



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102770935 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201180010862. 7

(22) 申请日 2011. 02. 23

(30) 优先权数据

12/712, 802 2010. 02. 25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/025807 2011. 02. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/106344 EN 2011. 09. 01

(73) 专利权人 通用显示公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 夏传军 D·拉亚巴拉普 吴永钢

J·费欧德里索 S·拉耶克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨勇

(51) Int. Cl.

H01J 1/62(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0196691 A1, 2007. 08. 23,

US 6936716 B1, 2005. 08. 30,

US 2007/0196691 A1, 2007. 08. 23,

US 2009/0066226 A1, 2009. 03. 12,

审查员 陈凯妍

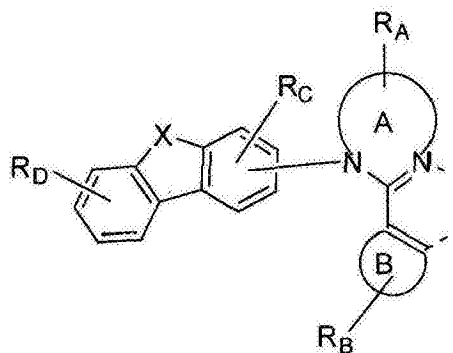
权利要求书17页 说明书64页 附图2页

(54) 发明名称

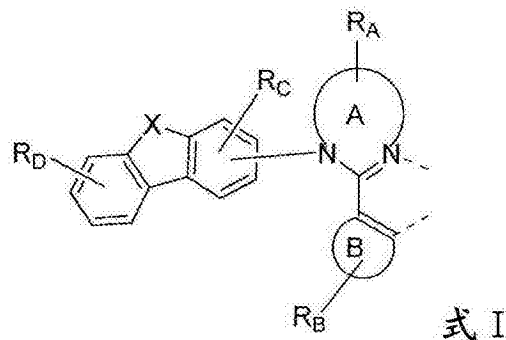
磷光发射体

(57) 摘要

提供了包含具有二苯并稠合 5 元环取代基的配体的化合物。特别是, 该化合物可以是包含咪唑的、与二苯并取代的配体配合的铱配合物。该配体的二苯并稠合 5 元环结构部分可以相对于配体结构的其余部分扭转到或者最低程度地扭转到平面之外。该化合物可以用于有机发光器件中, 特别是作为蓝色器件中的发光掺杂剂。包含这些化合物的器件可以表现出改善的稳定性, 同时保持出色的颜色。



1. 包含配体 L 的化合物, 其特征在于该配体具有下式:



其中 A 为 5 元或 6 元杂环, 且 B 为 5 元或 6 元碳环;

其中 R_A 、 R_B 和 R_D 表示单、二、三或四取代;

其中 R_A 、 R_B 和 R_D 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基; 其中 R_C 为两个烷基取代基;

其中 R_A 、 R_B 、 R_C 和 R_D 任选地稠合;

其中 X 选自 CRR'、NR、O 和 S;

其中 R 和 R' 独立地选自烷基和芳基;

其中配体 L 与具有大于 40 的原子序数的金属 M 配合。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中该化合物为均配位的。

3. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中该化合物为杂配位的, 并且该化合物中的所有配体 L 具有式 I。

4. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中该化合物为杂配位的, 并且该化合物中的配体 L 的至少之一具有式 I。

5. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中 B 为苯基。

6. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中 M 为 Ir。

7. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中 R_C 为具有 3 个或更多个碳原子的两个烷基取代基。

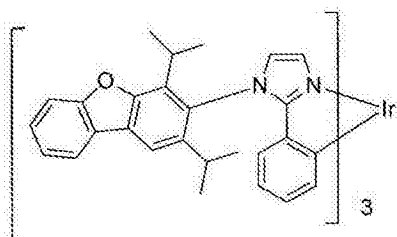
8. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中含有 R_C 的环在与 A 连接的碳原子的邻位上被进一步取代。

9. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中含有 R_C 的环在与 A 连接的碳原子的邻位之一上被取代。

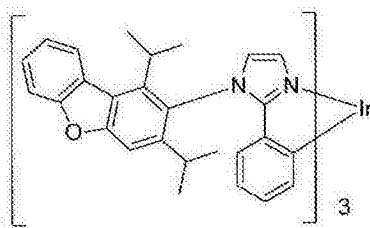
10. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中含有 R_C 的环具有位于与 A 连接的碳原子的多个邻位上的两个取代基。

11. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中含有 R_C 的环具有位于与 A 连接的碳原子的一个邻位上的一个取代基, 并且与 A 连接的碳原子的另一个邻位被取代的二苯并结构部分占据。

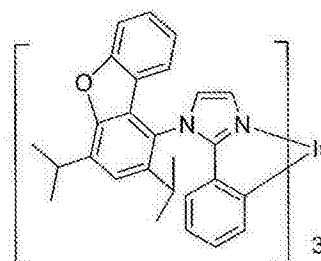
12. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中该化合物选自:



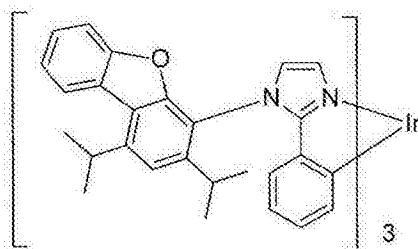
化合物 1



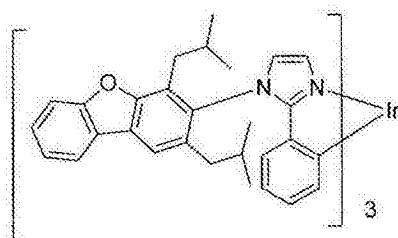
化合物 2



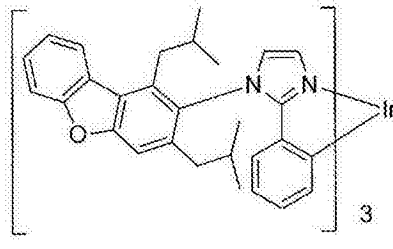
化合物 3



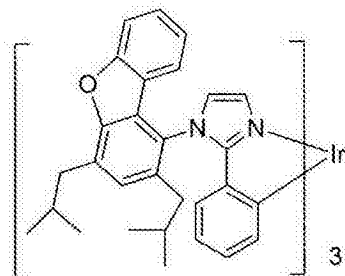
化合物 4



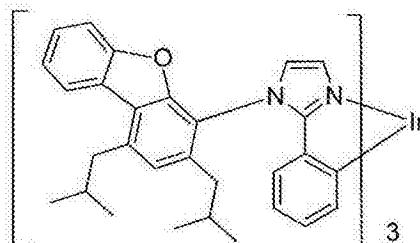
化合物 5



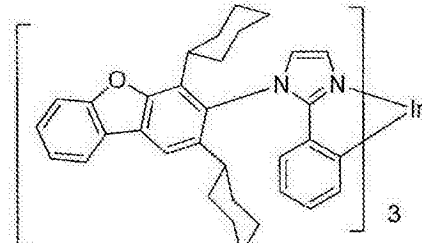
化合物 6



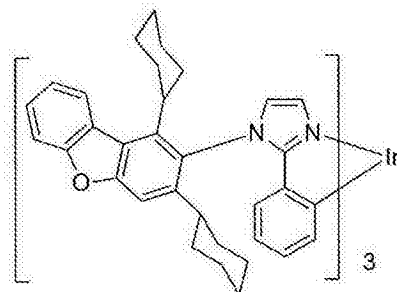
化合物 7



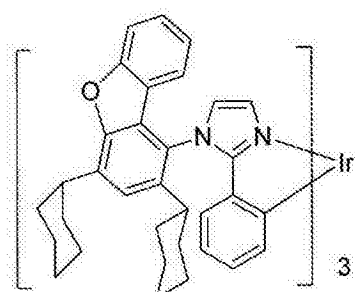
化合物 8



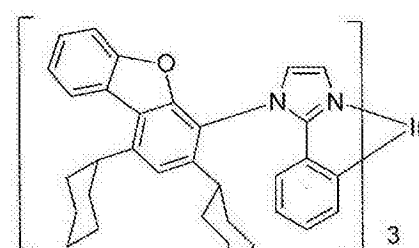
化合物 9



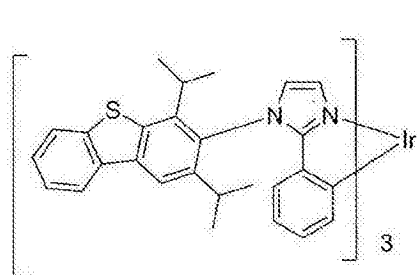
化合物 10



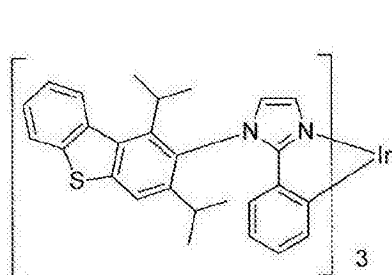
化合物 11



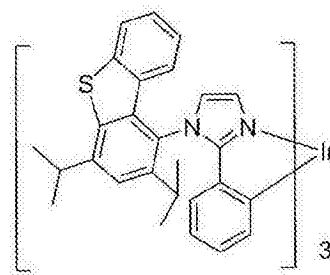
化合物 12



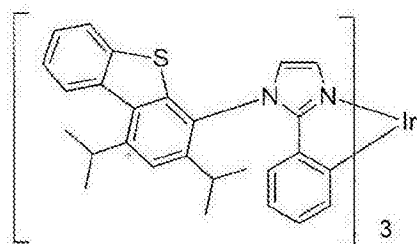
化合物 13



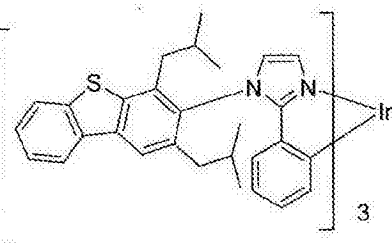
化合物 14



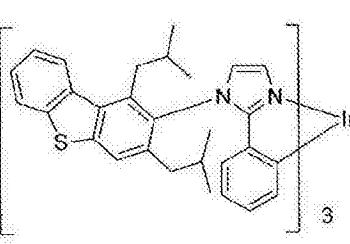
化合物 15



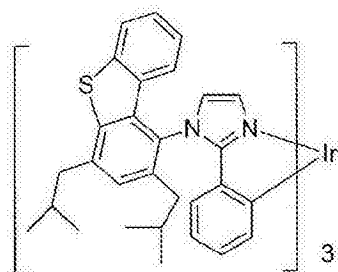
化合物 16



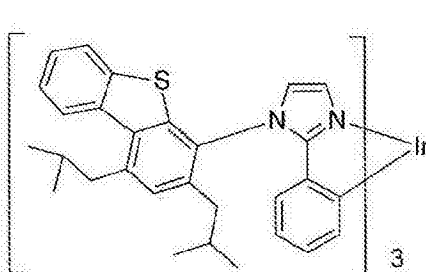
化合物 17



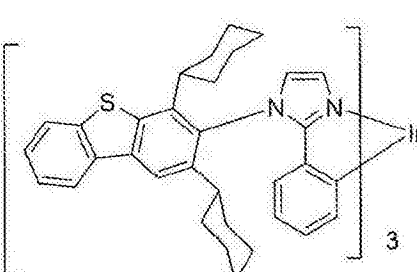
化合物 18



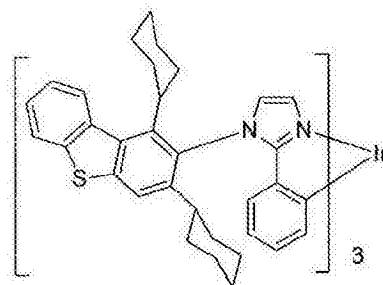
化合物 19



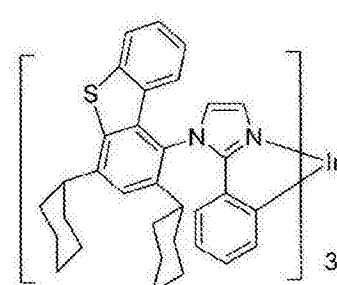
化合物 20



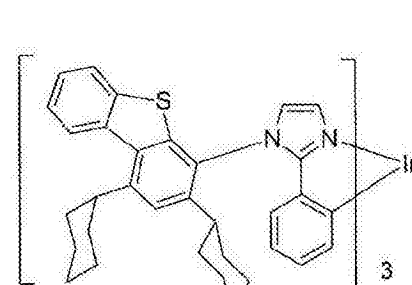
化合物 21



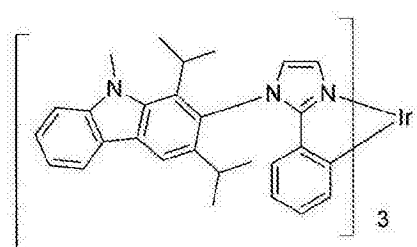
化合物 22



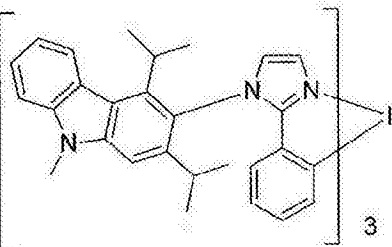
化合物 23



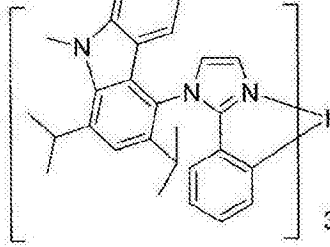
化合物 24



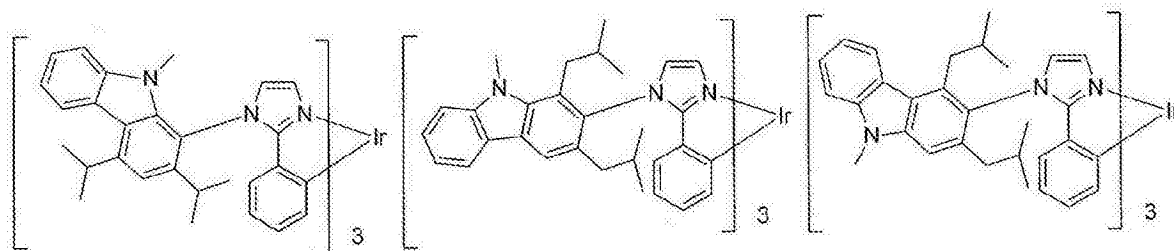
化合物 25



化合物 26



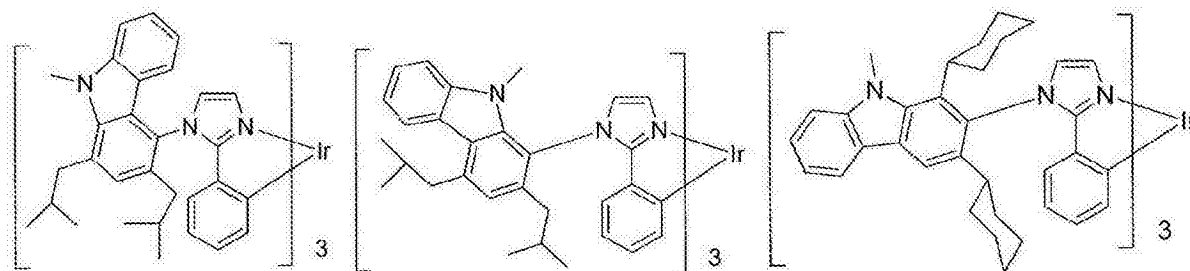
化合物 27



化合物 28

化合物 29

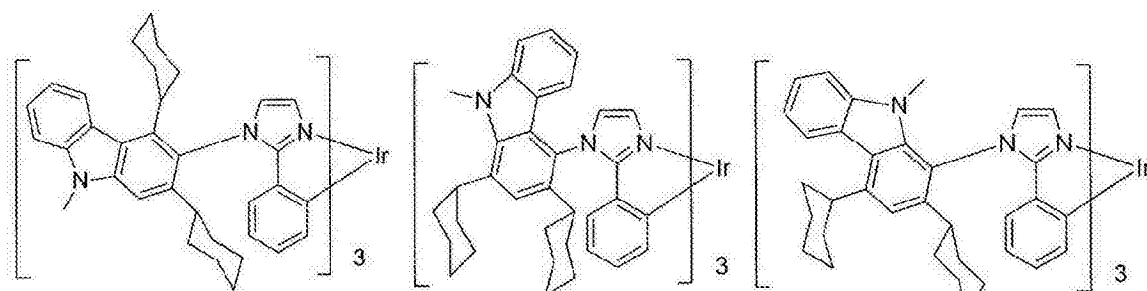
化合物 30



化合物 31

化合物 32

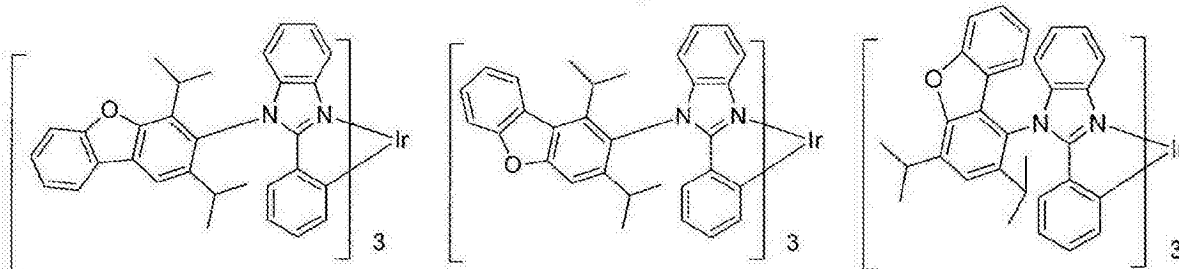
化合物 33



化合物 34

化合物 35

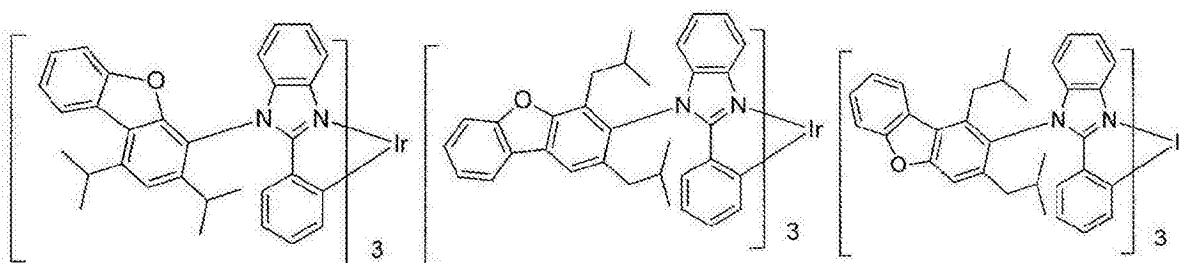
化合物 36



化合物 37

化合物 38

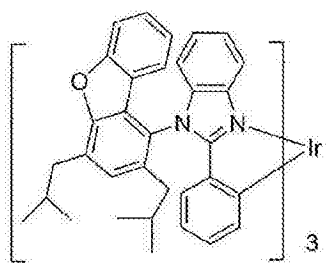
化合物 39



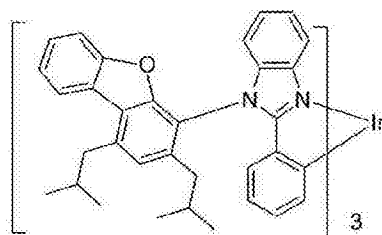
化合物 40

化合物 41

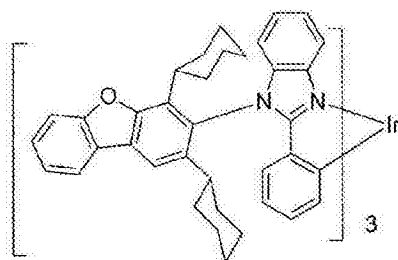
化合物 42



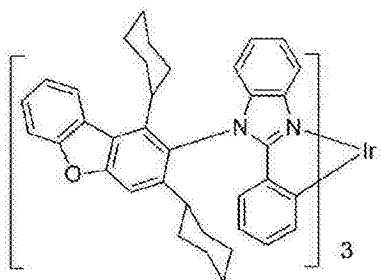
化合物 43



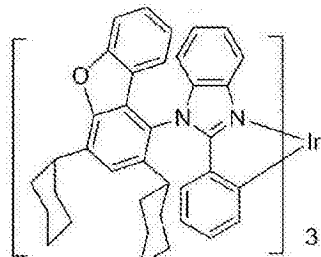
化合物 44



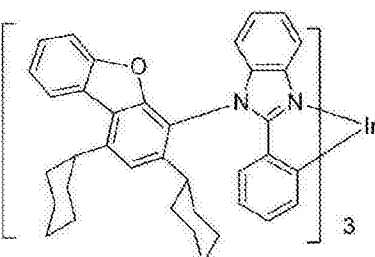
化合物 45



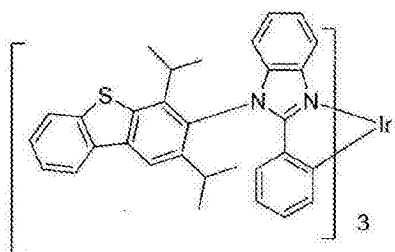
化合物 46



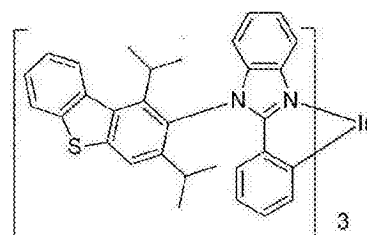
化合物 47



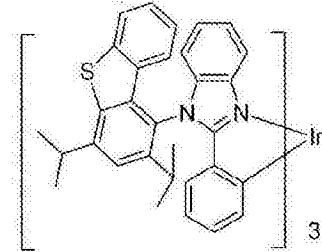
化合物 48



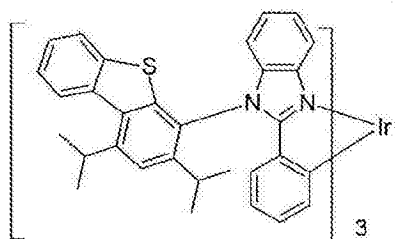
化合物 49



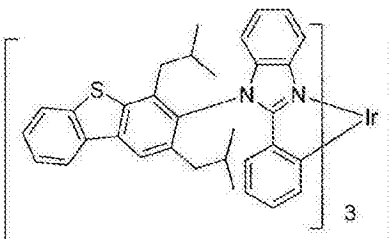
化合物 50



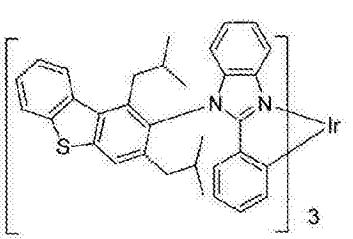
化合物 51



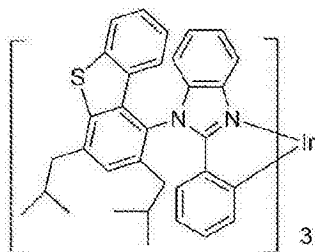
化合物 52



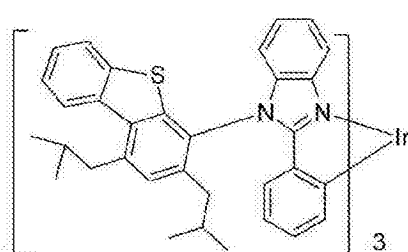
化合物 53



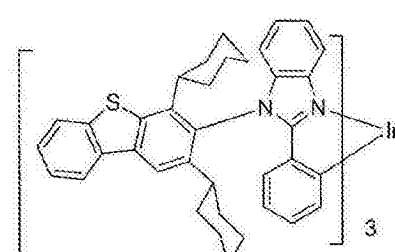
化合物 54



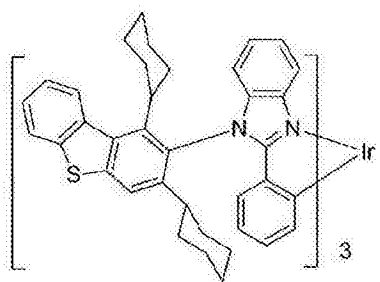
化合物 55



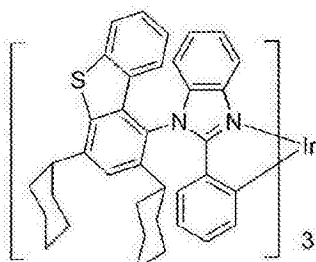
化合物 56



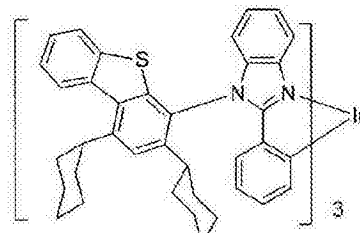
化合物 57



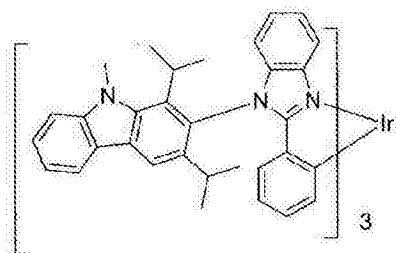
化合物 58



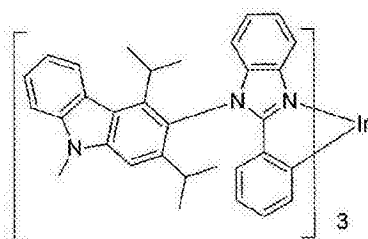
化合物 59



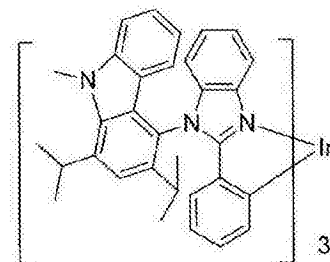
化合物 60



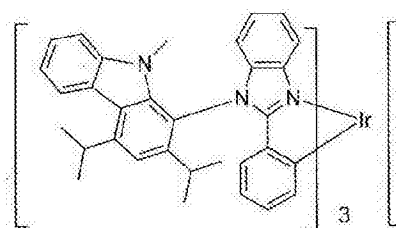
化合物 61



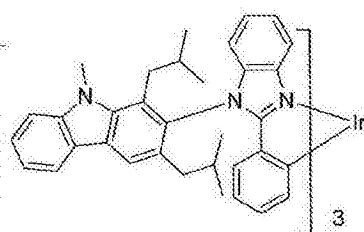
化合物 62



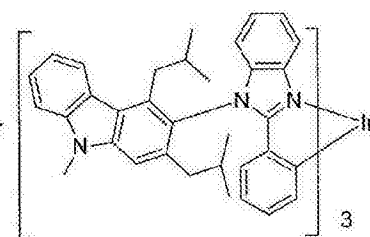
化合物 63



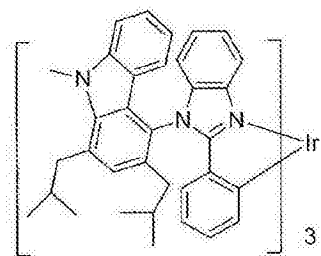
化合物 64



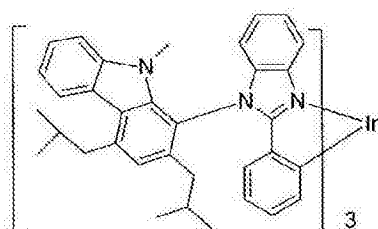
化合物 65



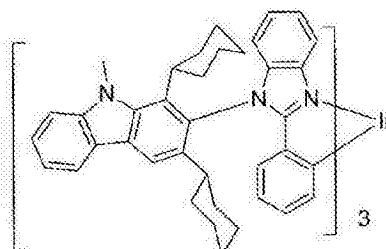
化合物 66



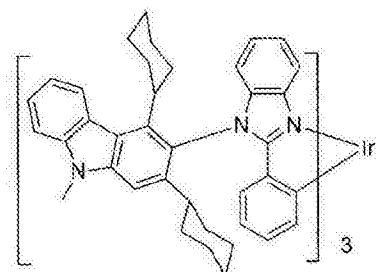
化合物 67



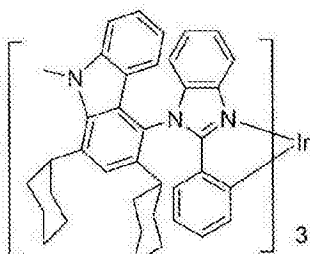
化合物 68



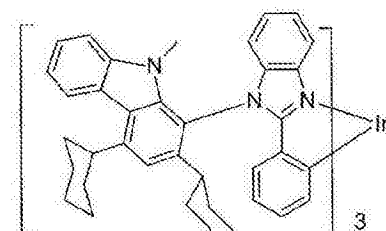
化合物 69



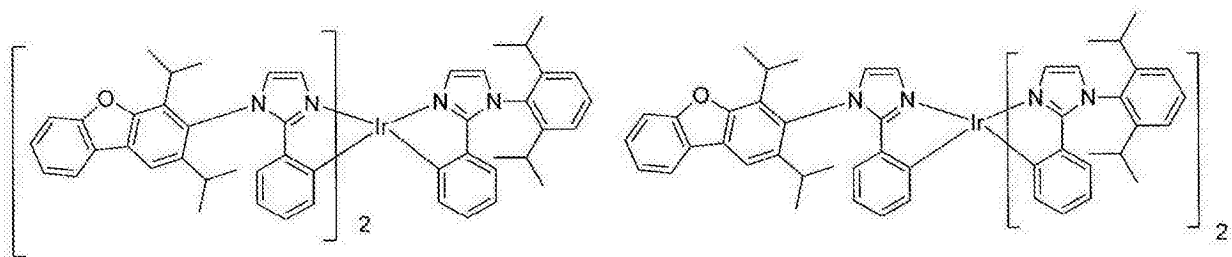
化合物 70



化合物 71

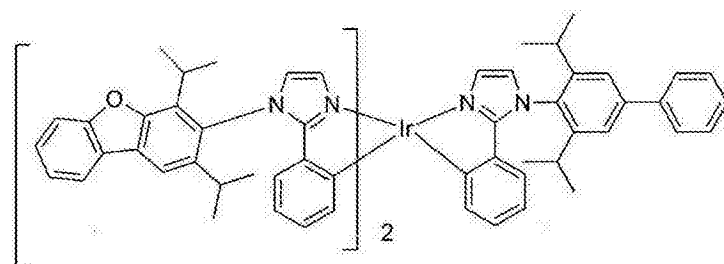


化合物 72

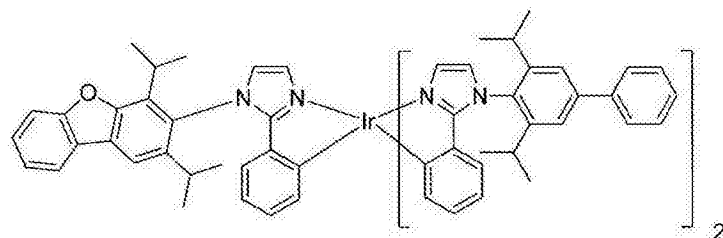


化合物 73

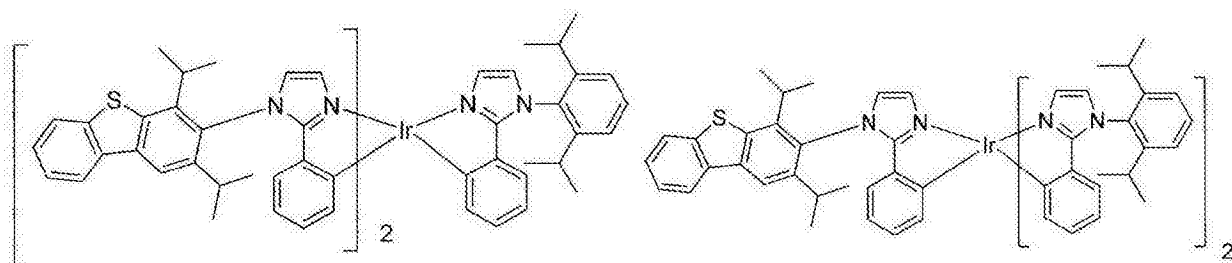
化合物 74



化合物 75

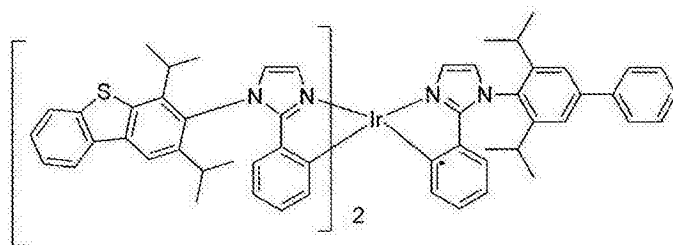


化合物 76

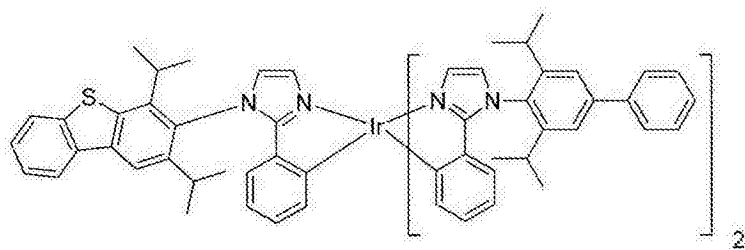


化合物 77

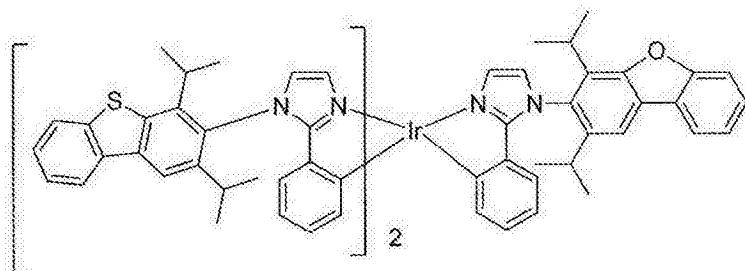
化合物 78



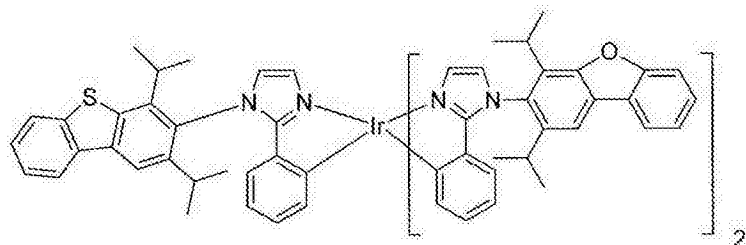
化合物 79



化合物 80



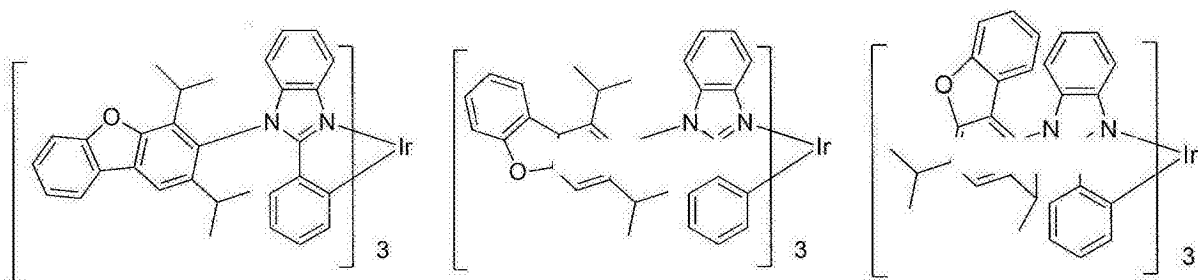
化合物 81



化合物 82

13. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中 R_A 与 A 耦合。

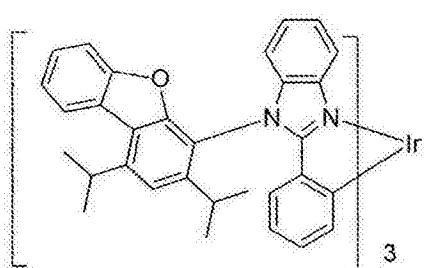
14. 根据权利要求 13 所述的化合物, 其中该化合物选自:



