



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107709515 B

(45) 授权公告日 2022.06.10

(21) 申请号 201680034185.5

M·罗伯特斯

(22) 申请日 2016.06.24

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107709515 A

专利代理师 王海宁

(43) 申请公布日 2018.02.16

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C07F 15/00 (2006.01)

1511300.4 2015.06.26 GB

C09K 11/06 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.12.12

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/GB2016/051897 2016.06.24

US 2007184301 A1, 2007.08.09

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 2012013719 A1, 2012.02.02

W02016/207650 EN 2016.12.29

CN 102015908 A, 2011.04.13

(73) 专利权人 剑桥显示技术有限公司  
地址 英国剑桥

Valery N. Kozhevnikov et al.,

专利权人 住友化学株式会社

“Cyclometalated Ir(III) Complexes for  
High-Efficiency Solution Processable Blue  
PhOLEDs”.《Chem. Mater.》.2013,第25卷(第11  
期),第2352-2358页.(72) 发明人 W·塔兰 K·卡姆特卡尔  
R·培经顿 M·卡斯

审查员 彭诚诚

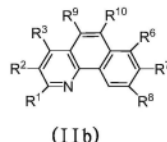
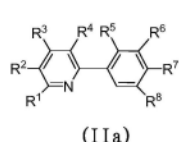
权利要求书2页 说明书33页 附图3页

## (54) 发明名称

金属络合物以及有机发光器件

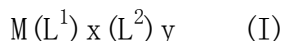
## (57) 摘要

式(I)的金属络合物:  $M(L^1)_x(L^2)_y$  (I), 其中: M是第二行或第三行过渡金属;  $L^1$ 在每次出现时独立地是发光配体;  $L^2$ 是辅助配体; x是至少1; y是至少1; 每个 $L^1$ 是式(IIa)或(IIb)的基团:

其中 $R^1$ - $R^{10}$ 各自

独立地为H或取代基,条件是至少一个 $L^1$ 的 $R^3$ 、 $R^5$ 和 $R^9$ 中的至少一个为式-(Ar)<sub>p</sub>的基团,其中Ar在每次出现时独立地为芳基或杂芳基,该芳基或杂芳基可以是未取代的或取代有一个或多个取代基,并且p为至少2。

1. 包含主体和式 (I) 的金属络合物的组合物, 其适合于形成发光膜:



其中:

M是铱;

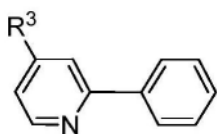
$L^1$ 在每次出现时独立地是发光配体;

$L^2$ 是辅助配体, 其中每个  $L^2$  独立地选自:N,N-螯合配体;N,O-螯合配体;和O,O-螯合配体;

x是至少1;

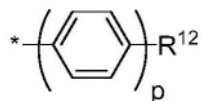
y是至少1;

每个  $L^1$  是式 (IIa) 的基团:



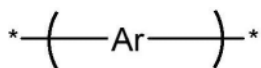
(IIa)

其中  $R^3$  各自独立地为氢或式  $-(Ar)_p$  的基团, 并且至少一个  $L^1$  的  $R^3$  为式  $-(Ar)_p$  的基团, 其中  $-(Ar)_p$  是下式的基团:



其中每个苯基独立地是未取代的或者取代有一个或多个取代基, 并且  $R^{12}$  是H或取代基, 所述取代基选自  $C_{1-20}$  烷基, 其中一个或多个不相邻C原子可以被O、S、C=O或COO替换, 以及一个或多个H原子可以被F替换, 并且p大于2,

并且其中所述主体是包含式 (VI) 的共聚重复单元的聚合物:

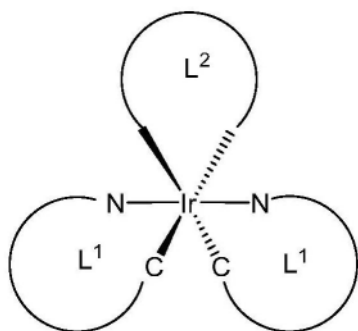


(VI)

其中所述式 (VI) 中的Ar选自:1,4-连接的亚苯基重复单元;2,7-连接的茚重复单元;2,8-连接的菲重复单元;2,8-连接的二氢菲重复单元;和2,7-连接的三亚苯重复单元, 它们各自可以是未取代的或取代有一个或多个取代基。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中x为2。

3. 根据权利要求2所述的组合物, 其中式 (I) 的化合物具有式 (Ia):



(Ia)。

4. 根据权利要求2或3所述的组合物,其中每个配体 $L^1$ 取代有一个式 $-(Ar)_p$ 的取代基。
5. 根据权利要求4所述的组合物,其中两个配体 $L^1$ 相同。
6. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中 $y$ 是1。
7. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述或每个 $L^2$ 独立地是二齿配体。
8. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述式(I)的金属络合物具有峰值在大于490nm直至580nm的范围内的光致发光光谱。
9. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述式(I)的金属络合物具有峰值在大于580nm直至650nm的范围内的光致发光光谱。
10. 一种配制物,该配制物包含根据权利要求1或2的组合物以及至少一种溶剂。
11. 一种有机发光器件,该有机发光器件包含阳极、阴极以及介于所述阳极和阴极之间的发光层,该发光层包含根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述发光层具有小于0.85的各向异性因子 $\alpha$ 。
12. 一种形成有机发光器件的方法,所述有机发光器件包含阳极、阴极以及介于所述阳极和阴极之间的发光层,该方法包括以下步骤:在阳极和阴极之一上方沉积权利要求10的配制物并蒸发所述至少一种溶剂从而形成发光层,以及在所述发光层上方形成阳极和阴极中的另一个。

## 金属络合物以及有机发光器件

[0001] 发明背景

[0002] 对于在器件例如有机发光二极管 (OLED)、有机光响应器件 (特别是有机光伏器件和有机光传感器)、有机晶体管和存储器阵列器件中的应用,含有活性有机材料的电子器件正引起越来越多的关注。含有活性有机材料的器件提供诸如低重量、低功率消耗和柔性的益处。此外,可溶有机材料的使用允许在器件制造中使用溶液加工,例如喷墨印刷或者旋涂。

[0003] OLED包含基底、阴极以及介于阳极和阴极之间的一个或多个有机发光层。可以在阳极和阴极之间提供非发射层,例如电荷传输层。

[0004] 在器件工作期间空穴通过阳极被注入器件并且电子通过阴极被注入。发光材料的最高已占分子轨道 (HOMO) 中的空穴和最低未占分子轨道 (LUMO) 中的电子结合从而形成激子,所述激子以光的形式释放其能量。

[0005] 发光材料包括小分子材料、聚合物材料和树枝状分子 (dendrimeric) 材料。荧光发光聚合物包括聚(亚芳基亚乙烯基)如聚(对亚苯基亚乙烯基)和聚亚芳基如聚芴。

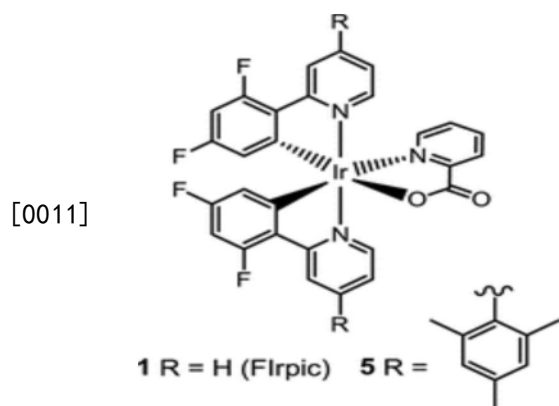
[0006] 发光掺杂剂,例如荧光掺杂剂或磷光掺杂剂可以与电荷传输主体材料一起使用。

[0007] 在OLED内产生的大部分光可以在器件内反射或者被吸收,这限制了器件的外部量子效率。

[0008] Kim et al, Adv. Mater. 26 (23), 3844-3847, 2014 “Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes with Phosphorescent Emitters Having High Quantum Yield and Horizontal Orientation of Transition Dipole Moments”公开了在水平方向上具有优选偶极取向的混配的铱络合物。

[0009] US8809841公开了一种器件,其中发光中心材料的跃迁偶极矩平行于基底的上表面,并且其中主体材料的跃迁偶极矩平行于基底的上表面。

[0010] Kozhevnikov et al, Chem. Mater., 2013, 25 (11), pp 2352-2358公开了下式的化合物1和5:



[0012] 本发明的目的是改善有机发光器件的效率。

[0013] 发明概述

[0014] 在第一方面,本发明提供了式 (I) 的金属络合物:

[0015]  $M(L^1)_x(L^2)_y$  (I)

[0016] 其中：

[0017] M是第二行或第三行过渡金属；

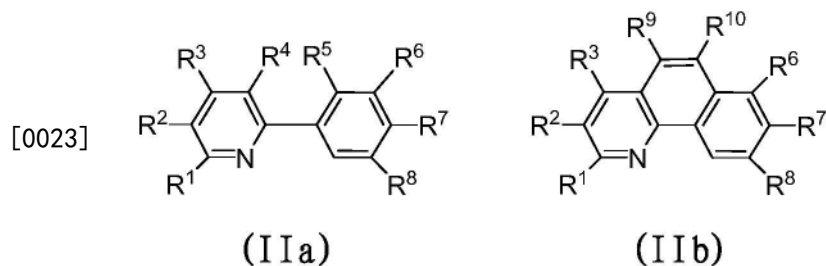
[0018]  $L^1$ 在每次出现时独立地是发光配体；

[0019]  $L^2$ 是辅助配体；

[0020] x是至少1；

[0021] y是至少1；和

[0022] 每个 $L^1$ 是式 (IIa) 或 (IIb) 的基团：



[0024] 其中 $R^1-R^{10}$ 各自独立地为H或取代基，条件是至少一个 $L^1$ 的 $R^3$ 、 $R^5$ 和 $R^9$ 中的至少一个为式 $-(Ar)_p$ 的基团，其中Ar在每次出现时独立地为芳基或杂芳基，该芳基或杂芳基可以是未取代的或取代有一个或多个取代基，并且p为至少2。

[0025] 在第二方面，本发明提供了式 (I) 的金属络合物：

[0026]  $M(L^1)_x(L^2)_y$  (I)

[0027] 其中：

[0028] M是第二行或第三行过渡金属；

[0029]  $L^1$ 在每次出现时独立地是发光配体；

[0030]  $L^2$ 是辅助配体；

[0031] x是至少1；

[0032] y是至少1；

[0033] 至少一个 $L^1$ 取代有至少一个式 $-(Ar)_p$ 的基团，其中Ar在每次出现时独立地为芳基或杂芳基，该芳基或杂芳基可以是未取代的或取代有一个或多个取代基，并且p为至少2；和

[0034] 该金属络合物的跃迁偶极矩矢量与至少一个 $L^1-(Ar)_p$ 键的键矢量之间的角度小于 $15^\circ$ 。

[0035] 在第三方面，本发明提供了式 (I) 的金属络合物：

[0036]  $M(L^1)_x(L^2)_y$  (I)

[0037] 其中：

[0038] M是第二行或第三行过渡金属；

[0039]  $L^1$ 在每次出现时独立地是发光配体；

[0040]  $L^2$ 是辅助配体；

[0041] x是至少1；

[0042] y是至少1；

[0043] 至少一个 $L^1$ 取代有至少一个式 $-(Ar)_p$ 的基团，其中Ar在每次出现时独立地为芳基

或杂芳基,该芳基或杂芳基可以是未取代的或取代 有一个或多个取代基,并且p至少为2,使得所述金属络合物的a:b 比率为至少3:1,其中a是所述络合物的在与所述络合物的跃迁偶极矩平行的方向上的尺寸,并且b是所述络合物的在垂直于所述络合物 的跃迁偶极矩的任何方向上的尺寸。

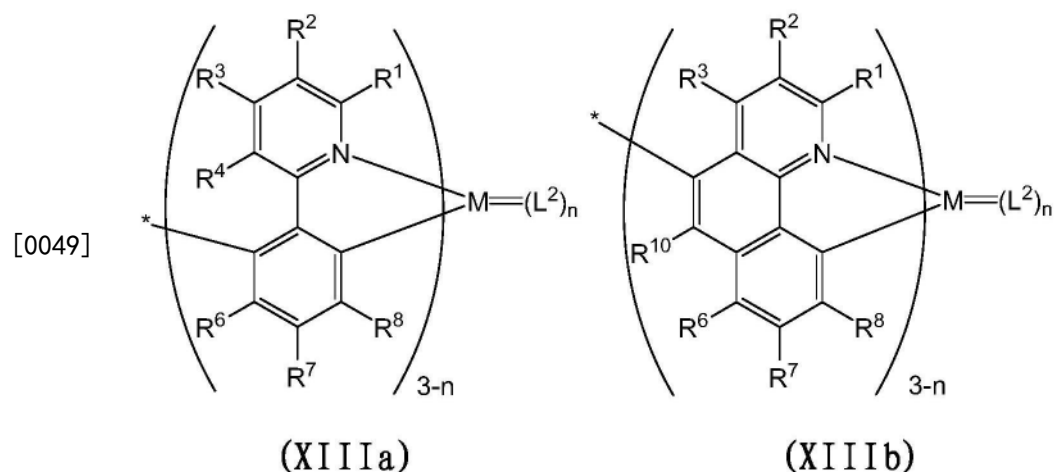
[0044] 在第四方面,本发明提供包含根据第一、第二或第三方面的金属 络合物以及主体的组合物。

[0045] 在第五方面,本发明提供包含根据第四方面的组合物和至少一种 溶剂的配制物。

[0046] 在第六方面,本发明提供一种有机发光器件,该有机发光器件包 含阳极、阴极以及介于所述阳极和阴极之间的发光层,该发光层包含 根据第五方面的组合物。

[0047] 在第七方面,本发明提供形成根据第六方面的器件的方法,所述 方法包括以下步骤:在阳极和阴极之一上方沉积第五方面的配制物并 蒸发所述至少一种溶剂从而形成所述发光层,以及在所述发光层上方 形成阳极和阴极中的另一个。

[0048] 在第八方面,本发明提供了包含式 (XIIIa) 或 (XIIIb) 的发 光重复单元的发光聚 合物:



[0050] 其中M是金属,优选过渡金属;其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^{10}$ 各自独立地是H或取代基; $L^2$ 是如关于式 (I) 的络合物所述的配体; 并且n是1或2。 $L^2$ 不同于式 (XIIIa) 或 (XIIIb) 的配体。优选地, n是1。

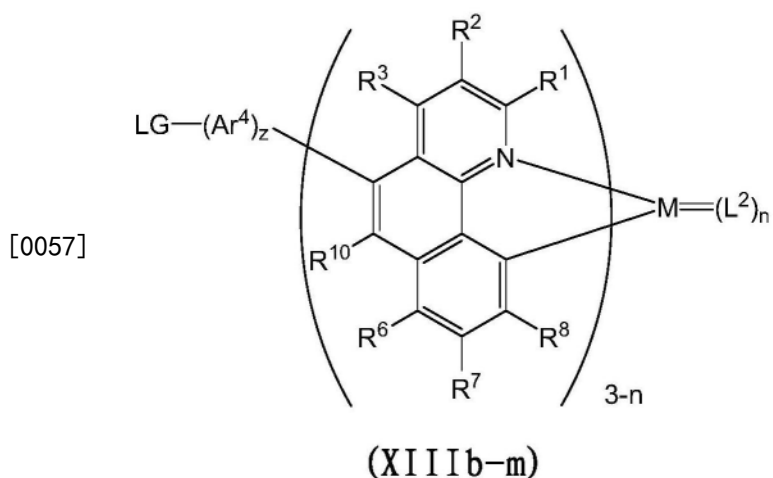
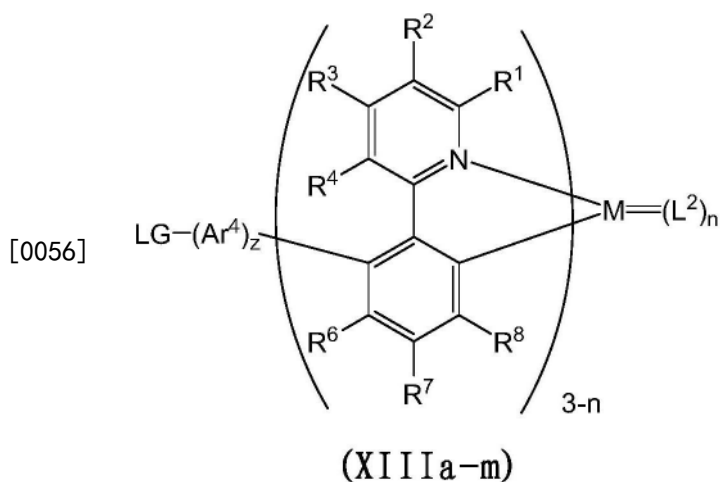
[0051] 优选地,M如关于式 (I) 的络合物所述。特别优选铱 (III)。

