

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102933682 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 13

(21) 申请号 201180028711. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 06. 10

C09K 11/06 (2006. 01)

H05B 33/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/397, 516 2010. 06. 11 US

12/901, 871 2010. 10. 11 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/040038 2011. 06. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02011/156752 EN 2011. 12. 15

(71) 申请人 通用显示公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 R · C · 孔

(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

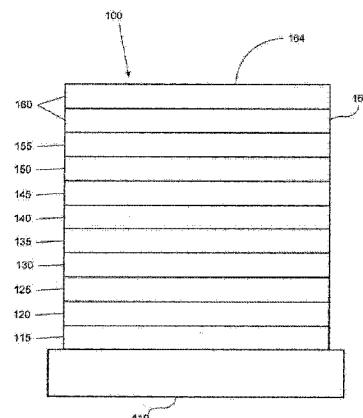
权利要求书 15 页 说明书 73 页 附图 3 页

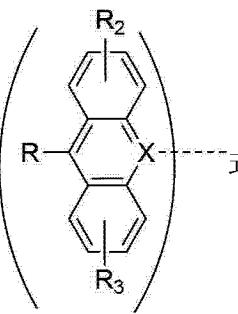
(54) 发明名称

延迟荧光 OLED

(57) 摘要

提供包括取代的蒽或吖啶配体的新型有机化合物。详细来说，所述化合物包括在 9 和 10 位置处取代的蒽配体。所述化合物可被用于有机发光装置以便提供效率提高并且寿命延长的装置。详细来说，这些化合物对用于蓝色发射 OLED 来说可能是尤其有益的。





1. 一种包括具有下式的配体 L 的化合物：

其中 X 是 C 或 N；

其中 R 选自烷基、烯基、炔基、氨基、烷氧基、甲硅烷基、膦基、巯基、芳基或杂芳基；

其中 R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 可以表示单、二、三或四取代；

其中 R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 独立地选自由以下各项组成的组：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基以及杂芳基；

其中所述配体 L 是经由配位原子 X 与金属 M 配位；

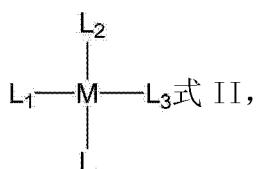
其中 M 是过渡金属；以及

其中所述配体 L 任选与第二配体连接，所述第二配体也与所述金属 M 配位。

2. 如权利要求 1 所述的化合物，其中所述金属 M 是四配位的。

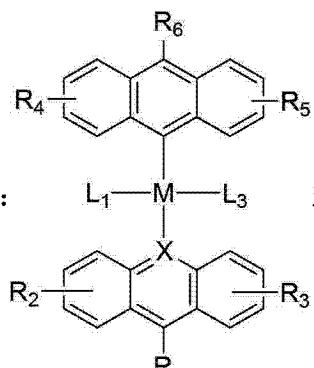
3. 如权利要求 1 所述的化合物，其中 R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 是稠合的环状环或杂环。

4. 如权利要求 1 所述的化合物，其中所述化合物具有下式：



其中 L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 都不同于 L，并且独立地是所述金属 M 的 C、N、O、Si、P、S 或 Se 配位配体。

5. 如权利要求 4 所述的化合物，其中 L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 中的一个是蒽基。



6. 如权利要求 4 所述的化合物，所述化合物具有下式：

其中 R<sub>6</sub> 选自烷基、烯基、炔基、氨基、烷氧基、甲硅烷基、膦基、巯基、芳基或杂芳基；

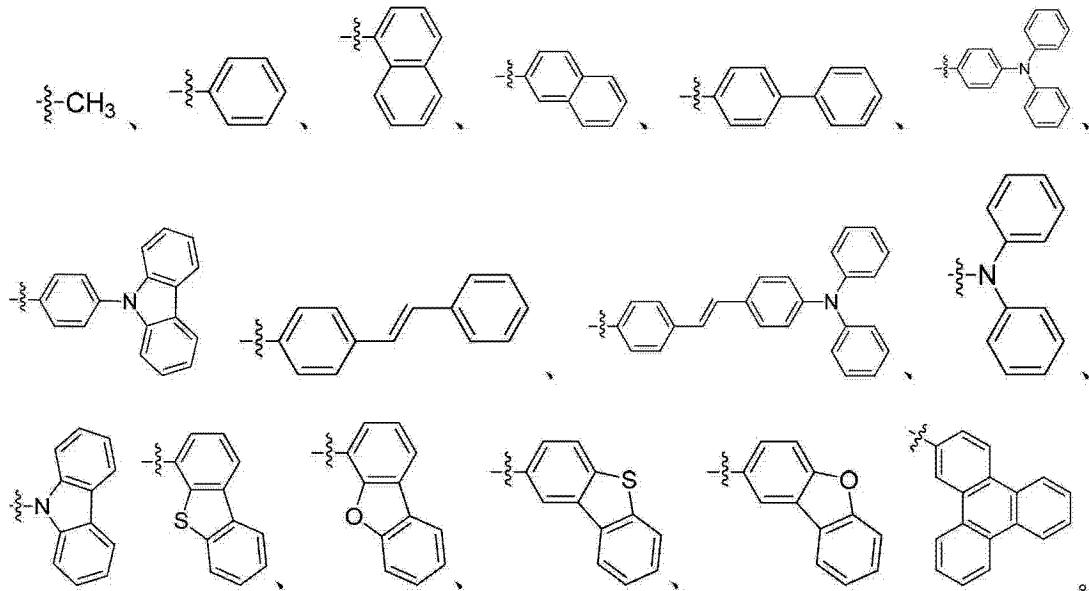
其中 R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 可以表示单、二、三或四取代；

其中 R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 独立地选自由以下各项组成的组：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基以及杂芳基。

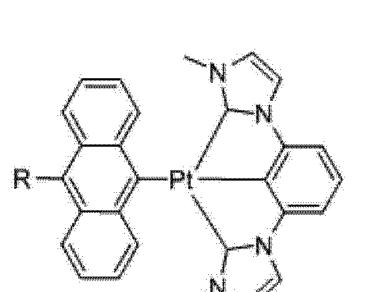
7. 如权利要求 1 所述的化合物，其中所述金属 M 是第三行的过渡金属。

8. 如权利要求 1 所述的化合物，其中所述金属 M 是 Pt。

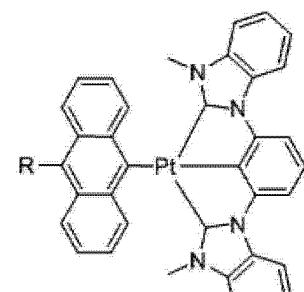
9. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中所述化合物是中性的。
10. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中所述化合物是带电的。
11. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中 R 是芳基或杂芳基。
12. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中 R 选自由以下各项组成的组:



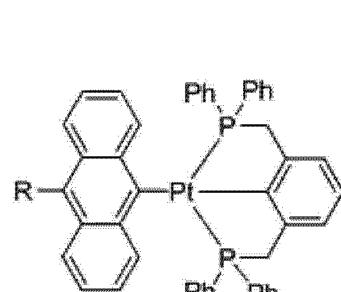
13. 如权利要求 4 所述的化合物, 其中 L、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 中的任何两个连接在一起以形成二齿配体。
14. 如权利要求 13 所述的化合物, 其中所述二齿配体中的至少一个与 M 形成 5 元环金属化环。
15. 如权利要求 4 所述的化合物, 其中 L、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 中的任何三个连接在一起以形成三齿配体。
16. 如权利要求 15 所述的化合物, 其中所述三齿配体与 M 形成至少一个 5 元环金属化环。
17. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中所述化合物选自由以下各项组成的组:



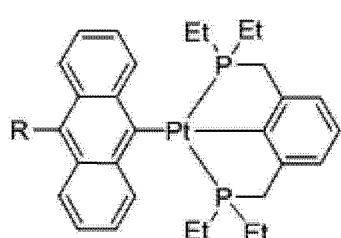
化合物 1G



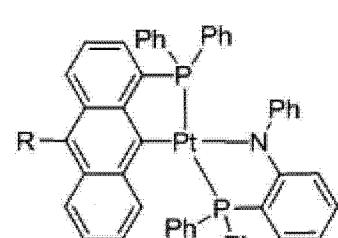
化合物 2G



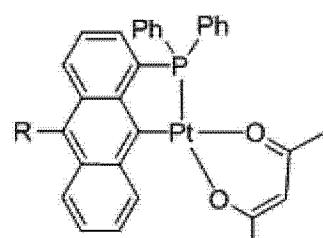
化合物 3G



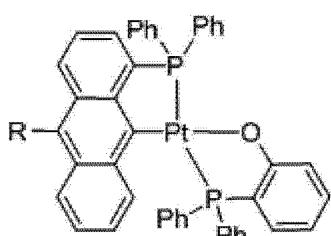
化合物 4G



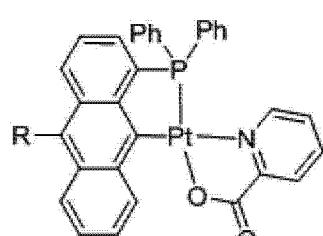
化合物 5G



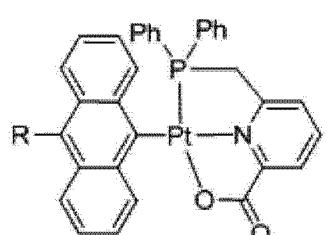
化合物 6G



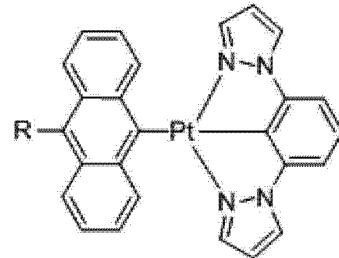
化合物 7G



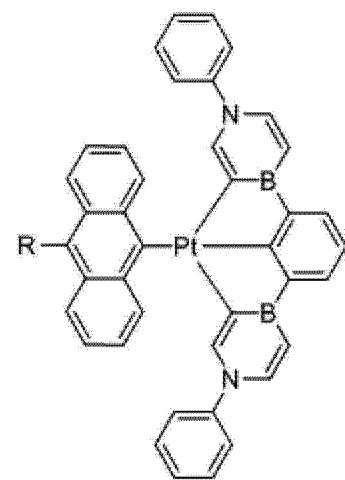
化合物 8G



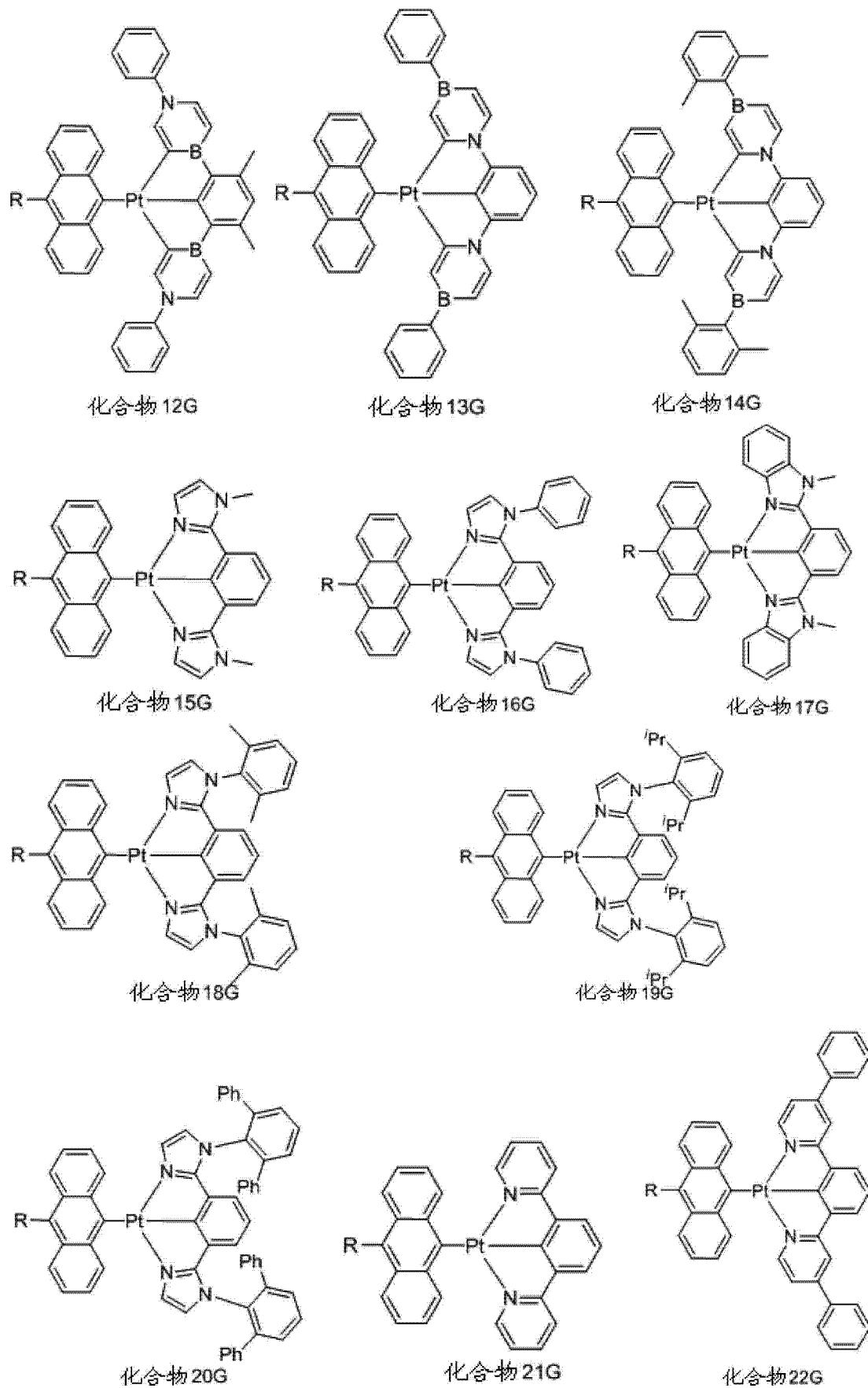
化合物 9G

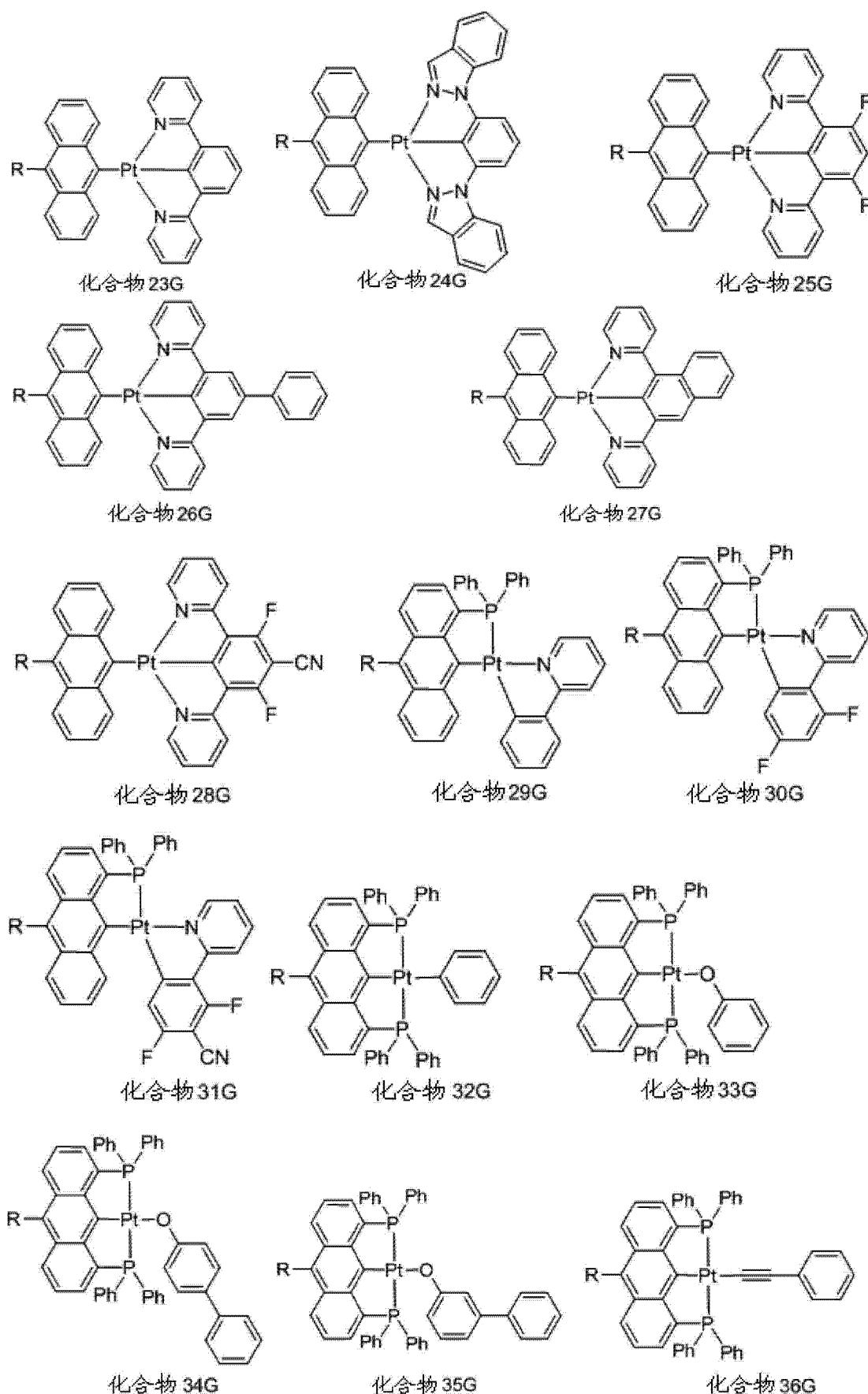


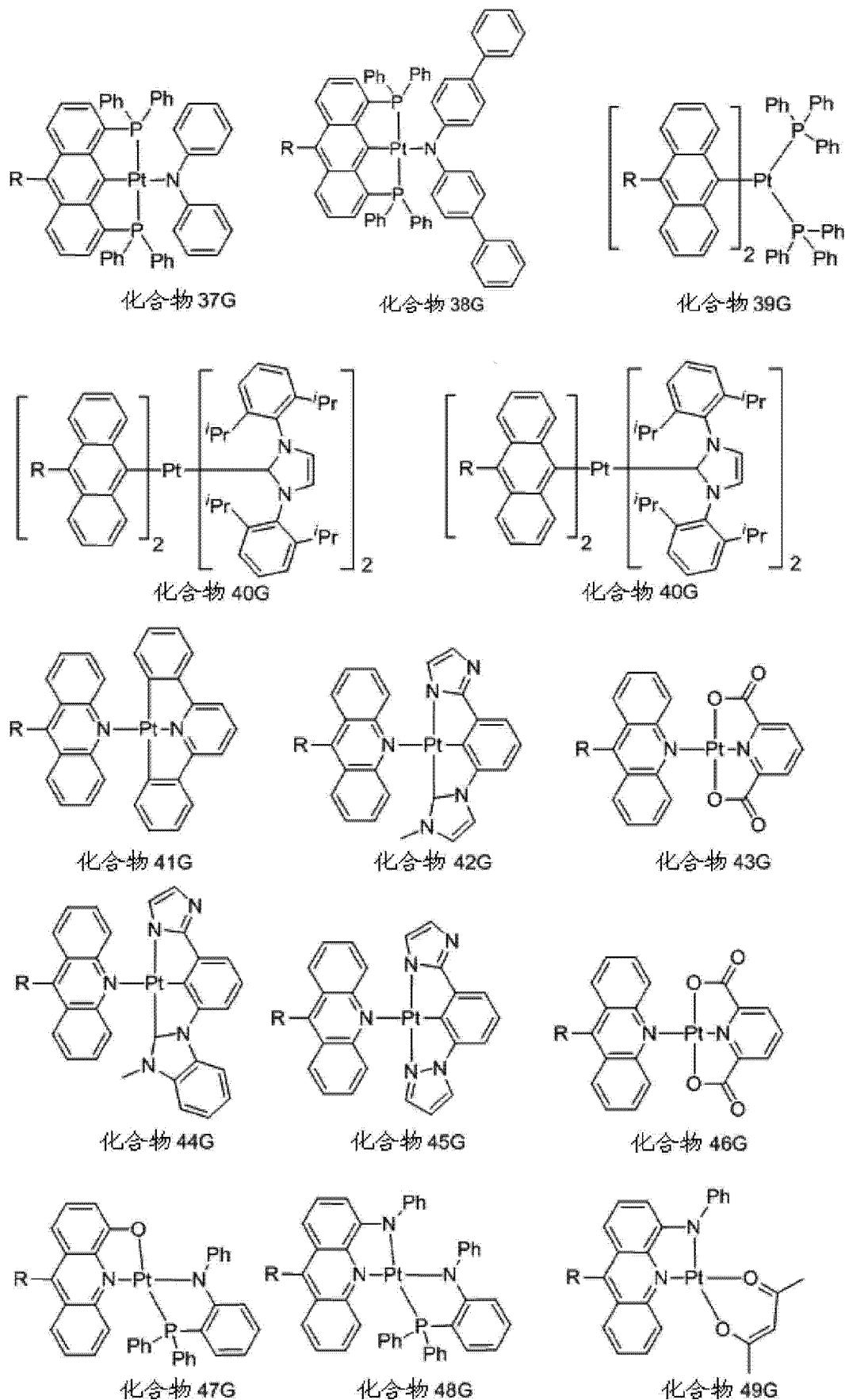
化合物 10G

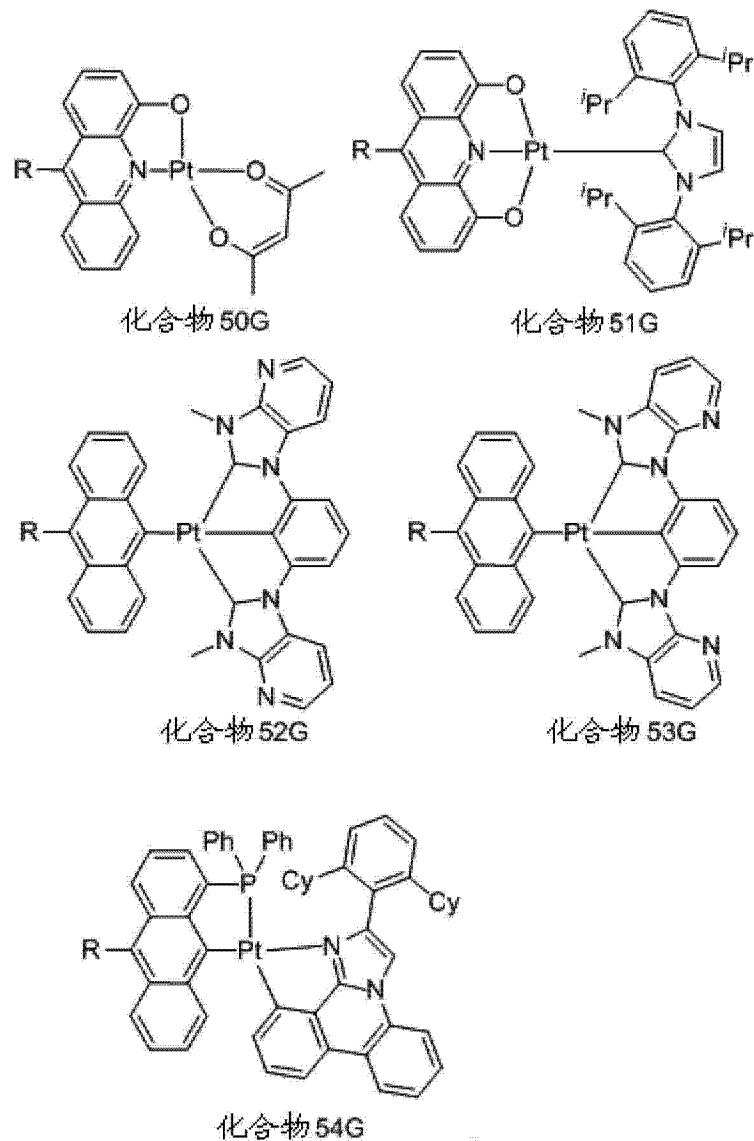


化合物 11G

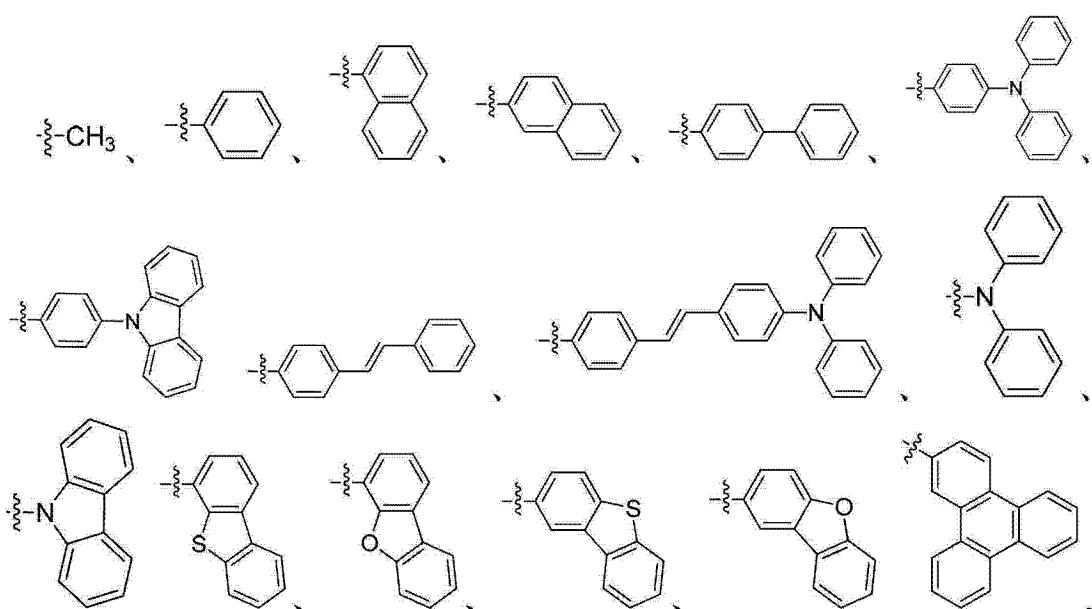


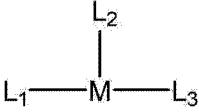






18. 如权利要求 17 所述的化合物，其中 R 选自由以下各项组成的组：



19. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中所述  部分的三线态能量高于 450nm。

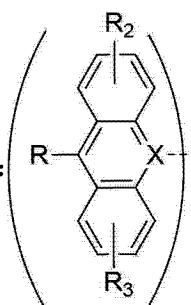
20. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中所述化合物的发光寿命具有超过 0.1 微秒的长分量 (long component)。

21. 一种包括有机发光装置的第一装置, 其包括:

阳极;

阴极; 以及

有机层, 其布置在所述阳极与所述阴极之间, 所述有机层进一步包括化合物, 所述化合

物包括具有下式的配体 L:  式 I,

其中其中 X 是 C 或 N;

其中 R 选自烷基、烯基、炔基、氨基、烷氧基、甲硅烷基、膦基、巯基、芳基或杂芳基;

其中 R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 可以表示单、二、三或四取代;

其中 R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 独立地选自由以下各项组成的组: 氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基以及杂芳基;

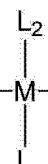
其中所述配体 L 是经由配位原子 X 与金属 M 配位;

其中 M 是过渡金属; 以及

其中所述配体 L 任选与第二配体连接, 所述第二配体也与所述金属 M 配位。

22. 如权利要求 21 所述的第一装置, 其中所述金属 M 是四配位的。

23. 如权利要求 21 所述的第一装置, 其中 R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 是稠合的环状环或杂环。

24. 如权利要求 21 所述的第一装置, 其中所述化合物具有下式:  式 II,

其中 L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 都不同于 L, 并且独立地是所述金属 M 的 C、N、O、Si、P、S 或 Se 配位配体。

25. 如权利要求 24 所述的第一装置, 其中 L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 中的一个是蒽基。

26. 如权利要求 24 所述的第一装置, 所述化合物具有下式:



其中  $R_6$  选自烷基、烯基、炔基、氨基、烷氧基、甲硅烷基、膦基、巯基、芳基或杂芳基；

其中  $R_4$  和  $R_5$  可以表示单、二、三或四取代；

其中  $R_4$  和  $R_5$  独立地选自由以下各项组成的组：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基以及杂芳基。