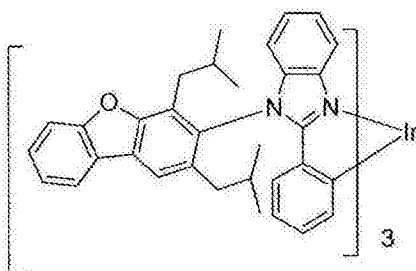
化合物 37

化合物 38

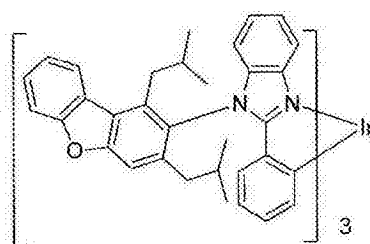
化合物 39



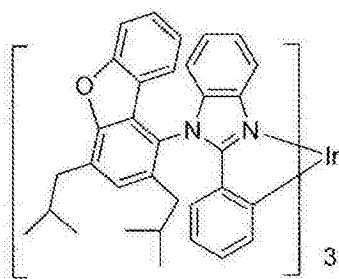
化合物 40



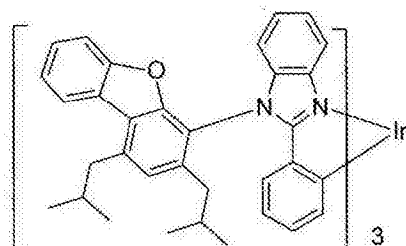
化合物 41



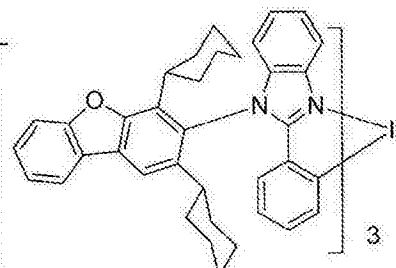
化合物 42



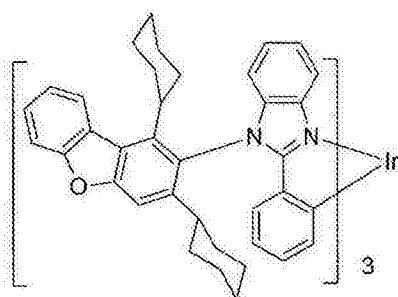
化合物 43



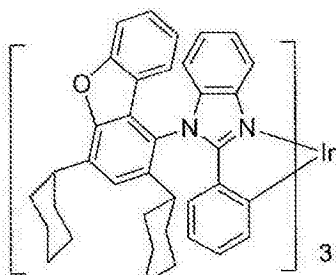
化合物 44



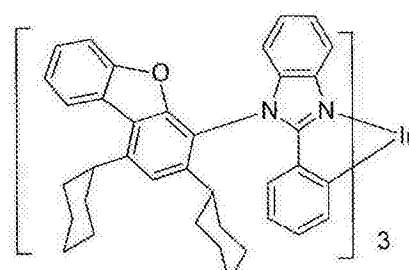
化合物 45



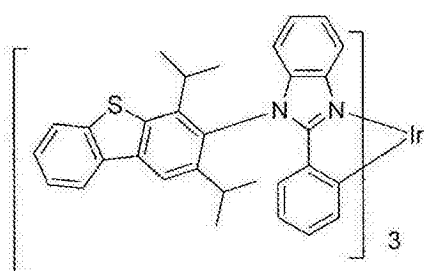
化合物 46



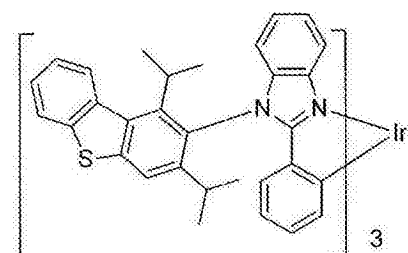
化合物 47



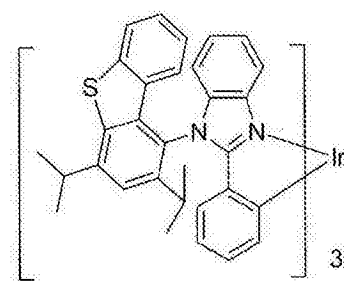
化合物 48



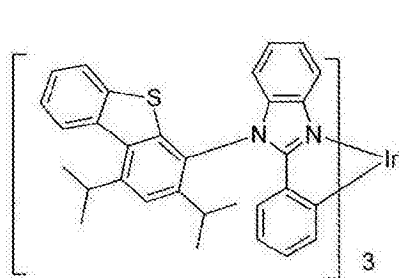
化合物 49



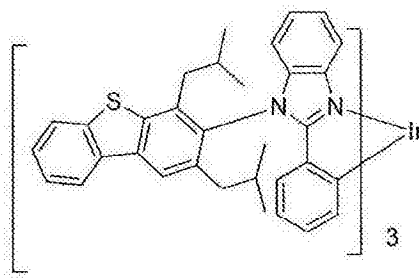
化合物 50



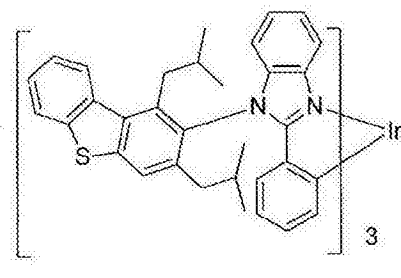
化合物 51



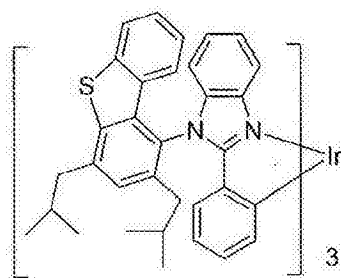
化合物 52



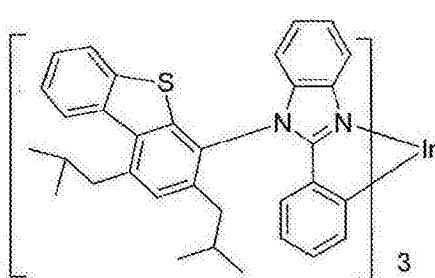
化合物 53



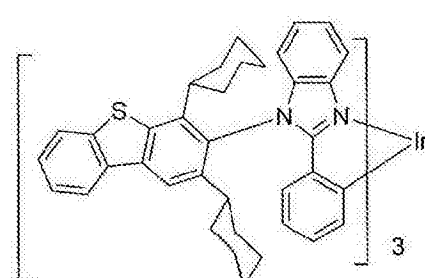
化合物 54



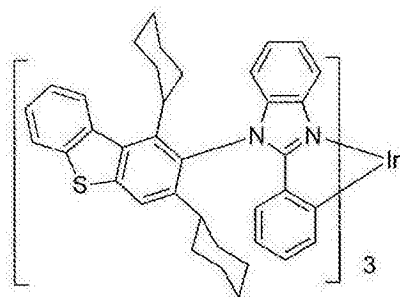
化合物 55



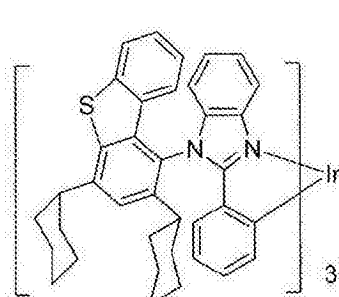
化合物 56



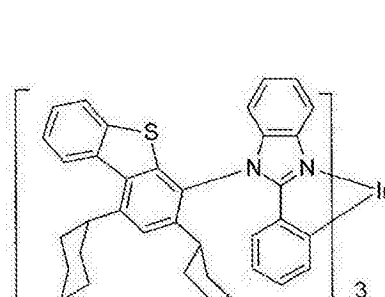
化合物 57



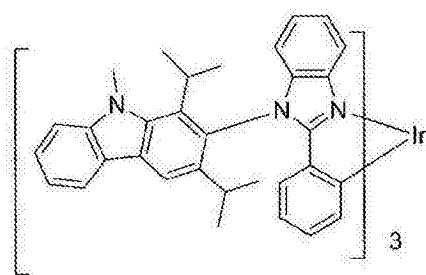
化合物 58



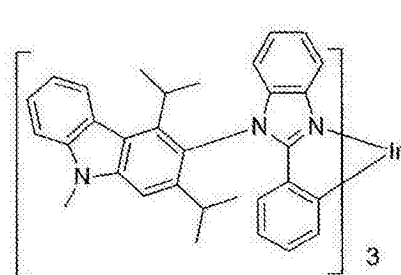
化合物 59



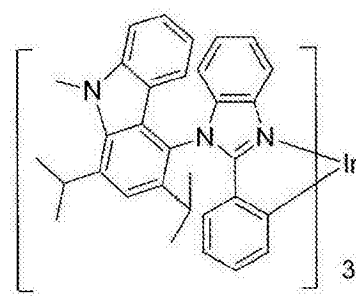
化合物 60



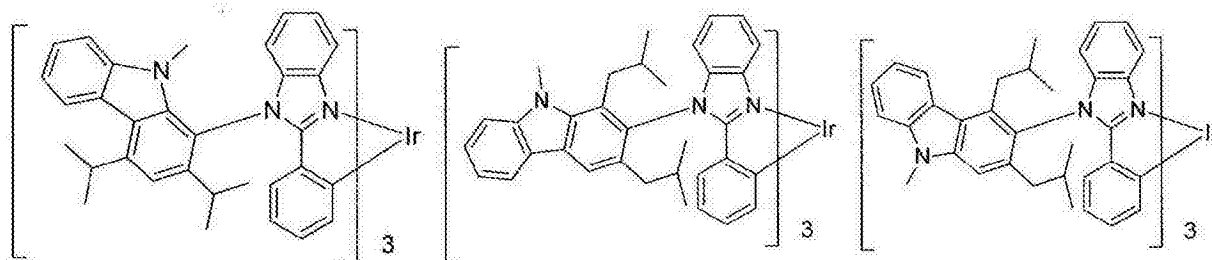
化合物 61



化合物 62



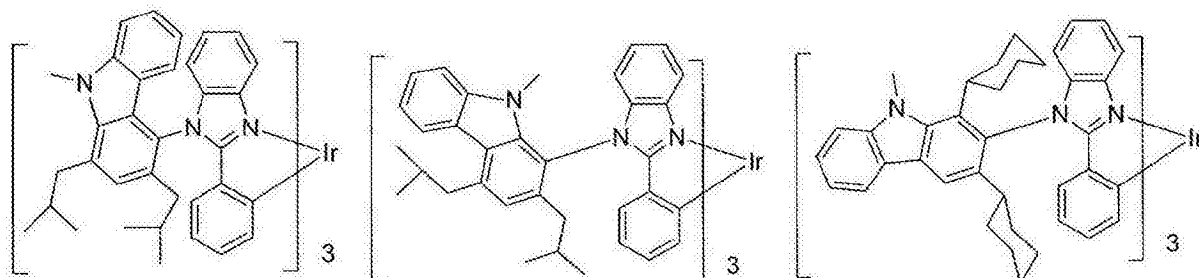
化合物 63



化合物 64

化合物 65

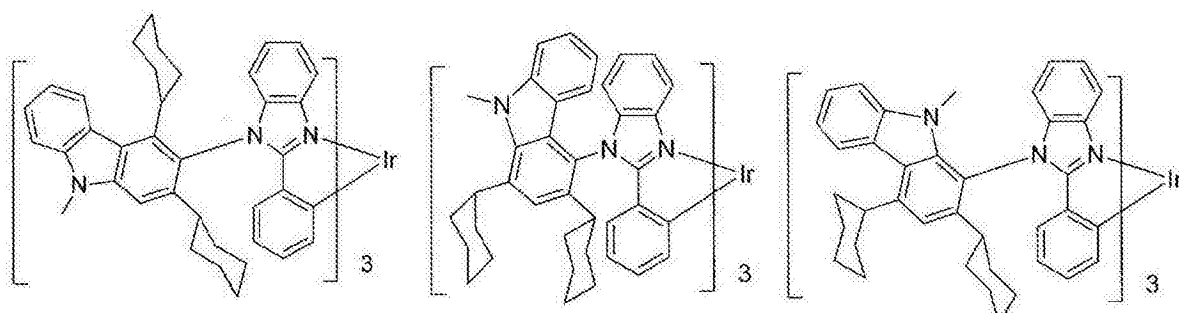
化合物 66



化合物 67

化合物 68

化合物 69



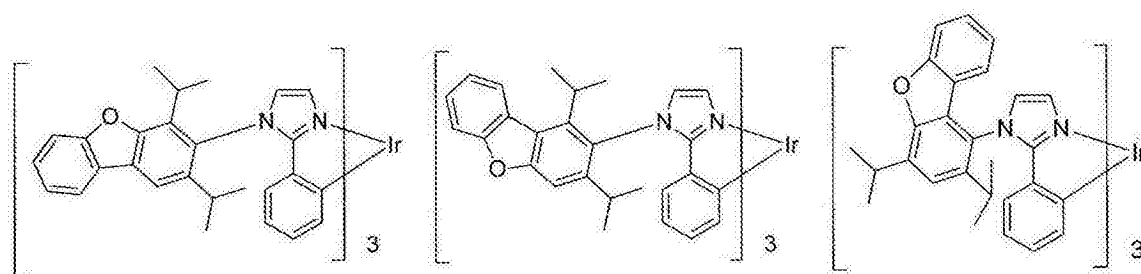
化合物 70

化合物 71

化合物 72

15. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中 X 为 O。

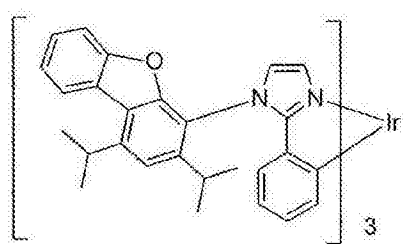
16. 根据权利要求 15 所述的化合物, 其中该化合物选自:



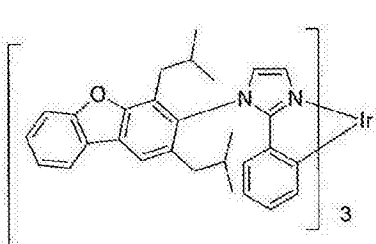
化合物 1

化合物 2

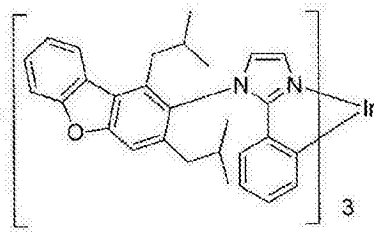
化合物 3



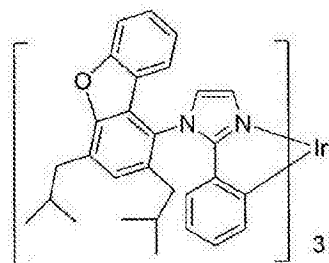
化合物 4



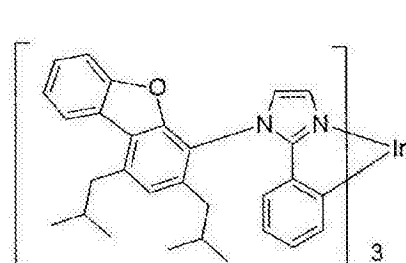
化合物 5



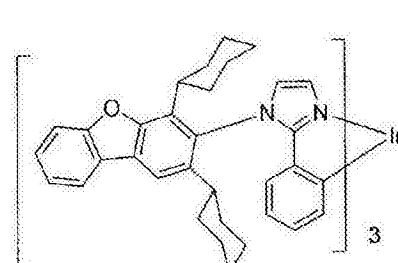
化合物 6



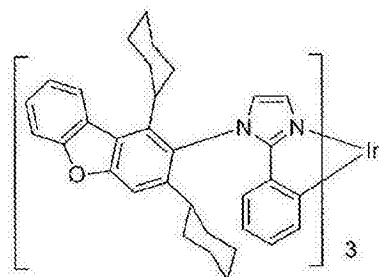
化合物 7



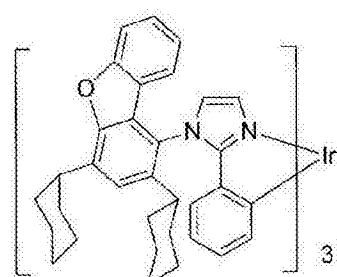
化合物 8



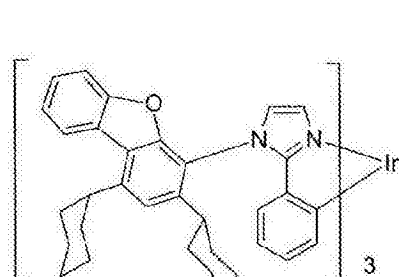
化合物 9



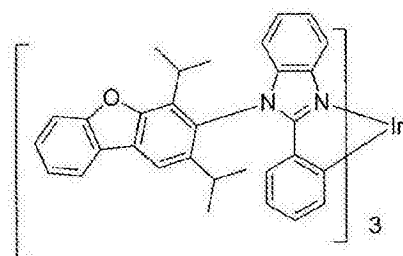
化合物 10



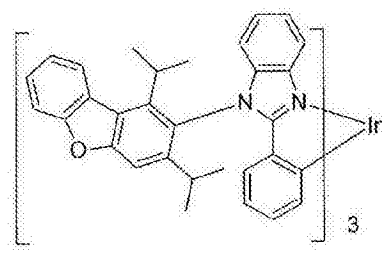
化合物 11



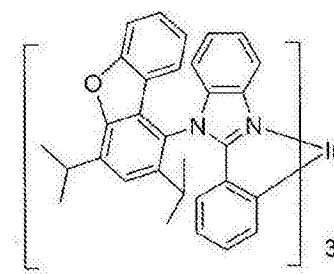
化合物 12



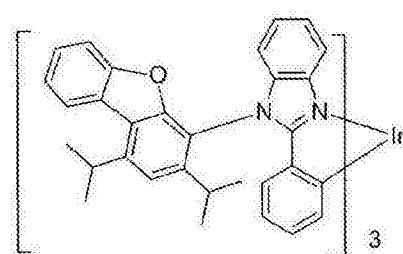
化合物 37



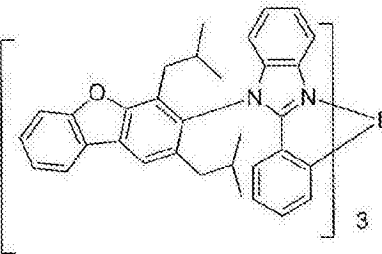
化合物 38



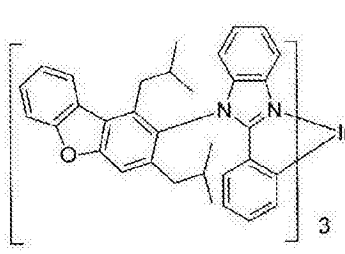
化合物 39



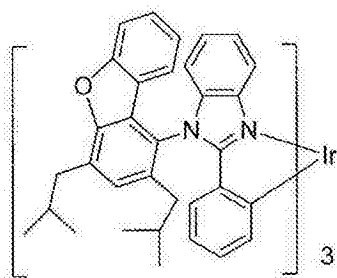
化合物 40



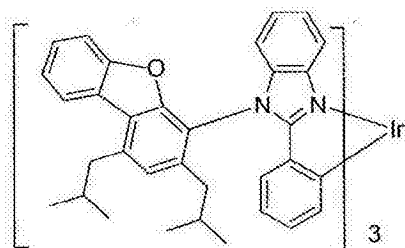
化合物 41



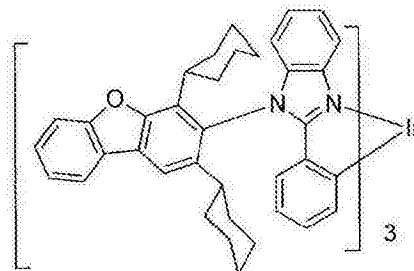
化合物 42



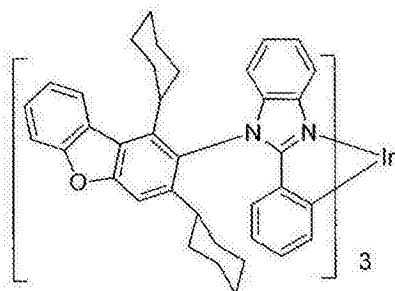
化合物 43



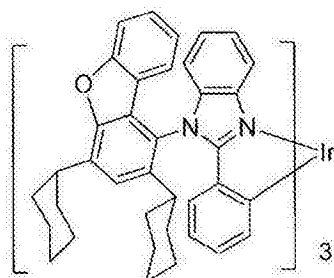
化合物 44



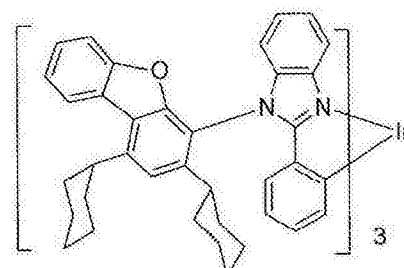
化合物 45



化合物 46



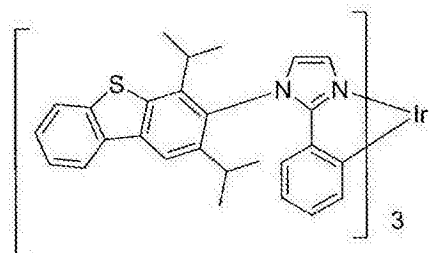
化合物 47



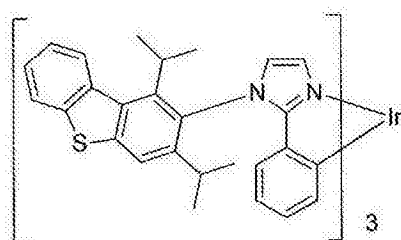
化合物 48

17. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中 X 为 S。

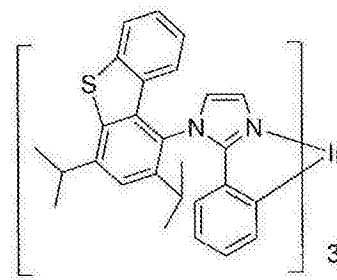
18. 根据权利要求 17 所述的化合物, 其中该化合物选自:



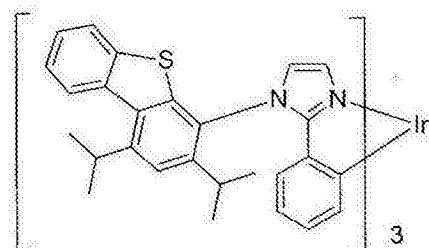
化合物 13



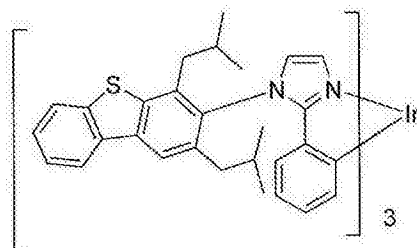
化合物 14



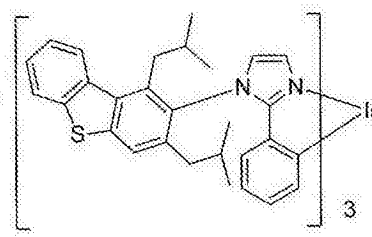
化合物 15



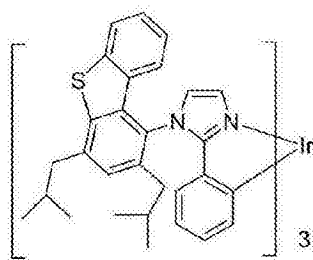
化合物 16



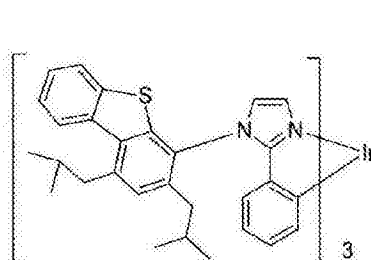
化合物 17



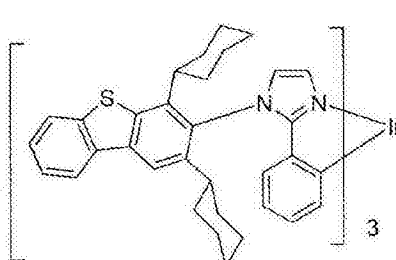
化合物 18



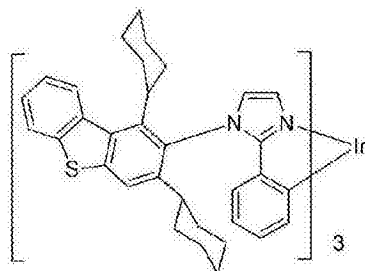
化合物 19



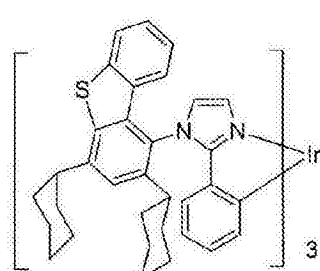
化合物 20



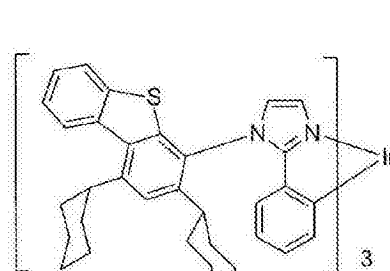
化合物 21



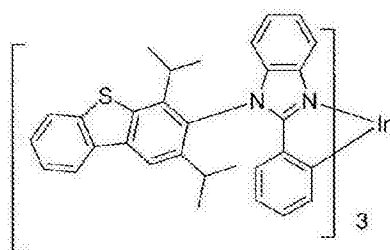
化合物 22



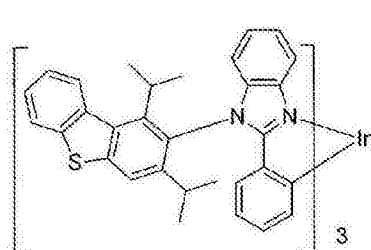
化合物 23



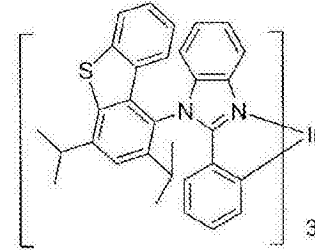
化合物 24



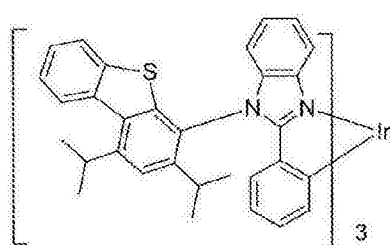
化合物 49



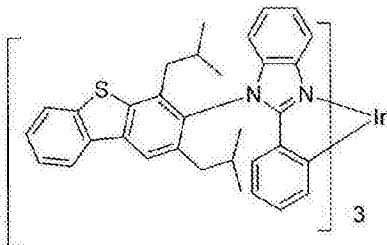
化合物 50



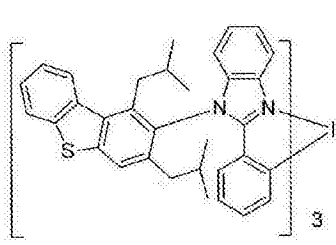
化合物 51



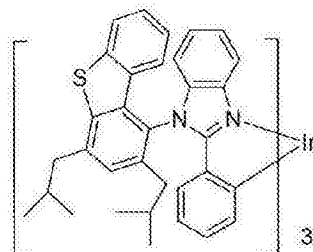
化合物 52



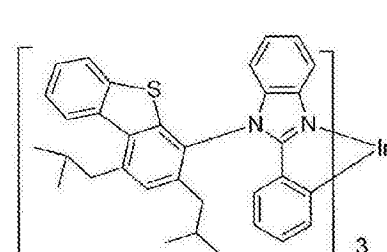
化合物 53



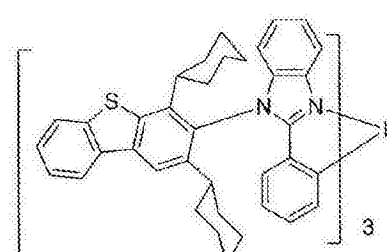
化合物 54



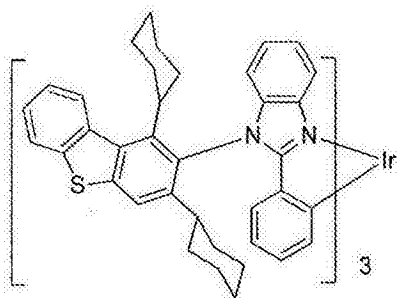
化合物 55



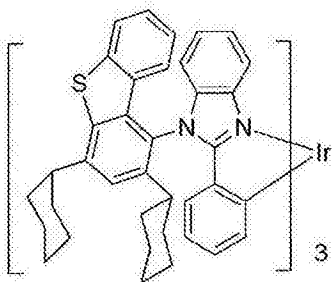
化合物 56



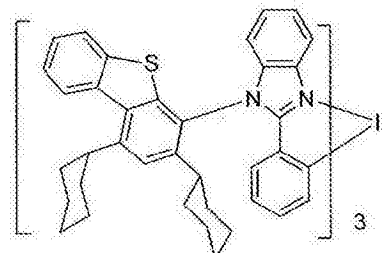
化合物 57



化合物 58



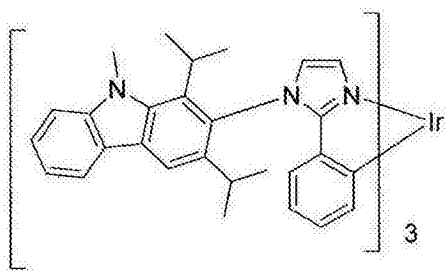
化合物 59



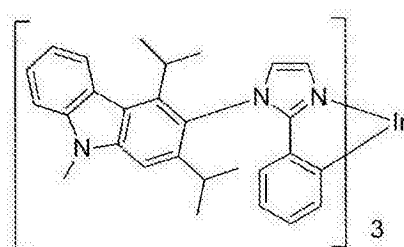
化合物 60

19. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中 X 为 NR。

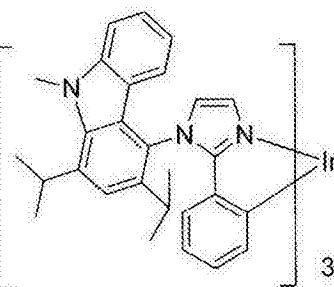
20. 根据权利要求 19 所述的化合物, 其中该化合物选自:



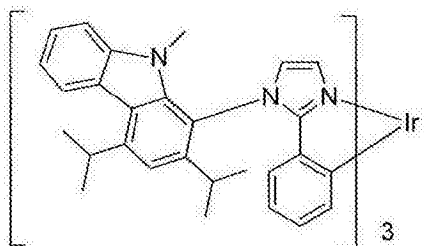
化合物 25



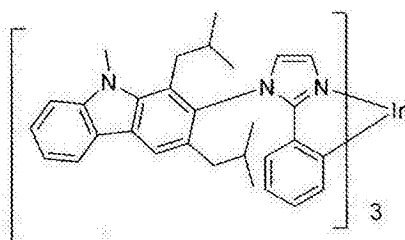
化合物 26



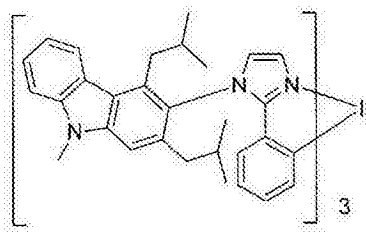
化合物 27



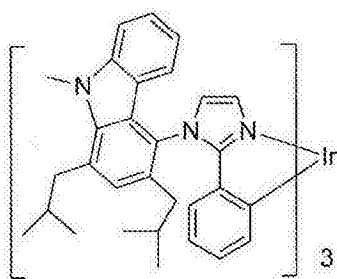
化合物 28



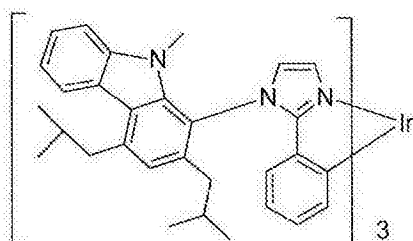
化合物 29



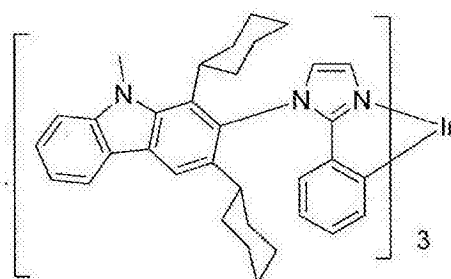
化合物 30



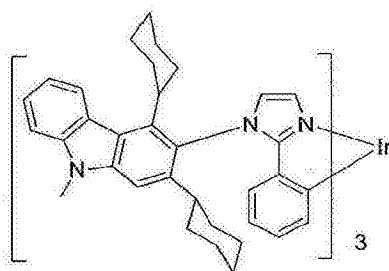
化合物 31



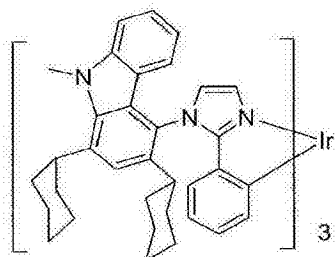
化合物 32



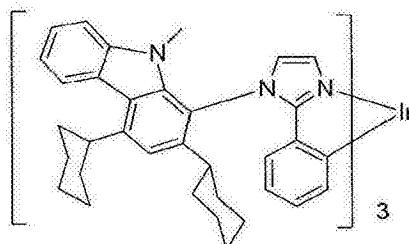
化合物 33



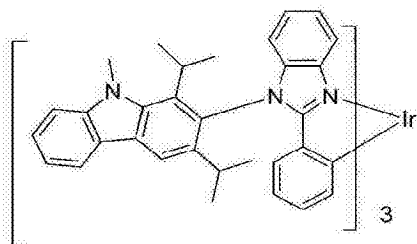
化合物 34



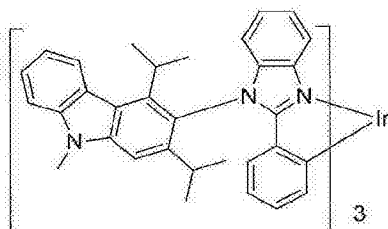
化合物 35



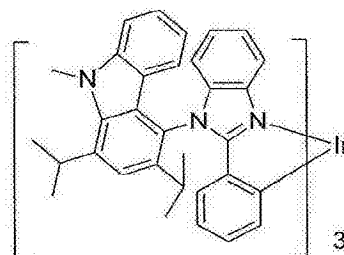
化合物 36



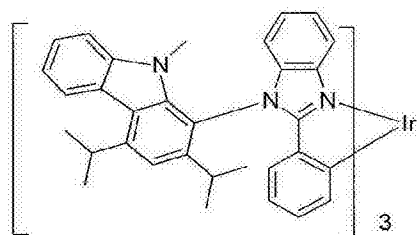
化合物 61



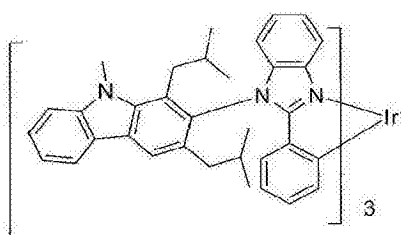
化合物 62



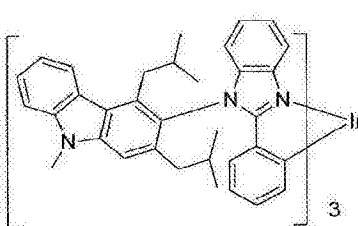
化合物 63



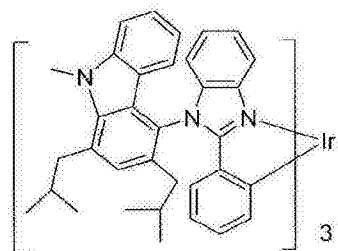
化合物 64



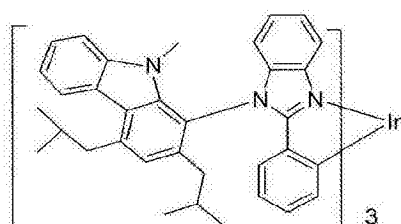
化合物 65



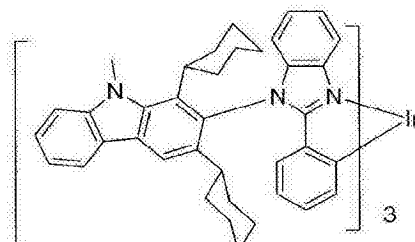
化合物 66



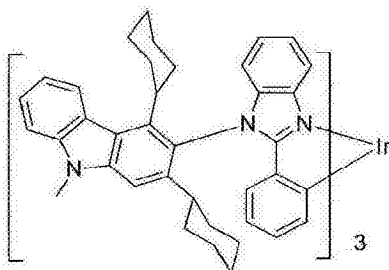
化合物 67



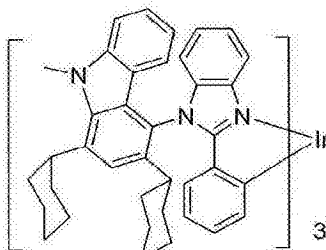
化合物 68



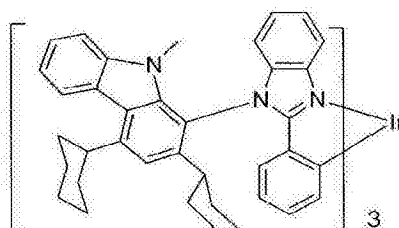
化合物 69



化合物 70



化合物 71



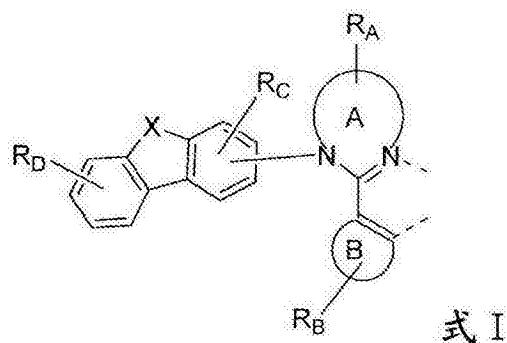
化合物 72

21. 第一器件, 其特征在于该第一器件包含有机发光器件, 该有机发光器件进一步包含:

阳极；

阴极；以及

位于该阳极和该阴极之间的有机层，该有机层包含包含配体 L 的化合物，该配体具有下式：



其中 A 为 5 元或 6 元杂环，且 B 为 5 元或 6 元碳环；

其中 R_A 、 R_B 和 R_D 表示单、二、三或四取代；

其中 R_A 、 R_B 和 R_D 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基；其中 R_C 为两个烷基取代基；

其中 X 选自 CRR'、NR、O 和 S；

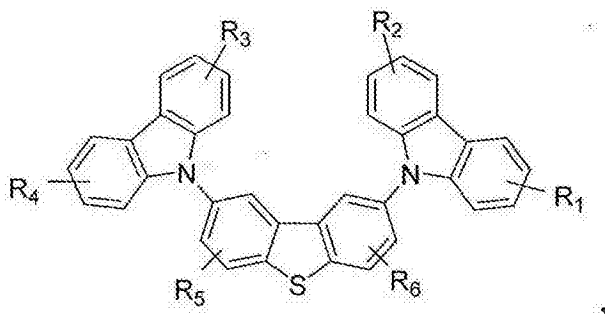
其中 R 和 R' 独立地选自烷基和芳基；

其中配体 L 与具有大于 40 的原子序数的金属 M 配合。

22. 根据权利要求 21 所述的第一器件，其中该第一器件为消费产品。

23. 根据权利要求 21 所述的第一器件，其中该有机层为发光层并且该化合物为发光掺杂剂。

24. 根据权利要求 23 所述的第一器件，其中该有机层进一步包含下式的主体：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、烷基和芳基。

磷光发射体

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

技术领域

[0002] 本发明涉及有机发光器件(OLEDs)。更具体地说,本发明涉及含有具有二苯并稠合5元环取代基的配体的磷光有机材料以及含有这些化合物的器件。

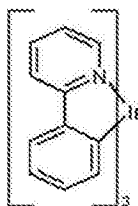
背景技术

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

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

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

[0006] 发绿光分子的一个实例是三(2-苯基吡啶)铱,它记为 Ir(ppy)₃,具有式 I 的结构:
[0007]



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

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

小分子发光体。树枝状化合物可以是“小分子”，并且据信目前在 OLEDs 领域使用的所有树枝状化合物都是小分子。

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

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

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

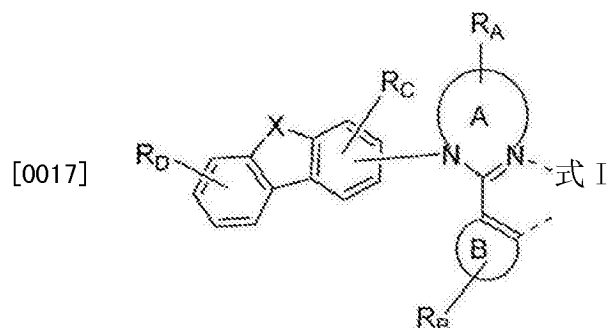
[0013] 如本文中所使用，并且如本领域技术人员通常所理解，第一“最高已占分子轨道”（HOMO）或“最低未占分子轨道”（LUMO）能级“大于”或“高于”第二 HOMO 或 LUMO 能级，如果该第一能级更接近于真空能级。由于电离势（IP）作为相对于真空能级的负能量进行测量，因此更高的 HOMO 能级对应于具有更小的绝对值的 IP（负性较低的 IP）。类似地，更高的 LUMO 能级对应于具有更小的绝对值的电子亲和性（EA）（负性较低的 EA）。在常规的能级图上，真空能级位于顶部，材料的 LUMO 能级高于相同材料的 HOMO 能级。与“较低”的 HOMO 或 LUMO 能级相比，“较高”的 HOMO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

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

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

发明内容

[0016] 本文提供了包含配体 L 的化合物，该配体具有下式：



[0018] A 和 B 各自独立地为 5 元或 6 元碳环或杂环。优选地，B 为苯基。R_A、R_B、R_C 和 R_D 表示单、二、三或四取代。R_A、R_B、R_C 和 R_D 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基。R_A、R_B、R_C 和 R_D 任选地稠合。X 选自 CRR'、NR、O 和 S。R 和 R' 独立地选自烷基和芳基。配体 L 与具有大于 40 的原子序数的金属 M 配合。优选地，M 为 Ir。