[0052] 优选地, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^{10}$ 各自独立地如关于式 (IIa) 或 (IIb) 的配体所述。

[0053] 式 (XIIIa) 或 (XIIIb) 的重复单元可以直接结合到相邻的共 聚重复单元,或者可以与其间隔开,任选地通过式  $(Ar^4)_z$  的基团间隔 开,如参照式 (XIIIa-m) 和 (XIIIb-m) 所述。

[0054] 在第九方面,本发明提供一种有机发光器件,其包含阳极、阴极 以及介于阳极和阴极之间的发光层,其中所述发光层包含根据第八方 面的聚合物。

[0055] 在第十方面,本发明提供式 (XIIIa-m) 或 (XIIIb-m) 的单体:



[0058] 其中M、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^{10}$ 、 $n$ 和 $L^2$ 如关于式(XIIIa)和(XIIIb)的重复单元所述；LG是离去团体； $Ar^4$ 是芳基或杂芳基基团；以及 $z$ 为0、1、2或3。

[0059] 优选地，LG在每次出现时选自：卤素；硼酸及其酯；和磺酸及其酯，更优选溴、碘、硼酸或硼酸酯。

[0060]  $Ar^4$ 优选为1,4-连接的亚苯基，其可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基，任选地一个或多个 $C_{1-12}$ 烷基，其中一个或多个非相邻C原子可被O、S、CO或COO替换。 $z$ 优选为0或1。 $Ar^4$ 的两个或更多个取代基可以连接从而与 $Ar^4$ 形成稠合芳族基团，该芳族基团可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基，任选一个或多个 $C_{1-12}$ 烷基，其中一个或多个非相邻C原子可被O、S、CO或COO替换。

[0061] 在第十一方面，本发明提供一种形成聚合物的方法，该方法包括使根据第十方面的单体聚合的步骤。优选地，使根据第十方面的单体与用于形成一种或多种共聚重复单元的一种或多种共聚单体共聚合。

## 附图说明

[0062] 现在将参照附图更详细地描述本发明，其中：

[0063] 图1是根据本发明实施方案的OLED的示意图；

[0064] 图2示出了根据本发明实施方案的一种化合物；

[0065] 图3示出了根据本发明实施方案的另一种化合物；和

[0066] 图4是根据本发明实施方案的器件和比较器件的外部量子效率 的坐标图。

[0067] 发明详述

[0068] 参照图1,根据本发明实施方案的OLED 100具有阳极101、阴 极105以及介于阳极和阴极之间的发光层103。该器件承载于基底 107上,所述基底可以是玻璃或塑料基底。

[0069] 可以在阳极和阴极之间提供一个或多个其它层。任选地,所述其 它层可以选自空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、电子传输层和 电子阻挡层中的一种或多种。

[0070] 示例性的OLED层结构包括以下:

[0071] 阳极/发光层/阴极

[0072] 阳极/空穴传输层/发光层/阴极

[0073] 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/阴极

[0074] 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/阴极。

[0075] 优选地,在阳极和发光层之间存在空穴注入层。

[0076] 优选地,在阳极和发光层之间存在空穴传输层。

[0077] 优选地,存在空穴注入层和空穴传输层两者。

[0078] 在一个实施方案中,基本上所有的光是从发光层103发射。在其 它实施方案中,除发光层103之外,一个或多个其它层可以发射光。任选地,空穴传输层和电子传输层中的一个包含发光材料并且在使用 时发光。

[0079] 发光层103含有主体材料和混配的磷光金属络合物,其中选择所 述金属络合物的配体的所述或每个取代基X使得使得至少一个取代 基X与所述金属络合物的 $S_1$ 跃迁偶极矩对齐。发光层103可以由主 体材料和金属络合物组成,或者可以包含一种或多种另外的材 料,任 选一种或多种另外的发光材料。

[0080] 本文所用的“混配”是指磷光金属络合物的配体包括至少两种具 有不同配位基团的配体。

[0081] 本文所用的“与 $S_1$ 跃迁偶极矩对齐”是指在配体上取代至少一 个取代基X,使得 $S_1$ 跃迁偶极矩矢量与配体-X键之间的角度不超过  $15^\circ$ ,任选地不超过 $10^\circ$ ,任选地不超过 $5^\circ$ , 任选地为 $0^\circ$ 。

[0082] 本文使用的“发光配体”是指具有分子轨道的配体,所述分子轨 道有助于金属络合物的最低单重态激发态( $S_1$ ),例如通过MLCT。

[0083] 本文使用的“辅助配体”是指分子轨道不有助于金属络合物的最 低单重态激发态( $S_1$ )的配体,例如通过MLCT。

[0084] 所述混配的磷光金属络合物可以是但不限于:红色发光材料、绿 色发光材料或蓝色发光材料。

[0085] 蓝色发光材料可具有峰值在400-490nm范围内的光致发光光谱。

[0086] 绿色发光材料可具有峰值在大于490nm直至580nm范围内的 光致发光光谱。

[0087] 红色发光材料可任选地在其光致发光光谱中具有大于580nm直 至650nm、优选地 600-630nm内的峰值。

[0088] 可以通过如下方式测量发光材料的光致发光光谱:将处在PMMA 膜中的5重量%的 该材料流延到石英基底上以实现0.3-0.4的透射 率值,并使用由Hamamatsu提供的设备 C9920-02在氮气环境中进行 测量。



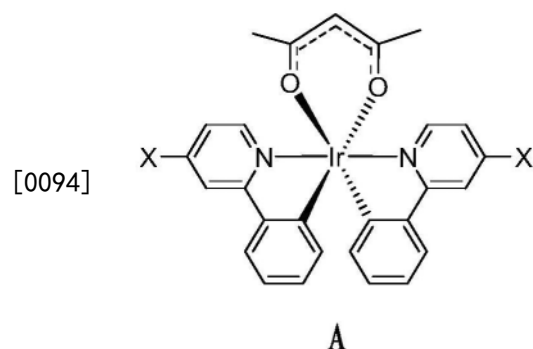
[0089] 可以将式(I)的金属络合物与一种或多种其他发光材料一起提供,当OLED使用时它们组合产生白光。白色发光OLED发射可具有与黑体在2500-9000K范围内的温度下发射的光相当的CIE x坐标以及在所述黑体发射光的CIE y坐标的0.05或0.025之内的CIE y坐标,任选地具有与黑体在2700-6000K范围内的温度下发射的光相当的CIE x坐标。

[0090] 可以在发光层103中和/或器件的另一层或其它层中提供其它发光材料。其它发光材料可以是荧光性或磷光性。

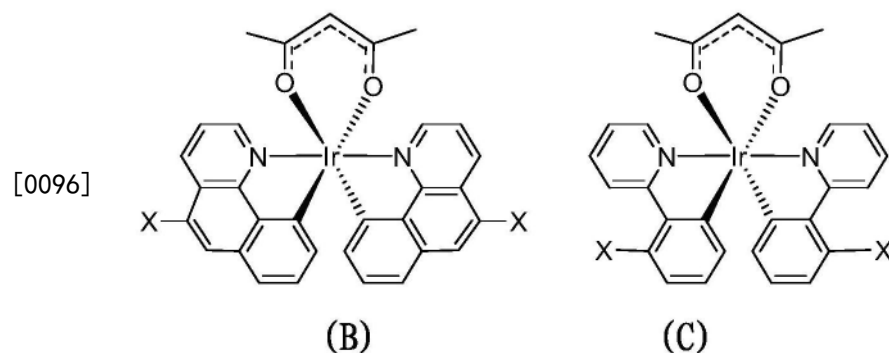
[0091] 本发明人已发现,通过使用本文所述的磷光金属络合物作为器件的发光材料,能够获得具有高外部量子效率的OLED。不希望受任何理论束缚,认为提供与 $S_1$ 跃迁偶极矩对齐的取代基X致使金属络合物的 $S_1$ 跃迁偶极矩与磷光金属络合物沉积到其上的表面的平面对齐。优选地,发光层是具有小于0.85、优选小于0.50或0.40的各向异性因子 $\alpha$ 的膜。

[0092] 优选地,式(I)的络合物具有八面体几何结构。

[0093] 式A的化合物示出根据本发明的一个实施方案的金属络合物:



[0095] 如本文所述的通过量子化学模拟确定的 $S_1$ 跃迁偶极矩平行于式(A)的Ir-N键延伸。式A的配体-X键和跃迁偶极矩基本上平行。以下所示的络合物(B)和(C)也是如此:



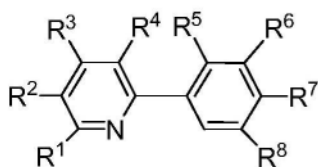
[0097] 至少一个取代基X与跃迁偶极矩对齐。

[0098] 在式(I)的x为2的情形中,金属-N键优选平行。参照式A、B和C,用另外的苯基吡啶配体替换acac配体将产生具有与该络合物的其它Ir-N键不平行的Ir-N键的络合物。

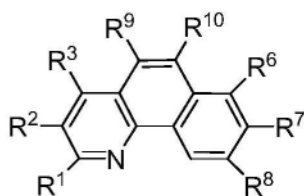
[0099] 式(I)的M可以选自第2行和第3行的d区元素,并且优选选自钪、铈、钇、镧、铪、钽、钨、铼、锇、铱、铂和金。特别优选铱。

[0100] 任选地,式(I)化合物的所述或每个 $L^1$ 选自式(IIa)或(IIb)的配体:

[0101]



(IIa)



(IIb)

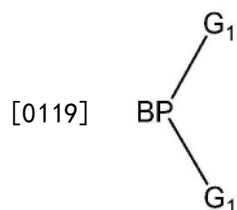
[0102] 其中：

[0103]  $R^1$ - $R^{10}$ 各自独立地选自H、取代基X或不同于X的取代基；和

[0104] 并且

[0105] (a) 金属络合物具有式 $ML^1(L^2)_2$ 并且 $R^3$ 、 $R^5$ 和 $R^9$ 中的一个、两个或更多个是取代基X；或者[0106] (b) 金属络合物具有式 $M(L^1)_2L^2$ ，其中一个 $L^1$ 的 $R^3$ 、 $R^5$ 和 $R^9$ 中的一个、两个或更多个是取代基X，并且另一个 $L^1$ 的 $R^1$ - $R^{10}$ 中的一个或多个是取代基X。[0107] 优选地，该化合物具有式 $M(L^1)_2L^2$ 且仅 $R^3$ 是式X的基团。[0108] 如果存在多于一个配体 $L^1$ ，那么在不同的配体 $L^1$ 上，基团X的取代可以相同或不同。[0109] 优选地，为了容易合成，每个配体 $L^1$ 是相同的。[0110] 不是取代基X的基团 $R^1$ - $R^{10}$ 优选地选自H、D、F和 $C_{1-10}$ 烷基，其中一个或多个不相邻C原子可被O、S、C=O或COO替换，并且一个或多个H原子可被F替换。不是烷基的两个或更多个相邻基团 $R^1$ - $R^{10}$ 可以连接形成芳族或非芳族的环，任选苯基，其可以是未取代的或取代有一个或多个取代基，任选一个或多个 $C_{1-20}$ 烷基。更优选地，不是取代基X的基团 $R^1$ - $R^{10}$ 是H。[0111] 优选地，式(I)的络合物具有至少3:1的纵横比a:b，其中a是络合物在与络合物的跃迁偶极矩平行的方向上的尺寸，而b是络合物在垂直于络合物的跃迁偶极矩的任何方向上的尺寸。任选地，a:b比率为至少4:1或至少5:1。取代基X具有式 $-(Ar)_p$ ，其中p为至少2，任选3，并且每个Ar独立地是未取代或取代的芳基或杂芳基基团。可以如本文所述通过分子建模来确定尺寸。[0112] p可以是1-10，条件是取代基X具有比发射体核心更高的 $T^1$ 。[0113] 优选地，每个Ar独立地选自 $C_{6-20}$ 芳基，任选苯基或C与N原子的6-元杂芳基，任选三嗪。[0114] 每个Ar独立地是未取代的或取代有一个或多个取代基。示例性的取代基是 $C_{1-20}$ 烷基，其中一个或多个不相邻C原子可以被O、S、C=O或COO替换，以及一个或多个H原子可以被F替换。[0115] 任选地，Ar基团的与 $L^1$ 和X之间的键相邻的位置取代有这样的取代基以便在 $L^1$ 和X之间产生扭曲。[0116] 任选地，至少一个Ar基团取代有 $C_{1-20}$ 烷基以提高式(I)化合物在如本文所述的溶剂中的溶解性。[0117] 式 $-(Ar)_p$ 的基团可以是Ar基团的直链或支化链。 $-(Ar)_p$ 基团的支化链可以形成支化单元(dendron)。

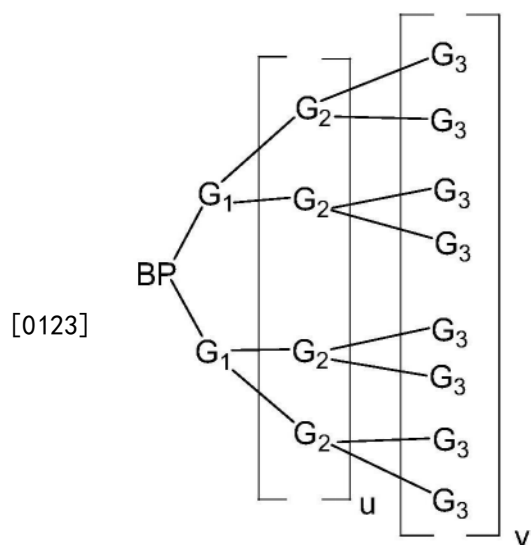
[0118] 支化单元可以具有任选取代的式(III)：



[0120] (III)

[0121] 其中BP表示用于连接到核心的分支点，并且 $G_1$ 表示第一代分支基团。

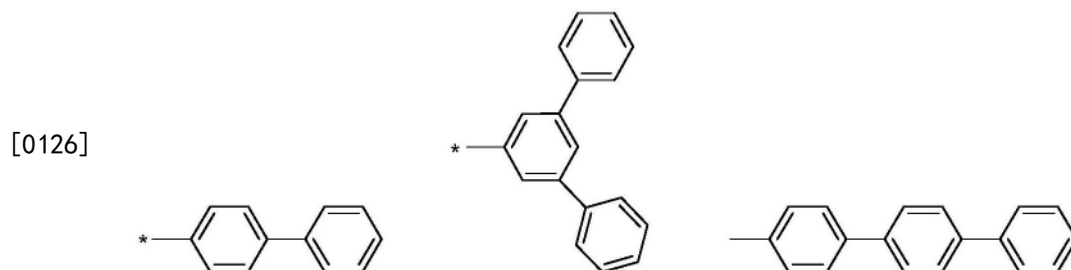
[0122] 支化单元可以是第一代、第二代、第三代或更高代支化单元。 $G_1$ 可以取代有两个或更多个第二代分支基团 $G_2$ ，如此继续，正如在任 选取代的式(IIIa)中：



