g, 8.95mmol)的混合物溶解在3:1 1,4-二噁烷:水(30mL)中,并用氮气脱气30分钟,且加热到95℃后持续18小时。将混合物冷却并倒入500mL分液漏斗中,向其中加入饱和碳酸氢钠(100mL)和乙酸乙酯(300mL)。用乙酸乙酯萃取水层。有机物经无水硫酸钠干燥,并在减压下浓缩。将粗产物涂布在硅藻土(120g)上,并通过硅胶色谱法纯化,使用5%乙酸乙酯/己烷洗

脱,得到呈深色油状物的产物。(产率72%)

[0376] N1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)-N2-(3,3'',5,5''-四叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)苯-1,2-二胺的合成:将N1-(3,3'',5,5''-四叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)苯-1,2-二胺(8g,14.26mmol)、2-(3-溴苯氧基)-9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑(6.72g,14.26mmol)、(烯丙基)PdCl₂-二聚物(0.261g,0.713mmol)、二叔丁基(1-甲基-2,2-二苯基环丙基)磷烷(1.006g,2.85mmol)和叔丁醇钠(4.11g,42.8mmol)的混合物加入经氩气吹扫的甲苯(100mL),且加热到110℃后持续约16小时。将反应混合物冷却到室温并倒入200mL饱和NaHCO₃中。混合物用EtOAc萃取,且经硫酸钠干燥并浓缩。将粗产物涂布在硅藻土上,并在硅胶上进行色谱分离,用40-100% DCM/己烷洗脱,得到呈棕色固体状的产物(59%产率)。

[0377] 氯化1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)-3-(3,3'',5,5''-四叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)-1H-苯并[d]咪唑-3-鎓:向250mL密封试管中加入N1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)-N2-(3,3'',5,5''-四叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)苯-1,2-二胺(8.0g,8.41mmol)、三乙氧基甲烷(70毫升,421mmol)和含氯化氢的二噁烷(17mL,68.0mmol)。将试管密封,并将反应物在140℃下加热16小时。冷却到室温后,将粗反应混合物浓缩并吸附到硅胶(50g)上,并通过硅胶色谱法纯化,用5%甲醇/二氯甲烷的梯度洗脱,得到呈浅黄色固体状的产物(产率53%)。

[0378] (1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)-3-(3,3'',5,5''-四叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)-1H-苯并[d]咪唑-3-鎓-2-基)银的合成:将氯化1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)-3-(3,3'',5,5''-四叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)-1H-苯并[d]咪唑-3-鎓(4.5g,4.51mmol)和1,2-二氯乙烷(90mL)的混合物用氩气鼓泡20分钟。加入氧化银(I)(520mg,2.25mmol,0.50当量)。将烧瓶用箔覆盖以避光。在回流下搅拌16小时后,将混合物冷却到室温并通过硅藻土垫过滤,将硅藻土垫用二氯甲烷(100mL)洗涤。减压浓缩滤液,得到银碳烯(99%产率)。

[0379] 化合物59735140786的合成:将(1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-咪唑-2-基)氧基)苯基)-3-(3,3'',5,5''-四叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)-1H-苯并[d]咪唑-3-鎓-2-基)银(3.5g,3.27mmol)悬浮在1,2-二氯苯(60mL)中,并将所述混合物用氩气鼓泡30分钟。加入Pt(COD)Cl₂(1.225g,3.27mmol),并将混合物在185℃下加热24小时。冷却到室温后,将合并的粗物质吸附到硅胶(50g)上,并通过硅胶色谱法纯化,用0到80%二氯甲烷/己烷的梯度洗脱,得到呈黄色固体状的产物。将产物溶解于最低限度量的二氯甲烷(10mL)中,并加入甲醇(200mL)。过滤收集所得固体。(37%产率)。

[0380] 化合物59221752029的合成:

[0381] N1-(3,3'',5,5''-四叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)苯-1,2-二胺的合成:将N1-(2,6-二溴苯基)苯-1,2-二胺(1.02g,2.98mmol)、(3,5-二叔丁基苯基)硼酸(2.79g,11.93mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.35g,0.29mmol,10mol%)和磷酸三钾(1.90g,8.95mmol)的混合物溶解在3:1 1,4-二噁烷:水(30mL)中,并用氮气脱气30分钟,且加热到95℃后持续18小时。将混合物冷却并倒入500mL分液漏斗中,向其中加入饱和碳酸氢钠(100mL)和乙酸乙酯(300mL)。用乙酸乙酯萃取水层。有机物经无水硫酸钠干燥,并在减压下浓缩。将粗产物涂布在硅藻土(120g)上,并通过硅胶色谱法使用5%乙酸乙酯/己烷纯化,得

到呈深色油状物的产物。(产率72%)

[0382] N1-(4,4''-二叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)苯-1,2-二胺的合成:向100mL 压力容器中加入含N1-(2,6-二溴苯基)苯-1,2-二胺(1g,2.92mmol)的经氩气吹扫的二噁烷(27mL):水混合物(9mL)、(4-(叔丁基)苯基)硼酸(2.082g,11.69mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.338g,0.292mmol)和磷酸三钾(1.862g,8.77mmol),同时用氩气吹扫悬浮液。将混合物进一步用氩气吹扫5分钟,随后密封。将反应物加热到95℃并搅拌16小时。将混合物冷却到室温并倒入50mL NaHCO₃溶液中。然后将混合物用EtOAc萃取。有机层经硫酸钠干燥并真空浓缩。将残余物吸收到120g硅胶上,并在硅胶上进行色谱分离,用0-45% EA/己烷洗脱,得到呈浅灰色固体状的产物(69%产率)。

[0383] N1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-吡唑-2-基)氧基)苯基)-N2-(4,4''-二叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)苯-1,2-二胺:向250mL压力容器中加入含N1-(4,4''-二叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)苯-1,2-二胺(3.16g,7.04mmol)、2-(3-溴苯氧基)-9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-吡唑(3.32g,7.04mmol)的经氩气吹扫的甲苯(75mL)。在氩气下加入二氯化钨(II)二丙-2-烯-1-化物(0.129g,0.352mmol)、二叔丁基(1-甲基-2,2-二苯基环丙基)磷烷(0.497g,1.409mmol)和叔丁醇钠(2.031g,21.13mmol)。将混合物进一步再用氩气吹扫5分钟。将试管密封并加热到110℃后保持16小时。将反应混合物冷却到室温并倒入250mL饱和NaHCO₃中。混合物用EtOAc萃取,且经硫酸钠干燥并浓缩。将残余物吸收到硅胶(50g)上,并在硅胶上进行色谱分离,用0-55%己烷/EA洗脱,得到呈棕色固体状的产物(37.2%产率)。

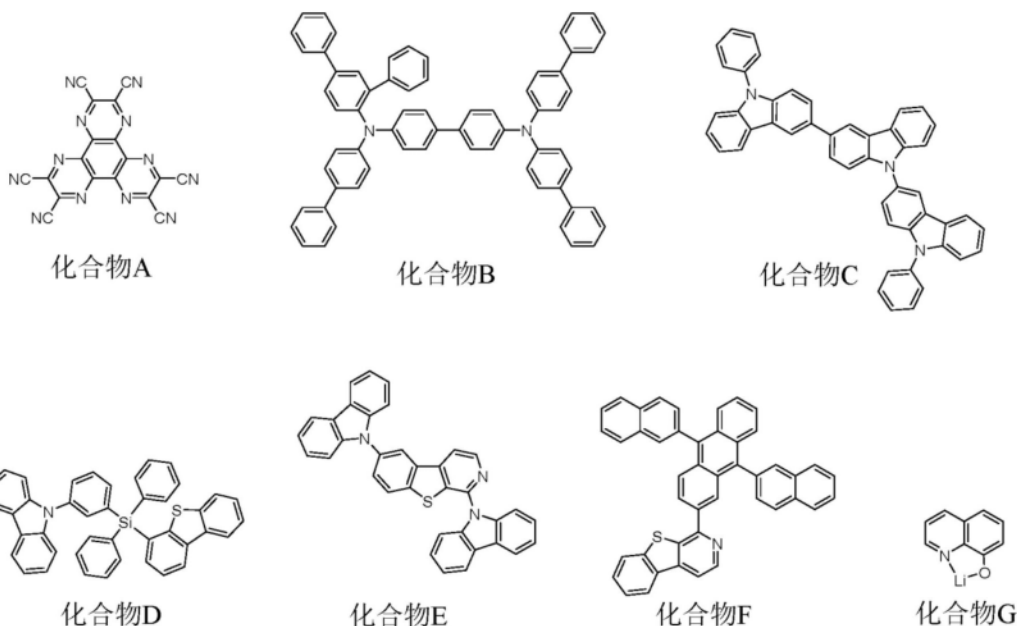
[0384] 氯化1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-吡唑-2-基)氧基)苯基)-3-(4,4''-二叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)-1H-苯并[d]咪唑-3-鎓:向40mL反应小瓶中加入含N1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-吡唑-2-基)氧基)苯基)-N2-(4,4''-二叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)苯-1,2-二胺(2.2g,2.62mmol)、三甲氧基甲烷(13.91g,131mmol)、氯化氢的二噁烷(5.24mL,20.97mmol)。将小瓶密封并加热到80℃后持续16小时。减压移除原甲酸三甲酯和二噁烷。将残余物吸收到30g硅胶上,并在硅胶上进行色谱分离,用0-20% MeOH/DCM洗脱,得到呈浅灰色固体状的产物(73%产率)。