[0019] 一方面,该化合物为均配位的。均配位化合物的实例非限制性地包括化合物 1-72 和化合物 83-114。

[0020] 另一方面,该化合物为杂配位的,并且该化合物中的所有配体 L 具有式 I。再一方面,该化合物为杂配位的,并且该化合物中的配体 L 的至少之一具有式 I。

[0021] 一方面, R_c 为两个烷基取代基。另一方面, R_c 为具有 3 个或更多个碳原子的两个烷基取代基。

[0022] 含有 R_c 的环可以在与 A 连接的碳原子的邻位具有其它取代基。一方面,含有 R_c 的环在与 A 连接的碳原子的邻位之一上被取代。另一方面,含有 R_c 的环具有位于与 A 连接的碳原子的多个邻位上的两个取代基。再一方面,含有 R_c 的环具有位于与 A 连接的碳原子的一个邻位上的一个取代基,并且与 A 连接的碳原子的另一个邻位被取代的二苯并结构部分占据。

[0023] 一方面, R_c 为氢。

[0024] 一方面,该化合物选自化合物 1- 化合物 114。

[0025] 一方面, R_A 与 A 稠合。优选地, R_A 为芳基或杂芳基。更优选地, R_A 为咪唑。

[0026] 包含二苯并取代的苯并咪唑配体的化合物包括选自化合物 37- 化合物 72 的化合物。

[0027] 一方面,该化合物包含其中 X 为 O 的配体 L。包含二苯并呋喃配体的化合物包括选自化合物 1- 化合物 48 的化合物。

[0028] 一方面,该化合物包含其中 X 为 S 的配体 L。包含二苯并噻吩配体的化合物包括选自化合物 13- 化合物 60 的化合物。

[0029] 一方面,该化合物包含其中 X 为 NR 的配体 L。包含咪唑配体的化合物包括选自化合物 25- 化合物 72 的化合物。

[0030] 还提供了包含有机发光器件的第一器件。该有机发光器件进一步包含阳极、阴极和位于该阳极和该阴极之间的有机层,该有机层包含如上所述的包含式 I 配体 L 的化合物。对于包含式 I 配体 L 的化合物描述为优选的取代基选择对于在包含化合物的器件中的使用也是优选的,所述化合物包含式 I 配体 L。这些选择包括对于 B、M、 R_c 、 R_A 和 X 所述的那些。

[0031] A 和 B 各自独立地为 5 元或 6 元碳环或杂环。优选地, B 为苯基。 R_A 、 R_B 、 R_c 和 R_D 表示单、二、三或四取代。 R_A 、 R_B 、 R_c 和 R_D 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基。 R_A 、 R_B 、 R_c 和 R_D 任选地稠合。X 选自 CRR'、NR、O 和 S。R 和 R' 独立地选自烷基和芳基。配体 L 与具有大于 40 的原子序数的金属 M 配合。优选地, M 为 Ir。

[0032] 一方面,该第一器件为消费产品。在一个特定的方面,该第一器件为有机发光器件。在另一个特定的方面,该第一器件为显示器。

[0033] 一方面,该化合物为均配位的。另一方面,该化合物为杂配位的,并且该化合物中的所有配体 L 具有式 I。再一方面,该化合物为杂配位的,并且该化合物中的配体 L 的至少之一具有式 I。

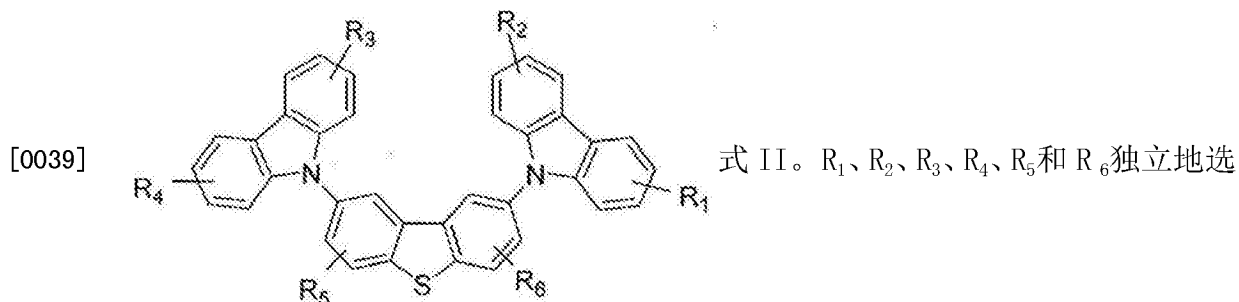
[0034] 一方面, R_c 为两个烷基取代基。另一方面, R_c 为具有 3 个或更多个碳原子的两个烷基取代基。

[0035] 一方面,含有 R_c 的环在与 A 连接的碳原子的两个邻位上均被取代。

[0036] 一方面, R_c 为氢。

[0037] 提供了特定的器件,其中该器件包含选自化合物 1- 化合物 114 的化合物。

[0038] 此外,提供了器件,其中该有机层为发光层并且包含式 I 配体 L 的化合物为发光掺杂剂。此外,该有机层进一步包含主体。优选地,该主体具有下式:



自氢、烷基和芳基。

[0040] 最优选地,该主体为 H1。

附图说明

[0041] 图 1 示出有机发光器件。

[0042] 图 2 示出不具有独立的电子传输层的倒置的有机发光器件。

[0043] 图 3 示出具有二苯并稠合 5 元环取代基的配体。

具体实施方式

[0044] 通常, OLED 包括位于阳极和阴极之间并且与阳极和阴极电连接的至少一个有机层。当施加电流时,阳极向有机层中注入空穴,阴极向有机层中注入电子。注入的空穴和电子各自向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴局限于同一分子中时,形成“激子”,它是具有激发能态的局域化的电子-空穴对。当激子通过发光机理弛豫时,发射出光。在一些情况下,激子可以局域化在激发体或激发复合体上。也可以发生非辐射机理,例如热弛豫,但是通常将其视为不合需要的。

[0045] 最初的 OLEDs 使用从其单线态发光(“荧光”)的发光分子,例如美国专利 No. 4,769,292 中所公开,其全部内容通过引用纳入本文中。荧光发射通常发生在小于 10 纳秒的时间范围内。

[0046] 最近,已展示了具有从三线态发光(“磷光”)的发光材料的 OLEDs。见 Baldo 等人的“Highly Efficient Phosphorescent Emission From Organic Electroluminescent Devices”(有机电致发光器件的高效磷光发射), Nature, 第 395 卷,151-154,1998; (“Baldo-I”)和 Baldo 等人的“Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence”(基于电磷光的极高效绿色有机发光器件), Appl. Phys. Lett, 第 75 卷,第 3 期,4-6(1999)(“Baldo-II”),它们全部通过引用纳入本文。磷光更详细地记载于美国专利 No. 7,279,704 的第 5-6 栏,其通过引用纳入本文。

[0047] 图 1 显示了有机发光器件 100。这些图不一定按比例绘制。器件 100 可以包括基片 110、阳极 115、空穴注入层 120、空穴传输层 125、电子阻挡层 130、发光层 135、空穴阻挡层 140、电子传输层 145、电子注入层 150、保护层 155 和阴极 160。阴极 160 是具有第一导电层 162 和第二导电层 164 的复合阴极。器件 100 可以通过将上述层按顺序沉积而制备。这些不同的层的性质和功能以及材料实例更具体地记载于 US 7,279,704 的第 6-10 栏中,

其通过引用纳入本文。

[0048] 可以获得这些层中的每种的更多实例。例如,柔性且透明的基片-阳极组合公开于美国专利 No. 5, 844, 363 中,其全部内容通过引用纳入本文。p 型掺杂的空穴传输层的一个实例是以 50:1 的摩尔比用 F4-TCNQ 掺杂的 m-MTDATA,公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中,其全部内容通过引用纳入本文。发光材料和主体材料的实例公开于 Thompson 等人的美国专利 No. 6, 303, 238 中,其全部内容通过引用纳入本文。n 型掺杂的电子传输层的一个实例是以 1:1 的摩尔比用 Li 掺杂的 BPhen,公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中,其全部内容通过引用纳入本文。美国专利 No. 5, 703, 436 和 5, 707, 745 (其全部内容通过引用纳入本文) 公开了包括复合阴极的阴极的实例,其具有金属如 Mg:Ag 的薄层,具有覆盖的透明导电溅射沉积 ITO 层。阻挡层的理论和用途更详细地记载于美国专利 No. 6, 097, 147 和美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中,其全部内容通过引用纳入本文中。注入层的实例提供于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中,其全部内容通过引用纳入本文。关于保护层的说明可以见于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中,其全部内容通过引用纳入本文。

[0049] 图 2 显示了倒置 OLED 200。该器件包括基片 210、阴极 215、发光层 220、空穴传输层 225 和阳极 230。器件 200 可以通过按顺序沉积所述层而制备。因为大多数常规 OLED 构造具有位于阳极上的阴极,而器件 200 具有位于阳极 230 下的阴极 215,因此可以将器件 200 称为“倒置”OLED。与针对器件 100 所说明的类似的材料可以用于器件 200 的相应的层中。图 2 提供了如何将某些层从器件 100 的结构中省略的实例。

[0050] 图 1 和 2 所示的简单分层结构以非限制性实例的方式提供,并且应当理解,本发明的实施方案可以与很多种其它结构结合使用。所述的具体材料和结构是示例性的,并且可以使用其它材料和结构。基于设计、性能和成本因素,可以通过以不同方式将上述多种层相结合或者将层完全省略而获得功能性 OLEDs。也可以包括未明确说明的其它层。可以使用明确说明的材料以外的材料。尽管本文中提供的很多实例将很多层描述成包含单一的材料,但是应当理解,可以使用材料的组合,例如主体与掺杂剂的混合物或者更一般的混合物。另外,层可以具有多个亚层。本文中给予各种层的名称并不打算具有严格的限制性。例如在器件 200 中,空穴传输层 225 传输空穴并向发光层 220 中注入空穴,并且可以描述为空穴传输层或空穴注入层。在一种实施方案中, OLED 可以被描述为具有位于阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包含单一的层,或者可以进一步包含如针对图 1 和 2 中所述的不同有机材料的多个层。

[0051] 也可以使用未明确说明的结构和材料,例如包括聚合物材料的 OLEDs (PLEDs),例如 Friend 等人的美国专利 No. 5, 247, 190 中所公开的,其全部内容通过引用纳入本文中。作为进一步的实例,可以使用具有单个有机层的 OLEDs。OLEDs 可以叠置,例如如 Forrest 等人的美国专利 No. 5, 707, 745 中所述,其全部内容通过引用纳入本文中。OLED 结构可以偏离图 1 和 2 中所示的简单的层状结构。例如,基片可以包括成角的反射表面以改善外耦合(out-coupling),例如 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 091, 195 中所记载的平台(mesa)结构和/或 Bulovic 等人的美国专利 No. 5, 834, 893 中所记载的陷阱(pit)结构,其全部内容通过引用纳入本文中。

[0052] 除非另外说明,各种实施方案的任何层可以通过任何合适的方法沉积。对于有机

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

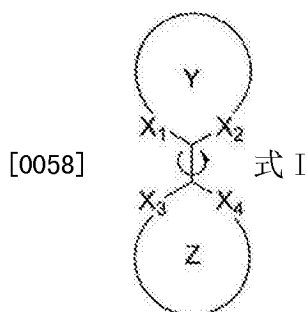
[0053] 根据本发明的实施方案制备的器件可以纳入很多种消费产品中,包括平板显示器、计算机监视器、电视、广告牌、室内或室外照明灯和 / 或信号灯、危险警告显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、移动电话、个人数字助理(PDAs)、笔记本电脑、数码相机、可携式摄像机、取景器、微型显示器、交通工具、大面积墙、剧场或体育场屏幕或标志。多种控制机制可以用于控制根据本发明制备的器件,包括无源矩阵和有源矩阵。很多器件拟用于对人体而言舒适的温度范围内,例如 18℃ 至 30℃,更优选室温(20 至 25℃)。

[0054] 本文中记载的材料和结构可以应用于除 OLEDs 以外的器件中。例如,其它光电器件如有机太阳能电池和有机光电探测器可以使用这些材料和结构。更一般地说,有机器件例如有机晶体管可以使用这些材料和结构。

[0055] 术语卤、卤素、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳烷基(arylky1)、杂环基团、芳基、芳香基团和杂芳基是本领域已知的,并且定义于 US7, 279, 704 的第 31-32 栏中,该专利通过引用纳入本文中。

[0056] 提供了新的化合物,该化合物包含具有二苯并稠合 5 元环取代基的配体(示于图 3 中)。特别是,配体上的二苯并稠合 5 元环取代基包括二苯并噻吩、二苯并呋喃、咪唑和茚配体。二苯并稠合 5 元环取代基相对于配体的环金属化结构部分扭转到或者最低程度地扭转到平面之外。这些化合物可表现出特别有利的性能,并且可以有利地用于有机发光器件中。

[0057] 当两个芳族碳环和 / 或杂环连接时,这两个环会相对于彼此扭转到平面之外。例如,式 I 表示含有两个环(环 Y 和环 Z)的结构,所述两个环会相对于彼此扭转到平面之外。



[0059] 该两面角可以是小的,例如约 0° 至约 40°。例如,联苯具有彼此连接的两个苯

环,并且该两面角为约 40° 。在前面的实例中,如果环 Y 和环 Z 之一或两者为 5 元环,或者如果 X_1-X_4 的一个或多个为 N 而不是 C-H,那么两面角可以小于或者约为 40° 。该两面角对两个芳环之间的共轭具有显著影响。据信联苯中的两个环彼此完全共轭。如本文中所使用,最低程度地扭转定义为 0° 至 40° 之间的两面角,扭转定义为 41° - 90° 之间的两面角。

[0060] 具有扭转的芳基取代基的有机金属化合物已报导于文献中(参见 US20070088167 和 US20060251923)。然而,本文中提供的化合物含有新的结构并表现出改善的性能。本文中的化合物包含具有二苯并稠合 5 元环取代基的配体,其中二苯并稠合 5 元环取代基相对于 A 环的平面可以是扭转的或者最低程度地扭转的。通过在二苯并稠合 5 元环取代基和配体的其余部分(即 A 环)之间的结合点的一个或多个邻位上加入大体积取代基,二苯并稠合 5 元环取代基相对于 A 环可以扭转至平面之外。在一个邻位加入大体积取代基可以在一定程度上使二苯并稠合 5 元环取代基扭转,并降低 A 环和二苯并稠合 5 元环取代基之间的共轭。两个邻位上的大体积取代基将完全破坏共轭,即接近 90° 的两面角。

[0061] 包含具有扭转的二苯并稠合 5 元环取代基的配体的化合物可具有改善的性能。不希望受限于理论,据信邻位取代基的体量可以使二苯并稠合 5 元环取代基扭转至平面之外并破坏共轭。特别是,具有苯基咪唑的化合物有氧化倾向。据认为,由邻位取代基形成的空间效应保护 A 环免于氧的攻击,这可提高化合物的稳定性。邻位取代基的体量也降低化合物的堆叠,从而提高量子产率。因此,扭转的二苯并稠合 5 元环取代的配体可以改善器件效率和器件寿命。

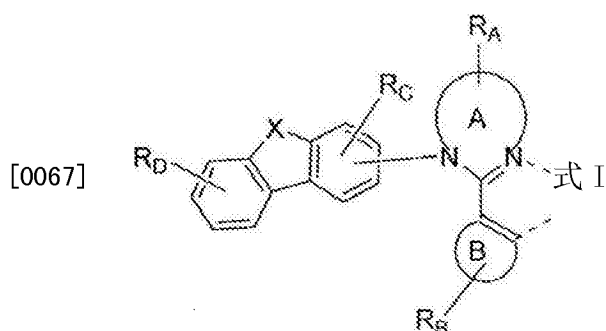
[0062] 据认为 LUMO 位于化合物中的配体上的二苯并稠合 5 元环取代基上,即 C 环。主体中的二苯并呋喃和二苯并噻吩部分可使电子稳定。据信,提高 C 环的共轭可改善器件稳定性。本文中提供的化合物具有作为 LUMO 位置的二苯并稠合 5 元环,使得该化合物可以提供更好的器件稳定性。特别是,包含二苯并呋喃和 / 或二苯并噻吩作为 C 环的化合物可以具有更加稳定的 LUMO 和改善的器件稳定性。例如,化合物 1 包含二苯并呋喃结构部分,并且 E1 包含苯基。化合物 1 在器件中表现出与 E1 相比改善的稳定性。

[0063] 此外,这些化合物提供了有利的性能,同时保持期望的发光光谱。例如,化合物 1 的颜色与 E1 相比仅仅轻微地改变。

[0064] 此外,提供的化合物具有比之前报导的化合物更短的激发态寿命和更高的辐射率。这些化合物的缩短的瞬时寿命可提供改善的光物理性能。特别是,这些化合物可在激发态花费更少的时间,从而降低发生光化学反应或猝灭的可能性。例如,提供的化合物经测量的瞬时寿命比之前报导的化合物短(参见表 4)。因此,这些化合物可提供具有改善的稳定性的器件。

[0065] 本文中提供了新的化合物,这些化合物包含具有二苯并稠合 5 元环取代基的配体。这些化合物提供了可以有利地用于 OLED 中的新的材料类型。

[0066] 本文中提供的化合物包含具有下式的配体 L:



[0068] A 和 B 各自独立地为 5 元或 6 元碳环或杂环。优选地, B 为苯基。R_A、R_B、R_C 和 R_D 表示单、二、三或四取代。R_A、R_B、R_C 和 R_D 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基。R_A、R_B、R_C 和 R_D 任选地稠合。X 选自 CRR'、NR、O 和 S。R 和 R' 独立地选自烷基和芳基。配体 L 与具有大于 40 的原子序数的金属 M 配合。优选地, M 为 Ir。

[0069] 一方面, 该化合物为均配位的。均配位化合物可具有几种有利性能, 例如直接了当的合成和纯化以及可预测的光物理性能。特别是, 均配位化合物可容易合成和纯化, 因为配合物中所有的配体均相同。均配位化合物的实例非限制性地包括化合物 1-72 和化合物 83-114。

[0070] 本文中提供的化合物也可以是杂配位的。杂配位化合物可具有几种有利性能, 包括改变化合物的性能的能力。特别是, 杂配位化合物提供高度可调的磷光发射材料, 因为该配合物可含有具有不同 HOMO/LUMO 能级的不同配体。此外, 杂配位化合物可具有较低的升华温度。另一方面, 该化合物为杂配位的, 并且该化合物中的所有配体 L 均具有式 I。这些化合物的实例非限制性地包括化合物 81 和 82。再一方面, 该化合物为杂配位的, 并且该化合物中的至少一个配体 L 具有式 I。这些化合物的实例非限制性地包括化合物 73-82。

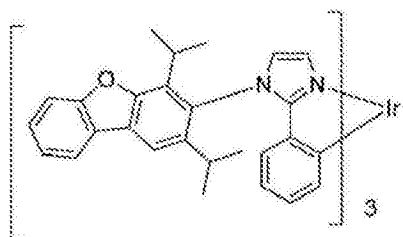
[0071] 一方面, R_C 为两个烷基取代基。另一方面, R_C 为具有 3 个或更多个碳原子的两个烷基取代基。具有 3 个或更多个碳原子的烷基取代基包括具有多于 3 个碳原子的直链烷基 (例如丁基)、具有多于 3 个碳原子的支化烷基 (例如异丁基) 以及具有多于 3 个碳原子的环烷烃 (例如环己基)。其中 R_C 为具有 3 个或更多个碳原子的两个烷基取代基的化合物的实例非限制性地包括化合物 1-82。

[0072] 含有 R_C 的环可以在与 A 连接的碳原子的邻位具有其它取代基。一方面, 含有 R_C 的环在与 A 连接的碳原子的邻位之一上被取代。另一方面, 含有 R_C 的环具有位于与 A 连接的碳原子的多个邻位上的两个取代基。这些化合物可以包括例如化合物 1、2 和 4-6。再一方面, 含有 R_C 的环具有位于与 A 连接的碳原子的一个邻位上的一个取代基, 并且与 A 连接的碳原子的另一个邻位被取代的二苯并结构部分占据。这些化合物可以包括例如化合物 3、7 和 11。

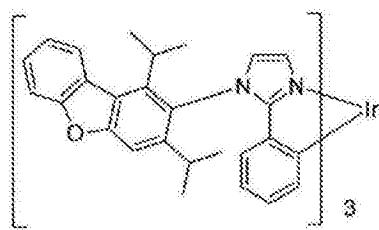
[0073] 一方面, R_C 为氢。这样的化合物的二苯并稠合 5 元环取代基相对于 A 环最低程度地扭转 to 平面之外, 例如咪唑。包含最低程度地扭转的二苯并稠合 5 元环取代的配体的化合物的实例非限制性地包括化合物 83-114。

[0074] 一方面, 该化合物选自:

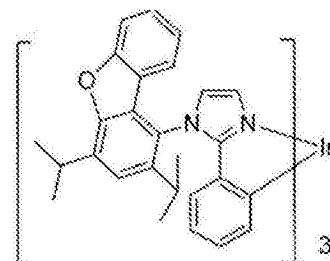
[0075]



[0076] 化合物 1

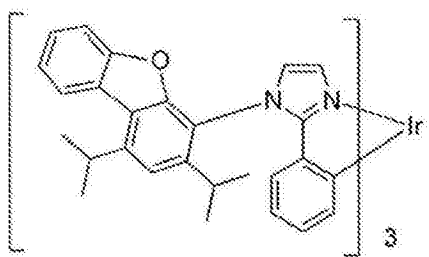


化合物 2

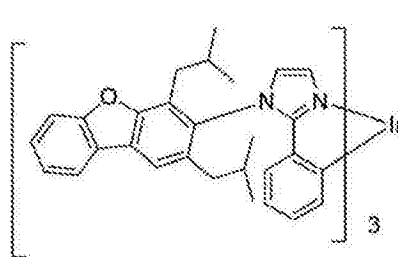


化合物 3

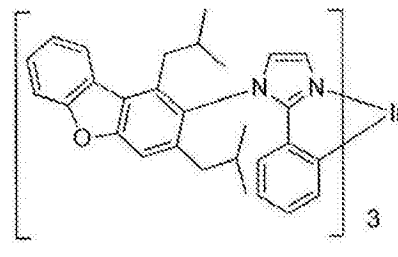
[0077]



[0078] 化合物 4

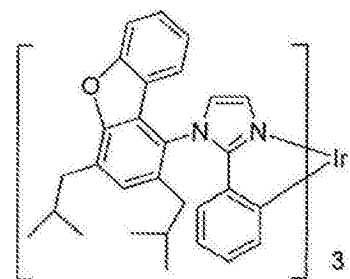


化合物 5

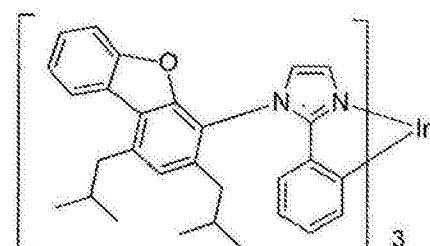


化合物 6

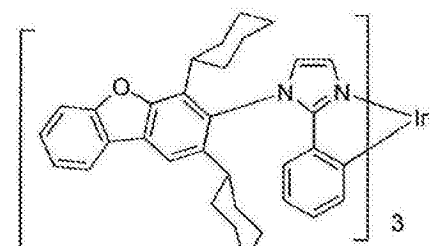
[0079]



[0080] 化合物 7

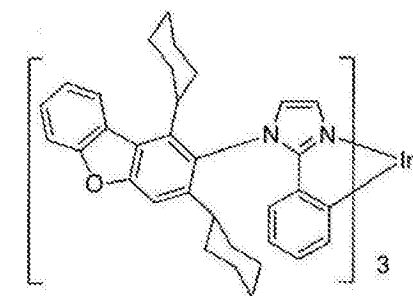


化合物 8

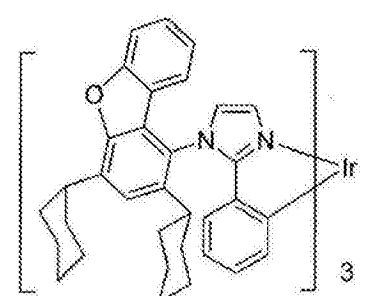


化合物 9

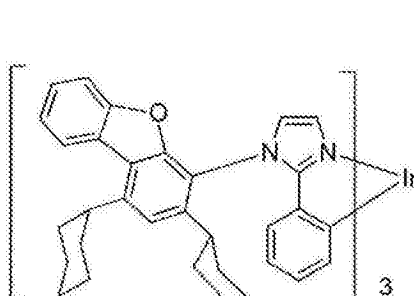
[0081]



[0082] 化合物 10

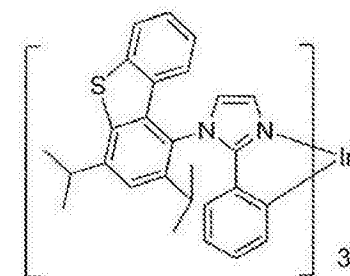
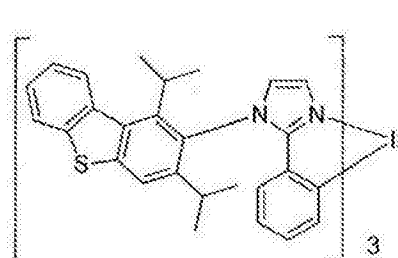
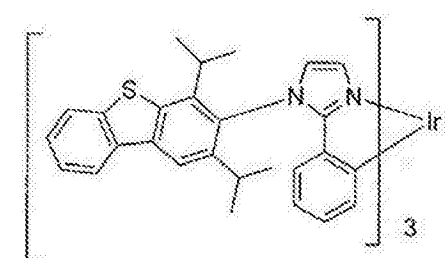


化合物 11



化合物 12

[0083]

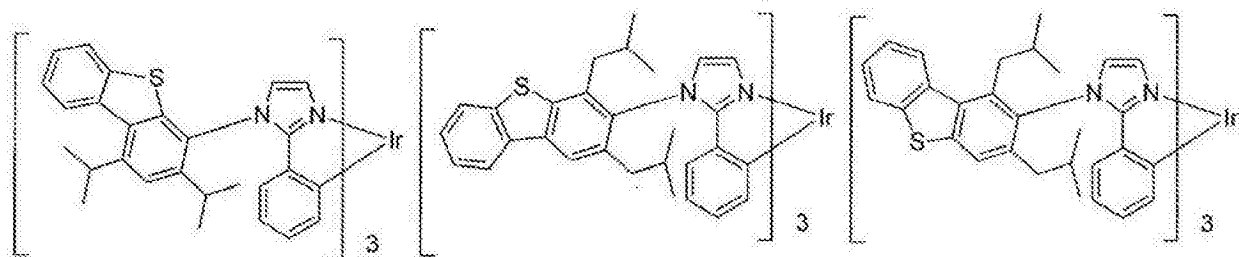


[0084] 化合物 13

化合物 14

化合物 15

[0085]

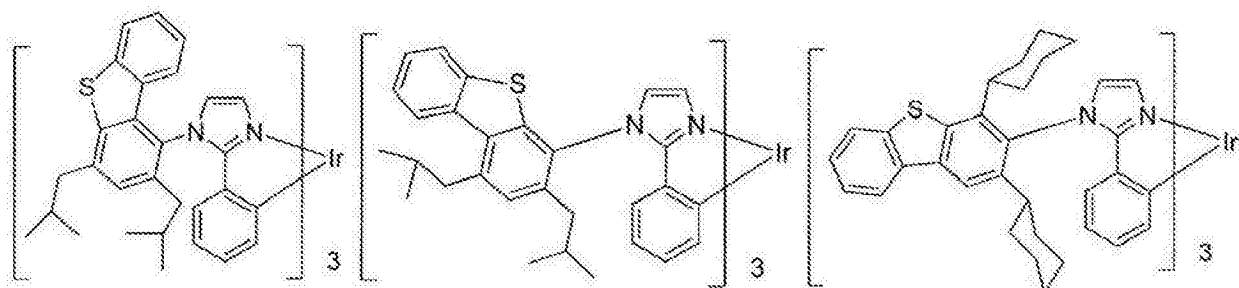


[0086] 化合物 16

化合物 17

化合物 18

[0087]

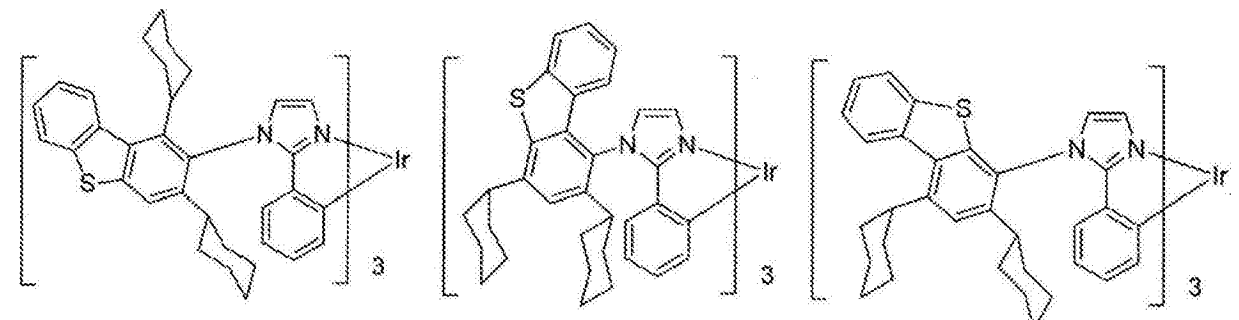


[0088] 化合物 19

化合物 20

化合物 21

[0089]

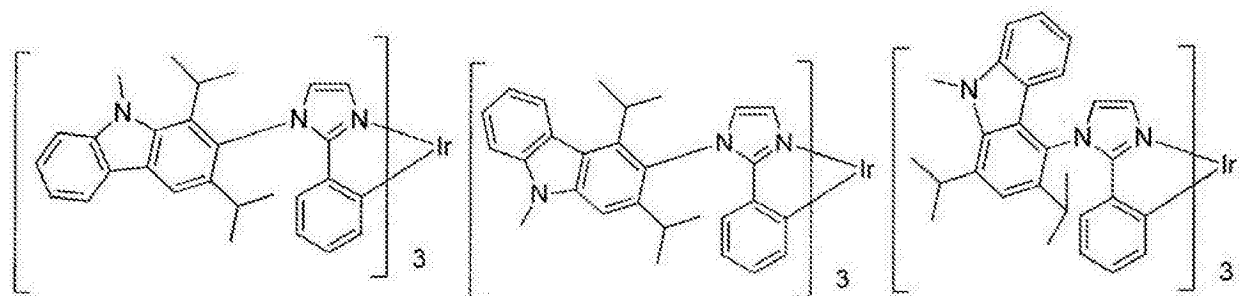


[0090] 化合物 22

化合物 23

化合物 24

[0091]

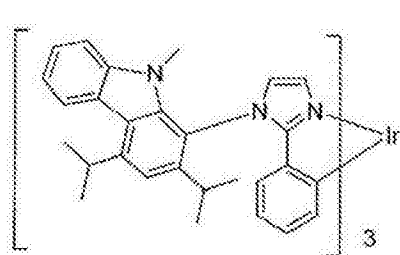


[0092] 化合物 25

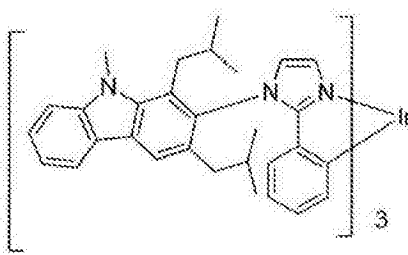
化合物 26

化合物 27

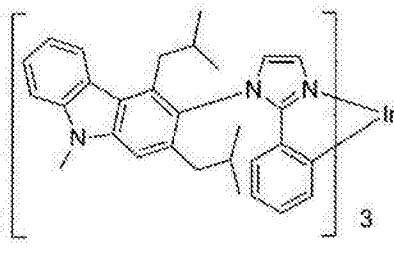
[0093]



[0094] 化合物 28

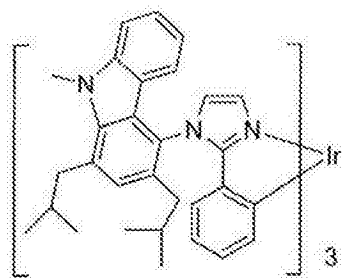


化合物 29

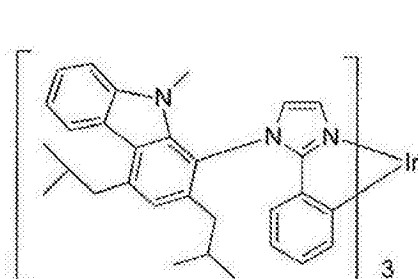


化合物 30

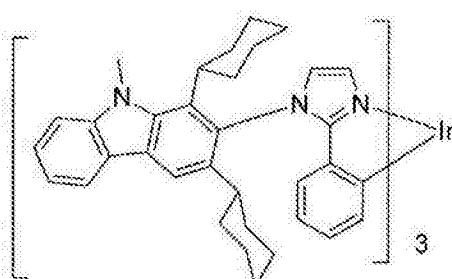
[0095]



[0096] 化合物 31

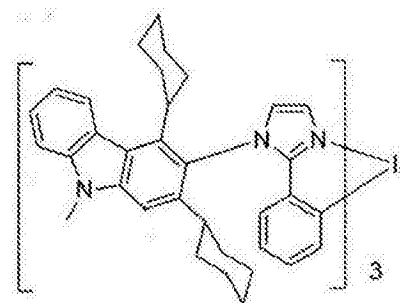


化合物 32

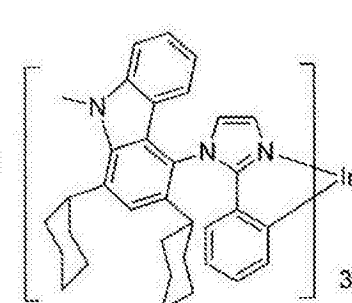


化合物 33

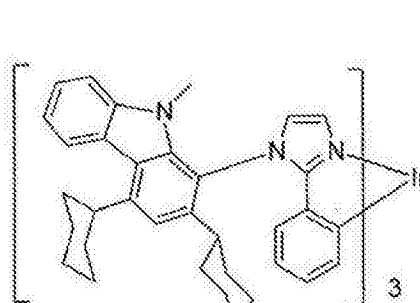
[0097]



[0098] 化合物 34

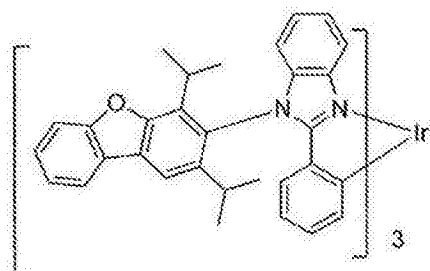


化合物 35

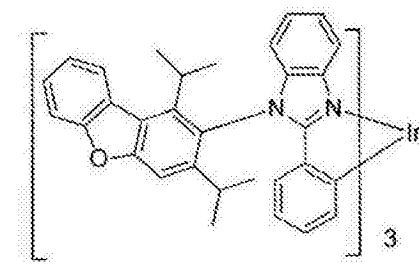


化合物 36

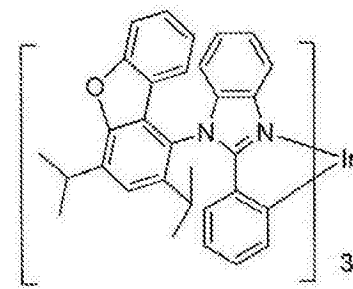
[0099]



[0100] 化合物 37

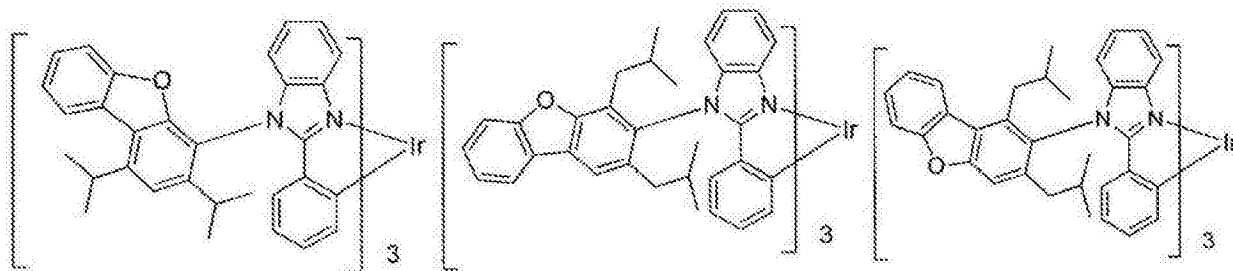


化合物 38



化合物 39

[0101]

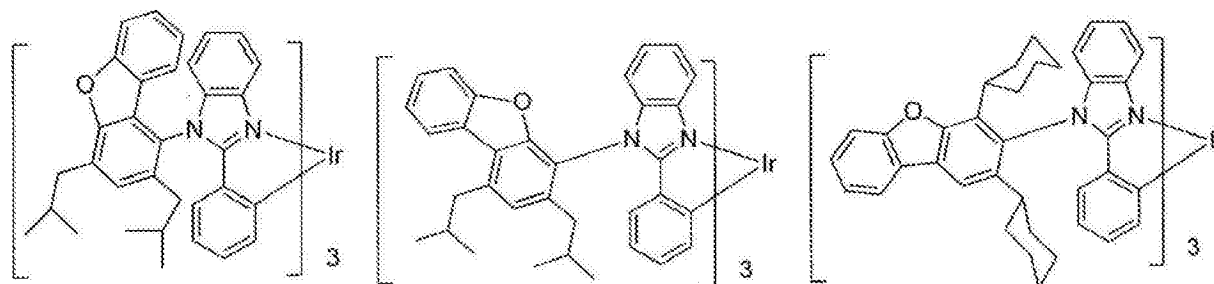


[0102] 化合物 40

化合物 41

化合物 42

[0103]

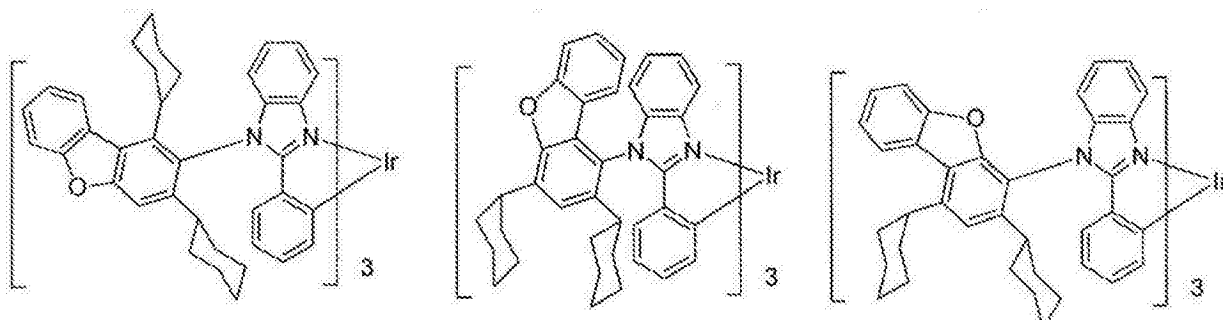


[0104] 化合物 43

化合物 44

化合物 45

[0105]