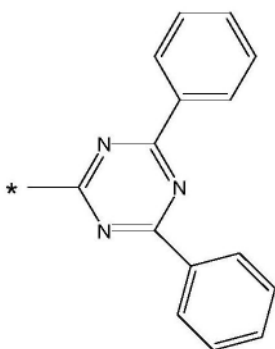
(IIIa)

[0124] 其中u为0或1；如果u为0则v为0，或者如果u为1则v可以是 0或1；BP表示用于连接到核心的分支点，并且 $G_1$ 、 $G_2$ 和 $G_3$ 代表第一代、第二代和第三代支化单元分支基团。在一个优选实施方案中，BP 和 $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 各自为苯基，并且每个苯基BP、 $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 为3,5-连接的苯基。

[0125] 示例性的基团X包括以下，其中每个可以是未取代的或取代有一个或多个取代基：



[0127]

[0128] 其中\*是与L<sup>1</sup>的连接点。[0129] 示例性配体L<sup>2</sup>是：

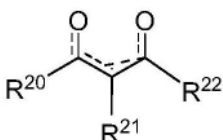
[0130] N,N-螯合配体,任选为吡啶甲酰胺类;吡啶基吡唑特类 (pyrazolates);吡啶基三唑化物类;酰胺化物类;

[0131] N,O-螯合配体,任选吡啶甲酸酯或亚氨基苯酚;和

[0132] O,O-螯合配体,任选二酮化物;或乙酸酯。

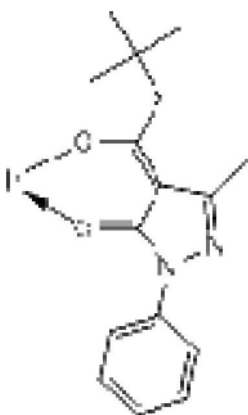
[0133] 示例性的二酮化物具有式：

[0134]

[0135] 其中R<sup>20</sup>和R<sup>22</sup>各自独立地是取代基;R<sup>21</sup>是H或取代基;并且其中R<sup>20</sup>与R<sup>21</sup>或者R<sup>21</sup>与R<sup>22</sup>可以连接形成环。优选地,R<sup>20</sup>和R<sup>22</sup>各自独立地为 C<sub>1-10</sub>烷基。优选地,R<sup>21</sup>是H或C<sub>1-10</sub>烷基。R<sup>20</sup>和R<sup>21</sup>可以连接形成6-10元芳族或杂芳族环,该6-10元芳族或杂芳族环可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基,任选一个或多个选自C<sub>1-20</sub>烃基的取代基。

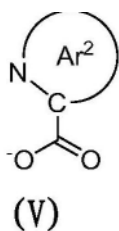
[0136] 示例性的二酮化物是acac和：

[0137]



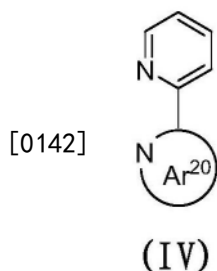
[0138] N,O-螯合配体包括式(V)的配体：

[0139]

[0140] 其中Ar<sup>2</sup>是杂芳基,优选C与N原子的5-10元杂芳基,该杂芳基可以是未取代的或

取代有一个或多个取代基,任选一个或多个 $C_{1-10}$ 烷基。

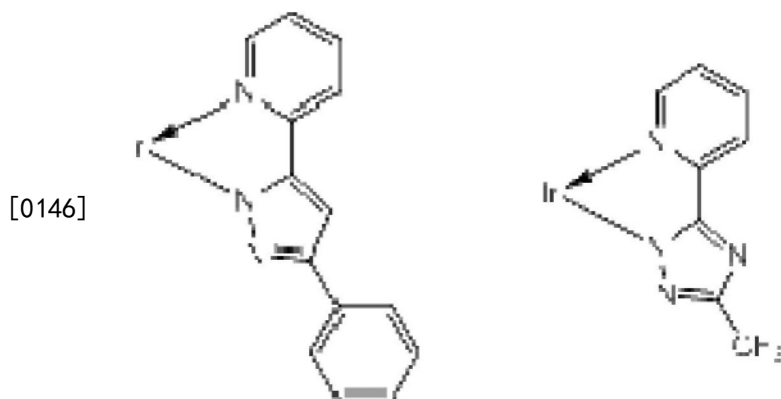
[0141] 示例性的N,N-螯合配体具有式(IV):



[0143] 其中 $Ar^{20}$ 在每次出现时独立地为5-10元杂芳基,任选为含N和C原子的5元杂芳基,任选为吡唑或三唑。

[0144] 式(IV)的配体可以是未取代的或者可以取代有一个或多个取代基。示例性的取代基是 $C_{6-10}$ 芳基或5-10元杂芳基,任选为可以是未取代的或取代有一个或多个取代基的苯基,以及 $C_{1-10}$ 烷基,其中一个或多个不相邻C原子可被O、S、C=O或COO替换,H原子可被F替换。

[0145] 式(IV)的示例性配体是:



[0147] 可以通过量子化学模拟使用Gaussian公司提供的Gaussian09 软件根据以下步骤来确定式(I)化合物的 $S^1$ 跃迁偶极矩矢量:

[0148] (i) 在使用B3LYP/6-31g(d)中利用DFT计算优化分子的基态几何。

[0149] (ii) 使用这种几何,使用时间相关的密度泛函理论来计算分子的激发态。计算 $S_1$ 跃迁偶极矩连同单重态激发态的能量,并且取最低三重态激发态的跃迁偶极矩以匹配最低单重态激发态的跃迁偶极矩。“lanl2dz”用于磷光发光重复单元,特别是铱发光重复单元。

[0150] 可以从这个模型来确定键长度和键矢量。

[0151] 主体

[0152] 与式(I)的金属络合物一起使用的主体可以是小分子、树枝状或聚合的材料。主体优选是聚合物。

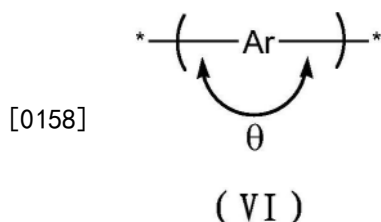
[0153] 式(I)的金属络合物与主体的组合物的膜的各向异性因子 $\alpha$ 的值可能受到主体结构的影响。

[0154] 优选地,主体材料具有如本文所述测量的 $\alpha$ 吸收值,该 $\alpha$ 吸收值为0.85,优选小于0.50或0.40。

[0155] 聚合的主体可以具有棒状主链。

[0156] 任选地,主体聚合物是包含亚芳基或杂亚芳基重复单元的共轭聚 合物。

[0157] 该聚合物可以包含式(VI)的共聚重复单元:

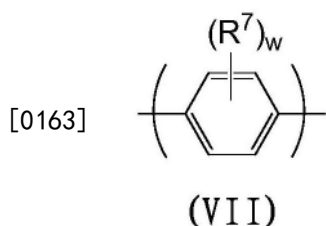


[0159] 其中Ar是亚芳基或杂亚芳基,更优选为C<sub>6-20</sub>芳基,其可以是未取代 的或取代有一个或多个取代基,且角度θ为140°-180°

[0160] 示例性的式(VI)亚芳基重复单元包括但不限于:1,4-连接的 亚苯基重复单元;2,7-连接的茚重复单元;2-8-连接的菲重复单元;2,8-连接的二氢菲重复单元;和2,7-连接的三亚苯重复单元,它们 各自可以是未取代的或取代有一个或多个取代基。

[0161] 任选地,角度θ为160°-180°,任选170°-180°。任选地,该聚合物的重复单元的1-100摩尔%、任选地10-95摩尔%或20-80 摩尔%可以是式(VI)的重复单元。

[0162] 该1,4-亚苯基重复单元可具有式(VII)



[0164] 其中w在每次出现时独立地为0、1、2、3或4,任选为1或2;并 且R<sup>7</sup>在每次出现时独立地为取代基。

[0165] 当存在时,每个R<sup>7</sup>可独立地选自于由以下构成的组:

[0166] 烷基,任选地C<sub>1-20</sub>烷基,其中一个或多个非相邻C原子可被任选 取代的芳基或杂芳基、O、S、取代的N、C=O或-COO-替换,并且一 个或多个H原子可被F替换;

[0167] 芳基和杂芳基,该芳基或杂芳基可以是未取代的或者取代有一个 或多个取代基,优选为取代有一个或多个C<sub>1-20</sub>烷基的苯基;以及

[0168] - (Ar<sup>1</sup>)<sub>c</sub>,其中每个Ar<sup>1</sup>独立地是芳基或杂芳基,该芳基或杂芳基 可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基,并且c是至少1,任 选地1、2或3。

[0169] Ar<sup>1</sup>在每次出现时优选为C<sub>6-20</sub>芳基,更优选为苯基。在c为至少 2的情形中,基团-(Ar<sup>1</sup>)<sub>c</sub>可以形成芳基或杂芳基的直链或支化链。Ar<sup>1</sup>的优选取代基是C<sub>1-20</sub>烷基。

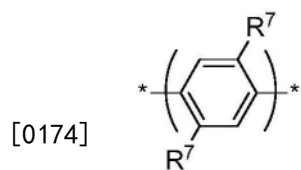
[0170] 当存在时,取代的N可以是-NR<sup>2</sup>-,其中R<sup>2</sup>是C<sub>1-20</sub>烷基;未取代 苯基;或取代有一个或多个C<sub>1-20</sub>烷基的苯基。

[0171] 优选地,每个R<sup>7</sup>独立地选自C<sub>1-40</sub>烃基,并且更优选地选自C<sub>1-20</sub>烷基;未取代的苯基;和取代有一个或多个C<sub>1-20</sub>烷基的苯基;以及苯 基的直链或支化链,其中每个苯基可以是未取代的或者取代有一个或 多个取代基。

[0172] 式(VII)的取代基R<sup>7</sup>(如果存在的话)与重复单元的连接位置 相邻,这可在式(VII)的重复单元与相邻重复单元之间引起空间位 阻,从而导致式(VII)的重复单元相对

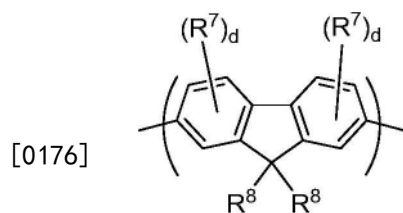
于一个或两个相邻重复单元 扭曲到平面外。

[0173] 特别优选的式 (VII) 重复单元具有式 (VIIa) :



(VIIa)

[0175] 2,7-连接的茚重复单元可以具有式 (IX) :



(IX)

[0177] 其中R<sup>8</sup>在每次出现时相同或不同并且是取代基,其中两个基团R<sup>8</sup>可以连接形成环;R<sup>7</sup>是如上所述的取代基;d为0、1、2或3。

[0178] 每个R<sup>8</sup>可以独立地选自由如下构成的组:

[0179] -烷基,任选C<sub>1-20</sub>烷基,其中一个或多个非相邻C原子可以被任 选取代的芳基或杂芳基、O、S、取代的N、C=O或-COO-替换,以及 一个或多个H原子可以被F替换;

[0180] -芳基和杂芳基,所述芳基和杂芳基可以是未取代的或者取代 有一个或多个取代基,优选为取代有一个或多个C<sub>1-20</sub>烷基的苯基;和

[0181] -芳基或杂芳基的直链或支化链,所述芳基或杂芳基各自可以 独立地被取代,例如式-(Ar<sup>7</sup>)<sub>d</sub>的基团,其中每个Ar<sup>7</sup>独立地为芳基或 杂芳基,并且d为至少2,任选2或3,优选苯基的支化链或直链, 所述苯基各自可以是未取代的或者取代有一个或多个C<sub>1-20</sub>烷基。

[0182] 优选地,每个R<sup>8</sup>独立地为C<sub>1-40</sub>烷基。

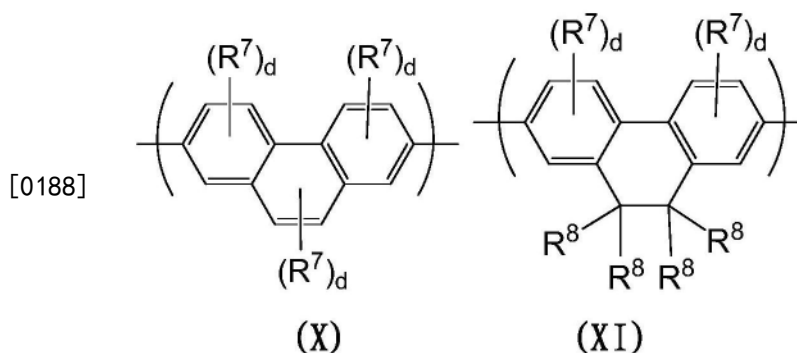
[0183] 在WO 2012/104579中公开了不同的基团R<sup>8</sup>,通过引用将其内容 整体并入本文。

[0184] 当存在时,取代的N可以是-NR<sup>2</sup>-,其中R<sup>2</sup>如上所述。

[0185] 示例性的取代基R<sup>7</sup>是烷基,例如C<sub>1-20</sub>烷基,其中一个或多个非 相邻C原子可以被O、S、C=O和-COO-替换,任选取代的芳基,任选取代的杂芳基,氟,氰基和芳烷基。特别优选的取代基包括C<sub>1-20</sub>烷基 以及取代或未取代的芳基,例如苯基。芳基的任选取代基包括一个或多个C<sub>1-20</sub>烷基。

[0186] 式 (IX) 的重复单元与聚合物主链中的相邻重复单元的芳基或杂 芳基的共轭程度可以通过如下方式来控制:在与连接位置相邻的一个 或多个位置用一个或多个取代基R<sup>8</sup>取代所述重复单元,以便产生相 对于相邻重复单元的扭曲,例如在3-位和6-位之一或两者处带有C<sub>1-20</sub>烷基取代基的2,7-连接的茚。

[0187] 式 (VI) 的重复单元可以具有式 (X) 或 (XI) :

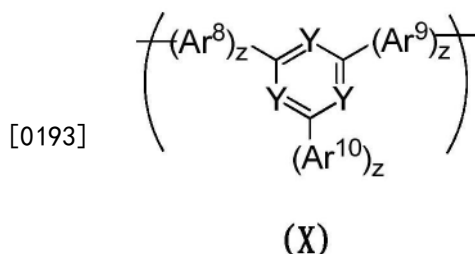


[0189] 其中 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $d$ 如上文关于式(VII)和(IX)所述。

[0190] 式(X)和(XI)中的任何 $R^7$ 基团可以连接到任何其它 $R^7$ 基团从而形成环。如此形成的环可以是未取代的或者可以取代有一个或多个取代基,任选一个或多个 $C_{1-20}$ 烷基。

[0191] 式(XI)中的任何 $R^8$ 基团可以连接到任何其它 $R^8$ 基团从而形成环。如此形成的环可以是未取代的或者可以取代有一个或多个取代基,任选一个或多个 $C_{1-20}$ 烷基。

[0192] 主体聚合物可以含有式(X)的重复单元:



[0194] 其中 $Ar^8$ 、 $Ar^9$ 和 $Ar^{10}$ 各自独立地是未取代的或取代有一个或多个(任选1、2、3或4个)取代基, $z$ 在每次出现时独立地为至少1,任选1、2或3,优选为1,并且 $Y$ 是N或 $CR^{14}$ ,其中 $R^{14}$ 是H或取代基,优选H或 $C_{1-10}$ 烷基,并且条件是至少一个 $Y$ 是N。优选地,式(X)的 $Ar^8$ 、 $Ar^9$ 和 $Ar^{10}$ 各自是苯基,每个苯基任选且独立地取代有一个或多个 $C_{1-20}$ 烷基。

[0195]  $Ar^8$ 、 $Ar^9$ 和 $Ar^{10}$ 的取代基可以选自取代或未取代的烷基,任选 $C_{1-20}$ 烷基,其中一个或多个非相邻C原子可以被任选取代的芳基或杂芳基(优选苯基)、O、S、C=O或-COO-替换,并且一个或多个H原子可以被F替换。

[0196] 如果存在, $Ar^8$ 、 $Ar^9$ 和 $Ar^{10}$ 的优选取代基是 $C_{1-40}$ 烃基,优选 $C_{1-20}$ 烷基或烃基交联基团。

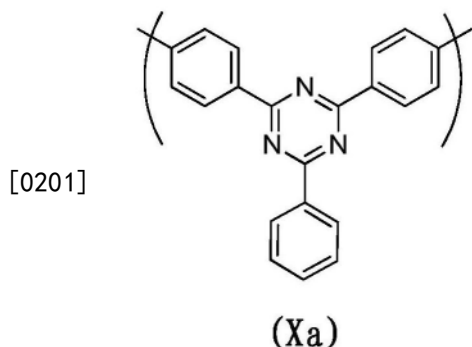
[0197] 在一个优选实施方案中,所有3个基团 $Y$ 都是N。

[0198] 式(X)的 $Ar^{10}$ 优选为苯基,并且任选取代有一个或多个 $C_{1-20}$ 烷基或可交联单元。该可交联单元可以直接结合到 $Ar^{10}$ ,或者通过间隔基团与 $Ar^{10}$ 间隔开。

[0199] 优选地, $z$ 是1并且 $Ar^8$ 、 $Ar^9$ 和 $Ar^{10}$ 各自是未取代的苯基或取代有一个或多个 $C_{1-20}$ 烷基的苯基。

[0200] 特别优选的式(X)重复单元具有式(Xa),其可以是未取代的或取代有一个或多个取代基 $R^5$ ,优选一个或多个 $C_{1-20}$ 烷基:





[0202] 式(I)的金属络合物可以按0.1-40重量%的量提供在包含主体和式(I)金属络合物的组合物中。

[0203] 主体材料的最低三重态激发态能级至少与金属络合物的三重态激发态能级相同或比其更高。三重态能级可以从通过低温磷光光谱法测量的磷光光谱的能量起始点测定(Y.V.Romaovskii et al, Physical Review Letters, 2000, 85 (5), p1027, A. van Dijken et al, Journal of the American Chemical Society, 2004, 126, p7718)。

[0204] 金属络合物可以与主体共混,或者可以共价键合到主体。在主体聚合物中,可以提供金属络合物作为聚合物主链的侧基或端基或者作为聚合物主链中的重复单元。

#### [0205] 发光聚合物

[0206] 包含式(XIIIa)或(XIIIb)的发光重复单元的发光聚合物优选具有不大于0.8、优选不大于0.7、更优选不大于0.5的各向异性因子 $\alpha$ 。该各向异性因子 $\alpha$ 的值可以受到发光重复单元和/或共聚重复单元的结构和/或摩尔百分比的影响。可以选择共聚重复单元以便(与对齐的发光重复单元相结合)提供所需的聚合物各向异性因子 $\alpha$ 。

[0207] 合适的共聚重复单元包括:电子传输共聚重复单元;空穴传输共聚重复单元;和发光共聚重复单元,其中发光共聚重复单元的跃迁偶极矩不与聚合物主链对齐。

[0208] 所述共聚重复单元可以形成棒状主链。

[0209] 优选地,发光聚合物可以包含式(VI)的共聚重复单元。式(VI)的共聚重复单元如上关于主体所述。

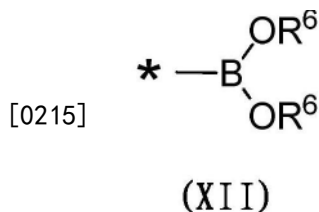
[0210] 包含式(XIIIa)或(XIIIb)的发光重复单元的发光聚合物任选地具有在约 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^8$ 的范围内,并且优选在 $1 \times 10^3$ 至 $5 \times 10^6$ 范围内的通过凝胶渗透色谱法测量的聚苯乙烯当量数均分子量( $M_n$ )。本文中所述聚合物的聚苯乙烯当量重均分子量( $M_w$ )可以为 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^8$ ,且优选为 $1 \times 10^4$ 至 $1 \times 10^7$ 。

#### [0211] 聚合方法

[0212] 可以通过金属催化的聚合形成本文所述的共轭聚合物,例如如WO 00/53656, WO 03/091355和EP1245659中公开的Yamamoto聚合和Suzuki聚合,通过引用将其内容并入本文。

[0213] 优选地,通过使包含离去基团的单体聚合而形成聚合物,所述离去基团在单体聚合时离去。优选地,在钯(0)或钯(II)催化剂和碱的存在下,通过使包含与单体的芳族碳原子结合的硼酸和硼酸酯基的单体与包含与单体的芳族碳原子结合的离去基团的单体聚合而形成聚合物,所述离去基团选自卤素、磺酸或磺酸酯,优选溴或碘。

[0214] 示例性的硼酸酯具有式 (XII)：



[0216] 其中 $R^6$ 在每次出现时独立地为 $C_{1-20}$ 烷基,\*表示硼酸酯与单体的芳族环的连接点,并且两个基团 $R^6$ 可以连接形成环。

[0217] 溶液加工

[0218] 本文所述的发光层可以通过沉积如下溶液形成:溶解在溶剂或溶剂混合物中的式(I)化合物、主体以及发光层的任何其它组分(如果存在的话)的溶液。

[0219] 示例性的溶剂是取代有一个或多个取代基的苯类,所述取代基选自 $C_{1-10}$ 烷基, $C_{1-10}$ 烷氧基和氯,例如甲苯、二甲苯和甲基苯甲醚。

[0220] 示例性的溶液沉积技术包括印刷和涂覆技术,诸如旋涂、浸涂、柔性版印刷、喷墨印刷、狭缝模涂覆和丝网印刷。特别优选旋涂和喷墨印刷。

[0221] 旋涂特别适合于其中发光层的图案化为不必要的器件—例如用于照明应用或简单的单色分段显示器。

[0222] 发光层可以在沉积后进行退火。优选地,退火低于聚合物的玻璃化转变温度。

[0223] 喷墨印刷特别适合于高信息内容的显示器,尤其是全色显示器。可通过如下方式来喷墨印刷器件:在第一电极上方提供图案化的层,和限定用于印刷一种颜色(单色器件的情形)或多种颜色(多色的情形,尤其是全色器件)的凹坑(well)。图案化的层典型地是被图案化以限定凹坑的光刻胶层,例如EP 0880303中所述。

[0224] 作为凹坑的替代,可将墨印刷到图案化层内限定的沟道中。具体而言,可将光刻胶图案化以形成沟道,与凹坑不同的是,所述沟道在多个像素上方延伸并且可在沟道末端封闭或开放。

[0225] 可以通过如本文所述的溶液沉积法形成介于OLED的阳极和阴极之间的附加层(当存在时)。

[0226] 空穴注入层

[0227] 可由导电性有机材料或无机材料形成导电性空穴注入层,该导电性空穴注入层可提供于OLED的阳极和发光层之间以改善从阳极到一层或多层半导体聚合物中的空穴注入。掺杂的有机空穴注入材料的实例包括任选取代的、掺杂的聚(乙烯二氧噻吩)(PEDT),尤其是用下列掺杂的PEDT:电荷平衡聚酸(polyacid),如EP 0901176和EP 0947123中公开的聚苯乙烯磺酸(PSS)、聚丙烯酸或氟化磺酸,例如 **Nafion®**;如US 5723873和US 5798170中公开的聚苯胺;和任选取代的聚噻吩或聚(噻吩并噻吩)。导电性无机材料的实例包括过渡金属氧化物,如Journal of Physics D:Applied Physics(1996),29(11),2750-2753中所公开的 $VO_x$ 、 $MoO_x$ 和 $RuO_x$ 。

[0228] 当空穴传输层存在时,可以在阳极与该空穴传输层之间提供空穴注入层。

[0229] 电荷传输层和电荷阻挡层

[0230] 可在阳极与一个或多个发光层之间提供空穴传输层。可在阴极与一个或多个发

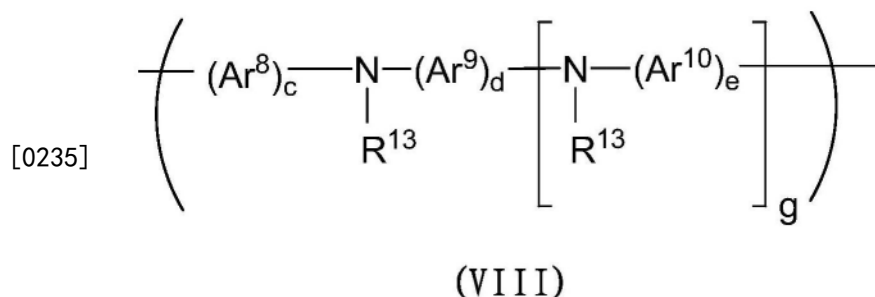
光层之间提供电子传输层。

[0231] 可在阳极与发光层之间提供电子阻挡层,以及可在阴极与发光层 之间提供空穴阻挡层。传输层和阻挡层可结合使用。根据其HOMO和 LUMO能级,单一层可既传输空穴和电子之一,又阻挡空穴和电子中 的另一者。

[0232] 空穴传输层的HOMO能级优选为小于或等于5.5eV,更优选为约 4.8-5.5eV,通过循环伏安法测量。可选择空穴传输层的HOMO能级 以便在相邻层(例如发光层)的0.2eV之内,任选地在0.1eV之内,以便在这些层之间提供小的空穴传输势垒。空穴传输层可以是包含上 述式(I)重复单元的聚合物。

[0233] 位于发光层和阴极之间的电子传输层的LUMO能级优选为约 2.5-3.5eV,通过循环伏安法测量。例如,可在最接近阴极的发光 层与阴极之间提供厚度在0.2-2nm范围内的一氧化硅或二氧化硅的 层或其它薄介电层。可使用循环伏安法测量HOMO和LUMO能级。

[0234] 空穴传输聚合物可以是包含式(VIII)重复单元的均聚物或共聚 物:



[0236] 其中 $\text{Ar}^8$ 、 $\text{Ar}^9$ 和 $\text{Ar}^{10}$ 在每次出现时独立地选自取代或未取代的芳基或 杂芳基,g为0、1或2,优选0或1, $\text{R}^{13}$ 在每次出现时独立地为H 或取代基,优选为取代基,并且c、d和e各自独立地为1、2或3。

[0237] 当g为1或2时 $\text{R}^{13}$ 在每次出现时可以相同或不同, $\text{R}^{13}$ 优选地选 自于由如下构成的组:烷基,例如 $\text{C}_{1-20}$ 烷基, $\text{Ar}^{11}$ , $\text{Ar}^{11}$ 的支化链或 直链,或与式(VIII)的N原子直接键合或者通过间隔基团与其间 隔开的可交联单元,其中 $\text{Ar}^{11}$ 在每次出现时独立地是任选取代的芳基或杂芳基。示例性的间隔基团是 $\text{C}_{1-20}$ 烷基、苯基和苯基- $\text{C}_{1-20}$ 烷基。

[0238] 直接键合到相同N原子的选自 $\text{Ar}^8$ 、 $\text{Ar}^9$ 和(如果存在时的) $\text{Ar}^{10}$ 和 $\text{Ar}^{11}$ 的任意两个芳族或杂芳族基团可以通过直接键或二价连接原 子或基团连接到 $\text{Ar}^8$ 、 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{10}$ 和 $\text{Ar}^{11}$ 中的另一个。优选的二价连接 原子和基团包括O、S、取代的N、和取代的C。

[0239]  $\text{Ar}^8$ 和 $\text{Ar}^{10}$ 优选为 $\text{C}_{6-20}$ 芳基,更优选为苯基,其可以是未取代的 或者取代有一个或多个取代基。

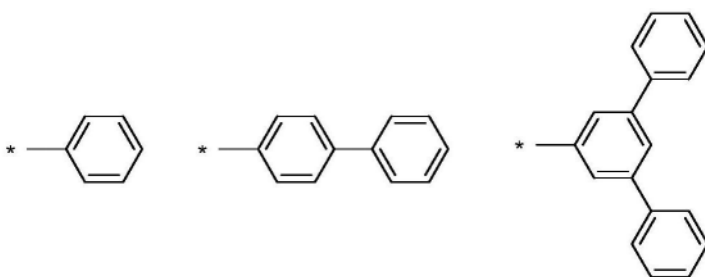
[0240] 在g=0的情形中, $\text{Ar}^9$ 优选为 $\text{C}_{6-20}$ 芳基,更优选苯基,其可以是 未取代的或取代有一个或多个取代基。

[0241] 在g=1的情形中, $\text{Ar}^9$ 优选为 $\text{C}_{6-20}$ 芳基,更优选苯基或多环芳族 基团,例如萘、蒽、茚或芴,其可以是未取代的或取代有一个或多个 取代基。

[0242]  $\text{R}^{13}$ 优选为 $\text{Ar}^{11}$ 或 $\text{Ar}^{11}$ 基团的支化链或直链。 $\text{Ar}^{11}$ 在每次出现时优 选为苯基,该苯基可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基。

[0243] 示例性的基团 $\text{R}^{13}$ 包括以下,它们各自可以是未取代的或者取代 有一个或多个取代基,并且其中\*表示与N的连接点:

[0244]

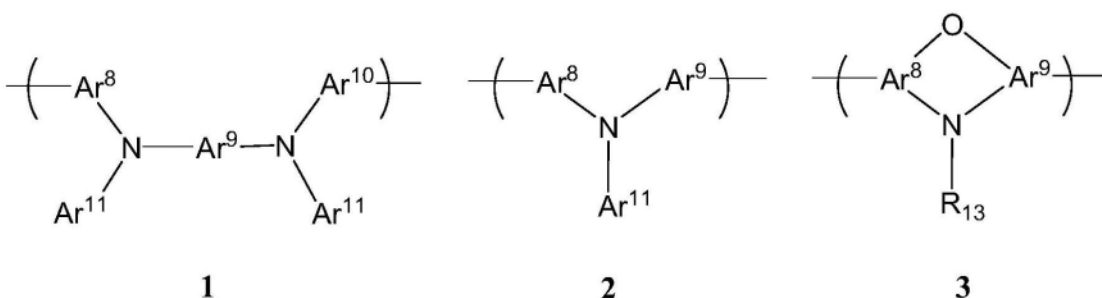


[0245] c、d和e优选各自为1。

[0246] Ar<sup>8</sup>、Ar<sup>9</sup>和(如果存在时的)Ar<sup>10</sup>和Ar<sup>11</sup>各自独立地是未取代的或取代有一个或多个取代基,任选1、2、3或4个取代基。示例性的取代基可以选自:[0247] -取代或未取代的烷基,任选C<sub>1-20</sub>烷基,其中一个或多个不相邻的C原子可以被任选取代的芳基或杂芳基(优选苯基)、O、S、C=O或-COO-替换,并且一个或多个H原子可以被F替换;和[0248] -可交联基团,该可交联基团直接连接到Ar<sup>8</sup>、Ar<sup>9</sup>、Ar<sup>10</sup>和Ar<sup>11</sup>或者形成Ar<sup>8</sup>、Ar<sup>9</sup>、Ar<sup>10</sup>和Ar<sup>11</sup>的一部分,或者通过间隔基团与其间隔开,例如包含双键的基团,诸如乙烯基或丙烯酸酯基团,或者苯并环丁烷基团。[0249] Ar<sup>8</sup>、Ar<sup>9</sup>和(如果存在时的)Ar<sup>10</sup>和Ar<sup>11</sup>的优选取代基是C<sub>1-40</sub>烃基,优选C<sub>1-20</sub>烷基或烃基交联基团。