[0385] 化合物59221752029的合成:向压力容器中加入含氯化1-(3-((9-(4-(叔丁基)吡啶-2-基)-9H-吡唑-2-基)氧基)苯基)-3-(4,4''-二叔丁基-[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基)-1H-苯并[d]咪唑-3-鎓(1.4g,1.581mmol)的1,2-二氯苯(25mL),混合物用氩气吹扫20分钟,然后加入Pt(COD)Cl₂(0.592g,1.581mmol)和2-甲基丙-2-油酸钾(0.266g,2.371mmol)。将反应混合物加热到60℃后持续1小时,然后加热到225℃后持续10天。将反应混合物浓缩并吸收到30g硅藻土,并通过柱色谱法纯化,用35% DCM/己烷洗脱,得到产物(9.10%产率)。

[0386] OLED装置的制造:在预先涂有薄层电阻为15-Ω/sq的氧化铟锡(ITO)层的玻璃衬底上生长OLED。在沉积或涂布任何有机层之前,衬底先用溶剂脱脂,然后在100毫托下以50W用氧等离子体处理1.5分钟,且用UV臭氧处理5分钟。

[0387] 表21中的装置是通过热蒸发在高真空(<10⁻⁶托)中制造的。阳极电极是750 Å的氧化铟锡(ITO)。装置实例具有有机层,所述有机层从ITO表面起依次由以下组成:100 Å厚的化合物A(HIL),250 Å的化合物B层(HTL),50 Å的化合物C(EBL),300 Å的掺杂有10%发射体的化合物D(EML),50 Å的化合物E(BL),300 Å的掺杂有35%化合物F的化合物G(ETL),10 Å

的化合物G(EIL), 然后是1,000 Å 的Al (Cath)。所有装置在制造后立即用经环氧树脂密封的玻璃盖在氮气手套箱 (<1ppm的H₂O和O₂) 中封装, 并在包装内装入吸湿剂。掺杂百分比以体积百分比计。



[0388]

[0389] 表2. 装置数据

装置	1931 CIE				在 1,000 尼特下			
	x	y	λ max	FWHM	电压	LE	EQE	PE
			[nm]	[nm]	[V]	[cd/A]	[%]	[lm/W]
化合物 60253535971	0.147	0.165	459	37	0.91	1.24	1.17	1.38
化合物 59736162506	0.129	0.168	465	24	0.95	2.38	2.33	2.52
化合物 59735728275	0.132	0.148	461	20	0.98	1.89	2.01	1.95
化合物 62201598409	0.130	0.188	466	40	0.82	2.17	1.98	2.68
化合物 59735140786	0.135	0.166	462	41	0.91	1.79	1.74	2.00
化合物 59221752029	0.133	0.154	462	22	0.80	1.95	2.03	2.47
比较实例	0.137	0.160	461	40	1.00	1.00	1.00	1.00

[0390]