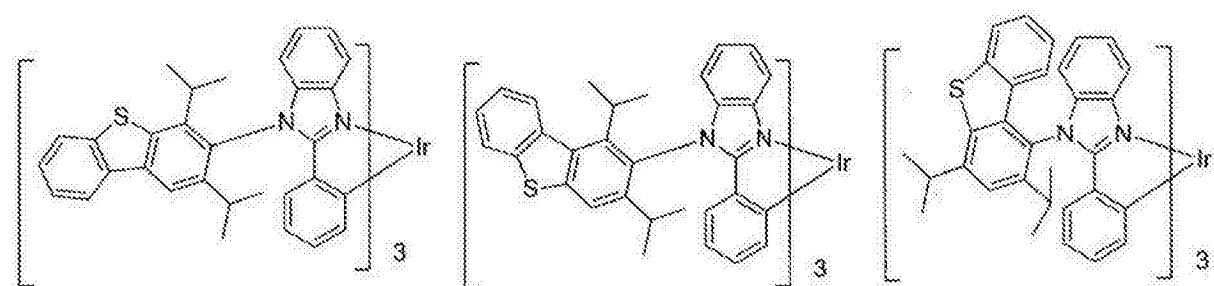


[0106] 化合物 46

化合物 47

化合物 48

[0107]

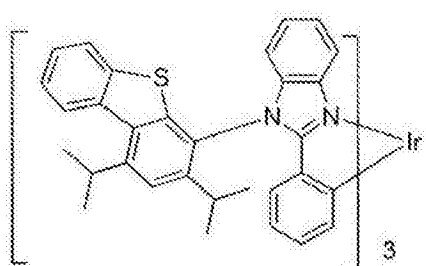


[0108] 化合物 49

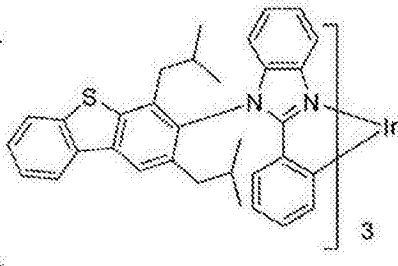
化合物 50

化合物 51

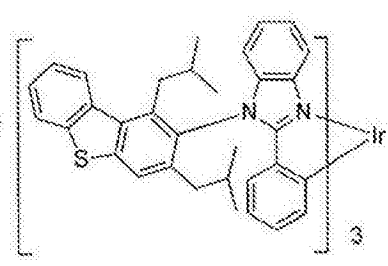
[0109]



[0110] 化合物 52

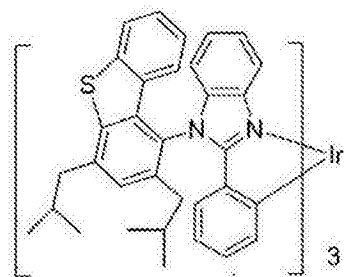


化合物 53

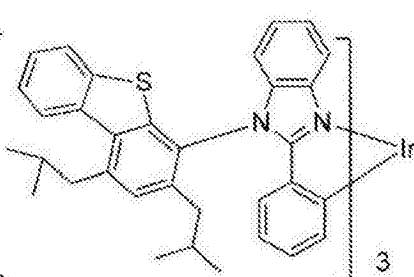


化合物 54

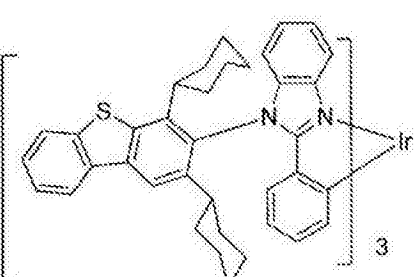
[0111]



[0112] 化合物 55

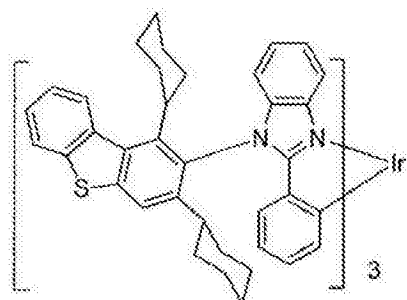


化合物 56

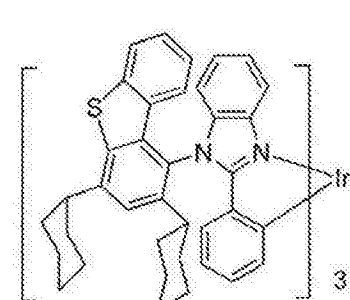


化合物 57

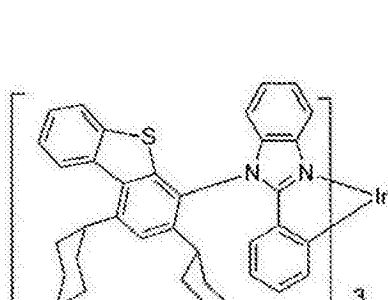
[0113]



[0114] 化合物 58

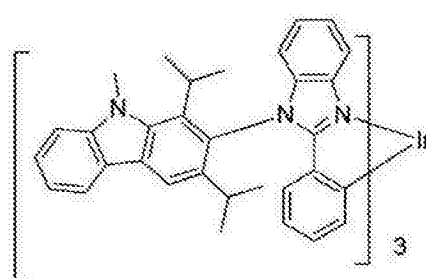


化合物 59

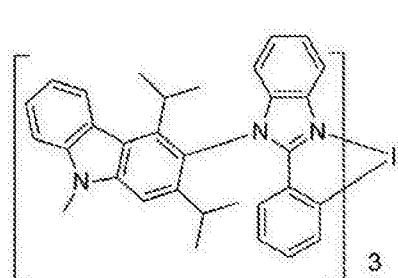


化合物 60

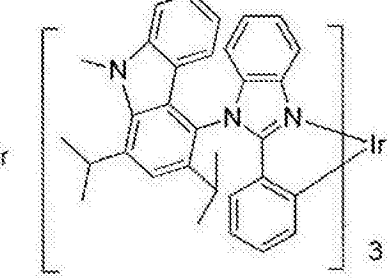
[0115]



[0116] 化合物 61

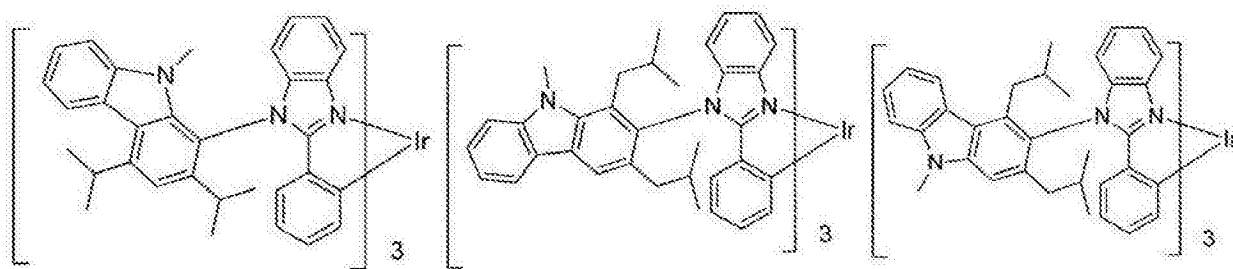


化合物 62



化合物 63

[0117]

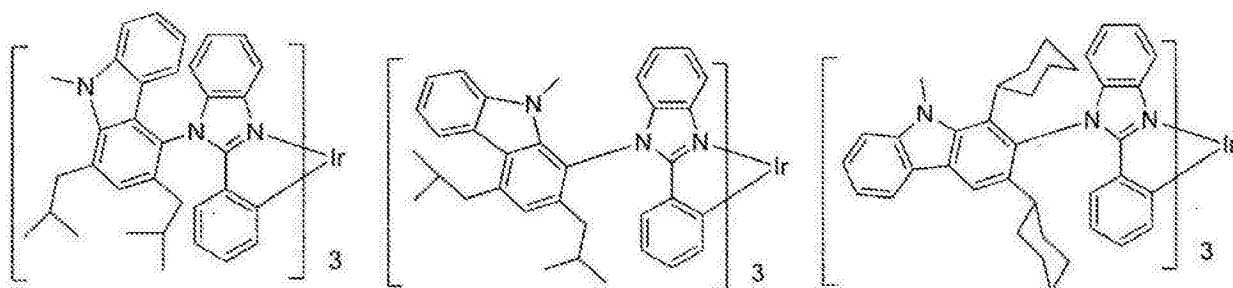


[0118] 化合物 64

化合物 65

化合物 66

[0119]

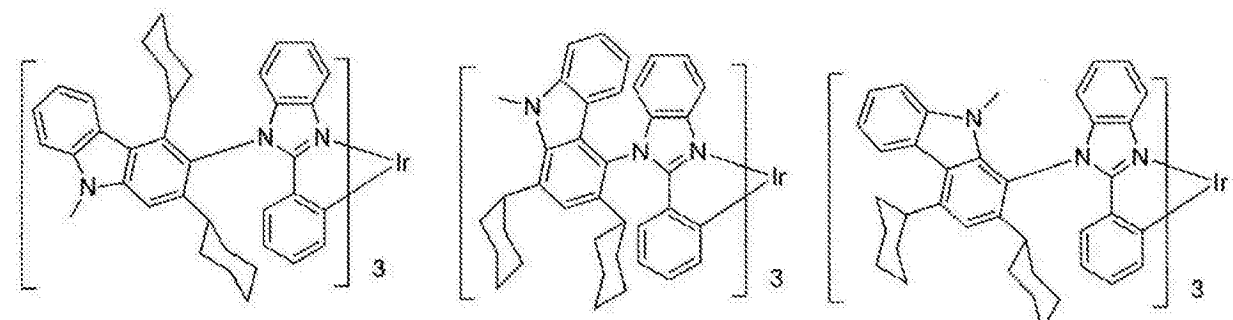


[0120] 化合物 67

化合物 68

化合物 69

[0121]

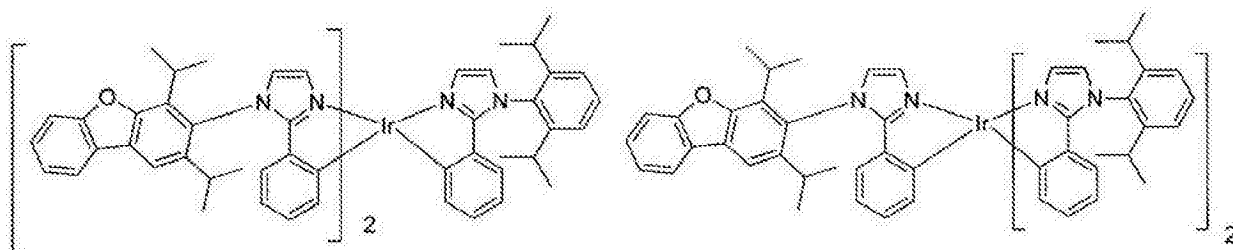


[0122] 化合物 70

化合物 71

化合物 72

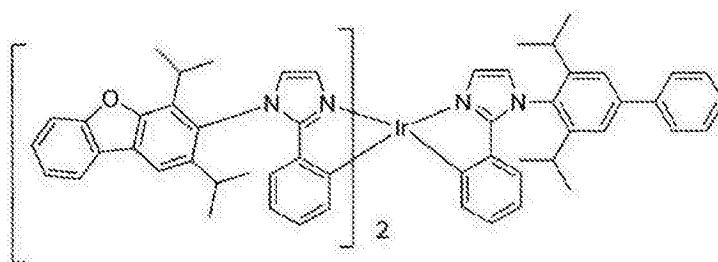
[0123]



[0124] 化合物 73

化合物 74

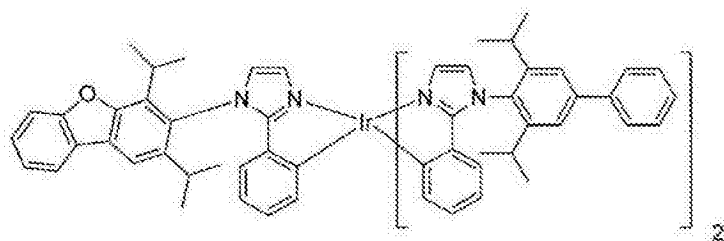
[0125]



[0126]

化合物 75

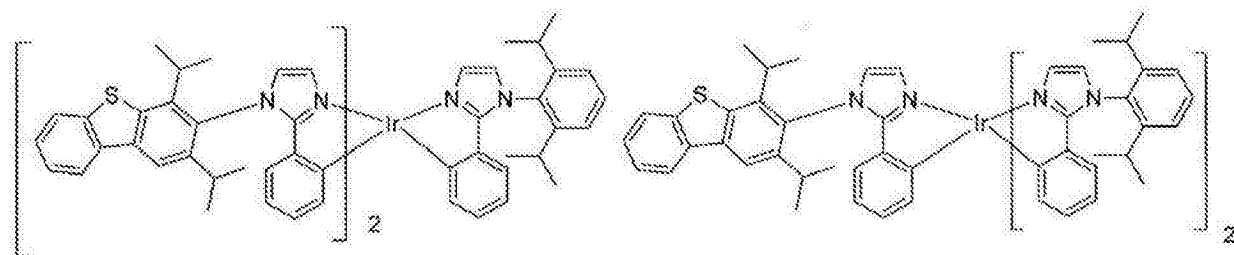
[0127]



[0128]

化合物 76

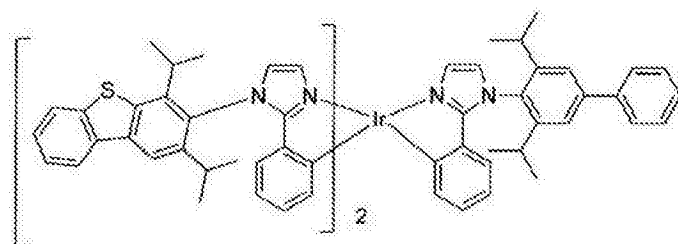
[0129]



[0130] 化合物 77

化合物 78

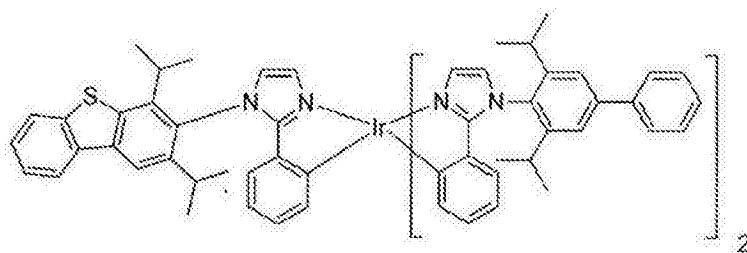
[0131]



[0132]

化合物 79

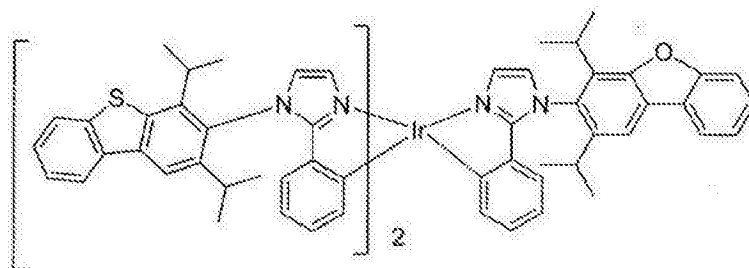
[0133]



[0134]

化合物 80

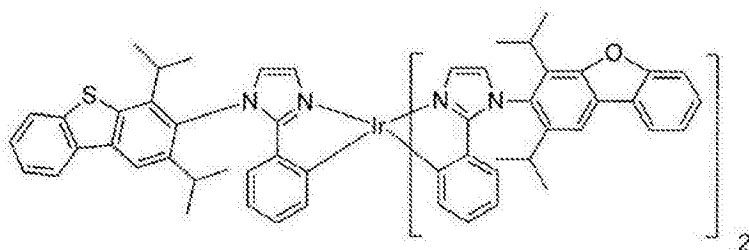
[0135]



[0136]

化合物 81

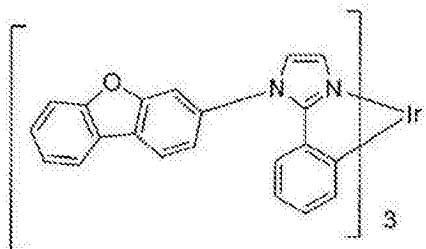
[0137]



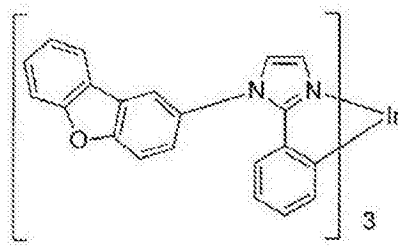
[0138]

化合物 82

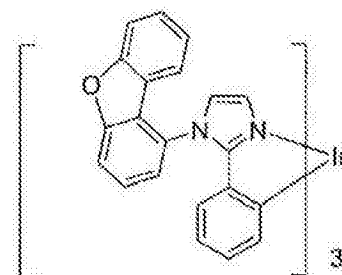
[0139]



[0140] 化合物 83

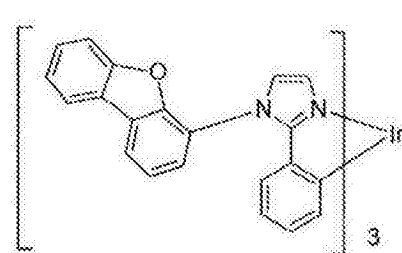


化合物 84

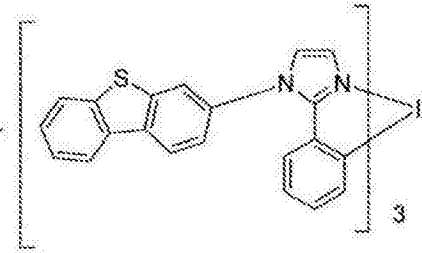


化合物 85

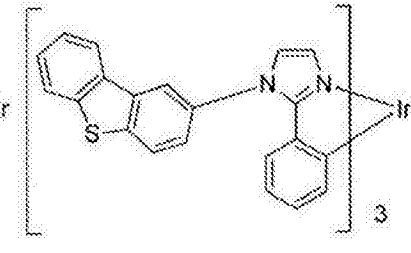
[0141]



[0142] 化合物 86

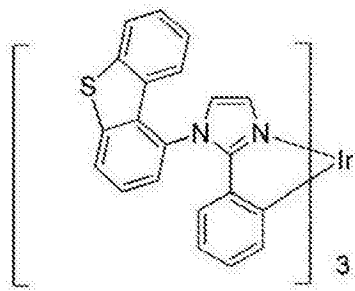


化合物 87

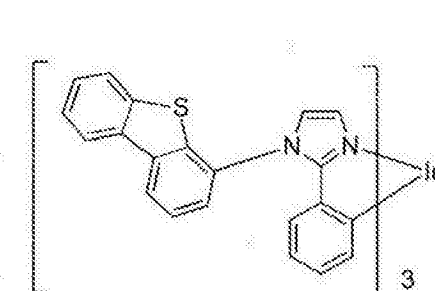


化合物 88

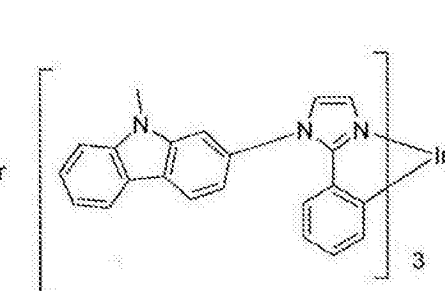
[0143]



[0144] 化合物 89

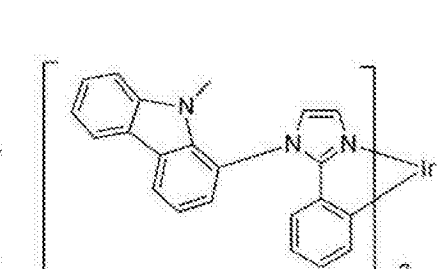
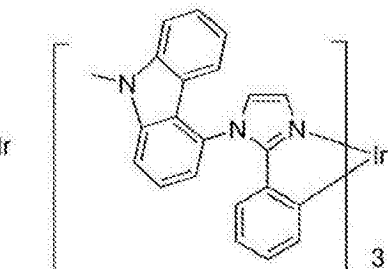
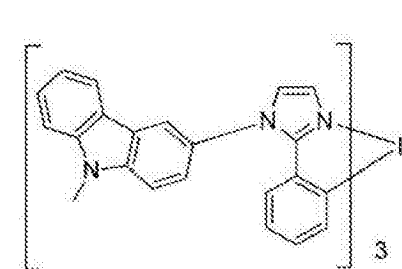


化合物 90



化合物 91

[0145]

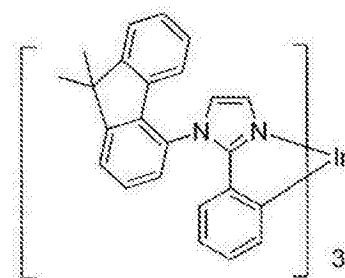
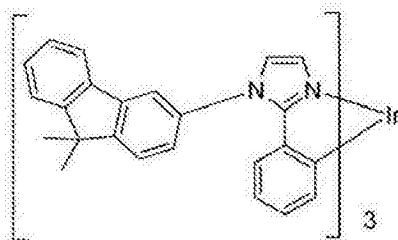
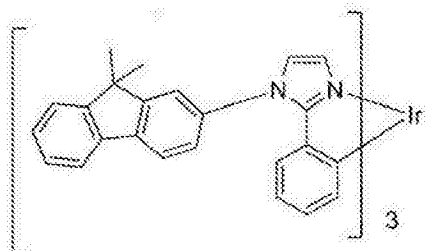


[0146] 化合物 92

化合物 93

化合物 94

[0147]

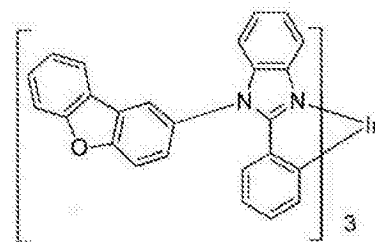
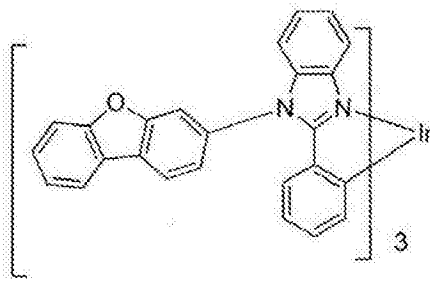
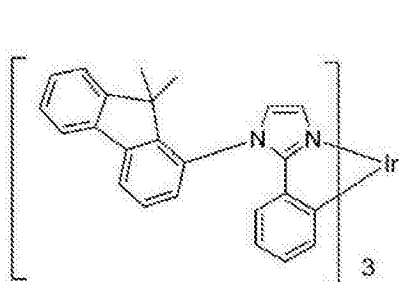


[0148] 化合物 95

化合物 96

化合物 97

[0149]

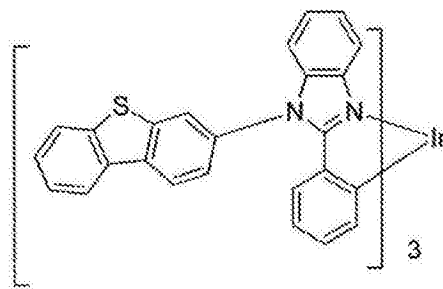
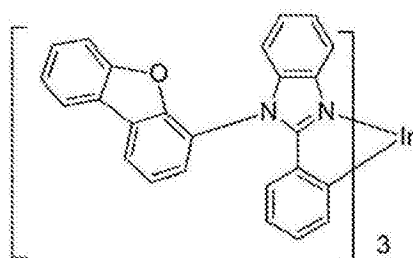
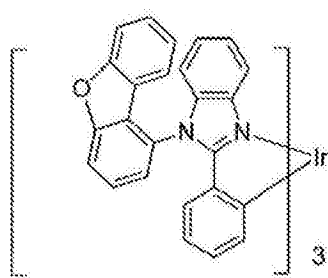


[0150] 化合物 98

化合物 99

化合物 100

[0151]

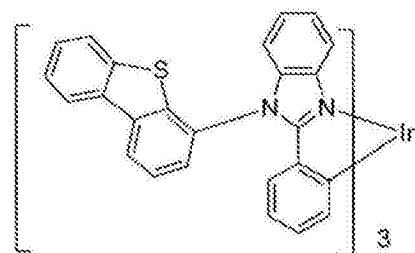
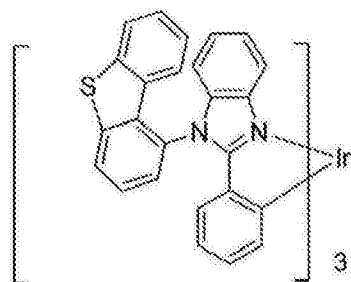
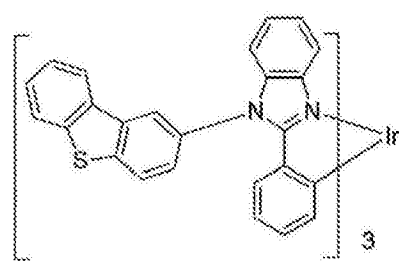


[0152] 化合物 101

化合物 102

化合物 103

[0153]

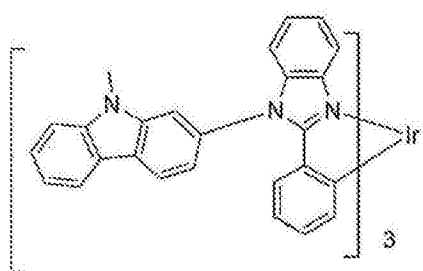


[0154] 化合物 104

化合物 105

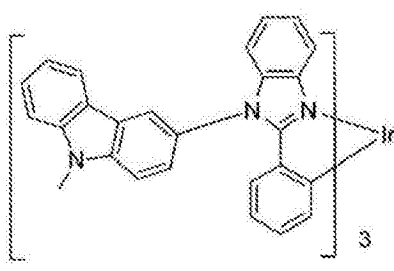
化合物 106

[0155]

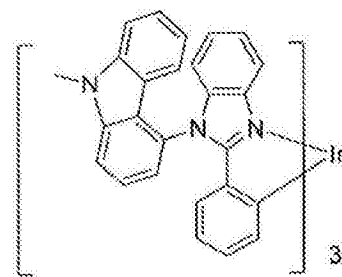


[0156] 化合物 107

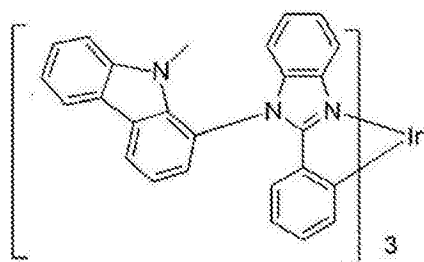
[0157]



化合物 108

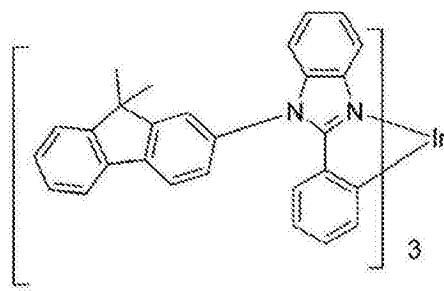


化合物 109



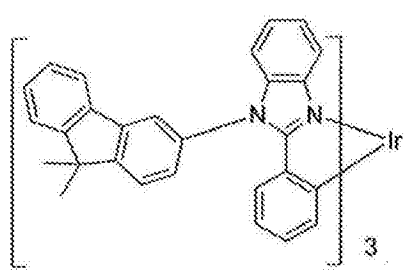
[0158]

化合物 110

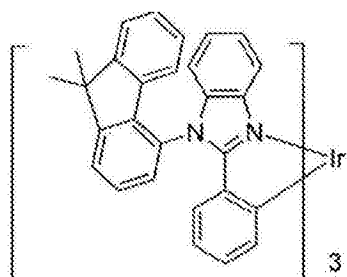


化合物 111

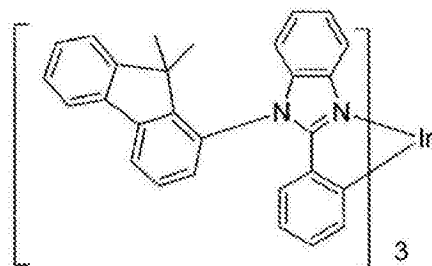
[0159]



[0160] 化合物 112



化合物 113

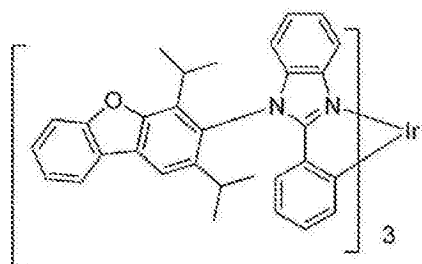


化合物 114

[0161] 一方面, R_A 稠合到 A 上。优选地, R_A 为芳基或杂芳基。更优选地, R_A 为咪唑。包含二苯并稠合 5 元环取代的苯并咪唑配体的化合物可具有尤其可取的性能, 例如改善的量子效率和稳定性。

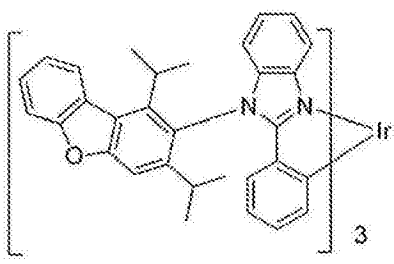
[0162] 包含二苯并稠合 5 元环取代的苯并咪唑配体的化合物包括选自以下的化合物:

[0163]

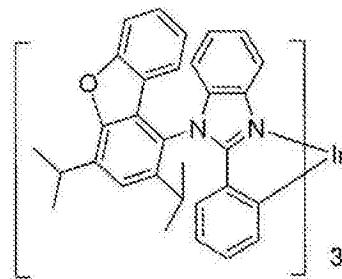


[0164] 化合物 37

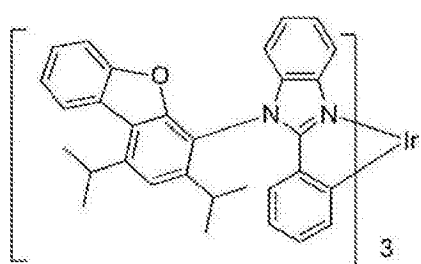
[0165]



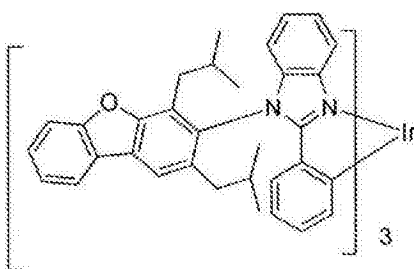
化合物 38



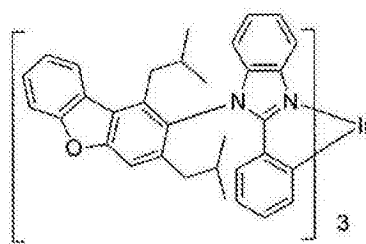
化合物 39



[0166] 化合物 40

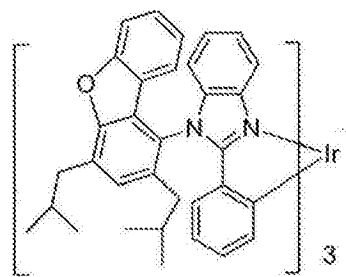


化合物 41

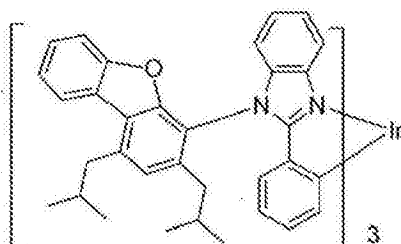


化合物 42

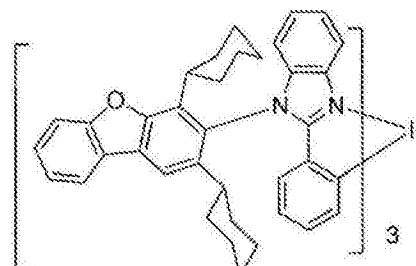
[0167]



[0168] 化合物 43

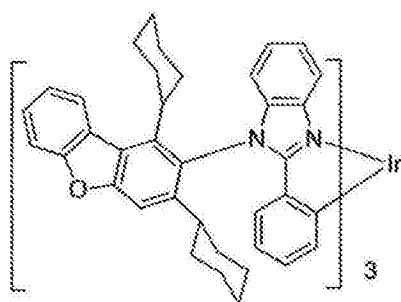


化合物 44

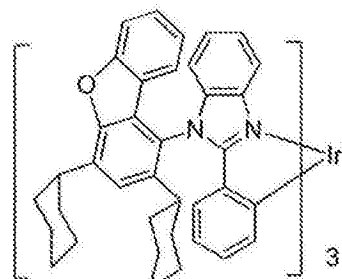


化合物 45

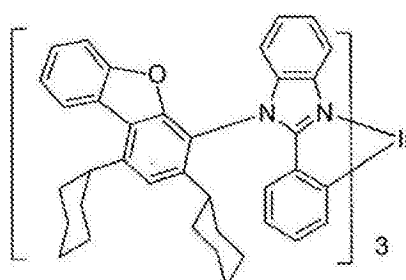
[0169]



[0170] 化合物 46

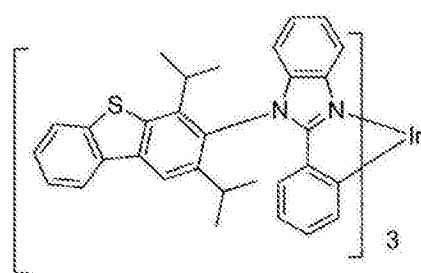


化合物 47

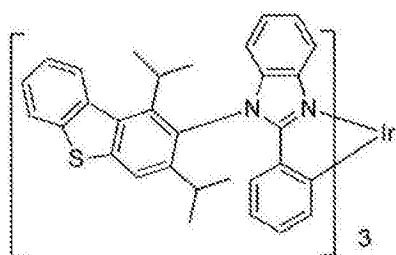


化合物 48

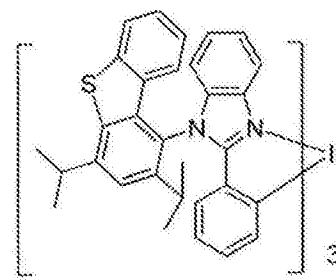
[0171]



[0172] 化合物 49

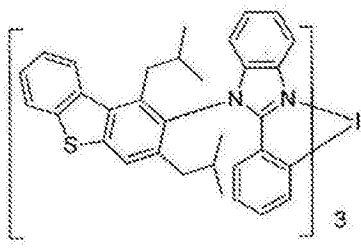
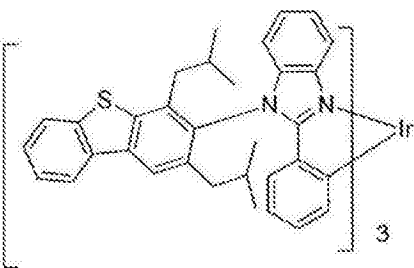
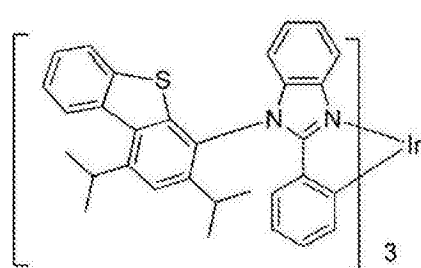


化合物 50



化合物 51

[0173]

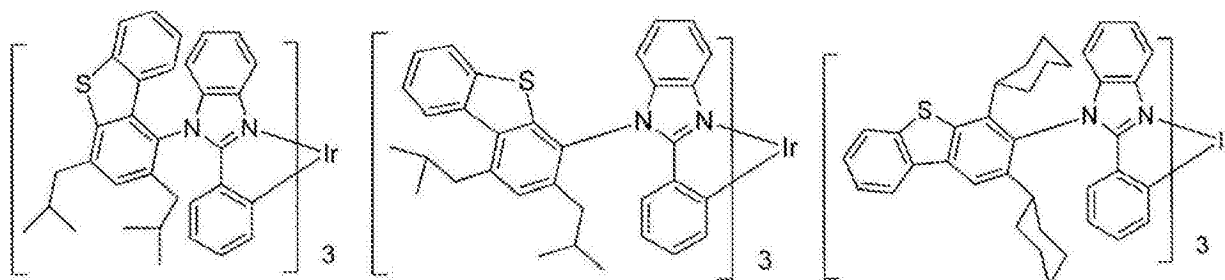


[0174] 化合物 52

化合物 53

化合物 54

[0175]

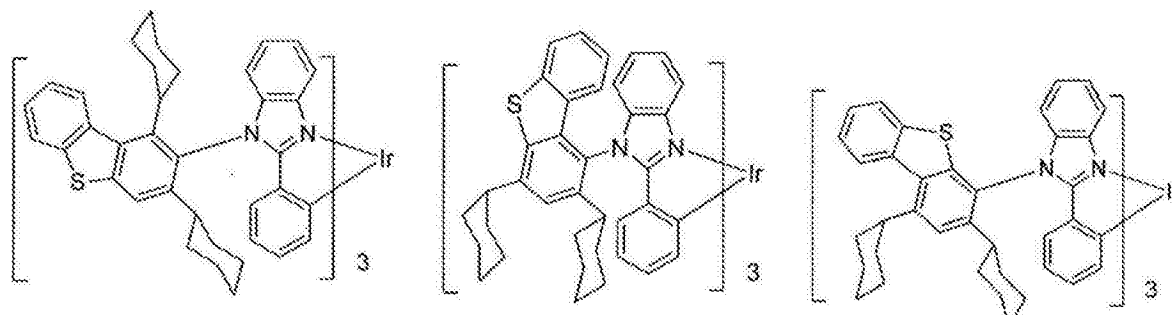


[0176] 化合物 55

化合物 56

化合物 57

[0177]

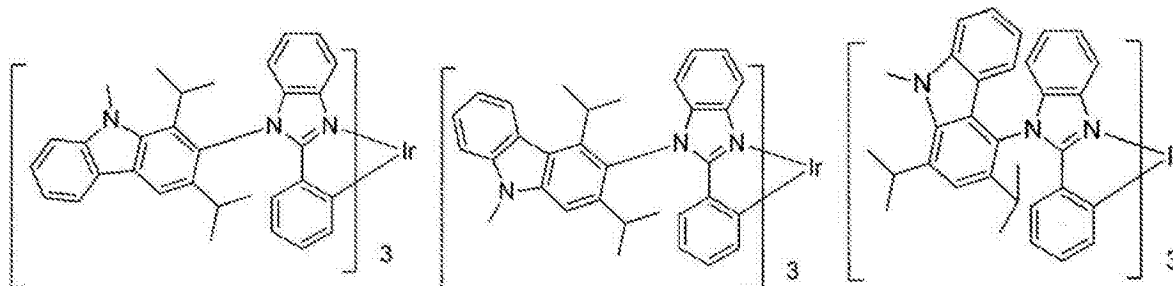


[0178] 化合物 58

化合物 59

化合物 60

[0179]