[0250] 式(VIII)的优选重复单元包括式1-3的单元:

[0251]

[0252] 优选地,式1的重复单元的Ar<sup>8</sup>、Ar<sup>10</sup>和Ar<sup>11</sup>是苯基并且Ar<sup>9</sup>是苯基或多环芳族基团。[0253] 优选地,式2和3的重复单元的Ar<sup>8</sup>、Ar<sup>9</sup>和Ar<sup>11</sup>为苯基。[0254] 优选地,式3的重复单元的Ar<sup>8</sup>和Ar<sup>9</sup>是苯基并且R<sup>11</sup>是苯基或者苯基的支化链或直链。

[0255] 包含式(VIII)的重复单元的聚合物可以是均聚物或者是含有式(VIII)重复单元以及一种或多种共聚重复单元的共聚物。

[0256] 在共聚物的情形中,可以按约1-99摩尔%,任选约1-50摩尔%的摩尔量提供式(VIII)的重复单元。

[0257] 示例性的共聚重复单元包括如上所述的亚芳基重复单元,任选亚芳基单元。

[0258] 电子传输层可以含有包含任选取代的亚芳基重复单元的链的聚合物,例如茈萘重复单元的链。

[0259] 阴极

[0260] 阴极选自于具有容许电子注入到发光层内的功函数的材料。其它因素影响阴极的选择,例如在阴极与发光材料之间的有害相互作用的可能性。阴极可以由单一材料例如

铝层构成。作为替代,其可以包含多种导电材料,例如多种导电金属,如低功函数材料和高功函数材料的双层,如W0 98/10621中公开的钙和铝。阴极可以包含单质钡层,如在W0 98/57381、Appl.Phys.Lett.2002,81(4),634和W0 02/84759中所公开的。阴极可包含介于有机半导体层与一个或多个导电阴极层之间的金属化合物(特别是碱金属或碱土金属的氧化物或氟化物)的薄层(例如1-5nm),以协助电子注入,例如W0 00/48258中公开的氟化锂;例如在Appl.Phys.Lett.2001,79(5),2001中公开的氟化钡;以及氧化钡。为了提供电子向器件内的高效注入,阴极优选地具有小于3.5eV、更优选地小于3.2eV、最优选地小于3eV的功函数。金属的功函数可以参见例如Michaelson,J.Appl.Phys. 48(11),4729,1977。

[0261] 阴极可以是不透明的或透明的。透明阴极对于有源矩阵器件特别有利,因为穿过此类器件中的透明阳极的发射光至少部分地被位于发光像素下方的驱动电路阻挡。透明阴极包含电子注入材料的层,该层足够薄以致是透明的。通常,该层的横向导电性由于其薄度而将是低的。在这种情形中,电子注入材料层与透明导电材料例如铟锡氧化物的较厚层结合使用。

[0262] 将理解的是,透明阴极器件不需要具有透明阳极(当然,除非需要完全透明的器件),并且因此可以用反射材料层例如铝层替换或补充用于底部发光器件的透明阳极。在例如GB 2348316中公开了透明阴极器件的实例。

#### [0263] 封装

[0264] 有机光电子器件往往对水分和氧气敏感。因此,基底优选地具有用于防止水分和氧气侵入器件内的良好阻隔性。基底通常为玻璃,然而可以使用替代性的基底,特别是在器件的柔性为期望的情形中。例如,基底可以包含一个或多个塑料层,例如交替的塑料层和电介质阻挡层的基底,或者薄玻璃和塑料的层叠体。

[0265] 可以用封装材料(未示出)封装器件以防止水分和氧气侵入。合适的封装材料包括玻璃片,具有合适的阻隔性的膜,如二氧化硅、一氧化硅、氮化硅、或聚合物与介电材料的交替叠层,或气密性容器。在透明阴极器件的情形中,可沉积透明封装层如一氧化硅或二氧化硅达到微米级的厚度,但在一个优选实施方案中,该层的厚度在20-300nm范围内。用于吸收可能渗透穿过基底或封装材料的任何大气水分和/或氧气的吸气材料可被设置在基底和封装材料之间。

#### [0266] 测量

[0267] 使用发射光谱测量各向异性因子 $\alpha$ ,如M Flämmich等人, Organic Electronics 12,2011,p.1663-1668中所述,通过引用将其内容并入本文。平均偶极取向可以用矢量 $(x, y, z)$ 表示,其中 $z$ 方向垂直于薄膜平面。这可以进一步参数化为Flämmich等人中所使用的平行分量与垂直分量之比 $p_{||}:p_{\perp} = (x+y):z$ ,或者作为替代可参数化为该文献通篇所使用的各向异性因子 $\alpha = z/x = z/y$ 。以这种方式,各向同性取向可以用 $(1, 1, 1)$ 表示,其中 $p_{||}:p_{\perp} = 2:1$ 并且 $\alpha = 1$ 。另外,一个各向异性取向的实例可以表示为 $(0.3571, 0.3571, 0.2858)$ ,其中 $p_{||}:p_{\perp} = 2.5:1$ 并且 $\alpha = 0.8$ 。

[0268] 通过使用Ramsdale等人,Advanced Materials vol.14(3), p212(2002)中所述的光谱椭圆偏振法分析最低能量吸收峰来测量吸收各向异性。

[0269] 除非另外说明,则本文中提供的 $\alpha$ 值是按上文所述通过发射光谱法测得。

[0270] 可通过使工作电极电位随时间线性地变化 (ramp) 来进行本文任何地方所述的方波循环伏安法。当方波伏安法达到设定电位时,使工作电极的电位变化反转。这种反转可在单一实验期间发生多次。将工作电极处的电流相对于施加电压绘图从而给出循环伏安迹线。

[0271] 通过CV测量HOMO或LUMO能级的设备可以包括电池 (cell), 该电池含有如下:在乙腈中的叔丁基高氯酸铵/或叔丁基六氟磷酸铵 的溶液,样品作为膜涂覆于其上的玻璃碳工作电极,铂对电极 (电子 的给体或受体) 和无泄漏Ag/AgCl参比玻璃电极。出于计算目的在实验结束时在所述电池中添加二茂铁。

[0272] 测量Ag/AgCl/二茂铁和样品/二茂铁之间的电位差。

[0273] 方法和设置:

[0274] 3mm直径的玻璃碳工作电极

[0275] Ag/AgCl/无泄漏参比电极

[0276] Pt丝辅助电极

[0277] 在乙腈中的0.1M四丁基六氟磷酸铵

[0278] LUMO=4.8-二茂铁 (峰到峰的最大值平均值)+起始值

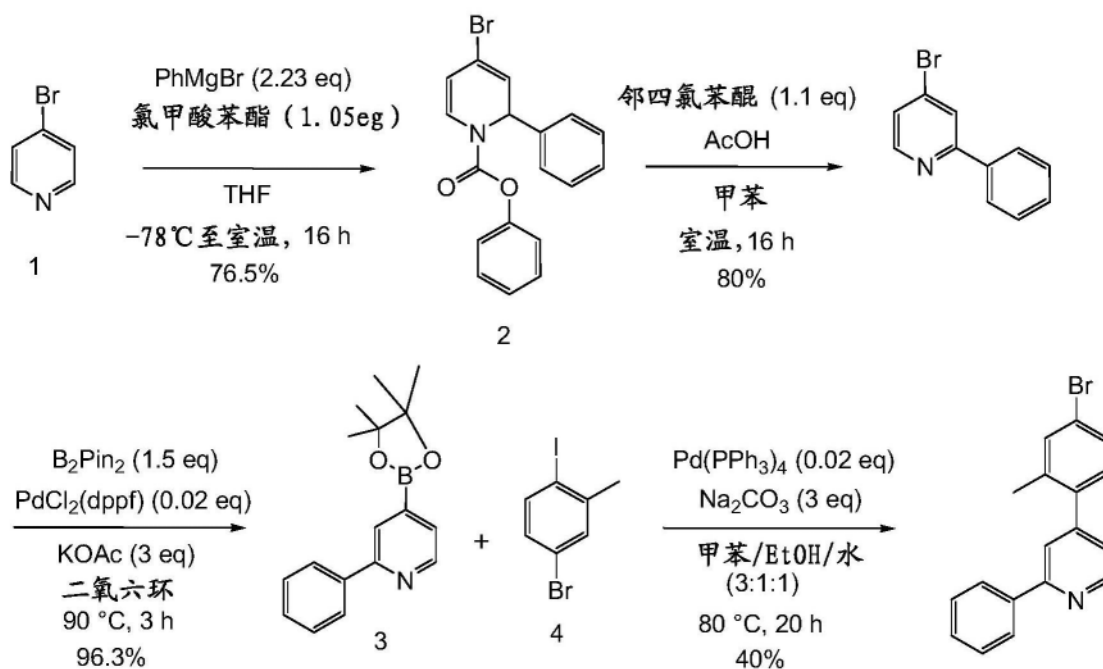
[0279] 样品:在甲苯中的5mg/mL溶液1滴,以3000rpm旋涂,LUMO (还原) 测量:

[0280] 对于以200mV/s和-2.5V的切换电位测量的厚膜,典型观察到良好的可逆还原事件。应在10个循环内测量和比较所述还原事件,通常在第3个循环时取测量结果。在还原事件的最陡峭部分处的最佳拟合线与基线的交叉点处取起始值。可在环境温度下测量HOMO和LUMO 值。

## 实施例

[0281] 化合物实施例1

[0282] 按以下反应方案进行步骤1-4:



[0284] 步骤1: 中间体2的合成

	样品 编号	试剂	数量 (g)	体积 (mL)	MW	摩尔	当量
[0285]	1	4-溴吡啶·HCl	80		194.49	0.4113	1
	2	苯基溴化镁 (1M, 在 THF 中)		917	181.31	0.9172	2.23
	3	氯甲酸苯酯		54.2	156.57	0.4319	1.05
	4	THF		2000			

[0286] 仪器设置:

[0287] 5升的3颈圆底烧瓶, 配备有机械顶置式搅拌器、热插座、氮气入口和排气装置。

[0288] 实验程序:

[0289] 1) 将4-溴吡啶盐酸盐 (80g, 0.4113mol) 在THF (2000mL) 中的悬浮液置于烧瓶中。

[0290] 2) 将反应混合物冷却至 -78°C, 并通过另外的漏斗添加1M的 苯基溴化镁 (917mL, 0.9172mol) 持续1小时, 保持内部温度在 -75°C 至 -70°C 之间。

[0291] 3) 将反应混合物维持在 -78°C 持续30分钟。

[0292] 4) 在 -78°C 下将氯甲酸苯酯 (54.2mL, 0.4319mol) 逐滴添加 到反应混合物中。

[0293] 5) 将反应混合物缓慢温热至室温, 并在室温下保持16小时。

[0294] 6) 将20%的氯化铵溶液 (1000mL) 添加到反应混合物中。

[0295] 7) 用乙酸乙酯 (2×1000mL) 萃取反应混合物。

[0296] 8) 将合并的有机层在Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上干燥并浓缩从而产生180g浅棕色粘稠油状物形式的粗制物中间体<sub>2</sub>。

[0297] 9) 通过快速柱色谱法在硅胶 (230-400目) 上纯化该粗制物, 使用在己烷中的2% 乙酸乙酯溶液作为洗脱液, 从而得到112g中间 体<sub>2</sub>, 具有78.1%HPLC纯度, 为淡黄色粘稠油状物 (产率=76.5%)。

[0298] 步骤2:

	样品编号	试剂	数量 (g)	体积 (mL)	MW	摩尔	当量
[0299]	1	中间体 <sub>2</sub>	112		356.22	0.3144	1
	2	邻四氯苯醌	85		245.86	0.3458	1.1
	3	冰醋酸		1500			
	4	甲苯		2000			

[0300] 仪器设置:

[0301] 5升的3颈圆底烧瓶, 配备有机械顶置式搅拌器、氮气入口和排 气装置。

[0302] 实验程序:

[0303] 1. 将中间体<sub>2</sub> (112g, 0.3144mol) 置于具有甲苯 (2000mL) 的 5升反应烧瓶中。

[0304] 2. 在室温下于30分钟期间将邻四氯苯醌 (85g, 0.3458mol) 在乙酸 (1500mL) 中的溶液添加到反应混合物中。

[0305] 3. 将反应混合物在室温下搅拌16小时。

[0306] 4. 然后将混合物在冰浴中冷却到0°C。

[0307] 5. 将20%的NaOH水溶液 (5L) 缓慢添加到反应混合物中以调 节pH范围介于10至11之间。

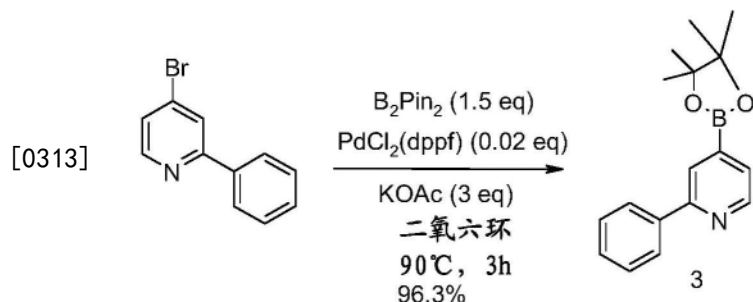
[0308] 6.用甲基叔丁基醚(2000mL×3)萃取溶液。

[0309] 7.将合并的有机层用水(2000mL)、盐水溶液(1500mL)洗涤,在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 上干燥并浓缩,从而得到108g浅棕色粘稠油状物形式的粗制产物。

[0310] 8.通过Grace柱色谱法,使用在己烷中的2%EtOAc溶液作为洗脱液,将粗制产物分3批纯化(每批36g),从而得到58.8g的产物,该产物具有97.8%HPLC纯度,为淡黄色粘稠油状物。它含有1.88%的产物的氯代衍生物作为杂质(产率=80%)。

[0311]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] 7.43 (dd,  $J=1.76, 5.28$  Hz, 1H), 7.47-7.53 (m, 3H), 7.93 (d,  $J=1.72$  Hz, 1H), 7.98-8.00 (m, 2H), 8.53 (d,  $J=5.28$  Hz, 1H)。

[0312] 步骤3: 中间体3的合成



[0314]

样品编号	试剂	数量(g)	体积(mL)	MW	摩尔	当量
1	来自步骤2的产物	58.8		234.1	0.2511	1
2	双(频哪醇合)二硼	95.67		253.94	0.3768	1.5
3	乙酸钾	74		98.15	0.7533	3
4	$\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	4.1		816.6	0.005	0.02
5	二氧六环		1090			

[0315] 仪器设置:

[0316] 3升的4颈圆底烧瓶,配备有机械顶置式搅拌器、冷凝器、氮气入口和排气装置。

[0317] 实验程序:

[0318] 1.将处在二氧六环(dioxane) (1090mL)中的步骤2产物(58.8g, 0.2511mol)置于R.B烧瓶中。

[0319] 2.将双(频哪醇合)二硼(95.67g, 0.3768mol)和乙酸钾(74g, 0.7533mol)添加到混合物中。

[0320] 3.用 $\text{N}_2$ 气将混合物脱气1小时。

[0321] 4.向混合物中添加 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  (4.1g, 0.005mol)。