27. 如权利要求 21 所述的第一装置，其中所述金属 M 是第三行的过渡金属。

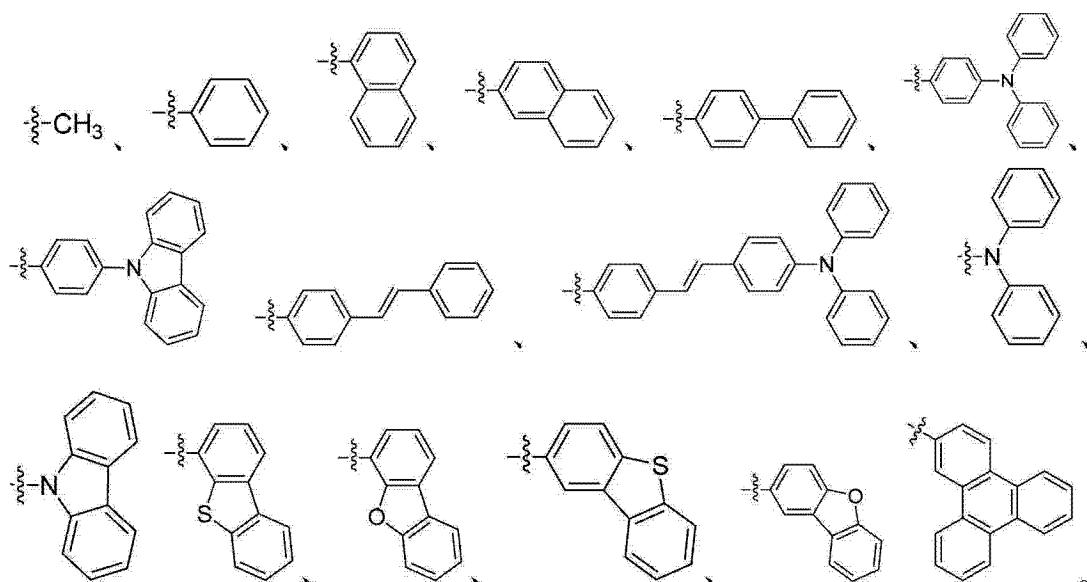
28. 如权利要求 21 所述的第一装置，其中所述金属 M 是 Pt。

29. 如权利要求 21 所述的第一装置，其中所述化合物是中性的。

30. 如权利要求 21 所述的第一装置，其中所述化合物是带电的。

31. 如权利要求 21 所述的第一装置，其中 R 是芳基或杂芳基。

32. 如权利要求 21 所述的第一装置，其中 R 选自由以下各项组成的组：



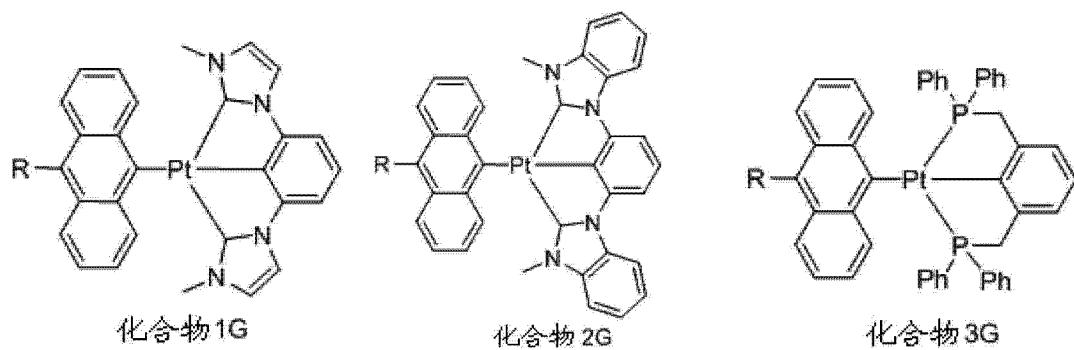
33. 如权利要求 24 所述的第一装置，其中  $L$ 、 $L_1$ 、 $L_2$  以及  $L_3$  中的任何两个连接在一起以形成二齿配体。

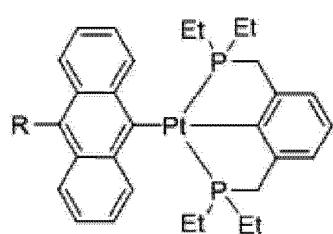
34. 如权利要求 33 所述的第一装置，其中所述二齿配体中的至少一个与 M 形成 5 元环金属化环。

35. 如权利要求 24 所述的第一装置，其中  $L$ 、 $L_1$ 、 $L_2$  以及  $L_3$  中的任何三个连接在一起以形成三齿配体。

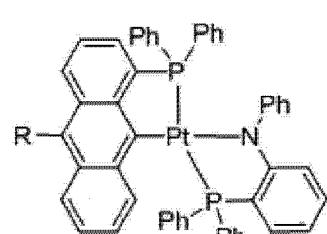
36. 如权利要求 35 所述的第一装置，其中所述三齿配体与 M 形成至少一个 5 元环金属化环。

37. 如权利要求 21 所述的第一装置，其中所述化合物选自由以下各项组成的组：

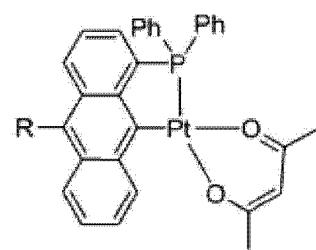




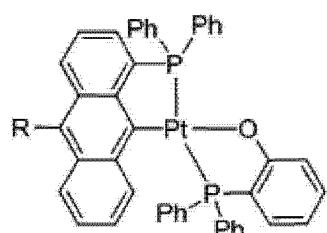
化合物 4G



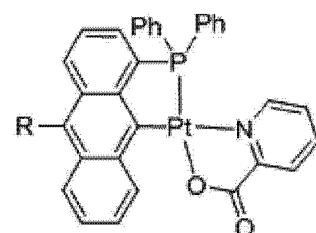
化合物 5G



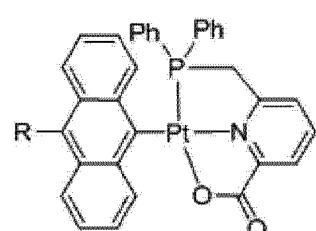
化合物 6G



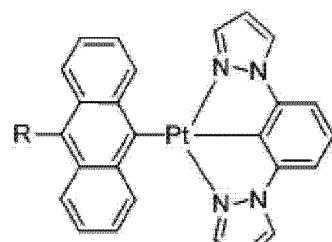
化合物 7G



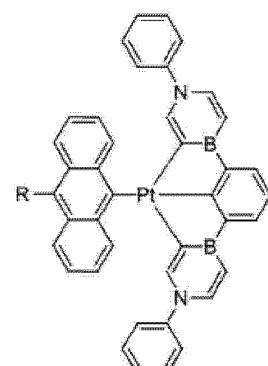
化合物 8G



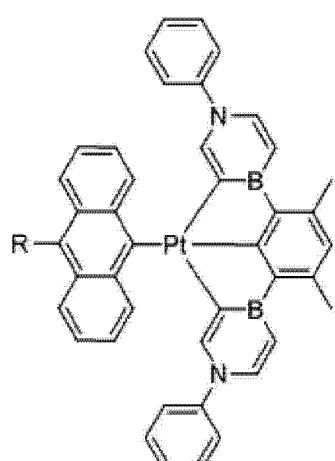
化合物 9G



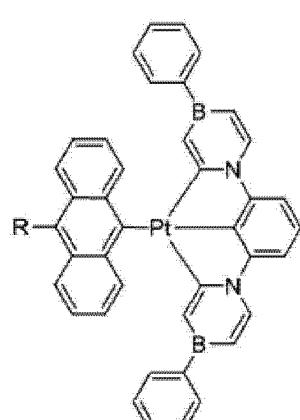
化合物 10G



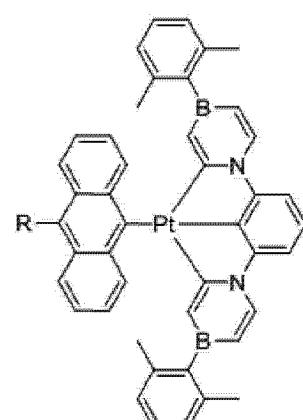
化合物 11G



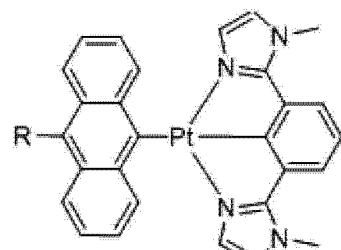
化合物 12G



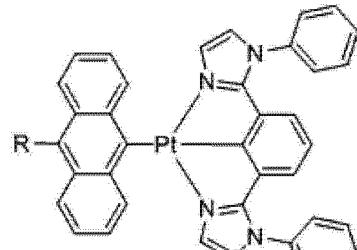
化合物 13G



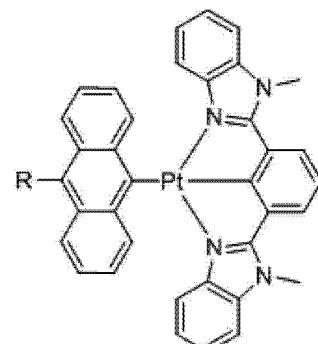
化合物 14G



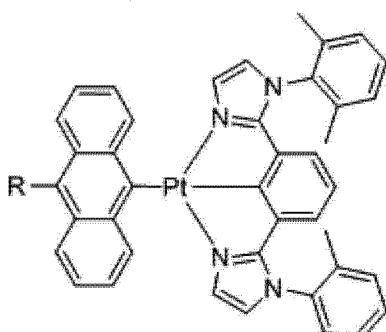
化合物 15G



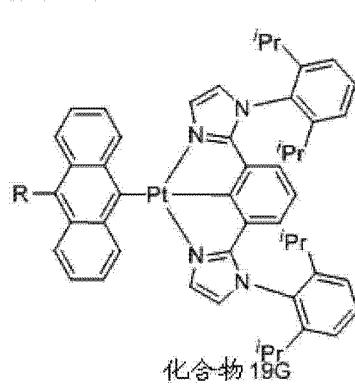
化合物 16G



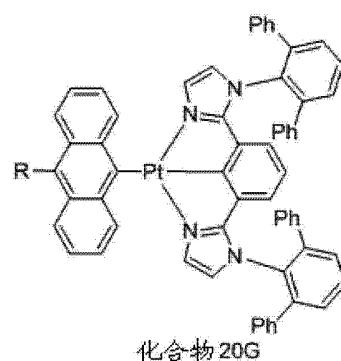
化合物 17G



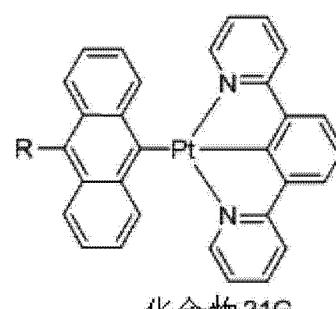
化合物 18G



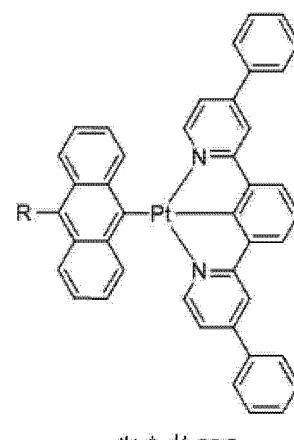
化合物 19G



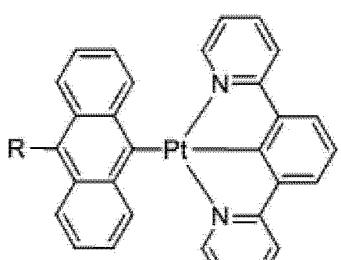
化合物 20G



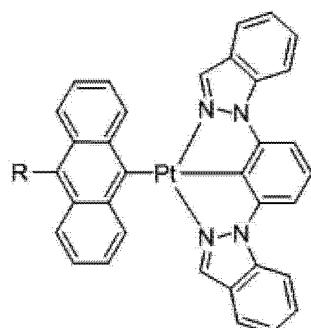
化合物 21G



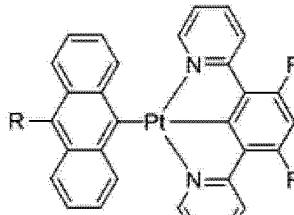
化合物 22G



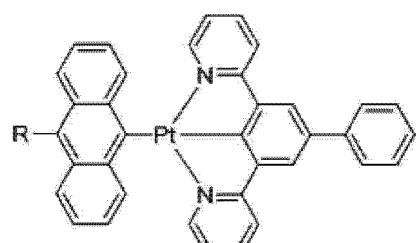
化合物 23G



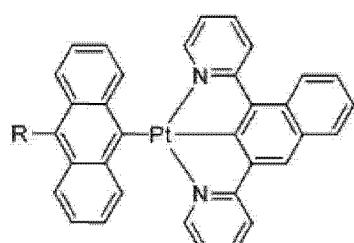
化合物 24G



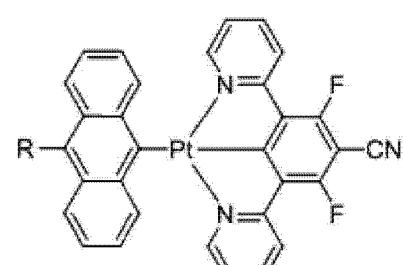
化合物 25G



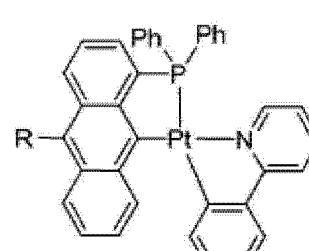
化合物 26G



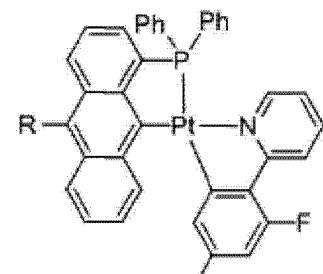
化合物 27G



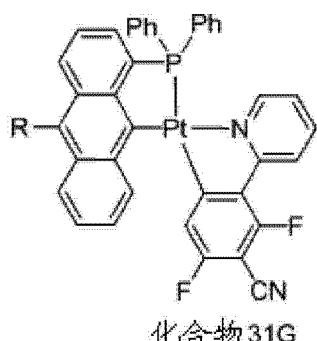
化合物 28G



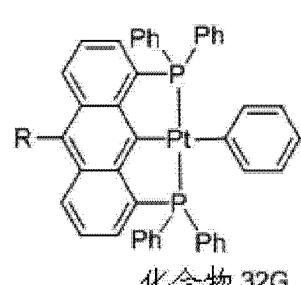
化合物 29G



化合物 30G



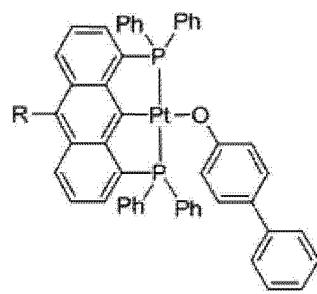
化合物 31G



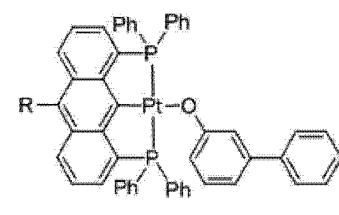
化合物 32G



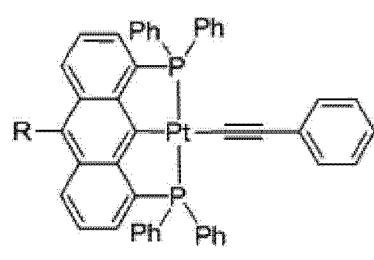
化合物 33G



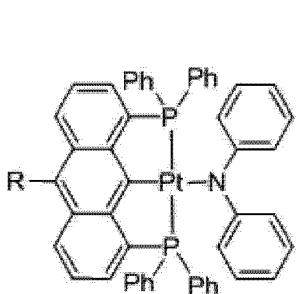
化合物 34G



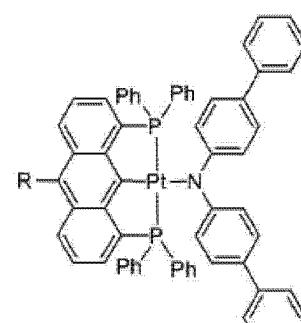
化合物 35G



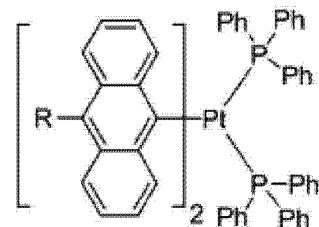
化合物 36G



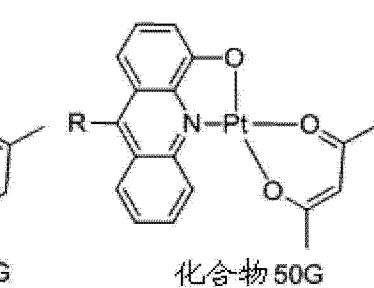
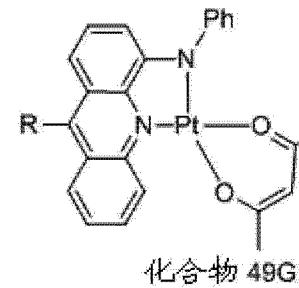
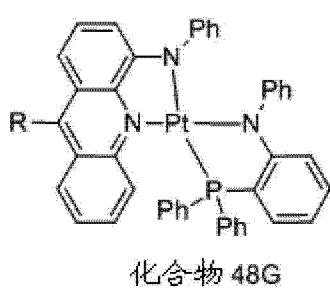
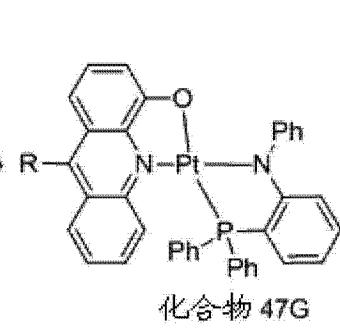
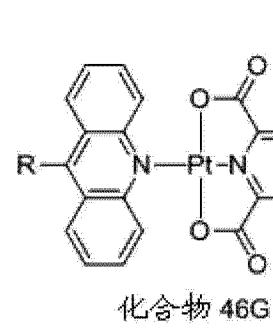
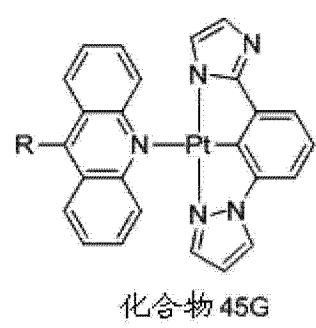
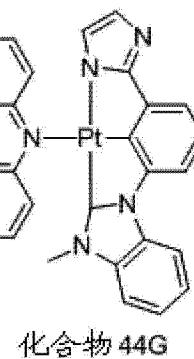
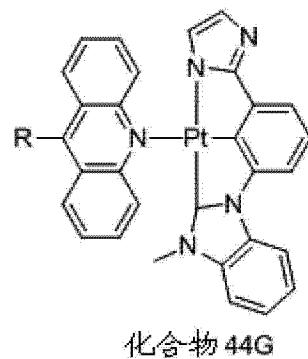
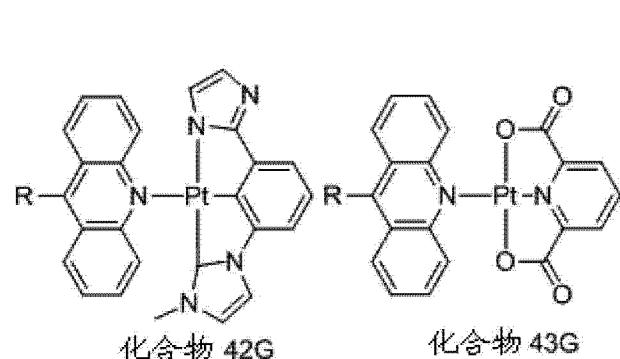
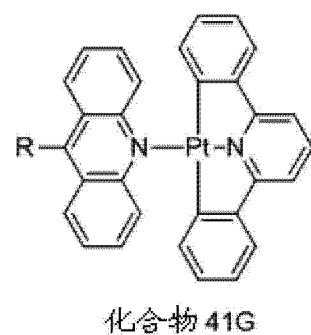
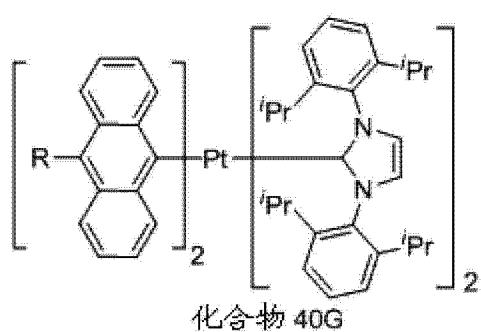
化合物 37G

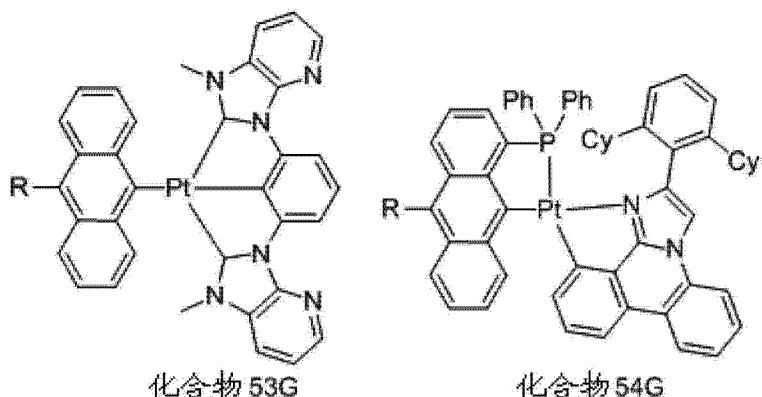
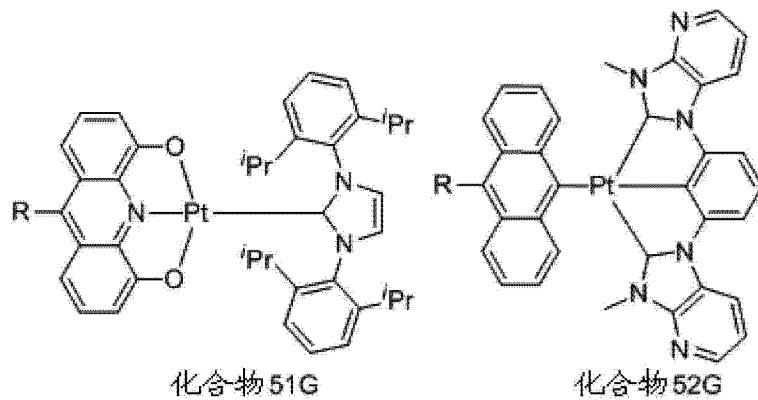


化合物 38G

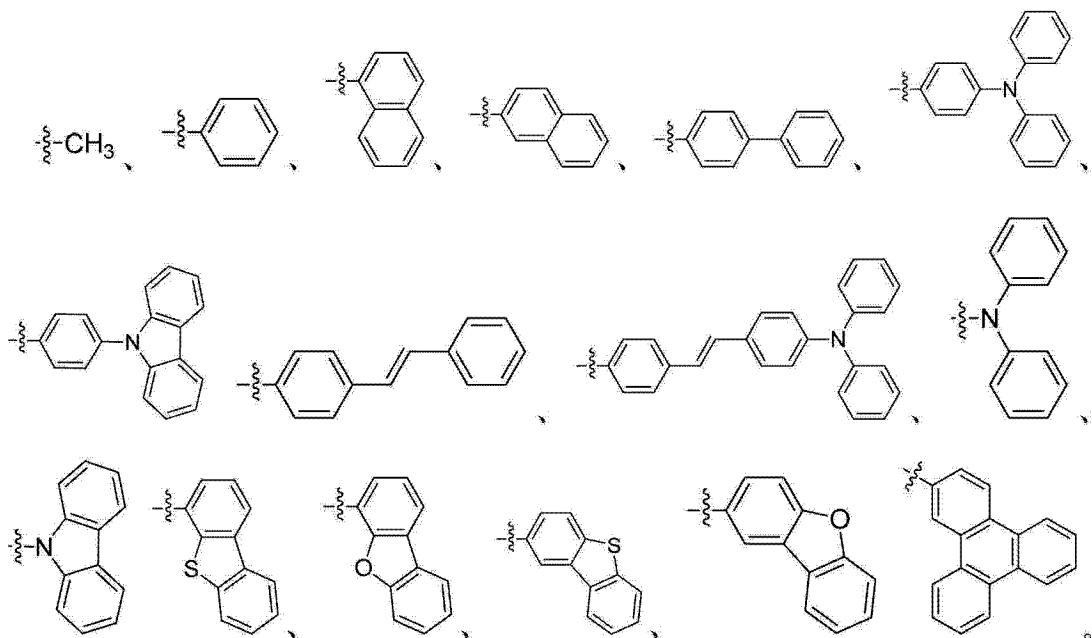


化合物 39G





38. 如权利要求 37 所述的第一装置，其中 R 选自由以下各项组成的组：



39. 如权利要求 21 所述的第一装置，其中所述有机层是发射层并且所述化合物是发射掺杂剂。

40. 如权利要求 21 所述的第一装置，其中所述装置是消费品。

41. 如权利要求 21 所述的第一装置，其中所述装置是有机发光装置。

## 延迟荧光 OLED

[0001] 本申请要求 2010 年 10 月 11 日提交的美国申请号 12/901,871 的优先权，该美国申请要求 2010 年 6 月 11 日提交的美国临时申请号 61/397,516 的优先权，这些美国申请的公开内容全部以引用方式明确并入本文。

[0002] 所要求的发明是由签署大学 - 企业联合研究协议的各方中的一方或多方进行的、以各方中的一方或多方为名义进行的，或者是与以下各方中的一方或多方联合进行的，即：密歇根大学 (University of Michigan)、普林斯顿大学 (Princeton University)、南加利福尼亚大学 (The University of Southern California) 的校董，和通用显示器公司 (Universal Display Corporation)。该协议在作出所要求的发明当日或之前就生效，并且所要求的发明是由于在该协议范围之内进行的活动而进行的。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及有机发光装置 (OLED)。更具体来说，本发明属于发光材料，其包括在 9 和 10 位置处被取代的蒽或吖啶配体，以及包括这些化合物的装置。

### 技术背景

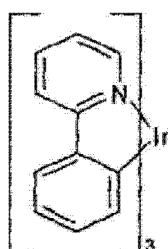
[0004] 利用有机材料的光电装置由于多种原因而变得越发合意。用于制造此类装置的多数材料是相对便宜的，所以有机光电装置具有优于无机装置的成本优势的潜力。此外，有机材料的固有特性，如它们的柔性，可使得它们充分适合于具体的应用，如在柔性基板上的制作。有机光电装置的实例包括有机发光装置 (OLED)、有机光晶体管、有机光伏电池，和有机光探测器。对于 OLED，有机材料可具有优于常规材料的性能优势。例如，使用适当的掺杂剂通常可而容易地调谐有机发射层发光所在的波长。

[0005] OLED 利用当在装置上施加电压时发光的薄有机膜。OLED 变成日益受关注的用于如平板显示器、照明，和逆光照明的应用中的技术。数种 OLED 材料和配置描述于美国专利号 5,844,363、6,303,238 和 5,707,745 中，这些专利是以引用的方式全部并入本文中。

[0006] 发光发射分子的一种应用是全彩色显示器。这种显示器的工业标准要求像素适配成发射特定的颜色，称为“饱和”色。具体来说，这些标准要求饱和的红、绿，和蓝色像素。颜色可以使用在本领域众所周知的 CIE 坐标来测量。

[0007] 绿色发射分子的一个实例是三 (2- 苯基吖啶 ) 铑，表示为 Ir(ppy)<sub>3</sub>，它具有以下结构：

[0008]



[0009] 在此图，以及本文之后的图中，我们将从氮到金属（此处为 Ir）的配价键描绘为直

线。

[0010] 如本文所使用,术语“有机”包括聚合材料和小分子有机材料,这些材料可用于制作有机光电装置。“小分子”指代不是聚合物的任何有机材料,并且“小分子”可能实际上相当大。在一些情况下,小分子可以包括重复单元。例如,使用长链烷基作为取代基不会将分子从“小分子”类别排除。也可以将小分子并入聚合物中,例如作为聚合物主链上的侧基或作为主链的一部分。小分子还可以充当树枝状聚合物的核心部分,该树枝状聚合物包括建立在核心部分之上的一系列的化学外壳。树枝状聚合物的核心部分可以是荧光或磷光小分子发射体。树枝状聚合物可以是“小分子”,并且相信目前 OLED 领域中所使用的所有树枝状聚合物都是小分子。

[0011] 如本文所使用,“顶部”意思是距离基板最远,而“底部”意思是距离基板最近。当第一层被描述为“布置在第二层之上”,则第一层被进一步远离基板布置。在第一层与第二层之间可以存在其它层,除非说明第一层与第二层“接触”。例如,阴极可被描述为“布置在阳极之上”,即使两者之间存在各种有机层。

[0012] 如本文所使用,“溶液可加工的”意思是能够在液体介质(溶液或悬浮液形式)中被溶解、分散,或输送和 / 或从液体介质沉积。

[0013] 当据信配体对发射材料的光敏特性有直接贡献时,该配体可被称为“光敏的”。当据信配体对发射材料的光敏特性无贡献时,该配体可被称为“辅助的”,尽管辅助的配体可能改变光敏配体的特性。

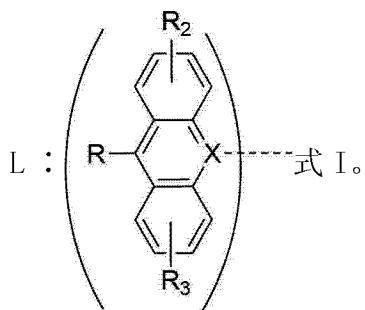
[0014] 如本文所使用,并且如本领域技术人员通常所理解,如果第一能级更接近真空能级,则第一“最高占据分子轨道”(HOMO) 或“最低未占据分子轨道”(LUMO) 的能级“大于”或“高于”第二 HOMO 或 LUMO 的能级。由于电离电位 (IP) 被测量为相对真空能级的负能量,因此较高的 HOMO 能级对应具有较小绝对值的 IP(较低负性的 IP)。类似地,较高的 LUMO 能级对应具有较小绝对值的电子亲和力 (EA)(较低负性的 EA)。在常规的能级图上,其中真空能级在顶部,材料的 LUMO 能级高于相同材料的 HOMO 能级。“较高的”HOMO 或 LUMO 能级比“较低的”HOMO 或 LUMO 能级看起来更接近这种图的顶部。

[0015] 如本文所使用,并且如本领域技术人员通常所理解,如果第一逸出功具有较高的绝对值,则第一逸出功“大于”或“高于”第二逸出功。因为逸出功通常被测量为相对真空能级的负数,因此这意味着“较高”的逸出功更负性更大。在常规的能级图上,其中真空能级在顶部,“较高”的逸出功被说明为在向下方向上进一步远离真空能级。因此,HOMO 和 LUMO 能级的定义遵循与逸出功不同的约定。