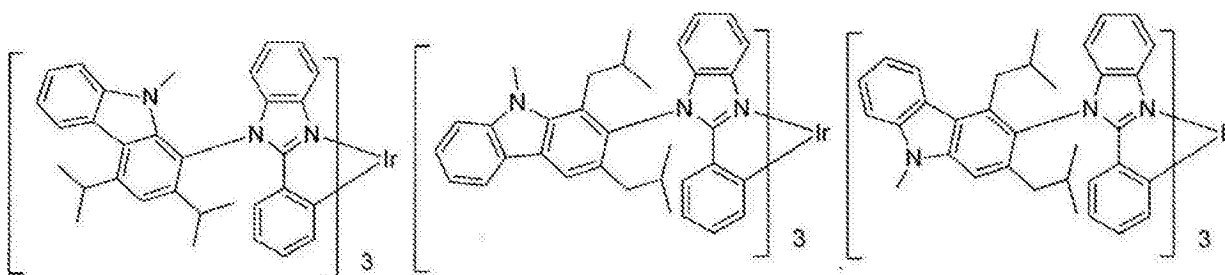


[0180] 化合物 61

化合物 62

化合物 63

[0181]

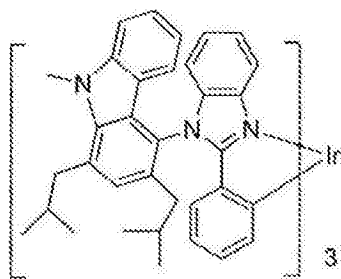


[0182] 化合物 64

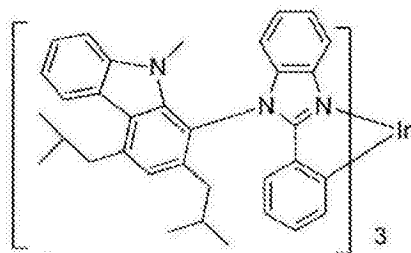
化合物 65

化合物 66

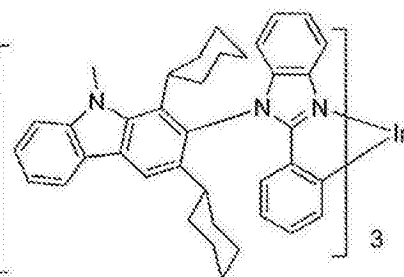
[0183]



[0184] 化合物 67

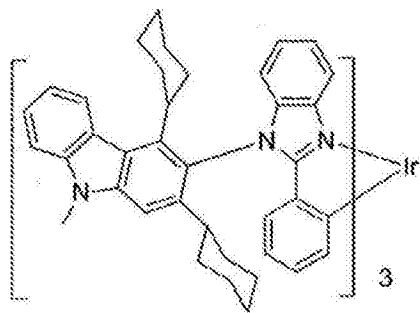


化合物 68

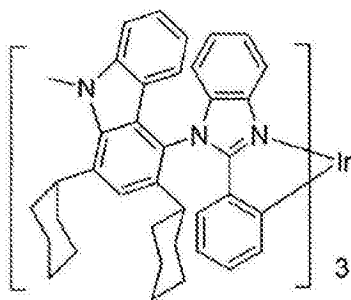


化合物 69

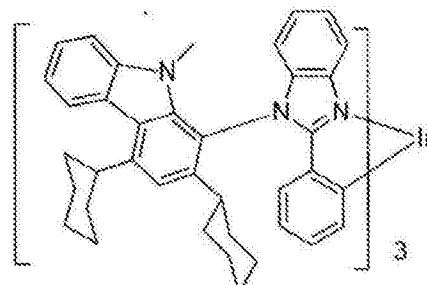
[0185]



[0186] 化合物 70



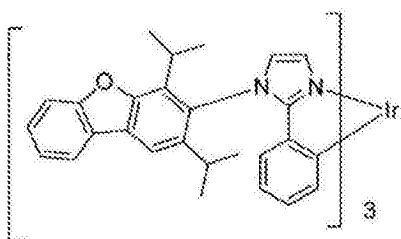
化合物 71



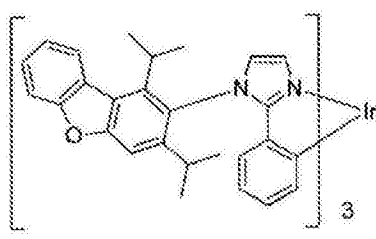
化合物 72

[0187] 一方面,该化合物包含其中 X 为 O 的配体 L。包含二苯并呋喃配体的化合物包括选自以下的化合物:

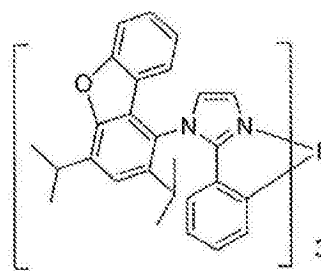
[0188]



[0189] 化合物 1

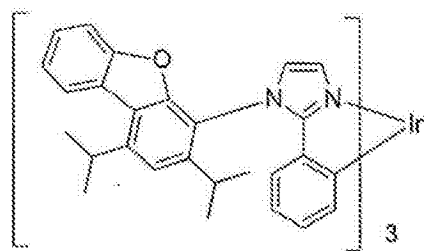


化合物 2

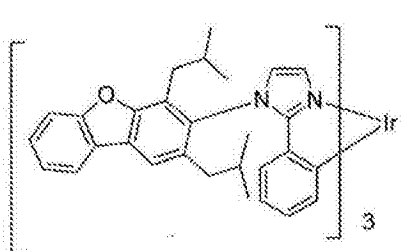


化合物 3

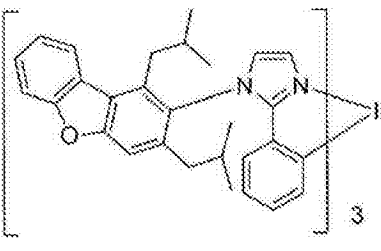
[0190]



[0191] 化合物 4

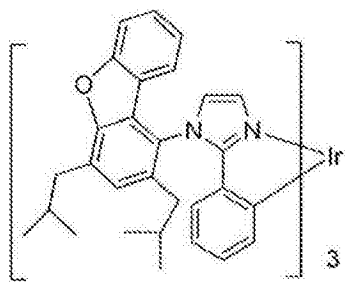


化合物 5

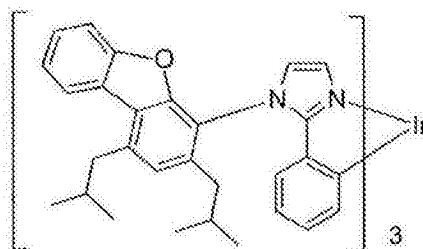


化合物 6

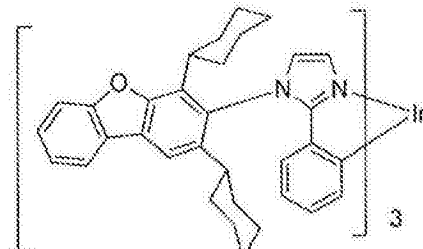
[0192]



[0193] 化合物 7

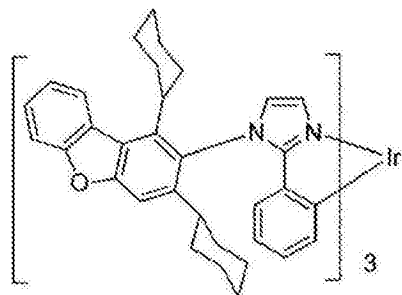


化合物 8

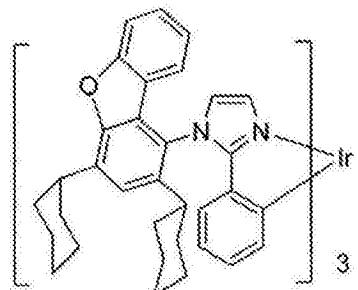


化合物 9

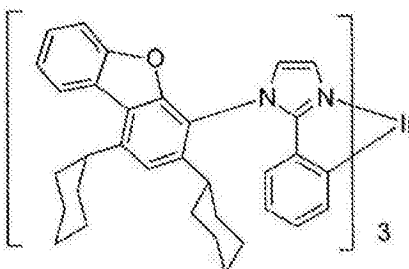
[0194]



[0195] 化合物 10

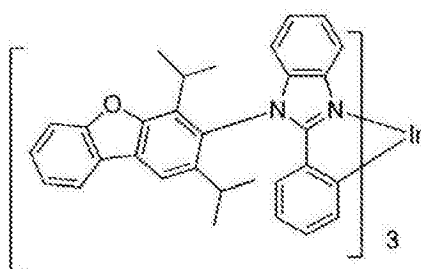


化合物 11

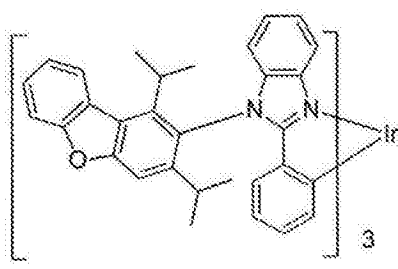


化合物 12

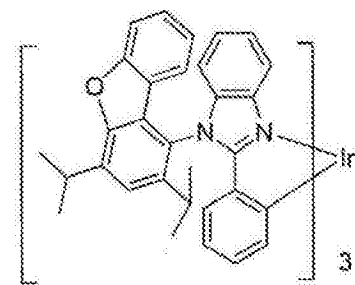
[0196]



[0197] 化合物 37

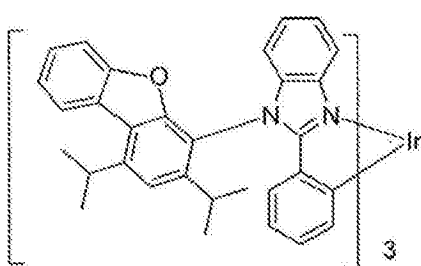


化合物 38

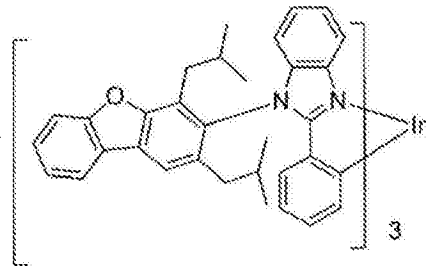


化合物 39

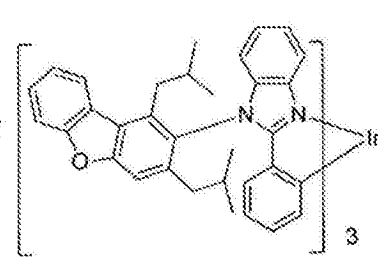
[0198]



[0199] 化合物 40

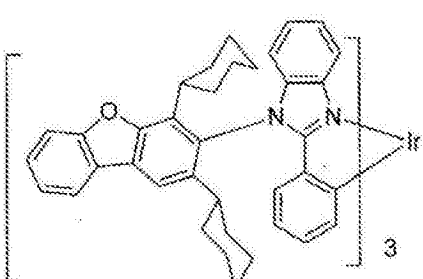
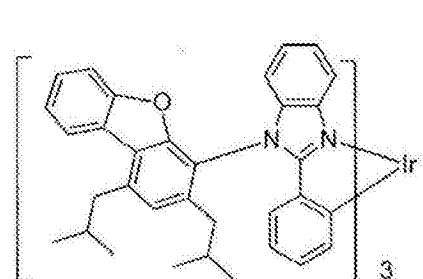
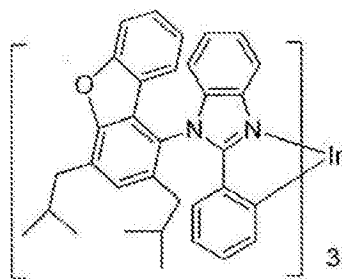


化合物 41



化合物 42

[0200]

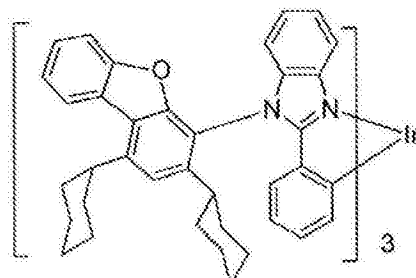
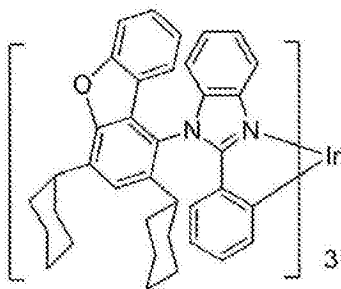
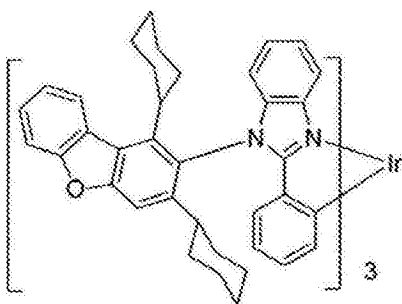


[0201] 化合物 43

化合物 44

化合物 45

[0202]



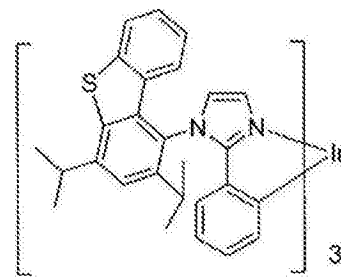
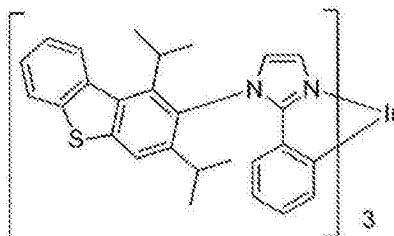
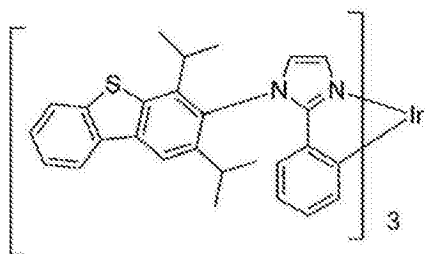
[0203] 化合物 46

化合物 47

化合物 48

[0204] 一方面,该化合物包含其中 X 为 S 的配体 L。包含二苯并噻吩配体的化合物包括选自以下的化合物:

[0205]

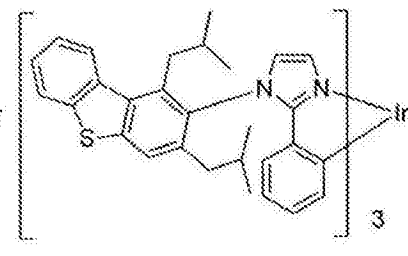
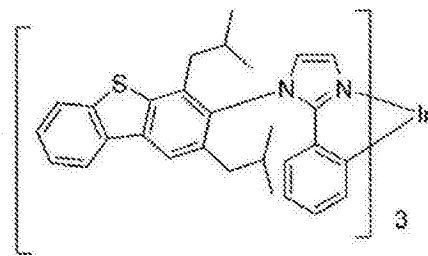
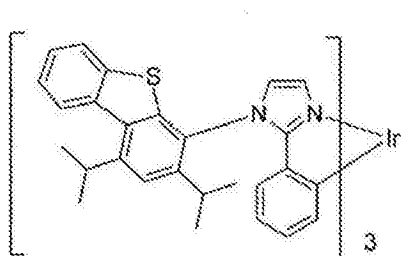


[0206] 化合物 13

化合物 14

化合物 15

[0207]

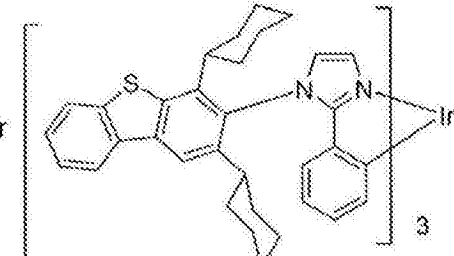
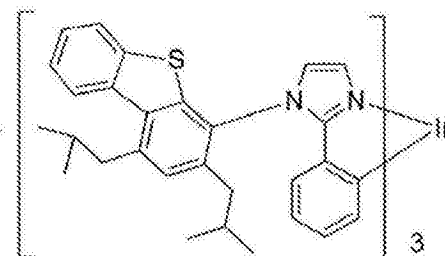
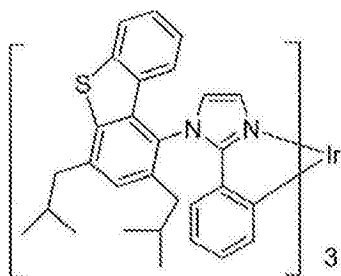


[0208] 化合物 16

化合物 17

化合物 18

[0209]

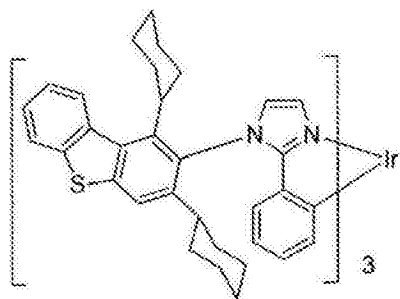


[0210] 化合物 19

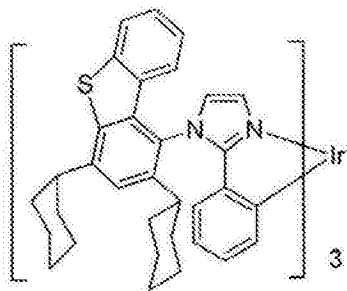
化合物 20

化合物 21

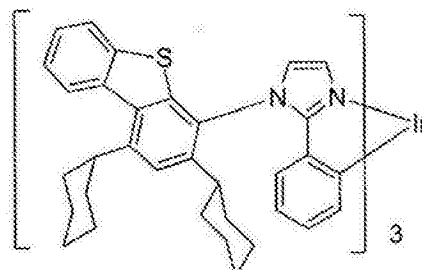
[0211]



[0212] 化合物 22

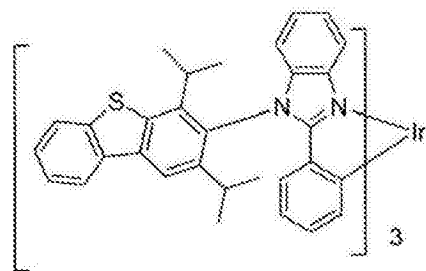


化合物 23

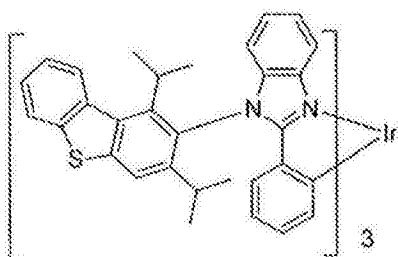


化合物 24

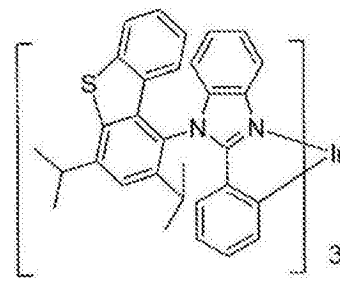
[0213]



[0214] 化合物 49

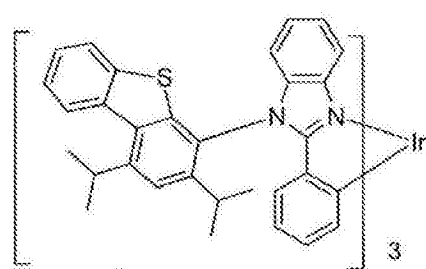


化合物 50

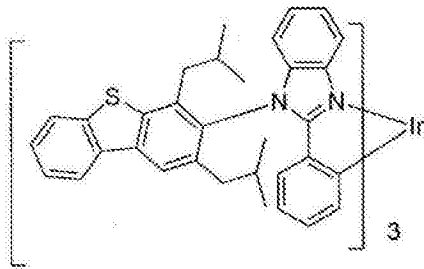


化合物 51

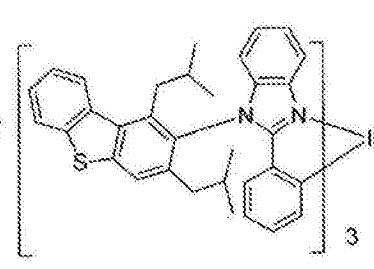
[0215]



[0216] 化合物 52

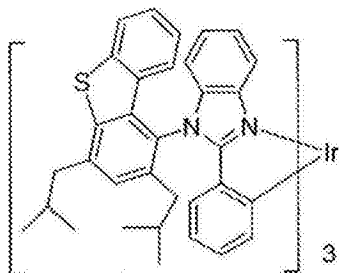


化合物 53

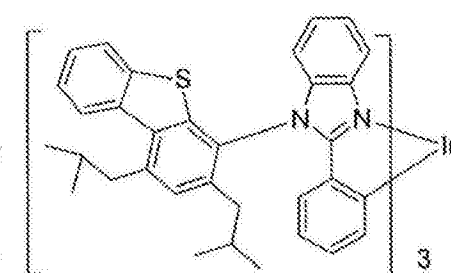


化合物 54

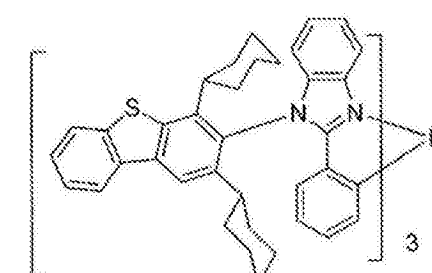
[0217]



[0218] 化合物 55

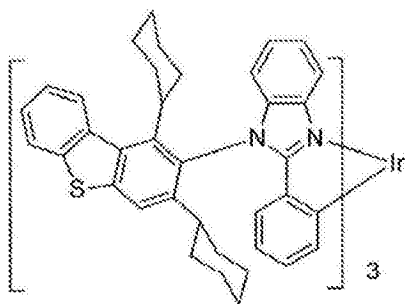


化合物 56

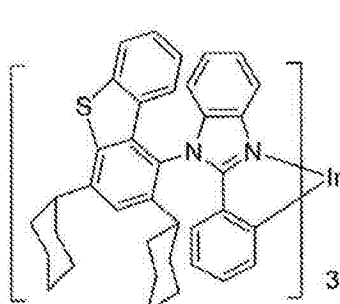


化合物 57

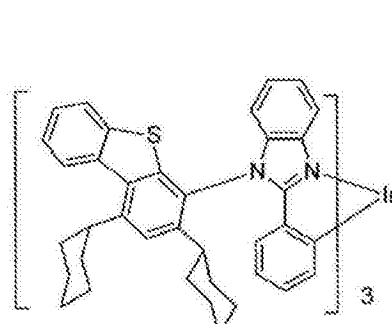
[0219]



[0220] 化合物 58



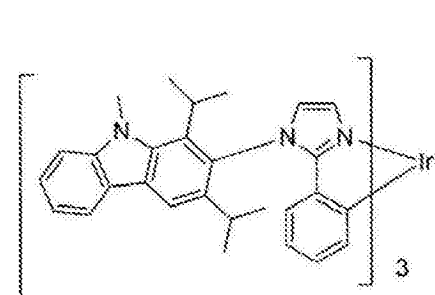
化合物 59



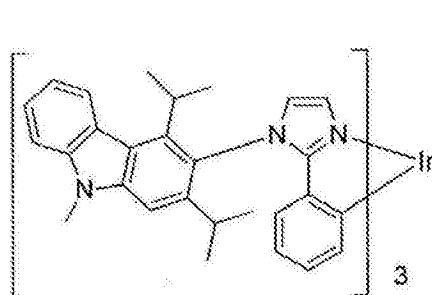
化合物 60

[0221] 一方面, 该化合物包含其中 X 为 NR 的配体 L。包含咪唑配体的化合物包括选自以下的化合物:

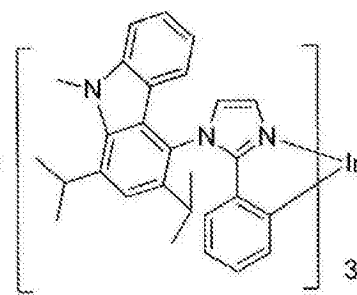
[0222]



[0223] 化合物 25

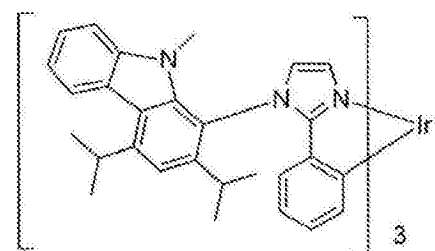


化合物 26

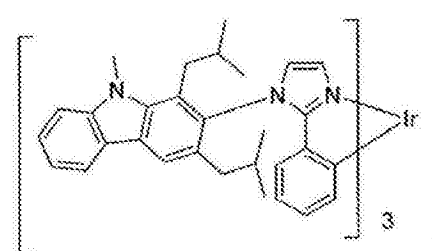


化合物 27

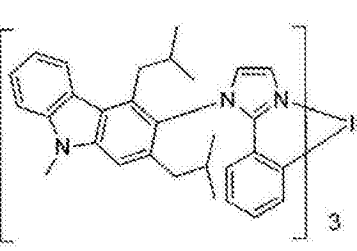
[0224]



[0225] 化合物 28

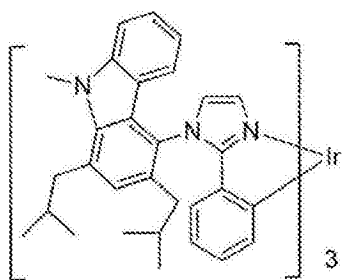


化合物 29

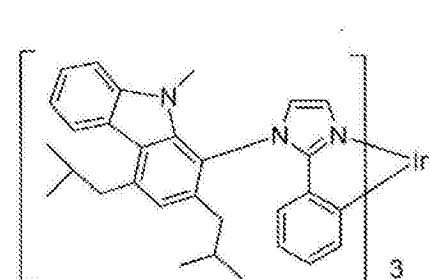


化合物 30

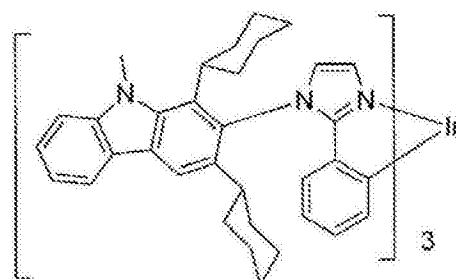
[0226]



[0227] 化合物 31

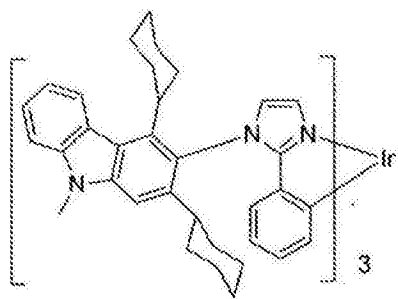


化合物 32

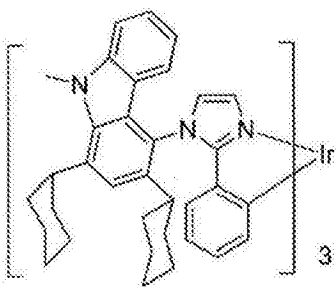


化合物 33

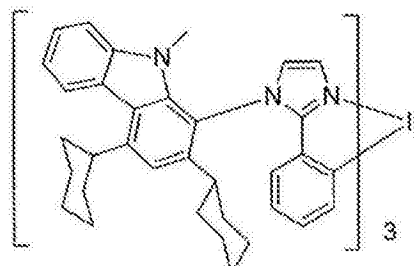
[0228]



[0229] 化合物 34

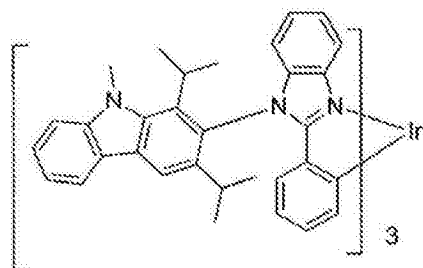


化合物 35

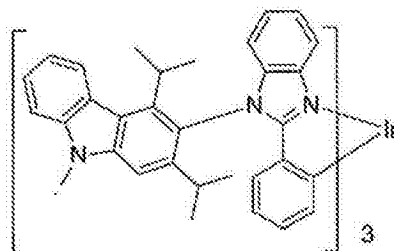


化合物 36

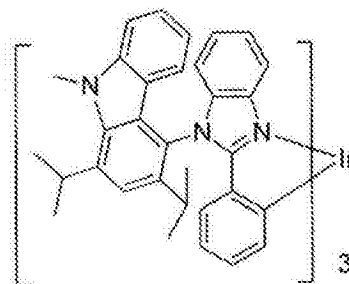
[0230]



[0231] 化合物 61

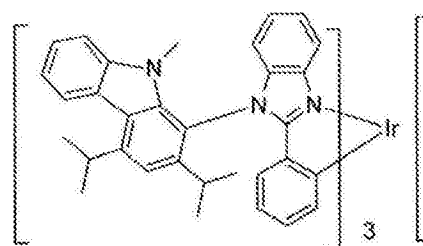


化合物 62

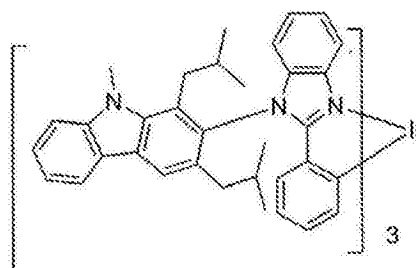


化合物 63

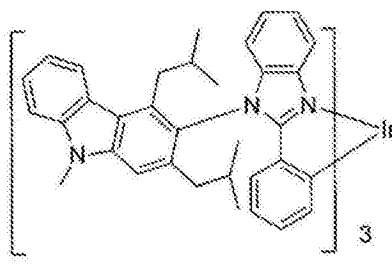
[0232]



[0233] 化合物 64

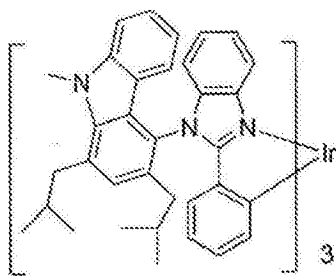


化合物 65

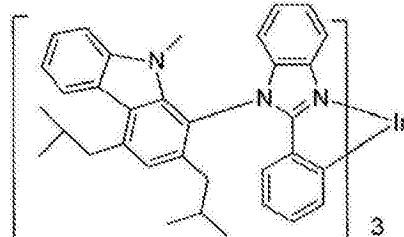


化合物 66

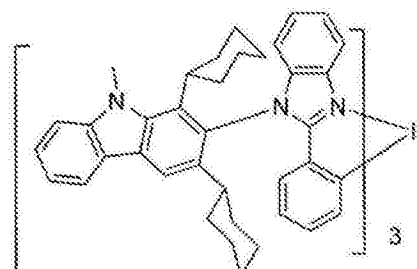
[0234]



[0235] 化合物 67

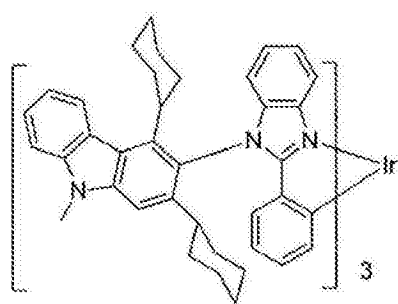


化合物 68

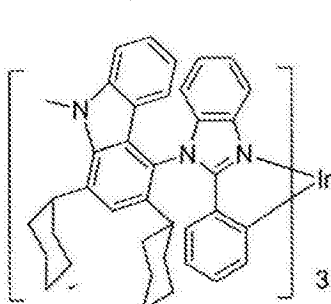


化合物 69

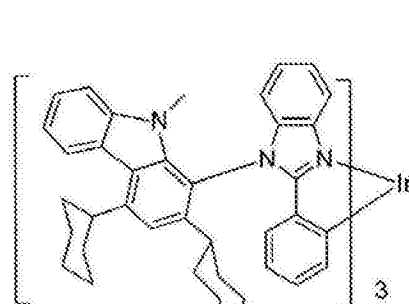
[0236]



[0237] 化合物 70



化合物 71



化合物 72

[0238] 提供了包含有机发光器件的第一器件。该有机发光器件进一步包含阳极、阴极和位于该阳极和该阴极之间的有机层，该有机层包含如上所述的包含式 I 配体 L 的化合物。对于包含式 I 配体 L 的化合物描述为优选的取代基选择对于在包含化合物的器件中的使用也是优选的，所述化合物包含式 I 配体 L。这些选择包括对于 B、M、R_C、R_A和 X 所述的那些。

[0239] A 和 B 各自独立地为 5 元或 6 元碳环或杂环。优选地，B 为苯基。R_A、R_B、R_C和 R_D表示单、二、三或四取代。R_A、R_B、R_C和 R_D独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基。R_A、R_B、R_C和 R_D任选地稠合。X 选自 CRR'、NR、O 和 S。R 和 R' 独立地选自烷基和芳基。配体 L 与具有大于 40 的原子序数的金属 M 配合。优选地，M 为 Ir。

[0240] 一方面，该第一器件为消费产品。在一个特定的方面，该第一器件为有机发光器件。在另一个特定的方面，该第一器件为显示器。

[0241] 一方面，该化合物为均配位的。如上所述，均配位化合物可具有很多期望的性能。均配位化合物的实例非限制性地包括化合物 1-72 和化合物 83-114。另一方面，该化合物为杂配位的，并且该化合物中的所有配体 L 均具有式 I。再一方面，该化合物为杂配位的，并且该化合物中的至少一个配体 L 具有式 I。这些化合物的实例非限制性地包括化合物 73-82。如上所述，可以有利地使用杂配位化合物。

[0242] 一方面，R_C为两个烷基取代基。另一方面，R_C为具有 3 个或更多个碳原子的两个烷基取代基。

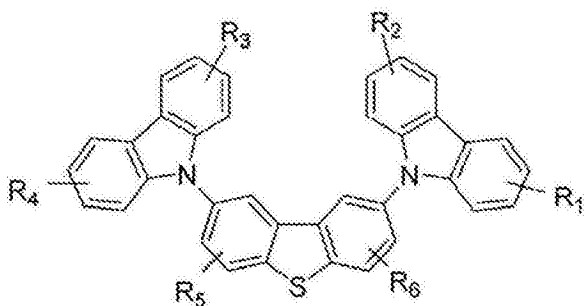
[0243] 含有 R_C的环可以在与 A 连接的碳原子的邻位具有其它取代基。一方面，含有 R_C的环在与 A 连接的碳原子的邻位之一上被取代。另一方面，含有 R_C的环具有位于与 A 连接的碳原子的多个邻位上的两个取代基。这些化合物可以包括例如化合物 1、2 和 4-6。再一方面，含有 R_C的环具有位于与 A 连接的碳原子的一个邻位上的一个取代基，并且与 A 连接的碳原子的另一个邻位被取代的二苯并结构部分占据。这些化合物可以包括例如化合物 3、7 和 11。

[0244] 一方面，R_C为氢。

[0245] 提供了特定的器件，其中该器件包含选自化合物 1- 化合物 114 的化合物。

[0246] 此外，提供了器件，其中该有机层为发光层并且包含式 I 配体 L 的化合物为发光掺杂剂。此外，该有机层进一步包含主体。优选地，该主体具有下式：

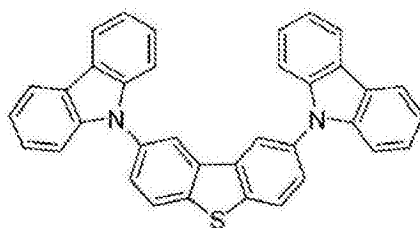
[0247]

式 II。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅和 R₆独立地选

自氢、烷基和芳基。

[0248] 最优选地,该主体为:

[0249]



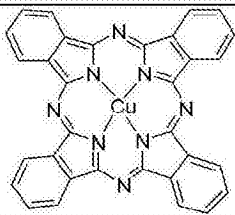
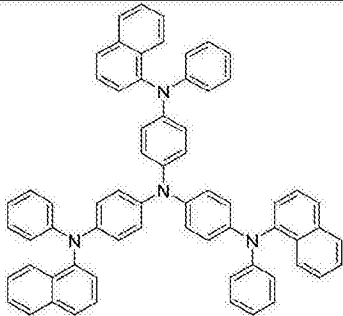
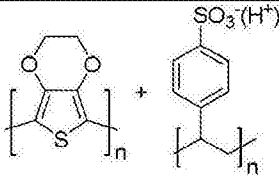
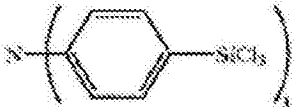
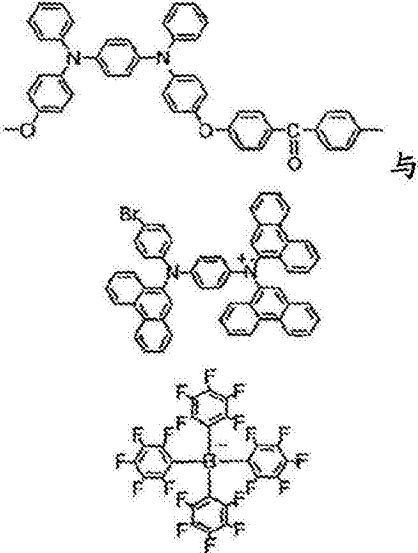
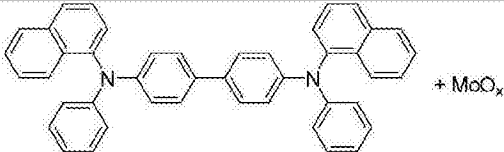
H1

[0250] 本文中所述的可以用于有机发光器件中的特定层的材料可以与器件中存在的多种其它材料组合使用。例如,本文中公开的发光掺杂剂可以与多种主体、传输层、阻挡层、注入层、电极和可以存在的其它层组合使用。所述的或下述的材料是可以与本文中公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例,本领域技术人员可以容易地查阅文献来确定可以组合使用的其它材料。