[0322] 5.将反应混合物加热至 $90^\circ\text{C}$ 并保持3小时。

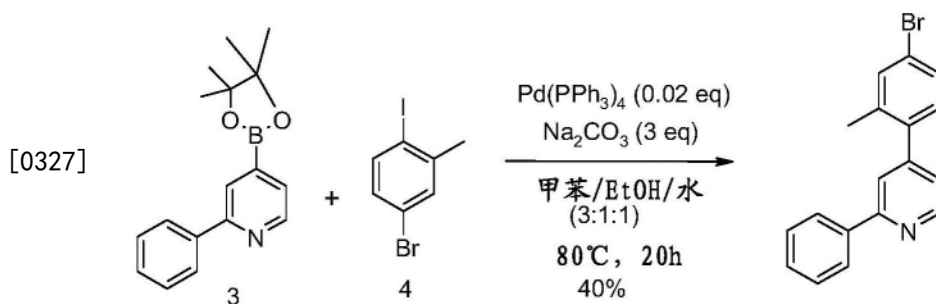
[0323] 6.将反应混合物冷却至室温,并用正己烷(2L)稀释并搅拌40分钟,并过滤通过硅藻土床(celite bed)。

[0324] 7.将滤液浓缩从而得到108g中间体3作为粗制产物。

[0325] 8.通过柱色谱法纯化该粗制物,使用中性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和5%乙酸乙酯的己烷溶液作为洗脱液,从而提供68g中间体3,其具有95.93%HPLC纯度(产率=96.3%)。

[0326] 步骤4:





[0328]

样品 编号	试剂	数量 (g)	体积 (mL)	MW	摩尔	当量
1	中间体 (3)	65		281.1	0.2313	1
2	5-溴-2-碘甲苯 (4)	68.67		296.9	0.2313	1
3	碳酸钠	73.55		106	0.6939	3
4	$\text{Pd(PPh}_3)_4$	5.34		1155.57	0.0046	0.02
5	甲苯/EtOH/水 (3: 1: 1)		1700			

[0329] 仪器设置:

[0330] 5升的4颈圆底烧瓶, 配备有机械顶置式搅拌器、冷凝器、氮气入口和排气装置。

[0331] 实验程序:

[0332] 1. 将中间体3 (65g, 0.2313mol) 和5-溴-2-碘甲苯 (4) (68.67g, 0.2313mol) 置于甲苯/乙醇 (3:1) 混合物 (1360mL) 中。

[0333] 2. 用 $\text{N}_2$ 气将混合物脱气40分钟。

[0334] 3. 添加碳酸钠 (73.55g, 0.6939mol), 然后添加水 (340mL), 并用 $\text{N}_2$ 气吹扫30分钟。

[0335] 4. 添加 $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (5.34g, 0.0046mol) 并用 $\text{N}_2$ 气吹扫另外30分钟。

[0336] 5. 将反应混合物加热至 $80^\circ\text{C}$ 并保持20小时。

[0337] 6. 将反应混合物冷却到室温并添加水 (1.5L)。

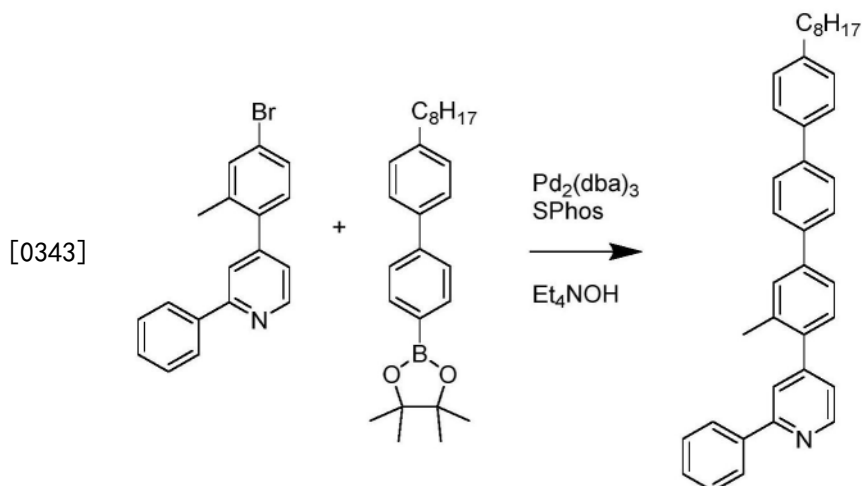
[0338] 7. 分离有机层并用EtOAc (1000mL  $\times$  3) 萃取水层。

[0339] 8. 将合并的有机层用水 (1.5L)、盐水 (1.5L) 洗涤, 在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 上干燥并浓缩, 从而得到80g浅棕色粘稠油状物形式的粗制产物。

[0340] 9. 通过反复的柱色谱法纯化该粗制物, 使用230-400硅胶和在己烷中的6%乙醚作为洗脱液, 从而提供30g的产物, 其为浅橙色固体形式, 具有99.78%的HPLC纯度 (收率=40%)。

[0341]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] 2.31 (s, 3H), 7.14-7.19 (m, 2H), 7.43-7.52 (m, 5H), 7.67 (s, 1H), 8.03 (d,  $J=7.60\text{Hz}$ , 2H), 8.75 (d,  $J=5.20\text{Hz}$ , 1H)。

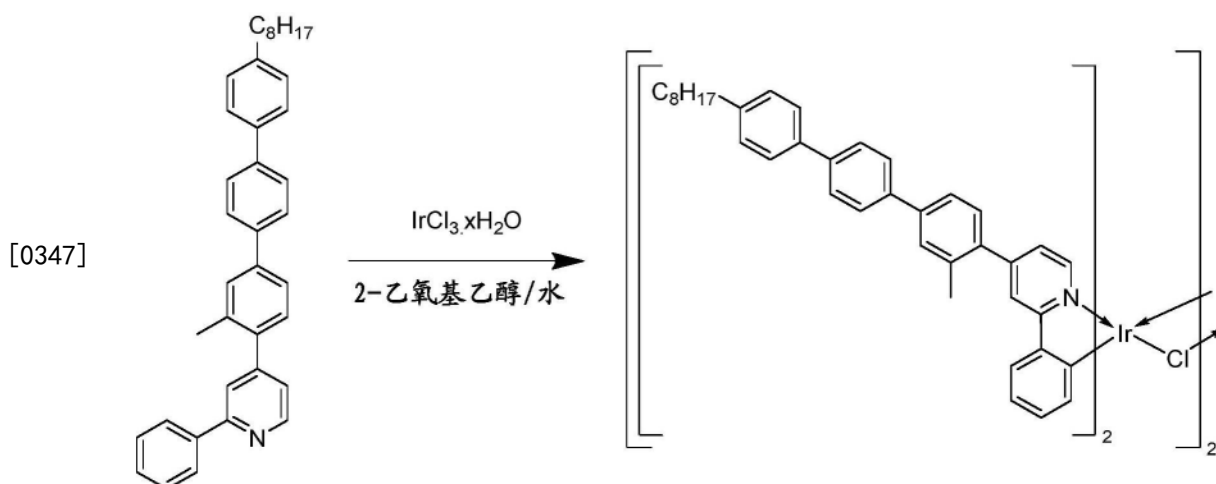
[0342] 步骤5:



[0344] 将5g (15.4mmol) 2-苯基-4-(2-甲基-4-溴苯基)吡啶和4'-正辛基联苯基-4-硼酸频哪醇酯(1.2当量)溶于甲苯(50mL)中并用氮气鼓泡1小时。加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.01当量)和SPhos (0.02当量),并用氮气对混合物鼓泡10分钟。通过用氮气鼓泡将 $\text{Et}_4\text{NOH}$  (20%水溶液;4当量)脱气并将其加入反应中,以及搅拌混合物并在115℃加热20小时。

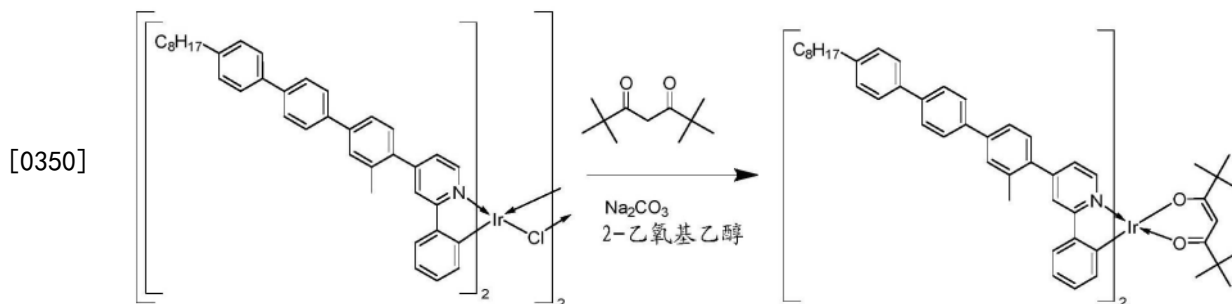
[0345] 冷却至室温后,分离有机部分并用水洗涤,然后除去溶剂从而得到灰色固体。通过如下方式将其纯化:从二氯甲烷溶液沉淀到乙腈中,随后用甲醇研制。最后,将该材料溶于乙酸乙酯中,通过过滤除去残余的不溶材料。从滤液中除去溶剂得到5.7g白色固体(产率73%)。

[0346] 步骤6



[0348] 将5.7g起始材料(11.18mmol)和氯化铱(III) (0.4当量)置于烧瓶中并悬浮于2-乙氧基乙醇和水的混合物(76mL3:1混合物)中。在搅拌的同时用氮气对混合物鼓泡1小时,然后加热到120℃持续17小时。在冷却至室温后,加入200mL水并将混合物搅拌30分钟。通过过滤收集黄色沉淀物。通过如下方式纯化该产物:从二氯甲烷沉淀到庚烷中,随后从甲苯沉淀到甲醇中。这产生3.27g黄色固体(产率85%)。

[0349] 第七步

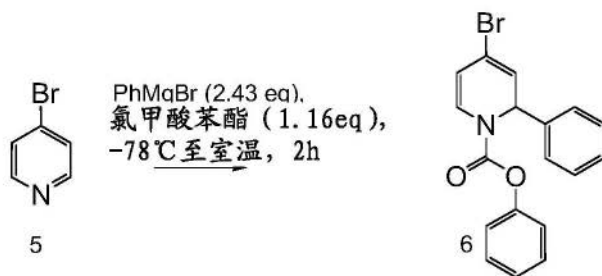
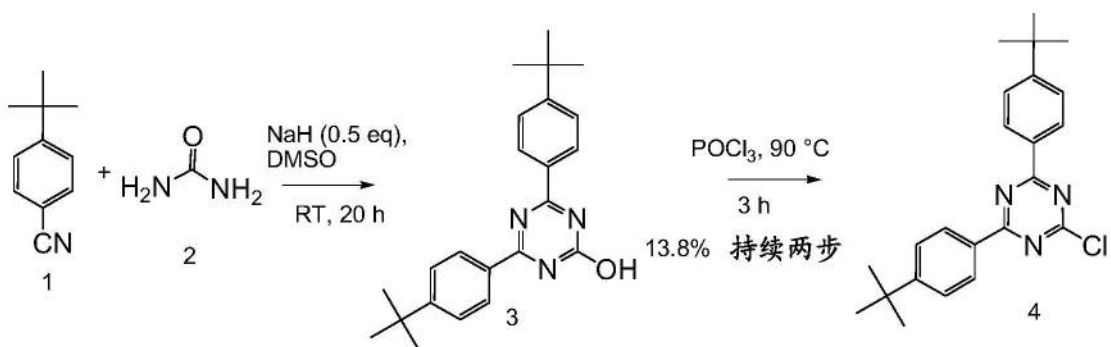


[0351] 将3.27g (1.31mmol) 起始材料、碳酸钠(5当量)、2,2,6,6- 四甲基庚-3,5-二酮(5当量)和2-乙氧基三乙醇(65mL)置于烧瓶 中并用氮气鼓泡1小时。然后搅拌反应物并在120℃加热20小时。冷却至室温后,向烧瓶中加入200mL水,然后将混合物倒入装有400mL 水的烧杯。将所得沉淀物收集在布氏漏斗中并用甲醇洗涤。通过在二 氯甲烷和庚烷的混合物中重结晶纯化所得黄色固体,得到1.85g产 物(51%收率)。

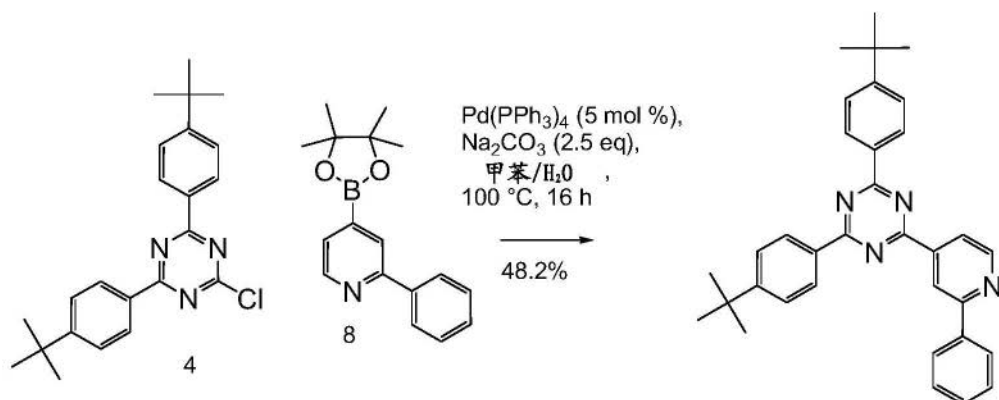
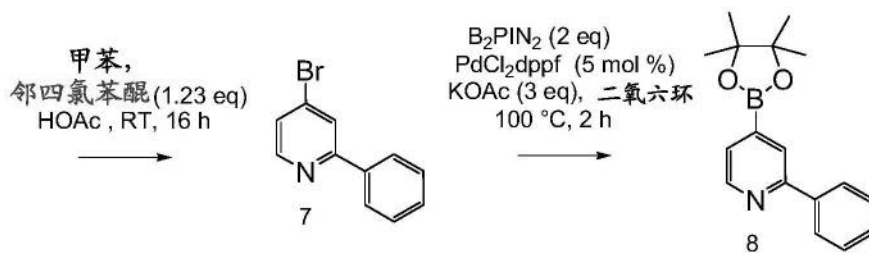
[0352] 产物如图2中所示。

[0353]  $^1\text{H}$  NMR (600MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$ =8.46 (2H, d,  $J_{2,2',3,3'}=5.8\text{Hz}$ , H-2, 2'), 7.84 (2H, s, H-5, 5'), 7.74-7.77 (4H, m, H-21'', 21', 21, 21''), 7.70-7.73 (4H, m, H-22'', 22', 22, 22''), 7.65 (2H, s, H-17, 17'), 7.63 (2H, d,  $J=7.8\text{Hz}$ , H-15, 15'), 7.61 (1H, s, H-9', 9), 7.60 (5H, d,  $J=7.8\text{Hz}$ , H-25'', 25', 25, 25''), 7.48 (2H, d,  $J_{14,14',12,12'}=7.7\text{Hz}$ , H-14, 14'), 7.26 -7.32 (4H, m, H-26'', 26', 26, 26''), 7.11 (2H, dd,  $J_{3,3',2,2'}=5.8\text{Hz}$ ,  $J=1.8\text{Hz}$ , H-3, 3'), 6.85 (2H, t,  $J_{10,10',11,11'}=7.3\text{Hz}$ , H-10, 10'), 6.76 (2H, t,  $J_{11,11',10,10'}=7.4\text{Hz}$ , H-11, 11'), 6.57 (2H, d,  $J_{12,12',14,14'}=8.1\text{Hz}$ , H-12, 12'), 5.55 (1H, s, H-38), 2.68 (4H, t,  $J_{28',28,29',29}=7.8\text{Hz}$ , H-28', 28), 2.49 (6H, s, H-19', 19), 1.68 (4H, quin,  $J_{29',29,28',28}=7.6\text{Hz}$ , H-29', 29), 1.30-1.41 (12H, m, H-32', 32, 31', 31, 30', 30), 1.26-1.31 (5H, m, H-33', 33), 1.25-1.42 (4H, m, H-34', 34), 0.95 (18H, s, H-43', 43, 43'', 41', 41, 41''), 0.87-0.93 (6H, m, H-35', 35)