[0016] 关于 OLED 的更多细节和以上描述的定义可见美国专利号 7,279,704,该专利是以引用的方式全部并入本文中。

[0017] 发明概述

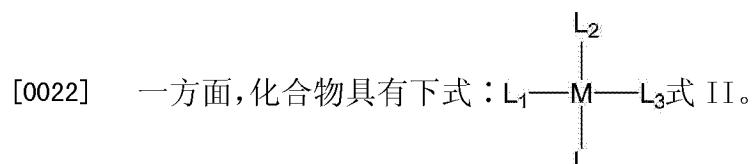
[0018] 提供包括与蒽或吖啶配体配位的金属的化合物。所述化合物包括具有下式的配体



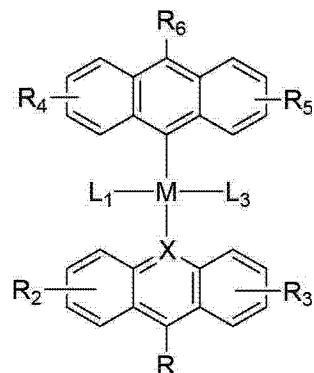
[0019] X 是 C 或 N。R 选自烷基、烯基、炔基、氨基、烷氧基、甲硅烷基、膦基、巯基、芳基或杂芳基。R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 可以表示单、二、三或四取代。R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 独立地选自由以下各项组成的组：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基以及杂芳基。配体 L 是经由配位原子 X 与金属 M 配位。M 是过渡金属。配体 L 任选与第二配体连接，所述第二配体也与金属 M 配位。

[0020] 一方面，金属 M 是四配位的。优选地，金属 M 是第三行的过渡金属。更优选地，M 是 Pt。

[0021] 另一方面，R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 是稠合的环状环或杂环。



[0023] L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 都不同于 L，并且独立地是金属 M 的 C、N、O、Si、P、S 或 Se 配位配体。



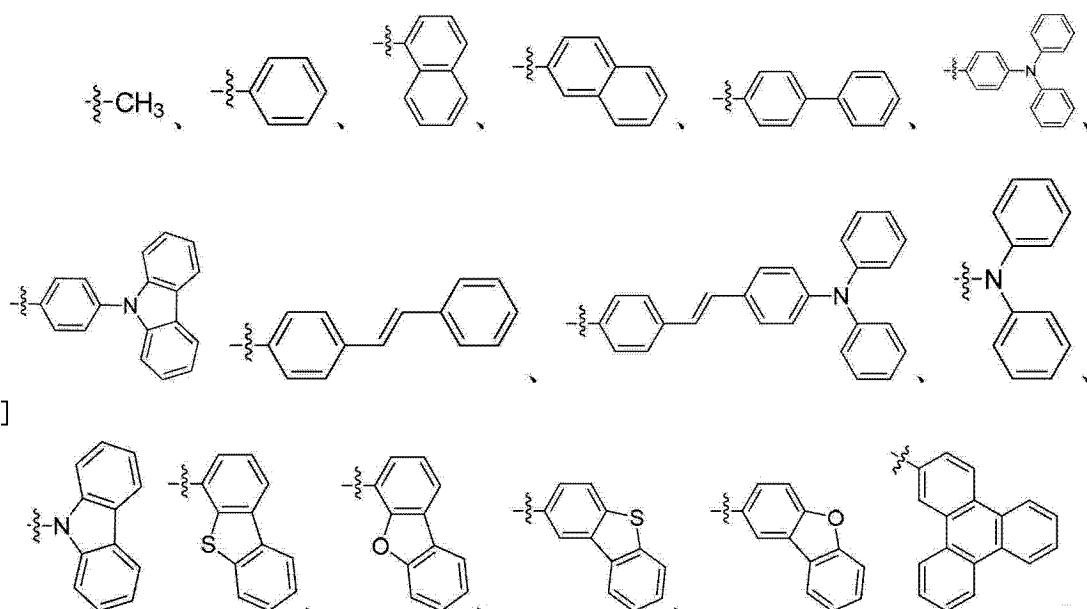
式 III。

[0024] R<sub>6</sub> 选自烷基、烯基、炔基、氨基、烷氧基、甲硅烷基、膦基、巯基、芳基或杂芳基。R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 可以表示单、二、三或四取代。R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 独立地选自由以下各项组成的组：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基以及杂芳基。

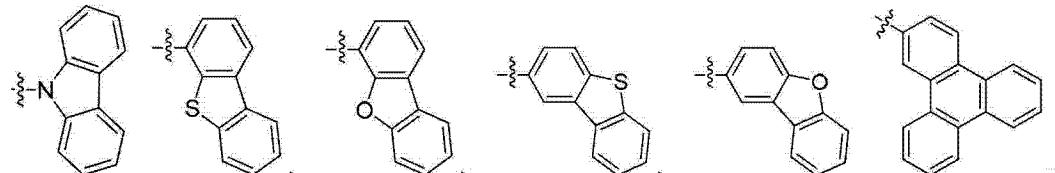
[0025] 一方面，化合物是中性。另一方面，化合物是带电的。

[0026] 一方面，R 是芳基或杂芳基。优选地，R 选自由以下各项组成的组：

[0027]



[0028]

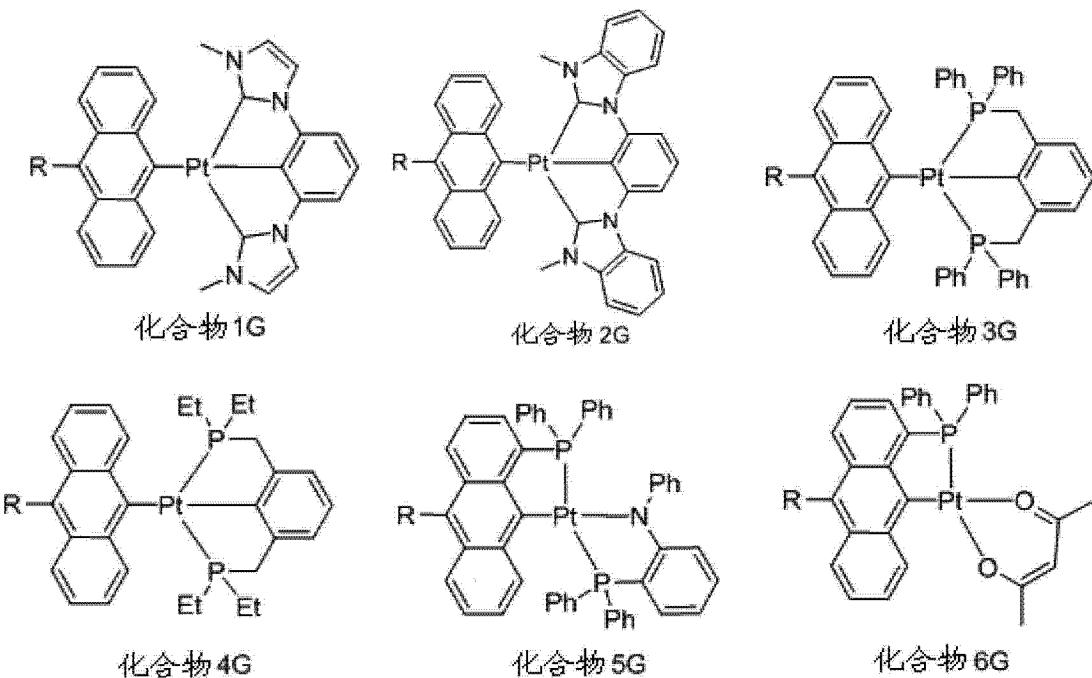


[0029] 一方面,  $L$ 、 $L_1$ 、 $L_2$  以及  $L_3$  中的任何两个连接在一起以形成二齿配体。另一方面, 二齿配体中的至少一个与  $M$  形成 5 元环金属化环。

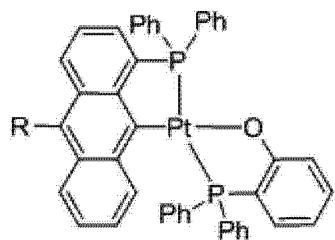
[0030] 一方面,  $L$ 、 $L_1$ 、 $L_2$  以及  $L_3$  中的任何三个连接在一起以形成三齿配体。另一方面, 三齿配体与  $M$  形成至少一个 5 元环金属化环。

[0031] 提供了包括蒽或吖啶配体的化合物的具体实例。详细来说, 化合物选自由以下各项组成的组:

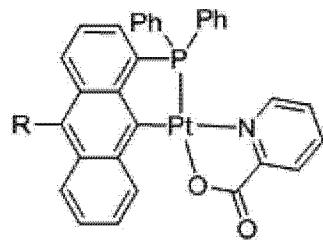
[0032]



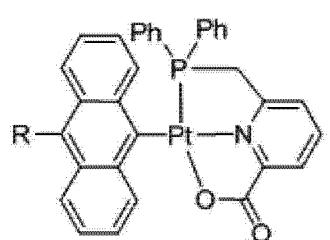
[0033]



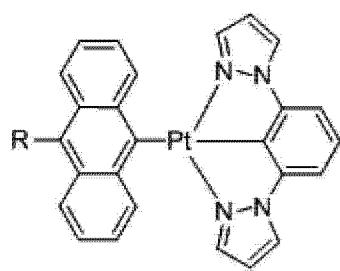
化合物 7G



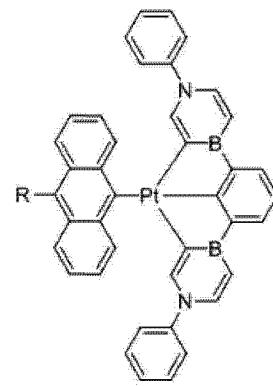
化合物 8G



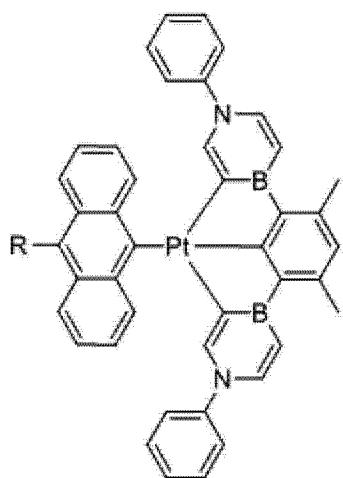
化合物 9G



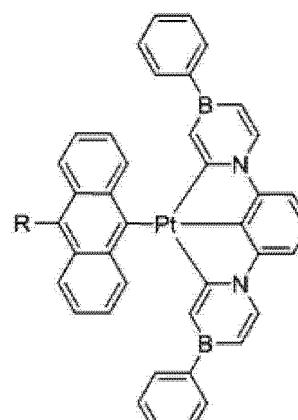
化合物 10G



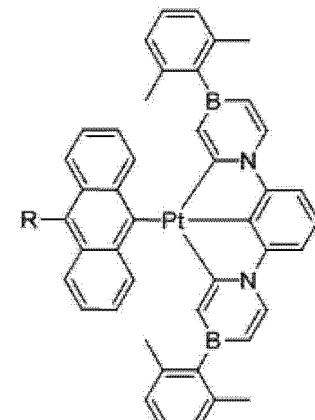
化合物 11G



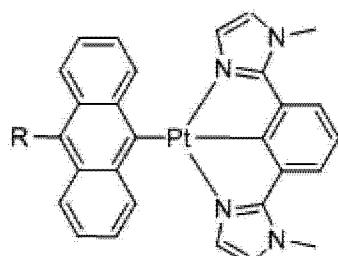
化合物 12G



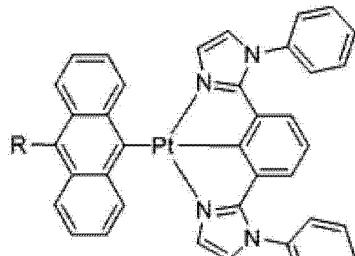
化合物 13G



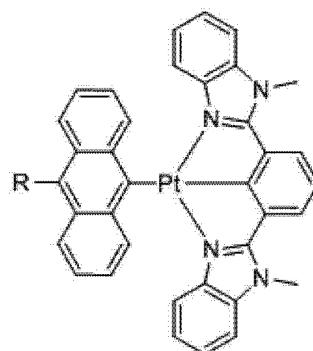
化合物 14G



化合物 15G

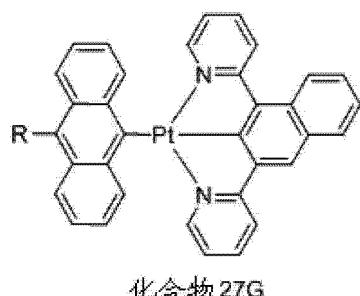
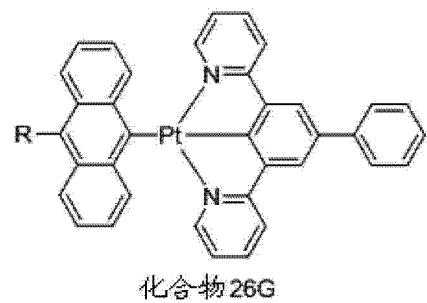
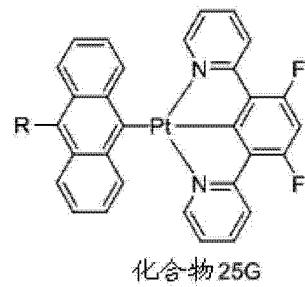
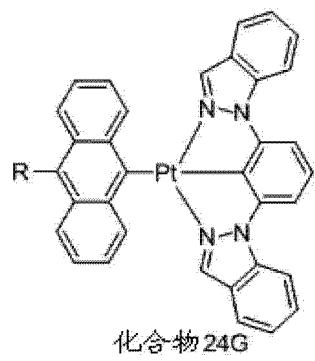
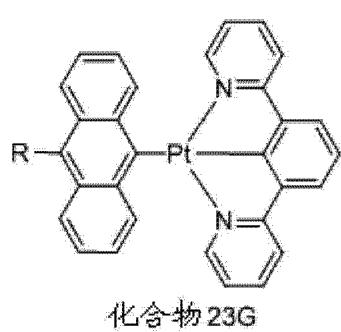
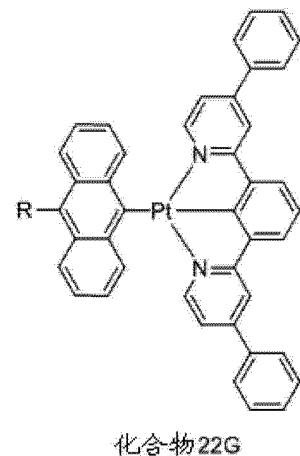
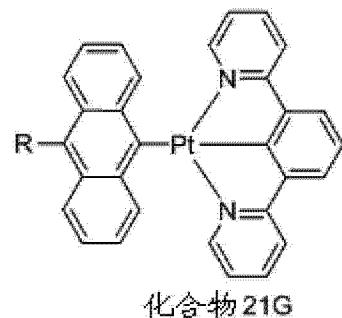
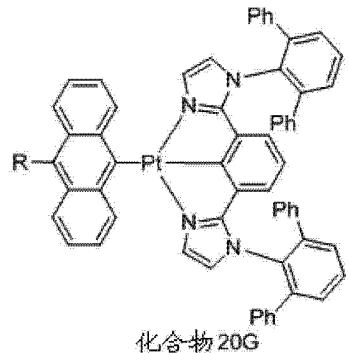
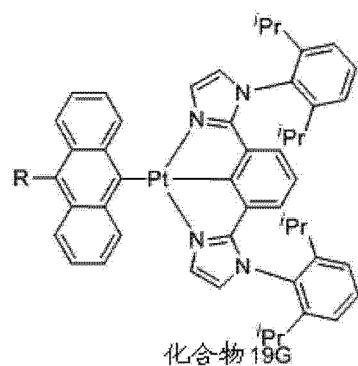
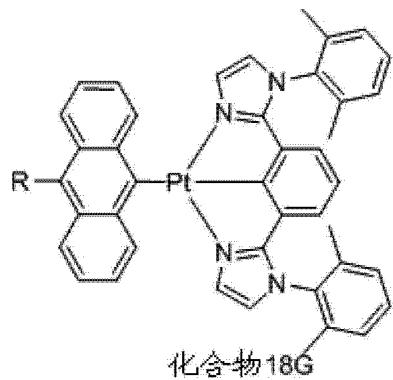


化合物 16G

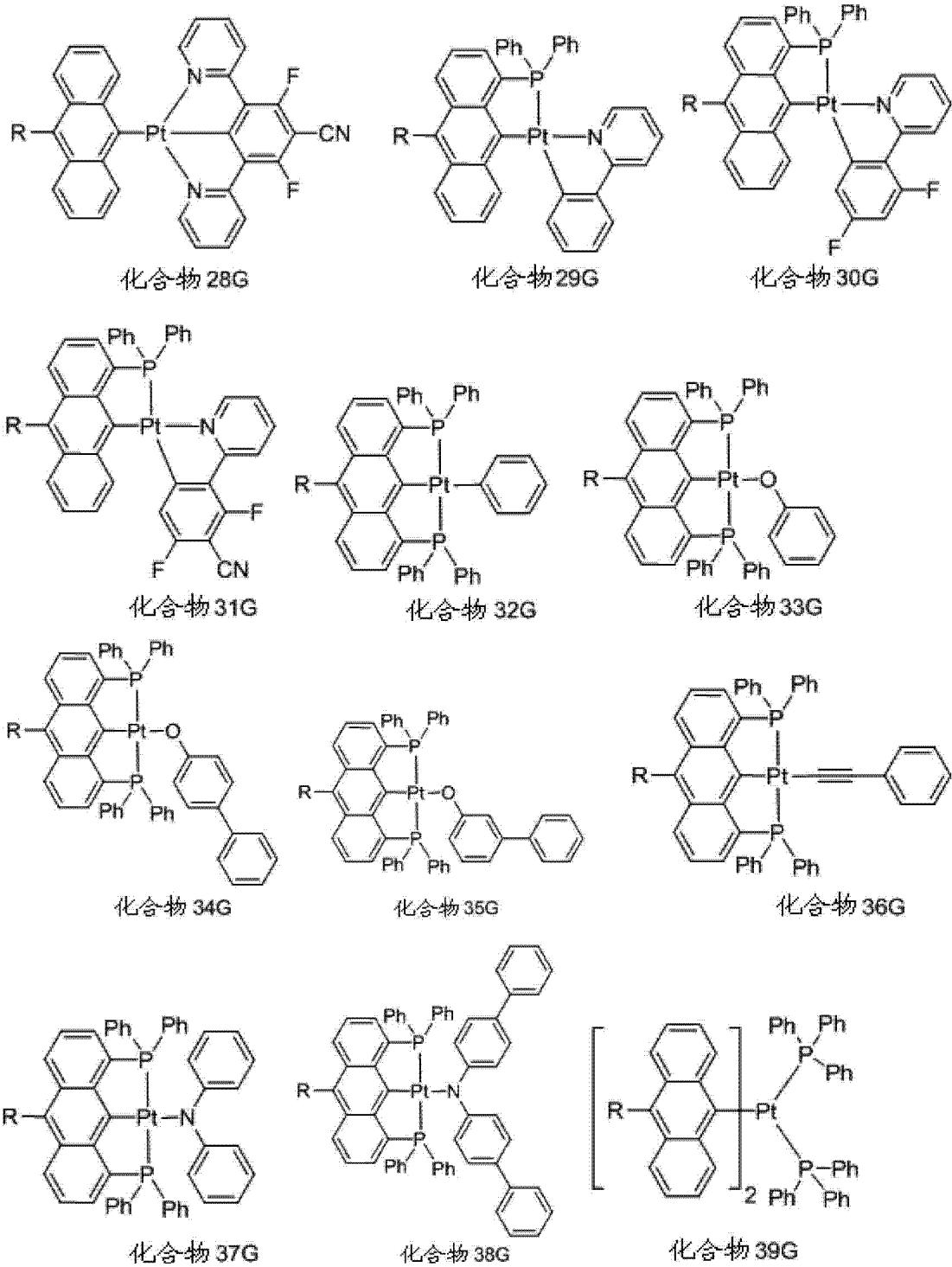


化合物 17G

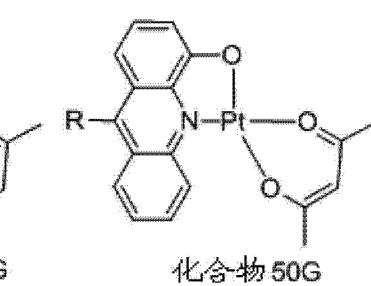
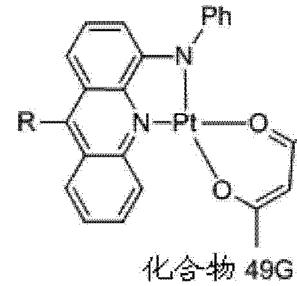
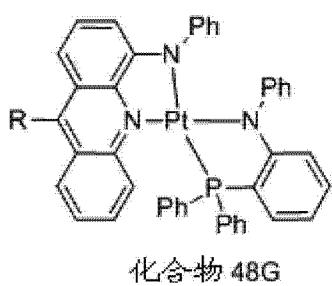
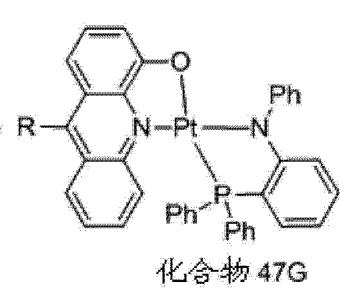
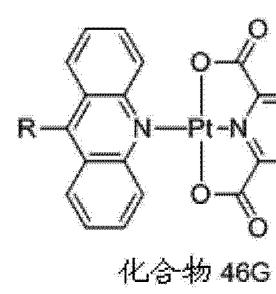
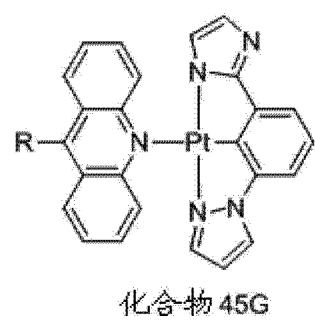
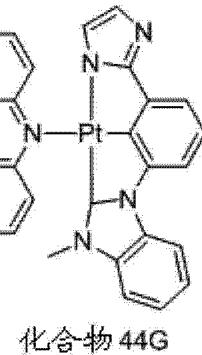
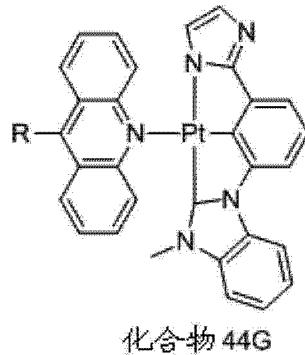
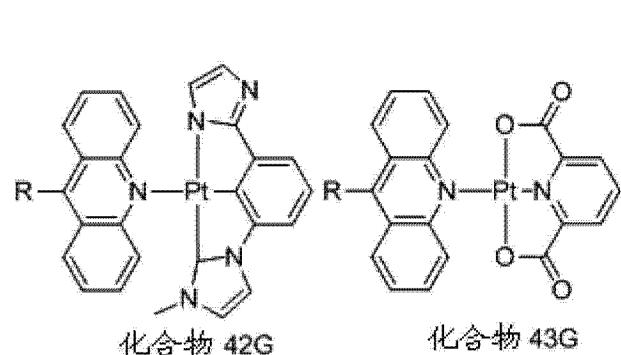
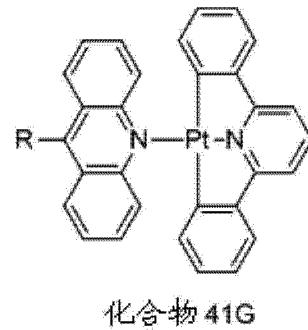
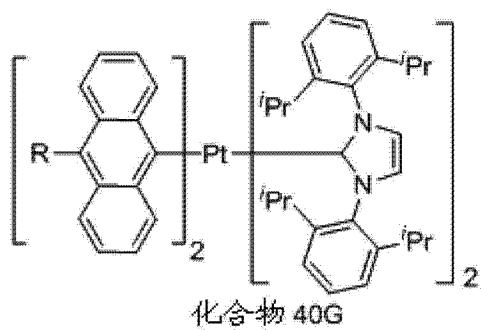
[0034]



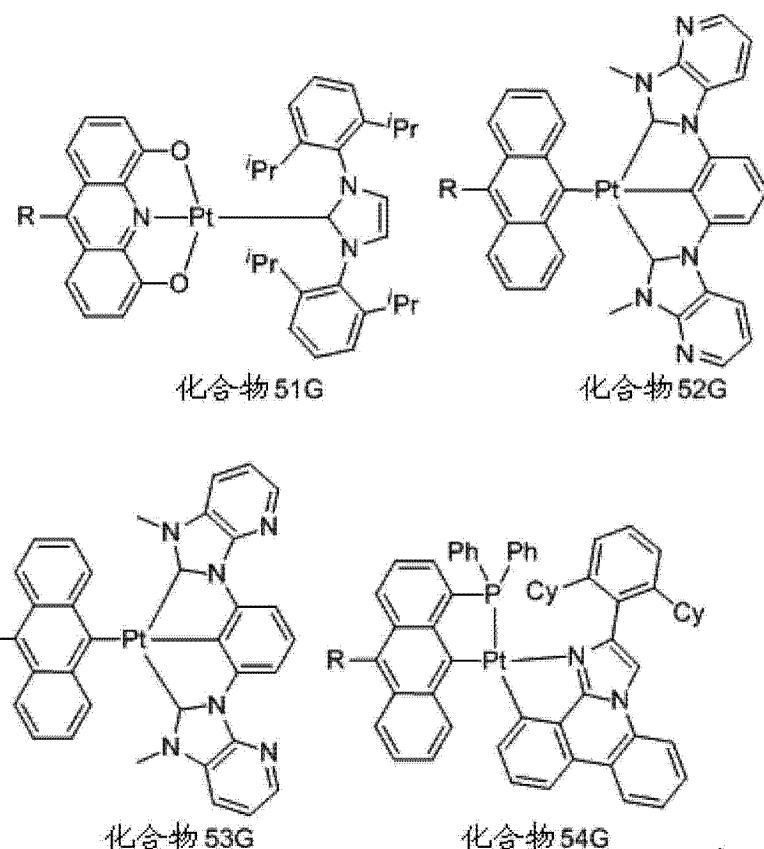
[0035]



[0036]



[0037]



[0038] 特别优选的化合物包括选自由以下各项组成的组的化合物：化合物 1-1 至化合物 54-14，如表 1 和表 2 中所示。

[0039] 一方面，  

$$\begin{array}{c} L_2 \\ | \\ L_1 - M - L_3 \end{array}$$
 部分的三线态能量高于 450nm。

[0040] 另一方面，化合物的发光寿命具有超过 0.1 微秒的长分量 (long component)。

[0041] 还提供一种包括有机发光装置的第一装置。所述第一装置进一步包括阳极、阴极以及布置在所述阳极与所述阴极之间的有机层。所述有机层包括化合物，所述化合物包括如上所述具有式 I 的配体 L。

[0042] X 是 C 或 N。R 选自烷基、烯基、炔基、氨基、烷氧基、甲硅烷基、膦基、巯基、芳基或杂芳基。R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 可以表示单、二、三或四取代。R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 独立地选自由以下各项组成的组：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基以及杂芳基。M 是过渡金属。配体 L 是经由配位原子 X 与金属 M 配位。配体 L 任选与第二配体连接，所述第二配体也与金属 M 配位。

[0043] 一方面，金属 M 是四配位的。优选地，金属 M 是第三行的过渡金属。更优选地，M 是 Pt。

[0044] 另一方面，R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 是稠合的环状环或杂环。

[0045] 一方面，化合物具有式 II，如以上所讨论。L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 和 L<sub>3</sub> 都不同于 L，并且独立地是金属 M 的 C、N、O、Si、P、S 或 Se 配位配体。

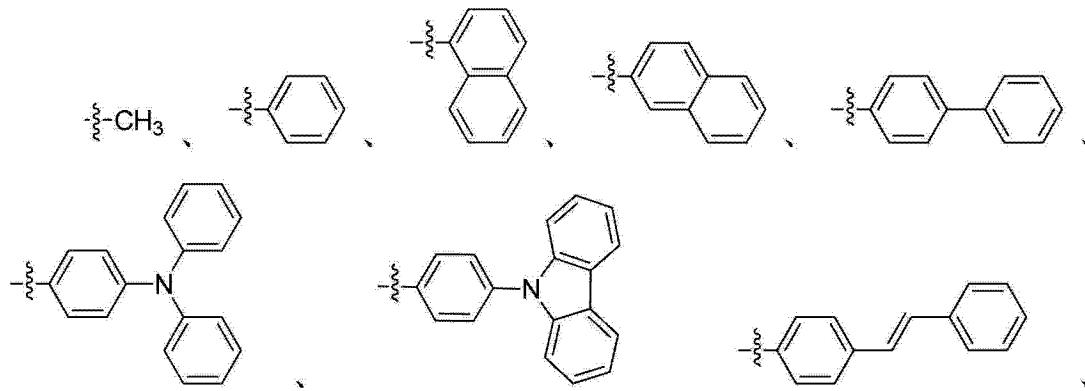
[0046] 另一方面，L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 中的一个是蒽基。

[0047] 一方面，化合物具有式 III，如以上所讨论。R<sub>6</sub> 选自烷基、烯基、炔基、氨基、烷氧基、甲硅烷基、膦基、巯基、芳基或杂芳基。R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 可以表示单、二、三或四取代。R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 独立地选自由以下各项组成的组：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基以及杂芳基。