[0391] 表2显示了本发明化合物、化合物60253535971、化合物59736162506, 化合物59735728275, 化合物62201598409, 化合物59735140786和化合物59221752029的装置数据, 这些装置数据已根据比较装置数据进行归一化。与比较实例相比, 所有本发明化合物在1000尼特下均显示出较低的电压。本发明化合物的EQE与比较实例的EQE相比高得多, 表明空间大体积有利于保持掺杂剂的发射。化合物59735728275的CIE-y为0.148, 其与商业荧光蓝的CIE-y相当。

[0392] 应理解, 本文所述的各种实施例仅借助于实例, 并且并不意图限制本发明的范围。举例来说, 可以在不背离本发明的精神的情况下用其它材料和结构取代本文所述的许多材料和结构。如所要求的本发明因此可以包括本文所述的具体实例和优选实施例的变化形式, 如所属领域的技术人员将显而易见。应理解, 关于本发明为何起作用的各种理论并不意图是限制性的。

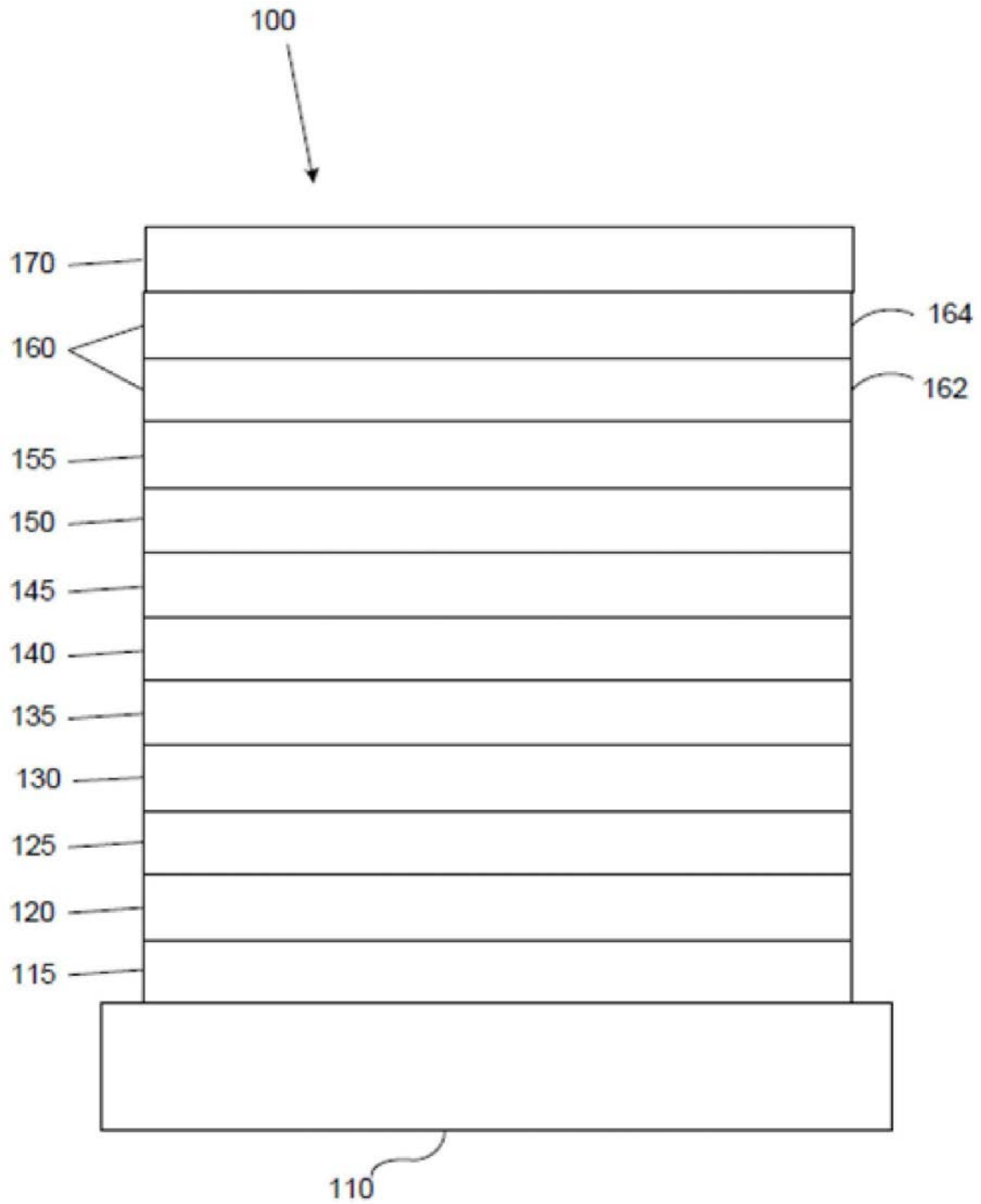


图1

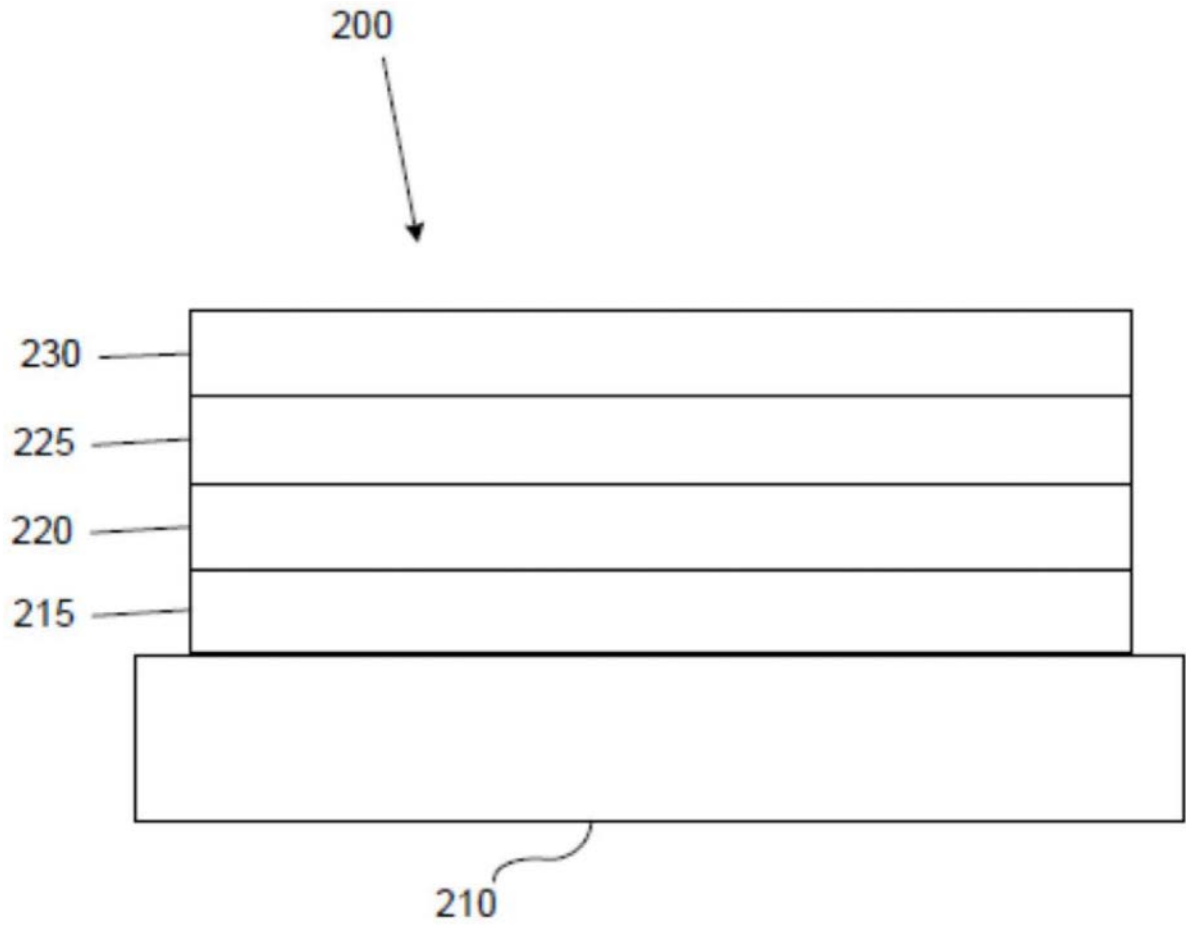


图2