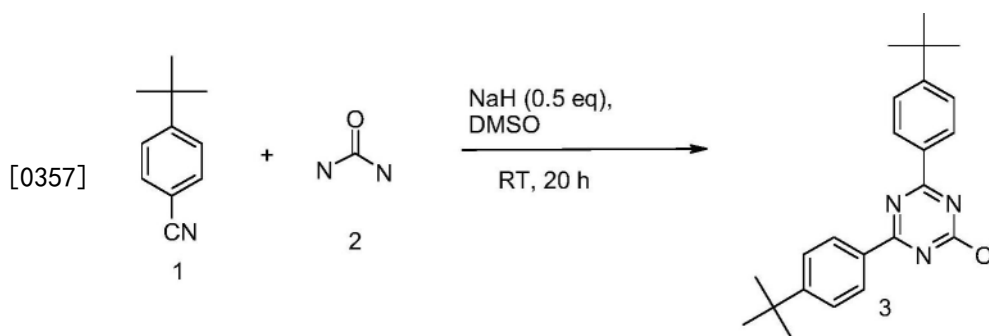
[0354] 化合物实施例2



[0355]



[0356] 步骤1: 中间体3的合成



[0358]

样品 编号	试剂	数量 (g)	体积 (mL)	MW	摩尔	当量
1	4-叔丁基苯甲腈 (1)	100		159	0.6289	1
2	脲 (2)	9.45		60	0.1572	0.25
3	NaH (60%在矿物油中)	13		24	0.3145	0.5
4	DMSO		800			

[0359] 仪器设置:

[0360] 2升的3颈圆底烧瓶,配备有机械顶置式搅拌器、冷凝器、氮气入口和排气装置。

[0361] 实验程序:

[0362] 1) 向4-叔丁基-苯甲腈 (1) (100g, 0.6289mol)、脲 (9.45g, 0.1572mol) 在DMSO (800mL) 中的溶液,在室温下以小量分批缓慢地加入氢化钠 (13g, 0.3145mol) 并搅拌16小时。

[0363] 2) 在反应混合物完成之后,加入5%乙酸水溶液 (2L) 并搅拌 一小时。

[0364] 3) 过滤所形成的白色固体,用水 (1000mL)、石油醚 (200mL) 洗涤并真空干燥,从而得到73g白色固体形式的4,6-二-(4-叔丁基-苯基)-[1,3,5]三嗪-2-醇 (3)。

[0365] 4) 将其按原样用于下一步。

[0366] 步骤2: 中间体4的合成

[0367]

样品 编号	试剂	数量 (g)	体积 (mL)	MW	摩尔	当量
1	中间体 (3)	73		361.5	0.2019	1
2	POCl <sub>3</sub>		730			

[0368] 仪器设置:

[0369] 2升的3颈圆底烧瓶,配备有机械顶置式搅拌器和冷凝器。

[0370] 实验程序:

[0371] 1) 将中间体 (3) (73g, 0.2019mol) 和POCl<sub>3</sub> (730mL) 的混合物在90℃加热3小时。

[0372] 2) 反应完成后,在高真空下蒸馏掉POCl<sub>3</sub>。

[0373] 3) 将如此获得的残余物小心地添加到冰水 (1000mL) 中并搅拌 30分钟。

[0374] 4) 过滤如此形成的固体,用水洗涤,真空干燥从而得到白色固体形式的中间体

(4) (33g, 13.8%, 持续两步)。

[0375]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  [ppm] 8.47 (d,  $J=7.88\text{Hz}$ , 4H), 7.68 (d,  $J=7.92\text{Hz}$ , 4H), 1.36 (s, 18H)。

[0376] 步骤3: 中间体6的合成

样品 编号	试剂	数量 (g)	体积 (mL)	MW	摩尔	当量
1	中间体(5)	45		194.49	0.2314	1
2	苯基溴化镁 (2M, 在 THF 中)		281	181.31	0.5622	2.43
3	氯甲酸苯酯	42.02		156.57	0.2684	1.16
4	THF		900			

[0378] 仪器设置:

[0379] 2升的3颈圆底烧瓶, 配备有机械顶置式搅拌器、冷凝器、氮气入口和排气装置。

[0380] 实验程序:

[0381] 1) 将4-溴-2-吡啶盐酸盐 (45g, 0.2314mol) 在THF (700mL) 中的溶液置于烧瓶中。

[0382] 2) 将反应混合物冷却到-78℃, 并在保持-75℃至-70℃的1小时期间通过另外的漏斗添加2M的苯基溴化镁 (281mL, 0.5622mol)。

[0383] 3) 将反应物在-78℃保持1小时。

[0384] 4) 在-78℃下向反应物中添加氯甲酸苯酯 (42.02g, 0.2684mol) 在THF (200mL) 中的溶液。

[0385] 5) 将反应物缓慢温热至室温并在室温下保持16小时。

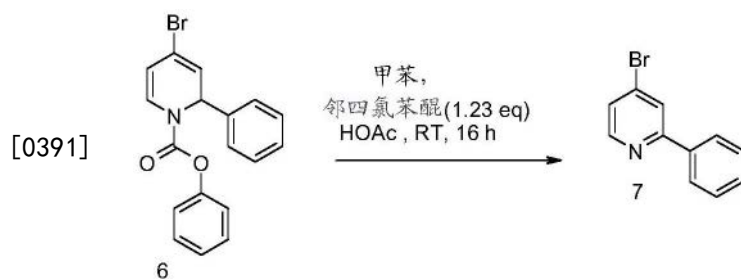
[0386] 6) 将20%氯化铵溶液 (400mL) 加入反应物。

[0387] 7) 用乙酸乙酯 (2×500mL) 萃取反应物。

[0388] 8) 将合并的有机层在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 上干燥并蒸馏从而得到72g粗制物。

[0389] 9) 在没有纯化的情况下将如此得到的粗制物用于下一步。

[0390] 步骤4: 中间体7的合成



样品 编号	试剂	数量 (g)	体积 (mL)	MW	摩尔	当量
1	中间体(6) (粗制物)	45		194.49	0.2314	1
2	邻氯苯醌	69.97		245.86	0.2846	1.23
3	冰醋酸		520			
4	甲苯		900			

## [0393] 仪器设置:

[0394] 2升的3颈圆底烧瓶,配备有机械顶置式搅拌器、冷凝器、氮气入口和排气装置。

## [0395] 实验程序:

[0396] 1.将粗制物(45g)置于具有甲苯(900mL)的2升反应烧瓶中。

[0397] 2.将邻氯苯醌(69.97g,0.2846mol)在乙酸(520mL)中的溶液在室温下在30分钟期间添加到反应物中。

[0398] 3.将反应物在室温下搅拌16小时。

[0399] 4.将10%NaOH水溶液缓慢加入到反应物中以调节pH范围为10至11。

[0400] 5.将反应物过滤通过硅藻土床。

[0401] 6.将浓盐酸(100mL)添加到甲苯层并搅拌10分钟。

[0402] 7.将有机层分离并用10%NaOH溶液洗涤两次,调节pH值在10-11的范围。

[0403] 8.用甲基叔丁基醚(200mL×3)萃取有机层。

[0404] 9.将合并的有机层在Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上干燥并蒸馏从而得到40g中间体(7),HPLC纯度为90.7%。[0405] 10.使用中性Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和2%乙酸乙酯的己烷溶液作为洗脱剂,通过柱色谱法纯化粗产物从而得到34g的(7),其具有97.2%的HPLC纯度。

## [0406] 步骤5:中间体8的合成

样品 编号	试剂	数量 (g)	体积 (mL)	MW	摩尔	当量
1	中间体(7)	34		234.1	0.1452	1
2	双(频哪醇合)二硼	55.32		253.94	0.2179	1.5
3	乙酸钾	42.77		98.15	0.4357	3
4	PdCl <sub>2</sub> (dppf)·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5.93		816.6	0.0073	0.05
5	二氧六环		550			

## [0408] 仪器设置:

[0409] 2升的4颈圆底烧瓶,配备有机械顶置式搅拌器、冷凝器、氮气入口和排气装置。

## [0410] 实验程序:

[0411] 1.将中间体(7)(34g,0.1452mol)、双(频哪醇合)二硼(55.32g,0.2179mol)和乙酸钾(42.77g,0.4357mol)置于二氧六环(550mL)中。

[0412] 2.用N<sub>2</sub>气将上述混合物脱气30分钟。[0413] 3.加入PdCl<sub>2</sub>(dppf)(5.93g,0.0073mol)。

[0414] 4.将反应混合物加热至100℃并保持2小时。

[0415] 5.将反应混合物冷却到室温并过滤通过硅藻土床。

[0416] 6.浓缩滤液从而得到58g的8作为粗制产物。

[0417] 7.使用中性Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和2%乙酸乙酯的己烷溶液作为洗脱液通过柱色谱法纯化粗制物,得到45g(8),HPLC纯度为96.4%。

## [0418] 步骤6

[0419]

样品 编号	试剂	数量 (g)	体积 (mL)	MW	摩尔	当量
1	中间体(4)	49		379.9	0.1290	1
2	中间体(8)	39.88		281.1	0.1419	1.1
3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	7.45		1155.6	0.0064	0.05
4	碳酸钠	34.18		105.99	0.3225	2.5
5	甲苯		800			
6	蒸馏水		200			

[0420] 仪器设置:

[0421] 2升的3颈圆底烧瓶,配备有机械搅拌器、氮气入口和排气装置。

[0422] 实验程序:

[0423] 1) 在氮气氛下,中间体4(49g,0.1290mol)、中间体8(39.88g, 0.1419mol)和碳酸钠(34.18g,0.3225mol)、甲苯(800mL)和蒸馏水(200mL)

[0424] 2) 将上述反应混合物脱气并用氩气吹扫30分钟。

[0425] 3) 加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(7.45g,0.0064mol)并将反应物在100℃加热16小时。

[0426] 4) 将深棕色的粗制物冷却到室温,过滤通过硅藻土床并用乙酸乙酯(500mL)洗涤。

[0427] 5) 向滤液中添加水(500mL)。

[0428] 6) 分离有机相,用盐水(500mL)洗涤,在硫酸钠上干燥,过滤并浓缩从而产生~61g的深棕色油状物作为粗产物。

[0429] 7) 将乙腈(400mL)添加到粗产物中并在室温下搅拌2小时。

[0430] 8) 滤出固体并用乙腈(2×100mL)洗涤。

[0431] 9) 使用硅胶(230-400目)和5%乙酸乙酯的己烷溶液作为洗脱液通过柱色谱法纯化粗产物从而得到38g产物,其具有98.9%的HPLC纯度。

[0432] 10) 将化合物(38g)溶于乙腈(560mL)和乙酸乙酯(240mL)的混合物中并冷却到室温。

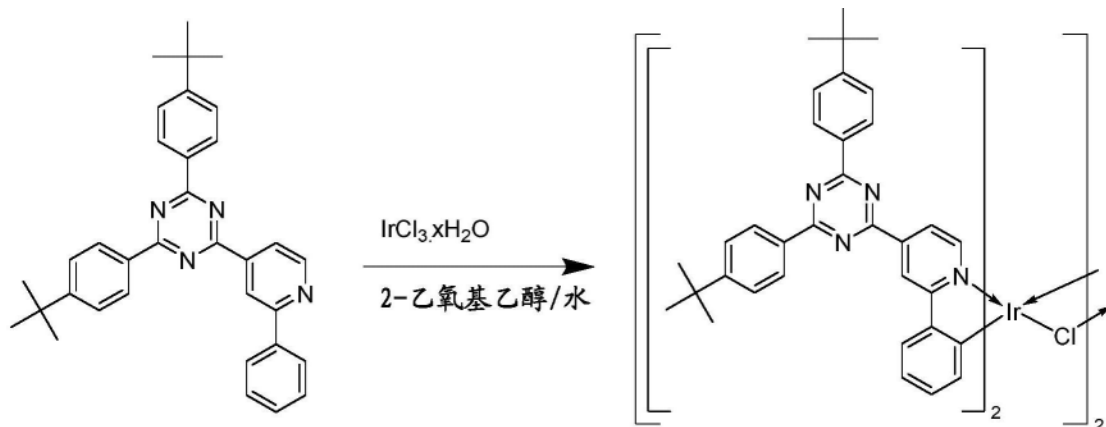
[0433] 11) 滤出固体并真空干燥从而产生31g(产率:48.2%),HPLC纯度为99.67%。

[0434] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>):δ[ppm]9.03(s,1H),8.97(d,J=5.04Hz,1H),8.72(d,J=8.36Hz,4H),8.53(d,J=5.04 Hz,1H),8.20(d,J=7.16Hz,2H),7.65(d,J=8.36Hz,4H),7.57-7.61(m,2H),7.52-7.53(m,1H),1.44(s,18H)。[0435] <sup>13</sup>C-NMR(100MHz,CDCl<sub>3</sub>):δ[ppm]172.00,170.06,158.39,156.56,150.42,144.87,139.20,133.11,129.26,128.93,28.86,127.16,125.76,120.80,119.23,35.16,31.22

[0436] 步骤7



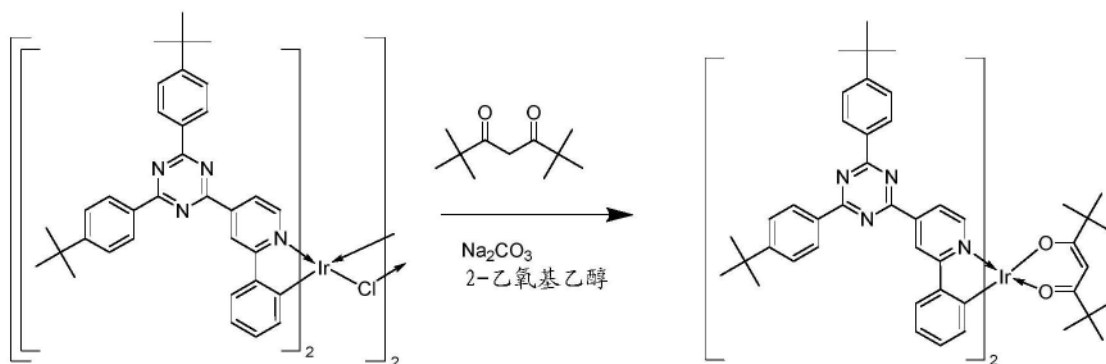
[0437]



[0438] 将6.45g氯化铱(III)水合物(18.2mmol)和起始材料(2.2当量)置于烧瓶中并悬浮于2-乙氧基乙醇/水(360mL)的3:1混合物中。将混合物脱气1小时,然后在125℃下搅拌14小时。在反应过程中保护容器避免受光。冷却到室温之后,加入200mL水并将混合物搅拌15分钟。通过过滤收集沉淀的固体,并用200mL水、接着用300mL乙醇和500mL甲醇洗涤。使用产物而无进一步纯化—18.98g(85%产率)。

[0439] 第8步

[0440]



[0441] 将3g(1.23mmol)起始材料和碳酸钠(10.0当量)置于烧瓶中并悬浮于80mL的2-乙氧基乙醇中。在滴液漏斗中,将2,2,6,6-四甲基庚-3,5-二酮(4.0当量)溶于20mL的2-乙氧基乙醇中。用氮气对两种溶液鼓泡40分钟。将反应烧瓶搅拌并加热至60℃,然后加入来自滴液漏斗的溶液。将温度升至130℃,并搅拌反应物18小时。冷却到室温之后,向烧瓶中加入100mL水并搅拌20分钟。通过过滤收集沉淀的产物,并用水洗涤。通过柱色谱法纯化得到的深红色固体,然后从甲苯/乙腈中重结晶。

[0442] 产物如图3中所示。

[0443]  $^1\text{H}$  NMR (600MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 9.17 (2H, s, H-5, 5'), 8.75 (8H, d,  $J$  = 8.5Hz, H-18'', 18''', 18''''', 18', 18, 18'', 18'', 18'''''), 8.71 (2H, d,  $J$  = 5.9Hz, H-2, 2'), 8.37 (2H, dd,  $J$  = 5.9Hz,  $J$  = 1.5Hz, H-3, 3'), 7.85-7.90 (2H, m,  $J$  = 7.6 Hz, H-12, 12'), 7.66 (8H, d,  $J$  = 8.5Hz, H-19'', 19''', 19''''', 19', 19, 19'', 19'', 19'''''), 6.92-6.97 (1H, m, M02), 6.94 (2H, t,  $J$  = 7.3Hz, H-11, 11'), 6.76 (2H, t,  $J$  = 7.3Hz, H-10, 10'), 6.46-6.50 (2H, m,  $J$  = 7.6Hz, H-9, 9'), 5.58 (1H, s, H-25), 1.44 (37H, s, H-22'', 22''', 22\*'', 22'', 22''''', 22''''', 22\*'', 22, 22'', 22'', 22''''', 22'''''''), 0.98 (15H, s, H-28'', 28, 28', 30, 30'', 30').