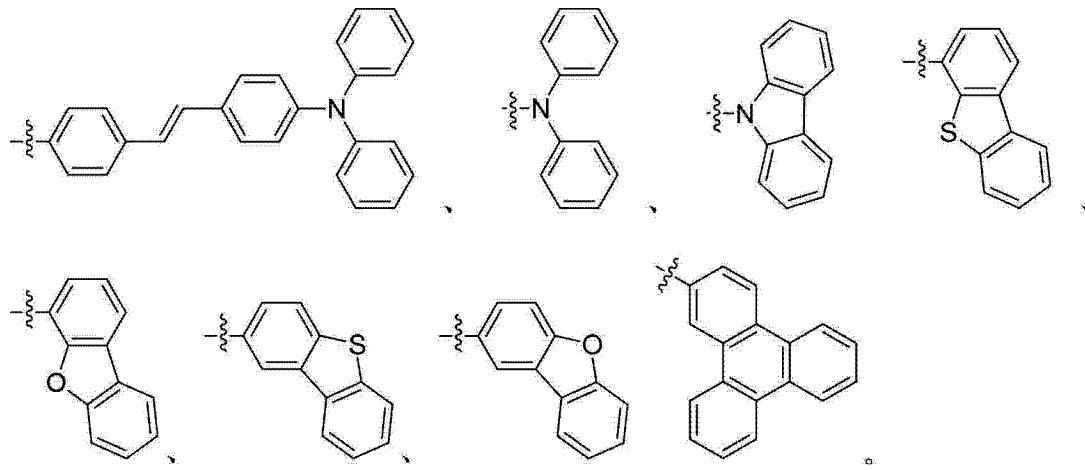
[0048] 一方面，化合物是中性。另一方面，化合物是带电的。

[0049] 一方面，R 是芳基或杂芳基。另一方面，R 选自由以下各项组成的组：

[0050]



[0051]



[0052] 一方面， $L, L_1, L_2$  以及  $L_3$  中的任何三个连接在一起以形成二齿配体。另一方面，二齿配体中的至少一个与 M 形成 5 元环金属化环。

[0053] 一方面， $L, L_1, L_2$  以及  $L_3$  中的任何三个连接在一起以形成三齿配体。另一方面，三齿配体与 M 形成至少一个 5 元环金属化环。

[0054] 提供了包括这些化合物的第一装置的具体实例，这些化合物自身包括蒽或吖啶配体。详细来说，化合物选自由以下各项组成的组：化合物 1G 至化合物 54G。

[0055] 特别优选的化合物包括选自由以下各项组成的组的化合物：化合物 1-1 至化合物 54-14，如表 1 和表 2 中所示。

[0056] 一方面，所述有机层是发射层并且所述化合物是发射掺杂剂。

[0057] 一方面，所述第一装置是消费品。另一方面，所述第一装置是有机发光装置。

[0058] 附图简述

[0059] 图 1 示出一种有机发光装置。

[0060] 图 2 示出一种不具有独立电子传输层的倒置的有机发光装置。

[0061] 图 3 示出与金属配位的蒽或吖啶配体。

## 具体实施方式

[0062] 通常，OLED 包括至少一个布置在阳极与阴极之间，并且电连接至阳极和阴极的有

机层。当施加电流时,阳极将空穴注入到有机层,并且阴极将电子注入到有机层。注入的空穴和电子各自向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴定位在相同分子上时,将形成“激子”,该激子是具有激发能态的定位电子-空穴对。当激子经由光电发射机理弛豫时将会发光。在某些情况下,激子可定位在激基缔合物或激基复合物上。也可发生非辐射机理,如热弛豫,但是通常认为非辐射机理不是所想要的。

[0063] 最初的 OLED 使用可从分子的单线态发光(“荧光”)的发射分子,如公开在例如美国专利号 4,769,292 中,该专利的内容是以引用的方式全部并入。荧光发射通常发生在小于 10 纳秒的时间帧内。

[0064] 最近,已经展示出具有发射材料的 OLED,这些发光材料可从三线态发射光(“磷光”)。Baldo 等 ., “Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices”, Nature, 第 395 卷, 151-154, 1998; (“Baldo-I”) 和 Baldo 等 ., “Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence,” Appl. Phys. Lett., 第 75 卷, 第 3 版, 4-6(1999) (“Baldo-II”),这些文献是以引用的方式全部并入。磷光被更详细地描述在美国专利号 7,279,704, 第 5-6 栏中,该专利是以引用的方式并入。

[0065] 图 1 示出有机发光装置 100。附图不必按比例绘制。装置 100 可以包括基板 110、阳极 115、空穴注入层 120、空穴传输层 125、电子阻挡层 130、发射层 135、空穴阻挡层 140、电子传输层 145、电子注入层 150、保护层 155 和阴极 160。阴极 160 是具有第一导电层 162 和第二导电层 164 的化合物阴极。装置 100 可以通过按顺序沉积所描述的层来制作。这些不同层以及实例材料的特性和功能被更详细地描述在 US 7,279,704, 第 6-10 栏中, US 7,279,704 是以引用的方式并入。

[0066] 可得到这些层的每一个的更多实例。举例来说,美国专利号 5,844,363 中公开了一种柔性并且透明的基板阳极组合,该专利是以引用的方式全部并入。 $p$  型掺杂的空穴传输层的实例是在 50:1 的摩尔比下用 F. sub. 4-TCNQ 掺杂的 m-MTDATA, 如在美国专利申请公布号 2003/0230980 中所公开,该专利是以引用的方式全部并入。发射和主体材料的实例公开在 Thompson 等的美国专利号 6,303,238 中,该专利是以引用的方式全部并入。 $n$  型掺杂的电子传输层的实例是在 1:1 的摩尔比下用 Li 掺杂的 BPhen, 如在美国专利申请公布号 2003/0230980 中所公开,该专利是以引用的方式全部并入。美国专利号 5,703,436 和 5,707,745 公开了阴极的实例,这些阴极包括具有金属薄层的化合物阴极,如上面覆盖有透明、导电、溅射沉积的 ITO 层的 Mg :Ag 金属薄层,这些专利是以引用的方式全部并入。阻挡层的理论和用途被更详细地描述在美国专利号 6,097,147 和美国专利申请公布号 2003/0230980 中,这些专利是以引用的方式全部并入。注入层的实例被提供在美国专利申请公布号 2004/0174116 中,该专利是以引用的方式全部并入。保护层的描述可见美国专利申请公布号 2004/0174116,该专利是以引用的方式全部并入。

[0067] 图 2 示出倒置的 OLED 200。该装置包括基板 210、阴极 215、发射层 220、空穴传输层 225 和阳极 230。装置 200 可以通过按顺序沉积所描述的层来制作。因为最常见的 OLED 构型具有阴极布置在阳极上,而装置 200 具有阴极 215 布置在阳极 230 下,所以装置 200 可被称作“倒置的”OLED。类似于关于装置 100 所描述的那些材料可用于装置 200 的相对应层中。图 2 提供一个如何从装置 100 的结构中省略一些层的实例。

[0068] 通过非限制性实例提供了说明在图 1 和图 2 中的简单层状结构，并且应理解的是，本发明的实施方案可以与广泛多种的其它结构相关联使用。所描述的特定材料和结构事实上是示例性的，并且可使用其它的材料和结构。功能化的 OLED 可以通过以不同方式组合所描述的各种层来实现，或可以基于设计、性能和成本因素完全地省略多个层。也可以包括其它未明确描述的层。可以使用除了明确描述的那些材料以外的材料。虽然本文提供的许多实例将各种层描述为包括单一材料，但应理解的是，可使用材料的组合，如主体和掺杂剂的混合物，或更通常地混合物。层也可以具有各种子层。本文给予各种层的名称不是用以严格地限制。例如，在装置 200 中，空穴传输层 225 传输空穴并且将空穴注入发光层 220 中，并且它可被描述为空穴传输层或空穴注入层。在一个实施方案中，OLED 可被描述为具有“有机层”，该有机层布置在阴极与阳极之间。这个有机层可包括单层，或可进一步包括多个如例如关于图 1 和图 2 所描述的不同有机材料的层。

[0069] 也可以使用未明确描述的结构和材料，如包括聚合物材料的 OLED (PLED)，如在 Friend 等的美国专利号 5,247,190 中所公开，该专利是以引用的方式全部并入。进一步举例来说，可以使用具有单一有机层的 OLED。OLED 可以是堆叠的，例如，如在 Forrest 等的美国专利号 5,707,745 中所描述，该专利是以引用的全部方式并入。OLED 结构可偏离图解在图 1 和图 2 中的简单层状结构。例如，基板可包括成角度的反射表面以提高出光，如在 Forrest 等的美国专利号 6,091,195 中所描述的台面结构，和 / 或如在 Bulovic 等的美国专利号 5,834,893 中所描述的坑形结构，这些专利是以引用的方式全部并入。

[0070] 除非另外指出，否则各种实施方案的任一层可以通过任何适合的方法沉积。对于有机层，优选的方法包括热蒸镀、喷墨，如在美国专利号 6,013,982 和 6,087,196 中所描述，这些专利是以引用的方式全部并入；有机气相沉积 (OVPD)，如在 Forrest 等的美国专利号 6,337,102 中所描述，该专利是以引用的方式全部并入；和通过有机蒸汽喷印 (OVJP) 沉积，如在美国专利申请序号 10/233,470 中所描述，该专利是以引用的方式全部并入。其它适合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地在氮气或在惰性气氛下进行。对于其它层，优选的方法包括热蒸镀。优选的图案化的方法包括通过遮罩沉积、冷焊，如在美国专利号 6,294,398 和 6,468,819 中所描述，这些专利是以引用的方式全部并入，和与一些沉积方法如喷墨和 OVJD 相关联的图案化。也可以使用其它的方法。可改性待沉积的材料以使它们与具体的沉积方法相容。例如，在小分子中可使用取代基如烷基和芳基，支链或直链的，并且优选地含有至少 3 个碳原子，从而提高它们经受溶液加工的能力。可使用具有 20 个或更多个碳的取代基，并且 3 至 20 个碳是优选的范围。具有不对称结构的材料比具有对称结构的那些材料有更好的溶液加工性，因为不对称的材料可具有较低的再结晶趋势。可使用树枝状聚合物取代基来提高小分子经受溶液加工的能力。

[0071] 根据本发明的实施方案制作的装置可被并入广泛多种消费品中，包括：平板显示器、电脑显示器、电视、广告牌、用于室内或室外照明和 / 或信号传导的灯、平视显示器、完全透明的显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、手机、个人数字助理 (PDA)、便携式电脑、数码相机、摄像机、探视器、微显示器、车辆、大面积墙壁、剧场或运动场屏幕或招牌。可使用各种控制机理来控制根据本发明的实施方案制作的装置，包括无源矩阵和有源矩阵。许多装置意欲在对人体舒适的温度范围内使用，如 18 摄氏度至 30 摄氏度，并且更优选地在室温下（20 摄氏度至 25 摄氏度）使用。

[0072] 本文描述的材料和结构可在除了 OLED 之外的装置中应用。例如，其它的光电装置如有机太阳能电池和有机光探测器可采用所述的材料和结构。更通常地，有机装置，如有机晶体管，可采用所述的材料和结构。

[0073] 术语卤代、卤素、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳烷基(arylky1)、杂环基、芳基、芳香基以及杂芳基是本领域已知的，并且被定义在 US 7,279,704 第 31-32 栏中，该专利是以引用的方式并入本文中。

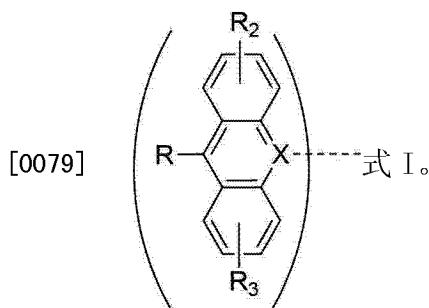
[0074] 蓝色，特别是深蓝色 ( $x \leq 0.17$ ,  $y \leq 0.30$ ) 有机发光装置是具有挑战的课题。使用蓝色荧光发射体的 OLED 可能是十分稳定的（在  $L_0=1000\text{cd}/\text{m}^2$  下  $>10000\text{h}$ ），但其效率较低 ( $\text{EQE} < 10\%$ )。相反，使用蓝色磷光发射体的 OLED 可能是非常有效的 ( $\text{EQE} > 15\%$ )，但其稳定性较低（在  $L_0=1000\text{cd}/\text{m}^2$  下  $< 5000\text{h}$ ）。因此，蓝色 OLED 可能具有明显的问题。

[0075] 所有的激子可被用于磷光装置中。因此，磷光装置在理论上是有利的。然而，在蓝色发射状态下，磷光装置需要使用发射高能磷光的化合物和高三线态能量主体。因此，用于蓝色发射磷光装置中的化合物只可具有有限的  $\pi$  共轭作用。所述有限的  $\pi$  共轭作用可能导致无法在装置操作期间稳定电荷，从而导致短的装置操作寿命。如本文所公开，来自稳定荧光发射体（如 Pt(II)-葱或吖啶化合物）的延迟荧光直接解决这个问题。

[0076] 在装置操作期间，根据自旋统计学，形成 25% 的单线态激子和 75% 的三线态激子。Pt(II)-葱可以直接从单线态激子发射，从而产生瞬时的荧光。一些单线态激子还可以经历向三重线态的系统间交叉。在电荷重组后直接形成的或通过系统间交叉从单线态间接形成的三线态激子可以湮灭来产生单线态激子，这些单线态激子随后发射。这被称为延迟荧光并且其具有与瞬时的荧光一样的发射，因为它们都来自相同的单线态。经由延迟荧光方法，三线态激子的显著部分被用于产生发射，从而引起 OLED 装置效率的提高。

[0077] 总体装置效率仍受到发射体的光致发光量子产额 (PLQY) 的限制。相信本文提供的化合物可以实现高的 PLQY，因为葱的 9 和 / 或 10 位置或吖啶的 9 位置是被取代的。详细来说，所提供的化合物在具有式 I 的葱配体上的 10 位置处具有不同于氢的取代基。不被理论束缚情况下，相信 H 在葱的 9 和 / 或 10 位置处时的 PLQY 比取代基是烷基或芳基时更低。例如，葱具有的溶液 PLQY 为约 40%，但 9, 10-二苯基葱具有的溶液 PLQY 为 100%。

[0078] 提供包括与葱或吖啶配体配位的金属的化合物。所述化合物包括具有下式的配体 L：



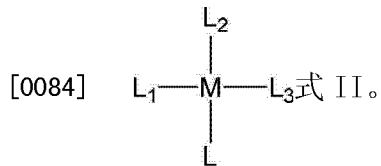
[0080] X 是 C 或 N。R 选自烷基、烯基、炔基、氨基、烷氧基、甲硅烷基、膦基、巯基、芳基或杂芳基。R 优选是不同于卤素的取代基，因为含卤素的化合物可能导致快速的装置降解。不被理论束缚情况下，相信碳 - 卤素结合易于分解，从而可能导致更快的装置降解。R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 可以表示单、二、三或四取代。R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 独立地选自由以下各项组成的组：氢、烷基、烷氧基、氨

基、烯基、炔基、芳基以及杂芳基。配体 L 是经由配位原子 X 与金属 M 配位。M 是过渡金属。配体 L 任选与第二配体连接，所述第二配体也与金属 M 配位。

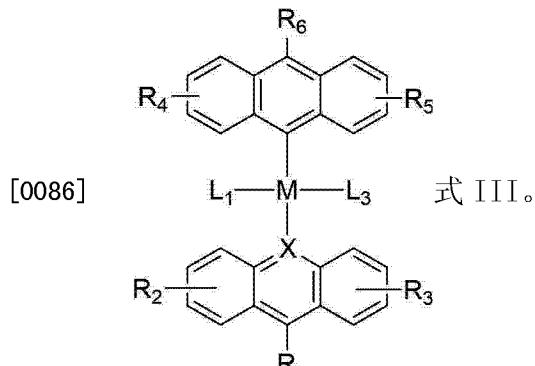
[0081] 一方面，金属 M 是四配位的。优选地，金属 M 是第三行的过渡金属。更优选地，M 是 Pt。

[0082] 另一方面，R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 是稠合的环状环或杂环。

[0083] 一方面，化合物具有下式：



[0085] L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 都不同于 L，并且独立地是金属 M 的 C、N、O、Si、P、S 或 Se 配位配体。一方面，L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 中的一个是葱基。另一方面，化合物具有下式：

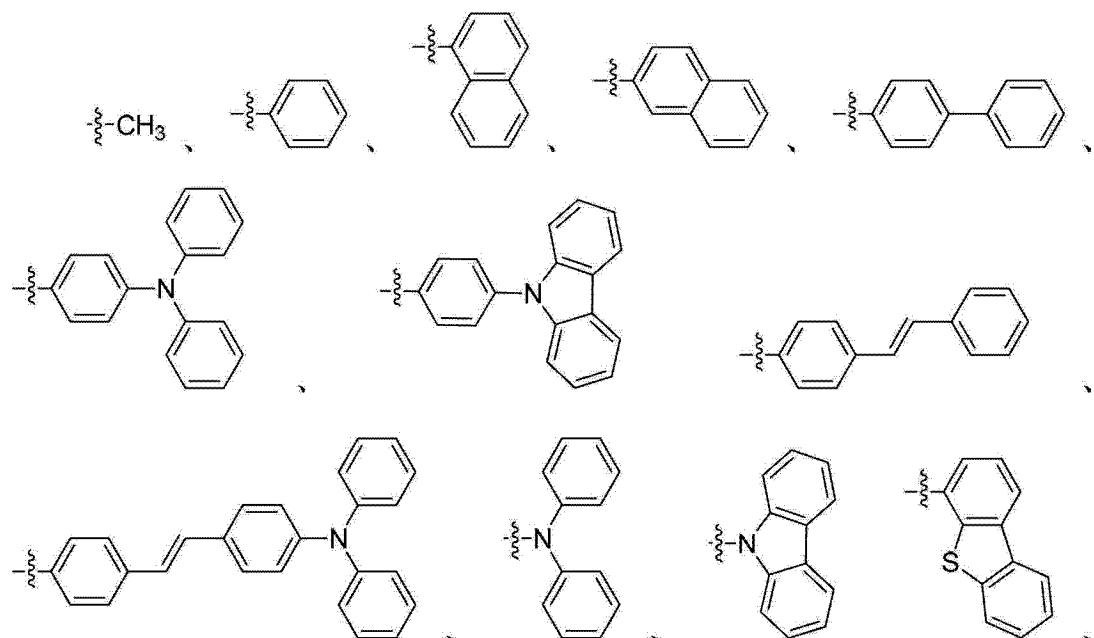


[0087] R<sub>6</sub> 选自烷基、烯基、炔基、氨基、烷氧基、甲硅烷基、膦基、巯基、芳基或杂芳基。R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 可以表示单、二、三或四取代。R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 独立地选自由以下各项组成的组：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基以及杂芳基。

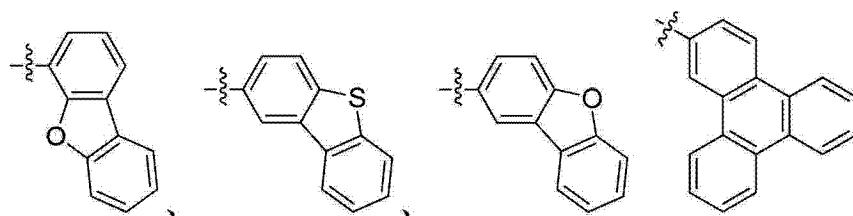
[0088] 一方面，化合物是中性。另一方面，化合物是带电的。

[0089] 一方面，R 是芳基或杂芳基。优选地，R 选自由以下各项组成的组：

[0090]



[0091]



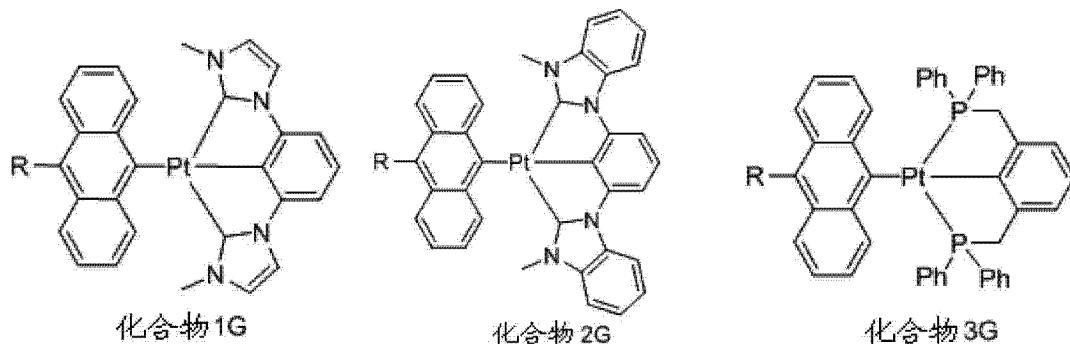
[0092] 不被理论束缚情况下,相信多齿配体,也就是二齿和三齿配体可在热蒸镀和装置操作中提供较高的稳定性,因为其更强烈地与金属M螯合。所述二齿或三齿环金属化模式优选是5元金属杂环,因为相信5元金属杂环在化学上更加稳定,从而产生高的装置稳定性。

[0093] 一方面, L、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 中的任何两个连接在一起以形成二齿配体。例如, L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub>, L<sub>2</sub> 和 L<sub>3</sub>, L<sub>1</sub> 和 L 或 L<sub>3</sub> 和 L 中的至少一组连接在一起以形成二齿配体。另一方面,二齿配体中的至少一个与 M 形成 5 元环金属化环。

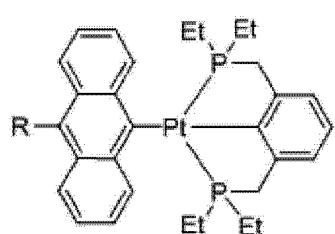
[0094] 一方面, L、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 中的任何三个连接在一起以形成三齿配体。例如, L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 或 L<sub>1</sub>、L 以及 L<sub>3</sub> 中的一个连接在一起以形成三齿配体。另一方面,三齿配体与 M 形成至少一个 5 元环金属化环。

[0095] 提供了包括取代的蒽或吖啶配体的化合物的具体实例。详细来说,化合物选自由以下各项组成的组:

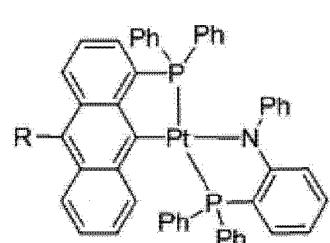
[0096]



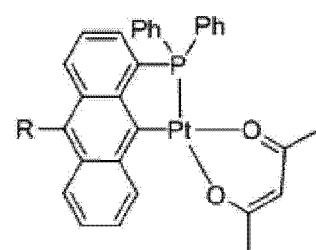
[0097]



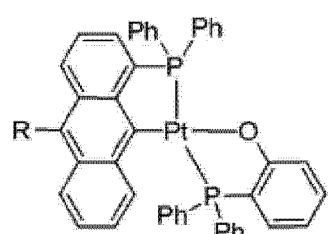
化合物 4G



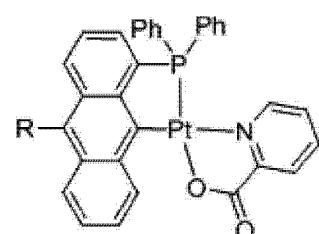
化合物 5G



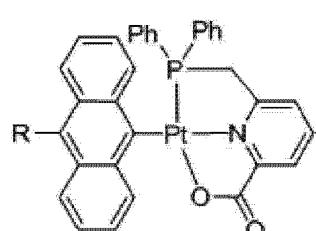
化合物 6G



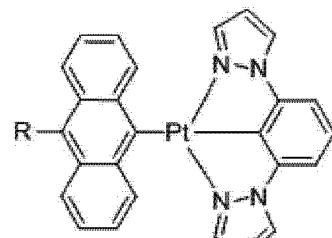
化合物 7G



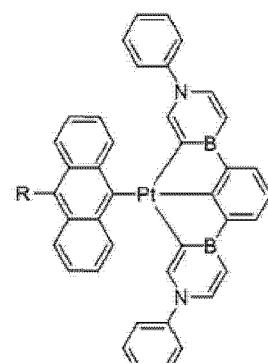
化合物 8G



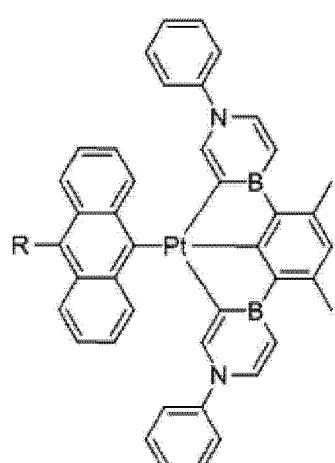
化合物 9G



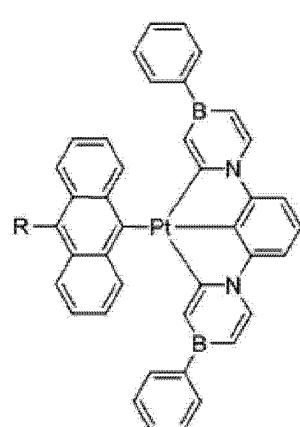
化合物 10G



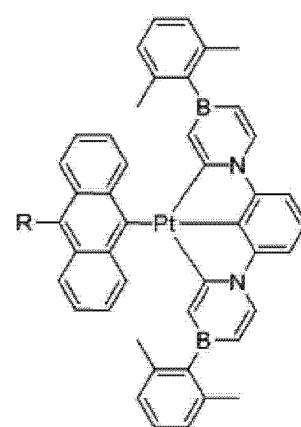
化合物 11G



化合物 12G

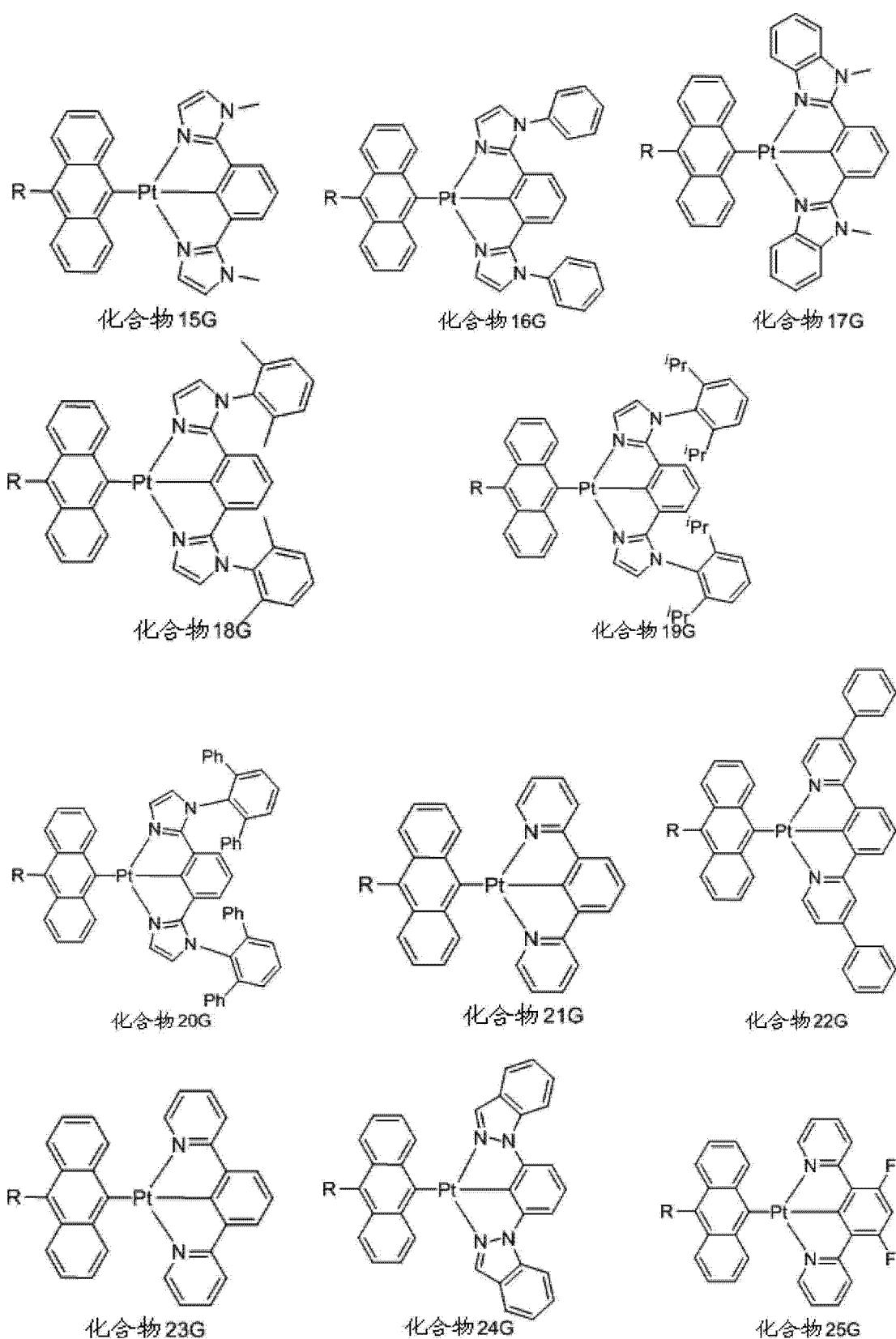


化合物 13G

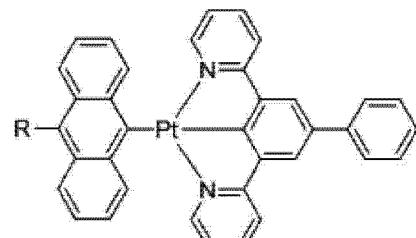


化合物 14G

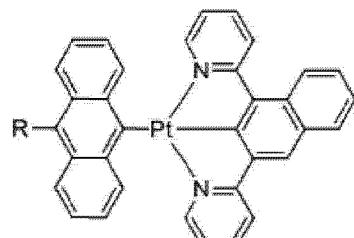
[0098]