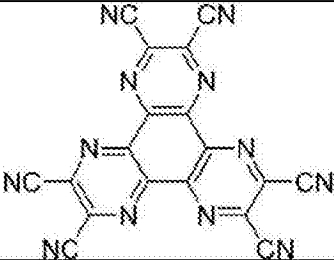
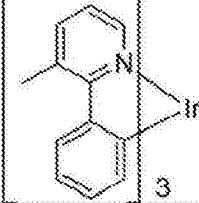
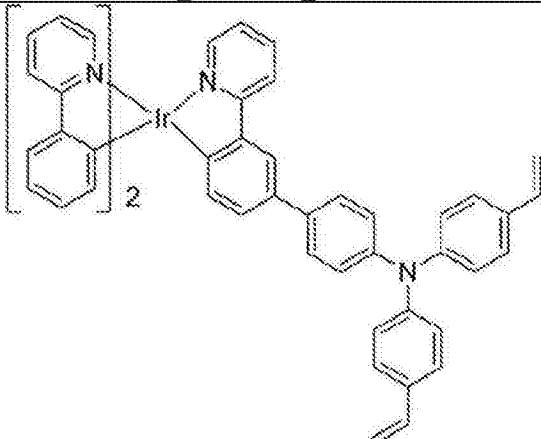
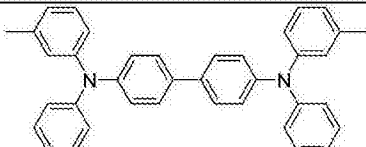
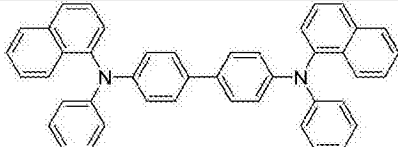
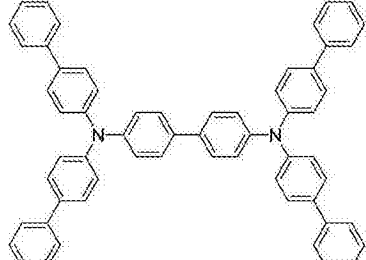
[0251] 除了本文中公开的材料,和/或与本文中公开的材料相组合,可以在 OLED 中使用很多空穴注入材料、空穴传输材料、主体材料、掺杂剂材料、激子/空穴阻挡层材料、电子传输和电子注入材料。可以在 OLED 中与本文中公开的材料组合使用的材料的非限制性实例列于下表 1 中。表 1 列举了非限制性的材料类别、每一类化合物的非限制性实例和公开这些材料的文献。

[0252] 表 1

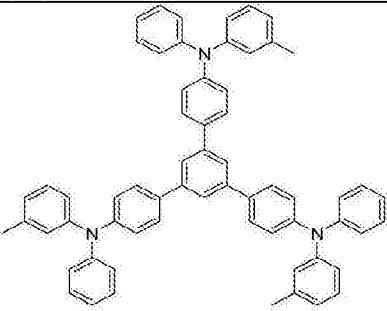
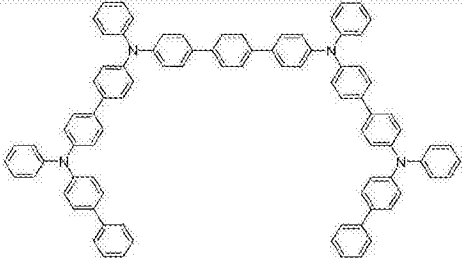
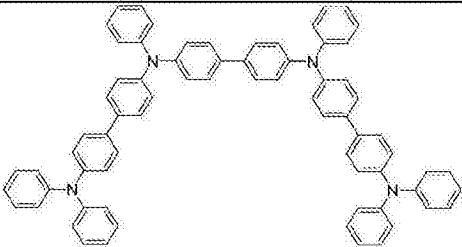
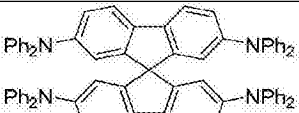
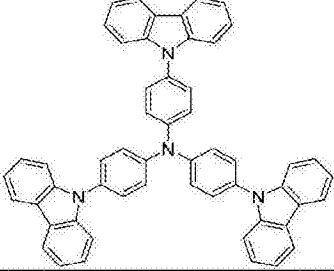
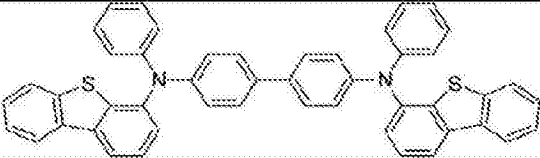
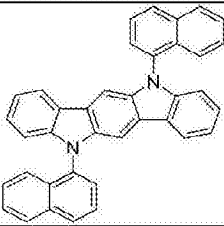
[0253]

材料	材料的实例	文献
空穴注入材料		
酞菁和卟啉化合物		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
星放射状三芳胺		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF _x 含氟烃聚合物	$\left[\text{CH}_2\text{F}_y \right]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
导电聚合物 (例如 PEDOT:PSS、聚苯胺、聚噻吩)		Synth. Met. 87, 171 (1997) WO2007002683
膦酸和硅烷 SAMs		US20030162053
三芳胺或聚噻吩聚合物与导电掺杂剂		EA01725079A1
与金属氧化物例如钼和钨的氧化物配合的芳胺		SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009

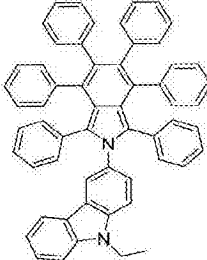
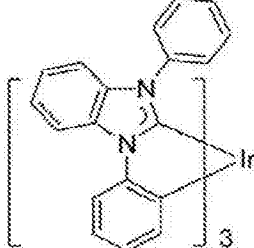
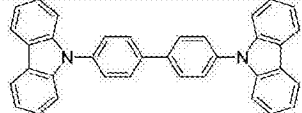
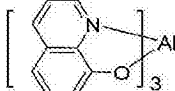
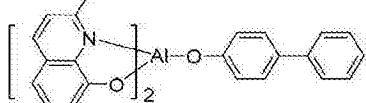
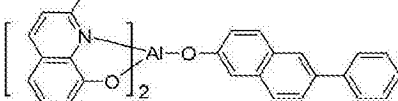
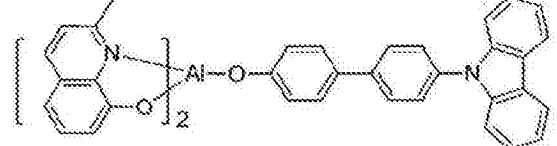
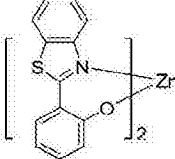
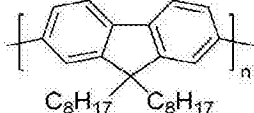
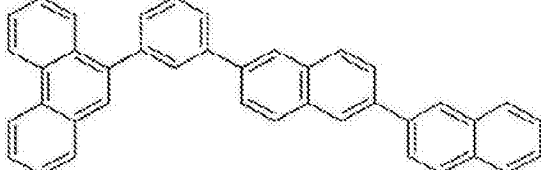
[0254]

材料	材料的实例	文献
p 型半导体有机配合物		US20020158242
金属有机金属配合物		US20060240279
可交联化合物		US20080220265
空穴传输材料		
三芳胺 (例如 TPD、 α -NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US5061569
		EP650955

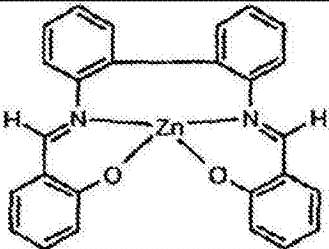
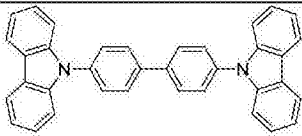
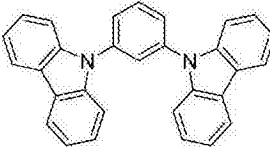
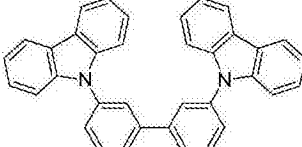
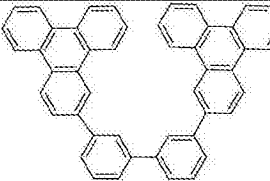
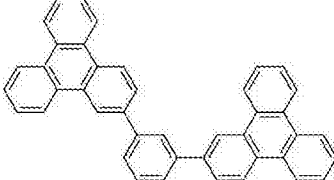
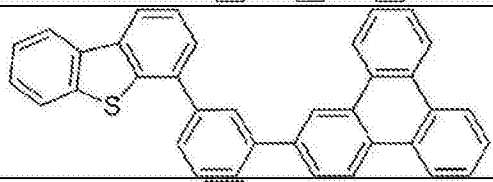
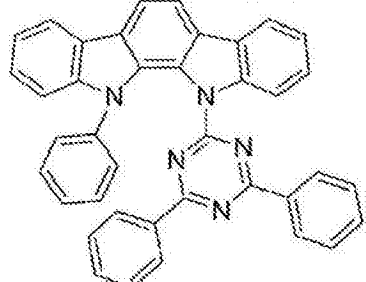
[0255]

材料	材料的实例	文献
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
螺芴核上的三芳胺		Synth. Met. 91, 209 (1997)
芳胺咔唑化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994) US20080124572
具有(二)苯并噻吩/ (二)苯并呋喃的三芳胺		US20070278938 US20080106190
吲哚并咔唑		Synth. Met. 111, 421 (2000)

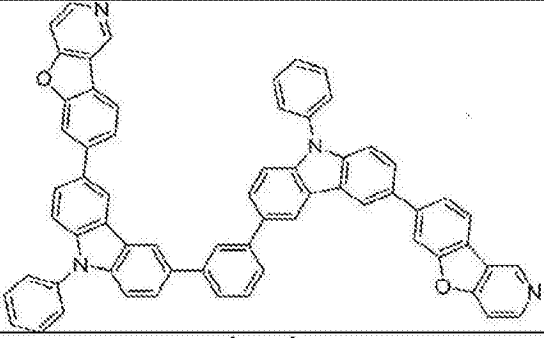
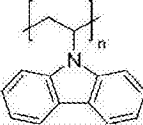
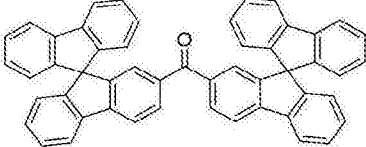
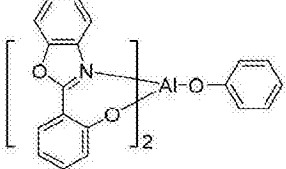
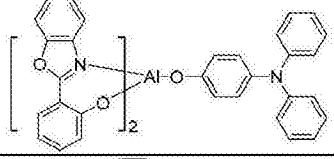
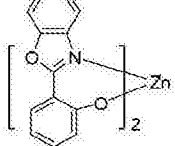
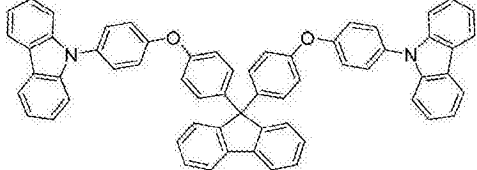
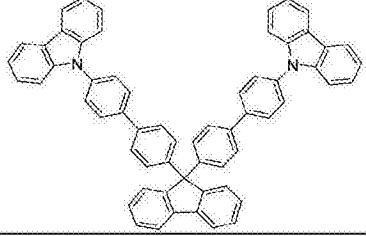
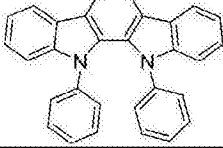
[0256]

材料	材料的实例	文献
异吲哚化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
金属卡宾配合物		US20080018221
磷光 OLED 主体材料		
红光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃ 、BAIq)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194
		WO2005014551
		WO2005072002
苯氧基苯并噻唑金属化合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
共轭低聚物和聚合物 (例如聚芴)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
芳族稠环		WO2009066779 WO2009066778 WO2009063833 US20090045731 US20090045730

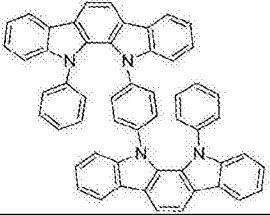
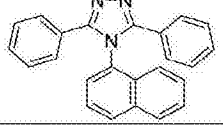
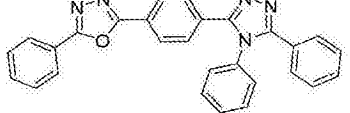
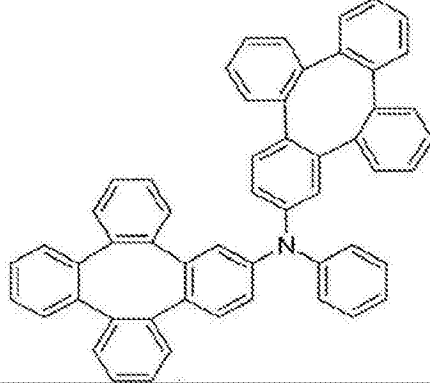
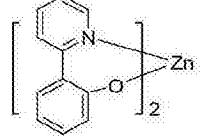
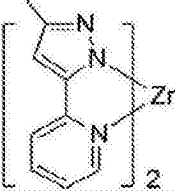
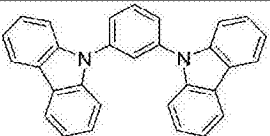
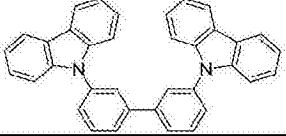
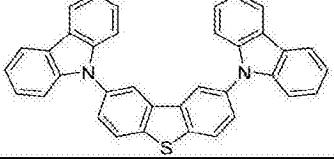
[0257]

材料	材料的实例	文献
		WO2009008311 US20090008605 US20090009065
锌配合物		WO2009062578
绿光主体		
芳基吡唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2003175553
		WO2001039234
芳基三亚苯化合物		US20060280965
		US20060280965
		WO2009021126
供体受体型分子		WO2008056746

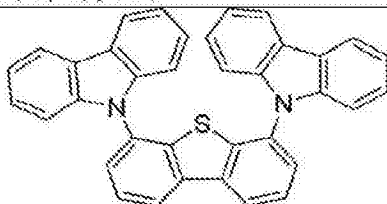
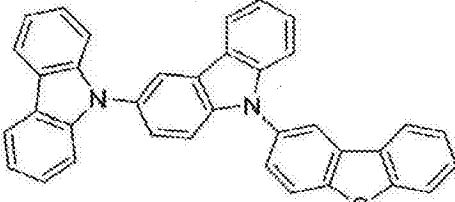
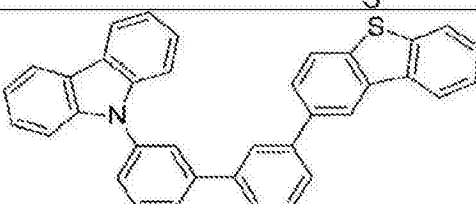
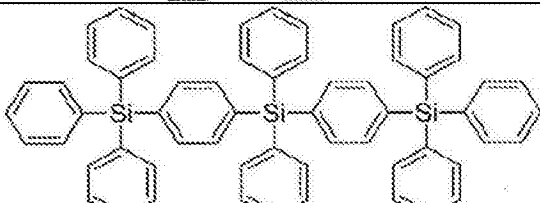
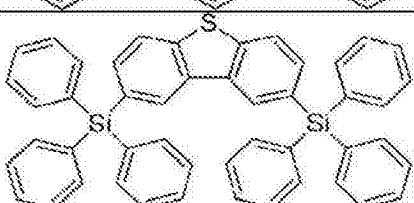
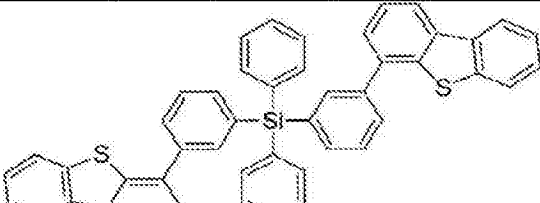
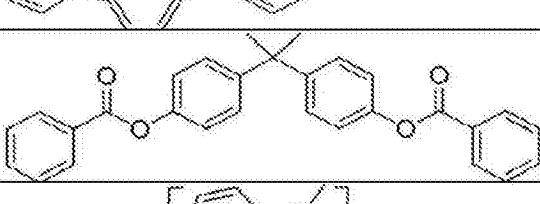
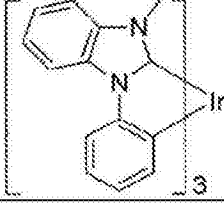
[0258]

材料	材料的实例	文献
氮杂呿唑/DBT/DBF		JP2008074939
聚合物(例如 PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
螺茛化合物		WO2004093207
苯氧基苯并噁唑金属化合物		WO2005089025
		WO2006132173
		JP200511610
螺茛-呿唑化合物		JP2007254297
		JP2007254297
吡啶并呿唑		WO2007063796

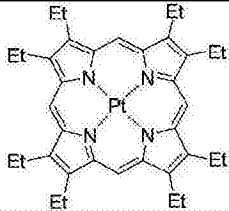
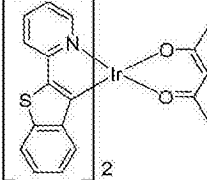
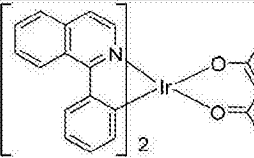
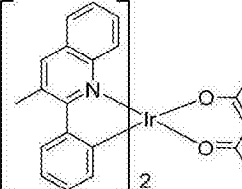
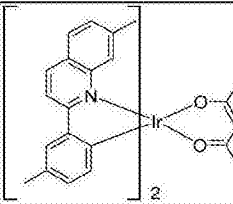
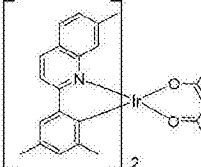
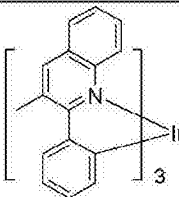
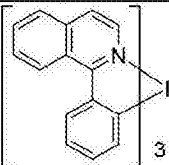
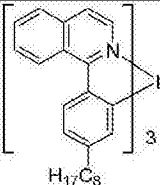
[0259]

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

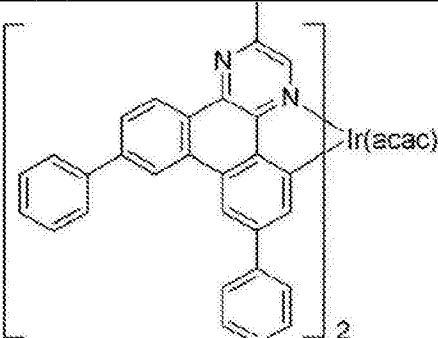
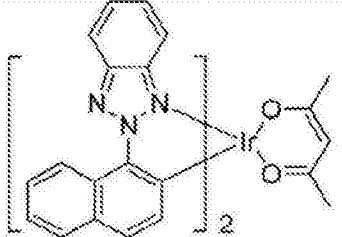
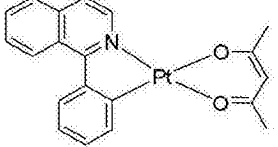
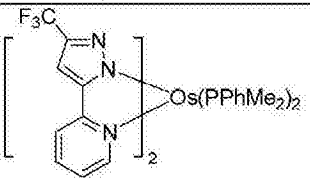
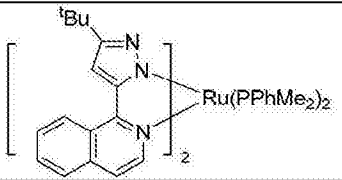
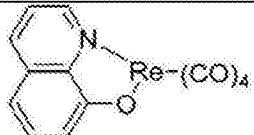
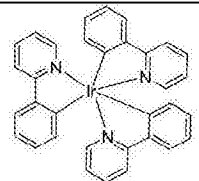
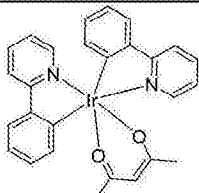
[0260]

材料	材料的实例	文献
		US20090167162
		WO2009086028
		US20090030202 US20090017330
硅芳基化合物		US20050238919
		WO2009003898
硅/锗芳基化合物		EP2034538A
苯甲酰芳基酯		WO2006100298
高三线态金属有机金属配合物		US7154114
磷光掺杂剂		
红光掺杂剂		

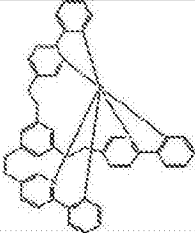
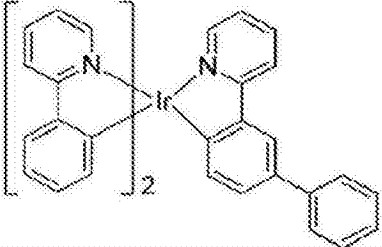
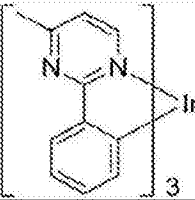
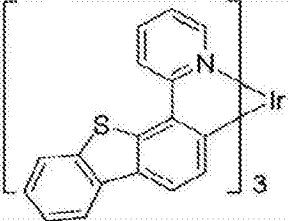
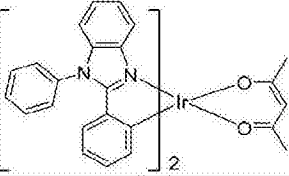
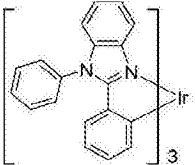
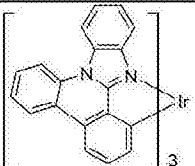
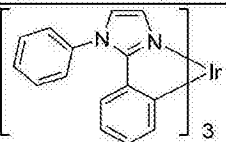
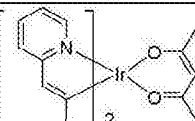
[0261]

材料	材料的实例	文献
重金属卟啉 (例如 PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
铱(III)有机金属配合物		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2006835469
		US2006835469
		US20060202194
		US20060202194
		US2007087321
		US20070087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)

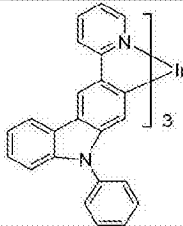
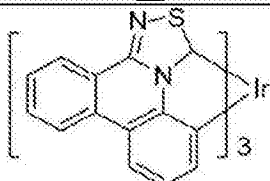
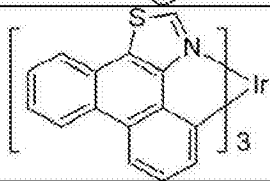
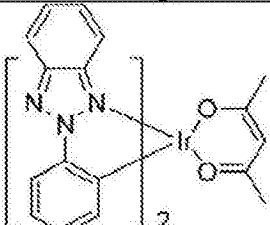
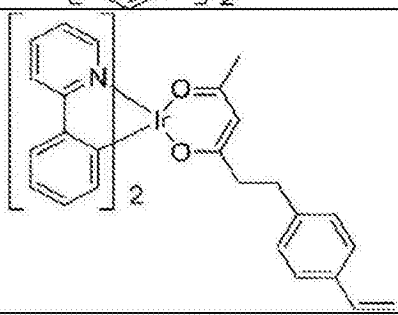
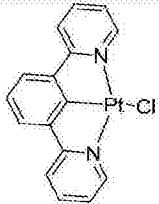
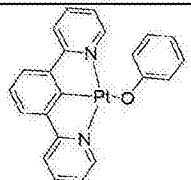
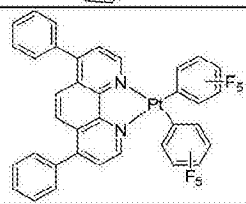
[0262]

材料	材料的实例	文献
		WO2009100991
		WO2008101842
铂(II)有机金属配合物		WO2003040257
铱(III)配合物		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
钌(II)配合物		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
铼(I)、(II)和(III)配合物		US20050244673
绿光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物	 及其衍生物	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US2002034656

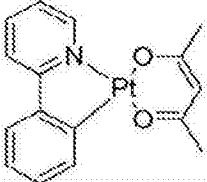
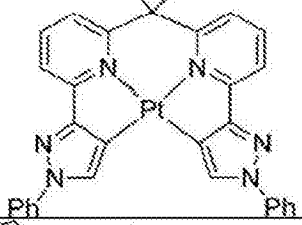
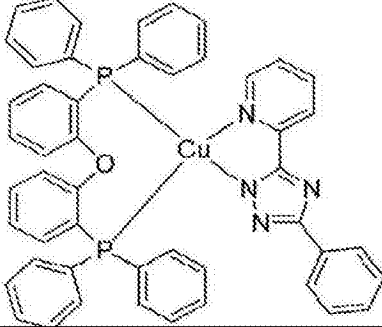
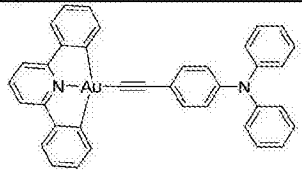
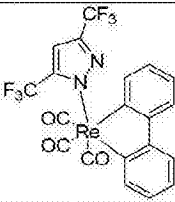
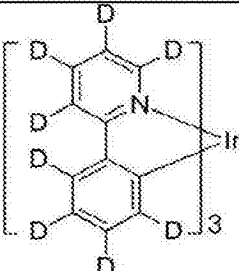
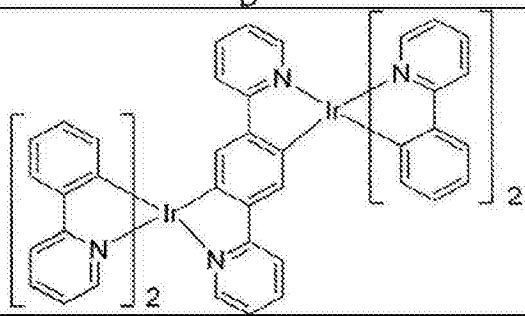
[0263]

材料	材料的实例	文献
		US7332232
		US20090108737
		US20090039776
		US6921915
		US06687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US20070190359
		US 2006008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)

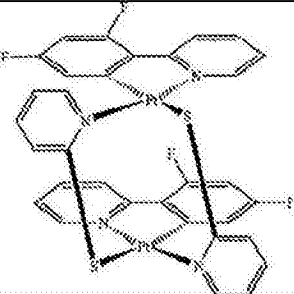
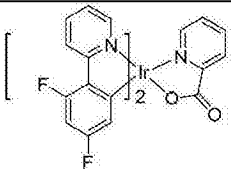
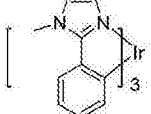
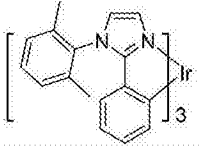
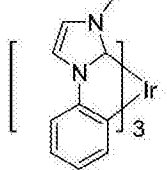
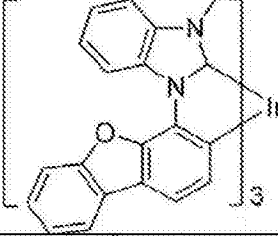
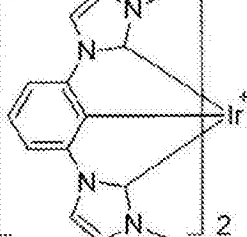
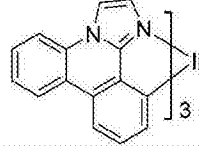
[0264]

材料	材料的实例	文献
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
		WO2009050290
		US20090165846
		US20080015355
聚合的金属有机金属化合物的单体		US7250226 US7396598
Pt(II)有机金属配合物，包括多齿配体		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)

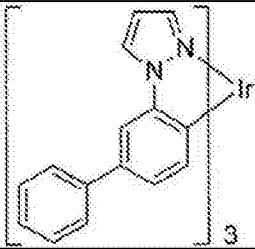
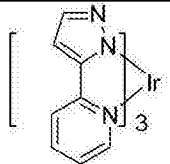
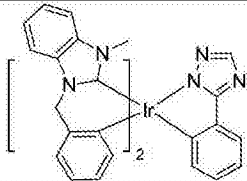
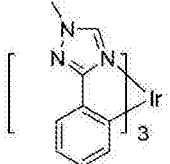
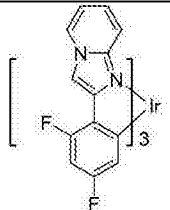
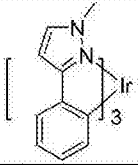
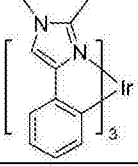
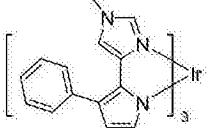
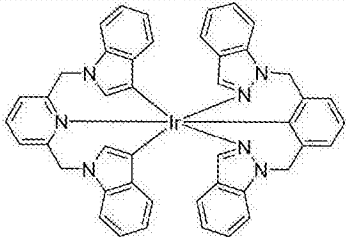
[0265]

材料	材料的实例	文献
		WO2002015645
		US20060263635
Cu 配合物		WO2009000673
金配合物		Chem. Commun. 2906 (2005)
铼(III)配合物		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
氘化的有机金属配合物		US20030138657
具有两个或更多个金属中心的有机金属配合物		US20030152802

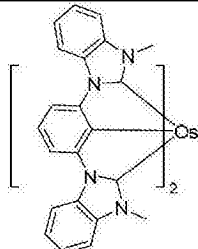
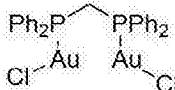
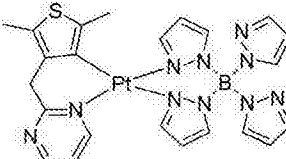
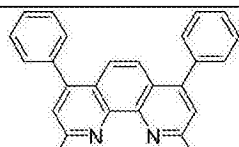
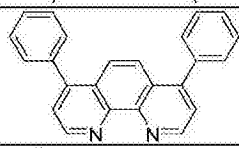
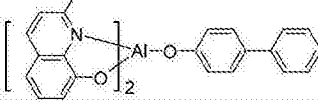
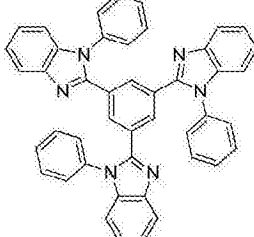
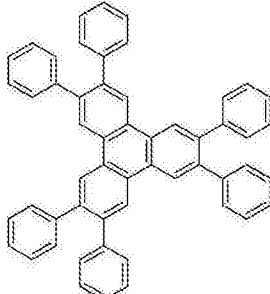
[0266]

材料	材料的实例	文献
		US7090928
蓝光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物		WO2002002714
		WO2006009024
		US2006251923
		US7393599 WO2006056418, US2005260441 WO2005019373
		US7534505
		US7445855
		US20070190359 US20080297033

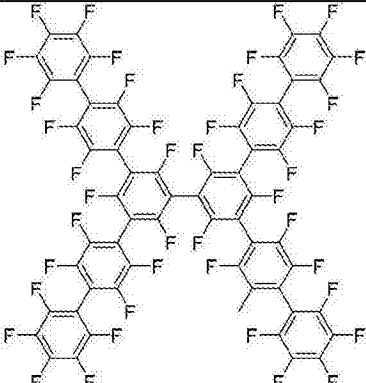
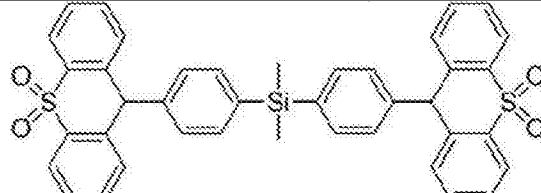
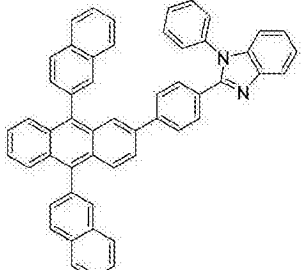
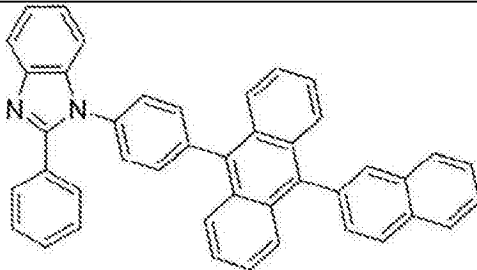
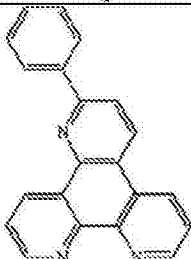
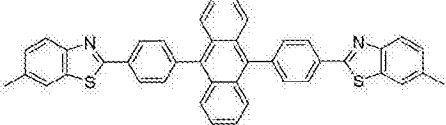
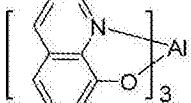
[0267]

材料	材料的实例	文献
		US7338722
		US20020134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO2005123873
		WO2005123873
		WO2007004380
		WO2006082742

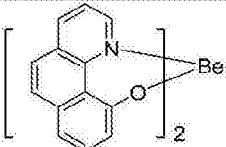
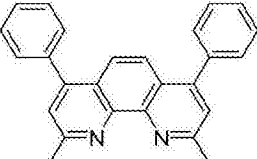
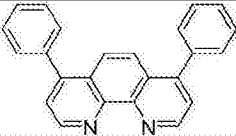
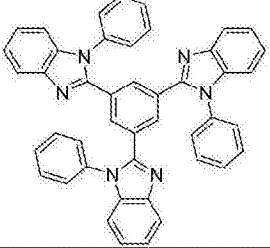
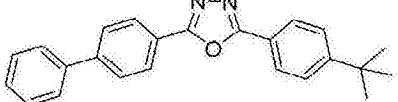
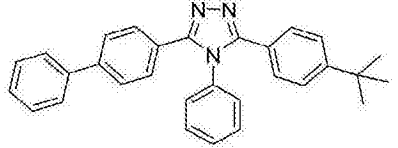
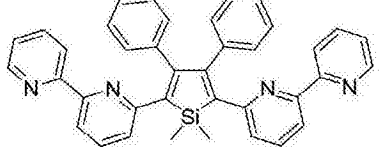
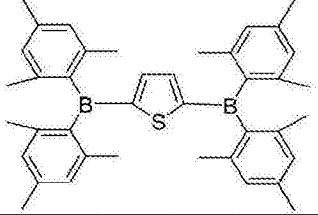
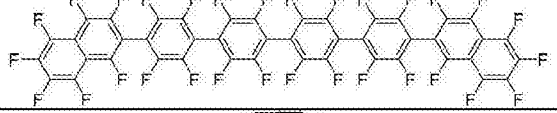
[0268]

材料	材料的实例	文献
铱(II)配合物		US7279704
		Organometallics 23, 3745 (2004)
金配合物		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
铂(II)配合物		WO2006098120, WO2006103874
激子/空穴阻挡层材料		
浴铜灵(Bathocuprine)化合物 (例如 BCP、BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Balq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
5元环缺电子杂环, 例如三唑、噁二唑、咪唑、苯并咪唑		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
三亚苯化合物		US20050025993

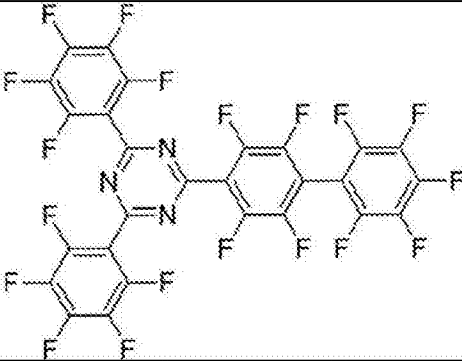
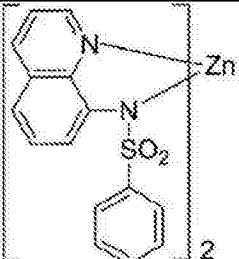
[0269]

材料	材料的实例	文献
氟化芳族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
吩噻嗪-S-氧化物		WO2008132085
电子传输材料		
蒽-苯并咪唑化合物		WO2003060956
		US20090179554
氮杂三亚苯衍生物		US20090115316
蒽-苯并噻唑化合物		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃ 、Zr _q ₄)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107

[0270]

材料	材料的实例	文献
羟基苯并喹啉根合金属		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
浴铜灵(Bathocuprine)化合物例如 BCP、BPhen 等		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
五元环缺电子杂环(例如三唑、噁二唑、咪唑、苯并咪唑)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)
噻咯类化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)
芳基硼烷化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
氟化芳族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)
富勒烯(例如 C60)		US20090101870

[0271]

材料	材料的实例	文献
三嗪配合物		US20040036077
Zn (N^N) 配合物		US6528187

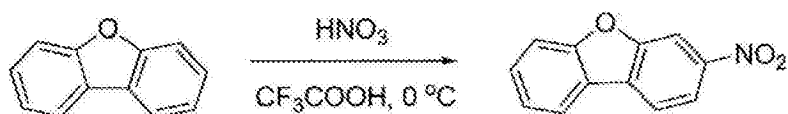
[0272] 实验：

[0273] 化合物实施例

[0274] 如下合成了几种化合物：

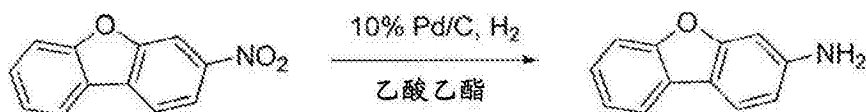
[0275] 实施例 1 化合物 1 的合成

[0276]



[0277] 3-硝基二苯并呋喃的合成。将二苯并呋喃(30g, 178mmol)溶解于 276mL 三氟乙酸(TFA)中并在冰水浴中冷却。将发烟硝酸 15g (~ 17mL)用 3mL 水稀释然后溶解于 25mL TFA 中,并滴加入二苯并呋喃溶液中。反应几乎立即发生,并形成稠的浅绿色沉淀。在加入结束时,将烧瓶再搅拌 20 分钟,然后倒到冰上。然后将浅绿色沉淀过滤掉,用 2M NaOH 洗涤,干燥并由沸腾的乙醇重结晶。获得 30g (76%) 产物。

[0278]



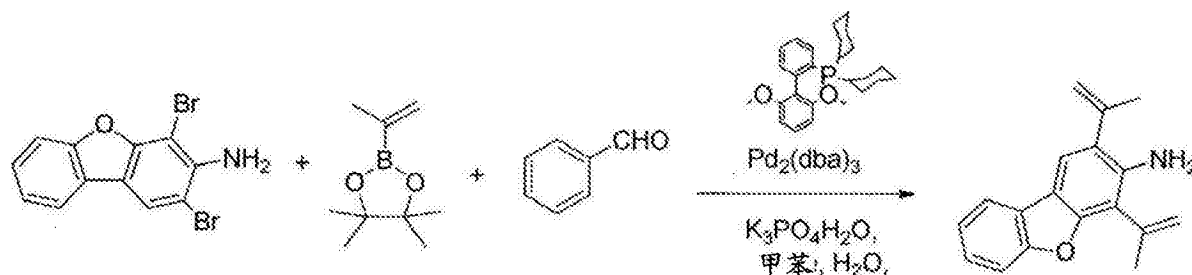
[0279] 3-氨基二苯并呋喃的合成。将 3-硝基二苯并呋喃(30g, 141mmol)在 500mL 乙酸乙酯中搅拌,并向浆液中加入 3g 10%的 Pd/C。将反应混合物在 50ps i 的 H₂压力下加氢 30 分钟。将反应混合物通过小的 C 盐(Celite)垫过滤。将滤液在减压下浓缩,并使用 9:1 的 DCM/ 己烷作为洗脱剂进行硅胶柱纯化。最终分离的量为 14.5g (56%的产率)。

[0280]



[0281] 2,4-二溴-3-氨基二苯并呋喃的合成。将二苯并呋喃-3-氨(5.9g, 32.2mmol)溶解于干燥的 DMF (25mL) 中, 并在室温下滴加 N-溴琥珀酰胺(NBS)在 DMF (25mL) 中的溶液。将反应混合物搅拌 1 小时, 形成沉淀, 将该沉淀过滤并用水洗涤几次。将沉淀溶解于二氯甲烷, 用硫酸钠干燥, 在减压下浓缩。将粗产物使用己烷和乙酸乙酯作为洗脱剂通过短硅胶柱纯化, 得到 10.0g (94% 的产率) 的标题化合物。

[0282]