[0444] 组合物实施例1

[0445] 通过旋涂形成化合物实施例2 (5重量%) 和主体聚合物1 (95 重量%) 的组合物的膜,并且如本文所述通过发射光谱法测量各向异性因子 $\alpha$ 。

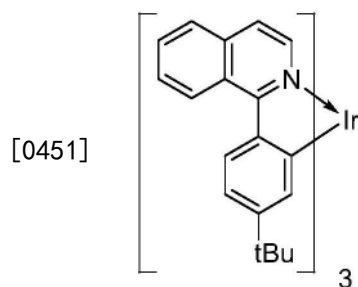
[0446] 主体聚合物1是通过如W000/53656中所述的Suzuki聚合形成的聚合物,并且包含如上所述的式VIIa (50摩尔%)、式XI (40 摩尔%) 和式X (10摩尔%) 的重复单元。

[0447]  $\alpha$ 值为0.79。

[0448] 比较组合物1

[0449] 按关于组合物实施例1所述制备薄膜,区别在于使用下面所示的 比较化合物1代替化合物实施例2。

[0450]  $\alpha$ 值是1.09。



[0452] 比较化合物1

[0453] 组合物实施例2

[0454] 通过旋涂形成化合物实施例1 (5重量%) 和主体聚合物2 (95 重量%) 的组合物的薄膜,并且如本文所述通过发射光谱法测量各向异性因子 $\alpha$ 。

[0455] 主体聚合物2是通过如W000/53656中所述的Suzuki聚合形成的聚合物,并且包含如上所述的式VIIa (50摩尔%) 和式XI (50 摩尔%) 的重复单元。

[0456]  $\alpha$ 值是0.33。

[0457] 比较器件1

[0458] 制备具有以下结构的有机发光器件:

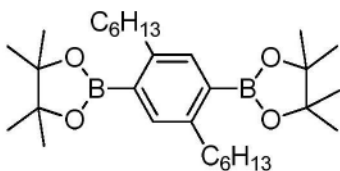
[0459] ITO/HIL/HTL/LEL/阴极

[0460] 其中ITO是铟锡氧化物阳极;HIL是包含空穴注入材料的空穴注入层,HTL是空穴传输层,并且LEL是发光层。

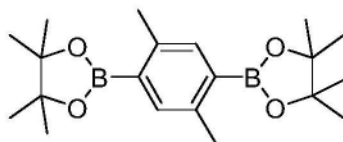
[0461] 使用紫外线/臭氧清洁带有ITO (45nm) 的基底。通过旋涂空穴注入材料的配制物,形成约65nm厚度的空穴注入层。通过旋涂包含 式(VII)的亚苯基重复单元、式(VIII-1)的胺重复单元和式(IXa) 的可交联重复单元的空穴传输聚合物,从而形成厚度约22nm的空穴传输层,并通过加热使聚合物交联。通过旋涂主体聚合物3:比较化合物2 (70重量%:30重量%) 的混合物,形成厚度约83nm的发光层。在发光层上形成阴极:约2nm厚度的氟化钠第一层、约100nm 厚度的铝层和约100nm厚度的银层。

[0462] 主体聚合物3是如W0 00/53656中所述的通过Suzuki聚合形成的嵌段聚合物,具有通过第1组单体的聚合形成的第一嵌段和通过第2组单体的聚合形成的第二嵌段。

[0463] 第1组:

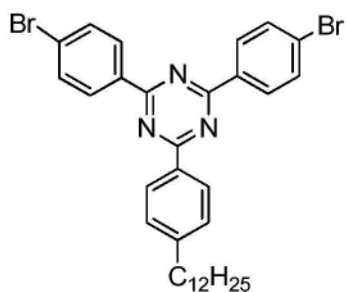


6 摩尔%



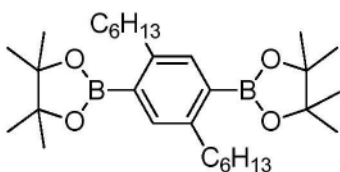
12 摩尔%

[0464]

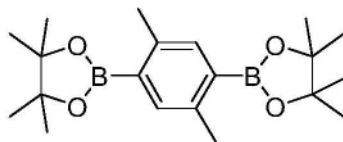


1.2 摩尔%

[0465] 第2组:



21.8 摩尔%



21 摩尔%

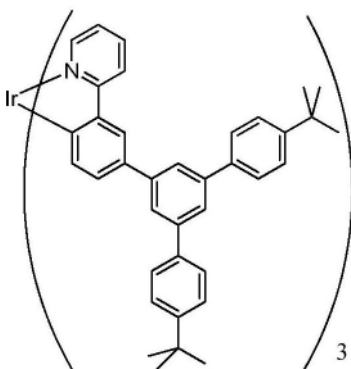
[0466]



38 摩尔%

[0467] 比较化合物2具有下列结构:

[0468]



[0469] 器件实施例1

[0470] 按比较器件1所述制备器件,区别在于用5重量%的化合物实 施例1代替5重量%的比较化合物2。

[0471] 器件实施例1的效率为约97cd/A,而比较器件1的效率为约 76cd/A。

[0472] 参照图4,器件实施例1(实线)的外部量子效率显著高于比较 器件1(虚线)。

[0473] 虽然关于具体的示例性实施方案描述了本发明,然而应意识到在 不偏离下列权利要求所述的本发明范围的情况下,本文所公开特征的各种修改、改变和/或组合对本领域技术人员而言将是明显的。

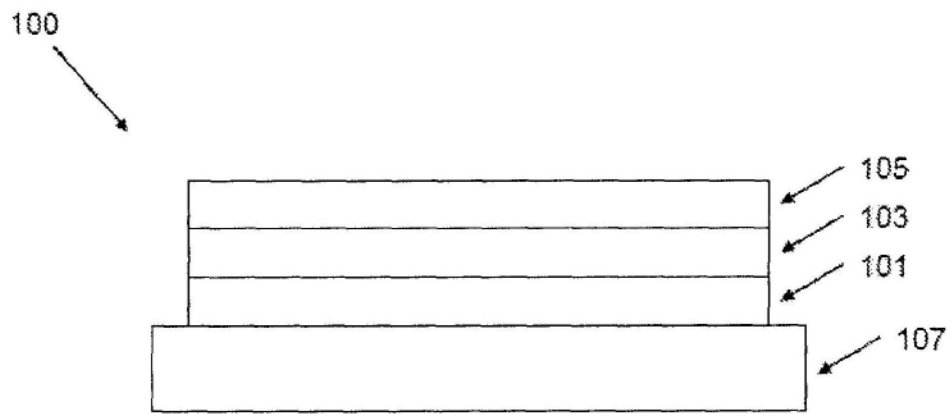


图1

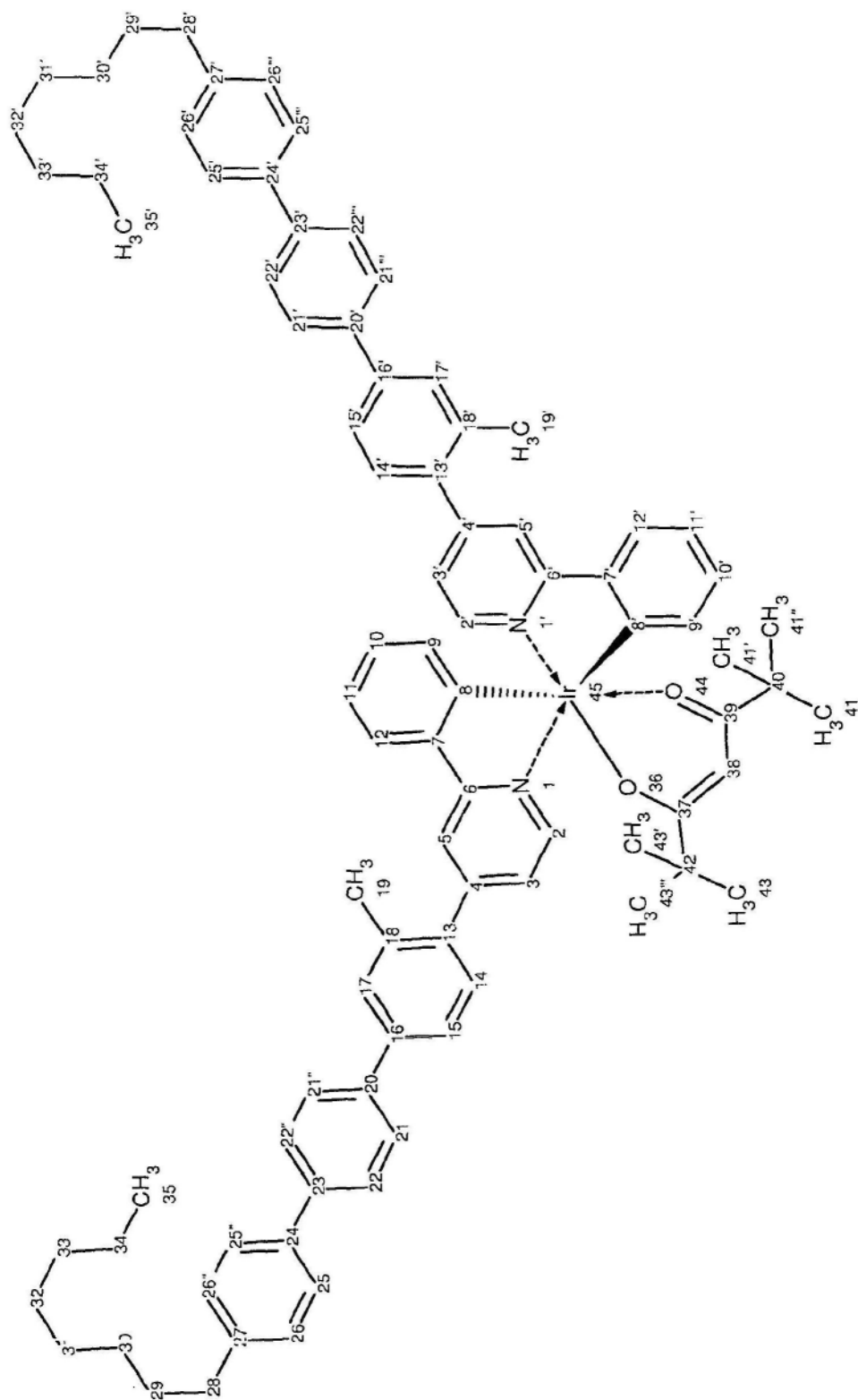


图2

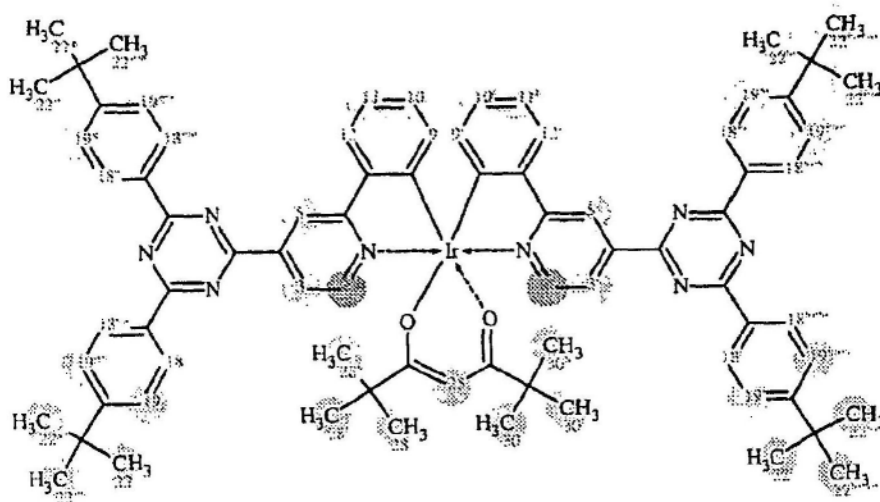


图3

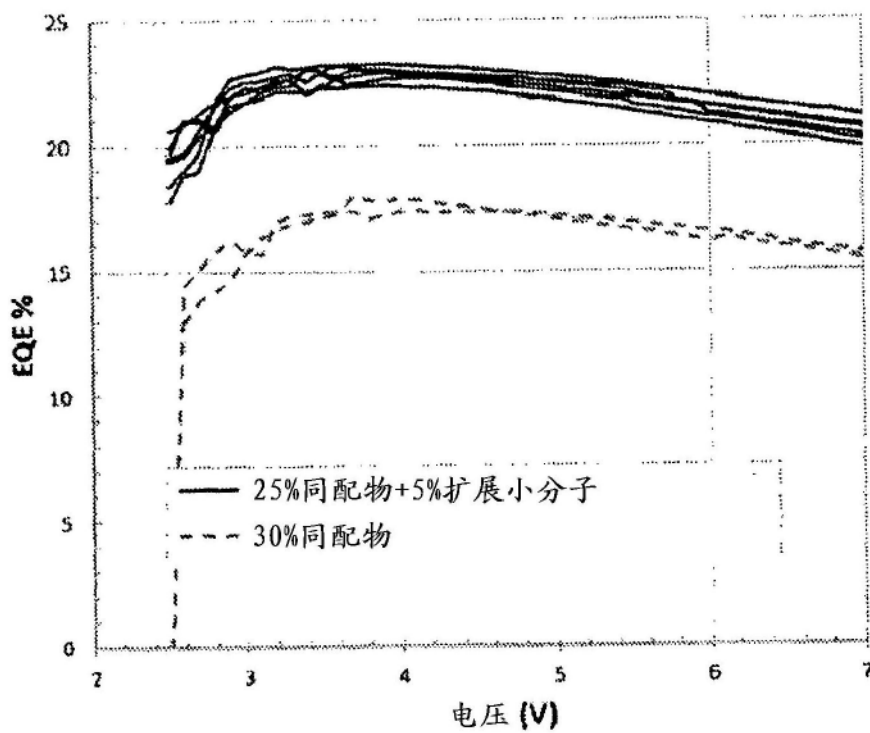


图4