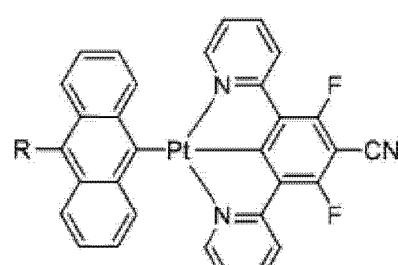
[0099]



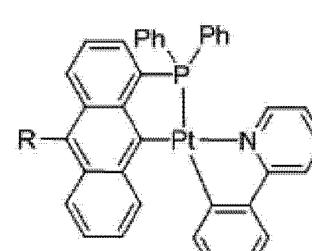
化合物 26G



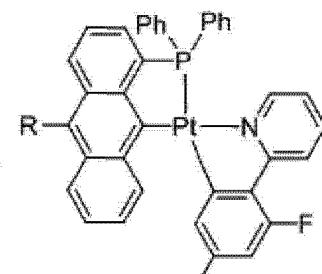
化合物 27G



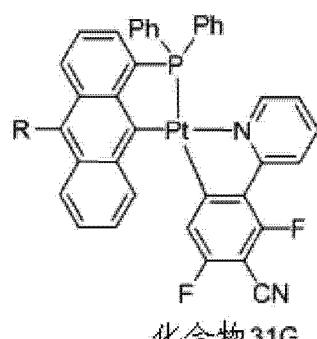
化合物 28G



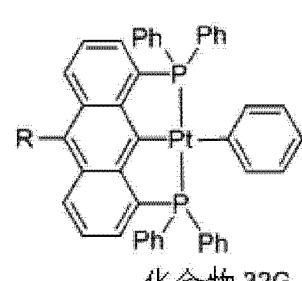
化合物 29G



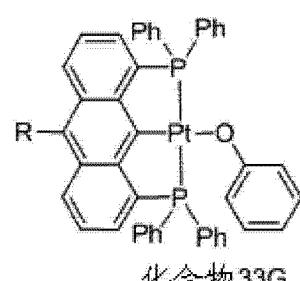
化合物 30G



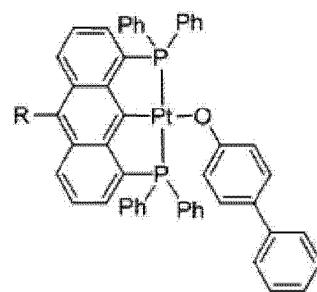
化合物 31G



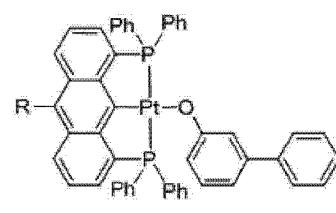
化合物 32G



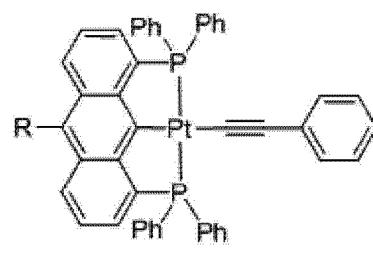
化合物 33G



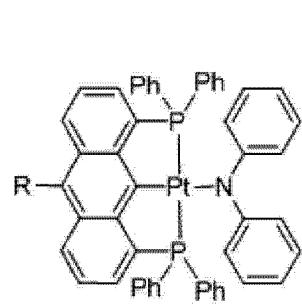
化合物 34G



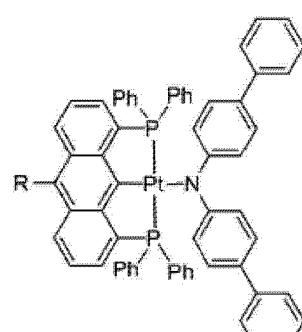
化合物 35G



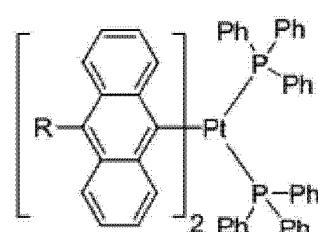
化合物 36G



化合物 37G

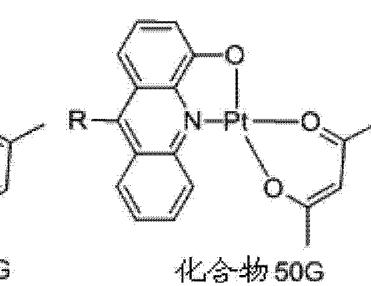
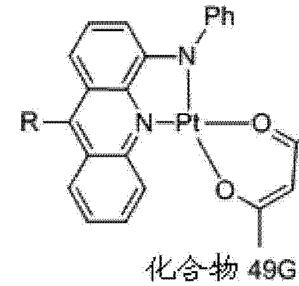
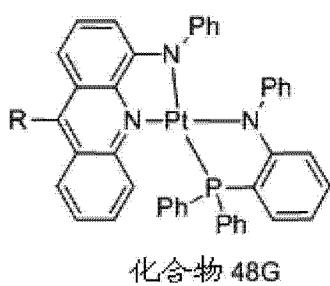
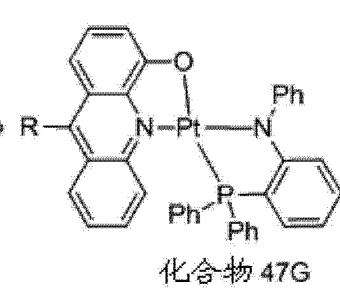
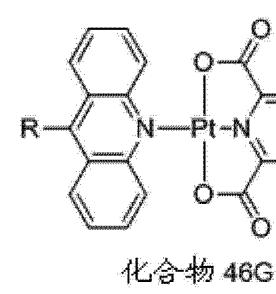
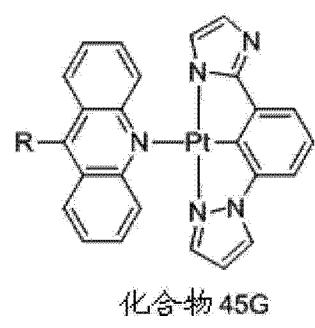
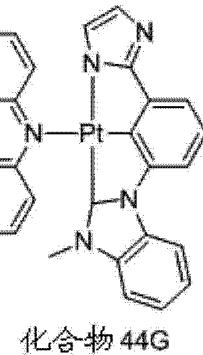
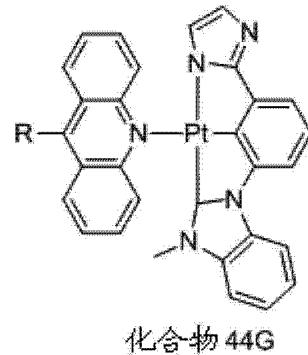
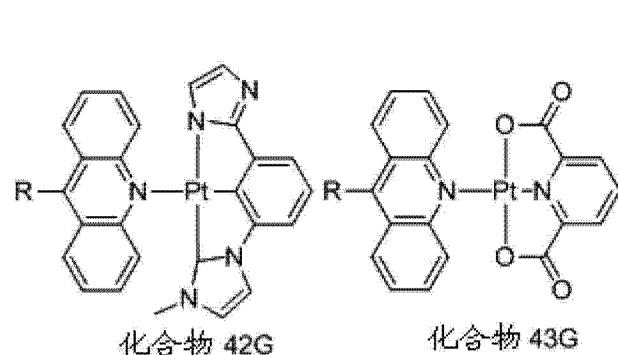
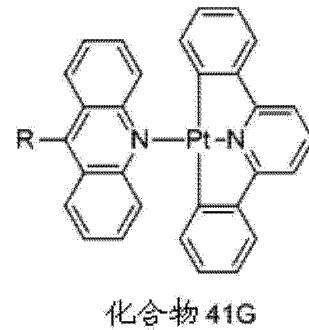
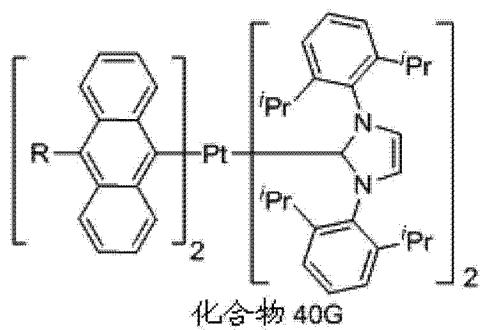


化合物 38G

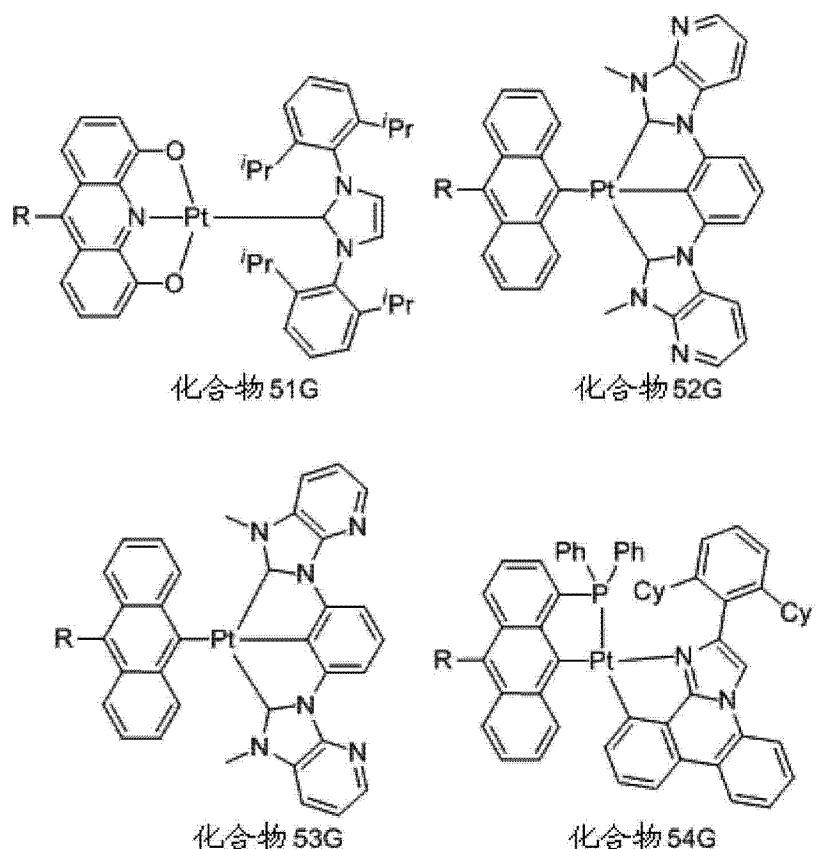


化合物 39G

[0100]



[0101]



[0102] 优选化合物包括具有以上提供的一般结构的化合物，所述化合物具有如R的优选取代基。详细来说，优选化合物选自由以下各项组成的组：

[0103] 表 1

[0104]

式									化 合 物
1	x								1-1
1		x							1-2
1			x						1-3
1				x					1-4
1					x				1-5
1						x			1-6
1							x		1-7
1								x	1-8
2	x								2-1
2		x							2-2
2			x						2-3

[0105]

式									化 合 物
2			X						2-4
2				X					2-5
2					X				2-6
2						X			2-7
2							X		2-8
2								X	2-9
3	X								3-1
3		X							3-2
3			X						3-3
3				X					3-4
3					X				3-5
3						X			3-6
3							X		3-7
3								X	3-8
3									3-9
4	X								4-1
4		X							4-2
4			X						4-3
4				X					4-4
4					X				4-5
4						X			4-6
4							X		4-7
4								X	4-8
4									4-9
5	X								5-1
5		X							5-2
5			X						5-3
5				X					5-4
5					X				5-5
5						X			5-6
5							X		5-7
5								X	5-8
5									5-9
6	X								6-1
6		X							6-2
6			X						6-3
6				X					6-4
6					X				6-5
6						X			6-6
6							X		6-7
6								X	6-8
6									6-9
7	X								7-1
7		X							7-2

[0106]

式									化 合 物	
7		x							7-3	
7			x						7-4	
7				x					7-5	
7					x				7-6	
7						x			7-7	
7							x		7-8	
7								x	7-9	
8	x								8-1	
8		x							8-2	
8			x						8-3	
8				x					8-4	
8					x				8-5	
8						x			8-6	
8							x		8-7	
8								x	8-8	
8									x	8-9
9	x								9-1	
9		x							9-2	
9			x						9-3	
9				x					9-4	
9					x				9-5	
9						x			9-6	
9							x		9-7	
9								x	9-8	
9									x	9-9
10	x								10-1	
10		x							10-2	
10			x						10-3	
10				x					10-4	
10					x				10-5	
10						x			10-6	
10							x		10-7	
10								x	10-8	
10									x	10-9
11	x								11-1	
11		x							11-2	
11			x						11-3	
11				x					11-4	
11					x				11-5	
11						x			11-6	
11							x		11-7	
11								x	11-8	
11									x	11-9
12	x								12-1	

[0107]

式									化 合 物	
12	x								12-2	
12		x							12-3	
12			x						12-4	
12				x					12-5	
12					x				12-6	
12						x			12-7	
12							x		12-8	
12								x	12-9	
13	x								13-1	
13		x							13-2	
13			x						13-3	
13				x					13-4	
13					x				13-5	
13						x			13-6	
13							x		13-7	
13								x	13-8	
13									13-9	
14	x								14-1	
14		x							14-2	
14			x						14-3	
14				x					14-4	
14					x				14-5	
14						x			14-6	
14							x		14-7	
14								x	14-8	
14									x	14-9
15	x								15-1	
15		x							15-2	
15			x						15-3	
15				x					15-4	
15					x				15-5	
15						x			15-6	
15							x		15-7	
15								x	15-8	
15									x	15-9
16	x								16-1	
16		x							16-2	
16			x						16-3	
16				x					16-4	
16					x				16-5	
16						x			16-6	
16							x		16-7	
16								x	16-8	
16									x	16-9

[0108]

式									化 合 物
17	x								17-1
17		x							17-2
17			x						17-3
17				x					17-4
17					x				17-5
17						x			17-6
17							x		17-7
17								x	17-8
17								x	17-9
18	x								18-1
18		x							18-2
18			x						18-3
18				x					18-4
18					x				18-5
18						x			18-6
18							x		18-7
18								x	18-8
18								x	18-9
19	x								19-1
19		x							19-2
19			x						19-3
19				x					19-4
19					x				19-5
19						x			19-6
19							x		19-7
19								x	19-8
19								x	19-9
20	x								20-1
20		x							20-2
20			x						20-3
20				x					20-4
20					x				20-5
20						x			20-6
20							x		20-7
20								x	20-8
20								x	20-9
21	x								21-1
21		x							21-2
21			x						21-3
21				x					21-4
21					x				21-5
21						x			21-6
21							x		21-7
21								x	21-8

[0109]

式								化 合 物
21								x 21-9
22	x							
22		x						
22			x					
22				x				
22					x			
22						x		
22							x	
22								x 22-9
23	x							
23		x						
23			x					
23				x				
23					x			
23						x		
23							x	
23								x 23-9
24	x							
24		x						
24			x					
24				x				
24					x			
24						x		
24							x	
24								x 24-9
25	x							
25		x						
25			x					
25				x				
25					x			
25						x		
25							x	
25								x 25-9
26	x							
26		x						
26			x					
26				x				
26					x			
26						x		
26							x	
26								x 26-7

[0110]

式								化 合 物
26							x	26-8
26							x	26-9
27	x							27-1
27		x						27-2
27			x					27-3
27				x				27-4
27					x			27-5
27						x		27-6
27							x	27-7
27							x	27-8
27							x	27-9
28	x							28-1
28		x						28-2
28			x					28-3
28				x				28-4
28					x			28-5
28						x		28-6
28							x	28-7
28							x	28-8
28							x	28-9
29	x							29-1
29		x						29-2
29			x					29-3
29				x				29-4
29					x			29-5
29						x		29-6
29							x	29-7
29							x	29-8
29							x	29-9
30	x							30-1
30		x						30-2
30			x					30-3
30				x				30-4
30					x			30-5
30						x		30-6
30							x	30-7
30							x	30-8
30							x	30-9
31	x							31-1
31		x						31-2
31			x					31-3
31				x				31-4
31					x			31-5
31						x		31-6

[0111]

式							化合物
31						x	31-7
31						x	31-8
31						x	31-9
32	x						32-1
32		x					32-2
32			x				32-3
32				x			32-4
32					x		32-5
32						x	32-6
32						x	32-7
32						x	32-8
32						x	32-9
33	x						33-1
33		x					33-2
33			x				33-3
33				x			33-4
33					x		33-5
33						x	33-6
33						x	33-7
33						x	33-8
33						x	33-9
34	x						34-1
34		x					34-2
34			x				34-3
34				x			34-4
34					x		34-5
34						x	34-6
34						x	34-7
34							34-8
34						x	34-9
35	x						35-1
35		x					35-2
35			x				35-3
35				x			35-4
35					x		35-5
35						x	35-6
35						x	35-7
35							35-8
35						x	35-9
36	x						36-1
36		x					36-2
36			x				36-3
36				x			36-4
36					x		36-5

[0112]

式								化 合 物	
36					x			36-6	
36						x		36-7	
36							x	36-8	
36							x	36-9	
37	x							37-1	
37		x						37-2	
37			x					37-3	
37				x				37-4	
37					x			37-5	
37						x		37-6	
37							x	37-7	
37							x	37-8	
37							x	37-9	
38	x							38-1	
38		x						38-2	
38			x					38-3	
38				x				38-4	
38					x			38-5	
38						x		38-6	
38							x	38-7	
38							x	38-8	
38								x	38-9
39	x							39-1	
39		x						39-2	
39			x					39-3	
39				x				39-4	
39					x			39-5	
39						x		39-6	
39							x	39-7	
39							x	39-8	
39								x	39-9
40	x							40-1	
40		x						40-2	
40			x					40-3	
40				x				40-4	
40					x			40-5	
40						x		40-6	
40							x	40-7	
40							x	40-8	
40								x	40-9
41	x							41-1	
41		x						41-2	
41			x					41-3	
41				x				41-4	

[0113]

式									化 合 物
41				x					41-5
41					x				41-6
41						x			41-7
41							x		41-8
41								x	41-9
42	x								42-1
42		x							42-2
42			x						42-3
42				x					42-4
42					x				42-5
42						x			42-6
42							x		42-7
42								x	42-8
42								x	42-9
43	x								43-1
43		x							43-2
43			x						43-3
43				x					43-4
43					x				43-5
43						x			43-6
43							x		43-7
43								x	43-8
43								x	43-9
44	x								44-1
44		x							44-2
44			x						44-3
44				x					44-4
44					x				44-5
44						x			44-6
44							x		44-7
44								x	44-8
44								x	44-9
45	x								45-1
45		x							45-2
45			x						45-3
45				x					45-4
45					x				45-5
45						x			45-6
45							x		45-7
45								x	45-8
45								x	45-9
46	x								46-1
46		x							46-2
46			x						46-3

[0114]

式									化 合 物	
46			x						46-4	
46				x					46-5	
46					x				46-6	
46						x			46-7	
46							x		46-8	
46								x	46-9	
47	x								47-1	
47		x							47-2	
47			x						47-3	
47				x					47-4	
47					x				47-5	
47						x			47-6	
47							x		47-7	
47								x	47-8	
47									x	47-9
48	x								48-1	
48		x							48-2	
48			x						48-3	
48				x					48-4	
48					x				48-5	
48						x			48-6	
48							x		48-7	
48								x	48-8	
48									x	48-9
49	x								49-1	
49		x							49-2	
49			x						49-3	
49				x					49-4	
49					x				49-5	
49						x			49-6	
49							x		49-7	
49								x	49-8	
49									x	49-9
50	x								50-1	
50		x							50-2	
50			x						50-3	
50				x					50-4	
50					x				50-5	
50						x			50-6	
50							x		50-7	
50								x	50-8	
50									x	50-9
51	x								51-1	
51		x							51-2	

[0115]

式								化 合 物
51		x						51-3
51			x					51-4
51				x				51-5
51					x			51-6
51						x		51-7
51							x	51-8
51							x	51-9
52	x							52-1
52		x						52-2
52			x					52-3
52				x				52-4
52					x			52-5
52						x		52-6
52							x	52-7
52							x	52-8
52								x 52-9
53	x							53-1
53		x						53-2
53			x					53-3
53				x				53-4
53					x			53-5
53						x		53-6
53							x	53-7
53								x 53-8
53								x 53-9
54	x							54-1
54		x						54-2
54			x					54-3
54				x				54-4
54					x			54-5
54						x		54-6
54							x	54-7
54								x 54-8
54								x 54-9

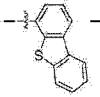
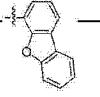
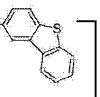
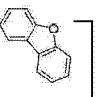
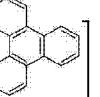
[0116] 表 2

式					化 合 物
[0117] 1	x				1-10

[0118]

式						化 合 物
1		x				1-11
1			x			1-12
1				x		1-13
1					x	1-14
2	x					2-10
2		x				2-11
2			x			2-12
2				x		2-13
2					x	2-14
3	x					3-10
3		x				3-11
3			x			3-12
3				x		3-13
3					x	3-14
4	x					4-10
4		x				4-11
4			x			4-12
4				x		4-13
4					x	4-14
5	x					5-10
5		x				5-11
5			x			5-12
5				x		5-13
5					x	5-14
6	x					6-10
6		x				6-11
6			x			6-12
6				x		6-13
6					x	6-14
7	x					7-10
7		x				7-11
7			x			7-12
7				x		7-13
7					x	7-14
8	x					8-10
8		x				8-11
8			x			8-12

[0119]

式						化 合 物
8				x		8-13
8					x	8-14
9	x					9-10
9		x				9-11
9			x			9-12
9				x		9-13
9					x	9-14
10	x					10-10
10		x				10-11
10			x			10-12
10				x		10-13
10					x	10-14
11	x					11-10
11		x				11-11
11			x			11-12
11				x		11-13
11					x	11-14
12	x					12-10
12		x				12-11
12			x			12-12
12				x		12-13
12					x	12-14
13	x					13-10
13		x				13-11
13			x			13-12
13				x		13-13
13					x	13-14
14	x					14-10
14		x				14-11
14			x			14-12
14				x		14-13
14					x	14-14
15	x					15-10
15		x				15-11
15			x			15-12
15				x		15-13
15					x	15-14

[0120]

式						化 合 物
16	x					16-10
16		x				16-11
16			x			16-12
16				x		16-13
16					x	16-14
17	x					17-10
17		x				17-11
17			x			17-12
17				x		17-13
17					x	17-14
18	x					18-10
18		x				18-11
18			x			18-12
18				x		18-13
18					x	18-14
19	x					19-10
19		x				19-11
19			x			19-12
19				x		19-13
19					x	19-14
20	x					20-10
20		x				20-11
20			x			20-12
20				x		20-13
20					x	20-14
21	x					21-10
21		x				21-11
21			x			21-12
21				x		21-13
21					x	21-14
22	x					22-10
22		x				22-11
22			x			22-12
22				x		22-13
22					x	22-14
23	x					23-10
23		x				23-11

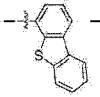
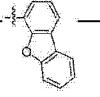
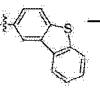
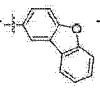
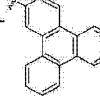
[0121]

式					化合 物
23		x			23-12
23			x		23-13
23				x	23-14
24	x				24-10
24		x			24-11
24			x		24-12
24				x	24-13
24					x 24-14
25	x				25-10
25		x			25-11
25			x		25-12
25				x	25-13
25					x 25-14
26	x				26-10
26		x			26-11
26			x		26-12
26				x	26-13
26					x 26-14
27	x				27-10
27		x			27-11
27			x		27-12
27				x	27-13
27					x 27-14
28	x				28-10
28		x			28-11
28			x		28-12
28				x	28-13
28					x 28-14
29	x				29-10
29		x			29-11
29			x		29-12
29				x	29-13
29					x 29-14
30	x				30-10
30		x			30-11
30			x		30-12
30				x	30-13

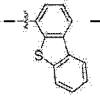
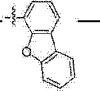
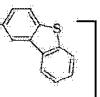
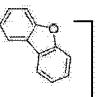
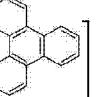
[0122]

式						化合 物
30					x	30-14
31	x					31-10
31		x				31-11
31			x			31-12
31				x		31-13
31					x	31-14
32	x					32-10
32		x				32-11
32			x			32-12
32				x		32-13
32					x	32-14
33	x					33-10
33		x				33-11
33			x			33-12
33				x		33-13
33					x	33-14
34	x					34-10
34		x				34-11
34			x			34-12
34				x		34-13
34					x	34-14
35	x					35-10
35		x				35-11
35			x			35-12
35				x		35-13
35					x	35-14
36	x					36-10
36		x				36-11
36			x			36-12
36				x		36-13
36					x	36-14
37	x					37-10
37		x				37-11
37			x			37-12
37				x		37-13
37					x	37-14
38	x					38-10

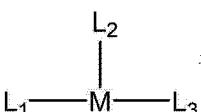
[0123]

式						化 合 物
38	x					38-11
38		x				38-12
38			x			38-13
38					x	38-14
39	x					39-10
39		x				39-11
39			x			39-12
39				x		39-13
39					x	39-14
40	x					40-10
40		x				40-11
40			x			40-12
40				x		40-13
40					x	40-14
41	x					41-10
41		x				41-11
41			x			41-12
41				x		41-13
41					x	41-14
42	x					42-10
42		x				42-11
42			x			42-12
42				x		42-13
42					x	42-14
43	x					43-10
43		x				43-11
43			x			43-12
43				x		43-13
43					x	43-14
44	x					44-10
44		x				44-11
44			x			44-12
44				x		44-13
44					x	44-14
45	x					45-10
45		x				45-11
45			x			45-12

[0124]

式						化 合 物
45				x		45-13
45					x	45-14
46	x					46-10
46		x				46-11
46			x			46-12
46				x		46-13
46					x	46-14
47	x					47-10
47		x				47-11
47			x			47-12
47				x		47-13
47					x	47-14
48	x					48-10
48		x				48-11
48			x			48-12
48				x		48-13
48					x	48-14
49	x					49-10
49		x				49-11
49			x			49-12
49				x		49-13
49					x	49-14
50	x					50-10
50		x				50-11
50			x			50-12
50				x		50-13
50					x	50-14
51	x					51-10
51		x				51-11
51			x			51-12
51				x		51-13
51					x	51-14
52	x					52-10
52		x				52-11
52			x			52-12
52				x		52-13
52					x	52-14

式						化合物
53	X					53-10
53		X				53-11
53			X			53-12
53				X		53-13
53					X	53-14
54	X					54-10
54		X				54-11
54			X			54-12
54				X		54-13
54					X	54-14

[0125] [0126] 一方面，  
 部分的三线态能量高于 450nm。

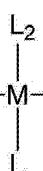
[0127] 另一方面，化合物的发光寿命具有超过 0.1 微秒的长分量。  
[0128] 还提供一种第一装置，其包括有机发光装置。所述第一装置进一步包括阳极、阴极以及布置在所述阳极与所述阴极之间的有机层。所述有机层包括化合物，所述化合物如上所述包括具有式 I 的配体 L。

[0129] X 是 C 或 N。R 选自烷基、烯基、炔基、氨基、烷氧基、甲硅烷基、膦基、巯基、芳基或杂芳基。R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 可以表示单、二、三或四取代。R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 独立地选自由以下各项组成的组：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基以及杂芳基。配体 L 是经由配位原子 X 与金属 M 配位。M 是过渡金属。配体 L 任选与第二配体连接，所述第二配体也与金属 M 配位。

[0130] 一方面，金属 M 是四配位的。优选地，金属 M 是第三行的过渡金属。更优选地，M 是 Pt。

[0131] 另一方面，R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 是稠合的环状环或杂环。

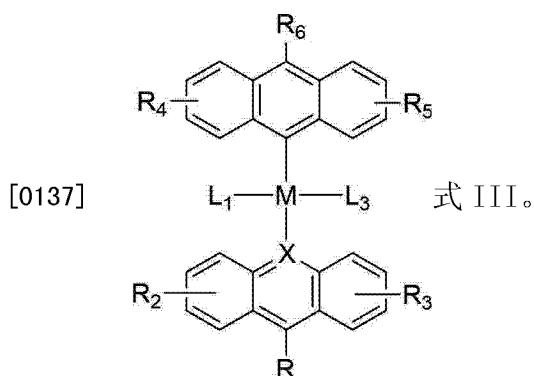
[0132] 一方面，化合物具有下式：

[0133]  式 II。

[0134] L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 独立地是金属 M 的 C、N、O、Si、P、S 或 Se 配位配体。

[0135] 另一方面，L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 以及 L<sub>3</sub> 中的一个是蒽基。