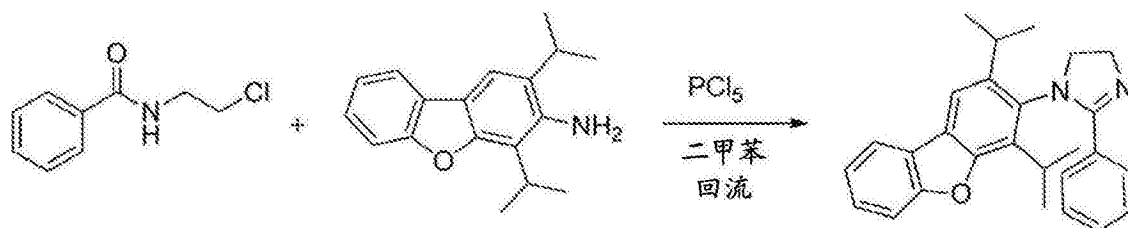
[0283] 2,4-双(异丙基)二苯并[b,d]呋喃-3-胺的合成。将 2,4-二溴二苯并[b,d]呋喃-3-胺(14.5g, 42.5mmol)、苯甲醛(4.96g, 46.8mmol)、4,4,5,5-四甲基-2-(丙-1-烯-2-基)-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(21.44g, 128mmol) 和磷酸钾(45.1g, 213mmol) 在 250mL 甲苯和 25mL H₂O 中的混合物用 N₂ 鼓泡 20 分钟。然后加入二环己基(2',6'-二甲氧基联苯-2-基)膦(0.698g, 1.701mmol) 和 Pd₂(dba)₃ (0.389g, 0.425mmol), 并将混合物在 N₂ 下加热回流 14 小时。GC-MS 指示反应完成。在冷却至室温后, 将甲苯层倾析。将水层用甲苯洗涤, 并将有机层合并。加入 60mL 浓 HCl。将混合物在室温下搅拌 1 小时。通过过滤收集沉淀。将固体溶解于二氯甲烷中, 并用 NaOH 中和, 并用硫酸镁干燥。在溶剂蒸发后, 将残余物使用 5-10% 的乙酸乙酯 / 己烷作为溶剂通过柱色谱纯化。在纯化后获得 6.6g (59% 的产率) 产物。

[0284]



[0285] 2,4-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-3-胺的合成。将 2,4-双(异丙基)二苯并[b,d]呋喃-3-胺(6.6g, 25mmol) 溶解于乙醇(150mL) 中, 并向其加入 10% 的 Pd/C (1.5g) 和 5% 的 Pt/C (1.5g), 并在 50psi 的 H₂ 下加氢过夜。GC 指示烯烃完全转化成烷烃。将反应混合物通过 C 盐垫过滤, 并用二氯甲烷洗涤。将滤液浓缩, 以产生 6g (90% 的产率) 目标产物。

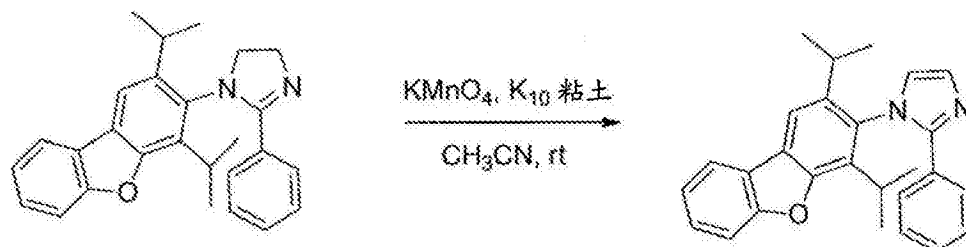
[0286]



[0287] 1-(2,4-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-3-基)-2-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑的合

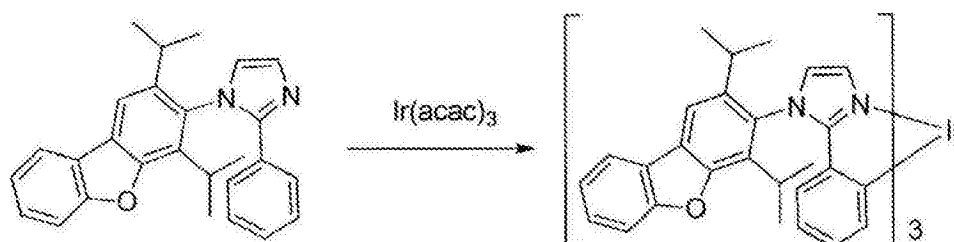
成。将 N-(2-氯乙基)苯甲酰胺(4.12g, 22.44mmol) 和五氯化磷(7.01g, 33.7mmol) 在邻二甲苯中在氮气下回流 2 小时。将反应混合物冷却至室温。然后向反应中加入 2,4-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-3-胺(6g, 22.44mmol)。将反应回流 16 小时。在冷却至室温后, 将沉淀通过过滤收集, 并用甲苯和己烷彻底洗涤。向固体中加入氢氧化钠溶液, 然后加入乙酸乙酯。将有机层分离, 并用 MgSO_4 干燥。将溶剂蒸发。获得 7.4g (83% 的产率) 产物。

[0288]



[0289] 1-(2,4-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-3-基)-2-苯基-1H-咪唑的合成。将 1-(2,4-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-3-基)-2-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑(7.4g, 18.66mmol) 溶解于 200mL 乙腈和 100mL 二氯甲烷中。将高锰酸钾(5.90g, 37.3mmol) 和粘土 K10 (Clay K10) (12g, 30.7mmol) 在研钵中研磨。然后将固体小心地加入溶液中。在几分钟内产生热。通过 TLC 监视反应。在 1.5 小时后用甲醇将反应骤停。将反应混合物通过 C 盐过滤。将溶剂蒸发并将残余物通过柱纯化。获得 5.3g (72% 的产率) 纯产物。

[0290]



[0291] 化合物 1

[0292] 化合物 1 的合成。将 1-(2,4-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-3-基)-2-苯基-1H-咪唑(1.3g, 3.30mmol) 和三(乙酰丙酮)铱(III) (0.323g, 0.659mmol) 加入施兰克管(Schlenk tube) 中。加入 1mL 十三烷。将反应烧瓶排空并用氮气回填。将该过程重复 3 次。将反应在氮气下在 255 度加热 68 小时。在完成后, 将反应混合物用二氯甲烷稀释并涂布于 C 盐上。使用 2:3 的二氯甲烷和己烷作为溶剂通过柱将产物纯化。在过柱后获得 1.4g (56% 的产率) 产物。

[0293] 实施例 2 化合物 2 的合成

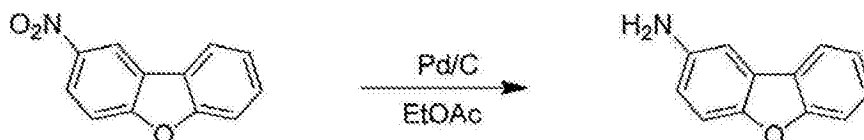
[0294]



[0295] 2-硝基二苯并呋喃的合成。在 1L 圆底烧瓶中, 加入 1-硝基-4-苯氧基苯(50g, 232mmol)、碳酸钾(3.21g, 23.23mmol)、乙酸钡(2.61g, 11.62mmol) 和 280mL 新戊酸。将混合物在空气中加热至 120℃。在 3 天后, 将反应混合物在冰浴中冷却。随着时间分批缓慢

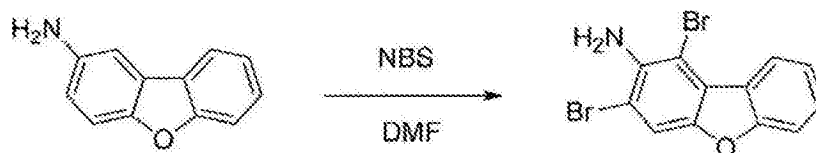
加入 125mL 50% 的氢氧化钠溶液。将黑色的乳液用大量的水和乙酸乙酯稀释,通过 C 盐过滤。将有机层分离,用硫酸镁干燥,并过滤。将溶剂蒸发并预吸附于 C 盐上。用己烷中 10% 至 50% 的二氯甲烷洗脱,通过硅胶短柱将 C 盐混合物纯化。获得 36.4g (63% 的产率) 目标产物。

[0296]



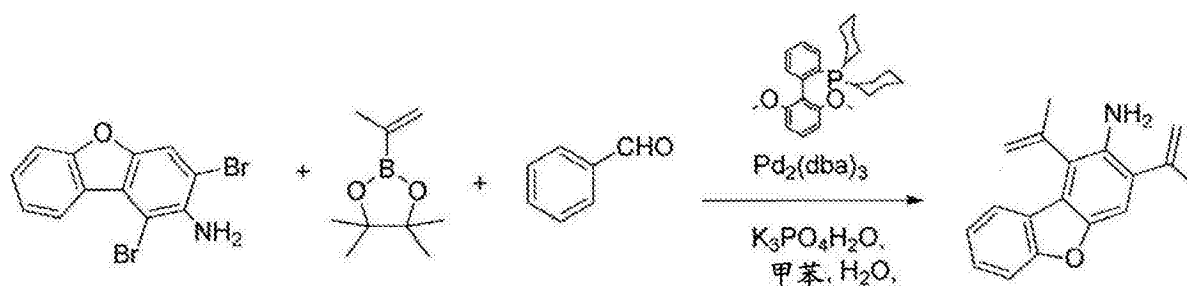
[0297] 2-氨基二苯并呋喃的合成。在 Parr 加氢瓶中,加入 10% 的 Pd/C (0.77g, 0.724mmol),并将该瓶用氮气吹扫。接着,加入 180mL 乙酸乙酯中的 2-硝基二苯并 [b, d] 呋喃 (15g, 44.3mmol),并将混合物在 Parr 加氢器上加氢,直到溶液不再吸收氢。将催化剂通过 C 盐过滤掉并用乙酸乙酯洗涤。将滤液蒸发并预吸附于 C 盐上。用二氯甲烷洗脱,使用 Varian 400g 柱将 C 盐混合物纯化。获得 10.9g 产物。

[0298]



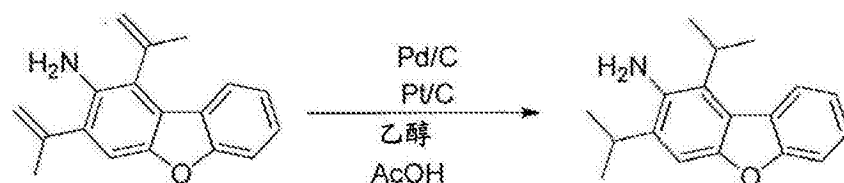
[0299] 2-氨基-1,3-二溴二苯并呋喃的合成。在 3 颈圆底烧瓶中,将二苯并 [b, d] 呋喃-2-胺 (20.8g, 114mmol) 溶解于 160mL 干燥的 DMF 中并冷却至 0℃。用 1 小时滴加 N-溴琥珀酰亚胺 (NBS) (44.5g, 250mmol) 在 200mL DMF 中的溶液,并将溶液搅拌 1 小时。将溶液通过硅胶过滤,并加入二氯甲烷。将有机层用 10% LiCl 溶液重复洗涤以除去 DMF。将有机层用硫酸镁干燥,过滤,蒸发至紫色残余物。获得 19.24g (50% 的产率) 产物。

[0300]



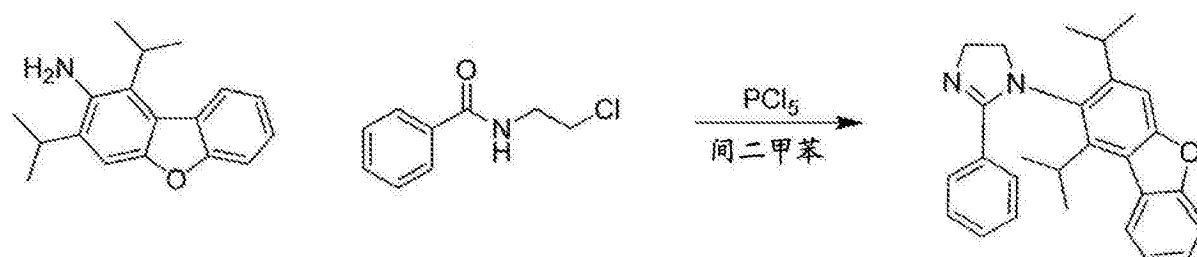
[0301] 1,3-二(丙-1-烯-2-基)二苯并 [b, d] 呋喃-2-胺的合成。在 500mL 的 3 颈圆底烧瓶中,将 1,3-二溴二苯并 [b, d] 呋喃-2-胺 (19.24g, 56.4mmol)、4,4,5,5-四甲基-2-(丙-1-烯-2-基)-1,3,2-二氧杂环戊硼烷 (30g, 179mmol)、二环己基 (2',6'-二甲氧基联苯-2-基) 膦 (1.85g, 4.51mmol)、苯甲醛 (5.7mL, 56.4mmol)、一水合磷酸钾 (52g, 226mmol)、甲苯 (400mL) 和水 (40mL) 混合。将氮气直接鼓泡到混合物中,持续 15 分钟,然后加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.03g, 1.13mmol)。将反应混合物加热回流过夜。在冷却至室温后,将有机层分离。将 40mL 浓 HCl 加入有机层中。将混合物剧烈搅拌 1 小时。加入氢氧化钠水溶液以将混合物碱化。用 1:1 的二氯甲烷/己烷洗脱,通过硅胶短柱将有机层分离并纯化,获得 19.1g 褐色油。

[0302]



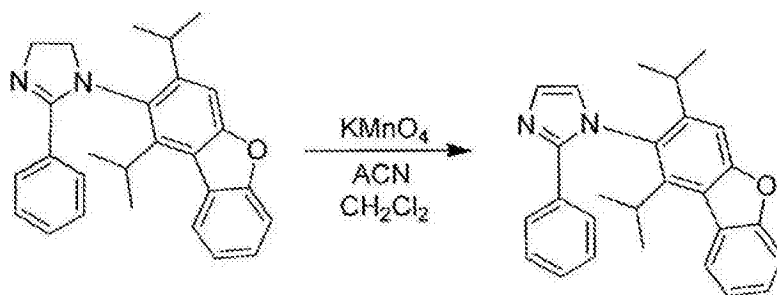
[0303] 1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-2-胺的合成。向 500mL 的 Parr 加氢器瓶中加入 1,2-二(丙-1-烯-2-基)二苯并[b,d]呋喃-2-胺(19.1g, 72.5mmol)、10% 的钯 / 碳(5.7g, 5.36mmol)、5% 的铂 / 碳(5.7g, 1.46mmol)、乙醇(180mL) 和乙酸(20mL)。将混合物在 Parr 加氢器上加氢过夜。将反应混合物通过 C 盐过滤并用二氯甲烷洗涤。将滤液蒸发成褐色油。将该油溶解于二氯甲烷中, 用 10% 的氢氧化钠洗涤, 用硫酸镁干燥, 过滤, 蒸发成褐色油。用 10% 的乙酸乙酯 / 己烷洗脱, 将该油用 200g Varian 柱纯化。获得 6.55g (34% 的产率) 产物。

[0304]



[0305] 1-(1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-2-基)-2-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑的合成。将 $\text{N}-(2\text{-氯乙基})\text{benzamide}$ (4.09g, 22.27mmol) 和 90mL 间二甲苯加入 250mL 圆底烧瓶中。接着, 小心地加入五氯化磷(6.96g, 33.4mmol)。将反应混合物在氮气下加热回流 2 小时。将反应混合物冷却至室温, 并加入 30mL 间二甲苯中的 1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-2-胺(6.55g, 24.50mmol)。将反应混合物在氮气下回流过夜。将反应混合物在冰浴中冷却。通过过滤收集白色固体。将固体用己烷洗涤, 溶解于乙酸乙酯中, 并用 10% 的氢氧化钠溶液洗涤两次。将有机层用硫酸镁干燥, 过滤, 蒸发成白色固体, 将该白色固体在真空下干燥。获得 4.78g (54% 的产率) 产物。

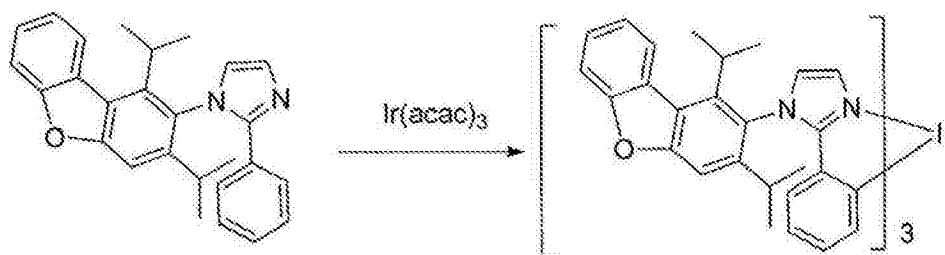
[0306]



[0307] 1-(1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-2-基)-2-苯基-1H-咪唑的合成。将 70mL 乙腈和 70mL 二氯甲烷中的 1-(1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-2-基)-2-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑(4.78g, 12.05mmol) 加入 1L 圆底烧瓶中。将高锰酸钾(3.81g, 24.11mmol) 在用研钵和杵研磨。加入蒙脱土 K 并与高锰酸钾一起精细研磨。将该混合物用 0.5 小时分批加入溶液中。在首次加入 1 小时后反应完成。加入 100mL 甲醇并搅拌 1 小时。将固体通过 C 盐过滤。用 20% 乙酸乙酯 / 己烷洗脱, 将该物料用 200g Varian 柱纯化。在过柱后获得

2.1g (44% 的产率) 产物。

[0308]

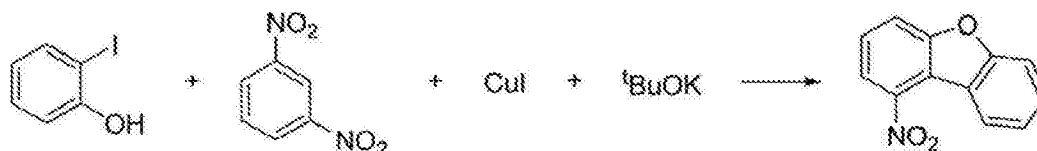


[0309] 化合物 2

[0310] 化合物 2 的合成。将 1-(1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-2-基)-2-苯基-1H-咪唑 (2.1g, 5.32mmol) 和三(乙酰丙酮)铱(III) (0.521g, 1.065mmol) 加入施兰克管中。加入 1mL 十三烷。将反应烧瓶排空并用氮气回填。将该过程重复 3 次。将反应在氮气下在 255 度加热 70 小时。在完成后, 将反应混合物用二氯甲烷稀释并涂布于 C 盐上。使用 2:3 的二氯甲烷和己烷将产物过柱。在过柱后获得 1.0g (68% 的产率) 产物。

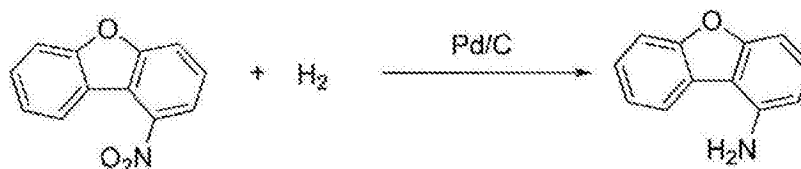
[0311] 实施例 3 化合物 3 的合成

[0312]



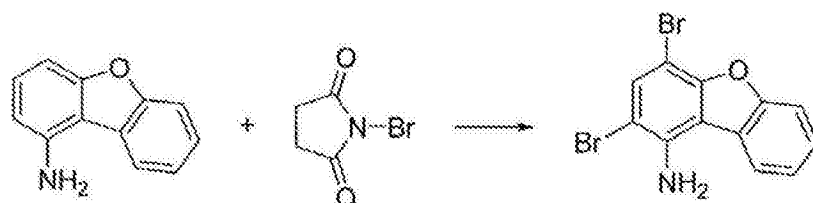
[0313] 1-硝基二苯并[b,d]呋喃的合成。在火焰干燥的 3 颈烧瓶中, 将 CuI (10.3g, 54.3mmol) 和 $t\text{BuOK}$ (6.7g, 60mmol) 在 120mL 二甲氧基乙烷中搅拌 1 小时。向搅拌的溶液中加入 280mL 吡啶, 溶液变紫色。在另一烧瓶中, 将 2-碘苯酚 (24.1g, 109mmol) 和 $t\text{BuOK}$ (12.9g, 115mmol) 溶解于 60mL 二甲氧基乙烷中并转移到反应烧瓶中。然后立即将固体 2,4-二硝基二苯并呋喃 (16g, 95mmol) 加入反应烧瓶中, 并搅拌 10 分钟。然后将反应混合物回流 2.5 小时。在完成后, 将反应混合物冷却, 并用 $8\text{M H}_2\text{SO}_4$ 骤停。将暗色的溶液通过 C 盐过滤, 并将滤液在乙酸乙酯和水之间分配。将水层用乙酸乙酯萃取两次。将合并的有机层用亚硫酸钠溶液洗涤, 然后用 Na_2CO_3 溶液洗涤, 并用无水 Na_2SO_4 干燥。在真空下去除有机溶剂。使用 20%DCM/己烷, 通过硅胶快速色谱将粗产物纯化。在真空下蒸发有机溶剂后, 将目标化合物 (13g, 64% 的产率) 以黄色固体的形式分离。

[0314]



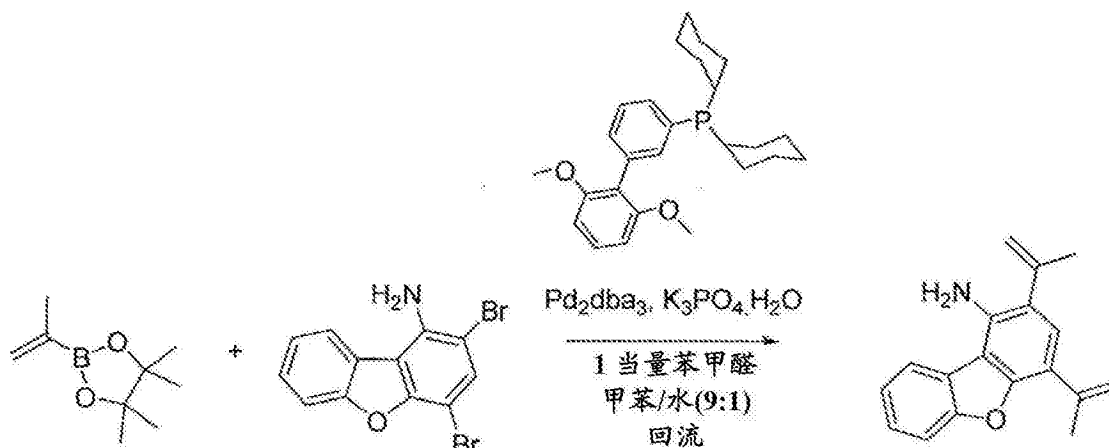
[0315] 二苯并[b,d]呋喃-1-胺的合成。将 1-硝基二苯并[b,d]呋喃 (7.3g, 34.2mmol) 和 730mg 10%Pd/C 加入 150mL 乙酸乙酯中, 并将反应混合物在 50psi 下加氢。然后将反应混合物过滤并在真空下浓缩。使用 90%DCM/己烷, 通过硅胶快速色谱将粗产物纯化。将目标化合物 (5.1g, 82% 的产率) 以灰白色固体的形式分离。

[0316]



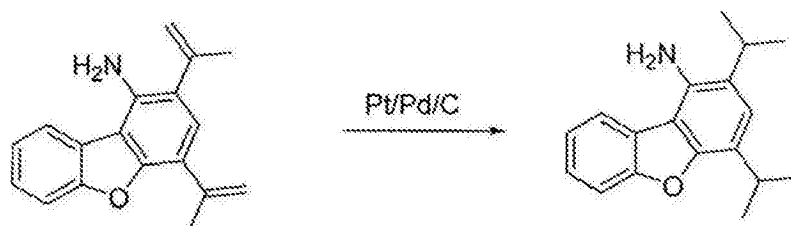
[0317] 2,4-二溴二苯并[b,d]呋喃-1-胺的合成。将二苯并[b,d]呋喃-1-胺(5.1g, 28mmol)溶解于120mL DCM中并在冰浴中冷却。向搅拌的溶液中分小批量加入N-溴琥珀酰亚胺(10.9g, 59mmol)。在完全反应后,将粗产物在盐水和DCM中分配。将有机层用 Na_2CO_3 溶液洗涤,然后用水洗涤,并用无水 Na_2SO_4 干燥。将粗产物用于下一反应。

[0318]



[0319] 2,4-二(丙-1-烯-2-基)二苯并[b,d]呋喃-1-胺的合成。将2,4-二溴二苯并[b,d]呋喃-1-胺(6.5g, 18.5mmol)、异丙基硼酸频那醇酯(15.5g, 92mmol)、一水合磷酸钾(17g, 74mmol)、二环己基(2',6'-二甲氧基联苯-3-基)膦(0.6g, 1.5mmol)、苯甲醛(2g, 18.5mmol)加入甲苯和水的170mL 9:1混合物中。通过鼓泡氮气30分钟将反应混合物脱气,并在此时加入 Pd_2dba_3 (0.34g, 0.4mmol)。将反应混合物再脱气10分钟,然后回流3小时。将粗反应产物通过C盐垫过滤,并在盐水和乙酸乙酯之间分配。将乙酸乙酯层用1N HCl洗涤,然后用饱和 Na_2CO_3 溶液洗涤,最后用无水 Na_2SO_4 干燥。用40%DCM/己烷通过硅胶快速色谱将粗产物纯化。以浅红色油的形式将目标化合物分离(4.8g, 99%的产率)。

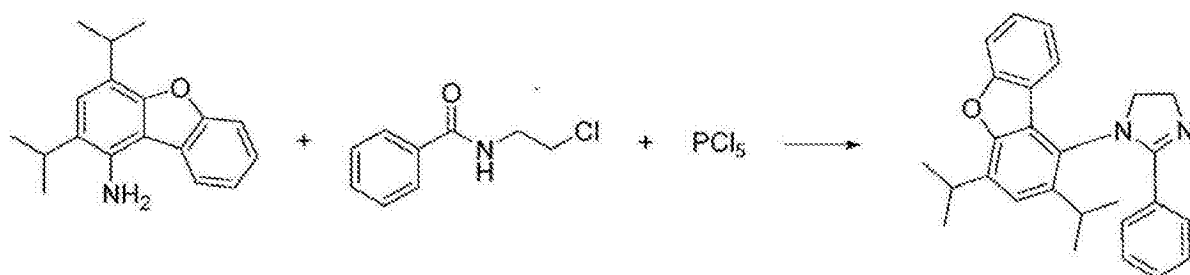
[0320]



[0321] 2,4-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-1-胺的合成。将2,4-二(丙-1-烯-2-基)二苯并[b,d]呋喃-1-胺(4.8g, 18.2mmol)以及5%Pt/C (0.48g)和10%Pd/C (0.48g)加入甲醇(90mL)和乙酸(10mL)的混合物中。将反应混合物在50psi下加氢过夜。将反应混合物通过C盐垫过滤,并将大部分有机溶剂在真空下蒸发。将粗产物溶解于乙酸乙酯中,并在1N NaOH和乙酸乙酯之间分配,以除去所有乙酸。将有机层用无水 Na_2SO_4 干燥,在真空下蒸发,并用40%DCM/己烷通过硅胶快速色谱纯化。以白色晶体形式将目标化合物(3.3g, 68%)

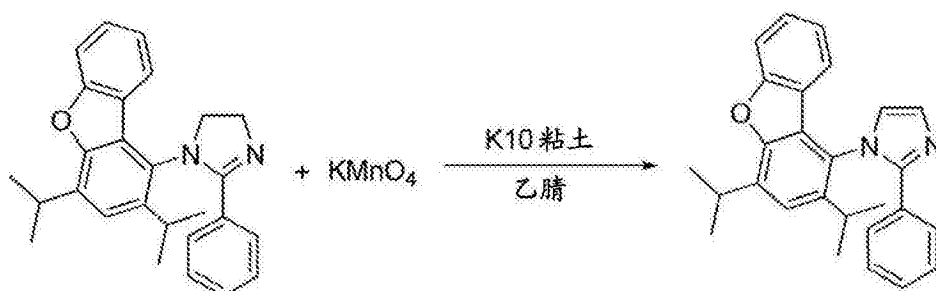
将目标化合物分离。

[0322]



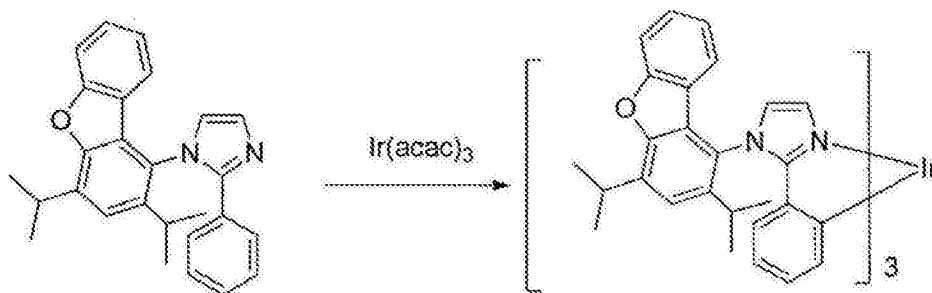
[0323] 1-(2,4-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-1-基)-2-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑的合成。将N-(2-氯乙基)苯甲酰胺(2.1g,11.2mmol)、PCl₅(3.5g,16.8mmol)溶解于间二甲苯(100mL)中并回流2小时。在将反应烧瓶冷却至室温后,将2,4-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-1-胺(3.3g,12.3mmol)加入其中并将反应混合物回流过夜。从冷却的反应混合物中将白色沉淀过滤出。将沉淀溶解于乙酸乙酯中,并在乙酸乙酯和Na₂CO₃水溶液之间分配。将有机相萃取出并在真空下干燥。在不进一步纯化的情况下将目标化合物(4g,90%的产率)用于下一步。

[0324]



[0325] 1-(2,4-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-1-基)-2-苯基-1H-咪唑的合成。将1-(2,4-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-1-基)-2-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑(4.7g,12mmol)溶解于100mL乙腈中。向搅拌的溶液中分小批量加入KMnO₄(3.8g,24mmol)和4g蒙脱土K10粘土的精细混合物,并将反应混合物搅拌2小时。在结束时,将反应用MeOH骤停并通过C盐垫过滤。用80%DCM/己烷至80%DCM/乙酸乙酯通过硅胶快速色谱将粗产物纯化。分离3g浅黄色油。将该油通过反相色谱进一步纯化。以白色固体形式将目标化合物(1.3g,28%的产率)分离。

[0326]



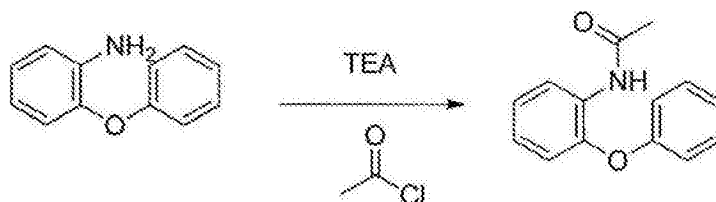
[0327] 化合物3

[0328] 化合物3的合成。将1-(2,4-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-1-基)-2-苯基-1H-咪唑(1.2g,3mmol)、Ir(acac)₃和100μL十三烷加入施兰克烧瓶中并用氮气吹扫。将反应

混合物在 250℃加热 40 小时。用 1:1DCM/ 己烷将冷却的反应混合物进行硅胶色谱纯化。在升华后,以黄色晶体形式获得目标化合物(0.12g,14% 的产率)。

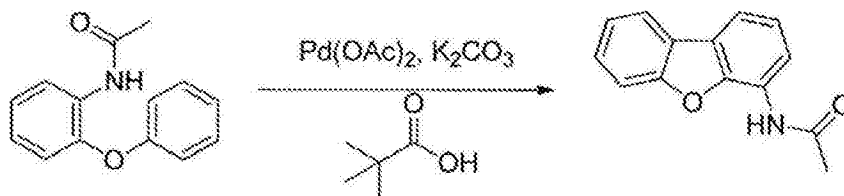
[0329] 实施例 4 化合物 4 的合成

[0330]



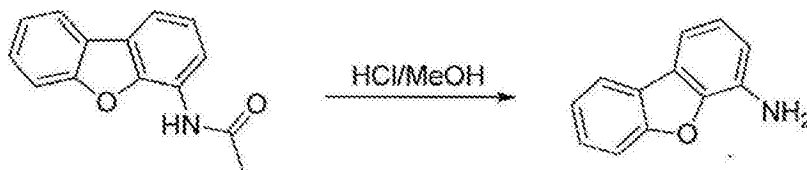
[0331] N-(2-苯氧基苯基)乙酰胺的合成。将 2-苯氧基苯胺(100g,540mmol)、三乙胺(0.090L,648mmol)和 1L 二氯甲烷的混合物通过冰浴冷却至 0℃。滴加乙酰氯(0.04L,567mmol)。在加入完成后,将反应在室温下搅拌 2 小时。将混合物浓缩并用二氯甲烷稀释。将有机相用水洗涤,并用硫酸钠干燥。将粗产物通过硅胶柱纯化(20%EtOAc 于己烷中),得到红褐色油状固体的 N-(2-苯氧基苯基)乙酰胺(120g,98% 的产率)。

[0332]



[0333] N-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)乙酰胺的合成。制备 N-(2-苯氧基苯基)乙酰胺(120g,528mmol)、碳酸钾(7.30g,52.8mmol)、乙酸钯(11.85g,52.8mmol)和新戊酸(539g,5280mmol)的混合物,并在空气中在 105℃(内温)加热两天。GC-MS 表明 60% 的产物。将反应再在 115℃(内温)搅拌一夜。然后将反应冷却至室温,并通过饱和碳酸钠溶液中和,然后用 EtOAc 萃取三次。将萃取物浓缩以得到褐色固体状的粗产物 N-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)乙酰胺(90g,76% 的产率)。

[0334]



[0335] 二苯并[b,d]呋喃-4-胺的合成。将 N-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)乙酰胺(90g,400mmol)悬浮于浓 HCl(240mL)和甲醇(240mL)的混合物中。将反应回流 2 小时,然后冷却至室温。使用饱和碳酸钠中和该溶液。将残余物通过过滤收集并再溶解于 DCM 中。在用硫酸钠干燥后,将溶液浓缩以得到褐色固体状的二苯并[b,d]呋喃-4-胺(67g,92% 的产率)。

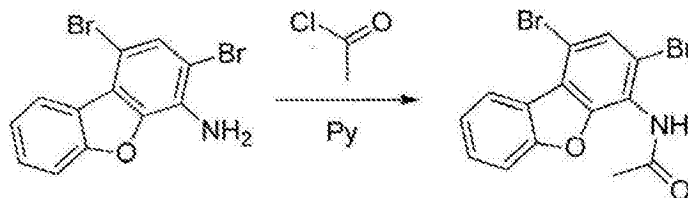
[0336]



[0337] 1,3-二溴二苯并[b,d]呋喃-4-胺的合成。将二苯并[b,d]呋喃-4-胺(33.4g,

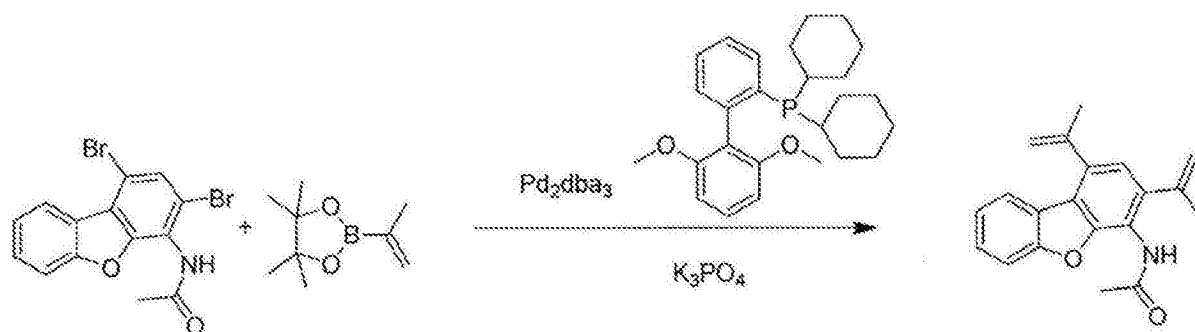
182mmol)溶解于 DMF (300mL)中,并用冰浴冷却至 0℃。将 1- 溴吡咯烷 -2,5- 二酮(68.1g, 383mmol)溶解于 DMF (300mL)中并滴加到反应溶液中。在加入后,将反应在室温下搅拌过夜。然后将反应混合物用 EtOAc 稀释,用 10%LiCl 溶液洗涤三次,并用饱和碳酸氢钠洗涤两次。将有机层用硫酸钠干燥并浓缩。将粗产物用硅胶柱纯化(< 15%的 EtOAc 于己烷中)以得到红褐色固体 1,3- 二溴二苯并 [b,d] 呋喃 -4- 胺(76g,122% 的产率,含有一些琥珀酰亚胺)。

[0338]



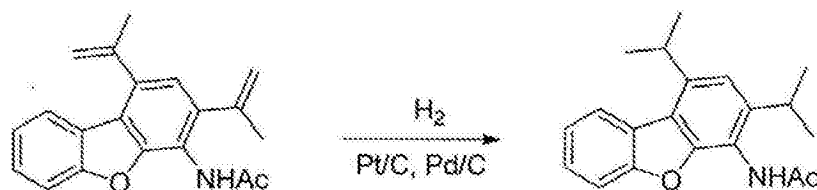
[0339] N- (1,3- 二溴二苯并 [b,d] 呋喃 -4- 基)乙酰胺的合成。在 2L 圆底烧瓶中,将二氯甲烷(800mL)和吡啶(180mL,2229mmol)中的 1,3- 二溴二苯并 [b,d] 呋喃 -4- 胺(76g, 223mmol)用冰浴冷却。在搅拌的同时滴加乙酰氯(31.7mL,446mmol)。然后将冰浴去除。将反应在室温下搅拌 1 小时。将残余物通过过滤收集,并用水和二氯甲烷洗涤,得到褐色固体状的 N- (1,3- 二溴二苯并 [b,d] 呋喃 -4- 基)乙酰胺(60g,70.3% 的产率)。

[0340]



[0341] N- (1,3- 二(丙 -1- 烯 -2- 基)二苯并 [b,d] 呋喃 -4- 基)乙酰胺的合成。将 N- (1,3- 二溴二苯并 [b,d] 呋喃 -4- 基)乙酰胺(55g,144mmol)、4,4,5,5- 四甲基 -2- (丙 -1- 烯 -2- 基)-1,3,2- 二氧杂环戊硼烷(72.4g,431mmol)和磷酸三钾(132g, 574mmol)混合到甲苯(800mL)和水(80mL)中。将混合物用氮气鼓泡 20 分钟。然后将 Pd₂(dba)₃(2.63g,2.87mmol)和二环己基(2',6'-二甲氧基联苯-2-基)膦(4.72g,11.49mmol)加入反应混合物中。用氮气鼓泡另外 20 分钟后,将反应在氮气下回流过夜。在冷却至室温后,将有机层用水洗涤,用硫酸钠干燥,并浓缩。在硅胶柱后(30%-50%EtOAc 于己烷中),得到褐色固体状的 N- (1,3- 二(丙 -1- 烯 -2- 基)二苯并 [b,d] 呋喃 -4- 基)乙酰胺(32.5g, 74.1% 的产率)。