[0136] 一方面，化合物具有下式：

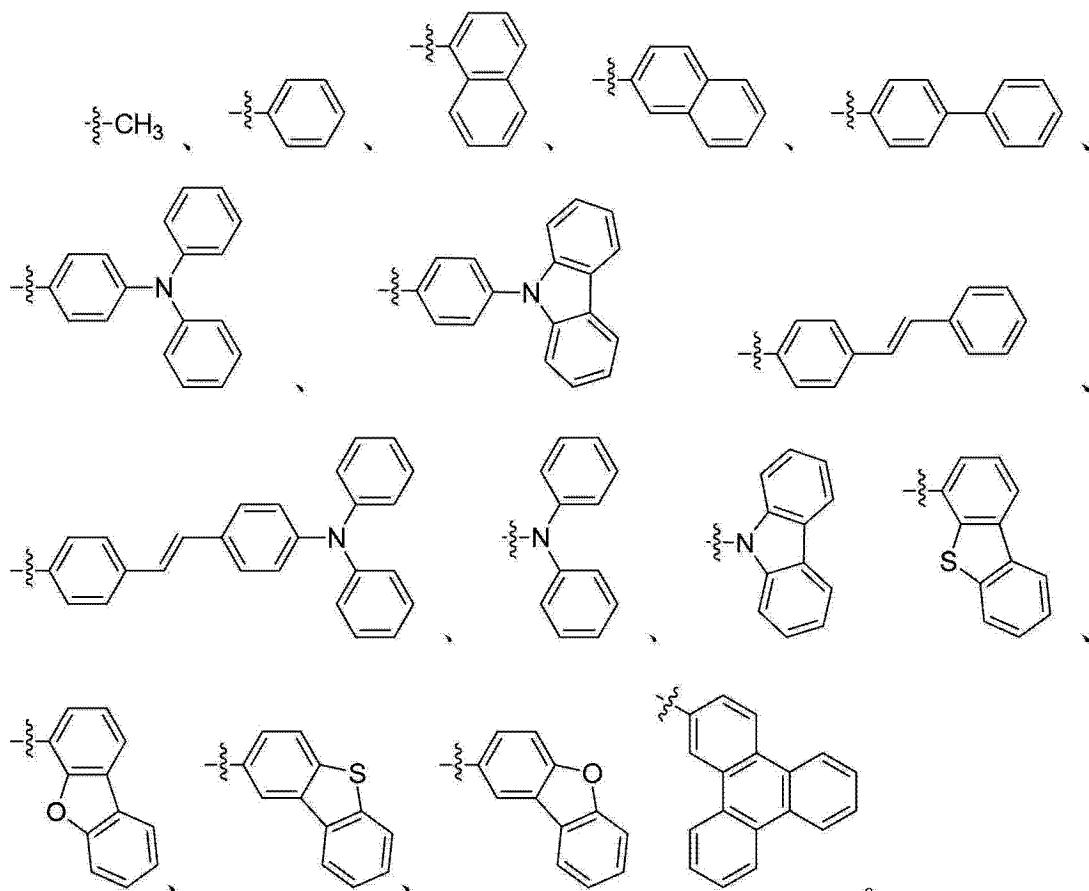


[0138]  $R_6$  选自烷基、烯基、炔基、氨基、烷氧基、甲硅烷基、膦基、巯基、芳基或杂芳基。 $R_4$  和  $R_5$  可以表示单、二、三或四取代。 $R_4$  和  $R_5$  独立地选自由以下各项组成的组：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基以及杂芳基。

[0139] 一方面，化合物是中性。化合物优选是中性，这样使得真空热蒸镀可被用作装置建造的方法。不被理论束缚情况下，相信具有中性化合物的装置也可以更稳定。另一方面，化合物是带电的。

[0140] 一方面， $R$  是芳基或杂芳基。另一方面， $R$  选自由以下各项组成的组：

[0141]



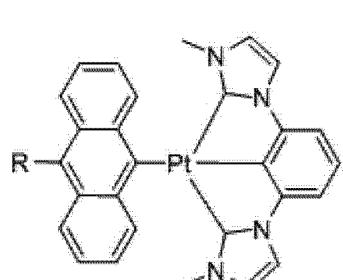
[0142] 一方面， $L$ 、 $L_1$ 、 $L_2$  以及  $L_3$  中的任何两个连接在一起以形成二齿配体。例如， $L_1$  和  $L_2$ ， $L_2$  和  $L_3$ ， $L_1$  和  $L$  或  $L_3$  和  $L$  中的至少一组连接在一起以形成二齿配体。另一方面，二齿配体中的至少一个与  $M$  形成 5 元环金属化环。

[0143] 一方面， $L$ 、 $L_1$ 、 $L_2$  以及  $L_3$  中的任何三个连接在一起以形成三齿配体。例如， $L_1$ 、 $L_2$  以及  $L_3$  或  $L_1$ 、 $L$  以及  $L_3$  中的一组连接在一起以形成三齿配体。另一方面，三齿配体与  $M$  形

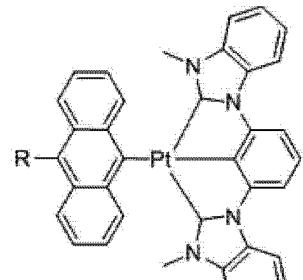
成至少一个 5 元环金属化环。

[0144] 提供了包括这些化合物的第一装置的具体实例，这些化合物自身包括蒽或吖啶配体。详细来说，化合物选自由以下各项组成的组：

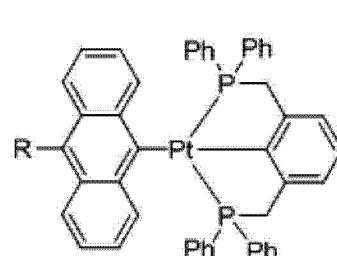
[0145]



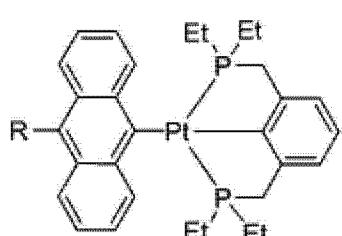
化合物 1G



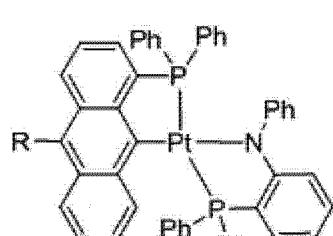
化合物 2G



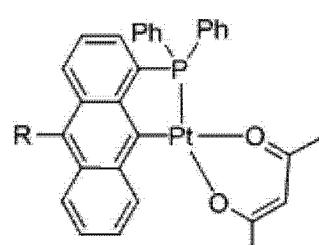
化合物 3G



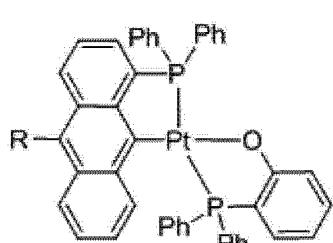
化合物 4G



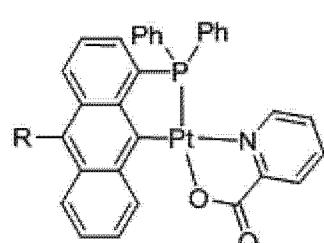
化合物 5G



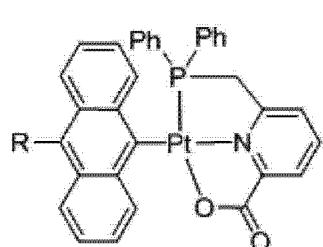
化合物 6G



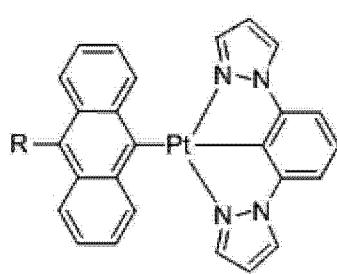
化合物 7G



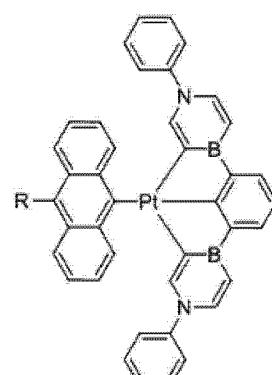
化合物 8G



化合物 9G

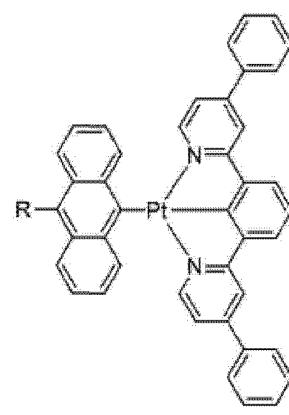
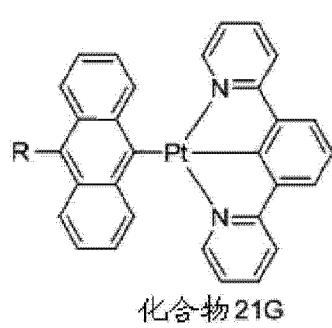
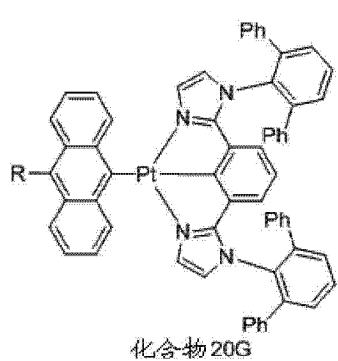
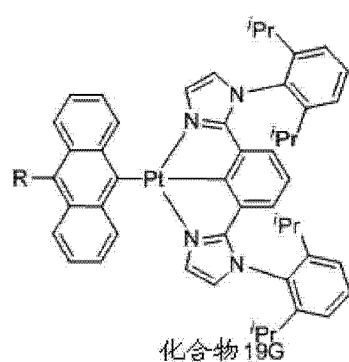
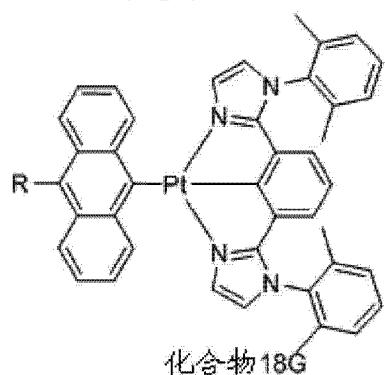
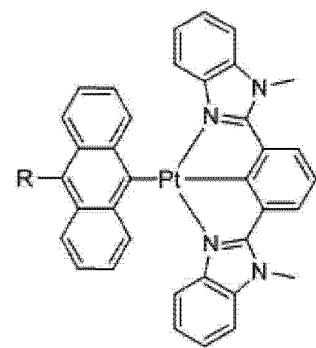
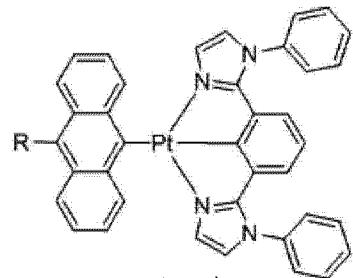
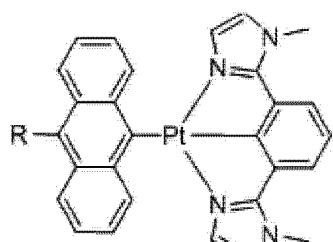
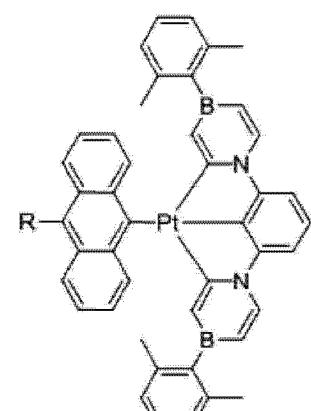
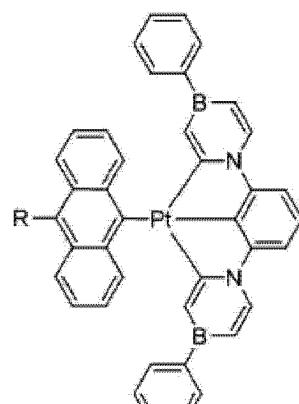
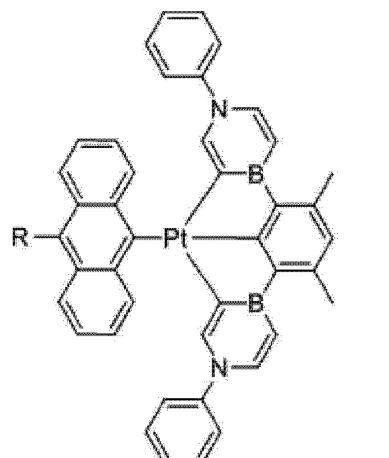


化合物 10G

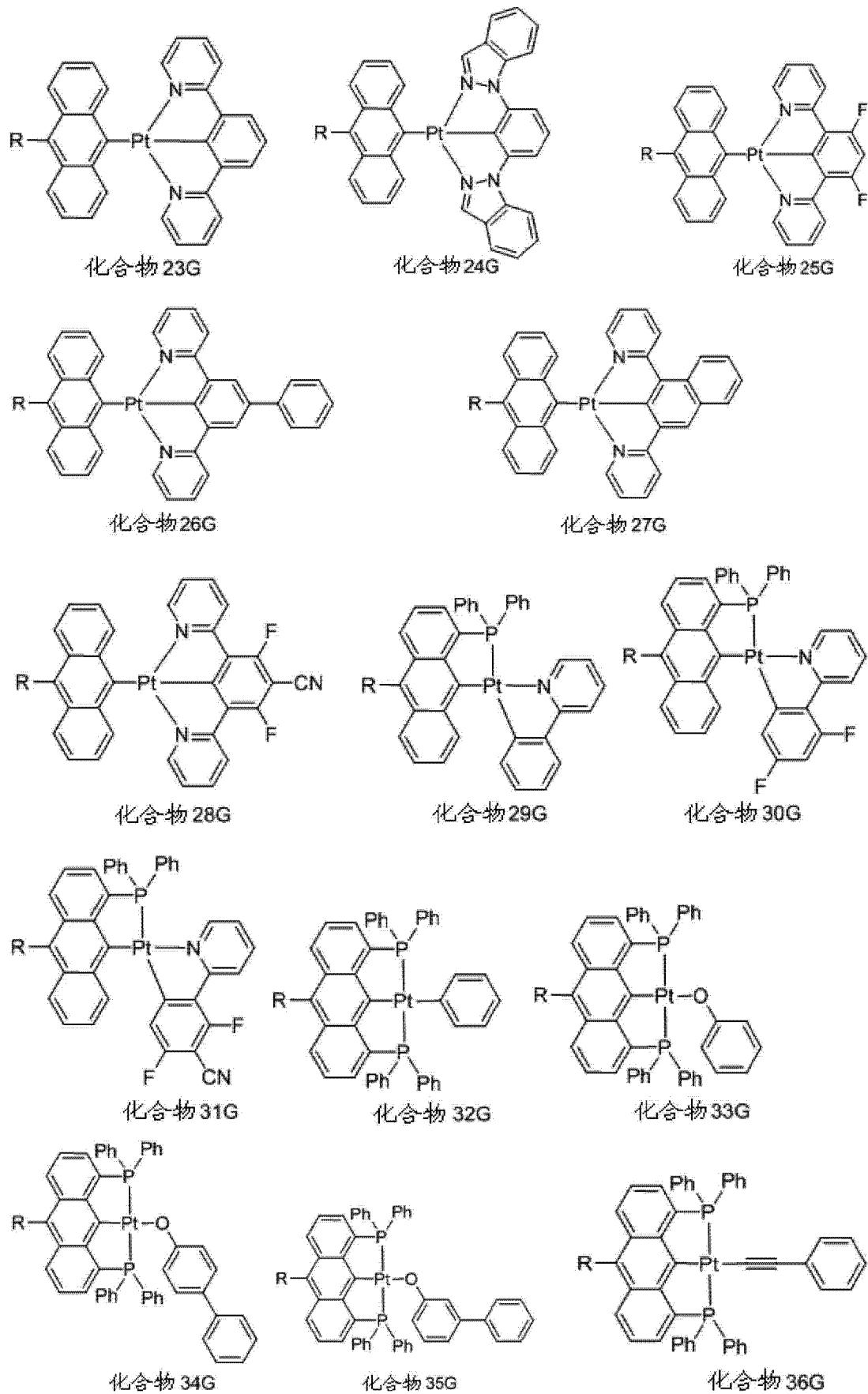


化合物 11G

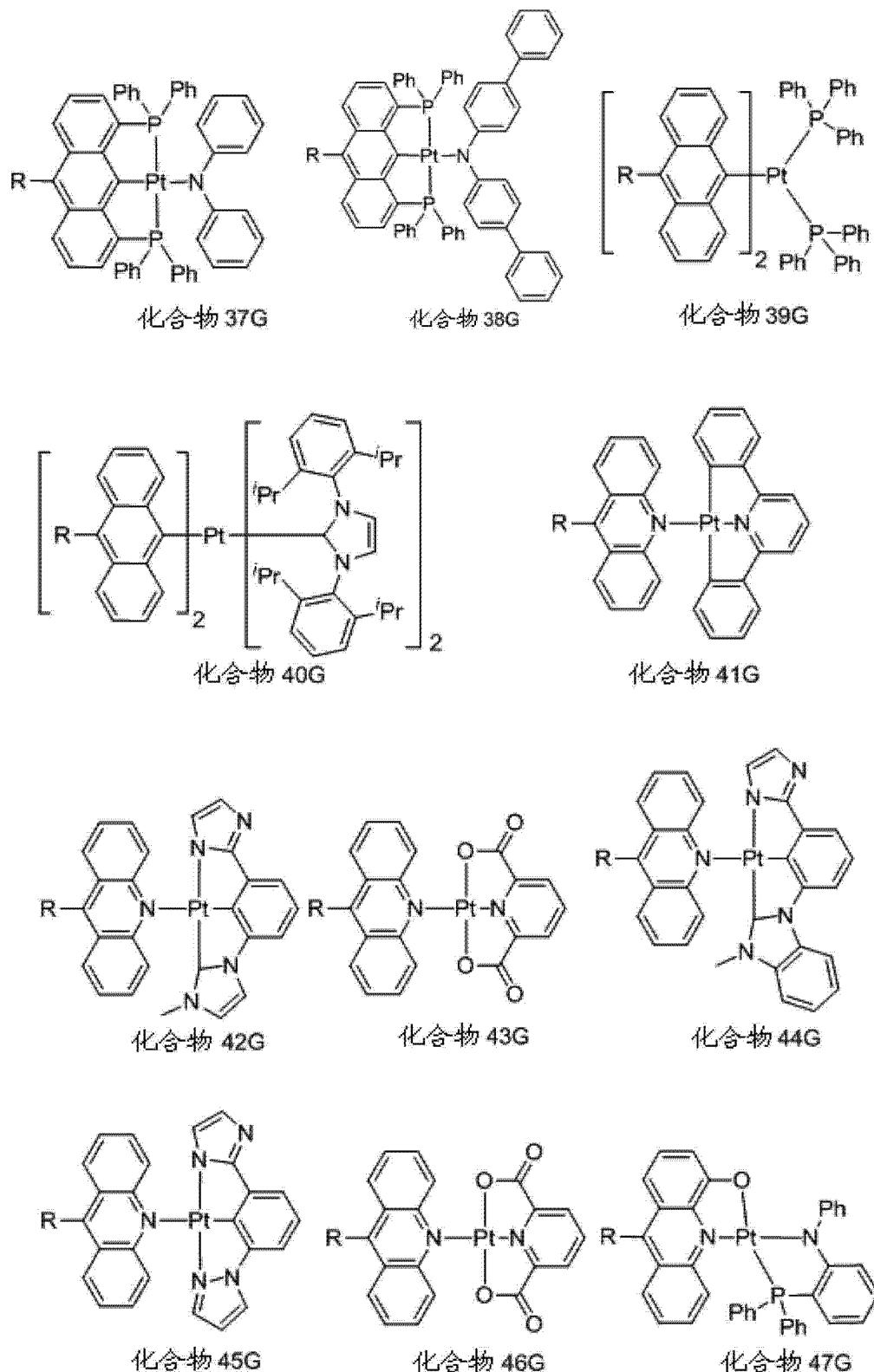
[0146]



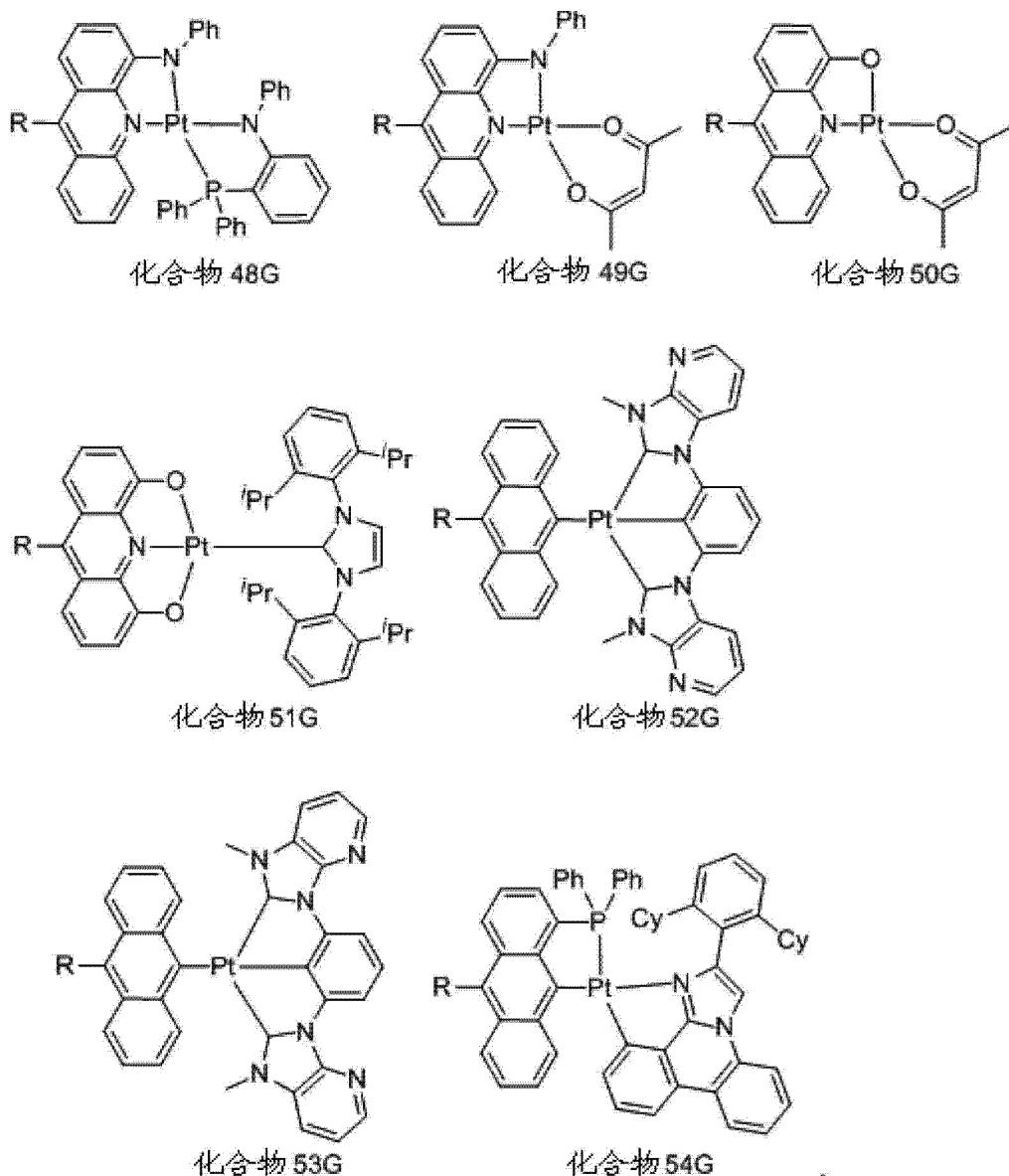
[0147]



[0148]



[0149]



[0150] 特别优选的化合物包括选自由以下各项组成的组的化合物：化合物 1-1 至化合物 54-14，如表 1 和表 2 中所示。

[0151] 一方面，所述有机层是发射层并且所述化合物是发射掺杂剂。

[0152] 一方面，所述第一装置是消费品。另一方面，所述第一装置是有机发光装置。

[0153] 与其它材料组合

[0154] 本文描述成可用于有机发光装置中的具体层的材料可与存在于装置中的广泛多种的其它材料组合使用。例如，本文公开的发光掺杂剂可联合广泛多种主体、传输层、阻挡层、注入层、电极和可能存在的其它层使用。以下描述或提及的材料是可用于与本文公开的化合物组合的材料的非限制性实例，并且本领域技术人员可以很容易查阅文献来鉴别可用于组合的其它材料。

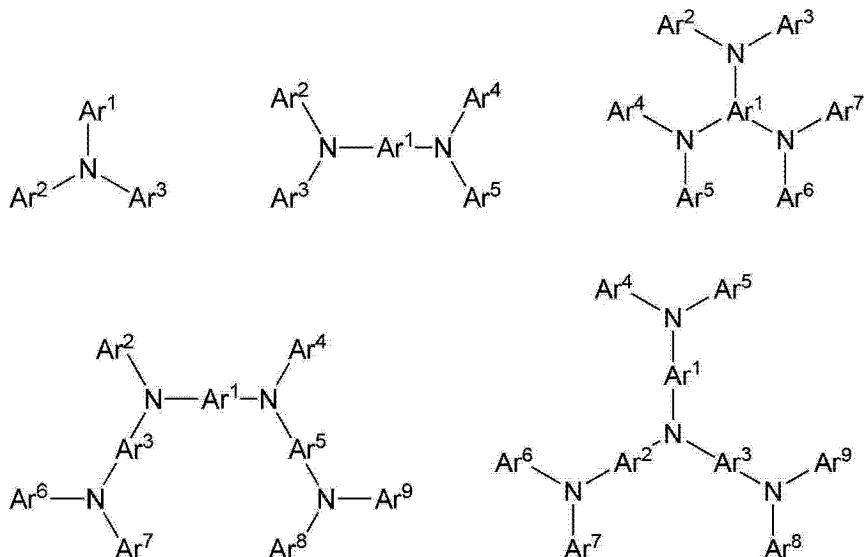
[0155] HIL/HTL：

[0156] 在本发明的实施方案中使用的空穴注入 / 传输材料不受特别限制，并且可使用任何化合物，只要该化合物典型地被用作空穴注入 / 传输材料。材料的实例包括，但不限于：酞菁或卟啉衍生物；芳香族胺衍生物；吲哚并咔唑衍生物；含有氟代烃的聚合物；具有导电

型掺杂剂的聚合物；导电聚合物，如 PEDOT/PSS；由化合物如膦酸和硅烷 (silane) 衍生物衍生的自组装单体；金属氧化物衍生物，如  $\text{MoO}_x$ ；p 型半导体有机化合物，如 1, 4, 5, 8, 9, 12-六氮杂三亚苯六腈；金属络合物，和可交联的化合物。

[0157] 在 HIL 或 HTL 中使用的芳香族胺衍生物的实例包括，但不限于下面的一般结构：

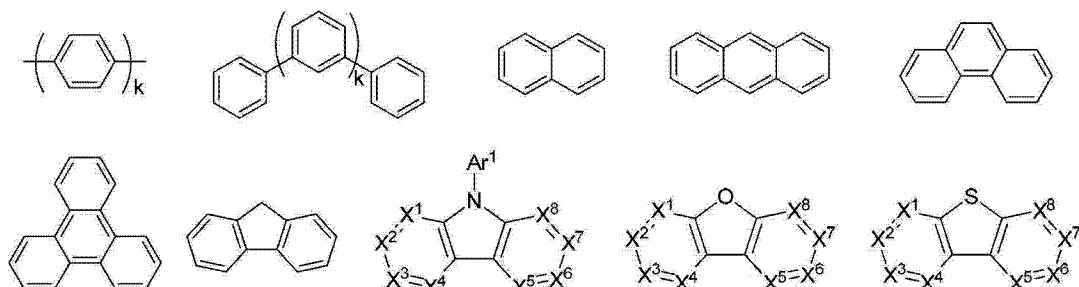
[0158]



[0159]  $\text{Ar}^1$  至  $\text{Ar}^9$  中的每一个各自选自由以下各项组成的组：芳香族烃环状化合物，如苯、联苯基、三苯基、三亚苯、萘、蒽、菲那烯、菲、芴、芘、薁、花、薁；各自选自由以下各项组成的组：芳香族杂环化合物，如二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、咔唑、吲哚并咔唑、吡啶基吲哚、吡咯并吡啶、吡唑、咪唑、三唑、噁唑、噻唑、噁二唑、噁三唑、二噁唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁噻嗪、噁二嗪、吲哚、苯并咪唑、吲唑、吲哚噁嗪、苯并噁唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹唑啉、喹喔啉、萘啶、酞嗪、蝶啶、咕吨、吖啶、吩嗪、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并呋喃并吡啶、呋喃并二吡啶 (furodipyridine)、苯并噻吩并吡啶、噻吩并二吡啶、苯并硒吩并吡啶 (benzoselenophenopyridine)，和硒吩并二吡啶；并且各自选自由以下各项组成的组：2 至 10 个环状结构单元，它们是选自芳香族烃环基团和芳香族杂环基团的相同类型或不同类型的基团，并且彼此直接或经由氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪族环状基团中的至少一个键合。其中各 Ar 进一步被选自由以下各项组成的组的取代基取代：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、杂烷基、芳基以及杂芳基。

[0160] 一方面， $\text{Ar}^1$  至  $\text{Ar}^9$  独立地选自由以下各项组成的组：

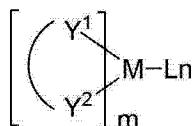
[0161]



[0162]  $k$  是从 1 至 20 的整数； $X^1$  至  $X^8$  是 CH 或 N； $\text{Ar}^1$  具有与以上所定义的相同的基团。

[0163] HIL 或 HTL 中使用的金属络合物的实例包括但不限于以下通式：

[0164]



[0165] M 是金属, 原子量大于 40 ;  $(Y^1-Y^2)$  是二齿配体,  $Y^1$  和  $Y^2$  独立地选自 C、N、O、P 和 S ; L 是辅助配体 ; $m$  是从 1 至可附接至金属的配体最大数的整数值 ; 并且  $m+n$  是可附接至金属的配体的最大数。

[0166] 一方面,  $(Y^1-Y^2)$  是 2- 苯基吡啶衍生物。

[0167] 另一方面,  $(Y^1-Y^2)$  是碳烯配体。

[0168] 另一方面, M 选自 Ir、Pt、Os 以及 Zn。

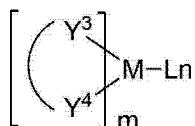
[0169] 另一方面, 金属络合物在溶液中相对于  $Fc^+/Fc$  电对的最小氧化电势为小于约 0.6V。

[0170] 主体 :

[0171] 本发明的实施方案的有机 EL 装置的发光层优选地含有至少一种金属络合物作为发光材料, 并且可含有使用该金属络合物作为掺杂剂材料的主体材料。主体材料的实例不受特别的限制, 并且可以使用任何金属络合物或有机化合物, 只要主体的三线态能量大于掺杂剂的三线态能量。

[0172] 用作主体的金属络合物的实例优选具有以下通式 :

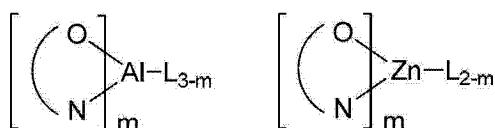
[0173]



[0174] M 是金属 ;  $(Y^3-Y^4)$  是二齿配体,  $Y^3$  和  $Y^4$  独立地选自 C、N、O、P 和 S ; L 是辅助配体 ; $m$  是从 1 至可附接至金属的配体最大数的整数值 ; 并且  $m+n$  是可附接至金属的配体的最大数。

[0175] 一方面, 金属络合物是 :

[0176]



[0177]  $(O-N)$  是二齿配体, 使金属配位至原子 O 和 N。

[0178] 另一方面, M 选自 Ir 和 Pt。

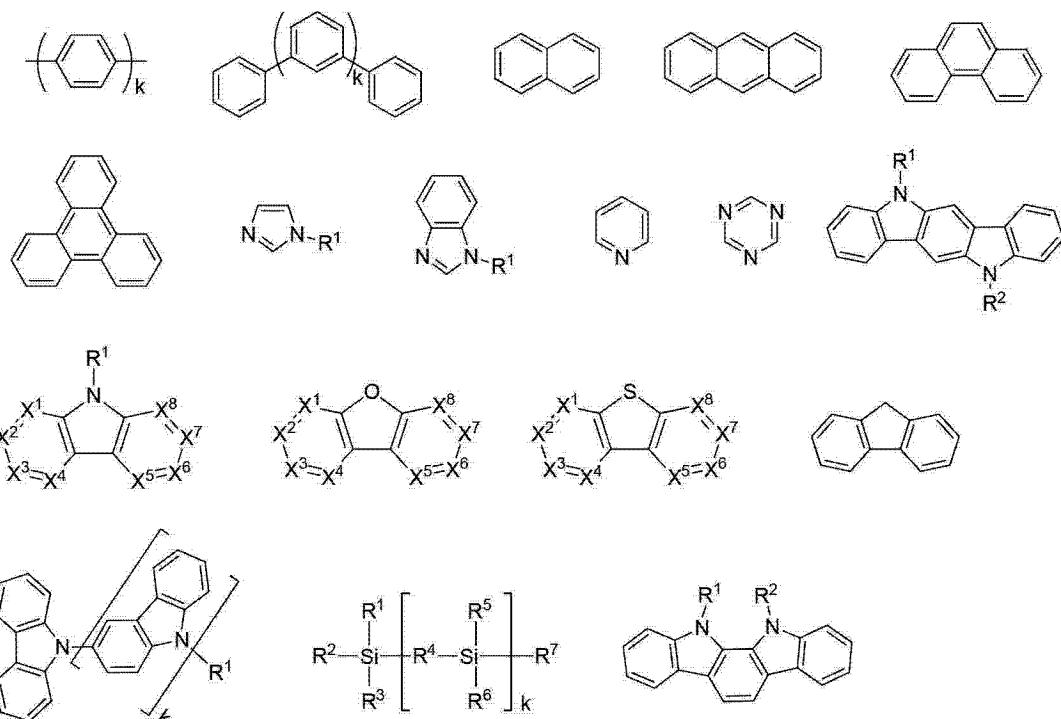
[0179] 另一方面,  $(Y^3-Y^4)$  是碳烯配体。

[0180] 用作主体的有机化合物的实例选自由以下各项组成的组 : 芳香族烃环状化合物, 如苯、联苯基、三苯基、三亚苯、萘、蒽、非那烯、菲、芴、芘、薁、花、薁 ; 选自由以下各项组成的组 : 芳香族杂环化合物, 如二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、咔唑、吲哚并咔唑、吡啶基吲哚、吡咯并吡啶、吡唑、咪唑、三唑、噁唑、噻唑、噁二唑、噁三唑、二噁唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁噻嗪、噁二嗪、吲哚、苯并咪唑、吲唑、吲哚噁嗪、苯并噁唑、苯并异噁唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹唑。

咻、喹喔咻、萘啶、酞嗪、蝶啶、咕吨、吖啶、吩嗪、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并呋喃并吡啶、呋喃并二吡啶、苯并噻吩并吡啶、噻吩并二吡啶、苯并硒吩并吡啶和硒吩并二吡啶；并且选自由以下各项组成的组：2至10个环状结构单元，它们是选自芳香族烃环基团和芳香族杂环基团的相同类型或不同类型的基团，并且彼此直接或经由氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪族环状基团中的至少一个键合。其中各基团进一步被选自由以下各项组成的组的取代基取代：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、杂烷基、芳基以及杂芳基。

[0181] 一方面，主体化合物分子中含有以下基团中的至少一个：

[0182]



[0183]  $R^1$  至  $R^7$  独立地选自由以下各项组成的组：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、杂烷基、芳基以及杂芳基，当  $R^1$  至  $R^7$  是芳基或杂芳基时，它具有与以上提及的 Ar 类似的定义。

[0184]  $k$  是从 0 至 20 的整数。

[0185]  $X^1$  至  $X^8$  选自 CH 或 N。

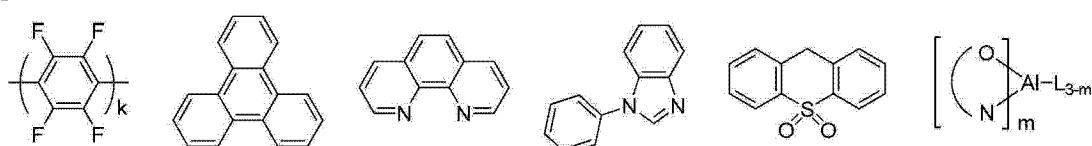
[0186] HBL：

[0187] 空穴阻挡层 (HBL) 可用于降低离开发射层的空穴和 / 或激子的数量。装置中这种阻挡层的存在使得效率比缺少阻挡层的类似装置明显高。而且，阻挡层可用于将发射限制在 OLED 的所需区域内。

[0188] 一方面，HBL 使用的化合物含有以上描述的用作主体的相同的分子。

[0189] 另一方面，HBL 使用的化合物分子中含有以下基团中的至少一个：

[0190]



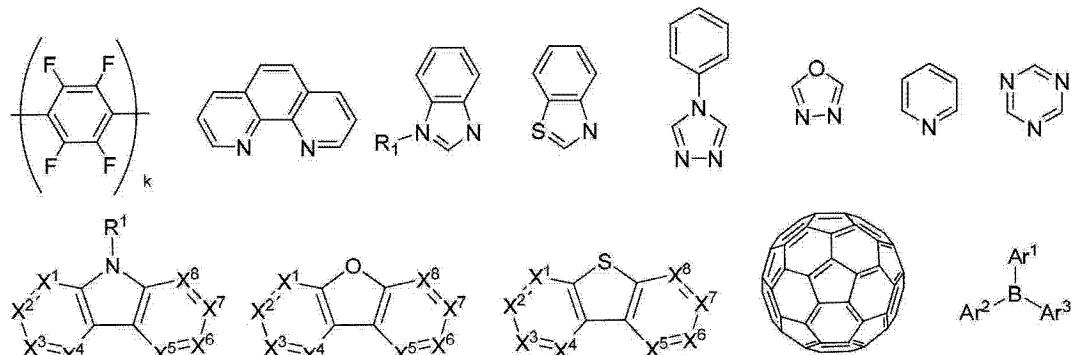
[0191] k 是从 0 至 20 的整数 ;L 是辅助配体, m 是从 1 至 3 的整数。

[0192] ETL :

[0193] 电子传输层 (ETL) 可包括能够传输电子的材料。电子传输层可以是本征的 (无掺杂的), 或掺杂的。掺杂可用于加强导电性。ETL 材料的实例不受特别的限制, 并且可以使用任何金属络合物或有机化合物, 只要它们典型地用于传输电子。

[0194] 一方面, ETL 使用的化合物分子中含有以下基团中的至少一个 :

[0195]



[0196] R<sup>1</sup> 选自由以下各项组成的组 : 氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、杂烷基、芳基以及杂芳基, 当 R<sup>1</sup> 是芳基或杂芳基时, 它具有与以上提及的 Ar 类似的定义。

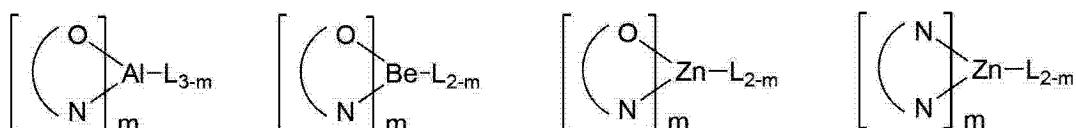
[0197] Ar<sup>1</sup> 至 Ar<sup>3</sup> 具有与以上提及的 Ar 类似的定义。

[0198] k 是从 0 至 20 的整数。

[0199] X<sup>1</sup> 至 X<sup>8</sup> 选自 CH 或 N。

[0200] 另一方面, ETL 中使用的金属络合物含有, 但不限于以下通式 :

[0201]



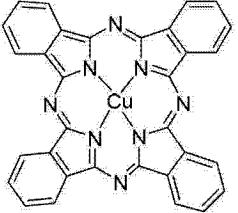
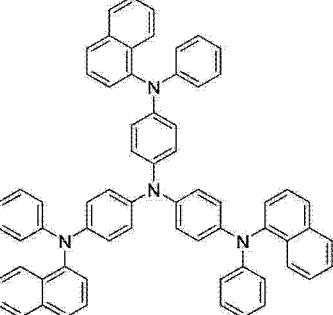
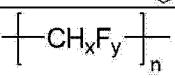
[0202] (O-N) 或 (N-N) 是二齿配体, 使金属配位至原子 O、N 或 N、N; L 是辅助配体 ;m 是从 1 至可附接至金属的配体的最大数的整数值。

[0203] 在任何以上提及的用于 OLED 装置的各层中的化合物中, 氢原子可以被部分或完全氘化。

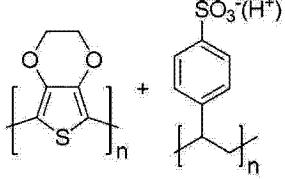
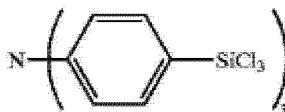
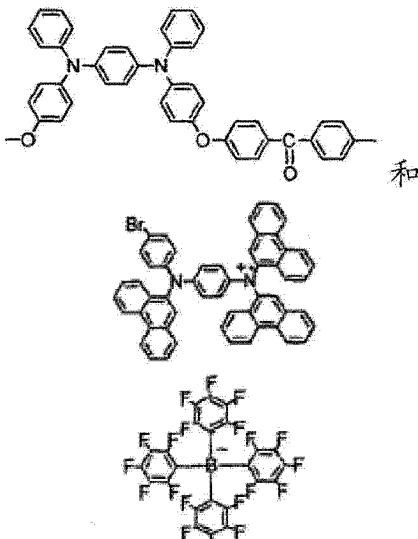
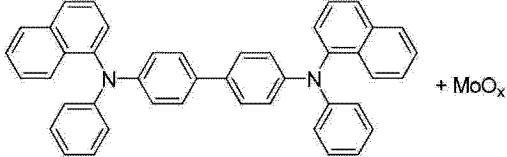
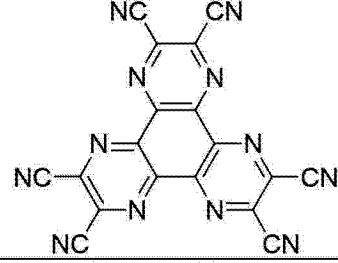
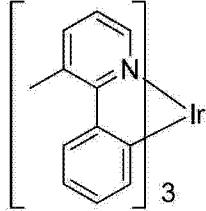
[0204] 除了本文公开的材料之外, 和 / 或与本文公开的材料组合, 还可在 OLED 中使用许多空穴注入材料、空穴传输材料、主体材料、掺杂材料、激子 / 空穴阻挡层材料、电子传输和电子注入材料。可在 OLED 中与本文公开的材料组合使用的材料的非限制性实例被列在下表 3 中。表 3 列出了材料的非限制性类别, 每个类别的化合物的非限制性实例, 和公开所述材料的参考文献。

[0205] 表 3

[0206]

材料	材料实例	出版物
<b>空穴注入材料</b>		
酞菁和卟啉化合物		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
星型放射三芳基胺		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF <sub>x</sub> 氟代烃聚合物		Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)

[0207]

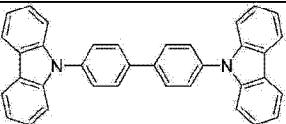
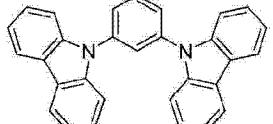
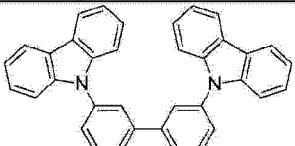
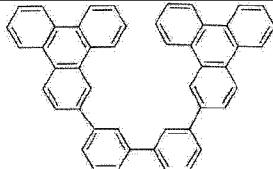
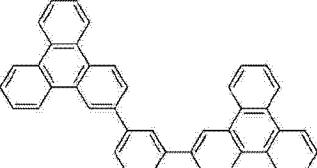
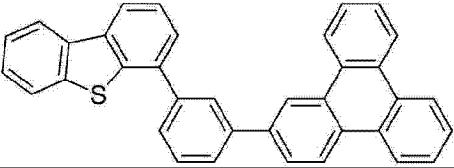
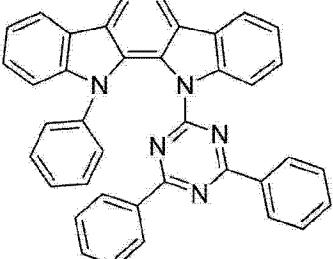
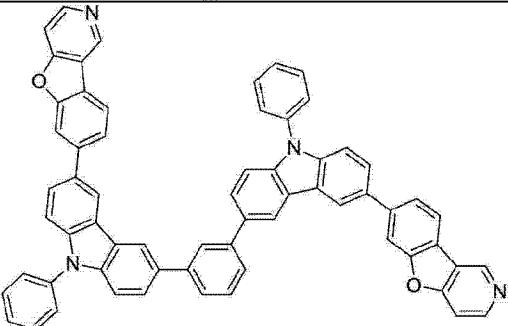
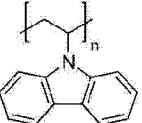
导电聚合物(例如，PEDOT:PSS、聚苯胺、聚噻吩)		Synth. Met. 87, 171 (1997) WO2007002683
膦酸和硅烷(sliane)SAMs		US20030162053
三芳基胺或聚噻吩聚合物与导电性掺杂剂		EA01725079A1
与金属氧化物如钼和钨氧化物络合的芳基胺		SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009
p型半导体有机络合物		US20020158242
金属有机金属络合物		US20060240279

[0208]

可交联的化合物		US20080220265
空穴传输材料		
三芳基胺 (例如, TPD、 $\alpha$ -NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US5061569
		EP650955
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)

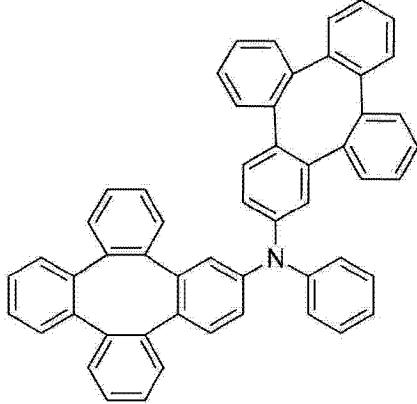
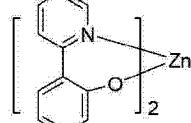
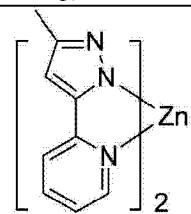
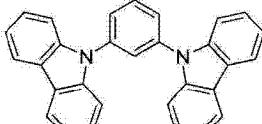
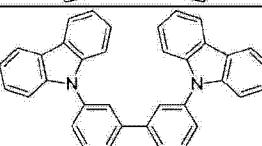
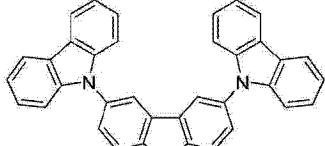
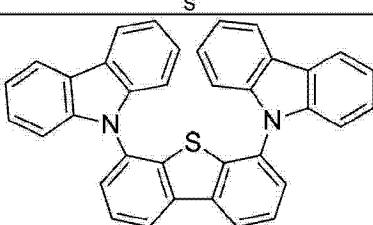
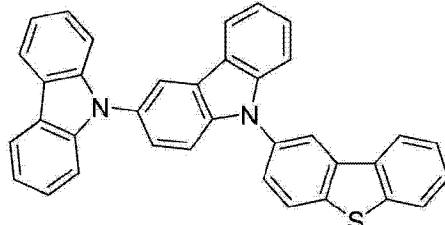
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
螺芴核心上的三芳基胺		Synth. Met. 91, 209 (1997)
芳基胺咔唑化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994), US20080124572
三芳基胺与(二)苯并噻吩 / (二)苯并呋喃		US20070278938, US20080106190
[0209]		
吲哚并咔唑		Synth. Met. 111, 421 (2000)
异吲哚化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
金属碳烯络合物		US20080018221
磷光 OLED 主体材料		
红色主体		

[0210]	芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
	金属 8-羟基喹啉盐 (例如, Alq <sub>3</sub> , BAlq)		Nature 395, 151 (1998)
			US20060202194
			WO2005014551
			WO2006072002
	金属苯氧基苯并噻唑化 合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
	缓和的寡聚物和聚合物 (例如, 聚芴)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
	芳香族的稠合环		WO2009066779, WO2009066778, WO2009063833, US20090045731, US20090045730, WO2009008311, US20090008605, US20090009065
	锌络合物		WO2009062578

绿色主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US200301755 53
		WO20010392 34
芳基三亚苯化合物		US200602809 65
		US200602809 65
[0211]		WO20090211 26
供体-受体类型的分子		WO20080567 46
氮杂咔唑/DBT/DBF		JP2008074939
聚合物(例如, PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)

螺芴化合物		WO20040932 07
金属苯氧基苯并噁唑化 合物		WO20050890 25
		WO20061321 73
		JP200511610
螺芴-咔唑化合物		JP2007254297
		JP2007254297
[0212]		WO20070637 96
		WO20070637 54
5元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO20041078 22

[0213]

亚四苯络合物		US200501124 07
金属苯氧基吡啶化合物		WO20050309 00
金属配位络合物(例如，Zn、Al 与 N^N 配体的配位络合物)		US200401372 68, US200401372 67
<b>蓝色主体</b>		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)
		US200701903 59
二苯并噻吩/二苯并呋喃-咔唑化合物		WO20061149 66, US200901671 62
		US200901671 62
		WO20090860 28

		US200900302 02, US200900173 30
硅芳基化合物		US200502389 19
		WO20090038 98
硅/锗芳基化合物		EP2034538A
[0214]		
芳基苯甲酰基酯		WO20061002 98
高三线态金属有机金属络合物		US7154114
磷光掺杂剂		
红色掺杂剂		
重金属卟啉 (例如, PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
铱(III)有机金属络合物		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)

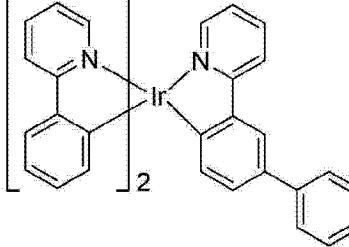
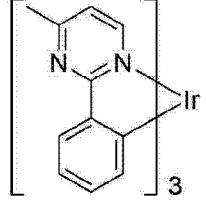
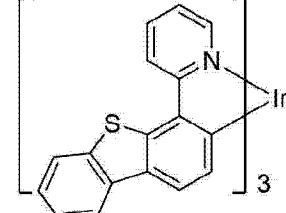
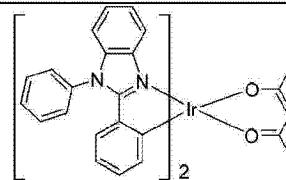
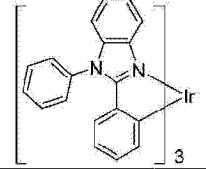
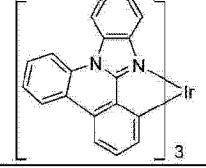
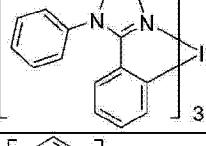
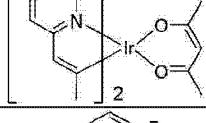
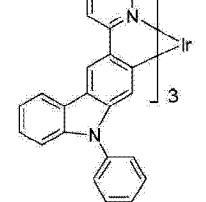
[0215]

		US200683546 9
		US200683546 9
		US200602021 94
		US200602021 94
		US200700873 21
		US200700873 21
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
		WO20091009 91

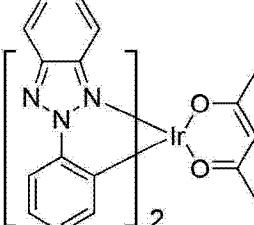
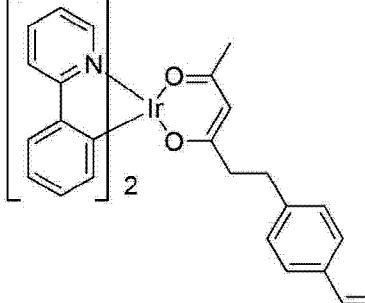
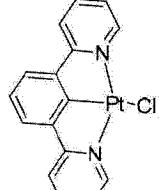
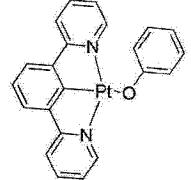
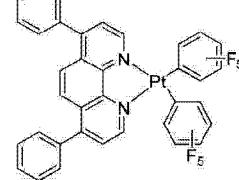
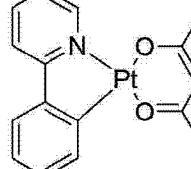
[0216]

		WO20081018 42
铂(II)有机金属络合物		WO20030402 57
锇(III)络合物		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
钌(II)络合物		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
铼(I)、(II)和(III)络合物		US200502446 73
<b>绿色掺杂剂</b>		
铱(III)有机金属络合物		Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US200200346 56
		US7332232

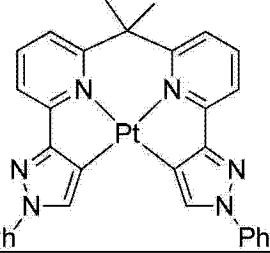
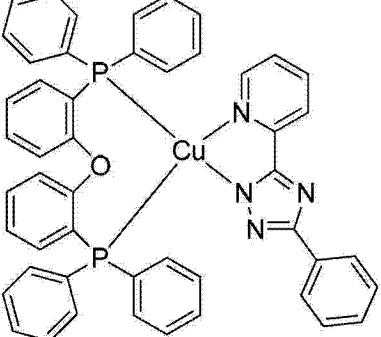
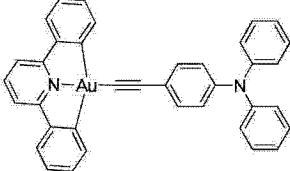
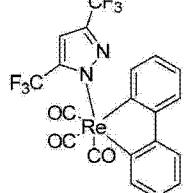
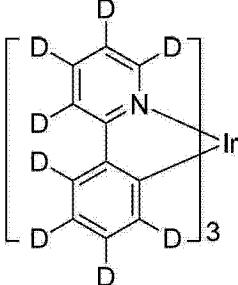
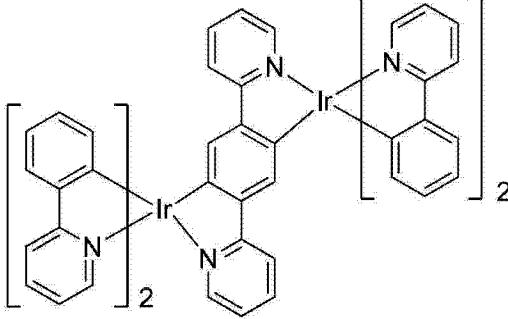
[0217]

		US200901087 37
		US200900397 76
		US6921915
		US6687266
[0217]		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US200701903 59
		US 20060008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800

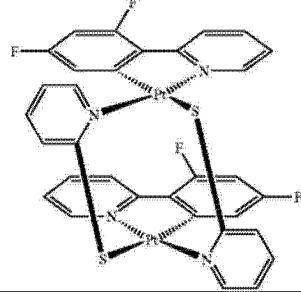
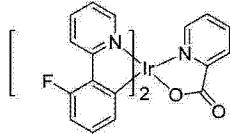
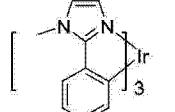
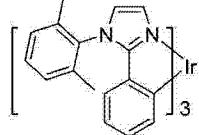
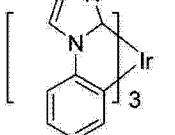
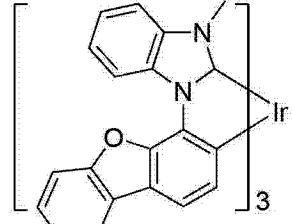
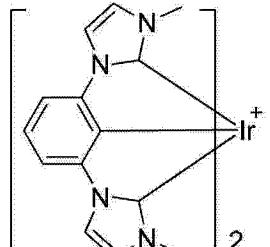
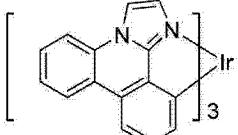
[0218]

		WO200905029 0
		US200901658 46
		US200800153 55
用于聚合性金属有机金属化合物的单体		US7250226, US7396598
Pt(II)有机金属络合物，包括多齿配体		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)
		WO200201564 5

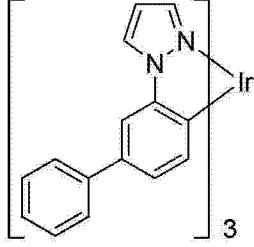
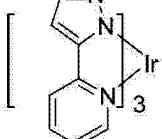
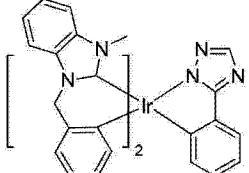
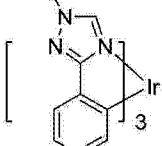
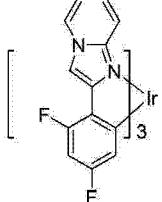
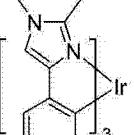
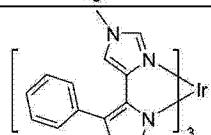
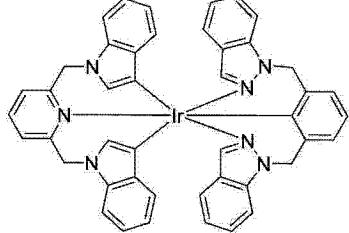
[0219]

		US200602636 35
Cu 络合物		WO200900067 3
金络合物		Chem. Commun. 2906 (2005)
铼(III)络合物		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
氘化的有机金属络合物		US200301386 57
具有两个或更多个金属中心的有机金属络合物		US200301528 02

[0220]

		US7090928
<b>蓝色掺杂剂</b>		
铱(III)有机金属络合物		WO2002002714
		WO2006009024
		US20060251923
		US7393599, WO2006056418, US20050260441, WO2005019373
		US7534505
		US7445855
		US20070190359, US20080297033

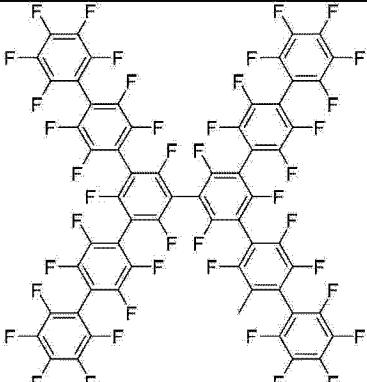
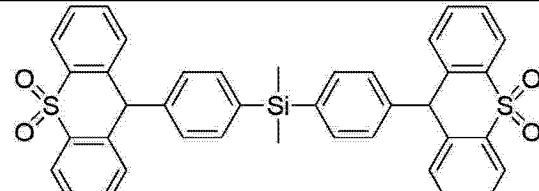
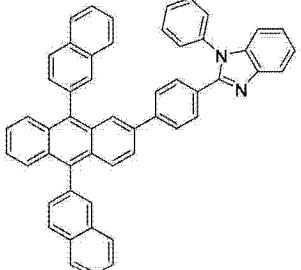
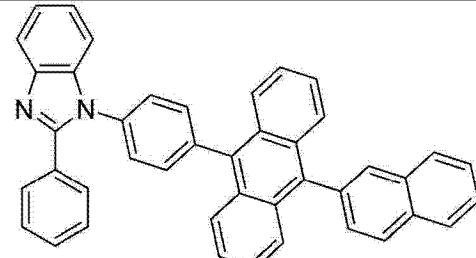
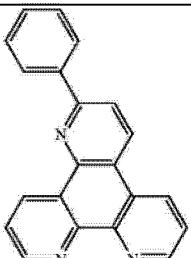
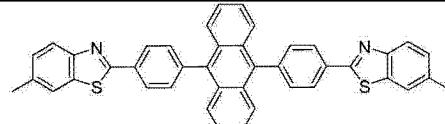
[0221]