[0342]



[0343] N-(1,3- 二异丙基二苯并 [b,d] 呋喃 -4- 基)乙酰胺的合成。在 500mL 加氢容器中

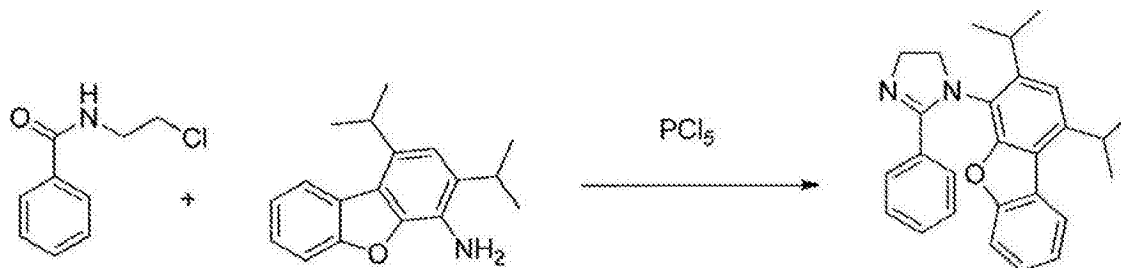
加入 N-(1,3-二(丙-1-烯-2-基)二苯并[b,d]呋喃-4-基)乙酰胺(22.6g,74.0mmol)、10%的 Pd/C (3g,74.0mmol) 和 5%的 Pt/C (3g,74.0mmol) 于乙醇(200mL)中。在反应两天后,将溶液通过 C 盐短柱过滤,并用二氯甲烷洗涤。将滤液浓缩,得到白色固体状的粗的 N-(1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-4-基)乙酰胺(18.8g,82%的产率)。

[0344]



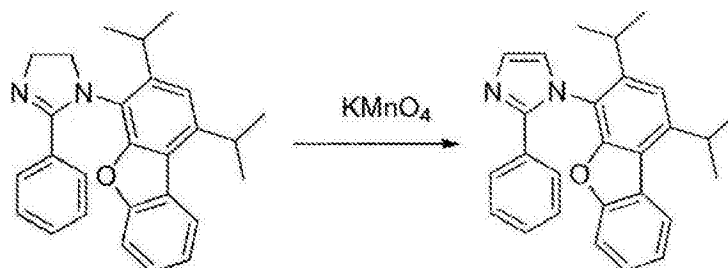
[0345] 1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-4-胺的合成。将 N-(1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-4-基)乙酰胺(15g,48mmol)悬浮于浓 HCl (125mL) 和 MeOH (125mL) 的混合物中。将混合物回流 2 小时,然后冷却至室温。用饱和碳酸钠中和该溶液。将残余物通过过滤收集并再溶解于 DCM 中。在用硫酸钠干燥后,将溶液浓缩以得到褐色固体状的 1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-4-胺(10.5g,81%的产率)。

[0346]



[0347] 1-(1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-4-基)-2-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑的合成。将 N-(2-氯乙基)苯甲酰胺(6.3g,34mmol)和 PCl_5 (7.9g,38mmol) 悬浮于二甲苯(75mL)中并回流 2 小时。然后加入 1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-4-胺(10g,38mmol)。将混合物回流过夜。在用冰浴冷却后,没有观察到沉淀。将混合物浓缩,并将残余物用少量甲苯和己烷洗涤。在没有进一步纯化的情况下,将粗的 1-(1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-4-基)-2-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑(7.5g,19mmol,54.8%的产率)用于下一步。

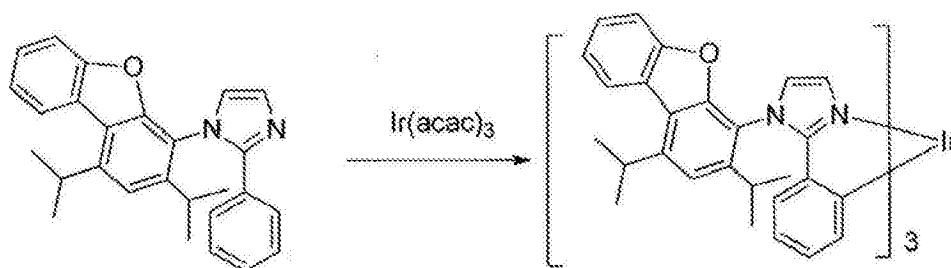
[0348]



[0349] 1-(1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-4-基)-2-苯基-1H-咪唑的合成。将高锰酸钾(5.58g,35.3mmol)和蒙脱土 K-10 粘土(10g)混合并精细研磨。将混合物缓慢(约 15 分钟)加入二氯甲烷(50mL)、乙腈(150mL)和 1-(1,3-二异丙基二苯并[b,d]呋喃-4-基)-2-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑(7g,17.6mmol)的通过冰浴冷却的混合溶液中。然后将反应再搅拌一小时,并通过加入 20mL 乙醇而骤停。通过 C 盐短柱过滤。将粗产物通过硅胶柱纯化(己烷中最高达 30% 的 EtOAc),并由己烷重结晶。获得白色固体状的 1-(1,3-二异丙基二苯并

[b, d] 呋喃-4-基)-2-苯基-1H-咪唑(2.6g, 6.57mmol, 37.2%的产率)(99.8% HPLC)。

[0350]

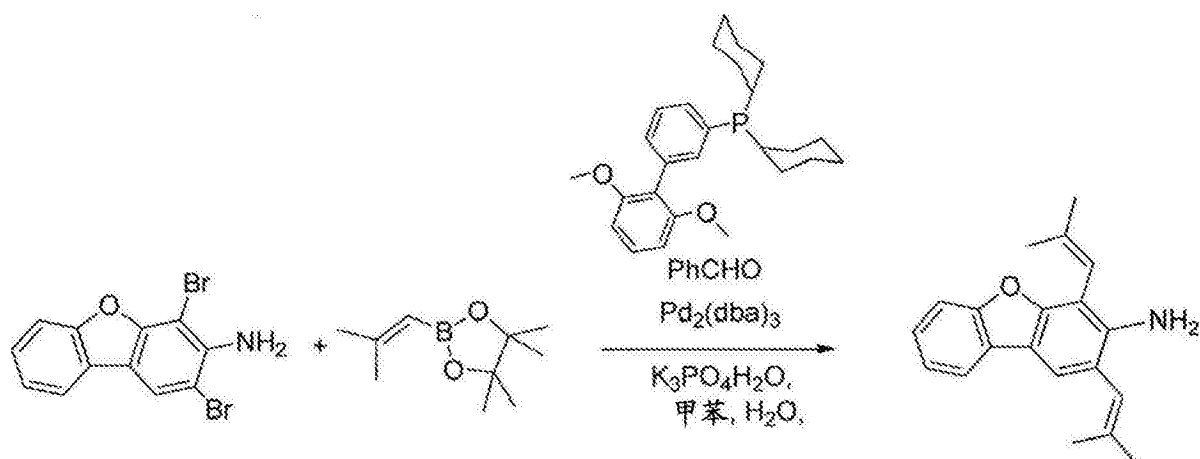


[0351] 化合物 4

[0352] 化合物 4 的合成。将 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ (0.620g, 1.267mmol)、1-(1,3-二异丙基二苯并[b, d]呋喃-4-基)-2-苯基-1H-咪唑(2.5g, 6.34mmol)和十三烷(1mL)在施兰克管中混合。在仔细地排空并用氮气回填四次后,将反应在砂浴中在 250°C 加热三天。用己烷中最高达 80% 的二氯甲烷通过硅胶柱将粗产物纯化,得到黄色固体状产物(700mg, 40.2%的产率)。

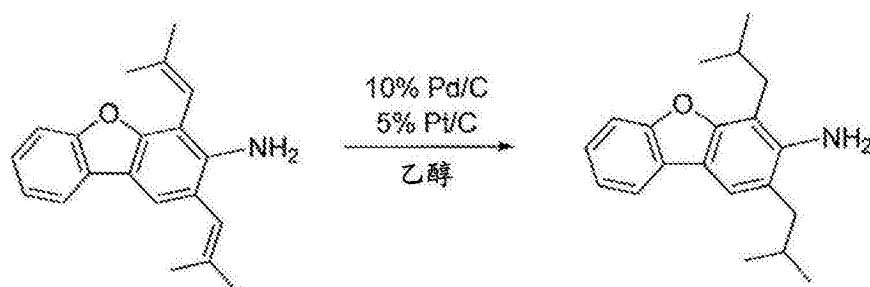
[0353] 实施例 5 化合物 5 的合成

[0354]



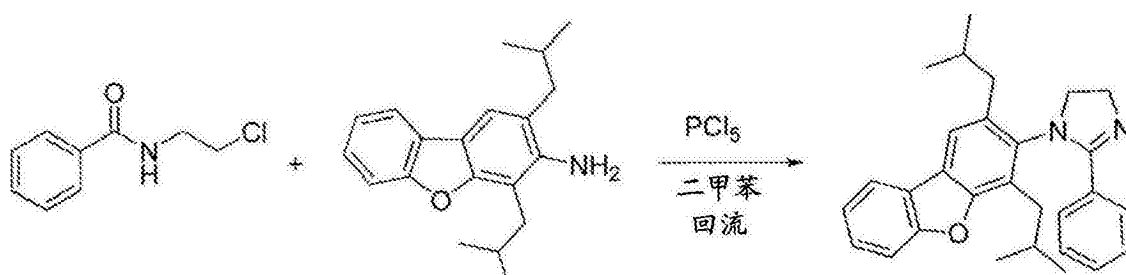
[0355] 2,4-双(2-甲基丙-1-烯基)二苯并[b, d]呋喃-3-胺的合成。向脱气的甲苯(40mL)中,依次加入 2,4-二溴二苯并呋喃-3-胺(1.5g, 4.4mmol)、苯甲醛(0.47g, 4.4mmol)、4,4,5,5-四甲基-2-(2-甲基丙-1-烯基)-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(3.2g, 17.6mmol)、磷酸钾(6.08g, 26mmol)、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯(0.28g, 0.704mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.161g, 0.176mmol)和水(6mL)。将溶液在氮气气氛下回流过夜,然后使其冷却至室温。将反应用乙酸乙酯稀释,并将有机相与水相分离。将有机相用硫酸钠干燥,并将溶剂在真空下去除。用乙酸乙酯和己烷作为洗脱剂将产物进行硅胶色谱。去除溶剂,得到 1.05g (82%的产率)标题化合物。

[0356]



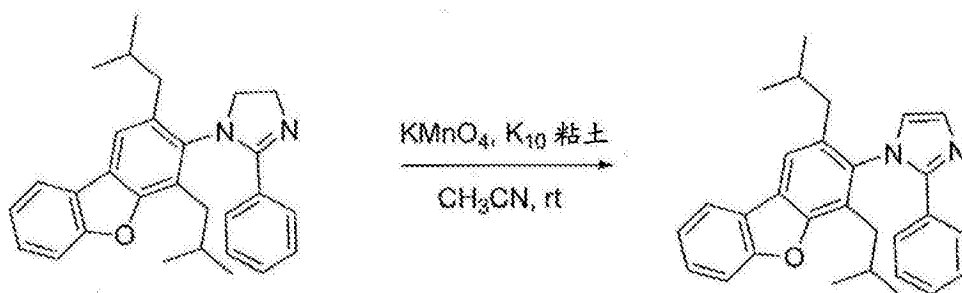
[0357] 2,4-二异丁基二苯并[b,d]呋喃-3-胺的合成。将2,4-双(2-甲基丙-1-烯基)二苯并[b,d]呋喃-3-胺(5.45g, 18.7mmol)溶解于乙醇(150mL)中,并向其加入10%的Pd/C(1.5g)和5%的Pt/C(1.5g),并在50psi的H₂下加氢过夜。GC指示烯烃完全转化成烷烃。将反应混合物通过C盐垫过滤,并用二氯甲烷洗涤。将滤液浓缩,以产生5.3g(96%的产率)目标产物。

[0358]



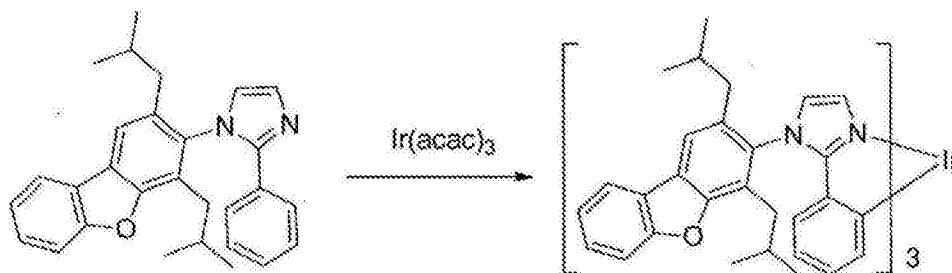
[0359] 1-(2,4-二异丁基二苯并[b,d]呋喃-3-基)-2-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑的合成。将N-(2-氯乙基)苯甲酰胺(3.1g, 16.88mmol)在氮气下溶解于40mL无水间二甲苯中。然后小心地加入五氯化磷(5.27g, 25.3mmol),并将混合物在氮气下加热回流2小时。使溶液冷却至室温,并加入2,4-二异丁基二苯并[b,d]呋喃-3-胺(5.49g, 18.57mmol)。将反应混合物加热回流20小时。在冷却后,过滤沉淀,并将固体咪唑产物收集,用甲苯然后用己烷洗涤。将得到的粗产物溶解于二氯甲烷中,并用50%NaOH洗涤两次。将有机层用MgSO₄干燥,过滤并在减压下浓缩,得到标题产物(5.5g, 77%)。

[0360]



[0361] 1-(2,4-二异丁基二苯并[b,d]呋喃-3-基)-2-苯基-1H-咪唑的合成。将高锰酸钾(4.09g, 25.9mmol)和K-10(8.1g)一起在研钵中研磨,直到获得精细的均匀粉末。将该KMnO₄-K-10粉末分批加入1-(2,4-二异丁基二苯并[b,d]呋喃-3-基)-2-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑(5.5g, 12.9mmol)在CH₃CN(100mL)中的溶液中,并将混合物在室温下搅拌2小时。加入乙醇(5mL)以还原过量的氧化剂。在搅拌另外30分钟后,将混合物通过C盐短垫过滤,并将固体用CH₃CN(50mL)洗涤。将滤液蒸发,并将得到的粗物料通过SiO₂色谱纯化,得到目标咪唑(2.76g, 50%)。

[0362]

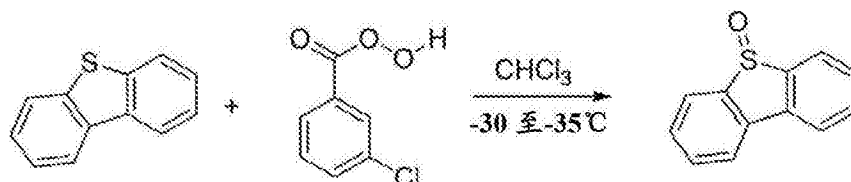


[0363] 化合物 5

[0364] 化合物 5 的合成。将 1-(2, 4-二异丁基二苯并 [b, d] 呋喃-3-基)-2-苯基-1H-咪唑 (1.97g, 4.67mmol)、十三烷 (0.1mL) 和 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ (0.44g, 0.899mmol) 加入施兰克管中。将该管排空并用氮气回填。将该过程重复 3 次。将反应在 250℃ 加热 40 小时。在冷却至室温后, 将反应用二氯甲烷稀释, 并使用 1:1 的己烷和二氯甲烷作为洗脱剂通过硅胶柱色谱纯化。获得 0.7g (54% 的产率) 产物。

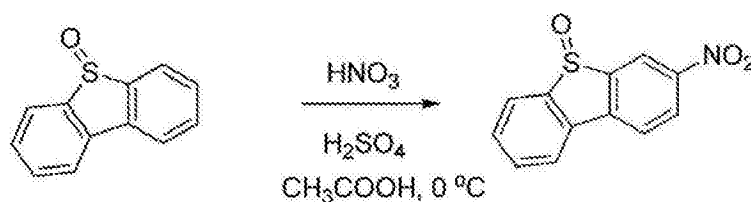
[0365] 实施例 6 化合物 13 的合成

[0366]



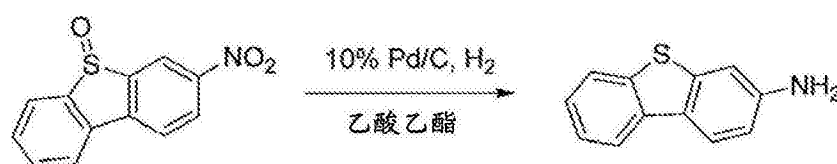
[0367] 二苯并噻吩-9-氧化物的合成。在 -30℃ 至 -35℃ 下, 将 3-氯苯过氧甲酸 (22.38g, 100mmol) (mcpba) 在 200mL 氯仿中的溶液滴加到 200mL 氯仿中的二苯并 [b, d] 噻吩 (18.4g, 100mmol) 中。在 -30℃ 下搅拌 1 小时后, 使反应混合物回到室温, 并在室温下搅拌 1 小时。将混合物通过 C 盐垫过滤, 并将残余物用 Na_2CO_3 水溶液中和。将来自反应混合物的有机层用 Na_2SO_4 干燥, 在减压下浓缩, 并使用 1:1 DCM/ 己烷作为洗脱剂进行硅胶柱纯化。将固体产物进一步由乙醇重结晶, 得到白色的二苯并噻吩-9-氧化物 (14.6g, 73%)。

[0368]



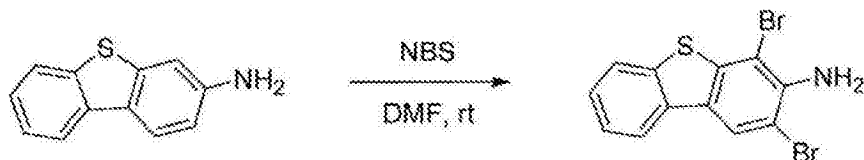
[0369] 3-硝基二苯并噻吩-9-氧化物。将二苯并噻吩-9-氧化物 (15g, 74.9mmol) 溶解于 33mL 乙酸和 33mL 硫酸中, 并在冰浴中冷却至 0℃。用 15 分钟的时间滴加 36mL 发烟硝酸。将反应混合物在 0℃ 下剧烈搅拌 30 分钟。然后加入冰冷的水, 并形成黄色沉淀, 将该沉淀过滤并用大量水洗涤。将沉淀溶解于二氯甲烷中, 用 Na_2SO_4 干燥, 并在减压下浓缩。最后, 将黄色固体由乙醇重结晶, 得到 3-硝基二苯并噻吩-9-氧化物 (11g, 60%)。

[0370]



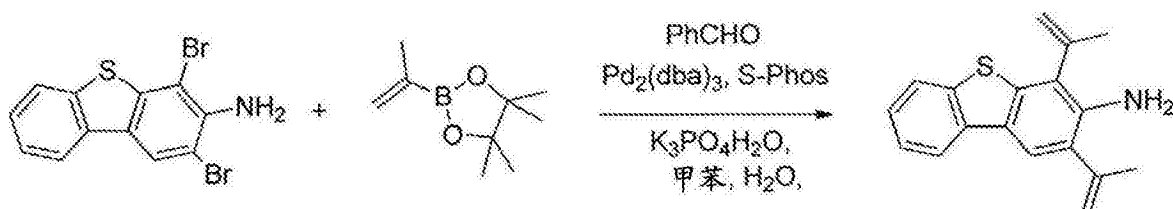
[0371] 3-氨基二苯并噻吩的合成。将 3-硝基二苯并噻吩-9-氧化物(11g, 44.9mmol)混合于 200mL 乙酸乙酯中,并向烧瓶中加入 5g 10% 的 Pd/C。将反应混合物在 50psi 的 H₂ 压力下加氢 45 分钟。将反应混合物通过小的 C 盐垫过滤。将滤液在减压下浓缩,并使用 DCM/己烷作为洗脱剂进行硅胶柱纯化,以产生目标化合物(6.8g, 76%)。

[0372]



[0373] 2,4-二溴-3-氨基二苯并噻吩的合成。将 3-氨基二苯并噻吩(6.8g, 34.1mmol)溶解于干燥的 DMF (25mL) 中并冷却至 0℃。将 N-溴琥珀酰胺(NBS)在 DMF (30mL) 中的溶液缓慢通过插管引入反应烧瓶中。将反应混合物在 0℃ 搅拌 1 小时,然后将水加入反应混合物中并形成沉淀,将该沉淀过滤并用水洗涤几次。将沉淀溶解于二氯甲烷中,用硫酸钠干燥,在减压下浓缩。使用己烷和乙酸乙酯作为洗脱剂通过硅胶短柱将粗产物纯化,得到标题化合物(12g, 94%)。

[0374]



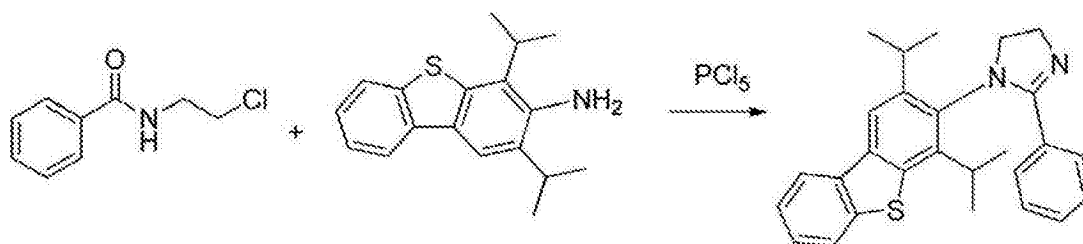
[0375] 2,4-二(丙-1-烯-2-基)二苯并[b,d]噻吩-3-胺的合成。向脱气的甲苯(200mL)中,依次加入 2,4-二溴二苯并[b,d]噻吩-3-胺(12.15g, 34.0mmol)、4,4,5,5-四甲基-2-(丙-1-烯-2-基)-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(17.15g, 102mmol)、苯甲醛(3.61g, 34.0mmol)、磷酸钾(23.51g, 102mmol)、二环己基(2',6'-二甲氧基-[1,1'-联苯]-2-基)膦(1.676g, 4.08mmol)和 Pd₂(dba)₃ (0.935g, 1.021mmol) 和水(20mL)。将溶液在氮气气氛下回流过夜,然后使其冷却至室温。将反应用乙酸乙酯稀释,并将有机相与水相分离。将有机相用硫酸钠干燥,并将溶剂在真空下去除。用乙酸乙酯和己烷作为洗脱剂将产物进行硅胶色谱。去除溶剂,得到标题化合物(9.0, 95%)。

[0376]



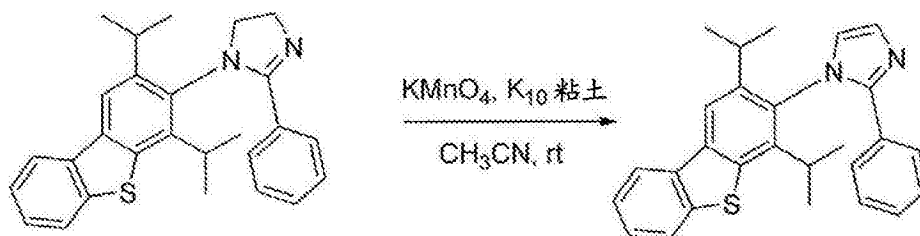
[0377] 2,4-二异丙基二苯并[b,d]噻吩-3-胺的合成。将 2,4-二(丙-1-烯-2-基)二苯并[b,d]噻吩-3-胺(9g, 32.2mmol)溶解于乙醇(150mL)中,并加入 9mL 乙酸。向烧瓶中加入 10% 的 Pd/C (9.0g) 和 5% 的 Pt/C (9.0g),并在 40psi 的 H₂ 下加氢过夜。GC 指示烯烃完全转化成烷烃。将反应混合物通过 C 盐垫过滤,并用二氯甲烷洗涤。将滤液浓缩,产生 7.5g (82%) 目标产物。

[0378]



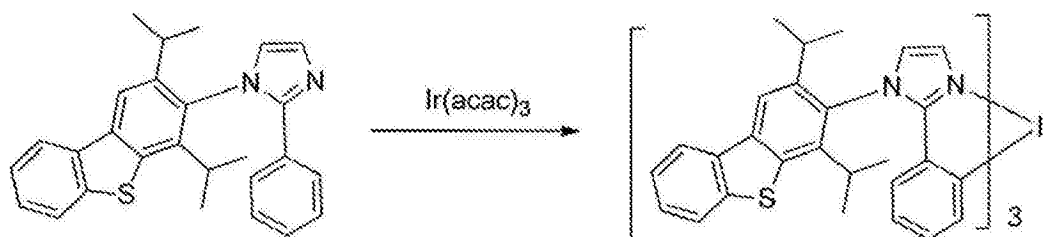
[0379] 1-(2,4-二异丙基二苯并[b,d]噻吩-3-基)-2-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑的合成。将N-(2-氯乙基)苯甲酰胺(4.3g, 23.42mmol)在氮气下溶解于50mL无水间二甲苯中。然后小心地加入五氯化磷(7.31g, 35.1mmol), 并将混合物在氮气下加热回流2小时。使溶液冷却至室温, 并加入2,4-二异丙基二苯并[b,d]噻吩-3-胺(7.30g, 25.8mmol)。将反应混合物加热回流20小时。在冷却后, 过滤沉淀, 并将固体咪唑产物收集, 用甲苯然后用己烷洗涤。将得到的粗产物溶解于二氯甲烷中, 并用50%NaOH洗涤两次。将有机层用MgSO₄干燥, 过滤并在减压下浓缩, 得到标题产物(4.8g, 50%)。

[0380]



[0381] 1-(2,4-二异丙基二苯并[b,d]噻吩-3-基)-2-苯基-1H-咪唑的合成。将高锰酸钾(3.6g, 23.27mmol)和K-10粘土(7.2g)一起在研钵中研磨, 直到获得精细的均匀粉末。将该KMnO₄-K-10粉末分批加入1-(2,4-二异丙基二苯并[b,d]噻吩-3-基)-2-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑(4.8g, 11.63mmol)在CH₃CN(40mL)中的溶液中, 并将混合物在室温下搅拌2小时。加入5mL乙醇以还原过量的氧化剂。在搅拌另外30分钟后, 将混合物通过C盐短垫过滤, 并将固体用二氯甲烷(50mL)洗涤。将滤液蒸发, 并将得到的粗物料通过SiO₂色谱纯化, 得到目标咪唑(1.2g, 25%)。

[0382]



[0383] 化合物13

[0384] 化合物13的合成。将1-(2,4-二异丙基二苯并[b,d]噻吩-3-基)-2-苯基-1H-咪唑(0.783g, 1.907mmol)和三(乙酰丙酮)铱(III)(0.187g, 0.381mmol)加入施兰克管中。加入0.2mL十三烷。将反应烧瓶排空并用氮气回填。将该过程重复3次。将反应在氮气下在255度加热70小时。在完成后, 将反应混合物用二氯甲烷稀释并涂布于C盐上。使用2:3的二氯甲烷和己烷作为溶剂通过柱将产物纯化。在纯化后获得0.3g(55.4%的产率)产物。

[0385] 器件实施例

[0386] 所有的器件实施例均通过高真空($< 10^{-7}$ Torr)热蒸发制作。阳极电极为800Å的

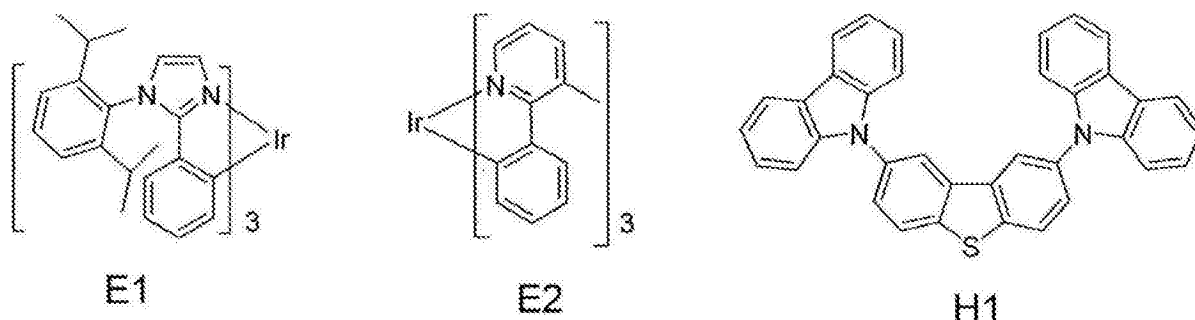
氧化铟锡(ITO)。阴极由10Å LiF 和随后的1000Å Al 组成。所有器件用玻璃盖封装,该玻璃盖在制作后立即在氮气手套箱(< 1ppm 的 H₂O 和 O₂)中用环氧树脂密封,并将吸湿剂加入包装内。

[0387] 器件的有机叠层从 ITO 表面开始依次由作为空穴注入层(HIL)的100Å E2、作为空穴传输层(HTL)的300Å 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α-NPD)、作为发光层(EML)的用 15% 或 9% 的发光掺杂剂例如化合物 1 和 13 掺杂的300Å H1、作为阻挡层(BL)的50Å H1 和作为电子传输层(ETL)的400Å Alq₃ (三-8-羟基喹啉铝)组成。

[0388] 对比器件实施例 1 以与器件实施例 1-3 类似的方式制作,不同的是将 E1 用作发光掺杂剂。

[0389] 如本文中所使用,下列化合物具有下列结构:

[0390]



[0391] 提供了用于 OLED 的发光层的特定发光掺杂剂。这些化合物可得到具有特别好的性能的器件。器件结构提供于表 2 中,并且相应的器件数据提供于表 3 中。Cmpd. 是化合物的缩写,Ex. 是实施例的缩写,Comp. 是对比的缩写。

[0392] 表 2

[0393]

实施例	HIL	HTL	EML (300 Å, 掺杂 %)		BL	ETL
Ex. 1	E2 100Å	NPD 300Å	H1	Cmpd. 1 9%	H1 50Å	Alq 400Å
Ex. 2	E2 100Å	NPD 300Å	H1	Cmpd. 1 15%	H1 50Å	Alq 400Å
Ex. 3	E2 100Å	NPD 300Å	H1	Cmpd. 13 15%	H1 50Å	Alq 400Å
Comp. Ex. 1	E2 100Å	NPD 300Å	H1	E1 15%	H1 50Å	Alq 400Å

[0394] 表 3

[0395]

Ex.	1931 CIE		$\lambda_{\max}$	FWHM (nm)	1000 cd/m ²				2000 cd/m ²
	x	y			电压 (V)	LE (Cd/A)	EQE (%)	PE (lm/W)	LT _{80%} (h)
Ex. 1	0.182	0.377	474	54	8.1	27	12.1	10.5	210
Ex. 2	0.183	0.381	474	52	7.1	31.2	14	13.8	320
Ex. 3	0.180	0.397	474	56	7.8	31.9	13.9	12.9	264
Comp. Ex. 1	0.175	0.384	474	56	5.9	40.2	18.4	21.3	155

[0396] 从器件实施例 1-3 可以看出,本发明化合物在蓝色磷光 OLEDs 中作为发光掺杂剂得到长的器件寿命。特别是,本发明化合物的寿命 LT_{80%} (定义为在恒定电流密度下在室温下初始亮度 L₀从 2000cd/m²的初始亮度衰减至其值的 80%所需的时间)比 E1 高得多。具体地说,与 E1 的 155 小时相比,化合物 1 和 13 分别具有 320 小时和 264 小时的寿命。

[0397] 化合物 1、2、3、4、13 和 A 的瞬时寿命显示在表 4 中。已发现具有二苯并呋喃(即 X 为 O)和二苯并噻吩(即 X 为 S)取代的化合物具有更短的瞬时寿命。特别是,化合物 1-4 和 13 的 77K PL 瞬时寿命小于对之前报导的化合物所测量的寿命。具体地说,与具有 3.2 μ s 寿命的 E1 相比,化合物 1-4 和 13 具有 < 2.6 μ s 的寿命(见表 4)。降低的瞬时寿命会是化合物的重要的光物理性能,因为具有更短的激发态寿命的化合物具有更高的辐射率。不希望受限于理论,据信这些化合物在器件中可更稳定,因为分子在激发态花费更少的时间。因而,发生光化学反应或猝灭的可能性降低。因此,这些化合物可提供具有改善的寿命的器件。

[0398] 表 4

Cmpd.	77K LT (μ s)
Cmpd. 1	2.34
Cmpd. 2	2.52
Cmpd. 3	2.56
Cmpd. 4	2.55
Cmpd. 13	2.27
E1	3.2

[0399]

[0400] 应当理解,本文中所述的多种实施方案仅作为示例,不用于限制本发明的范围。例如,在不偏离本发明的精神的情况下,本文中所述的很多材料和结构可以用其它材料和结构替代。因此,要求保护的本发明可以包括对于本领域技术人员而言显而易见的本文中所述具体实施例和优选实施方案的变化形式。应当理解,关于为什么本发明能够成立的多种理论是非限制性的。

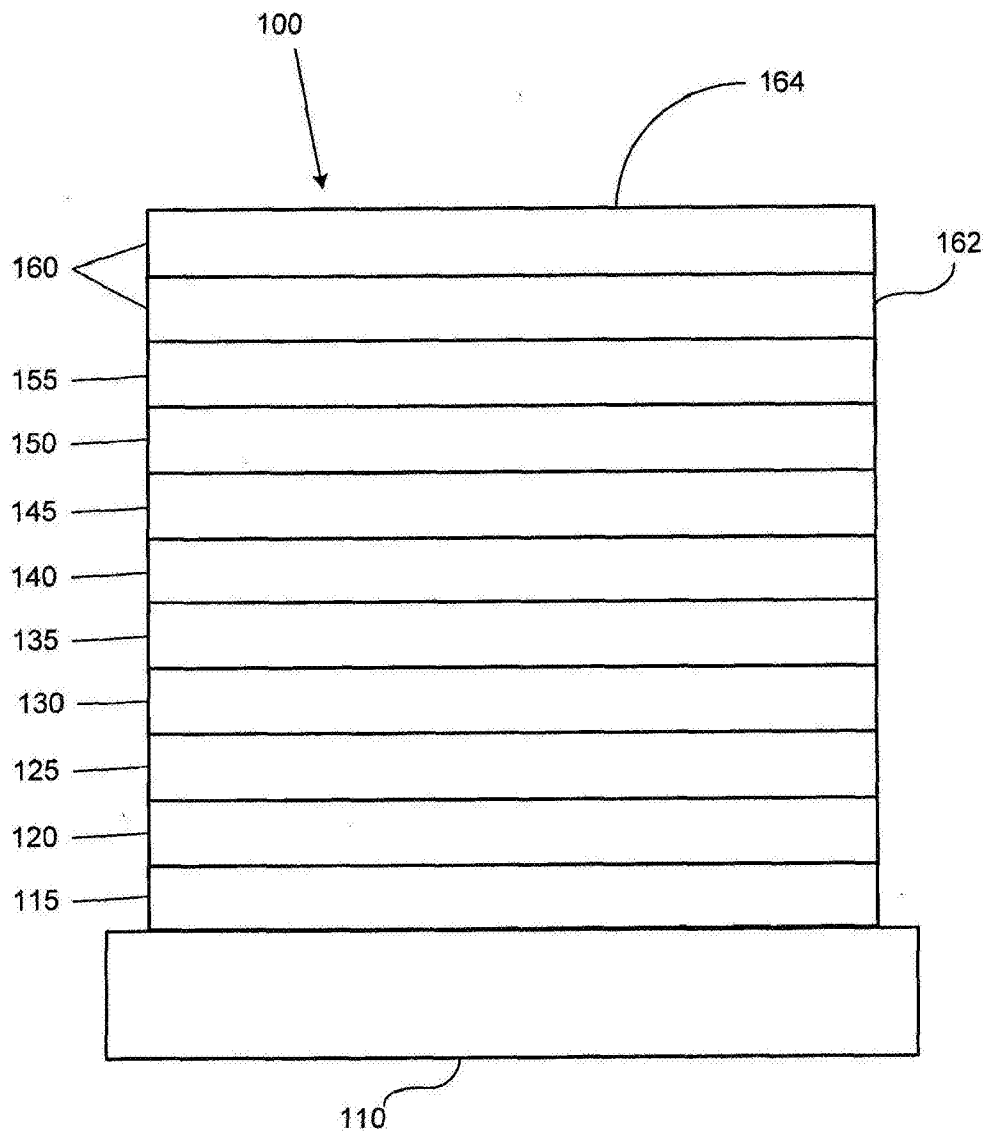


图 1

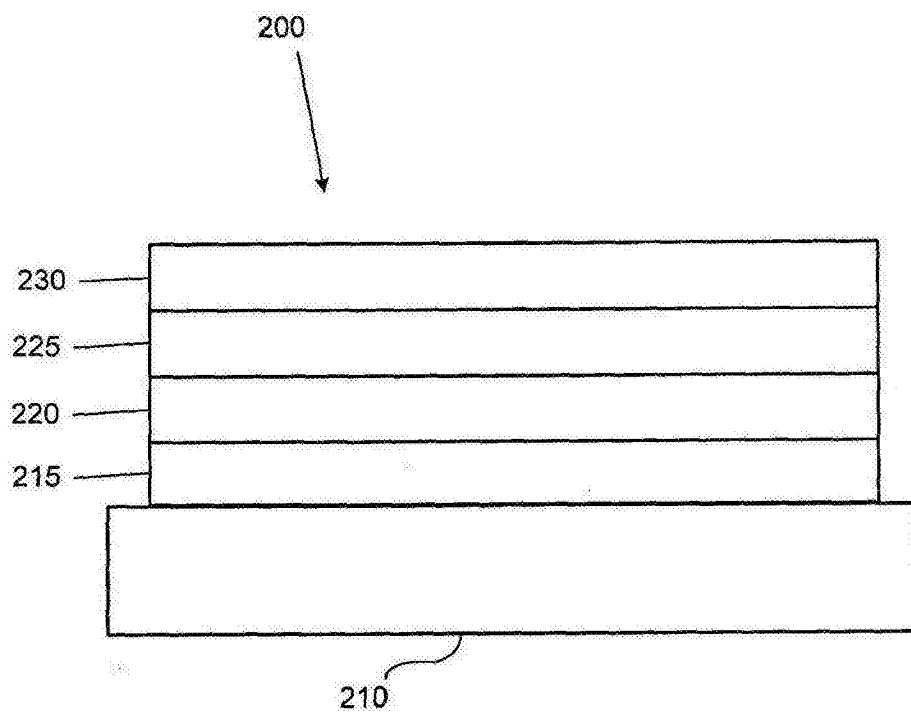


图 2

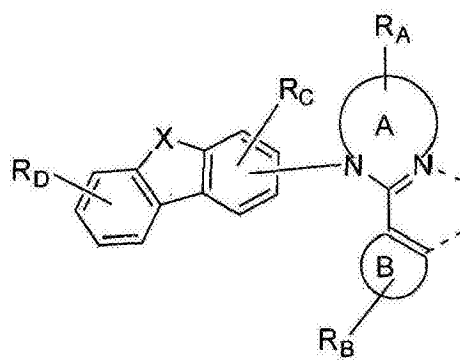


图 3