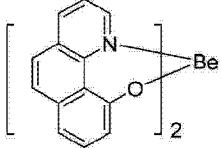
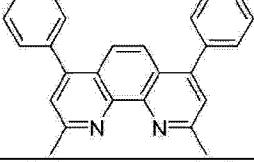
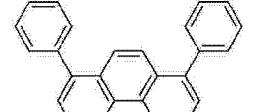
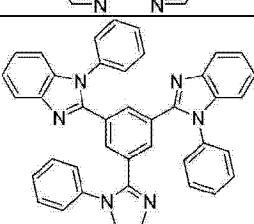
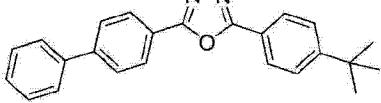
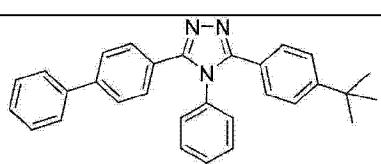
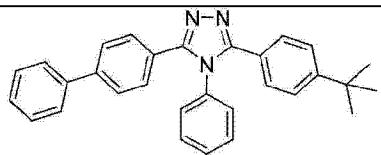
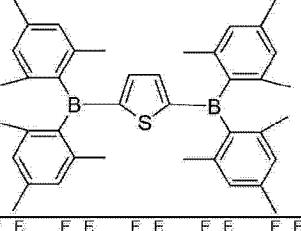
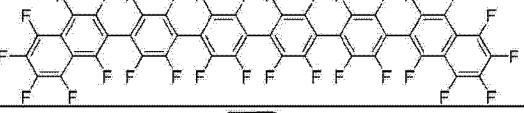
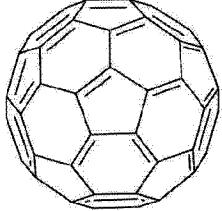
		US7338722
		US200201349 84
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO20051238 73
		WO20051238 73
		WO20070043 80
		WO20060827 42

[0222]

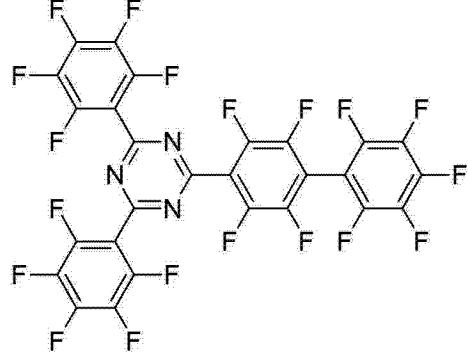
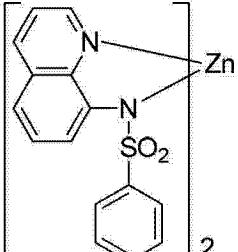
锇(II)络合物		US7279704
		Organometallics 23, 3745 (2004)
金络合物		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
铂(II)络合物		WO2006098120, WO2006103874
<b>激子/空穴阻挡层材料</b>		
浴铜灵 (Bathocuprine) 化合物 (例如, BCP、BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
金属 8-羟基喹啉盐 (例如, BAlq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
5 元环缺电子杂环, 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

[0223]

氟化的芳香族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
吩噻嗪-S-氧化物		WO2008132085
<b>电子传输材料</b>		
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)
金属 8-羟基喹啉盐(例如, Alq <sub>3</sub> 、Zrq <sub>4</sub> )		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107

金属羟基苯并喹啉盐		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
溶铜灵化合物如 BCP、BPhen 等	 	Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
5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)
[0224]		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
[0224]		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)
噻咯(silole)化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)
芳基硼烷化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
氟化的芳香族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)
富勒烯(例如, C60)		US20090101870

[0225]

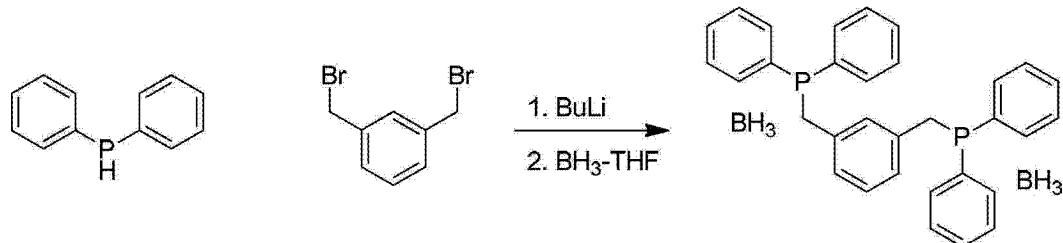
三嗪络合物		US200400360 77
Zn(N^N)络合物		US6528187

[0226] 实验

[0227] 化合物实例

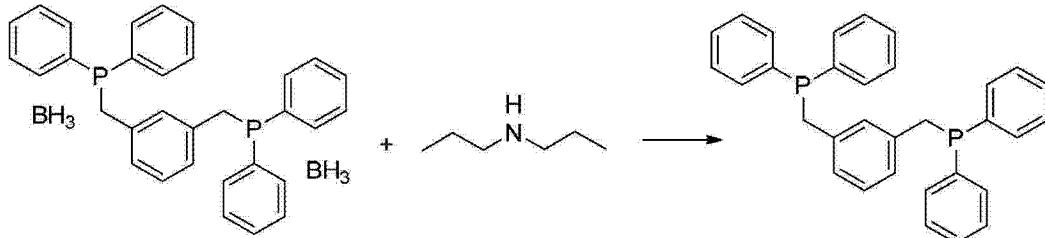
[0228] 一些化合物是如下合成：

[0229]



[0230] 将二苯基膦 (5.80mL, 33.3mmol) 的 200mL THF 溶液冷却至  $-78^\circ\text{C}$ 。逐滴滴加  $\text{BuLi}$  (14.67mL, 36.7mmol, 己烷中 2.5M) 以得到橙红色溶液, 使溶液升温至室温 30 分钟, 之后再冷却至  $-78^\circ\text{C}$ 。然后逐滴滴加 30mL THF 中的 1,3-双 (溴甲基) 苯 (3.78g, 14.33mmol), 使溶液慢慢升温至室温过夜。加热至回流 2h 之后, 使混合物冷却至室温并且经由套管逐滴滴加  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  (100mL, 100mmol, THF 中 1M)。将反应搅拌过夜, 此时 TLC (1/1 二氯甲烷 / 己烷) 显示没有起始物料。将反应物倒在 300mL 冰上并且用二氯甲烷萃取。除去溶剂后, 用 (1/1 二氯甲烷 / 己烷) 对粗物料进行硅胶色谱分离以得到所需产物, 所述产物通过 NMR 确认。

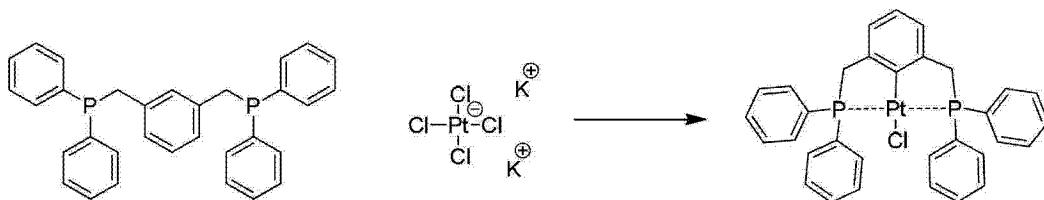
[0231]



[0232] 将起始物料 (2.5g, 4.98mmol) 溶于二丙胺 (50mL, 365mmol) 中, 并且加热至回流 16h, 此时 NMR 表明不存在起始物料。除去溶剂之后, 在三乙胺预处理的硅胶柱上, 用 1/1 己

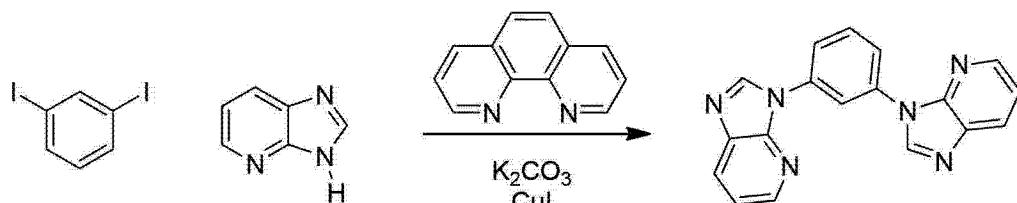
烷 / 二氯甲烷洗脱来色谱分离。获得呈无色油状物的产物 (1.8g), 其通过 NMR 来确认。

[0233]



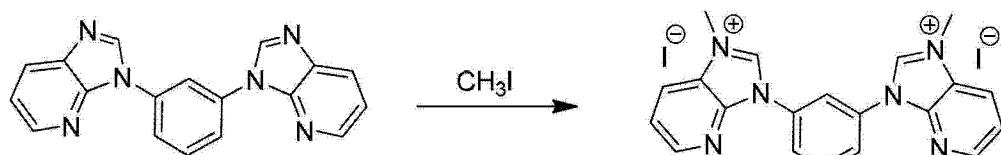
[0234] 将四氯铂酸钾 (II) (1.575g, 3.79mmol) 溶于 50mL 水中, 并且加入 50mL 乙腈中的 1, 3- 双 ((二苯基膦基) 甲基) 苯 (1.8g, 3.79mmol)。使反应加热至回流 18h。加入水并且用二氯甲烷萃取反应。减小溶剂的体积, 并且用 MeOH 沉淀产物, 用 MeOH 和乙醚洗涤, 并且干燥。使粗的固体升华 ( $200^{\circ}\text{C}, 10^{-5}\text{mbar}$ ) 以得到 1.7g 呈浅黄固体的产物。通过 NMR 确认产物。

[0235]



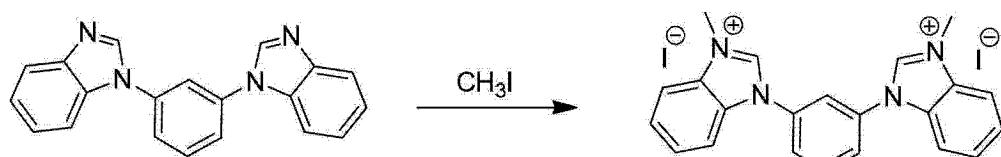
[0236] 向 250mL 3 颈烧瓶中加入 1, 10- 菲咯啉 (0.66g, 3.66mmol)、碳酸钾 (5.55g, 40.2mmol)、1, 3- 二碘苯 (6.02g, 18.25mmol)、3H- 咪唑并 [4, 5-b] 吡啶 (4.75g, 39.9mmol) 以及碘化铜 (I) (0.75g, 3.94mmol), 接着加入 50mL 的 DMF。使混合物脱气 15 分钟, 然后在  $120^{\circ}\text{C}$  下加热 24h。冷却至室温后, 加入 100mL 水并且用  $4 \times 100\text{mL} \text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取。用 100mL 水洗涤萃取物, 干燥并且蒸发。在硅石柱上, 用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 然后用 98:2 $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$  洗脱对粗产物进行色谱分离。第一洗脱份含有所需产物和单加成产物的混合物, 通过真空蒸馏 ( $220^{\circ}\text{C}, 60\text{mbar}$ ) 分离以得到 1.2g 呈白色固体的所需产物。通过 NMR 和 GC/MS 确认产物。

[0237]



[0238] 将 1, 3- 双 (3H- 咪唑并 [4, 5-b] 吡啶 -3- 基) 苯 (2.78g, 8.90mmol) 混悬于玻璃耐压瓶中的 10mL DMF 中。然后加入碘代甲烷 (5.54mL, 89mmol), 并且使混合物在油浴中升温至  $90^{\circ}\text{C}$  持续 20h。冷却之后, 加入乙醚以便沉淀产物, 将所述产物过滤并且用乙醚洗涤以产生 5.0g 所需产物, 其通过 NMR 确认。

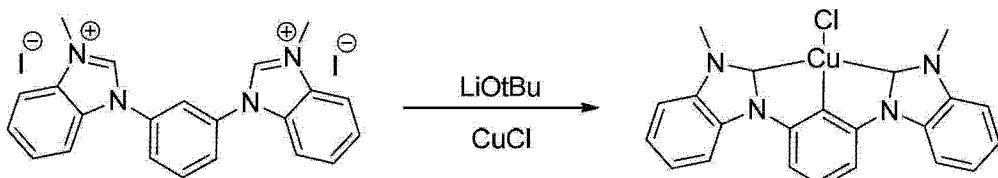
[0239]



[0240] 根据 Zhang 等的方法 (Chem. Commun. 2008, 46, 6170) 合成 1, 3- 双 (1-H- 苯并 [d] 咪唑 -1- 基) 苯。用 1, 3- 双 (1-H- 苯并 [d] 咪唑 -1- 基) 苯 (7.0 克, 22.6mmol)、二甲基

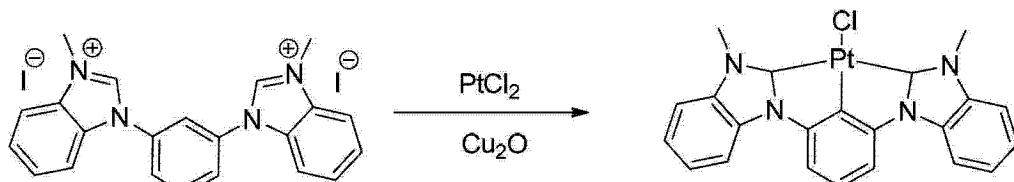
甲酰胺 (200mL) 以及碘代甲烷 (21.0mL, 337mmol) 装入 350mL 玻璃耐压瓶。将烧瓶密封并且放入油浴中，并且加热至 80℃ 持续 22h。冷却至周围温度后，过滤产物并且用乙醚洗涤以得到棕褐色固体。通过 NMR 确认所需产物。

[0241]



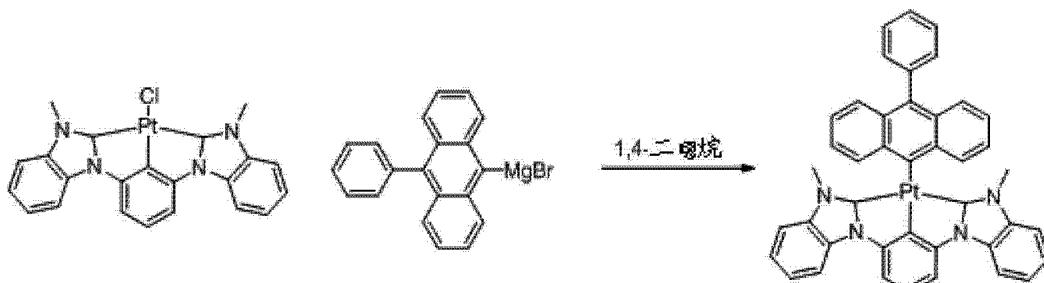
[0242] 将氯化铜 (I) (0.50g, 5.05mmol)、叔丁醇锂 (0.40g, 5.05mmol) 以及 35mL 的 THF 放入 50mL 圆底烧瓶中并且搅拌 18h。然后加入双 (苯并咪唑) 碘化物盐 (0.50 克, 0.84mmol)，并且将反应混合物搅拌 20h。然后过滤粗产物并且用另外的 THF 洗涤。然后在 200mL 的二氯甲烷中搅拌产物 3h，过滤并且蒸发滤液以得到棕褐色粉末。通过 NMR 确认所需产物。

[0243]



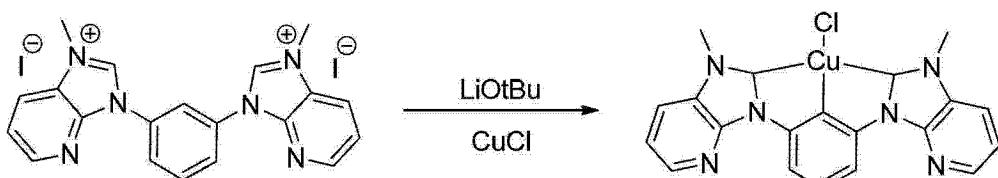
[0244] 用双 (苯并咪唑) 碘化物盐 (0.50g, 0.84mmol), 氧化铜 (I) (0.60g, 4.20mmol) 以及 50ml DMSO 装入 100mL 圆底烧瓶，并且在 150℃ 下搅拌 18h。然后加入氯化铂 (II) (0.21 克, 0.80mmol)，并且再将反应搅拌 5h，之后用水稀释 (100mL)。用二氯甲烷萃取产物并且在硅胶柱上，用二氯甲烷洗脱进行色谱分离以得到呈黄色固体的产物。通过 NMR 确认所需产物。

[0245]



[0246] 向 5mL 的 1,4- 二噁烷中的镁逐滴滴加 10mL 的 1,4- 二噁烷中的 9- 溴代 -10- 苯基蒽。完成添加后，回流 30 分钟并且冷却至室温。在 20mL 的 1,4- 二噁烷中加入氯化铂络合物，并且加热反应混合物至回流过夜。冷却至室温，用水淬灭并且用二氯甲烷萃取 3 次。除去溶剂并且在硅胶上色谱分离粗产物。

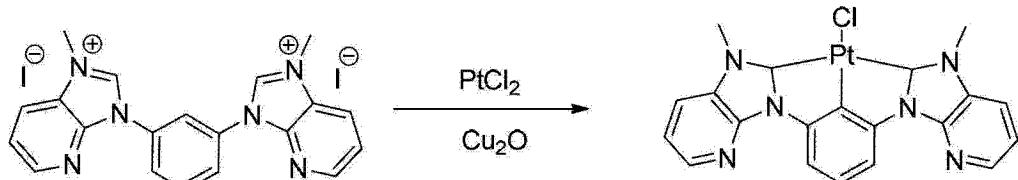
[0247]



[0248] 将氯化铜 (I)、叔丁醇锂以及 THF 放入圆底烧瓶中并且搅拌 18h。加入双 (氮杂苯

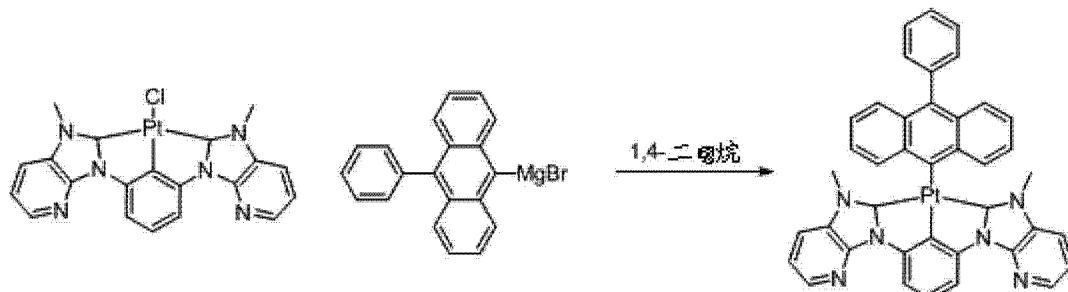
并咪唑)碘化物盐并且搅拌 20h。过滤粗产物并且用另外的 THF 洗涤。在 200mL 的二氯甲烷中搅拌粗产物 3h, 过滤并且从滤液蒸发溶剂以得到棕褐色粉末。

[0249]



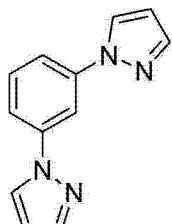
[0250] 用双(氮杂苯并咪唑)碘化物盐、氧化铜(I)以及 DMSO 装入 100mL 圆底烧瓶, 并且在 150℃ 下搅拌 18h。加入氯化铂(II)并且将反应再搅拌 5h。用水稀释并且用二氯甲烷萃取。除去溶剂后, 在硅胶柱上色谱分离粗产物。

[0251]



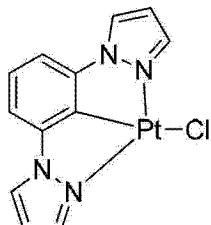
[0252] 向 5mL 的 1,4-二噁烷中的镁逐滴滴加 10mL 的 1,4-二噁烷中的 9-溴代-10-苯基蒽。完成添加后, 回流 30 分钟并且冷却至室温。在 20mL 的 1,4-二噁烷中加入氯化铂络合物, 并且加热反应混合物至回流过夜。冷却至室温, 用水淬灭并且用二氯甲烷萃取 3 次。除去溶剂并且在硅胶上色谱分离粗产物。

[0253]



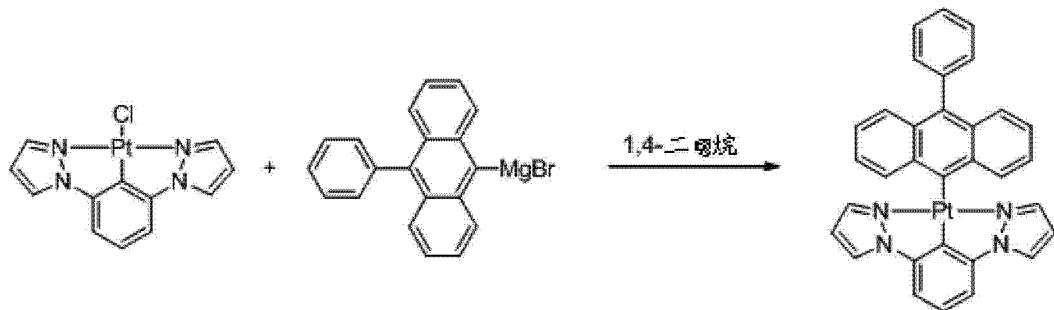
[0254] 根据 Develay 等的方法, Inorganic Chemistry 47(23) 第 11129–11142 页 (2008) 来合成以上中间体。

[0255]



[0256] 根据 Willison 等的程序, Inorg. Chem. 47(4) 第 1258–1260 页 (2008) 来制备络合物。

[0257]



[0258] 向 5mL 的 1, 4- 二噁烷中的镁逐滴滴加 10mL 的 1, 4- 二噁烷中的 9- 溴代 -10- 苯基蒽。完成添加后, 回流 30 分钟并且冷却至室温。在 20mL 的 1, 4- 二噁烷中加入氯化铂络合物, 并且加热反应混合物至回流过夜。冷却至室温, 用水淬灭并且用二氯甲烷萃取 3 次。除去溶剂并且在硅胶上色谱分离粗产物。

[0259] 应理解, 本文描述的各种实施方案只是举例而已, 而不意图限制本发明的范围。例如, 本文描述的很多材料和结构可在不偏离本发明的精神的情况下被其他材料和结构取代。因此, 所要求的发明可包括本文描述的具体实例和优选实施方案的变化, 这对本领域技术人员是显而易见的。应理解, 不意图限制关于本发明因何生效的各种理论。

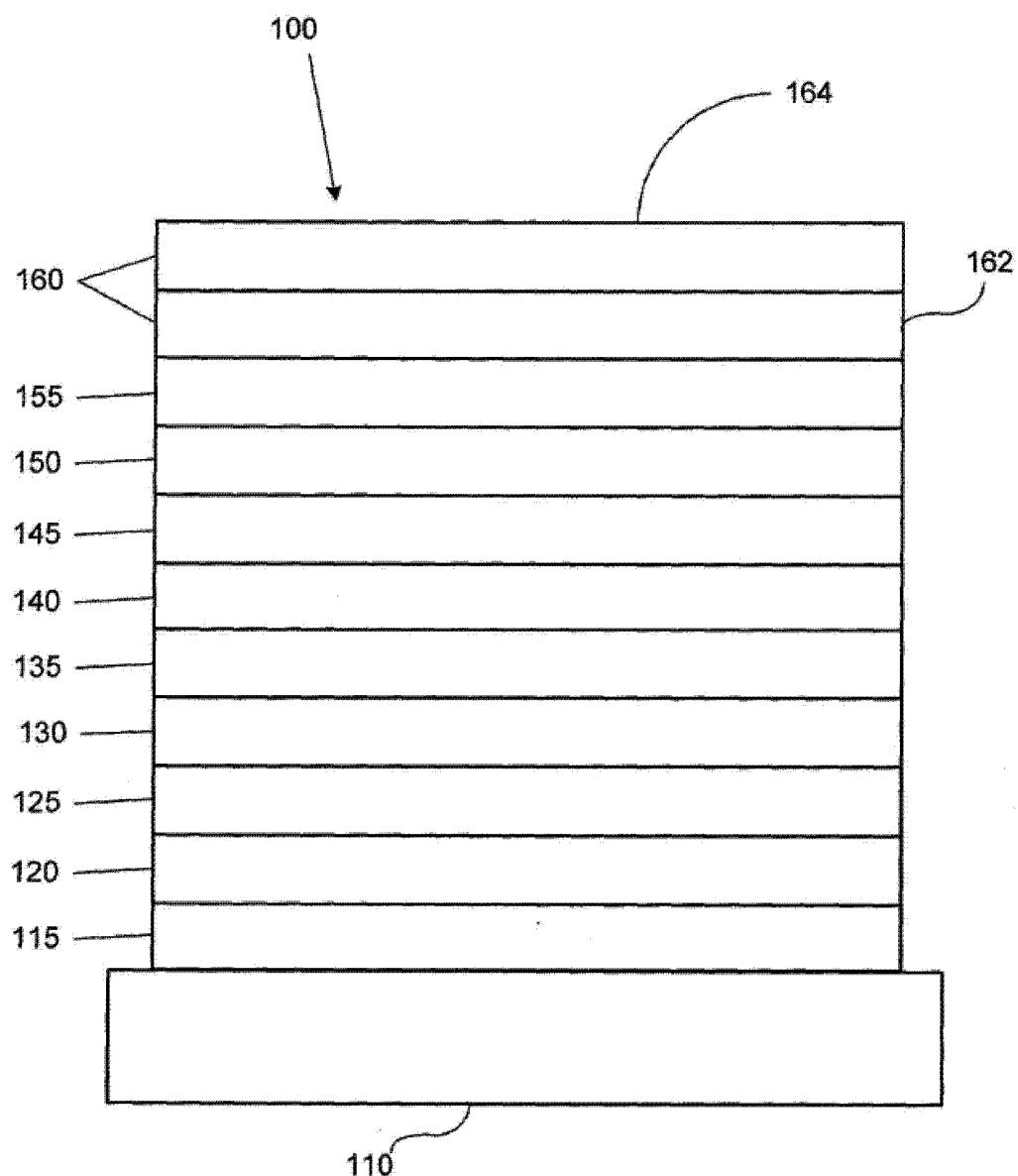


图 1

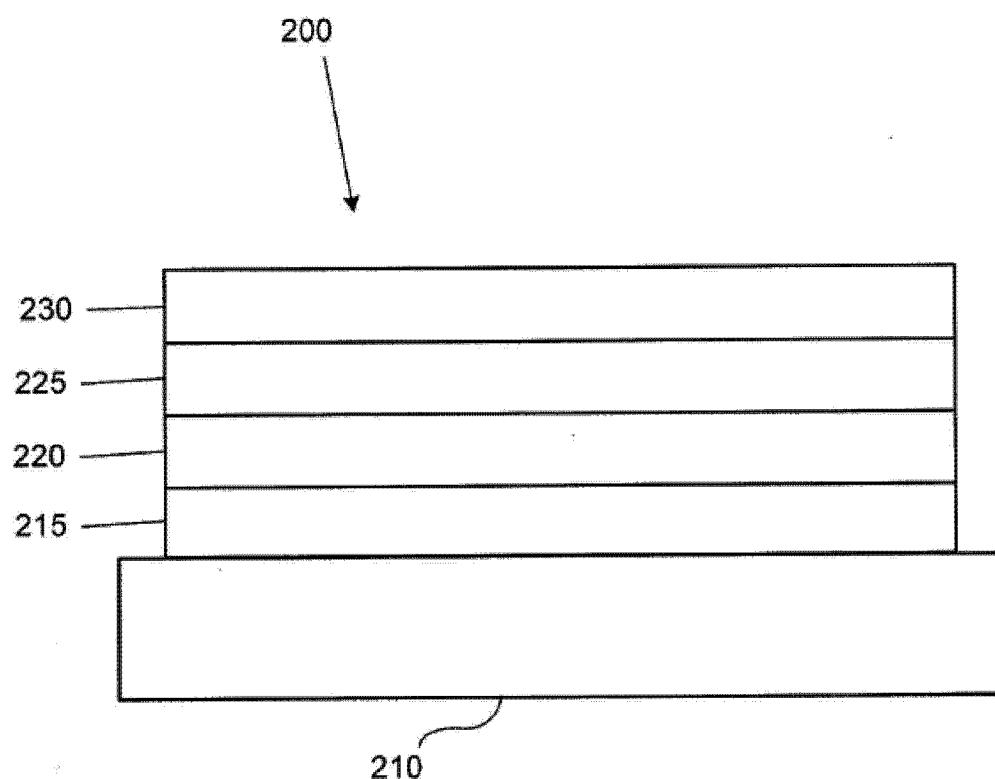
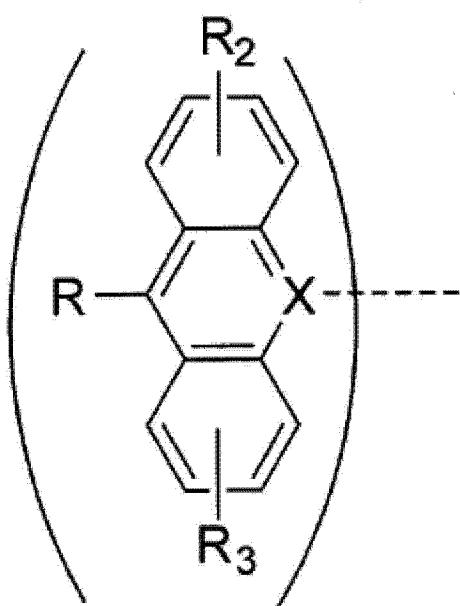


图 2



当X是C或N时

图 3